

**Estudios cinéticos, mecanísticos y de implicancias
atmosféricas de la reacciones de los principales
fotooxidantes troposféricos con compuestos orgánicos
volátiles (COV)**

*Trabajo que se presenta para optar por el título de Doctor en
Ciencias Químicas*

Javier Alejandro Barrera

Dirigido por la Profesora Doctora

Silvia I. Lane

**Departamento de Fisicoquímica
Facultad de Ciencias Químicas
Centro Láser de Ciencias Moleculares
Universidad Nacional de Córdoba**

Córdoba, 2017

El presente trabajo de Tesis Doctoral fue realizado en el INFIQC, Departamento de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas, Centro Láser de Ciencias Moleculares, Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección de la Dra. Silvia I. Lane, y se presenta a consideración de dicha facultad para optar el título de Doctor en Ciencias Químicas.

Directora:

Dra. Silvia I. Lane

Comisión evaluadora

Dr. Gustavo A. Pino

Dra. Rita Hoyos de Rossi

Dra. Ana Santiago

Dra. Maria E. Tucceri

- Evaluadora Externa -

**A mi familia,
amigos
y Cele**



Índice



Capítulo 1: Introducción a la Química de la Atmósfera1

1.1 Estructura de la Atmósfera	3
1.2 La Composición Química de la Atmósfera	7
1.3 Contaminación Ambiental	10
1.3.1 Breve Historia de la Contaminación Atmosférica	13
1.3.2 Destrucción de la Capa de Ozono	14
1.3.3 Calentamiento Global	16
1.3.4 Contaminación fotoquímica de la troposfera (<i>smog</i> fotoquímico)	20
1.3.5 Lluvia Ácida	23
1.4 Procesos de Eliminación de Gases Traza en la Troposfera	24
1.4.1 Reacciones Químicas Homogéneas	24
1.4.2 Reacciones Químicas Heterogéneas	26
1.4.3 Remoción Física	27
1.4.4 Degradación Fotoquímica	27
1.4.5 Transporte a la Estratósfera	28
1.5 Reactividad de COVs en la Troposfera	28
1.5.1 Reactividad de los COVs Saturados	28
1.5.2 Reactividad de los COVs Insaturados	29
1.6 Objetivos	31
1.7 Bibliografía	32

Capítulo 2: Sistemas Experimentales.....37

2.1 Determinación de coeficientes de velocidad	38
2.1.1 Determinaciones relativas	38
2.1.1.1 Cámaras de simulación atmosférica	39
2.1.1.1.a Sistema experimental	39

2.1.2 Determinaciones absolutas	43
2.1.2.1 Celda de flujo lento con PLP y detección del radical .OH por LIF	43
2.1.2.1.a Sistema experimental	44
2.2 Identificación y cuantificación de productos de reacción	49
2.2.1 Cámaras de simulación atmosféricas	49
2.2.1.a Sistema experimental	51
2.3 Bibliografía	60

Capítulo 3: Estudio Experimental de la Oxidación Iniciada por el Radical .OH y Átomos de Cl. de Una Serie de Hidroxi-Éteres y la Metoxiacetona, Bajo Condiciones Atmosféricas Simuladas..... 62

3.1 Determinación de coeficientes de velocidad	66
3.1.1 Análisis cinético	66
3.1.2 Consideraciones experimentales	67
3.1.2.1 Limpieza del reactor	67
3.1.2.2 Cargado de los reactivos	68
3.1.2.3 Experimentos previos a cada determinación	69
3.1.2.4 Elección del compuesto de referencia	70
3.1.2.5 Incertezas asociadas a los coeficientes de velocidad	70
3.1.2.6 Parámetros experimentales	71
3.1.3 Resultados	71
3.1.4 Discusión	75
3.1.4.1 Comparación con valores de literatura y estimación de coeficientes de velocidad con “Structure-Activity Relationship” (SAR)	75
3.1.4.2 Tendencia de Reactividad	78
3.2 Identificación y Cuantificación de Productos de Reacción	84

3.2.1 Consideraciones experimentales	84
3.2.1.1 Identificación de los productos de reacción	84
3.2.1.2 Consideraciones de la técnica de muestreo	85
3.2.1.3 Calibración de reactivos y productos de reacción	88
3.2.1.4 Cálculo de rendimiento	89
3.2.1.5 Parámetros experimentales	92
3.2.2 Resultados	93
3.2.3 Discusión	97
3.3 Implicancias Atmosféricas	104
3.3.1 Tiempo de vida troposférico global.	104
3.3.2 Índice de potencial de calentamiento global (GWP).	107
3.3.3 Conclusión	113
3.4 Conclusiones generales	114
3.5 Bibliografía	116

Capítulo 4: Olefinas Halogenadas: Reacciones con el radical .OH y átomos de Cl., Productos Esperados e Implicancias Atmosféricas. .123

4.1 Determinación de coeficientes de velocidad	127
4.1.2 Resultados	129
4.1.2.1 Comparación con valores previos	134
4.1.2.2 Tendencia de reactividad	134
4.2 Mecanismo de reacción esperado	138
4.3 Implicancias atmosféricas	144
4.3.1 Tiempo de vida troposférico global	145
4.3.2 Estimación del Potencial de creación Fotoquímica de ozono	146
4.3.3 Potencial de Destrucción de la Capa de Ozono “ODP”	149
4.3.4 Potencial de calentamiento global (GWP).	151

4.3.5 Conclusión	153
4.4 Conclusiones generales	154
5.5 Bibliografía	156

Capítulo 5: Alcoholes Insaturados: Estudio Cinético Bajo Condiciones Atmosféricas Simuladas y Un Estudio Teórico de la Reacción de 2-buten-1-ol + .OH 162

5.1 Determinación de coeficientes de velocidad	165
5.1.2 Implicancias atmosféricas	169
5.2 Estudios teóricos	172
5.2.1 Mecanismo general de oxidación	172
5.2.2 Metodología	175
5.2.2.1 Métodos computacionales	175
5.2.2.2 Métodos teóricos	176
5.2.2.1.a Funcionales de densidad	177
5.2.2.1.b Teoría de Estado de Transición	180
5.2.2.1.c Teoría de Estado de Transición Variacional	181
5.2.3 Resultados y conclusión	183
5.3 Conclusiones generales	198
5.4 Bibliografía	198

Capítulo 6: Técnica Absoluta de Fotólisis de Láser Pulsada con Detección por Fluorescencia Inducida por Láser (PLP-LIF): Montaje y Determinaciones Cinéticas..... 205

6.1 Consideraciones experimentales	206
6.1.1 Disposición final del sistema experimental	207

6.2 Determinación de los coeficientes de velocidad	210
6.2.1 Análisis cinético	210
6.2.2 Metodología	211
6.2.3 Determinación de las concentraciones en el reactor	212
6.2.3.3 Determinación de la concentración del COV	212
6.2.3.4 Estimación de la concentración del Precursor (H ₂ O ₂)	213
6.2.3.4 Estimación de la concentración inicial del radical ·OH	213
6.2.2.3 Velocidad lineal de flujo dentro del reactor	214
6.3 Consideraciones experimentales	214
6.4 Resultados y conclusión	216
6.5 Conclusiones generales	220
6.6 Bibliografía	221

<i>Anexos</i>	<i>222</i>
---------------------	------------



Capítulo 1:

Introducción a la Química Atmosférica



El estudio de la química atmosférica, como disciplina científica, se remonta al siglo XVIII, cuando el objetivo principal de químicos como Joseph Priestley, Antoine-Laurent Lavoisier y Henry Cavendish, consistía en identificar sus componentes mayoritarios: nitrógeno, oxígeno, agua, dióxido de carbono y los gases nobles.

Tras la revolución industrial, la emisión antropogénica de diferentes gases ha modificado profundamente la composición química de la atmósfera, lo que trajo aparejado consecuencias en el clima y la evolución de la vida en la Tierra. En este contexto, a finales del siglo XIX y principio del siglo XX, la atención se centró en los llamados “gases traza”, especies presentes en la atmósfera con abundancias menores a 1 parte por millón (ppm = 1 molécula de compuesto en 10^6 moléculas totales). Un hito particularmente importante para la química atmosférica fue el descubrimiento del ozono por Christian Friedrich Schönbein en 1840. Los gases trazas, a pesar de estar en tan bajas concentraciones, son suficientes como para cambiar la química de la atmósfera terrestre y dar origen a fenómenos de contaminación a escala local, regional o global.

En el siglo XXI, el enfoque de estudio está cambiando nuevamente, donde la química de la atmósfera se estudia cada vez más como un campo multidisciplinar de investigación, en diálogo con la química ambiental, la física, la meteorología, los modelos informáticos, la oceanografía, la geología, la vulcanología, la climatología y otras disciplinas.

Puesto que este trabajo de tesis pretende ahondar en diferentes aspectos de la química atmosférica, en este primer capítulo se describe la estructura y la composición de la atmósfera, así como algunos procesos que tienen lugar en ella y que son de gran importancia para la vida de nuestro planeta. Al finalizar, se detallan los objetivos de este trabajo.

1.1 Estructura de la atmósfera

Al no tratarse de un sistema homogéneo, la atmósfera puede dividirse en varias capas. A medida que aumenta la altura, y nos alejamos de la superficie terrestre, se producen en la atmósfera una serie de variaciones de la temperatura y la presión. Así, la presión a nivel de la superficie está en torno a 1 atm y disminuye aproximadamente de manera exponencial con la altura (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). La temperatura, como consecuencia de la absorción de radiación (solar y terrestre), no responde a un perfil tan predecible como la presión, cambiando el signo de su gradiente varias veces con la altura (Brasseur *et al.*, 1999). Este fenómeno habitualmente se utiliza para dividir a la atmósfera en diferentes regiones: troposfera, estratosfera, mesosfera y termosfera, como se muestra en la Figura 1.1. En esta figura también se muestran las zonas de transición entre las diferentes capas atmosféricas, las cuales se conocen como tropopausa, estratopausa y mesopausa, que se caracterizan porque su localización no es fija; por el contrario, varía principalmente con la latitud y la estación del año (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

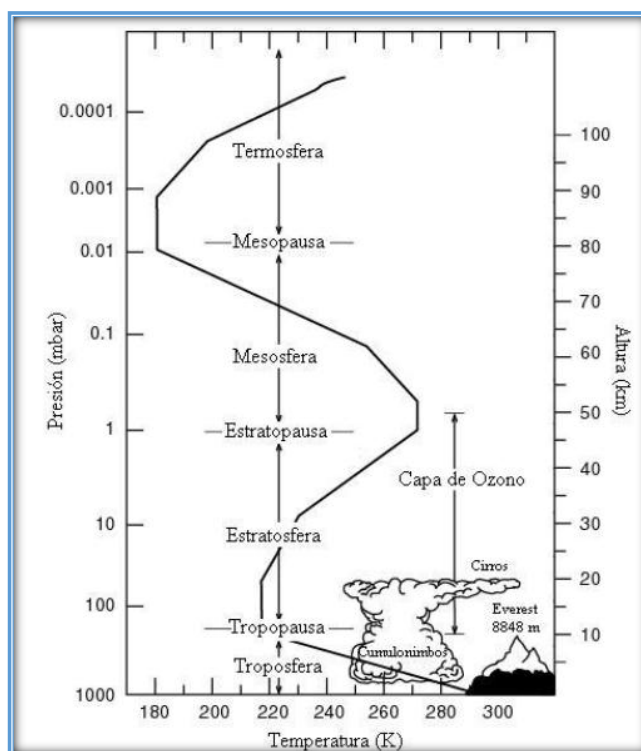


Figura 1.1: Representación de las capas de la atmósfera según el gradiente de temperatura.

Capítulo 1

Debemos indicar que si bien la atmósfera se extiende hasta una distancia de unos 2000 km desde la corteza terrestre, a altitudes superiores a 150 km la concentración de moléculas gaseosas es tan ínfima que el concepto de temperatura empieza a carecer de significado (Figueroa y Dávila, 2004).

La TROPOSFERA es la capa más baja de la atmósfera en contacto con la superficie terrestre y contiene alrededor del 80 % de la masa total de los gases de la atmósfera y el 99 % del vapor de agua, produciéndose en ella la mayoría de los fenómenos climáticos, ópticos y algunos eléctricos. Su espesor es de aproximadamente 10 km, aunque éste es un valor medio ya que el espesor de esta capa varía, como se dijo anteriormente, con la latitud y época del año. Es más estrecha en los polos (unos 7 km) y más ancha en el ecuador (unos 17 km), con espesores mayores en verano que en invierno. En esta capa, la temperatura disminuye a la denominada *velocidad de lapso*, a unos $6,5 \text{ K km}^{-1}$ (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000; Seinfeld y Pandis, 2006; Wayne, 2000). La energía solar que alcanza la Tierra es absorbida en forma de calor por la superficie terrestre, y reemitida como calor en el espectro infrarrojo, a una longitud de onda (λ) mayor. Aproximadamente 175.000 millones de MW alcanzan la Tierra procedentes del Sol. La mayor parte de esta energía es luz visible. Cerca de la mitad llega hasta la superficie; la otra mitad es absorbida por la atmósfera, reflejada por las nubes, por el polvo atmosférico o por la propia Tierra. La gran cantidad de vapor de agua presente absorbe la radiación infrarroja, lo que significa que el calor queda cerca de la superficie. Pero a medida que nos alejamos de la superficie terrestre hay menos vapor de agua que retenga el calor, por lo que los escapes de energía infrarroja aumentan y la temperatura en la troposfera disminuye con la altitud.

La troposfera puede ser dividida en dos regiones, la capa límite y la troposfera propiamente dicha. La capa límite se extiende desde la superficie hasta unos 2 km aproximadamente (dependiendo de condiciones geográficas y climáticas) y se caracteriza por ser un área de gran turbulencia y de mezcla rápida, causada por el incremento de la fricción del aire con la superficie terrestre. Para muchos gases y partículas, el aumento de la turbulencia en esta región les permite cambiar el lugar de deposición en la superficie terrestre, de tal forma que si estas especies permanecen en el aire varios días, pueden ser transportadas a la troposfera donde son capaces de viajar a grandes distancias mediante la circulación atmosférica. La troposfera propiamente dicha es menos turbulenta que la capa límite y está caracterizada por un gran mezclado

vertical, es decir, las masas de aire caliente tienden a subir hacia zonas altas, desplazando a las masas de aire frío. Así, determinados gases y partículas pueden moverse desde la superficie hasta la parte más alta de la troposfera en pocos días, dependiendo de las condiciones atmosféricas (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000; Orozco Barrenetxea *et al.*, 2003; Reyes Coca, 2001; Salgado Muñoz, 2003).

El intercambio de materia entre troposfera y estratosfera es relativamente lento en ambos sentidos, debido a la capa de inversión térmica que se produce entre ambas regiones y que recibe el nombre de tropopausa. Este punto de inversión se encuentra aproximadamente a los 9 km de altura sobre los polos ($T \approx -60\text{ °C}$) y a los 15 km sobre los trópicos ($T \approx -80\text{ °C}$). También es lento el cambio completo de materia entre los hemisferios norte y sur, a causa del régimen de vientos existente, necesiéndose del orden de un año para producirse un intercambio total (Orozco Barrenetxea *et al.*, 2003). La capa inmediatamente por arriba de la troposfera se llama ESTRATOSFERA, extendiéndose desde los 10 km a los 50 km de altura. Es una zona de muy baja humedad donde los movimientos verticales del aire son muy débiles, predominando los horizontales, por lo que las corrientes de aire se superponen en estratos lo que se traduce en una región sin nubes ni fenómenos meteorológicos. En la baja estratosfera (hasta los 25 km de altura) la temperatura permanece prácticamente constante, por encima de este nivel aumenta gradualmente hasta alcanzar un valor máximo de unos 0 °C en las cercanías de la estratopausa.

La mayoría de las especies presentes en la troposfera se eliminan antes de alcanzar la estratosfera por mecanismos físicos o químicos, por lo que sólo las especies muy volátiles y poco reactivas podrán alcanzar esta región. En esta capa se encuentra el 90 % del ozono (O_3) atmosférico (Brasseur *et al.*, 1999). Así, la química de esta región está dominada principalmente por las reacciones del ozono y la influencia que algunas especies tienen sobre la concentración del mismo. Los mecanismos de formación y destrucción de ozono (ver apartado 1.3.2) son los responsables del aumento de la temperatura en esta zona, ya que en estos procesos se desprende energía o se absorbe energía solar. Dentro de la estratosfera, entre los 15 y 35 km, se concentra la mayor parte del ozono formando la llamada ozonósfera o capa de ozono. El O_3 , en la estratosfera, absorbe casi la totalidad de la radiación ultravioleta (UV) procedente del Sol que no ha absorbido el oxígeno, concretamente absorbe las $\lambda < 290\text{ nm}$, por lo que sólo la Radiación Actínica ($\lambda \geq 290\text{ nm}$) está disponible para provocar reacciones

fotoquímicas en la troposfera. Esta radiación es la responsable de la fotólisis de muchas especies, originándose intermediarios radicalarios, que reaccionan con otros compuestos que no absorben en esta región del espectro. A unos 50 km de altura el calentamiento no es tan efectivo marcando el límite superior de la estratosfera, la estratopausa.

La siguiente capa está comprendida entre los 50 y 90 km de altitud y se denomina MESOFERA. Frecuentemente es una región inestable donde el transporte vertical se caracteriza por ser muy rápido (Brasseur *et al.*, 1999). En esta región la temperatura vuelve a descender al aumentar la altitud hasta alcanzar la mesopausa donde se encuentra el punto más frío de la atmósfera: $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$. La disminución de la temperatura va asociada a la disminución de la concentración de O_3 y a la disminución de las reacciones en las que éste participa, reduciéndose así la liberación de calor producida por las mismas (Wayne, 2000).

Un fenómeno observable en la mesosfera son las estrellas fugaces, las cuales representan un fenómeno luminoso resultante de la fricción que se da cuando un meteoroides (partículas de polvo y hielo o rocas que se encuentran en el espacio producto del paso de algún cometa o restos de la formación del sistema solar) en caída entra en contacto con esta capa. Tal emisión de luz cesa cuando la masa del meteoroides ha sido totalmente consumida.

La TERMOSFERA o ionósfera es la capa atmosférica que se encuentra sobre la mesosfera, de la cual si bien se conoce su límite inferior, aproximadamente a unos 90 km de altitud, su límite superior de altura no está definido con exactitud (Orozco Barrenetxea *et al.*, 2003). En esta región la temperatura vuelve a aumentar con la altura debido a la absorción de radiación solar de alta energía por parte de N_2 y O_2 , alcanzando valores cercanos a los $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a unos 350 km. Debido a la radiación solar de onda corta que alcanza esta región y que provoca la disociación e ionización de N_2 y O_2 , en esta zona se pueden observar fenómenos particulares como la formación de las auroras polares.

Una propiedad importante de la ionósfera en el ámbito de las radiocomunicaciones, es que los iones presentes en esta capa pueden reflejar (o hacer rebotar) las ondas de radio, permitiendo la comunicación entre los distintos lugares del globo terrestre. Además, es la capa de la atmósfera en la que operan los transbordadores espaciales.

La EXOSFERA es la capa más extensa de la atmósfera y es la región que exploran los satélites artificiales. Se encuentra a partir de los 500-700 km de altura desde el nivel del mar y se caracteriza por la escasez casi absoluta de N_2 y O_2 . En ella predominan gases ligeros como hidrógeno y helio, los cuales al ser tan livianos tienden a escaparse del campo gravitacional de la Tierra dispersándose en el espacio. Debido a la densidad extremadamente baja de esta capa, la temperatura de la exósfera es una propiedad difícil de analizar (Brasseur *et al.*, 1999).

1.2 Composición de la Atmósfera

La palabra ATMOSFERA se deriva de dos vocablos griegos: *atmos* = vapor, gas y *sphaira* = esfera, cuerpo redondo. Esta esfera de vapor, constituida por una mezcla de distintos gases, se comenzó a formar hace unos 4600 millones de años con el origen de la Tierra. En los primeros 500 millones de años, la atmósfera era extremadamente densa por el vapor y los gases que eran expelidos desde el interior de nuestro planeta joven. Los gases que la componían podrían haber sido hidrógeno (H_2), vapor de agua, metano (CH_4), Helio (He) y óxidos de carbono. La gravedad terrestre era un poco menor que la actual y ocasionaba que la Tierra no pudiera retener moléculas en su ambiente; el viento solar incidía directamente sobre la superficie, ocasionando que gases ligeros como H_2 y He se perdieran en el espacio. De las rocas que formaron nuestro planeta, continuaron liberándose durante bastante tiempo nuevos gases y vapor de agua; hasta que alrededor de hace 4 mil millones de años, la atmósfera cambió para componerse, probablemente, de dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), moléculas de agua (H_2O), nitrógeno (N_2) e hidrógeno (H_2). La disminución de la temperatura de la Tierra por debajo de los $100^\circ C$ permitió entonces, por condensación del vapor de agua, el desarrollo de la hidrosfera (masa de agua que se encuentra bajo, en y sobre la superficie terrestre).

Se piensa que la formación de la hidrosfera, una atmósfera estable, y la energía del Sol, fueron las condiciones para que dentro del mar se llevara a cabo el proceso de condensación de aminoácidos, la formación de proteínas y la síntesis de ácidos nucleicos que, después de 1500 millones de años, daría lugar a la aparición de los organismos unicelulares anaeróbicos que vivirían dentro de los océanos. Hace apenas mil millones de años, organismos acuáticos llamados algas verde-azules, empezaron a usar energía del Sol para generar grandes cantidades de oxígeno a través de procesos

fotosintéticos. En ese momento, algunas de las moléculas de oxígeno de la atmósfera absorbieron energía de los rayos ultravioleta emitidos por el Sol y se dividieron para formar átomos de oxígeno individuales, los cuales combinados con oxígeno, formaron ozono (O_3). Hace unos 600 millones de años, se alcanzaron niveles de ozono suficientes para absorber la luz ultravioleta dañina y esto dio lugar a la aparición de organismos sobre los continentes.

En la atmósfera se siguió llevando a cabo una interacción continua con varios fenómenos terrestres, hasta alcanzar su composición actual. La masa atmosférica se encuentra en un 99 % dentro de los primeros 30 km de atmósfera, por lo que podemos caracterizarla como la pequeña película protectora del planeta Tierra. La composición de los componentes mayoritarios del aire es casi constante desde el nivel del suelo hasta una altura de aproximadamente 80 km, altura a la cual aparecen variaciones debidas a la acción de la radiación solar y del campo gravitatorio de nuestro planeta (Figueruelo y Dávila, 2004). Tal estabilidad de las concentraciones con la altura se debe al permanente mezclado vertical por agitación, que supera a la separación difusa de los gases componentes según sus pesos moleculares. La composición del aire seco (sin vapor de agua) a nivel del suelo y libre de contaminación y el tiempo de residencia de sus componentes se muestran en la Tabla 1.1 (Orozco Barrenetxea *et al.*, 2003). Estos valores están regulados por ciclos de formación-descomposición, que conducen a concentraciones estacionarias, sobre todo en las proximidades de la superficie terrestre.

Del análisis de la Tabla 1.1 podemos apreciar la existencia de dos componentes mayoritarios, N_2 y O_2 , y de otros, tales como el Ar y el CO_2 , que en una proporción muy inferior a los dos anteriores son claramente más abundantes que el resto de los componentes. Además de los compuestos gaseosos mencionados, la atmósfera también contiene agua (vapor, líquido, sólido), contaminantes químicos (monóxido de carbono, dióxido de azufre, compuestos orgánicos volátiles, óxidos de nitrógeno, etc.), polvo, humo y distintos aerosoles que flotan o están suspendidos en el aire. Se debe señalar que aquellos componentes con abundancias menores al 0,0001% reciben el nombre de componentes atmosféricos traza.

Distinto comportamiento presenta la concentración de gases tales como CO_2 , H_2O , O_3 y CH_4 , compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles y material particulado, la cual es altamente variable en espacio y tiempo y depende principalmente de las

Capítulo 1

influencias terrestre, oceánica, culturales del hombre y de la propia circulación atmosférica. Todos estos constituyentes están directa o indirectamente relacionados con los fenómenos de contaminación atmosférica, los cuales vienen generando cambios radicales en la naturaleza química de nuestra atmósfera. Además, tienen una importante función en los procesos meteorológicos dado que pueden servir como núcleos de condensación, en los que se aglomeran las moléculas de vapor de agua para formar gotas y finalmente los sistemas de nubes.

Tabla 1.1: Composición química actual de la atmósfera a nivel superficial. Los componentes se muestran agrupados en tres grupos según su tiempo de permanencia en la atmósfera (Orozco Barrenetxea *et al.*, 2003).

Componentes gaseosos	Volumen en porcentaje	Tiempo de residencia atmosférico
Permanentes:		
Nitrógeno (N₂)	78,08	~ 1 x 10 ⁶ años
Oxígeno (O₂)	20,95	~ 5 x 10 ³ años
Argón (Ar)	0,93
Helio (He)	0,00052	~ 1 x 10 ⁷ años
Neón (Ne)	0,0018
Criptón (Kr)	0,00011
Xénon (Xe)	0,0000087
Variables:		
Dióxido de carbono (CO₂)	0,03	15 años
Metano (CH₄)	0,00015	5 años
Hidrógeno (H₂)	0,00005	7 años
Monóxido de dinitrógeno (N₂O)	0,00002	8 años
Ozono (O₃)	0,000002	2 años
Muy variables:		
Agua (H₂O)	0-5	10 días
Monóxido de carbono (CO)	0,00001	0,5 años
Amoníaco (NH₃)	0,0000006	7 días
Dióxido de nitrógeno (NO₂)	0,0000001	6 días
Dióxido de azufre (SO₂)	0,00000002	3 días
Sulfuro de hidrógeno (H₂S)	0,00000002	2 días
Compuestos Orgánicos Volátiles	0,000002	horas a años

1.3 Contaminación Ambiental

Generalmente, cuando en la actualidad hablamos de contaminación del aire, hacemos referencia a los contaminantes presentes en la atmósfera en respuesta a la actividad que desarrolla el hombre sobre la Tierra. Se denomina contaminación atmosférica a la presencia en la atmósfera de sustancias, en lugares y concentraciones, tales que sean o puedan ser nocivas para la salud, perjudiciales para la vida animal o vegetal, sean capaces de dañar los recursos naturales o alterar el equilibrio ecológico de la zona (Palacios y América, 1997).

Los contaminantes pueden provenir de dos fuentes: naturales y antropogénicos. Además, generalmente, se diferencian en dos grupos (Figueruelo y Dávila, 2004): CONTAMINANTES PRIMARIOS, que son aquellas sustancias emitidas directamente a la atmósfera desde las fuentes, como SO_2 o CO . Éstos, a su vez, pueden reagruparse, por ejemplo, por su estado físico o porque compartan un mismo elemento químico. Por otra parte, los CONTAMINANTES SECUNDARIOS son aquellos que no se emiten directamente a la atmósfera desde focos emisores, sino que se forman en el seno de la misma a través de procesos químicos y/o fotoquímicos que sufren los contaminantes primarios y, en ocasiones, son los causantes de los problemas de contaminación más graves, como la contaminación fotoquímica y la destrucción del ozono estratosférico.

A continuación, se realiza una breve descripción de las principales familias de gases contaminantes atmosféricos y sus principales fuentes de emisión:

Óxidos de Carbono

El **monóxido de carbono** (CO) no juega un papel significativo en el grupo de gases de efecto invernadero, sin embargo, lo hace de una forma central en la química de la troposfera a través de la reacción con el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). En muchas zonas, la concentración del radical $\cdot\text{OH}$ está controlada por los niveles de este óxido (Logan *et al.*, 1981). En la atmósfera, el monóxido de carbono se produce por la oxidación del metano y otros hidrocarburos como el isopreno. También se forma en la superficie terrestre mediante la combustión incompleta de biomasa y combustibles fósiles. Otras fuentes secundarias menores son la vegetación y los microorganismos de los continentes, así como la oxidación fotoquímica de la materia orgánica disuelta en los océanos.

La distribución está lejos de ser uniforme en el espacio, las mayores concentraciones de CO se encuentran en regiones industrializadas como Europa, este de los EEUU y este de Asia. La abundancia de CO en el hemisferio sur es de 30 ppb (parte por billón) en verano y 65 ppb durante el invierno, mientras que en el hemisferio norte estos valores son aproximadamente el doble, y van desde 60 ppb en verano hasta 200 ppb durante el invierno. Mediciones de la abundancia de CO sugieren que, globalmente, la concentración de CO aumentó levemente hasta el año 1980 para luego comenzar a disminuir (Zander *et al.*, 1989; Khalil y Rasmussen 1994), debido posiblemente a la incorporación de convertidores catalíticos a los caños de escape de los automóviles, que han logrado disminuir las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera (Bakwin *et al.*, 1994).

En cuanto al **dióxido de carbono** (CO₂), es el producto final de la degradación oxidativa de los compuestos orgánicos volátiles en la troposfera (ver apartado 1.5). A través de medidas de dióxido de carbono atrapado en los núcleos de hielo antártico, se ha estimado que la concentración de este gas en la atmósfera aumentó de aproximadamente 280 ppm en la época preindustrial a 391 ppm en 2012, un aumento del 39,6%. El IPCC (Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático) afirma que este incremento es causado por emisiones antropogénicas, principalmente por quema de combustibles fósiles y deforestación (Houghton *et al.*, 2001).

Compuestos de Nitrógeno

El constituyente mayoritario, nitrógeno molecular, es prácticamente inerte y no interviene en la química de la atmósfera. Sin embargo, los óxidos de nitrógeno, NO y NO₂ (habitualmente se describe como NO_x a la suma de los dos compuestos), tienen gran relevancia tanto en la química de la troposfera y estratosfera. Por otra parte, se denomina NO_y a la suma de todas las especies que contienen nitrógeno (NO_x + HNO₃ + PAN (Peroxi Alquil Nitratos) + HONO + NO₃ + N₂O₅ + nitratos orgánicos, etc). La especie mayoritaria procedente de emisiones antropogénicas es NO, que se genera en los procesos de combustión cuando el N₂ y O₂ del aire reaccionan a alta temperatura. Pequeñas cantidades de NO₂ se producen posteriormente por la oxidación de NO (ver apartado 1.5).

Fuentes naturales de formación de óxidos de nitrógeno, en particular de NO, son: la quema de biomasa (procesos mediados por bacterias presentes en el suelo) y la

oxidación de amoníaco debido a los procesos fotoquímicos en los océanos y por algunas plantas terrestres (Wildt *et al.*, 1997).

Compuestos de Azufre

El azufre es esencial para la vida sobre la Tierra. Los gases más importantes que contienen este elemento son: sulfuro de dimetilo (DMS), sulfuro de carbonilo (OCS), sulfuro de hidrógeno (H₂S), disulfuro de dimetilo (DMDS), disulfuro de carbono (CS₂) y dióxido de azufre (SO₂). Este último se emite antropogénicamente desde la combustión de combustibles fósiles, y de forma natural como parte de las emisiones de los volcanes y la quema de biomasa. En el hemisferio sur, la principal fuente de azufre emitida a la atmósfera es DMS que se emite de la actividad metabólica del fitoplancton marino.

La presencia de compuestos azufrados en muchos casos derivan, luego de reacciones químicas, en ácido sulfúrico (H₂SO₄), provocando lluvias ácidas y formación de aerosoles y nieblas (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000; Brasseur *et al.*, 1999).

Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)

El metano (CH₄) es por lejos el compuesto orgánico más abundante en la troposfera. Se produce primariamente a través de la descomposición anaeróbica de materia orgánica en los sistemas biológicos. También es emitido durante la producción y distribución de gas natural y petróleo, se libera como subproducto de la minería de carbón y por la combustión incompleta de los combustibles fósiles. Desde 1750, la concentración de CH₄ en la atmósfera se ha incrementado en un 150 %, desde un valor de 0,7 ppm en la época preindustrial, alcanzando cerca de 1,76-1,87 ppm en 2012. En 2007, el IPCC estimó que más de la mitad de las emisiones de metano son antropogénicas, de actividades humanas como agricultura, el uso de combustibles fósiles y la eliminación de basura (Pachauri y Reisinger, 2007).

Sin embargo, el CH₄ al oxidarse de forma relativamente lenta en la troposfera (su tiempo de vida atmosférico es de 12 años) no contribuye de manera significativa, por ejemplo, en la formación de ozono troposférico, en comparación con otros compuestos orgánicos. En este sentido, la atención se ha centrado en los denominados Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), en los que se engloba a todos los compuestos orgánicos diferentes del metano, donde particularmente los Compuestos Orgánicos

Volátiles Oxigenados (COVOs) y los Compuestos Orgánicos Volátiles insaturados, son de gran interés.

Hay muchas evidencias de la presencia de COVOs en la atmósfera (Singh *et al.*, 2001; Lewis *et al.*, 2000), donde las mediciones de campo indican que constituyen un importante componente traza de los que se encuentran en troposfera (Singh *et al.*, 2001). Estos compuestos son emitidos a la atmósfera a partir de fuentes biogénicas y antropogénicas, o bien pueden formarse en la atmósfera como productos de las reacciones de oxidación de otros hidrocarburos presentes en la atmósfera (Atkinson y Arey, 2003; Mellouki *et al.* 2003). Los COVOs están fuertemente involucrados en muchos procesos atmosféricos y juegan un papel central en los procesos químicos que determinan la capacidad oxidante de la atmósfera. Se piensa también, que estos compuestos hacen una contribución significativa a la fracción orgánica de aerosoles atmosféricos (Kanakidou *et al.*, 2005).

1.3.1 Breve Historia de la Contaminación Ambiental

Aunque no existen pruebas contundentes, se supone que la primera vez que el hombre contaminó el aire fue cuando descubrió el fuego. Sin embargo, en esa época la contribución del hombre a la contaminación del aire probablemente era menor que la provocada por fuentes naturales.

No todas las formas de organización de la producción han sido y son ecológicamente sostenibles. La relación con la naturaleza varía en relación al modo en que se implementan las prácticas productivas y, por lo tanto, a la forma de control ejercido sobre los ecosistemas. La presión que se ejerce sobre ellos es directamente proporcional a la necesidad de energía y materiales para asegurar su mantenimiento.

El hallazgo de fuentes de energía alternativas, primero el carbón y luego el petróleo y el gas, se convirtió en el soporte de la industrialización y del desarrollo de la sociedad industrial desde finales del siglo XVIII. El criterio que marcó el paso de la antigua sociedad agrícola a la industrial fue el incremento constante de la productividad que se tradujo, en términos ecológicos, en un incremento paralelo del desorden natural y en el desarrollo de formas cada vez más peligrosas de contaminación.

La fase de industrialización concentrada desarrollada durante el siglo XIX, trajo consigo una revolución en la envergadura, la intensidad y la variedad de contaminantes

liberados al ambiente; comenzando por el uso del carbón, cuya combustión produce dióxido de carbono, vapor de agua, óxidos de azufre y productos volátiles originados por la combustión incompleta. La fundición de metales, junto con el resto de los primeros procesos industriales, también generó grandes cantidades de gases.

La primera expansión industrial creó zonas de contaminación sobre todo en las grandes concentraciones urbanas: paisajes arruinados por el humo y los gases tóxicos de las chimeneas, montañas de materiales de desecho, corrientes de agua contaminadas con residuos industriales y otras formas de contaminación que se fueron incrementando exponencialmente hasta la actualidad.

Uno de los casos más conspicuos de procesos de contaminación provocados por el hombre a partir del siglo XIX y hasta la actualidad, se manifiesta en el incremento sostenido de la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera. Desde el punto de vista histórico, las emisiones de este gas han estado directamente vinculadas a la producción de energía.

La contaminación del aire afecta de forma directa a nuestra calidad de vida además de causar serios problemas ambientales. Se pueden destacar entre ellos **la destrucción de la capa de ozono, el calentamiento global, la contaminación fotoquímica de la troposfera (*smog* fotoquímico) y la lluvia ácida**. Los dos primeros son considerados como problemas medioambientales que afectan a escala global, es decir, a todo el planeta. En cambio, los efectos del *smog* fotoquímico se producen a escala local y los de la lluvia ácida, a escala regional.

A continuación, se describen brevemente los tres primeros fenómenos de contaminación atmosférica mencionados, ya que, como se explica más adelante, son los de mayor relevancia en este trabajo.

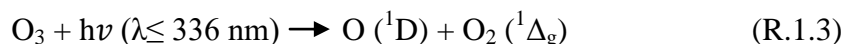
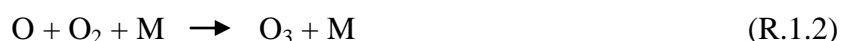
1.3.2 Destrucción de la Capa de Ozono

La mayor parte del ozono atmosférico se encuentra en la estratosfera, acumulándose a unos 20-30 km de altura en lo que se denomina la *capa de ozono*. La existencia de la capa ozono a dicha altitud se debe a las condiciones atmosféricas que dominan esta región. Es decir, las concentraciones de las especies que intervienen en sus procesos de formación (O_2 y O), así como el tipo de radiación presente en esta zona, son las idóneas para favorecer la generación de ozono. La principal función de la capa

Capítulo 1

de ozono es actuar como filtro de la radiación UV procedente del Sol, permitiendo así la existencia de la vida en la Tierra tal y como se conoce hoy en día.

El ciclo básico que explica la existencia de la capa de ozono en la estratosfera se denomina ciclo de Chapman (Chapman, 1930):



Sin embargo, este ciclo conduce a concentraciones de ozono superiores al doble de las medidas, lo que indica la presencia de procesos adicionales a la reacción (R.1.3) que destruyen ozono. En estos procesos intervienen especies trazas emitidas a la atmósfera que participan en ciclos catalíticos de destrucción del ozono estratosféricos (Crutzen, 1970; Molina y Rowland, 1974):



donde, las especies X pueden ser atómicas o moleculares, y normalmente se clasifican en familias XO_x. Las principales familias son: HO_x (= H, ·OH y HO₂·), NO_x (= NO· y NO₂·) y ClO_x (= Cl· y ClO·).

En 1974, los investigadores M. J. Molina y F. S. Rowland indicaron que la principal causa de destrucción del ozono estratosférico podría ser la presencia de sustancias como los CFCs (compuestos clorofluorocarbonados). Las fuentes de estos compuestos son de origen antropogénico, consecuencia de sus usos como refrigerantes, disolventes, agentes de expansión en espumas, propelentes de aerosoles, etc. La baja reactividad de los CFCs en la troposfera permite su transporte hasta la estratosfera, donde se fotolizan a longitudes de onda entre 185 y 210 nm liberando átomos de cloro (Seinfeld y Pandis, 2006). Se estima que un átomo de cloro es capaz de destruir hasta 100.000 moléculas de ozono antes de ser eliminado de la atmósfera. Por este motivo, los

CFCs se han sustituido por compuestos que reaccionan rápidamente con los foto-oxidantes troposféricos y por ende, son degradados en la baja troposfera.

Una manera de comparar la contribución a la destrucción de ozono estratosférico de los diferentes compuestos, es a través del **Potencial de Destrucción de Ozono** (ODP, *Ozone Depletion Potential*), que es la relación entre el impacto sobre el ozono de un determinado compuesto y el que ejercería una masa igual de CFC-11 (CFCl_3), que se toma como referencia:

$$ODP_{COV} = \frac{\text{Destrucción de } O_3 \text{ dado a la emisión de COV}}{\text{Destrucción de } O_3 \text{ dado a la emisión de } CFCl_3} \times 100 \quad (\text{E.1.1})$$

El ODP depende de la reactividad del compuesto, de su tiempo de vida y de su masa molecular (Figueroa y Dávila, 2004). La Organización Meteorológica Mundial (WMO, *World Meteorological Organization*), actualiza constantemente los valores de ODP de cientos de compuestos, que son potencialmente peligrosos para la capa de ozono, como los CFCs (WMO, 2002; WMO, 2006; WMO, 2010).

En el Capítulo 4, sección 4.3, se explica detalladamente, cómo se calcularon los valores de “ODP”, para tres etenos halogenados estudiados en este trabajo de tesis.

1.3.3 Calentamiento Global

El balance energético de nuestro planeta determina que la superficie terrestre y la atmósfera se mantengan templadas gracias a la radiación solar. El 99 % de la radiación solar (correspondiente a la de un cuerpo negro a 5760 K) pertenece al intervalo de longitud de onda comprendido entre 100 y 4000 nm, que incluye las regiones de ultravioleta, UV (100- 400 nm); visible, Vis (400-800 nm) e infrarroja, IR (800-4000 nm). La máxima intensidad se alcanza a una longitud de onda de unos 475 nm, la cual corresponde al visible (Barrenetxea *et al.*, 2003), como se puede observar en la Figura 1.2.

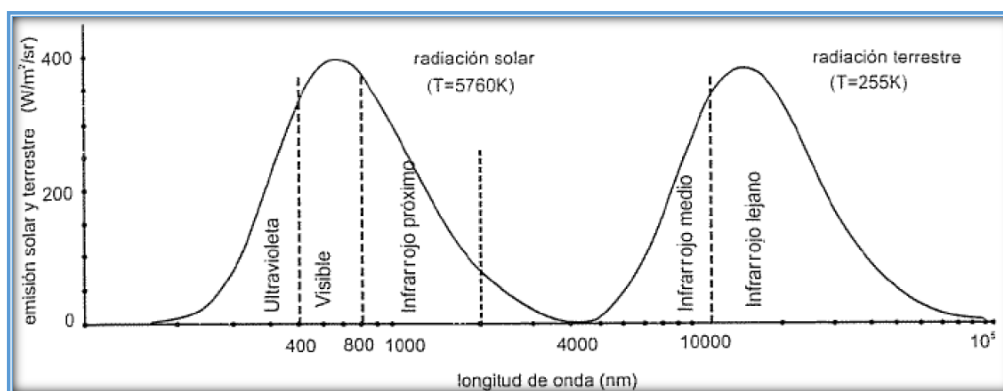


Figura 1.2: Relación intensidad de radiación/longitud de onda de la radiación solar y de la terrestre (Barrenetxea *et al.*, 2003).

Del 100 % de la radiación, aproximadamente un 25 % es absorbida por la atmósfera, la parte del UV lejano por N_2 y O_2 en la termosfera, casi todo el resto de radiación UV por el O_3 en la estratosfera y amplias porciones del IR por el CO_2 y el H_2O en la troposfera. Como consecuencia de estas absorciones, la radiación que llega a la superficie terrestre corresponde mayoritariamente a la región del visible, pues es en esta zona donde la radiación tiene mínima absorción, ver Figura 1.3. Un 28% es reenviado al espacio por reflexión de las nubes y la superficie terrestre. A la superficie terrestre llega entonces un 47% de radiación proveniente del Sol, la cual en un 21% es absorbida en los continentes, un 25,8% es absorbida por los océanos y sólo el 0,2% es usada por los vegetales en la fotosíntesis (Barrenetxea *et al.*, 2003).

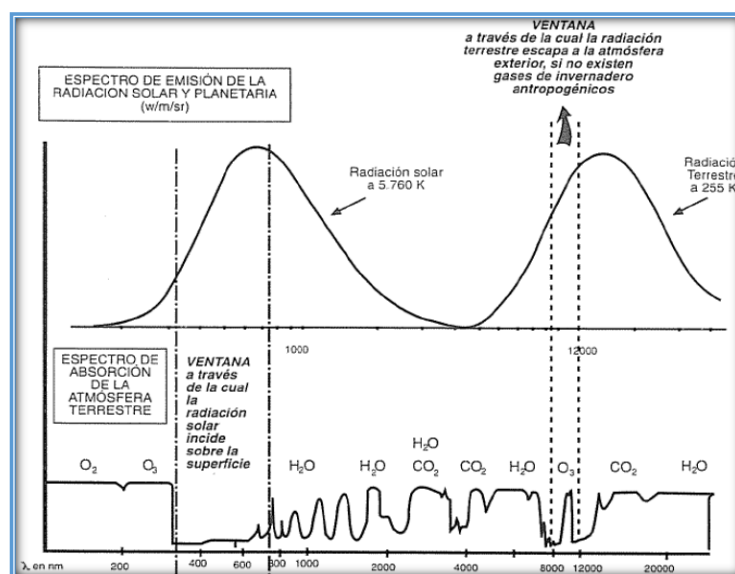


Figura 1.3: Relación intensidad de radiación/longitud de onda de la radiación solar y de la terrestre (Barrenetxea *et al.*, 2003).

La radiación absorbida por la superficie terrestre es a su vez reemitida hacia la atmósfera como radiación térmica, de longitud de onda larga durante las horas nocturnas. Además, también hay reemisión de emisión no radiativa por la superficie, mediante procesos de evaporación (calor latente) y convección. Todos estos fenómenos conducen al calentamiento de la troposfera (Barrenetxea *et al.*, 2003).

La **Figura 1.2**, muestra el espectro de radiación terrestre remitida hacia la atmósfera, el cual se ajusta al de un cuerpo negro a unos 250-300 K y muestra un máximo en torno a los 12000 nm. De esta radiación infrarroja emitida por la Tierra, no toda alcanza el espacio exterior, pues parte es absorbida por el CO₂, el H₂O, partículas atmosféricas y gases que pueden absorber radiación IR presentes en la atmósfera (como el CH₄ y el N₂O), donde finalmente, la radiación es reemitida en todas las direcciones. Este fenómeno de redireccionamiento de la energía IR térmica es el denominado *efecto invernadero*, causante de que la temperatura de la Tierra sea de 15 °C en lugar de los -18 °C que tendría si no hubiera dispersión de la radiación IR por los componentes atmosféricos (Figueruelo y Dávila, 2004).

Sin embargo, las observaciones realizadas en los últimos años describen un mundo en fase de calentamiento. Según el IPCC, la temperatura media de la superficie ha aumentado 0,6-0,7 °C entre 1951 y 2010. Este cambio de temperatura observado es atribuido principalmente a la actividad humana, debido al aumento de las concentraciones atmosféricas de *gases de efecto invernadero*, provenientes de la actividad industrial y de la quema de combustibles fósiles y biomasa (IPCC, 2014).

Tal como se menciono anteriormente, los principales gases de efecto invernaderos son CO₂, H₂O, CH₄, O₃ y N₂O. Sin embargo, estos gases no absorben en todo el espectro de emisión de la tierra, escapando al espacio la radiación comprendida entre \approx 8000 y 12500 nm ($1250\text{-}800\text{ cm}^{-1}$), por la denominada *ventana atmosférica* (ver Figura 1.3). Es por esto, que toman importancia los compuestos orgánicos volátiles presentes en la atmósfera, dados que muchos de estos, suelen absorber radiación en la denominada *ventana atmosférica* y por ende, pueden actuar como potentes gases de efecto invernadero (ej: los hidrofluorcarbonos HFCs).

El efecto de estos gases sobre el balance radiativo del sistema Tierra-Atmósfera se expresa generalmente en términos de **eficiencia radiativa** (RE, *Radiative Efficiency*) ($\text{W m}^{-2}\text{ ppbv}^{-1}$), pues como se muestra en la Figura 1.3, la presencia de gases de efecto

invernadero ha distorsionado el espectro infrarrojo del cuerpo negro que es la Tierra. Se denomina **eficiencia radiativa** al cambio en el flujo neto de energía radiativa hacia la superficie de la Tierra medido en el borde superior de la troposfera (a unos 12 km sobre el nivel del mar) como resultado de cambios internos en la composición de la atmósfera, o cambios en el aporte externo de energía solar.

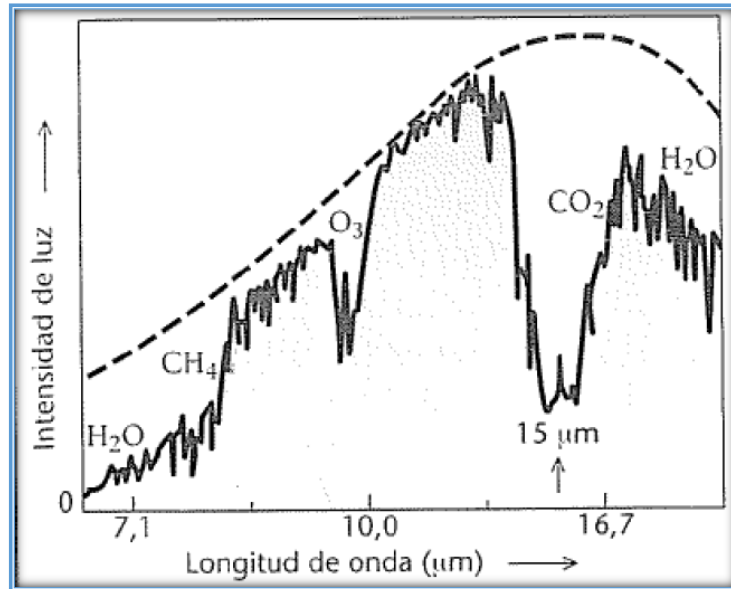


Figura 1.4: Intensidad de la radiación infrarroja emitida por la superficie terrestre (línea discontinua) comparada con la intensidad que sale al espacio (línea continua).

Sin embargo, la contribución de un gas al efecto invernadero no depende únicamente de su concentración atmosférica y de su capacidad para absorber la radiación infrarroja emitida por la Tierra, sino también del tiempo que éste permanece en la atmósfera hasta ser eliminado. Para normalizar estas magnitudes y poder comparar la contribución al calentamiento global de los diferentes gases de efecto invernadero se emplea el **Potencial de Calentamiento Global (GWP, Global Warming Potential)**.

El GWP de un gas i expresa la eficiencia radiativa integrado en el tiempo, debido a la emisión instantánea de 1 kg de i , relativo a la emisión de 1 kg de un gas de referencia, que suele ser CO₂ (Forster *et al.*, 2007):

$$GWP_i(TH) = \frac{\int_0^{TH} RE_i [C_i]_t dt}{\int_0^{TH} RE_{ref} [C_{ref}]_t dt} \quad (E.1.2)$$

donde los subíndices i y ref , hacen referencia al gas de interés y al compuesto de referencia, respectivamente, RE (**R**adiative **E**fficiency) a la eficiencia radiativa y TH (**T**ime **H**orizon), al horizonte temporal que se considera para el cálculo del GWP y $[C]_t$, representa la concentración del gas dependiente del tiempo.

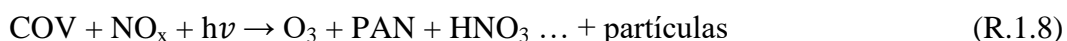
A su vez, el numerador y el denominador de la ecuación (E.1.2), representan el *potencial de calentamiento global absoluto*, AGWP(TH) ($W\ m^{-2}\ año\ kg^{-1}$), del gas de interés y del compuesto de referencia, respectivamente:

$$GWP_i(TH) = \frac{AGWP_i(TH)}{AGWP_{Ref}(TH)} \quad (E.1.3)$$

En el Capítulo 3, sección 3.3, se explica detalladamente, cómo se calcularon los valores de RE y GWP, para una serie de hidroxí-éteres, retomando el cálculo en el Capítulo 4, para tres etenos halogenados.

1.3.4 Contaminación Fotoquímica de la Troposfera (smog fotoquímico)

En zonas urbanas, los contaminantes primarios son los óxidos de nitrógeno (NO_x), principalmente el NO y los COVs. Estos contaminantes, en presencia de luz solar, sufren reacciones fotoquímicas que generan contaminantes secundarios, de los cuales el más importante es el O_3 . Algunos de éstos son parámetros para la calidad del aire: O_3 , SO_2 , CO , NO_2 y material particulado con diámetros menores a 10 y 2,5 μm . Existen otros contaminantes, en trazas, que no son empleados como criterio de contaminación, tales como PAN, ácido nítrico, formaldehído y ácido fórmico (Cometto, 2007). La reacción global se representa a continuación:



En el perfil temporal de los contaminantes causantes de la contaminación fotoquímica mostrado en la Figura 1.5, se pueden observar ciertos rasgos comunes en estos episodios:

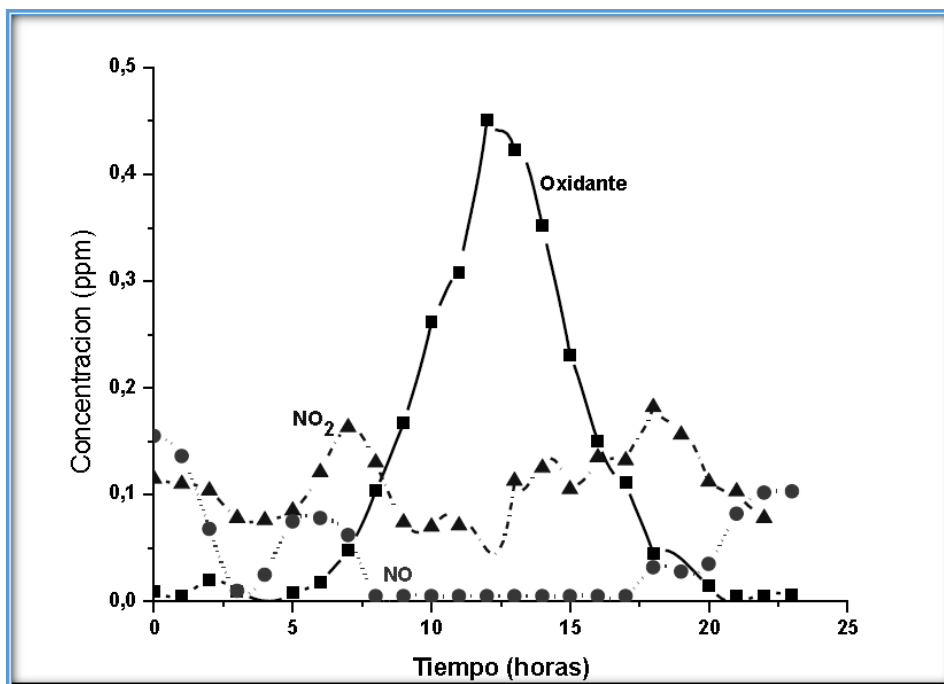
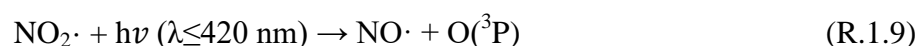


Figura 1.5: Ejemplo de la variación diurna de NO , NO_2 y oxidante total en un episodio de contaminación fotoquímica (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

A primeras horas del día, la concentración de NO aumenta y alcanza un máximo en el momento que coincide aproximadamente con las máximas emisiones de NO , que suele ser a la hora de mayor tráfico automotor. Por su parte, el NO_2 alcanza un máximo poco después, producido por transformación de NO en la oxidación atmosférica de los compuestos orgánicos volátiles (ver apartado 1.5). Por otro lado, los niveles de oxidante, por ejemplo O_3 , que son relativamente bajos en las primeras horas de la mañana, sufren un aumento muy significativo aproximadamente al mediodía, a las horas de máxima radiación solar, ya que se genera por fotólisis de NO_2 y reacción de los átomos de oxígeno generados con O_2 (Blacet, 1952):

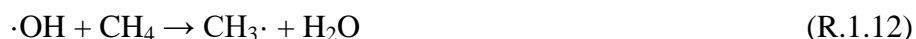


El NO formado en la reacción (R1.9) reacciona rápidamente con O_3 , formando de nuevo NO_2 :



Debido a la reacción (R1.4), no pueden coexistir las especies O_3 y NO , por lo que se explica el pico de oxidante (O_3) observado en la Figura 1.5, mientras que la

concentración de NO tiene su valor mínimo. Además, se conoce cuál es la implicancia de los COVs en este efecto: el NO \cdot se convierte a NO $_2\cdot$ durante el día, en la secuencia de reacciones iniciadas por un ataque del radical \cdot OH a los COVs o al metano, que incluye la formación de radicales HO $_2\cdot$ y RO $_2\cdot$, que son los que realmente convierten el NO \cdot en NO $_2\cdot$. Como ejemplo, a continuación se muestra el mecanismo de oxidación troposférica del metano (Brasseur *et al.*, 1999; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000):



La magnitud de un episodio de *smog* fotoquímico se mide por la cantidad de ozono presente. Se ha observado que a concentraciones de 200 ppb provoca irritaciones de nariz y garganta, y cuando son superiores a 1 y 3 ppm, provoca fatiga y pérdida de coordinación respectivamente (Figueruelo y Dávila, 2004).

Para evaluar la cantidad de ozono que un COV puede llegar a generar durante su degradación atmosférica, en presencia de NO $_x$ y de radiación solar, se emplea el **Potencial de Creación Fotoquímica de Ozono** (POCP, *Photochemical Ozone Creation Potential*).

El POCP de un compuesto *i* es la cantidad de ozono que produce una masa 1 g de *i*, relativo a la cantidad de ozono que produce la misma masa de eteno (POCP_{eteno} = 100) (Figueruelo y Dávila, 2004):

$$POCP_i = \frac{\text{aumento de ozono por 1g de } i}{\text{aumento de ozono por 1g de eteno}} \times 100 \quad (\text{E.1.4})$$

Los valores de $POCP_i$ se obtienen empleando modelos fotoquímicos detallados de la atmósfera y examinando la cantidad de ozono que se produce para cambios determinados en la concentración de entrada del compuesto a evaluar (Figueruelo y Dávila, 2004). Derwent *et al.* (1996), empleando un modelo fotoquímico de trayectorias para parcelas de aire que se desplazan desde el noroeste de Europa a las Islas Británicas en un periodo de tiempo de hasta cinco días, evaluaron los $POCP$ de 96 COVs. Más tarde, Derwent *et al.* (1998) continuaron con el estudio y evaluaron los $POCP$ de 120 COVs, empleando en este caso, un mecanismo MCM (*Master Chemical Mechanism*) que incluye más de 2400 especies químicas y más de 7100 reacciones. Posteriormente, Jenkin (1998) introdujo el concepto de “*Potencial de Creación Fotoquímica de Ozono Estimado*” (ϵ^{POCP}), que consiste en un método sencillo que permite estimar el $POCP$ de COVs no incluidos en el MCM, basándose en la estructura del compuesto (peso molecular, número de átomos de carbono y número de enlaces C-H y C-C) y en la reactividad frente a radicales $\cdot\text{OH}$ a 298 K y 760 Torr.

En el Capítulo 4, sección 4.3, se explica detalladamente, cómo se estimaron los valores de ϵ^{POCP} de tres etenos halogenados.

1.3.5 Lluvia ácida

La lluvia ácida consiste en una acidificación del agua de lluvia debido principalmente a la presencia de óxidos de nitrógeno (NO_x) y azufre (SO_x) en la atmósfera. Estos compuestos, en presencia de agua forman ácidos nítrico (HNO_3) y sulfúrico (H_2SO_4) (R.1.20 y R.1.21) que provocan que el pH habitual del agua de lluvia, aproximadamente de 5,6, disminuya y alcance valores incluso inferiores a 4.



Los efectos de la lluvia ácida son bien conocidos. Entre ellos se destacan: la acidificación del agua y por ende daños en los ecosistemas, lixiviación de los nutrientes del suelo y el deterioro de construcciones y monumentos (Figueruelo y Dávila, 2004).

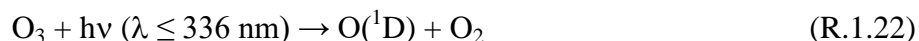
1.4 Procesos de Eliminación de Gases Traza en la Troposfera

La troposfera es la capa de la atmósfera que recibe directamente las emisiones de componentes traza desde la superficie, siendo la región que contiene la mayor parte de estas especies. Una vez en la troposfera, los gases traza se ven sometidos a una serie de procesos de degradación químicos y físicos que determinan su tiempo de vida en la atmósfera (Seinfeld y Pandis, 2006). Estos procesos son:

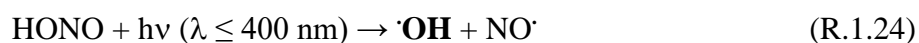
1.4.1 Reacciones Químicas Homogéneas

Se producen entre especies en fase gaseosa, generalmente entre un COV y un agente oxidante. Los principales agentes oxidantes que se encuentran en la troposfera son el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), el radical nitrato ($\text{NO}_3\cdot$), el ozono troposférico y el cloro atómico ($\text{Cl}\cdot$).

La fuente más importante de **radicales $\cdot\text{OH}$** en la troposfera es la reacción entre el vapor de agua y el oxígeno atómico electrónicamente excitado, $\text{O}({}^1\text{D})$, procedente de la fotólisis de ozono a longitudes de onda iguales o inferiores a 336 nm:



En atmósferas contaminadas, la fotólisis de ácido nitroso (HONO) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) también son vías de formación de radicales $\cdot\text{OH}$ (Calvert *et al.*, 2000):



Otra fuente de radicales $\cdot\text{OH}$ en la troposfera es la fotólisis de compuestos carbonílicos, principalmente formaldehído, en presencia de NO (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000):



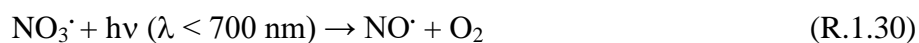
Como indican las reacciones mostradas, para producir radicales $\cdot\text{OH}$ en la troposfera es necesaria la presencia de radiación procedente del Sol. Por este motivo, el radical $\cdot\text{OH}$ es considerado el principal agente oxidante diurno.

La concentración troposférica promedio diurna de este radical es de aproximadamente 1×10^6 radicales cm^{-3} (Hein *et al.*, 1997).

El **radical nitrato** se forma por reacción entre el dióxido de nitrógeno y ozono (Wayne, 2000):

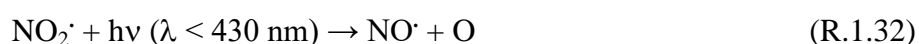


Este agente oxidante juega un papel muy importante en la química nocturna de la troposfera, ya que durante el día, se fotoliza rápidamente generando $\text{NO}\cdot$ y $\text{NO}_2\cdot$:



La concentración nocturna promedio de este radical es de 5×10^8 radicales cm^{-3} (Shu y Atkinson, 1995).

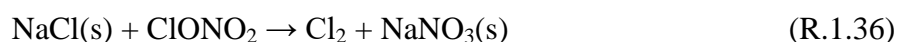
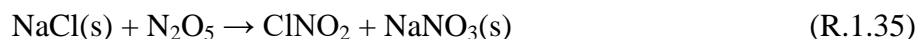
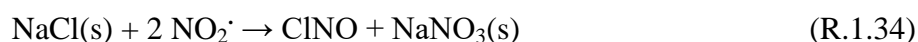
El **ozono troposférico** se forma principalmente mediante fotólisis de NO_2 , a longitudes de onda menores de 430 nm (R.1.32), y posterior reacción del oxígeno atómico formado con O_2 y en presencia de un tercer cuerpo M (R.1.33):



El ozono es un oxidante atmosférico menos reactivo que $\cdot\text{OH}$ y $\text{NO}_3\cdot$. A pesar de esto, esta especie juega un papel fundamental en el control de la capacidad oxidativa de la atmósfera, ya que supone (Reacción R.1.22) la principal fuente de generación de

radicales hidroxilo en la troposfera. El tiempo de vida de esta molécula es lo suficientemente largo como para tener un rol importante en la química atmosférica durante las 24 hs del día. La concentración promedio en troposfera es de $7,3 \times 10^{11}$ moléculas cm^{-3} (Logan, 1985).

Los **átomos de cloro** son especialmente abundantes en la *capa limítrofe marina* (región de la troposfera que está directamente influenciada por la superficie marina) y en regiones costeras e industriales. Uno de los principales mecanismos de formación de átomos de cloro en la troposfera es la reacción entre aerosoles de NaCl, y especies en fase gas como NO_2 , N_2O_5 y ClONO_2 :



Posteriormente, las especies ClNO , ClNO_2 y Cl_2 formadas en estas reacciones, se fotolizan liberando cloro atómico:



La concentración troposférica de esta especie promediada sobre 24 hs, es de aproximadamente 5×10^3 átomos cm^{-3} (Rudolph *et al.* 1996).

1.4.2 Reacciones Químicas Heterogéneas

Como se ha comentado anteriormente, en la atmósfera existen, además de gases, partículas sólidas y líquidas en suspensión. Toda reacción entre estas partículas y los gases presentes en la atmósfera se engloba dentro de la química heterogénea y, en ocasiones, tiene una influencia significativa en la química de la atmósfera.

En la troposfera la composición de los aerosoles es muy variada. Los más abundantes son los formados por agua líquida, aunque también podemos encontrar sulfatos (SO_4^{2-}), nitratos (NO_3^-), compuestos orgánicos, metales traza, hollín (*soot*) y, en

zonas marinas, también sal. Existen cuatro tipos de reacciones mediante las cuales se forman aerosoles en la troposfera (Wayne, 2000):

1. Condensación de un componente gaseoso para formar una partícula líquida.
2. Reacciones homogéneas entre dos o más gases para formar partículas. Se sabe que la química homogénea de ciertos COVs da lugar a **aerosoles orgánicos secundarios** (SOAs, *Secondary Organic Aerosols*).
3. Reacciones heterogéneas entre gases y una partícula preexistente.
4. Reacciones entre partículas.

1.4.3 Remoción Física

Los contaminantes presentes en la atmósfera pueden llegar hasta la superficie terrestre de dos formas distintas, según sea la fase en que se encuentren al incidir sobre la superficie (Figueruelo y Dávila, 2004):

1. **Deposición húmeda:** comprende los procesos de disolución de las especies contaminantes en nubes, niebla, lluvia o nieve, y posterior precipitación hasta la superficie. La solubilidad de un gas en un líquido viene determinada por la *constante de Henry* ($k_{H,cp}$), mediante la cual se puede estimar la concentración del gas disuelto en la fase líquida.
2. **Deposición seca:** los contaminantes en fase gaseosa pueden llegar a la superficie debido a la turbulencia atmosférica y/o acción de la gravedad y ser absorbidos o adsorbidos por las superficies sobre las que inciden (suelo, agua y vegetación), sin haber sido disueltos previamente en gotas de agua atmosférica.

1.4.4 Degradación Fotoquímica

La química atmosférica está en gran medida controlada por la radiación que llega a la superficie terrestre procedente del Sol. Una molécula se excita a un estado electrónico excitado por absorción de un fotón. Una vez que ocurre esto, pueden tener lugar diferentes procesos primarios, ya sea mediante procesos fotofísicos o fotoquímicos. Estos últimos generan nuevas especies químicas cuando las moléculas

absorben la radiación solar (**radiación actínica** en las zonas bajas de la atmósfera), siendo así una importante vía de remoción de la atmósfera.

1.4.5 Transporte a la Estratosfera

El intercambio de materia entre la troposfera y la estratosfera se produce por difusión a través de la tropopausa. En general, sólo las especies con largos tiempos de vida serán transportadas a la estratosfera y, una vez allí, podrán participar en una serie de reacciones que constituyen los ciclos de destrucción de ozono estratosférico, como es el caso de los compuestos clorofluorocarbonados (CFCs).

1.5 Reactividad de COVs en la Troposfera

Las transformaciones químicas en fase gaseosa iniciadas por el radical $\cdot\text{OH}$ y $\text{NO}_3\cdot$, átomos de $\text{Cl}\cdot$ y moléculas de O_3 , las cuales involucran la degradación troposférica de COVs, ya sean saturados, insaturados, oxigenados y/o halogenados, biogénicos o antropogénicos, proceden principalmente por mecanismos de abstracción de átomos de hidrógeno presentes en la estructura química del COV, o adición del radical, átomo o molécula si el mismo presenta insaturaciones (Atkinson y Arey, 2003; Dalmaso, 2009).

1.5.1 Reactividad de los COVs Saturados

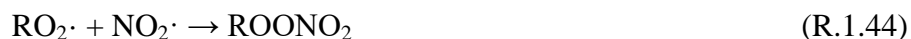
Con el objeto de presentar el mecanismo de reacción esperado que tendría lugar durante la oxidación atmosférica de un COV saturado, nos valdremos de la reacción entre el radical $\cdot\text{OH}$ y un compuesto orgánico (RH).

La primera etapa del mecanismo de reacción es la abstracción de un átomo de hidrógeno que conduce a la formación de un radical alquilo $\text{R}\cdot$, el cual reacciona con oxígeno presente en la atmósfera conduciendo a la formación de un radical alquilperoxilo, $\text{RO}_2\cdot$:



En presencia de NO el radical alquilperoxilo $\text{RO}_2\cdot$ oxida al óxido nítrico NO transformándolo en el radical alcoxilo $\text{RO}\cdot$ y conduciendo, como se mencionó anteriormente, a la formación de ozono troposférico, o bien puede enlazarse al $\text{NO}\cdot$

dando lugar a la formación de alquilnitratos RONO_2 . Asimismo, el $\text{RO}_2\cdot$ puede proceder por otro canal que involucra al $\text{NO}_2\cdot$, generando peroxialquilnitratos ROONO_2 :



El destino de los radicales $\text{RO}\cdot$ formados en la reacción (R.1.42) es de gran importancia ya que las vías de reacción en las que participan determinarán la naturaleza de los productos finales generados durante la degradación atmosférica del COV de interés (RH). En términos generales, estos intermediarios pueden desaparecer por tres vías de reacción: la reacción con O_2 , la descomposición y la isomerización (Atkinson y Arley, 2003).

La reacción del radical alcoxilo con O_2 , vía abstracción de hidrógeno, conduce a la formación de un producto carbonílico (aldehído o cetona) y del radical $\text{HO}_2\cdot$ (R.1.45), el cual oxida al $\text{NO}\cdot$ lo que conlleva la regeneración de radicales $\cdot\text{OH}$ (R.1.28) y la generación de ozono, (R.1.32) y (R.1.33):



Otro canal de reacción de los radicales $\text{RO}\cdot$ es su descomposición térmica, con formación de un compuesto carbonílico y un radical alquilo. Se debe destacar que la ruptura se da de forma tal que se genere el radical alquilo más estable:



El tercer modo de reacción de los radicales alcoxilo es la isomerización intramolecular. Este proceso convierte al $\text{RO}\cdot$ en un radical hidroxialquilo y transcurre generalmente a través de un estado de transición de estructura cíclica de seis átomos. En la **Figura 1.6** se muestra, esquemáticamente, el mecanismo de oxidación de un compuesto orgánico RH, con los principales oxidantes troposféricos: $\cdot\text{OH}$, $\text{Cl}\cdot$, O_3 y $\cdot\text{NO}_3$.

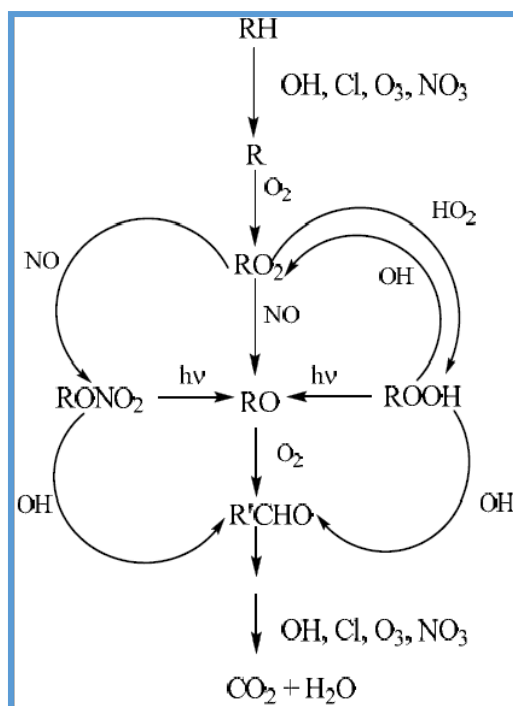
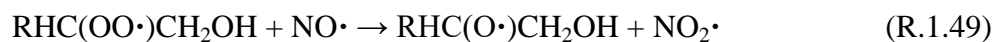
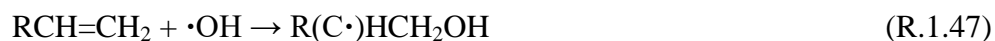


Figura 1.6: Esquema de un mecanismo de degradación oxidativa del compuesto orgánico RH, por su reacción con los principales oxidantes troposféricos: $\cdot\text{OH}$, Cl , O_3 y $\cdot\text{NO}_3$.

1.5.2 Reactividad de los COVs Insaturados

Los mecanismos de reacción que involucran compuestos orgánicos insaturados, proceden preferentemente por adición del agente oxidante al carbono de un doble o triple enlace. Con la finalidad de ejemplificar dicho mecanismo, emplearemos la reacción entre el radical $\cdot\text{OH}$ y el compuesto orgánico $\text{RCH}=\text{CH}_2$.

Como se indicó previamente, la reacción tiene lugar cuando el radical $\cdot\text{OH}$ se adiciona a alguno de los dos carbonos del doble enlace de $\text{RCH}=\text{CH}_2$ produciendo un radical 1,2-hidroalquilo. Dado que éste es un radical alquilo sustituido, seguirá similar secuencia de reacción que los radicales alquilo generados por procesos de abstracción de H, por lo tanto:



Una vez formado el radical hidroxialcoxilo $\text{RCH}(\text{O}\cdot)\text{CH}_2\text{OH}$, el mismo podrá seguir alguno de los canales indicados anteriormente para los radicales alcoxilo.

1.6 Objetivos

En base al contexto planteado, el **objetivo general** de este trabajo de tesis, es realizar el estudio en fase gaseosa, de reacciones del radical $\cdot\text{OH}$ y átomos de Cloro ($\text{Cl}\cdot$), con COVs (hidroxi-éteres, ceto-éteres, etenos halogenados y alcoholes insaturados), de interés en la química atmosférica. El trabajo será abordado desde cuatro perspectivas complementarias: estudios cinéticos, estudios mecanísticos y de distribución de productos, estudios teóricos e implicancias atmosféricas.

En tal aspecto, como **objetivos específicos** se propone:

- ✓ Emplear métodos cinéticos en sistemas estáticos y dinámicos que faciliten la obtención de datos cinéticos y mecanísticos de calidad.
- ✓ Ampliar la base de datos cinéticos en un conjunto de reacciones donde es particularmente escasa, para así, evaluar el efecto de los distintos sustituyentes y grupos funcionales, sobre la tendencia de reactividad.
- ✓ Concluir con el montaje y puesta a punto de la técnica experimental Fotólisis de Laser Pulsada (PLP) acoplada a Fluorescencia Inducida por Láser (LIF). Además, realizar las primeras determinaciones cinéticas empleando esta técnica experimental.
- ✓ Realizar un estudio teórico sobre la reacción de alcoholes insaturados con el radical $\cdot\text{OH}$ a distintos niveles de teoría, para profundizar la comprensión de los mecanismos de reacción, especialmente en las etapas elementales determinantes de la velocidad de estas reacciones, muchas de las cuales no pueden ser estudiadas, en la actualidad, experimentalmente.
- ✓ Evaluar el impacto atmosférico que tienen (tiempo de vida, efecto invernadero, potencial de destrucción del ozono estratosférico y potencial de creación fotoquímica de ozono), los compuestos en estudio.
- ✓ Contribuir al modelado de los procesos de la química atmosférica.

1.7 Bibliografía

- Atkinson, R.; Arey, J. (2003). *Atmospheric degradation of volatile organic compounds*. Chem. Rev., 103, 4605.
- Brasseur, G. P.; Orlando, J. J.; Tyndall, G. S. (1999). *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Ed. Oxford University Press, Oxford.
- Barrenetxea Orozco, C.; Pérez Serrano, A.; González Delgado, M. N.; Rodríguez Vidal, F. J.; Alfayate Blanco, J. M. (2003). *Contaminación ambiental: Una visión desde la química*. Ed. Thomson, Madrid, España.
- Blacet F. (1952). "Photochemistry in the Lower Atmosphere". Ind. Eng. Chem. 44, 1339.
- Chapman, S. (1930). *A theory of upper-atmospheric ozone*. Memoirs of the Royal Meteorological Society, 3, 26.
- Crutzen, P. J. (1970). *The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content*. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 96, 320.
- Cometto, P. M. (2007). *Estudio cinético de reacciones de átomos y radicales pequeños con compuestos de interés en la química de la atmósfera, utilizando técnicas estáticas, de flujo y láser fotólisis*. Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.
- 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 University Press: Oxford, U.K.
- Derwent, R. G.; Jenkin, M. E. y Saunders, S. M. *Photochemical Ozone Creation Potentials for a Large Number of Reactive Hydrocarbons Under European Conditions*. (1996). Atmos. Enviro., 30, 181-199.
- Dalmasso, P. R. (2009). *Cinética y mecanismos de las reacciones de degradación oxidativa que ocurren en la troposfera*. Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.

- Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Ed Academic Press, Nueva York, Estados Unidos.
- Figueruelo, J. E.; Dávila, M. M. (2004). *Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales*. Ed. Reverté, Barcelona, España.
- Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz and R. Van Dorland, 2007: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Houghton, J.; Ding, Y.; Griggs, D.; Noguer, M.; Van der Linden, P.; Dai, X.; Maskell K., Johnson C. (2001). *IPCC 2001: Cambio Climático 2001: Impactos, adaptación y vulnerabilidad*. Cambridge, Reino Unido y Nueva York, Estados Unidos.
- Hein, R. Crutzen, P.J. Heimann, M. (1997). An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle. *Global Biogeochemical Cycles*. 11, 43.
- IPCC (2014): *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.
- Jenkin, M. E. *Photochemical Ozone and PAN Creation Potentials: Rationalisation and Methods of Estimation*. AEA Technology plc, Report AEAT-4182/20150/003. National Environmental Technology Centre, Culham, Oxfordshire, UK, 1998.
- Khalil, M.; Rasmussen, R. (1994). *Global decrease in atmospheric carbón moxide*. *Nature*, 370, 639.
- Kanakidou Kanakidou, M.; Seinfeld, J.H.; Pandis, S.N.; Barnes, I.; Dentener, F.J.; Facchini, M.C.; van Dingenen, R.; Ervens, B.; Nenes, A.; Nielsen, C.J.; Swietlicki,

- E.; Putaud, J.P.; Balkanski, Y.; Fuzzi, S.; Horth, J.; Moortgat, G.K.; Winterhalter, R.; Myhre, C.E.L.; Tsigaridis, K.; Vignati, E.; Stephanou E.G.; Wilson, J. (2005). *Organic aerosol and global climate modeling: a review*. Atmos. Chem. Phys., 5, 1053.
- Logan, J.; Prather, M.; Wofsy, S.; McElroy, M. (1981). *Tropospheric chemistry: A global perspective*. J. Geophys. Res., 86, 7210.
- Logan, J. (1985). *Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence*. J. Geophys. Res., 90, 10463.
- Lewis, A.C.; Carslaw, N.; Marriott, P.J.; Kinghorn, R.M.; Morrison, P.; Lee, A.L.; Bartle, K.D.; Pilling, M.J. (2000). *A larger pool of ozone forming carbon compounds in urban atmospheres*. Nature, 405, 778.
- Mellouki, A.; Le Bras, G.; Sidebottom, H. (2003). *Kinetics and mechanisms of the oxidation of oxygenated organic compounds in the gas-phase*. Chem. Rev., 103, 5077.
- Molina, M. J.; Rowland, F. S. (1974). *Stratospheric sinks of chlorofluoromethanes: chlorine atomcatalysed destruction of ozone*. Nature, 248, 810.
- Orozco Barrenetxea, C.; Pérez Serrano, A.; González Delgado, M. N.; Rodríguez Vidal, F. J.; Alfayate Blanco, J. M. (2003). *Contaminación ambiental: Una visión desde la química*. Ed. Thomson, Madrid, España.
- Palacios, A.; América, L. (1997). *Introducción a la toxicología ambiental*. Ed. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud (ECO)/OPS/OMS, Metepec, México.
- Pachauri, R.; Reisinger, A. (2007). *IPCC 2007: Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los grupos de trabajo I, II y III al cuarto informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático*. Ginebra, Suiza.
- Reyes Coca, S. (2001). *Introducción a la meteorología*. Ed. Universidad Autónoma de Baja California, Mezicali, México.

- Rudolph, J. Koppmann, R., Plass-Dülmer, Ch. (1996). The budgets of ethane and tetrachloroethene: Is there evidence for an impact of reactions with chlorine atoms in the troposphere. *Atmospheric Environment* 30 1887.
- Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Ed. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ.
- Salgado Muñoz, M. S. (2003). *Estudio cinético de reacciones de interés atmosférico: Reacciones del radical NO₃ con aldehídos*. Tesis doctoral, Universidad de Castilla-la Mancha, España.
- Singh, H.; Chen, Y.; Staudt, A.; Jacob, D.; Blake, D.; Heikes, B.; Snow, J. (2001) *Evidence from the Pacific troposphere for large global sources of oxygenated organic compounds*. *Nature*, 410, 1078.
- Shu, Y.; Atkinson, R. (1995). *Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes*. *J. Geophys. Res.*, 100, 7275.
- Wayne, R.P. (2000). *Chemistry of Atmospheres: an Introduction to the Chemistry of the Atmospheres of Earth, The Planets, and their Satellites*. Ed. University Press, Oxford.
- Wildt, J.; Kley, D.; Rockel, P.; Segschneider, H. (1997). *Emission of NO from several higher plant species*. *J. Geophys. Res.*, 102, 5919.
- WMO, R. (2002). *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002*, Global Ozone Research and Monitoring Project- Report No. 47, 498 pp., Geneva, 2003.
- WMO, R. (2006). *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006*, Global Ozone Research and Monitoring Project- Report No. 50, 572 pp., Geneva, 2007.
- WMO, R. (2006). *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006*, Global Ozone Research and Monitoring Project- Report No. 50, 572 pp., Geneva, 2007.
- WMO, R. (2010). *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010*, Global Ozone Research and Monitoring Project- Report No. 52, 516 pp., Geneva, 2011.

Zander, R.; Demoulin, P.; Ehhalt, D.; Schmidt, U.; Rinsland, C. (1989). *Secular increase of total vertical column abundance of carbon monoxide above central Europe since 1950*. J. Geophys. Res., 94, 11021.



Capítulo 2:

Sistemas experimentales



El siguiente capítulo detalla los sistemas experimentales empleados durante el desarrollo de esta tesis doctoral. En la primera sección de este capítulo, se especifican los sistemas experimentales empleados para las determinaciones cinéticas realizadas, utilizando un método relativo y un método absoluto. En la segunda sección, se pormenoriza el sistema experimental utilizado para el estudio de la identificación y cuantificación de los productos de reacción.

2.1 Determinación de coeficientes de velocidad

2.1.1 Determinaciones relativas

Gran parte de las determinaciones de los coeficientes de velocidad para las reacciones en fase gaseosa de interés atmosférico, que se encuentran en bibliografía, se han realizado mediante técnicas relativas. Esto significa que, para la determinación de dichos parámetros, se utiliza un coeficiente de velocidad, k_R , perfectamente conocido y que se toma como valor de referencia para calcular el valor de la constante en estudio, k_{COV} , mediante la determinación de su relación (k_{COV}/k_R).

El método relativo, en líneas generales, presenta las siguientes características (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000):

- Las mediciones realizadas por este método son más precisas que las realizadas por métodos absolutos, debido a que sólo se necesita conocer la concentración relativa del reactante de interés y del compuesto de referencia.
- Las especies, cuyas concentraciones se monitorean para realizar la determinación de los parámetros cinéticos, son moléculas estables y fáciles de seguir por técnicas como espectroscopía infrarroja o cromatografía gaseosa, ventaja sobre otras técnicas que requieren el seguimiento del agente oxidante (radical $\cdot\text{OH}$ o átomos de Cl^{\cdot}), el cual generalmente, es una especie altamente reactiva y por lo tanto, difícil de monitorear.

- Las determinaciones cinéticas son llevadas a cabo bajo condiciones representativas de la baja atmósfera: bajas concentraciones de reactantes, altas presiones (de aire o N₂).
- En principio, las reacciones del agente oxidante con otros reactantes presentes en el reactor, distintos al reactivo de interés y al compuesto de referencia, no afectan a la determinación del coeficiente de velocidad que se quiere determinar.
- Puede emplearse gran cantidad de técnicas de muestreo y análisis.
- Se requiere un valor exacto del coeficiente de velocidad de la reacción que se usa como referencia.
- Existe la posibilidad, en algunos casos, de “reacciones secundarias” (entre el COV que se está estudiando y algún producto de reacción), de “reacciones oscuras” (entre el precursor del agente oxidante y el compuesto en estudio o el compuesto de referencia) y de “reacciones heterogéneas” (reacciones con las paredes del reactor).

2.1.1.1 Cámaras de simulación atmosférica

Las cámaras de simulación que operan bajo condiciones atmosféricas constituyen una técnica especialmente apropiada para el estudio de reacciones en fase gaseosa, realizando los experimentos en condiciones cercanas a la atmósfera real. (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000; Dalmaso, 2009).

En base a esto, para la determinación de los coeficientes de velocidad de reacciones en fase gaseosa de una serie de compuestos orgánicos volátiles estudiados en este trabajo de tesis (hidroxi éteres, etenos halogenados y alcoholes insaturados) con el radical ·OH y átomos de Cl· a 298 K y a presión atmosférica (~ 760 Torr), se empleó un método relativo, utilizando cámaras de simulación de condiciones atmosféricas.

2.1.1.1.a Sistema experimental

El sistema experimental consta de cuatro partes: sistema de manipulación de gases, la cámara de simulación de condiciones atmosféricas (reactor), el sistema de generación del agente oxidante y el sistema de detección que es un cromatografo de gases con un detector por ionización de llama (GC-FID). En la Figura 2.1 se muestra un diagrama esquemático del sistema experimental.

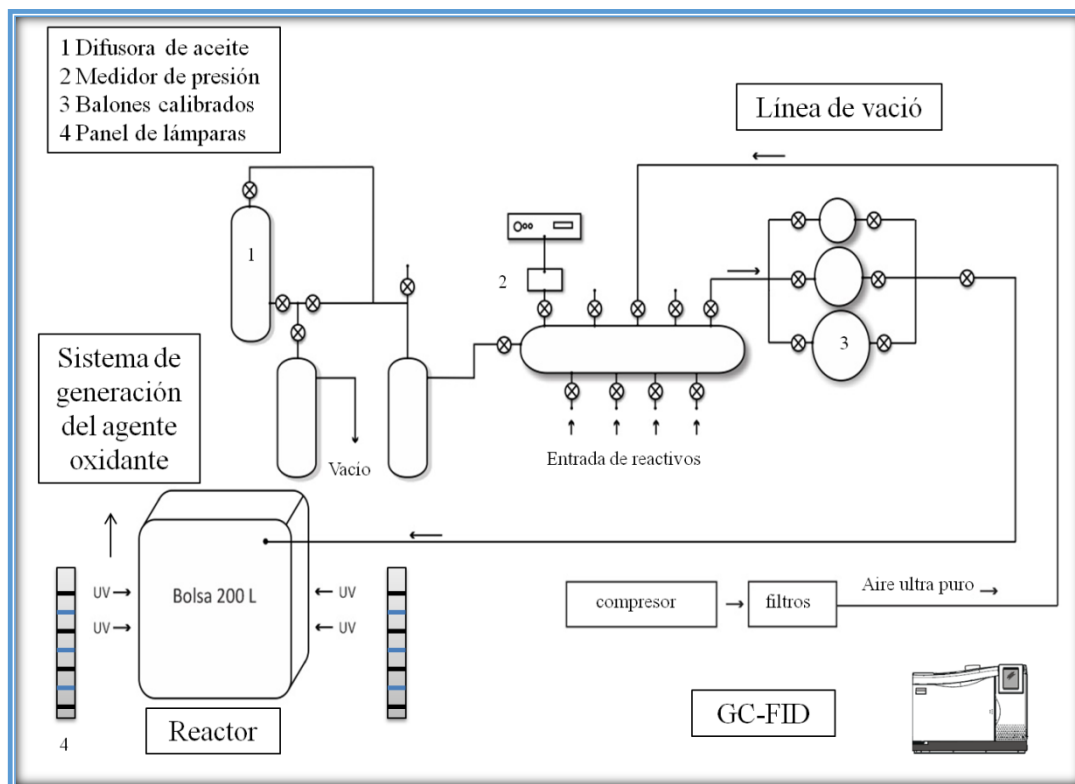


Figura 2.1: Esquema de los componentes del sistema experimental: línea de vacío, cámara de simulación de condiciones atmosféricas, sistema de generación del agente oxidante y el sistema de detección (GC-FID).

- **Sistema de manipulación de gases**

Esta parte del sistema permite la introducción y manejo de los distintos gases que se emplean en los experimentos realizados. Una línea de vacío convencional opera como sistema de manipulación de los reactivos, a través de la cual se realizan las acciones de purificación y cargado de los mismos en el reactor. Este sistema de vacío, construido con vidrio Pyrex, presenta en su diseño una tubería con varios puertos de entrada de ¼ de pulgada y un conjunto de balones de diferentes volúmenes previamente calibrados, de 326, 1156 y 3350 cm³. Uno de los balones es seleccionado para la incorporación de los reactivos al reactor, de acuerdo a la presión de vapor de los mismos y la masa que se desea introducir en el reactor. La introducción de los reactivos gaseosos se realiza por expansión desde los reservorios que los contienen, a la línea de vacío, previamente evacuada. El proceso de evacuación del sistema se realiza mediante una bomba de vacío Edwards E2M18, y los productos gaseosos son retenidos en una trampa enfriada con nitrógeno líquido, previo al ingreso de la bomba, para evitar su contaminación. La presión en la línea de vacío se mide con un manómetro de capacitancia MKS Baratron (1000 Torr). Desde el

balón, los reactivos son arrastrados hacia la cámara por una corriente de nitrógeno o aire ultra puro.

- **Reactor (cámara colapsable)**

La cámara de simulación de condiciones atmosféricas (reactor), consiste en una bolsa colapsable de película de Teflón, de un volumen aproximado de 200 L (ver Figura 2.2). Se utiliza este material principalmente porque es transparente a la radiación ultravioleta, relativamente inerte y accesible económicamente. La bolsa se encuentra en el interior de una caja de madera, cuyas paredes interiores se encuentran revestidas de láminas de aluminio. Además, consta de doce lámparas fluorescentes de emisión ultravioleta: seis lámparas germicidas (Phillips 30W), que emiten luz de longitud de onda máxima de 254 nm, y seis lámparas negras (Phillips 30W), las cuales producen radiación de una longitud de onda máxima de 365 nm. Se utilizan unas u otras, según la longitud de onda necesaria para realizar la fotólisis, de acuerdo al precursor de la especie reactiva elegido. La intensidad de la radiación se varía según la cantidad de lámparas encendidas.

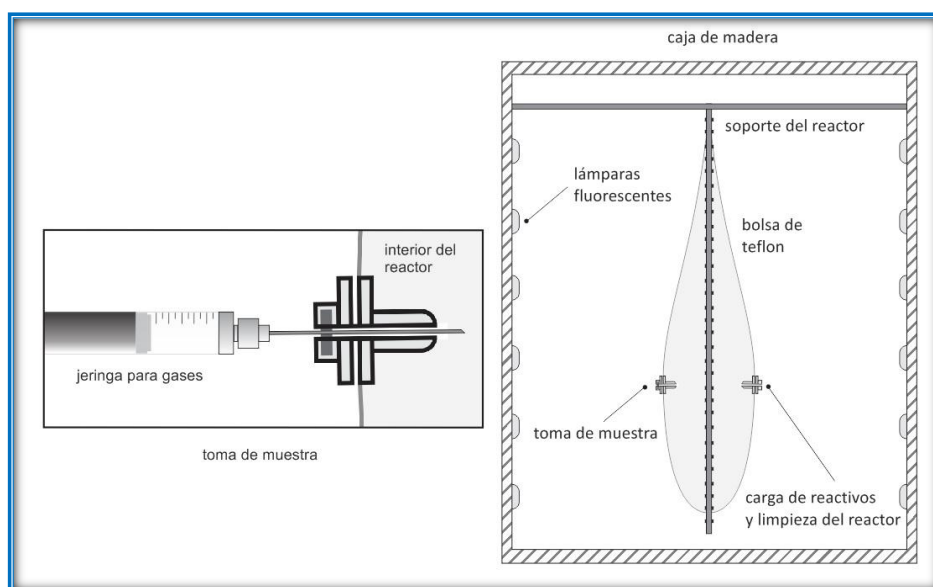
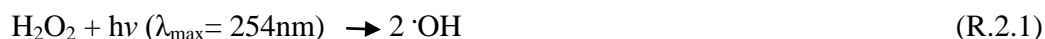


Figura 2.2: A la izquierda se presenta en detalle, el puerto para la toma de muestra, provisto de un septum de silicona, mientras que a la derecha, se muestra un esquema del reactor en el interior de la caja, en la cual se llevó a cabo la fotólisis.

- **Sistema de generación del agente oxidante**

- Radicales $\cdot\text{OH}$

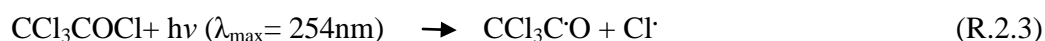
El agente oxidante se generó por la fotólisis del H_2O_2 a partir de lámparas germicidas que emiten a un máximo de 254 nm.



Para evitar el aumento de temperatura en el interior de la bolsa, cuando las lámparas están en funcionamiento, se acopló un extractor en un extremo de la cámara de fotólisis.

- Átomos de $\text{Cl}\cdot$

El agente oxidante se generó a partir del precursor adecuado. En este trabajo de tesis, se utilizaron dos precursores distintos como fuentes de átomos de $\text{Cl}\cdot$.



- **Sistema de detección**

Para las determinaciones de los coeficientes de velocidad de las reacciones con el radical $\cdot\text{OH}$ y átomos de $\text{Cl}\cdot$, se utilizó como método de detección un cromatógrafo de gases con detección por ionización de llama (GC-FID) marca Perkin Elmer Claurus 500. Este equipo cuenta con una columna capilar Elite 1 (30 m x 0,32 mm DI x 0,25 μm) que soporta una temperatura máxima de 350 °C. Esta columna es de sílice fundida, recubierta con una fase estacionaria, de naturaleza no polar, de dimetilpolisiloxano (OV-5). Las muestras son tomadas del reactor e incorporadas al cromatógrafo utilizando una jeringa para gases (Hamilton “gas tight” 5mL).

2.1.2 Determinaciones absolutas

Estos tipos de técnicas determinan de forma directa los coeficientes de velocidad sin necesidad de introducir ningún compuesto de referencia en el medio de la reacción. Dentro del conjunto de técnicas para determinaciones absolutas se encuentra la celda de flujo lento con fotólisis de láser pulsada y detección del radical $\cdot\text{OH}$ por fluorescencia inducida por láser (PLP-LIF, de sus siglas en inglés: *Pulsed Laser Photolysis-Laser Induced Fluorescence*).

En líneas generales, este tipo de sistema presenta las siguientes características (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000; Cometto, 2007; Aranguren Abrate, 2016):

- La fotólisis pulsada permite reducir la zona de reacción al centro de la celda, lejos de las paredes, evitando reacciones heterogéneas.
- La alta sensibilidad de detección de $\cdot\text{OH}$ por LIF permite el uso de bajas concentraciones de radicales, limitando así las reacciones secundarias. Se pueden reproducir condiciones atmosféricas de composición, presión y temperatura. Además, al tener control de la temperatura, se pueden obtener los parámetros de Arrhenius de las reacciones estudiadas.
- Se pueden estudiar procesos muy rápidos, con tiempos de reacción que pueden ser tan cortos como lo permita la duración de los pulsos de los láseres.
- Para las reacciones con el radical $\cdot\text{OH}$, la gran sensibilidad de la detección por LIF permite usar condiciones cinéticas de pseudo-primer-orden, con exceso del COV en relación al $\cdot\text{OH}$.
- La estabilidad de la señal debido a una gran densidad de energía minimiza los efectos atribuidos a fluctuaciones en la energía del pulso laser.

2.1.2.1 Celda de flujo lento con PLP y detección del radical $\cdot\text{OH}$ por LIF

Esta técnica experimental fue puesta a punto durante el desarrollo de este trabajo de tesis. En esta sección se hará mención de las partes que conforman el sistema experimental montado en nuestro laboratorio, mientras que la optimización de las condiciones de trabajo

y las determinaciones experimentales realizadas con este sistema, serán descritas en el capítulo 6.

Actualmente, esta técnica se encuentra operativa y en etapa de incorporación de un sistema de control de temperatura de la celda, lo cual permitirá estudiar la cinética de reacciones a distintas temperaturas.

2.1.2.1.a Sistema experimental

El principio de este método consiste en producir, por un tiempo muy corto (algunos μs), el radical libre implicado en la reacción. Esta especie es detectada por LIF y el decaimiento de su concentración, debido a la reacción con el COV es seguida en tiempo real. En la Figura 2.3 se muestra un esquema general del sistema experimental montado, que consta de las siguientes partes: la celda de reacción, el sistema de iniciación y excitación y el sistema de detección, sincronización temporal y adquisición de datos.

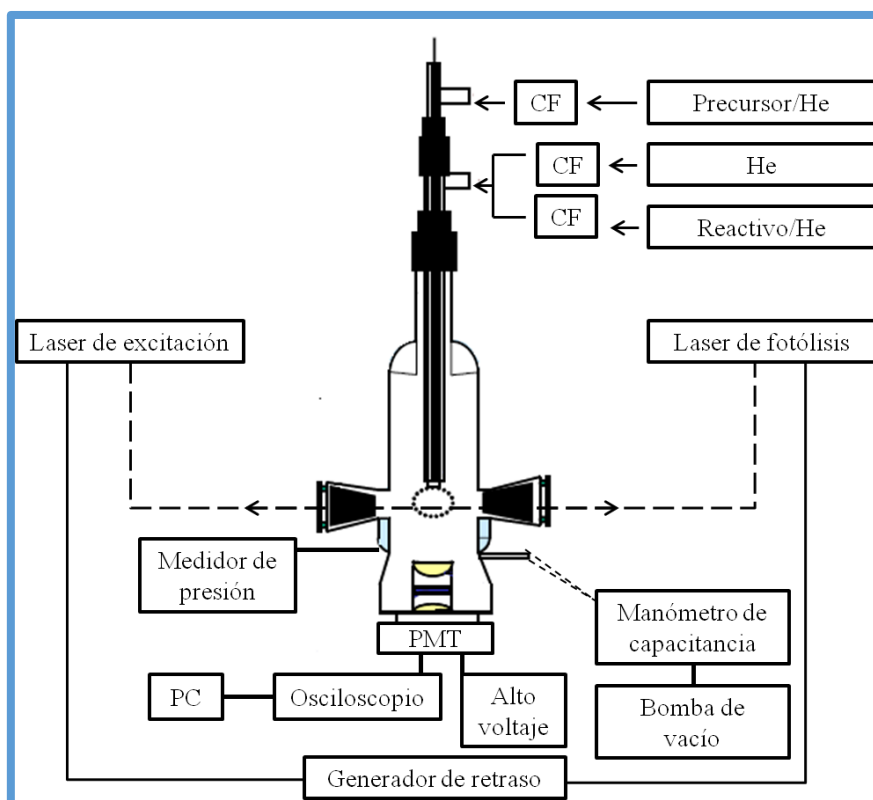


Figura 2.3: Esquema del dispositivo experimental de PLP-LIF montado en el laboratorio del grupo. (CF: controladores de flujo, PMT: tubo fotomultiplicador y Reactivo = COV).

- **Celda de Reacción**

La celda de reacción, representada de manera esquemática en la Figura 2.4, consiste en un reactor no comercial de vidrio Pyrex®, diseñada por el grupo, que posee un volumen de 200 cm³. Esta celda de reacción ya formaba parte del laboratorio del grupo, antes de comenzar con el montaje de la técnica.

Como se puede observar en la imagen, la celda posee cuatro brazos dispuestos en forma de cruz en un mismo plano horizontal, sellados por ventanas de cuarzo ($\varnothing = 38$ mm) con anillos de vitón. A través de una de las ventanas se hace incidir el haz de fotólisis, y a través de otra, en sentido opuesto y colineal a la misma, incide el haz de excitación. Para reducir la radiación dispersada de ambos láseres en el interior del reactor, se colocaron unas piezas de teflón negro, que recubren la pared interna de los brazos cerca de las ventanas de entrada y de salida de los láseres, que sirven para absorber dicha radiación.

El ingreso de los distintos gases (precursor, COV y gas portador) en la celda de reacción, es controlado mediante diferentes medidores y controladores de flujo másicos (MKS), que a su vez, son controlados por una fuente de cuatro canales (MKS 2474C). La incorporación de los gases a la celda de reacción, se da de manera independiente, a partir de inyectores concéntricos de vidrio Pyrex®, que se encuentran acoplados en la parte superior de la celda. Estos inyectores, permiten introducir por separado los distintos gases en la celda de reacción, de manera tal, que prácticamente se ponen en contacto en la zona de reacción, evitando reacciones previas entre ellos. La mezcla gaseosa es interceptada por los láseres de fotólisis y de excitación, que ingresan a la cámara de reacción, en forma perpendicular a la dirección de la salida de los gases.

La celda de reacción es evacuada continuamente, mediante una bomba de vacío. Entre la bomba y la celda se encuentra una llave de vacío, que permite controlar la presión en el interior de la celda y ésta es verificada constantemente durante los experimentos, con un medidor de presión de tipo capacitivo (MKS Baratron 1510), que permite medir desde 10 Torr hasta 1000 Torr.

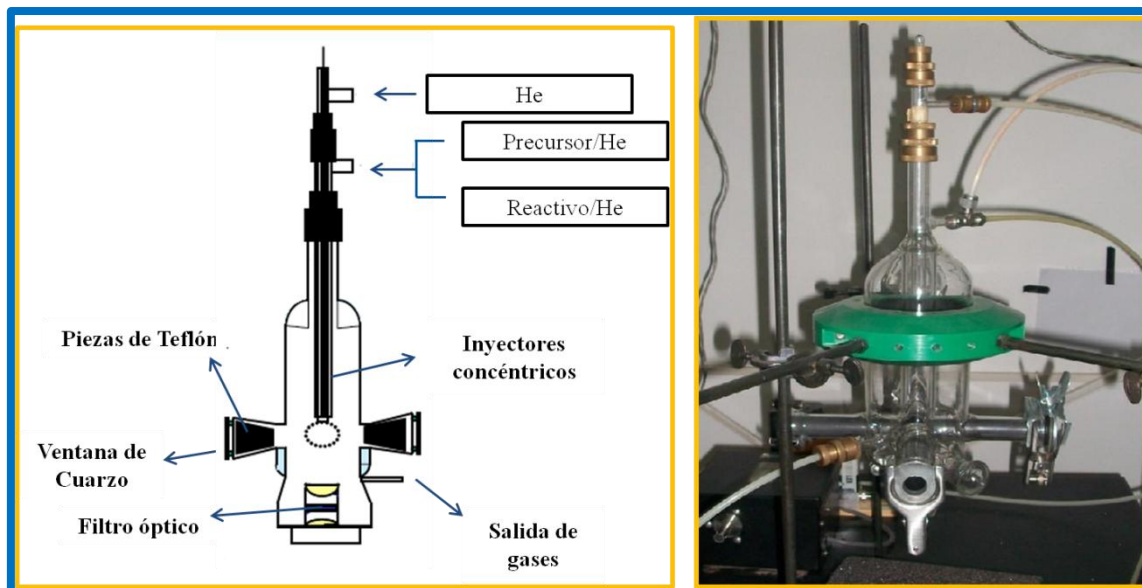
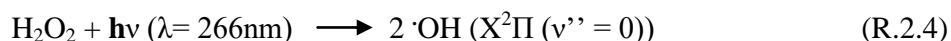


Figura 2.4: A la izquierda: esquema de la celda de reacción empleada para el estudio cinético con el radical $\cdot\text{OH}$. A la derecha: la celda de reacción montada en el laboratorio.

- **Sistema de Iniciación y de Excitación**

- **Sistema de iniciación por PLP**

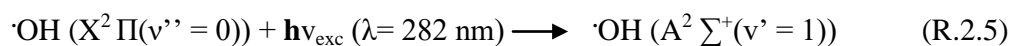
La iniciación de la reacción tiene lugar con la generación del radical $\cdot\text{OH}$ por PLP a 266 nm del peróxido de hidrógeno (H_2O_2), precursor de radicales $\cdot\text{OH}$:



Los fotones UV de alta energía ($\lambda = 266\text{nm}$), necesarios para la fotólisis del peróxido de hidrógeno, se obtuvieron del cuarto armónico de un laser de estado sólido Nd-YAG (Continium).

- **Sistema de excitación**

El sistema de excitación consiste en un láser de colorante (Syrah Cobra Stech) bombeado por el segundo armónico ($\lambda = 532\text{ nm}$) de un láser de Nd-YAG (Brillant B). El láser de colorante excita los radicales $\cdot\text{OH}$ a $\lambda = 282\text{ nm}$:



El láser de colorante utilizado en este trabajo experimental, es un láser de estado líquido, cuya característica más destacable es su sintonizabilidad. En este caso, el medio activo utilizado, consiste en una disolución metanólica de Rodamina 590, cuyo intervalo de emisión está comprendido entre 552 y 580 nm. Al doblar la frecuencia emitida por el láser de colorante ($\lambda = 564$ nm), mediante una unidad BBO Tipo II, se obtiene $\lambda = 282$ nm, radiación que solapa con el máximo de absorción del radical $\cdot\text{OH}$.

Es oportuno mencionar, que ambos sistemas láser operan de forma pulsada con una frecuencia de 10 Hz.

- **Sistema de detección**

Tras la excitación láser, la fluorescencia inducida por láser emitida por el radical $\cdot\text{OH}$ excitado, tanto en ausencia como en presencia del COV, se recoge en un tubo fotomultiplicador (Hamamatsu, mod. R636), polarizado por una fuente estabilizada de alto voltaje (Burle, mod. PF1053). El radical $\cdot\text{OH}$ ($A^2\Sigma^+$) puede emitir desde $v' = 0$ ó 1 a distintos niveles vibracionales del nivel electrónico fundamental $X^2\Pi(v'')$, siendo la transición más intensa la de $\lambda = 308$ nm, ver Figura 2.5.

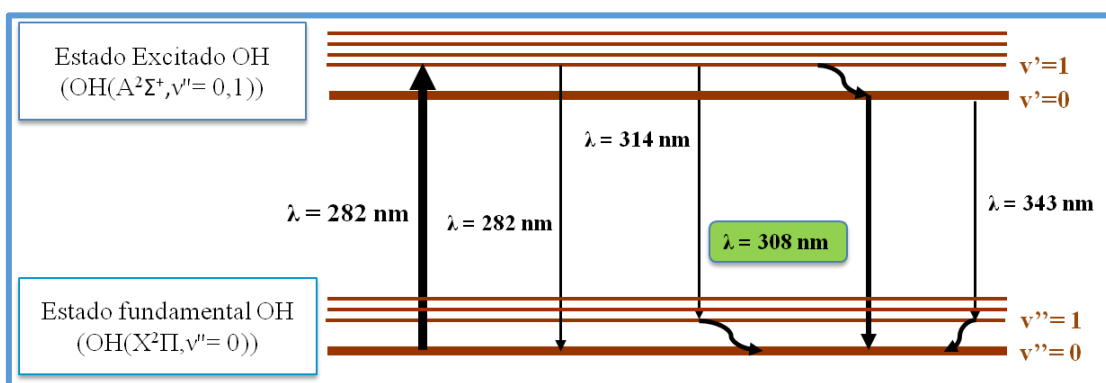
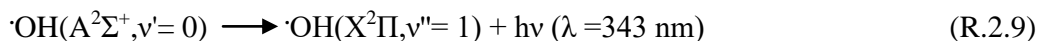
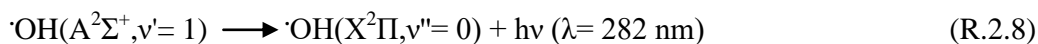
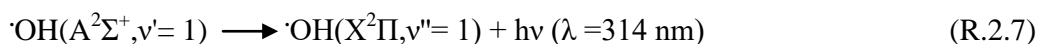
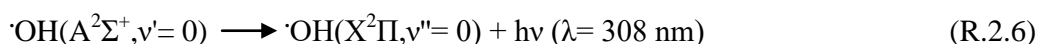


Figura 2.5: Esquema del proceso de absorción y emisión LIF del radical $\cdot\text{OH}$.

La señal de fluorescencia inducida por láser (I_{LIF}), se recoge en la parte inferior de la celda, perpendicularmente a los haces de excitación y de fotólisis. Para minimizar la detección de la luz dispersada procedente de los mismos, se utilizó un filtro óptico antes del

tubo fotomultiplicador, que tiene una transmitancia máxima del 90% a $\lambda \approx 308$ nm, coincidente con la emisión del radical $\cdot\text{OH}$ ($A^2\Sigma^+, v'=0$), (R.2.6).

La señal de fluorescencia llega al fotocátodo del tubo fotomultiplicador que transforma la señal luminosa en señal eléctrica. Esta señal eléctrica, es procesada mediante un osciloscopio, donde finalmente, la señal es digitalizada y almacenada en una PC. La resolución temporal de los experimentos se obtiene generando diferentes tiempos de retraso entre el disparo de ambos láseres con un generador de retraso (Berkeley Nucleonics Corp., mod. 575).

- **Sincronización temporal**

La sincronización de los eventos, a la frecuencia fija de 10 Hz, se llevó a cabo mediante un generador de retraso de cuatro canales (Berkeley Nucleonics Corp., mod. 575), con pulsos TTL de 5 V y retrasos mínimos de 25 ps y variables unos respecto a otros.

La necesidad de encontrar los retrasos óptimos en la secuencia de eventos involucrados en los experimentos, proporciona al equipo generador de pulsos, una importancia singular.

Tal como se mencionó anteriormente, la mezcla gaseosa ingresa a la cámara de reacción de manera continua y en dirección perpendicular al ingreso de los láseres, donde el primer pulso láser en arribar a la zona de reacción, es el de fotólisis y 1 μs después, arriba el del láser de excitación. Para lograr esta sincronización, primero se ordena el disparo de la lámpara del láser de fotólisis, que es emitida desde el canal A (CHA) del generador de retrasos y a los 58 μs , desde el canal C (CHC), se emite la orden para el disparo de la lámpara de excitación. Además, el canal B (CHB) se encuentra sincronizado con el canal A (CHA), y a los 290 μs luego del disparo del canal A (CHA), el generador de retrasos da la orden para disparar el conmutador de factor Q del láser de fotólisis, a través del CHB. Algo similar ocurre entre los canales C y el canal D (CHD), donde el CHD se encuentra sincronizado al canal C, en consecuencia, 233 μs después que es enviada la orden de disparo a través del CHC, se envía la orden por el CHD, para disparar el conmutador de factor Q del láser de Nd:YAG, que bombeaba al láser de colorantes, responsable de la excitación del $\cdot\text{OH}$.

Por último, para enviar la orden de disparo del osciloscopio, se utilizó un fotodiodo, el cual se encontraba a la salida del láser de colorantes. Cuando el fotodiodo recibía luz proveniente de un reflejo del láser, este enviaba una señal eléctrica al osciloscopio para dispararlo.

En la Figura 2.6, se presenta un esquema gráfico que sintetiza la generación de los diferentes pulsos láseres.

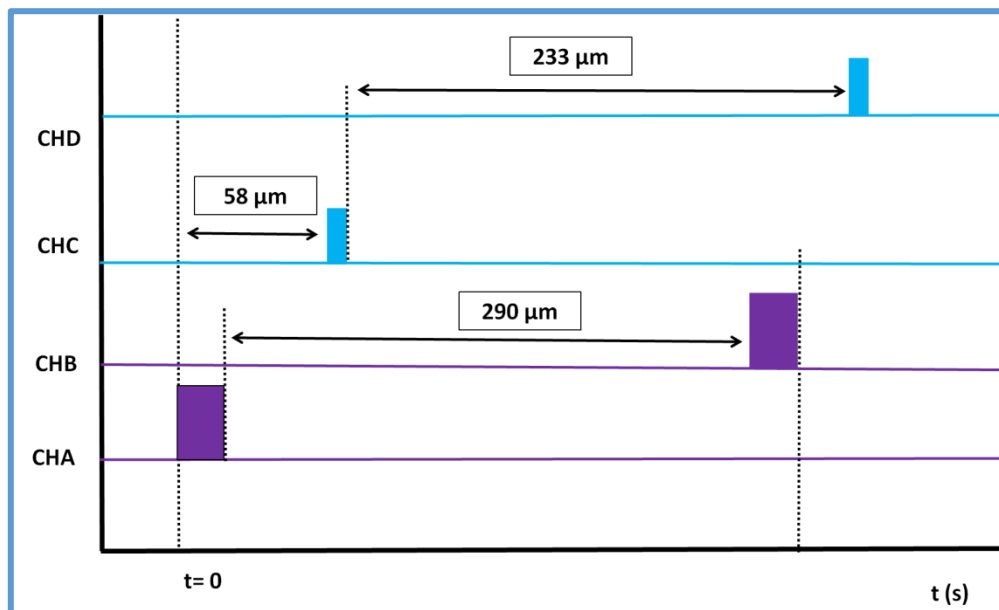


Figura 2.6: Representación esquemática de los pulsos eléctricos que controlan un experimento típico de PLP-LIF.

El tiempo de reacción se determinó a partir del retraso entre el láser de fotólisis (CHA) y el láser de excitación (CHC). Para medir la emisión LIF al inicio de la reacción, o al instante $t = 0$, los dos láseres deben cruzarse en la cámara de reacción. Para ello, el retraso entre los pulsos de los láseres es de $58 \mu\text{s}$. Posteriormente, el pulso del láser de excitación, se barre en el tiempo, permitiendo observar la señal LIF, directamente proporcional al perfil temporal de la concentración del radical $\cdot\text{OH}$. Los estudios cinéticos efectuados con esta técnica, se han realizado en un intervalo de $t = 0\text{-}6 \text{ ms}$.

2.2 Identificación y cuantificación de productos de reacción

2.2.1 Cámaras de simulación atmosféricas

Tal como se mencionó anteriormente, las cámaras de simulación que operan bajo condiciones atmosféricas constituyen una técnica especialmente apropiada para abordar diferentes estudios experimentales sobre reacciones que suceden en fase gaseosa.

Las aplicaciones generales de estos reactores fotoquímicos incluyen:

Capítulo 2

- Reproducción de las transformaciones atmosféricas de los compuestos orgánicos volátiles.
- Determinación de los coeficientes de velocidad y productos de reacción.
- Elucidación de mecanismos de reacción.
- Estudio de material particulado, formación y determinación de sus propiedades.

Las cámaras de simulación varían en el diseño y en sus características técnicas. Las principales variables son la fuente de radiación (externa o interna), la forma y estructura, los sistemas de obtención de aire y las capacidades instrumentales, técnicas analíticas y aplicaciones ambientales. Según la fuente de radiación, las cámaras pueden dividirse en dos categorías: cámaras externas cuya fuente de radiación es la luz solar y cámaras internas irradiadas por luz artificial. La principal ventaja de las cámaras al aire libre, es la disponibilidad de luz natural en todo el intervalo de longitudes de onda de la radiación solar, proporcionando resultados más realistas. Sin embargo, en estos sistemas el espectro solar varía con la nubosidad y el ángulo cenital solar, y por lo tanto, la distribución de la radiación suele ser, a pesar de los avances tecnológicos, difícil de modelar. El empleo de lámparas en cámaras interiores permite fijar las condiciones de radiación, poder operar independientemente de las condiciones ambientales y realizar un control más preciso de la temperatura y la humedad.

Según el tamaño, existen foto-reactores de unos pocos litros hasta de cientos de m³. Ejemplos de los de volumen pequeño son los que fueron utilizados en esta tesis en las técnicas relativas, descritos en el apartado 2.1.1.1.a. Los reactores de gran volumen son instalaciones muy equipadas con una alta relación volumen/superficie, reduciendo así los efectos de interacción de los compuestos con las paredes del reactor.

Respecto a los sistemas de obtención de aire, existe la posibilidad de uso de mezclas nitrógeno/oxígeno o sistemas de filtración y purificación del aire externo. El gran inconveniente del primer caso es su elevado costo. Las capacidades instrumentales y técnicas analíticas integradas en los simuladores dependen, principalmente, del enfoque de las investigaciones y las líneas de trabajo. Existen cámaras de simulación centradas principalmente en el estudio del material particulado, con instrumentación enfocada en la determinación, tanto de la composición como de las propiedades físicas del material particulado. Otras cámaras se centran en la determinación de parámetros cinéticos, principalmente de especies gaseosas, con lo que la instrumentación básica son sistemas ópticos (Peirone, 2015).

A continuación se detalla el sistema experimental de la cámara de simulación utilizada para la cuantificación e identificación de los productos de reacción de las reacciones de los hidroxi éteres y la metoxiacetona con el radical $\cdot\text{OH}$ y átomos de $\text{Cl}\cdot$. El montaje, puesta a punto y validación de esta técnica fueron realizados durante el postdoctorado del Dr. Pablo Cometto y la tesis doctoral de la Lic. Silvina Peirone, en nuestros laboratorios (Peirone *et al.*, 2014; Peirone, 2015).

2.2.1.a Sistema experimental

El sistema experimental, es muy similar al utilizado en las determinaciones relativas, a excepción del volumen de los reactores. Este consta de cuatro partes: sistema de manipulación de gases, la cámara de simulación de condiciones atmosféricas (reactor), el sistema de generación del agente oxidante y el sistema de muestreo y detección por cromatografía gaseosa (GC-FID/MS). En la Figura 2.7 se muestra un diagrama esquemático del sistema experimental. La línea de vacío, es la misma que se utilizó en las determinaciones relativas, y está descrita en el apartado 2.1.1.1.a.

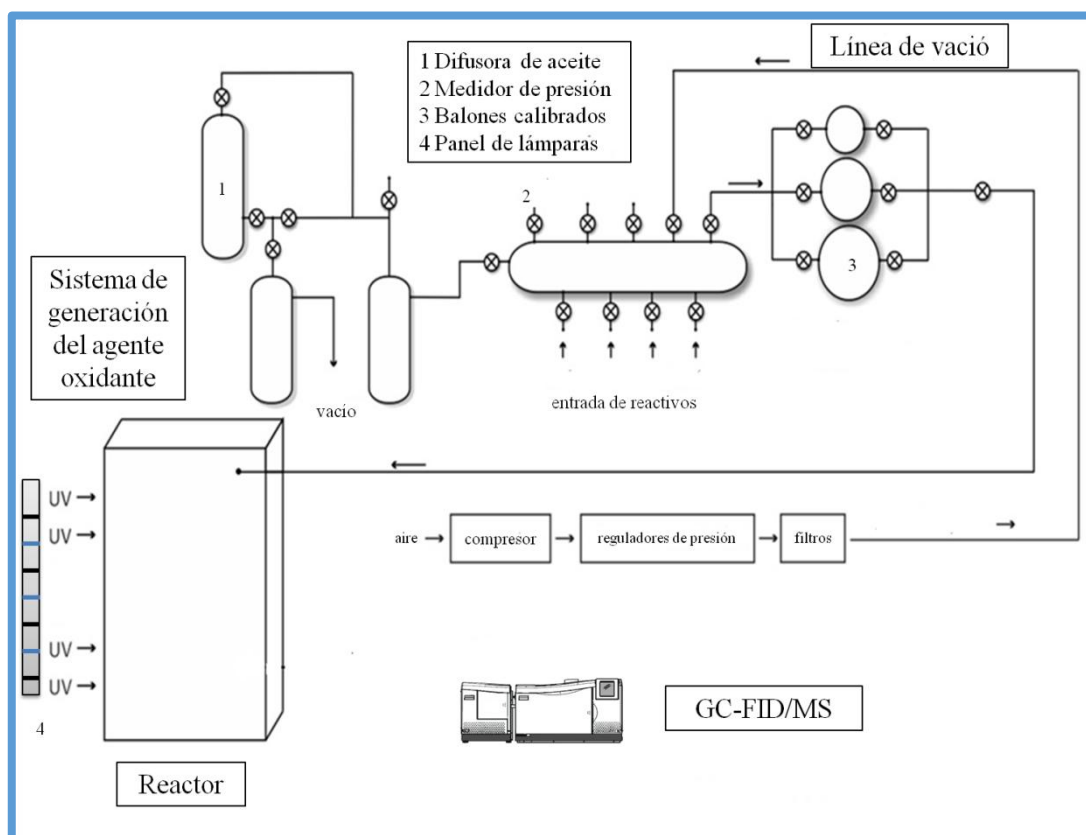


Figura 2.7: Esquema de los componentes del sistema experimental: línea de vacío, cámara de simulación de condiciones atmosféricas, sistema de generación del agente oxidante y el sistema de detección (GC-FID/MS).

- **Cámara de simulación de condiciones atmosféricas**

La cámara de simulación de condiciones atmosféricas consiste en una cubierta de Teflón de 4489 L de volumen (1,34 m x 1,34 m de base y 2,5 m de altura), la cual se encuentra sujeta por una estructura de aluminio (ver Figura 2.7).

La cámara está rodeada por doce lámparas negras (Philips, 36W) que emiten radiación de $\lambda_{\text{máx}} = 365\text{nm}$ y doce lámparas germicidas (Philips, 36W) cuya $\lambda_{\text{máx}}$ es de 254nm. La intensidad de la radiación es controlada por la cantidad de lámparas encendidas. Con el objetivo de maximizar la intensidad de la radiación que incide en el reactor, se dispuso una cubierta reflectante de aluminio que recubre la pared interna de los paneles que soportan dichas lámparas.

La cámara se llena con aire ultra puro, obtenido a partir de un compresor de aire convencional, el cual cuenta con la siguiente secuencia de filtros FESTO: purga de agua, un filtro coalescente, cuatro filtros ciclónicos de material particulado (40 μm , 5 μm , 1 μm , 0,01 μm) y un filtro para COVs.

La presión en el interior de la cámara se mide con un manómetro de capacitancia MKS Baratron (0-1000 Torr). Durante los experimentos la temperatura y humedad relativa se miden en el interior del reactor mediante un transmisor electrónico de temperatura y humedad E+E serie EE31. Los valores registrados de humedad relativa se encontraron por debajo del 5%. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente (298 ± 2 K) y presión atmosférica (750 ± 20 Torr). La ausencia de COVs fue confirmada mediante cromatografía gaseosa, por lo tanto, la calidad del aire obtenido aseguró condiciones experimentales adecuadas.

Después de cada experimento la cámara se limpió mediante un flujo continuo de aire ultra puro, hasta que se consiguió las condiciones de humedad adecuadas y se corroboró la ausencia de COVs.

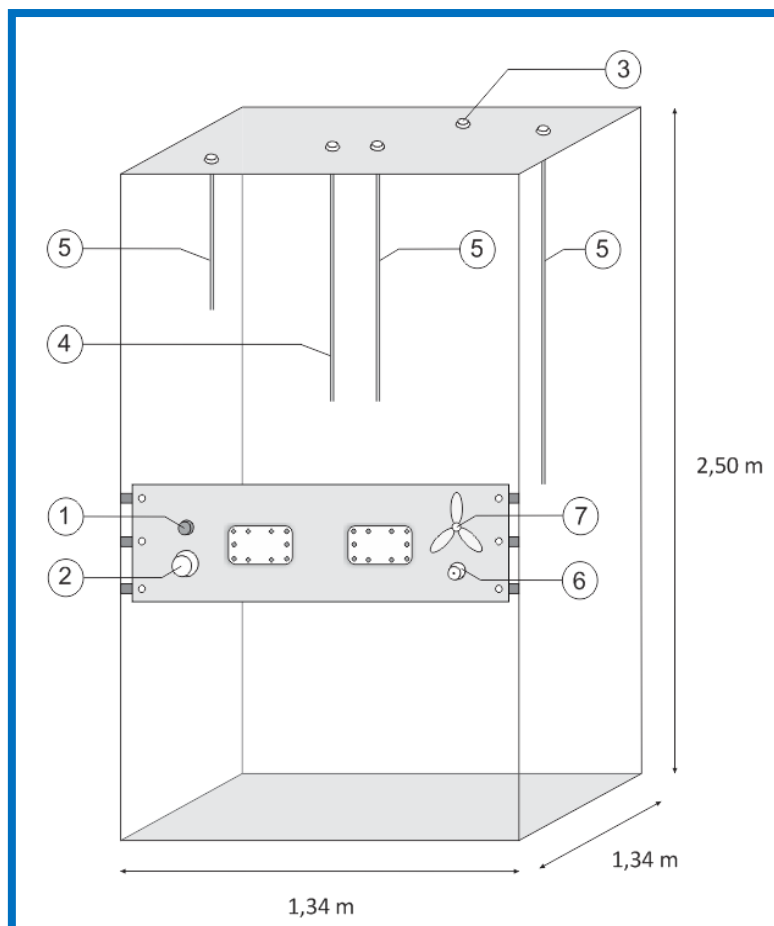


Figura 2.8: Esquema de la cámara de simulación de condiciones atmosféricas. (1) Transmisor electrónico de temperatura y humedad. (2) Salida de aire contaminado durante el proceso de limpieza. (3) Entrada de aire ultra puro durante el proceso de limpieza. (4) Tubo de acero inoxidable para entrada de reactantes desde la línea de vacío (5) Tubos de acero inoxidable para toma de muestra gaseosa desde el interior del reactor. (6) Puerto de teflón para toma de muestra por jeringa o introducción de reactantes en fase líquida. (7) Ventilador de Teflón.

Existen distintas formas de manejar e introducir los reactivos. Los reactantes en fase gaseosa son arrastrados por una corriente de aire ultra puro, a través de un tubo de Teflón, desde la línea de vacío, atravesando un tubo de acero de 1,2 m de longitud. El cálculo de las concentraciones de los reactantes en el interior de la cámara se realiza empleando la ecuación de estado de los gases ideales, para la cual se debe tener en cuenta el volumen del reactor, el volumen del balón utilizado para la carga de dicho reactante y la presión

introducida del mismo, además de las condiciones de presión y temperatura del mismo (ver Anexo I).

Por otro lado, para el ingreso de los reactantes líquidos, el reactor cuenta con un puerto de Teflón (ver Figura 2.8) al que puede incorporarse una llave de alto vacío de paso recto (~5mL), modificada para colocarle un “septum” de silicona/Teflón, ver Figura 2.9. A través de la misma se inyectan los reactivos al interior del reactor en fase líquida, directamente en una corriente de aire ultra puro, a gran velocidad.

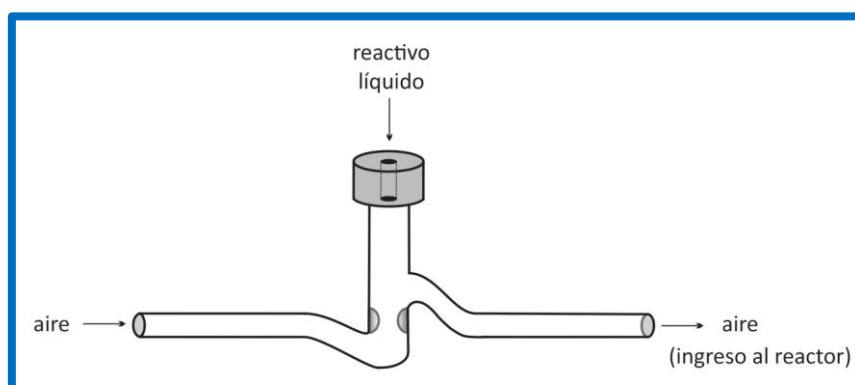
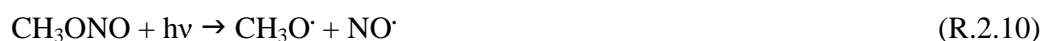


Figura 2.9: Esquema de la llave de alto vacío de paso recto modificada, por la cual a través de una corriente de aire ultra puro se ingresan los reactivos líquidos al interior de la cámara de reacción.

- **Sistemas de Iniciación de la Reacción**

La generación del radical $\text{OH}\cdot$, necesario para iniciar la oxidación de los COVs, se llevó a cabo mediante la fotólisis de nitrito de etilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$) ó del nitrito de metilo (CH_3ONO) en presencia del oxígeno del aire, utilizando lámparas de longitud de onda larga ($\lambda > 360 \text{ nm}$). Ambos precursores fueron sintetizados en nuestro laboratorio a partir de nitrito de sodio, alcohol etílico ó metílico (dependiendo del precursor) y ácido sulfúrico (ver Anexo II), siguiendo la técnica descrita en bibliografía (Atkinson *et al.*, 1981; Taylor *et al.*, 1980). La secuencia de las reacciones para el nitrito de metilo es:



Para el nitrito de etilo corresponde la misma secuencia de reacciones. Es importante destacar, que todas las mezclas de reacción que fueron preparadas con nitrito de etilo o nitrito de metilo, se hicieron en presencia de NO^{\cdot} , para evitar la formación de O_3 y NO_3^{\cdot} .

Los átomos de Cl^{\cdot} se generan a partir de la fotólisis de Cl_2 , con lámparas de longitud de onda larga ($\lambda > 360$ nm). Las diferentes mezclas de reacción con Cl_2 , fueron preparadas en presencia o ausencia de NO^{\cdot} .

- **Sistema de muestreo**

El seguimiento de la cinética de reacción, en esta técnica, se hace de manera discontinua. La elección de procedimiento de muestreo se hace en función de las características fisicoquímicas de las muestras a analizar. El puerto de Teflón que se encuentra acoplado a la cámara (ver figura 2.8), puede utilizarse, alternativamente, para el muestro a través de la técnica escogida para este fin, en este sistema experimental: micro-extracción en fase sólida, SPME (*Solid-Phase MicroExtraction*).

La SPME tuvo su origen a principio de los años 90 (Arthur y Pawliszyn, 1990). Ésta es una técnica de muestreo y pre-concentración de los analitos en un solo paso que permite la transferencia directa de los mismos a un cromatógrafo para su separación y cuantificación.

La SPME se basa en la extracción de analitos, desde la matriz de la muestra, mediante una fibra de sílice fundida, recubierta de un soporte líquido (polímero), sólido (sorbente) o una combinación de ambos, seguido de la desorción de los analitos mediante un aumento de la temperatura (por ejemplo, en el inyector de un cromatógrafo de gases) o por medio de un solvente orgánico (en un cromatógrafo de líquidos). La fibra remueve los analitos desde la muestra por absorción, en el caso de un recubrimiento líquido, o adsorción en el caso de un recubrimiento sólido.

El pequeño tamaño de la fibra y su geometría cilíndrica, permite incorporarla a una jeringa. De esta forma, se facilita su manipulación y, al mismo tiempo, se protege la fibra cuando no se utiliza. En la Figura 2.10 se muestra un esquema del dispositivo comercial de SPME.

A diferencia de las técnicas tradicionales de muestreo, que intentan remover completamente los analitos de interés desde la matriz, en la SPME la cantidad de analito

removido por la fibra, es proporcional a la concentración inicial del compuesto en la muestra (Supelco, nota de aplicación N° 929).

Esta técnica presenta una serie de ventajas frente a otras técnicas de preconcentración, como la extracción líquido-líquido y la extracción en fase sólida. SPME es muy simple, de bajo costo, puede ser automatizada, requiere pequeños volúmenes de muestra y generalmente no precisa de uso de disolventes orgánicos para llevar a cabo la preconcentración. Otra ventaja que presenta es la posibilidad de utilizarse con todos los tipos de muestras, ya sean gaseosas, líquidas o sólidas (Pawliszyn, 1997; Alpendurada, 2000).

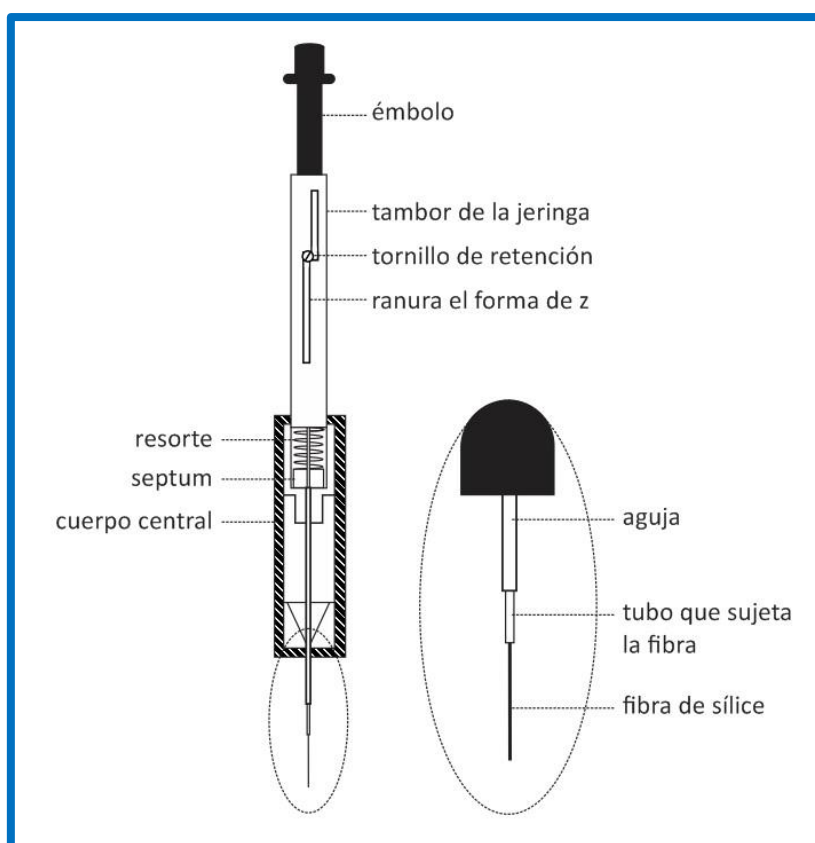


Figura 2.10: Esquema del dispositivo comercial de SPME.

La elección de la fibra es muy importante, éstas pueden clasificarse de acuerdo a su polaridad o al tipo de mecanismo de extracción (absorción o adsorción). En el anexo (III), se muestran las características más importantes de las fibras comercializadas por Supelco.

Sin necesidad de entrar en detalle respecto de las particularidades de cada fibra, se puede mencionar que las que combinan más de un polímero, se caracterizan por poseer partículas sólidas porosas de DVB o CAR, suspendidas en fases parcialmente entrelazadas de polímeros líquidos tipo PDMS o CW.

Por ejemplo, las de PDMS/DVB y CAR/PDMS, son más adecuadas para la determinación de analitos volátiles polares ya que la principal interacción entre la fibra y los analitos se produce por adsorción, puesto que se trata de polímeros sólidos (Pawliszyn, 1997; Gorecki *et al.*, 1999). El recubrimiento PDMS/DVB puede extraer grandes cantidades de COVs, particularmente cuando se utilizan tiempos de muestreo cortos y se trabaja en condiciones de no equilibrio. En caso contrario, los analitos pueden competir por los poros, dificultando la cuantificación de los mismos (Gómez Álvarez, 2008).

En la Figura 2.11, se muestran las estructuras químicas de estos recubrimientos, ya que son los que se han empleados en este trabajo de tesis:

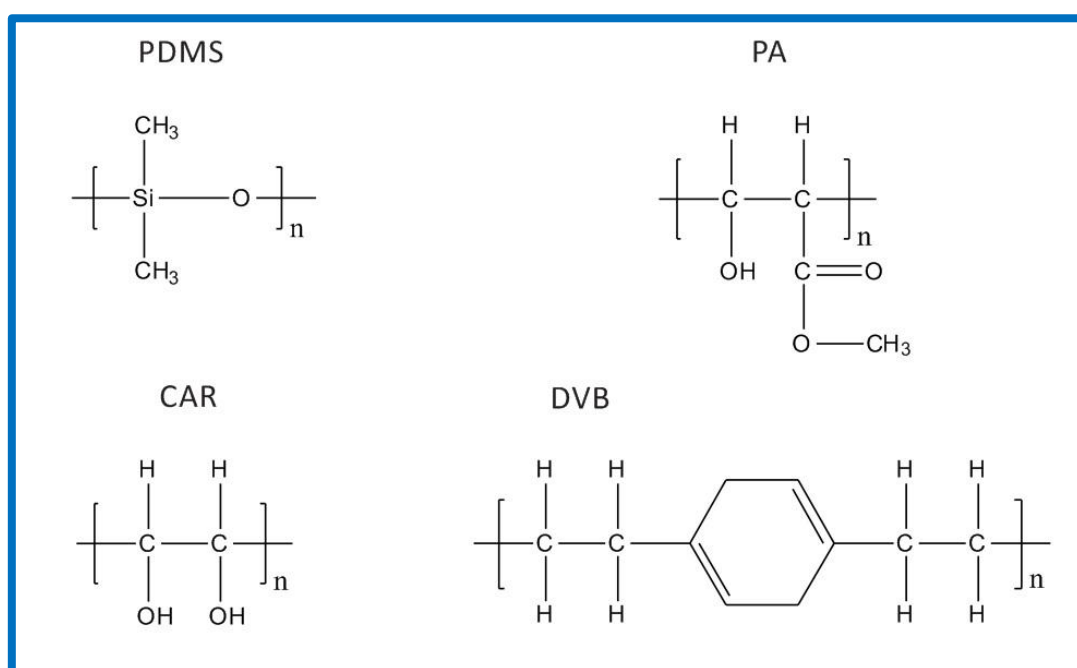


Figura 2.11: Estructuras químicas de los recubrimientos comerciales para las fibras de SPME.

Una característica que hace de la técnica SPME más completa, es que puede combinarse con la derivatización de analitos de diferentes maneras.

Por un lado, en la derivatización directa en la muestra, el reactivo derivatizante es añadido primero al vial que contiene la muestra, de manera que se produce la derivatización de los analitos. A continuación los compuestos derivatizados son extraídos por la fibra y desorbidos en el instrumento analítico.

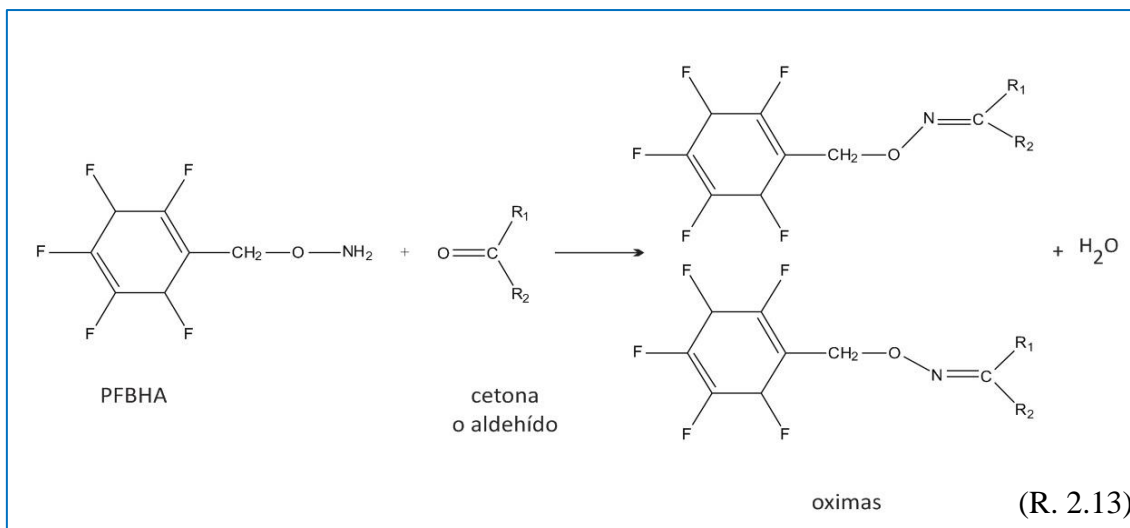
Por otro lado, la extracción de los analitos de la muestra puede realizarse mediante SPME y posteriormente llevar a cabo su derivatización, introduciendo la fibra en el vial que

contiene al reactivo derivatizante. De este modo, la derivatización se lleva a cabo en la fibra y se denomina derivatización tras la extracción.

La derivatización en el inyector de un GC es también una alternativa, en el caso que la reacción de derivatización se deba realizar a elevadas temperaturas. En este caso, los analitos y el reactivo derivatizante son extraídos simultáneamente, o en dos etapas distintas. Posteriormente, la fibra es introducida en el inyector del GC donde se produce la reacción de derivatización, al mismo tiempo que se produce la desorción de los analitos derivatizados (Pawliszyn, 1997). La combinación más interesante de la SPME con la derivatización, y la utilizada en esta tesis, es la extracción y derivatización simultánea de los analitos. En este caso, la eficiencia de la extracción es mayor que en los casos anteriores. La fibra es introducida en el vial que contiene el reactivo derivatizante, a una concentración muy elevada, de manera que la misma quede dopada con dicho compuesto. A continuación, se introduce la fibra en la muestra donde están los analitos y se produce la extracción y al mismo tiempo su derivatización. En este caso no se llega a una situación de equilibrio, ya que los analitos son derivatizados a medida que son extraídos por la fibra.

A pesar de los buenos resultados obtenidos al combinar la SPME con la derivatización, la introducción de esta última etapa en el método analítico se evita, siempre que sea posible, por los problemas de reproducibilidad que pueden surgir, en algunos casos, debidos a la propia extracción de derivatización.

El compuesto derivatizante utilizado en este trabajo fue el *o*-2,3,4,5,6-(pentafluorobencil)-hidroxilamina (PFBHA), que ha sido ampliamente utilizado como agente derivatizante para la detección de compuestos carbonílicos (Wang *et al.*, 2005; Sai Hang y Zhen Yu, 2002; Kozie *et al.*, 2001; Martos y Pawliszyn, 1998). La reacción que tiene lugar entre el compuesto carbonílico y el PFBHA es la siguiente:



Los grupos carbonílicos presentes en la mezcla gaseosa son cuantificados a través de la formación de las correspondientes oximas, por reacción con el agente derivatizante PFBHA, adherido a la fibra. La reacción tiene lugar en la superficie de la fibra. Como se observa en la reacción (R.2.13), cuando el agente derivatizante reacciona con el compuesto carbonílico, la presencia de diferentes grupos (R1 y R2) alrededor del doble enlace C=O, genera diferentes isómeros E/Z. Este hecho, aplicando las condiciones cromatográficas apropiadas, puede resultar en dos picos bien resueltos en el cromatograma.

- **Sistema de detección**

Se emplean múltiples técnicas en los estudios atmosféricos para la identificación y cuantificación de los productos de una reacción. En este trabajo de tesis se ha utilizado un cromatógrafo de gases Clarus 500 Perkin Elmer (GC) con un detector por ionización de llama (FID), acoplado a un espectrómetro de masas Clarus 560 S Perkin Elmer (MS).

En este trabajo, el GC, operó con He de alta pureza como gas portador. Se utilizó una columna capilar Elite 5 MS (30 m x 0,25 mm DI x 0,25 μm), que soporta una temperatura máxima de operación de 350 °C.

El análisis de los resultados se llevó a cabo a través del *software* TurboMass™ GC/MS versión 5.4.2, junto con la biblioteca de la NIST, los cuales son proporcionados por el fabricante del equipo.

2.3 Bibliografía

- Aranguren Abrate J. P. (2016). “*Estudios cinéticos y mecanísticos de las reacciones de los principales foto-oxidantes troposféricos con Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs). Implicancias Atmosféricas.*” Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.
- Atkinson R., William C., Winer A., Pitts J. Jr. (1981). “*An Experimental Protocol for the determination of OH Radical Rate Constants with Organics Using Methyl Nitrite Photolysis as an OH Radical Source*”. Anal. Chem., 31, 1090.
- Arthur, C. L.; Pawliszyn, J. (1990). *Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers*. Anal. Chem., 62, 19, 2145.
- Alpendurada, M. (2000). *Solid-phase microextraction: a promising techniques for sample preparation in environmental analysis*. J. Chromatogr. A, 889, 3.
- Cometto, P. M. (2007). *Estudio cinético de reacciones de átomos y radicales pequeños con compuestos de interés en la química de la atmósfera, utilizando técnicas estáticas, de flujo y láser fotólisis*. Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.
- Dalmasso, P. R. (2009). *Cinética y mecanismos de las reacciones de degradación oxidativa que ocurre en la troposfera*. Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.
- Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower atmosphere*. Ed Academic Press, Nueva York, Estados Unidos.
- Gorecki, T.; Xu, X.; Pawliszyn, J. (1999). *Theory of analyte extraction by selected porous polymer SPME fibers*. Analyst., 124, 643.
- Gómez Álvarez, E. (2008). *Desarrollo e implementación de una metodología basada en SPME para el muestreo y cuantificación de intermedios de reacción generados en el curso de reacciones en fase gaseosa en los reactores fotoquímicos EUPHORE. Aplicación al muestreo de carbonilos en las reacciones de fotooxidación de aromático*. Tesis doctoral, Universidad de Córdoba, Córdoba, España.

- Koziel, J.; Noah, J.; Pawliszyn, J. (2001). *Field Sampling and Determination of Formaldehyde in Indoor Air with Solid-Phase Microextracción and On-Fiber Derivatization*. Environ. Sci. Technol., 35, 1481.
- Martos, P.; Pawliszyn, J. (1998). *Sampling and Determination of Formaldehyde Using Solid-Phase Microextraction with On-Fiber Derivatization*. Anal. Chem., 70, 2311.
- Peirone, S. A.; Cometto, P. M.; Lane, S. I. (2014). *·OH-Initiated photooxidations of 1-pentene and 2-methyl-propen-1-ol: Mechanism and yields of the primary carbonyl products*. Chem. Phys. Chem., 15, 3848.
- Peirone, S. A. (2015). *Cinética y mecanismos de reacciones de oxidantes troposféricos, con compuestos orgánicos volátiles, utilizando métodos teóricos y experimentales*. Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.
- Pawliszyn, J. (1997). *Solid-phase microextraction, theory and practice*. Ed. Wiley-VCH, New York, Estados Unidos.
- Sai Hang, H. S.; Zhen, Y. J. (2002). *Feasibility of Collection and Analysis of Airborne Carbonyls by On-Sorbent Derivatization and Thermal Desorption*. Anal. Chem., 74, 1232.
- Taylor, W. D.; Allston, T. D.; Moscato, M. J.; Fazekas, G. B.; Kozlowski, R.; Takacs, G. A. (1980). *Atmospheric photodissociation lifetimes for nitromethane, methyl nitrite, and methyl nitrate*. Int. J. Chem. Kinet., 12, (4), 231.
- Wang, Q.; O' Reilly, J.; Pawliszyn, J. (2005). *Determination of low-molecular mass aldehydes by automated headspace solid-phase microextraction with in-fibre derivatisation*. J. Chromatogr. A, 1071, 147.

Capítulo 3

*Estudio Experimental de la Oxidación Iniciada por
el Radical $\cdot\text{OH}$ y Átomos de $\text{Cl}\cdot$ de Una Serie de
Hidroxi Éteres y la Metoxiacetona, Bajo Condiciones
Atmosféricas Simuladas*

En la introducción de esta tesis se hizo mención a las evidencias experimentales de la presencia de compuestos orgánicos volátiles oxigenados (COVOs) en la atmósfera (Singh *et al.*, 2001; Lewis *et al.*, 2000), y que las mediciones de campo indican que éstos constituyen un importante componente traza de los que se encuentran en la troposfera. Éstos COVOs son fuertemente involucrados en muchos procesos atmosféricos y juegan un papel central en los procesos químicos que determinan la capacidad oxidante de la troposfera a nivel regional y global (Kanakidou *et al.*, 2005).

La principal vía de degradación troposférica de los COVOs, en general, involucra reacciones químicas, en fase gaseosa, con los principales fotooxidantes troposféricos ($\cdot\text{OH}$, $\text{NO}_3\cdot$, $\text{Cl}\cdot$ y O_3). Las reacciones de oxidación iniciadas por el radical $\cdot\text{OH}$, son importantes durante el día, mientras que la oxidación iniciada por el radical $\text{NO}_3\cdot$, puede ser importante a la noche, dependiendo principalmente de la reactividad de los COVOs hacia los radicales $\text{NO}_3\cdot$ y de las condiciones locales. Los radicales $\cdot\text{OH}$, se forman a partir de la fotólisis de moléculas de O_3 , y por ende su concentración es significativa durante el día, pero muy baja durante la noche. En contraste, los radicales $\text{NO}_3\cdot$ son fotolizados rápidamente, por lo cual su concentración durante el día es muy baja, pero puede ser significativa durante la noche. Los átomos de $\text{Cl}(\text{}^2\text{P})$ podrían jugar un rol importante en la química de la atmósfera, dada su alta reactividad con los COVOs en comparación con los otros fotooxidantes troposféricos. Sin embargo, la baja concentración promedio de átomos de $\text{Cl}\cdot$ en la troposfera ($\approx 1 \times 10^3$ átomos cm^{-3} en el hemisferio norte y $\approx 2 \times 10^3$ átomos cm^{-3} en el hemisferio sur), estimada por Rudolph *et al.* (1996), indica que a pesar de su alta reactividad, los átomos de $\text{Cl}\cdot$, no representan a escala global una vía de remoción alternativa de COVOs presentes en la atmósfera.

No obstante, en los últimos años la degradación oxidativa de COVOs iniciada por reacciones de átomos de $\text{Cl}\cdot$ ha despertado gran interés en áreas geográficas donde se han observado elevadas concentraciones de los precursores de dicho agente. Así, utilizando modelos fotoquímicos, Spicer *et al.* (1998) estimaron que la especie atómica

producida por la fotólisis de precursores de átomos de cloro alcanza concentraciones tan altas como 1×10^5 átomos cm^{-3} en las primeras horas de la mañana, en la capa límite atmosférica marina de regiones costeras. Tales precursores son el producto de oxidaciones heterogéneas de aerosoles de sal marina con óxidos de nitrógeno (Finlayson-Pitts., 2002). En particular, recientes estudios de mediciones de campo, se centraron en la cuantificación de ClNO_2 , un importante precursor de átomos de Cl. Estos estudios, informaron concentraciones considerablemente superiores a las concentraciones esperadas para el precursor ClNO_2 , con picos de hasta 800 ppt, en diferentes sitios costeros y continentales de Europa y América del Norte. (Riedel *et al.*, 2013; Mielke *et al.*, 2013; Thornton *et al.*, 2010; Phillips *et al.*, 2012). A su vez, Mielke *et al.*, (2011), señalaron que la formación de ClNO_2 no está limitada solamente a las regiones costeras, sino que también, es generado en grandes áreas urbanas donde la combustión industrial y vehicular es importante.

Se sabe, que el ClNO_2 es relativamente no reactivo durante la noche, permitiendo que las concentraciones se acumulen en gran cantidad en ausencia de luz y así, ser una importante fuente de átomos de Cl al amanecer. Phillips *et al.* (2012) determinaron, que cuando una cantidad significativa de ClNO_2 se forma durante la noche, la tasa de producción de átomos de Cl será mayor que la tasa de producción de radicales $\cdot\text{OH}$, generados por la fotólisis de O_3 durante las primeras horas después del amanecer. Esto último, ilustra el significativo papel que tiene la producción y destrucción del ClNO_2 sobre la oxidación química troposférica después del amanecer, especialmente cuando las concentraciones de los otros oxidantes ($\cdot\text{OH}$, NO_3 y O_3), tienden a ser relativamente muy bajas. Además, en base a sus recientes mediciones, Bannan *et al.* (2015), concluyeron que la oxidación inducida por átomos de cloro puede tener una influencia global más significativa que la considerada actualmente, aumentando la producción de O_3 troposférico a un nivel más alto de los esperados.

Las reacciones químicas de los COVOs con los fotooxidantes troposféricos conduce a la producción de una amplia gama de contaminantes secundarios, tales como el O_3 , COVs altamente oxidados, PANs, y aerosoles orgánicos secundarios (AOS). La comprensión de la contribución de diversos COVOs a la formación de O_3 troposférico es de particular interés, dado los efectos adversos que este produce sobre la salud humana y los ecosistemas en general. De hecho, las estrategias de control de las

emisiones de los COVOs en el ambiente se basa principalmente, en su contribución individual a la formación de ozono fotoquímico, entre otros.

Además, un interés particular recae sobre los COVOs multifuncionales de baja volatilidad, por el potencial que tienen de formar aerosoles orgánicos secundarios y por la posibilidad de condensar sobre las partículas atmosféricas existentes, aumentando el contenido de la fracción orgánica en los AOS. Dentro de los COVOs multifuncionales, se encuentran los hidroxí éteres y los ceto éteres, que son producidos en grandes cantidad como solventes para pinturas y tinturas, aditivos para combustibles, y como materias primas para la producción de detergentes industriales. (Mellouki *et al.* 2015; Aschmann *et al.* 2011).

Idealmente, una comprensión completa del comportamiento atmosférico de un COV es altamente deseable antes de su uso industrial, especialmente en el caso de los productos químicos que se sintetizan en gran cantidad como solventes oxigenados. Esto implica poder disponer de datos reproducibles de los parámetros cinéticos y productos de reacción, en lo posible, obtenidos a partir de distintas técnicas experimentales, ya que de esta manera los datos informados serán más confiables.

En este contexto, el propósito de la primera parte de éste trabajo doctoral, fue realizar el estudio cinético de una serie de hidroxí éteres: 1-etoxi-2-etanol “2EE”, 3-metoxi-1-propanol “3M1P”, 3-metoxi-1-butanol “3M1B”, 1-metoxi-2-butanol “1M2B”, 1-metoxi-2-propanol “1M2P” y un ceto éter: metoxiacetona “MA”. El trabajo implicó la obtención de los coeficientes de velocidad de las reacciones de estos compuestos con el radical $\cdot\text{OH}$ y átomos de Cl, a presión atmosférica y temperatura ambiente, y la identificación y cuantificación de los productos de las reacciones del 1M2P y la MA, como así también, un análisis de las implicancias atmosféricas. Los resultados cinéticos obtenidos serán presentados y discutidos comparando la influencia de los grupos funcionales éter (-O-), carbonilo ($>\text{C}=\text{O}$) e hidroxilo (-OH) sobre la reactividad de los éteres estudiados con respecto a compuestos de estructura similar. También se discutirán los valores calculados mediante el método semiempírico de SAR (Structure-Activity Relationship) y los valores informados en bibliografía, como así también, la presentación de una correlación entre los coeficientes de velocidad determinados en este trabajo.

3.1 Determinación de los Coeficientes de Velocidad

3.1.1 Análisis cinético

Estos experimentos fueron realizados con la técnica relativa descrita en el Capítulo 2, apartado 2.1.1.

El principio de este método relativo consiste en medir la velocidad de decaimiento de la concentración de un COV debido a su reacción de oxidación, iniciada por el agente oxidante (A.O), en relación a la velocidad de disminución de la concentración de un compuesto de referencias (Ref), por su reacción con el mismo agente oxidante, cuyo coeficiente de velocidad es ampliamente conocido:



Considerando condiciones de estado estacionario para el A.O (radical $\cdot\text{OH}$ o átomo de $\text{Cl}\cdot$), y suponiendo que el cambio en la concentración del COV y del compuesto de referencia, durante el experimento, se debe sólo a las reacciones directas con el agente oxidante, se obtiene, para las velocidades de las reacciones (R.3.1) y (R.3.2), las siguientes expresiones:

$$-\frac{d[\text{COV}]}{dt} = k_{\text{COV}} [\text{COV}][\text{A.O}] \quad \text{ó} \quad -\frac{d \ln[\text{COV}]}{dt} = k_{\text{COV}}[\text{A.O}] \quad (\text{E.3.1})$$

$$-\frac{d[\text{Ref}]}{dt} = k_{\text{Ref}} [\text{Ref}][\text{A.O}] \quad \text{ó} \quad -\frac{d \ln[\text{Ref}]}{dt} = k_{\text{Ref}} [\text{A.O}] \quad (\text{E.3.2})$$

Integrando estas dos ecuaciones entre en $t=0$ y un tiempo t , se obtienen las siguientes expresiones:

$$\ln [\text{COV}]_t = -k_{\text{COV}} \int_0^t [\text{A.O}] dt + \ln [\text{COV}]_0 \quad (\text{E.3.3})$$

$$\ln [\text{Ref}]_t = -k_{\text{Ref}} \int_0^t [\text{A.O}] dt + \ln [\text{Ref}]_0 \quad (\text{E.3.4})$$

donde $[COV]_0$, $[COV]_t$, $[Ref]_0$ y $[Ref]_t$, son las concentraciones del COV y del compuesto de referencia a tiempo cero y a tiempo t , respectivamente. Reordenando las expresiones (E.3.3) y (E.3.4), se obtiene:

$$\ln \left\{ \frac{[COV]_0}{[COV]_t} \right\} = k_{COV} \int_0^t [A.O] dt \quad (E.3.5)$$

$$\ln \left\{ \frac{[Ref]_0}{[Ref]_t} \right\} = k_{Ref} \int_0^t [A.O] dt \quad (E.3.6)$$

Dividiendo miembro a miembro las ecuaciones (E.3.5) y (E.3.6), se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln \left\{ \frac{[COV]_0}{[COV]_t} \right\} = \frac{k_{COV}}{k_{Ref}} \ln \left\{ \frac{[Ref]_0}{[Ref]_t} \right\} \quad (E.3.7)$$

Dado que el coeficiente de velocidad k_{Ref} de la reacción (R.3.2) es conocido, el coeficiente de velocidad de la reacción del COV de interés, k_{COV} , puede ser calculado a partir de la pendiente de la recta que se obtiene al representar gráficamente $\ln \left\{ \frac{[COV]_0}{[COV]_t} \right\}$ vs $\ln \left\{ \frac{[Ref]_0}{[Ref]_t} \right\}$. Dicha pendiente se corresponde con la relación de coeficientes de velocidad: $\frac{k_{COV}}{k_{Ref}}$.

3.1.2 Consideraciones experimentales

3.1.2.1 Limpieza del reactor

El proceso de limpieza del reactor consiste en ciclos de llenado y vaciado de la bolsa de Teflón con aire ultra puro o N_2 , realizándose al menos cinco ciclos antes de incorporar los reactantes en ella.

Este procedimiento, se realiza para facilitar la remoción de posibles trazas indeseables y para evitar la posible adsorción de sustancias a las paredes del reactor. De manera complementaria, y en forma periódica, la bolsa se llena con O_2 y N_2 , y se irradia por períodos de 15-50 min, con lámparas germicidas, para formar O_3 . Después de este procedimiento, la bolsa se limpia con aire o N_2 , tal como se describe en el párrafo anterior.

La correcta limpieza de la cámara se corroboró realizando un cromatograma de su contenido, antes de incorporar en ella los reactantes.

3.1.2.2 Cargado de los reactivos

La bolsa de Teflón se llena parcialmente con aire ultra puro, antes de la incorporación de los reactantes (reactantes hace referencia al COV que se está estudiando y al compuesto de referencia usado). A continuación, los reactantes se conectan a la línea de vacío, a través de una entrada de $\frac{1}{4}$ ", desde un dedo de vidrio Pyrex® o cilindro (dependiendo del recipiente que los contiene), donde posteriormente, se procede a llenar el balón apropiado con la mezcla (a menor presión de vapor del compuesto, balón de mayor volumen), hasta una presión determinada, a la cual finalmente, el balón es aislado del resto de la línea de vacío. Luego, la línea de vacío es desgasificada, y en ella se incorpora aire ultra puro, hasta alcanzar una sobrepresión de aproximadamente 850 Torr. En ese momento, se abre y se cierra la llave de entrada del balón de la mezcla, y a continuación se hace lo mismo con la llave de salida, donde posteriormente, se abre la llave de entrada de la bolsa. De esta manera, el reactante contenido en el balón de mezcla es incorporado al interior del reactor, arrastrado por aire ultra puro. El flujo del aire a sobrepresión se mantiene durante ~ 2 minutos, para garantizar que el total del reactante ingrese al reactor. A continuación, se cierra rápidamente la llave de la bolsa, la llave de entrada de aire y por último las llaves de entrada y de salida del balón de mezcla. Seguidamente, se procede a la desgasificación de la línea de vacío. De esta manera, se lleva a cabo la incorporación secuencial de los reactantes al interior de la cámara de simulación. Este mismo procedimiento, se utilizó para incorporar Cl_2 , precursor de átomos de Cl^\cdot , al reactor. El H_2O_2 , que se utiliza como precursor de los radicales $\cdot\text{OH}$, se incorpora mediante una jeringa de precisión Hamilton de 10 μL . Se espera, aproximadamente, una hora en oscuridad para asegurarse que el H_2O_2 se evapore. Cuando el $\cdot\text{OH}$ se consume totalmente, se repite la operación.

Es importante mencionar, que luego de la incorporación de los reactantes, la cámara de simulación es llenada con aire hasta su máximo volumen, permitiendo luego, que los reactantes se mezclen en su interior durante aproximadamente 1 hora, antes de comenzar con los experimentos.

El cálculo de las concentraciones de los reactantes en el interior del reactor se realizó empleando la ecuación de estado de los gases ideales, para lo cual se debe tener

en cuenta el volumen del reactor, el volumen de los balones de mezcla, la presión de reactante introducida y las condiciones de presión y de temperatura de trabajo.

3.1.2.3 Experimentos previos a cada determinación

Previo a la determinación de los coeficientes de velocidad, es necesario comprobar una serie de aspectos que se detallan a continuación:

- Una vez introducidos en el reactor los reactantes utilizados en las determinaciones de los parámetros cinéticos, se realizan corridas cromatográficas a lo largo del tiempo, para corroborar que no ocurra disminución en la concentración de los mismos. Si esto ocurriese, sería indicativo de pérdidas de los reactivos por reacciones heterogéneas, por ejemplo, con las paredes del reactor.
- Bajo las mismas condiciones experimentales, pero en ausencia del precursor del A.O ($\cdot\text{OH}$ o $\text{Cl}\cdot$), los reactantes presentes en el reactor se someten a la acción de luz ultravioleta ($\lambda \approx 254 \text{ nm}$ ó $\lambda \approx 365 \text{ nm}$) durante un tiempo equivalente al empleado en los experimentos. El objetivo es analizar la posible disminución en la concentración de los reactantes por fotólisis
- Es importante comprobar la presencia de “reacciones oscuras” dentro del reactor. Esto es, reacciones entre el precursor y/o alguno de los reactantes. Para ello, se introducen el COV y el compuesto de referencia en el reactor junto con el H_2O_2 ó Cl_2 y se corren sucesivos cromatogramas para corroborar si existe disminución en la concentración de alguno de los reactantes en ausencia de fotólisis.

En todos los experimentos llevados a cabo para determinar los parámetros cinéticos, las reacciones heterogéneas, las reacciones oscuras y la fotólisis de los reactantes, fueron despreciables.

Además de los procesos mencionados anteriormente, es necesario y fundamental, encontrar y optimizar las condiciones cromatográficas. Se debe elegir un método que asegure una buena resolución de los picos cromatográficos. Por otro lado, para realizar un seguimiento cinético-cuantitativo de una reacción mediante GC-FID, es

importante evaluar y comprobar que el intervalo de respuesta de los compuestos en el detector, sea lineal. Para esta tarea se realizaron corridas cromatográficas de concentraciones conocidas de todos los reactantes. A partir de la interpretación de los gráficos obtenidos, se determinó el límite de detección, o mínima cantidad detectable de cada compuesto, y si la respuesta del detector FID era lineal para el intervalo de concentraciones del compuesto utilizadas. Tanto el límite de detección como el intervalo de linealidad pueden extenderse si se modifica el control de atenuación de la señal que llega al sistema de adquisición de datos.

3.1.2.4 Elección del compuesto de referencia

Al momento de elegir un compuesto de referencia, se debe tener en cuenta que el mismo cumpla con los siguientes requisitos:

- Su señal en el cromatograma, no debe superponerse con la de los demás compuestos presentes en el reactor.
- La respuesta del sistema de detección elegido, con respecto a su concentración, debe ser lineal, de amplio intervalo y reproducible.
- El coeficiente de velocidad de la reacción de la especie reactiva con el compuesto de referencia, debe ser ampliamente conocido, ya que de su valor y su incertidumbre depende la magnitud y el error del coeficiente de velocidad a determinar.
- El coeficiente de velocidad del agente oxidante con el compuesto de referencia y con el COV, deben ser del mismo orden de magnitud, aproximadamente así: $2 \geq \frac{k_{COV}}{k_{Ref}} \geq 0,4$.

3.1.2.5 Incertezas asociadas a los coeficientes de velocidad

El error atribuido al valor del coeficiente de velocidad informado para cada compuesto de referencia, se calculó mediante propagación de errores, incluyendo dos veces la desviación estándar ($2\sigma_{n-1}$), derivada del ajuste por cuadrados mínimos de los

gráficos de $\ln \left\{ \frac{[COV]_0}{[COV]_t} \right\}$ vs $\ln \left\{ \frac{[Ref]_0}{[Ref]_t} \right\}$, y el error asociado a los coeficientes de velocidad de la reacción de referencia. El valor de la relación, $\frac{k_{COV}}{k_{Ref}}$, es el promedio de, al menos, dos determinaciones individuales utilizando diferentes concentraciones de los reactantes, y el error asociado al valor final del coeficiente de velocidad, comprende los valores extremos de los coeficientes de velocidad informados para cada compuesto de referencia utilizado. A dichos errores, se le debe adicionar una incerteza del 10 %, debido a potenciales errores sistemáticos en la determinación de los coeficientes de velocidad k_{COV} y k_{Ref} .

3.1.2.6 Parámetros experimentales

Antes de comenzar con el experimento cinético propiamente dicho, es necesario seleccionar cuidadosamente los parámetros experimentales de los equipos para obtener una buena resolución de los picos cromatográficos, y realizar así un seguimiento adecuado de la cinética de reacción.

En la Tabla 3.1, se mencionan las condiciones fijadas en el GC-FID, para la determinación de los coeficientes de velocidad de las reacciones estudiadas.

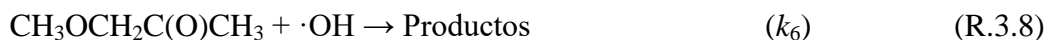
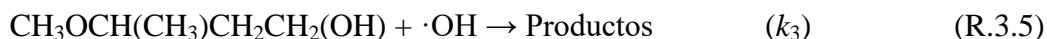
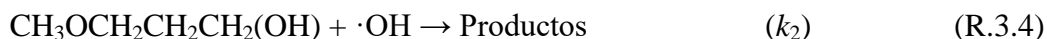
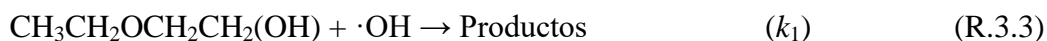
Tabla 3.1: Parámetros experimentales en el sistema de detección (GC-FID).

Parámetros fijados en el GC-FID	
Flujo de He	45 mL/min
Temperatura del inyector	250°C
Temperatura de la columna	30°C (5 min) – 350°C (10 min)
Temperatura del detector	350°C
Split	100:1

3.1.3 Resultados

Se determinaron los coeficientes de velocidad de segundo-orden para las siguientes reacciones:

Capítulo 3



Las reacciones del radical $\cdot\text{OH}$ y átomos de $\text{Cl}\cdot$ con los compuestos de referencias utilizadas en este trabajo, fueron las siguientes:



Los coeficientes de velocidad, en $\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$ de estas reacciones de referencia, son: k_{13} : $(3,19 \pm 0,14) \times 10^{-11}$; k_{14} : $(2,39 \pm 0,16) \times 10^{-11}$; k_{15} : $(4,85 \pm 0,58) \times 10^{-12}$; k_{16} : $(6,76 \pm 1,20) \times 10^{-12}$ de (Atkinson *et al.*, 2004); k_{17} : $(3,26 \pm 0,10) \times 10^{-10}$ (Wallington *et al.*, 1988); k_{18} : $(2,52 \pm 0,12) \times 10^{-10}$ (Aschmann *et al.*, 1995); k_{19} : $(1,11 \pm 0,20) \times 10^{-10}$ (Dalmasso *et al.*, 2005).

En la Figura 3.1, se muestran dos gráficos obtenidos experimentalmente, para la reacción del 1M2B, con el radical $\cdot\text{OH}$ y con átomos de $\text{Cl}\cdot$. Todas las mediciones

individuales realizadas para las demás reacciones estudiadas en este capítulo, tienen la tendencia mostrada, como ejemplo, en la Figura 3.1. La linealidad de los puntos en los gráficos obtenidos, con coeficientes de correlación mayores a 98 %, y sus ordenadas al origen prácticamente nulas, junto al hecho que no se observan diferencias apreciables en los valores de los coeficientes de velocidad, utilizando diferentes compuestos de referencia o con significativa variación de las concentraciones iniciales de los reactantes, sugiere que la interferencia de reacciones secundarias en la determinación de los coeficientes de velocidad es despreciable.

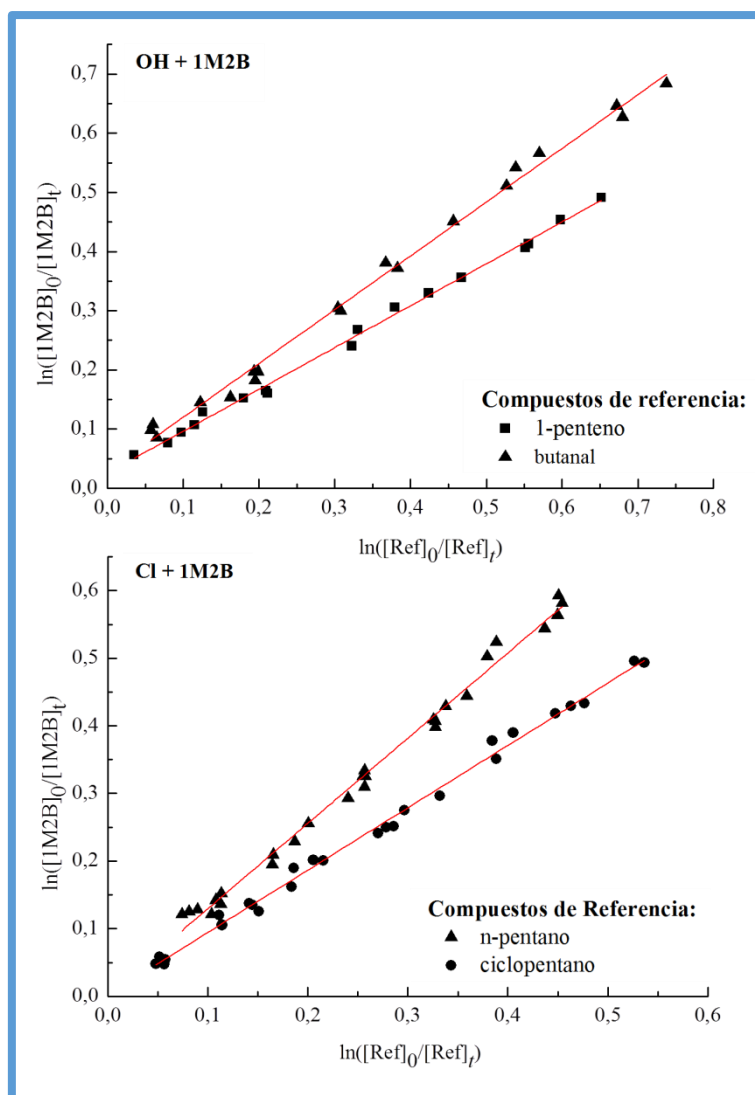


Figura 3.1. Ejemplos de los gráficos de $\ln \left\{ \frac{[1M2B]_0}{[1M2B]_t} \right\}$ vs $\ln \left\{ \frac{[Ref]_0}{[Ref]_t} \right\}$, para el 1-metoxi-2-butanol con el radical $\cdot\text{OH}$ y con átomos de Cl.

Capítulo 3

En las Tablas 3.2 y 3.3, se muestran los valores de k_{COVO} global de las reacciones (R.3.3)-(R.3.14), especificando la concentración de los reactantes utilizados, el número de determinaciones, y el valor de la relación $k_{\text{COVO}}/k_{\text{Ref}}$ para cada uno de los compuestos de referencia. Las $k_{\text{COVO}}/k_{\text{Ref}}$ indicadas en las Tablas 3.2 y 3.3, son el promedio de las determinaciones experimentales individuales, obtenidas de cada compuesto de referencia. Todos los experimentos fueron realizados a (298 ± 2) K de temperatura y presión atmosférica (≈ 750 Torr). La presión final en el reactor se logra con aire ultra puro en todos los experimentos y las concentraciones de H_2O_2 y Cl_2 empleadas en los experimentos, varían entre 160-229 ppm. Se utilizaron entre 3 y 4 lámparas para producir la fotólisis de los precursores, las cuales se mantuvieron encendidas por períodos comprendidos entre 0,10 y 8 minutos.

Tabla 3.2: Concentración inicial de los reactantes, número de determinaciones, relación de los coeficientes de velocidad $k_{\text{COVO}}/k_{\text{Ref}}$, y los valores calculados de los coeficientes de velocidad k_{COVO} ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para las reacciones de los hidroxímeros y la metoxiacetona con el radical $\cdot\text{OH}$, a 298 K y presión atmosférica.

COVO + $\cdot\text{OH}$	[COVO] ₀ (ppm)	Compuesto de Referencia	[Ref] ₀ (ppm)	Número de determinaciones	$k_{\text{COVO}}/k_{\text{Ref}}$	k_{COVO} ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)
CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH 2-etoxi-1-etanol	50-52	1-penteno	50-58	3	$0,50 \pm 0,04$	$(1,7 \pm 0,2) \times 10^{-11}$
	48-55	butanal	50-56	3	$0,79 \pm 0,09$	$(1,9 \pm 0,3) \times 10^{-11}$
	Promedio					$(1,8 \pm 0,4) \times 10^{-11}$
CH ₃ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH 3-metoxi-1-propanol	30-65	1-penteno	40-55	2	$0,72 \pm 0,06$	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^{-11}$
	40-65	butanal	42-52	3	$0,98 \pm 0,04$	$(2,3 \pm 0,3) \times 10^{-11}$
	Promedio					$(2,3 \pm 0,3) \times 10^{-11}$
CH ₃ OCH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH 3-metoxi-1-butanol	39-55	1-penteno	40-58	3	$0,72 \pm 0,01$	$(2,3 \pm 0,5) \times 10^{-11}$
	33-55	butanal	40-62	3	$1,05 \pm 0,02$	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^{-11}$
	Promedio					$(2,4 \pm 0,6) \times 10^{-11}$
CH ₃ OCH ₂ CH(OH)CH ₃ 1-metoxi-2-propanol	40-60	1-penteno	40-44	3	$0,56 \pm 0,08$	$(1,8 \pm 0,2) \times 10^{-11}$
	40-58	butanal	39-58	2	$0,87 \pm 0,04$	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^{-11}$
	Promedio					$(1,9 \pm 0,5) \times 10^{-11}$
CH ₃ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ CH ₃ 1-metoxi-2-butanol	40-49	1-penteno	39-60	2	$0,70 \pm 0,01$	$(2,2 \pm 0,2) \times 10^{-11}$
	40-55	butanal	45-60	3	$0,91 \pm 0,02$	$(2,2 \pm 0,2) \times 10^{-11}$
	Promedio					$(2,2 \pm 0,2) \times 10^{-11}$
CH ₃ OCH ₂ C(O)CH ₃ metoxiacetona	39-52	ciclopentano	45-58	3	$1,31 \pm 0,02$	$(6,4 \pm 0,8) \times 10^{-12}$
	33-55	n-heptano	40-56	2	$0,96 \pm 0,03$	$(6,5 \pm 1,2) \times 10^{-12}$
	Promedio					$(6,4 \pm 1,3) \times 10^{-12}$

Tabla 3.3: Concentración inicial de los reactantes, número de determinaciones, relación de los coeficientes de velocidad $k_{\text{COVO}}/k_{\text{Ref}}$, y los valores calculados de los coeficientes de velocidad k_{COVO} ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para las reacciones de los hidroxí éteres y la metoxiacetona con átomos de Cl^\cdot , a 298 K y presión atmosférica.

COVO + Cl^\cdot	[COVO] ₀ (ppm)	Compuesto de Referencia	[Ref] ₀ (ppm)	Número de determinaciones	$k_{\text{COVO}}/k_{\text{Ref}}$	k_{COVO} ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)
CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH 2-etoxi-1-etanol	50-52	n-pentano	50-58	3	0,98 ± 0,04	(2,5 ± 0,2) × 10 ⁻¹⁰
	48-55	ciclopentano	50-56	3	0,79 ± 0,08	(2,6 ± 0,3) × 10 ⁻¹⁰
					Promedio	(2,5 ± 0,4) × 10⁻¹⁰
CH ₃ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH 3-metoxi-1-propanol	40-60	n-pentano	40-44	3	1,04 ± 0,02	(2,6 ± 0,6) × 10 ⁻¹⁰
	40-58	Ciclopentano	39-58	2	0,82 ± 0,03	(2,7 ± 0,4) × 10 ⁻¹⁰
					Promedio	(2,6 ± 0,6) × 10⁻¹⁰
CH ₃ OCH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH 3-metoxi-1-butanol	39-49	n-pentano	40-61	3	1,16 ± 0,02	(2,9 ± 0,3) × 10 ⁻¹⁰
	39-55	Ciclopentano	40-48	2	0,90 ± 0,01	(2,9 ± 0,2) × 10 ⁻¹⁰
					Promedio	(2,9 ± 0,3) × 10⁻¹⁰
CH ₃ OCH ₂ CH(OH)CH ₃ 1-metoxi-2-propanol	40-60	n-pentano	40-44	3	0,91 ± 0,02	(2,3 ± 0,2) × 10 ⁻¹⁰
	40-58	Ciclopentano	39-58	2	0,72 ± 0,01	(2,3 ± 0,1) × 10 ⁻¹⁰
					Promedio	(2,3 ± 0,2) × 10⁻¹⁰
CH ₃ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ CH ₃ 1-metoxi-2-butanol	39-49	n-pentano	40-61	3	1,26 ± 0,02	(3,1 ± 0,2) × 10 ⁻¹⁰
	39-55	ciclopentano	40-48	2	0,92 ± 0,01	(3,0 ± 0,2) × 10 ⁻¹⁰
					Promedio	(3,0 ± 0,3) × 10⁻¹⁰
CH ₃ OCH ₂ C(O)CH ₃ metoxiacetona	50-52	n-pentane	50-58	3	0,44 ± 0,01	(1,1 ± 0,1) × 10 ⁻¹⁰
	48-55	CIEME ^a	50-56	3	0,90 ± 0,02	(1,0 ± 0,2) × 10 ⁻¹¹
					Promedio	(1,1 ± 0,3) × 10⁻¹⁰

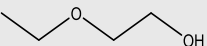
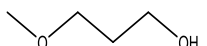
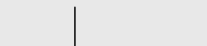

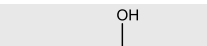

^aCIEME: 2-cloroetilmetileter.

3.1.4 Discusión:

3.1.4.1 Comparación con valores de literatura y estimación de coeficientes de velocidad con “Structure-Activity Relationship” (SAR)

En la Tabla 3.4, se informan los coeficientes de velocidad para las reacciones (R.3.3)-(R.3.8), determinados en este trabajo, junto con los valores informados previamente en la literatura, como así también, las técnicas empleadas para la determinación de los coeficientes de velocidad. Además, se incluyen los valores de los coeficientes de velocidad calculados mediante el método SAR, para estas reacciones, con el fin de realizar una comparación más completa.

Tabla 3.4: Coeficientes de velocidad de las reacciones (R.3.3)-(R.3.8).

COVO	$k_{OH} / 10^{-11}$ ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Técnicas/Referencia
 2EE	$1,45 \pm 0,04$ $1,87 \pm 0,04$ $1,93 \pm 0,04$ $1,8 \pm 0,4$ 2,1	LP-RF// Hartmann <i>et al.</i> (1987) FP-RF// Dagaut <i>et al.</i> (1989) PLP-LIF//Poter <i>et al.</i> (1997) Técnica relativa// Este trabajo SAR//Este trabajo
 3M1P	$2,3 \pm 0,2$ 1,6	Técnica relativa// Este trabajo SAR//Este trabajo
 3M1B	$2,36 \pm 0,16$ $2,4 \pm 0,3$ 2,6	FP-RF// Dagaut <i>et al.</i> (1989) Técnica relativa // Este trabajo SAR//Este trabajo
 1M2P	$1,92 \pm 0,9$ $2,01 \pm 0,16$ $1,8 \pm 0,3$ 1,9	PLP-LIF//Poter <i>et al.</i> (1997) Técnica relativa // Aschmann <i>et al.</i> (1998) Técnica relativa // Este trabajo SAR//Este trabajo
 1M2B	$2,2 \pm 0,2$ 2,3	Técnica relativa // Este trabajo SAR//Este trabajo
 MA	$0,68 \pm 0,06$ $0,64 \pm 0,13$ 0,68	FP-RF// Dagaut <i>et al.</i> Técnica relativa // Este trabajo SAR//Este trabajo

“LP-RF” (siglas en Inglés): fotólisis láser con fluorescencia inducida por resonancia; “FP-RF” (siglas en Inglés): flash fotólisis con fluorescencia inducida por resonancia; “PLP-LIF” (siglas en Inglés): fotólisis pulsada por láser con fluorescencia inducida por laser.

Tal como se puede observar en la Tabla 3.4, los coeficientes de velocidad determinados en este trabajo, muestran un muy buen acuerdo con los valores informados en la literatura, los cuales fueron determinados principalmente por técnicas absolutas. Además, debemos destacar que los coeficientes de velocidad determinados para las reacciones de 3M1P y 1M2B con $\cdot\text{OH}$, y las reacciones (R.3.9)-(R.3.14) con $\text{Cl}\cdot$, no han sido determinados previamente Por lo tanto, este trabajo constituye la

primera determinación experimental de los coeficientes de velocidad para dichas reacciones bajo condiciones atmosféricas.

Como se mencionó anteriormente, es esencial para una estimación confiable de los tiempos de residencia en la atmósfera de los COVs en general, disponer de datos cinéticos precisos, ya que esto determinará la escala de su impacto: local, regional o global. Por lo tanto, en este contexto, es necesario ampliar la escasa base de datos de coeficientes de velocidad de las reacciones que involucran a los hidoxi-éteres y los ceto-éteres como la metoxiacetona, con los agentes oxidantes troposféricos.

Por otra parte, el método de SAR fue utilizado para obtener un valor estimativo de los coeficientes de velocidad para las reacciones (R.3.3)-(R.3.8) con $\cdot\text{OH}$ y de esta manera poder comparar los coeficientes de velocidad-SAR con los valores determinados experimentalmente.

El método de “Structure-Activity Relationship” (SAR) fue desarrollado por Atkinson *et al.* (1995), para estimar los coeficientes de velocidad de las reacciones de abstracción de átomo de hidrógeno de los COVs por el radical $\cdot\text{OH}$. En general, los coeficientes de velocidad estimados están en buen acuerdo con los valores determinados experimentalmente, particularmente para los compuestos que contienen un solo grupo funcional dentro de su estructura química (Mellouki *et al.*, 1998). El cálculo de los coeficientes de velocidad de abstracción de átomo de hidrógeno de los enlaces C-H y O-H, se basa en la estimación de los coeficientes de velocidad de los grupos (CH_3-), ($-\text{CH}_2-$), ($>\text{CH}-$) y ($-\text{OH}$), asumiendo que los coeficientes de velocidad, dependen de la identidad de los sustituyentes enlazados a los grupos. A temperatura ambiente, los coeficientes de velocidad de los grupos, son calculados a partir de las siguientes expresiones:

$$k(\text{CH}_3\text{-X}) = k_{\text{prim}} \cdot F(\text{X}) \quad (\text{E.3.8})$$

$$k(\text{Y-CH}_2\text{-X}) = k_{\text{sec}} \cdot F(\text{X}) \cdot F(\text{Y}) \quad (\text{E.3.9})$$

$$k(\text{Y;Z } >\text{CH-X}) = k_{\text{ter}} \cdot F(\text{X}) \cdot F(\text{Y}) \cdot F(\text{Z}) \quad (\text{E.3.10})$$

$$k(\text{OH-X}) \text{ (X= grupo alquilo)} = k_{\text{abs}} \cdot F(\text{X}) \quad (\text{E.3.11})$$

donde, k_{prim} , k_{sec} , k_{ter} y k_{abs} ($-\text{OH}$), son los coeficientes de velocidad de los grupos (CH_3-), ($-\text{CH}_2-$), ($>\text{CH}-$), ($-\text{OH}$), para $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}=\text{-CH}_3$, con un factor $F(-\text{CH}_3)=1$, por

definición. El coeficiente de velocidad-SAR de un dado compuesto, se obtiene a partir de la suma de los coeficientes de velocidad, estimados mediante el método SAR, para cada uno de los grupos presentes en la estructura química de los compuestos. (Ver Anexo IV, donde se detalla el procedimiento de cálculo).

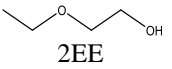
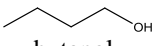
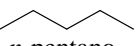
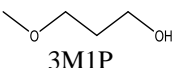
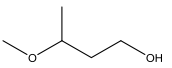
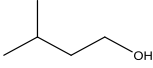
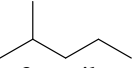
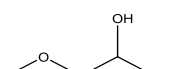
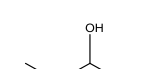
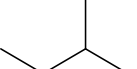
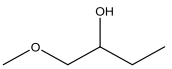
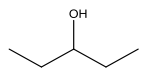
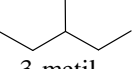
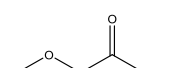
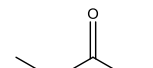
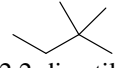
Los datos cinéticos para las reacciones de radicales $\cdot\text{OH}$ con los hidroxí éteres y la metoxiacetona, son comparados con los valores estimados por el método de SAR, en la Tabla 3.4, donde a 298 K, los coeficientes de velocidad utilizados en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, son: $k_{\text{prim}} = 0,136 \times 10^{-12}$, $k_{\text{sec}} = 0,934 \times 10^{-12}$, $k_{\text{ter}} = 1,94 \times 10^{-12}$, $k_{\text{abs}} (-\text{OH}) = 0,14 \times 10^{-12}$ y los factores, $F(-\text{CH}_2-) = F(>\text{CH}-) = F(>\text{C}<) = 1,23$, $F(-\text{OH}) = 3,5$, $F(>\text{C}=\text{O}) = 0,7$ y $F(\text{O}-\text{R})$ ($\text{R}=\text{alquilo}$) = 8,4. Los valores estimados utilizando este método están en un muy buen acuerdo con los coeficientes de velocidad determinados experimentalmente, salvo para el valor calculado para la reacción $3\text{MIP} + \cdot\text{OH}$. Una posible razón de esta desviación, sería producto de la limitación que tiene este método al no incluir los efectos de largo alcance de los grupos funcionales presentes en la estructura química de los hidroxí éteres, algo que será desarrollado en el próximo punto.

3.1.4.2 Tendencia de Reactividad

Es necesario llevar a cabo más determinaciones experimentales de reacciones de $\text{OH}\cdot$ y $\text{Cl}\cdot$, con hidroxí éteres y ceto éteres con el fin de incrementar la base de datos cinéticos existente y así, comprender acabadamente la influencia de los grupos funcionales éter ($-\text{O}-$), carbonilo ($>\text{C}=\text{O}$) y hidroxilo ($-\text{OH}$) sobre la reactividad de los compuestos estudiados. Sin embargo, podemos indicar que la comparación de la reactividad de los hidroxí éteres y la metoxiacetona (ceto éter) con compuestos estructuralmente análogos a cada uno de ellos, representa una herramienta de gran utilidad con el propósito de evaluar los efectos que producen sobre la reactividad, la presencia de los distintos grupos funcionales. Para ello, en la Tabla 3.5, se exponen los coeficientes de velocidad determinados en este estudio para las reacciones (R.3.3)-(R.3.14) a temperatura ambiente, junto con los coeficientes de velocidad informados en la literatura de alcoholes, alcanos y de la butanona. Para facilitar la visualización de los datos, no se presentan los errores en los respectivos valores de los coeficientes de velocidad.

Capítulo 3

Tabla 3.5: Comparación de los coeficientes de velocidad k_{OH} o k_{Cl} , en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, para las reacciones de $\cdot\text{OH}$ y $\text{Cl}\cdot$ con hidroxi éteres, metoxiacetona, alcoholes, butanona y alcanos a 298 K.

COVO	$k_{OH} / 10^{-11}$	$k_{Cl} / 10^{-11}$	Alcoholes y butanona	$k_{OH} / 10^{-11}$	$k_{Cl} / 10^{-11}$	alcanos	$k_{OH} / 10^{-11}$	$k_{Cl} / 10^{-11}$
 2EE	1,4 ^a 1,9 ^b 1,9 ^c 1,8 ^d	27 ^d	 butanol	0,8 ^f 0,9 ^h	22 ^h	 <i>n</i> -pentano	0,4 ^f	24 ^t
 3M1P	2,3 ^d	26 ^d						
 3M1B	2,4 ^d 2,3 ^b	31 ^d	 3-metil-butanol	1,4 ^h	23 ^h	 3-metil-pentano	0,5 ^f	24 ^u
 1M2P	1,92 ^c 1,79 ^e 1,9 ^d	23 ^d	 2-butanol	0,8 ⁱ 0,9 ^j 0,9 ^k 0,8 ^l	13 ^m	 2-metil-butano	0,4 ^f	20 ^t
 1M2B	2,2 ^d	28 ^d	 3-pentanol	1,2 ⁿ 1,4 ^g	20 ^g	 3-metil-pentano	0,5 ^f	25 ^u
 MA	0,64 ^d 0,68 ^b	11 ^d	 butanona	0,1 ^{n̄} 0,1 ^o 0,1 ^p 0,1 ^f	3,3 ^q 3,2 ^r 3,2 ^o	 2,2-dimetil-butano	0,3 ^f	19 ^u

^aHartmann *et al.* (1987); ^bDagaut *et al.* (1989); ^cPorter *et al.* (1997); ^dEste trabajo; ^eAschman *et al.* (1998); ^fAtkinson *et al.* (2004); ^gHurley *et al.* (2008); ^hWu *et al.* (2003); ⁱChew y Atkinson, (1996); ^jBaxley y Wells, (1998); ^kAtkinson *et al.* (2003); ^lJimenez *et al.* (2005); ^mBallesteros *et al.* (2007); ⁿWallington *et al.* (1988); ^{n̄}Jiménez *et al.* (2005); ^oCarr *et al.* (2008); ^pLe Calvé *et al.* (1998); ^qAlbadalejo *et al.* (2003); ^rCuevas *et al.* (2004); ^sNotario *et al.* (1999); ^tMellouki *et al.* (1998); ^uAtkinson, R. (1985);

Tal como se mencionó en el Capítulo 1, sección 1.5.1, las reacciones del radical $\cdot\text{OH}$ y átomos de $\text{Cl}\cdot$ con COVs saturados tales como alcanos, alcoholes, cetonas, hidroxi éteres y cetó éteres, ocurren mediante la abstracción de átomos de H. En

particular, para los alcoholes y los hidroxí éteres, la abstracción se puede dar sobre los enlaces C-H y O-H, aunque los primeros están más favorecidos en términos termoquímicos (Nelson et al. 1990). Los datos disponibles en literatura para reacciones con el radical $\cdot\text{OH}$, indican que la abstracción de átomos de H del grupo hidroxilo (-OH), es un canal minoritario (Atkinson y Arey.(2003), Mellouki *et al.*, 2015), mientras que las reacciones con átomos de Cl \cdot , ocurren exclusivamente por la abstracción de H de los enlaces C-H (Nelson *et al.*, 1990).

Por otra parte, es importante destacar, que la abstracción de un átomo de H de un carbono terciario ($>\text{CH}-$) por el radical $\cdot\text{OH}$, está más favorecido que la de un carbono secundario ($-\text{CH}_2-$), y este a su vez, está más favorecido que la de un carbono primario (CH_3-) (Mellouiki *et al.* 2015). Sin embargo, para las reacciones con átomos de Cl \cdot , la abstracción de un átomo de H de un carbono terciario, es similar a la de un secundario, siendo estos, más favorecidos que la de un carbono primario (Ballesterero *et al.*, 2007).

De la Tabla 3.5, podemos observar que los valores de los coeficientes de velocidad, k_{OH} , para las reacciones de alcoholes con el radical $\cdot\text{OH}$, son siempre mayores que los k_{OH} de sus correspondientes alcanos, respectivamente. El aumento en la reactividad por la sustitución de un grupo ($-\text{CH}_3$) de la estructura química de un alcano por un grupo hidroxilo (-OH), puede ser racionalizada en términos de la activación del enlace C-H del átomo de carbono unido al átomo de oxígeno del grupo hidroxilo (Nelson *et al.*, 1990). Además, los datos cinéticos disponibles para reacciones del radical $\cdot\text{OH}$ con alcoholes, indican que el grupo funcional -OH tiene un efecto activador que puede alcanzar una distancia de hasta tres átomos de carbono desde el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo (Nelson *et al.*, 1990).

Por otra parte, la incorporación de un enlace éter dentro de la estructura química de los alcoholes, conduce a un aumento en la reactividad de los hidroxí éteres comparada con la de sus correspondientes alcoholes. Al igual que el efecto activador del grupo funcional hidroxilo comentado anteriormente, la presencia del átomo de oxígeno del grupo funcional éter, tiene un efecto activador que puede alcanzar hasta tres átomos de carbono de distancia desde el átomo de oxígeno del grupo funcional éter (Nelson *et al.* 1990, Wallington *et al.* 1988). Sin embargo, este efecto de activación de los grupo hidroxilo y éter, no puede ser explicado en términos de energía de enlace o efectos inductivos, lo que indicaría que estas reacciones transcurrirían por un camino de

reacción alternativo al proceso directo de abstracción de átomos de H, que ocurre en los alcanos.

Smith y Ravishankara, (2002), señalaron que la mejora de la reactividad por la presencia de los grupos funcionales hidroxilo y/o éter, respondería a la formación de aductos complejos enlazados por puente hidrogeno, que podría resultar en una menor energía de activación global comparada con el proceso de abstracción directo. En base a esto, la interacción del radical $\cdot\text{OH}$ con un átomo de H enlazado a un carbono α con respecto al átomo de O de los grupos funcionales éter o hidroxilo, implicaría la formación de un anillo de cinco miembros, mientras que la interacción con un átomo de H unido al carbono β o al carbono γ , daría lugar a la formación de un anillo de seis y siete miembros, respectivamente. En la Figura 3.2, se muestra un ejemplo de las posibles estructuras de anillos de seis miembros enlazados por puente hidrógeno, para la reacción del 3M1P con el radical $\cdot\text{OH}$.

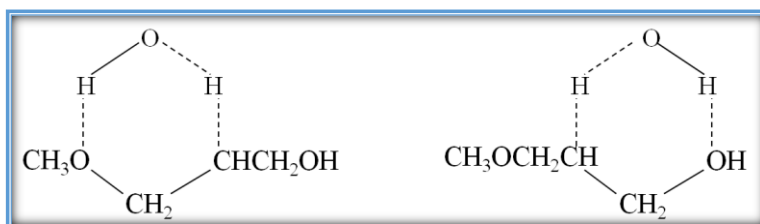


Figura 3.2: Posibles estructuras de anillos de seis miembros enlazados por puente hidrogeno, para la reacción $3\text{M1P} + \cdot\text{OH}$.

Finalmente, Moriaty *et al.* (2003), concluyeron, que la abstracción de un átomo de H de un carbono α de los grupo hidroxilo y/o éter, es más favorable que la abstracción de H en posición β o γ . Estos autores, atribuyeron esto, a una menor energía de enlace C-H en posición α , comparado con la de sus alcanos, mientras que el incremento de la reactividad de los carbonos β y γ , podría deberse a la formación de anillos de seis y siete miembros con el radical $\cdot\text{OH}$, tal como fue sugerido por Smith y Ravishankara, (2002).

Considerando lo mencionado anteriormente, podemos señalar que la incorporación de un enlace éter a los alcoholes, contribuye a un incremento adicional en la reactividad de los hidroxí éteres, proporcionada por la presencia de los grupos hidroxilo y éter. Además, particularmente, este incremento en la reactividad se da

principalmente sobre los grupos hidrocarbonados posicionados entre los dos grupos funcionales.

Por otra parte, y en contraste con las reacciones con el radical $\cdot\text{OH}$, la sustitución de un grupo ($-\text{CH}_3$) por un grupo hidroxilo en los alcanos, no produce un cambio significativo en la reactividad con átomos de $\text{Cl}\cdot$; si el alcohol formado es primario, e incluso conduce a una menor reactividad del alcohol si esta sustitución se da sobre un carbono secundario. Como ejemplo, este efecto sobre la reactividad de los alcoholes hacia los átomos de $\text{Cl}\cdot$, se puede apreciar al comparar los valores de los k_{Cl} del 1-butanol y 2-butanol informados en la Tabla 3.5, con respecto a los valores de los k_{Cl} del *n*-pentano y 2-metil-butano, respectivamente. Además, diferentes estudios determinaron los coeficientes de velocidad para las reacciones de $\text{Cl}\cdot$ con 1-propanol y 2-propanol, como así también, los k_{Cl} del 1-pentanol y 2-pentanol, donde se puede observar que los alcoholes secundarios son menos reactivos que sus correspondientes alcanos y alcoholes primarios (Ballestero *et al.*, 2007; Hurley *et al.*, 2008; Lendar *et al.* 2013).

A diferencia de las reacciones con el radical $\cdot\text{OH}$, los grupos funcionales hidroxilo y éter no activan otro enlace C-H que del carbono α , que está unido directamente a los átomos de O de los grupos funcionales. Esto es principalmente atribuido a la alta afinidad electrónica del átomo de $\text{Cl}\cdot$, que conduce a una rápida abstracción de átomo de H y por ende, cualquier efecto de largo alcance en la reactividad, es pequeño y difícil de identificarlo (Nelson *et al.* 1990). En base a esto, la incorporación de un enlace éter a los alcoholes, activa el enlace C-H del carbono α unido al grupo éter, lo que conduce a un incremento en la reactividad de los hidroxi éteres comparados con sus correspondientes alcoholes.

Finalmente, los coeficientes de velocidad para las reacciones de $\cdot\text{OH}$ y $\text{Cl}\cdot$ con butanona son menores que los k_{OH} y k_{Cl} del 2,2-dimetil-butano. La disminución en la reactividad por la sustitución de dos grupos ($-\text{CH}_3$) de la estructura química del 2,2-dimetil-butano, por un grupo carbonilo ($>\text{C}=\text{O}$), puede ser racionalizada en términos de la desactivación del enlace C-H en posición α al grupo carbonilo, dado que este grupo, es un fuerte tomador de electrones. (Mellouki *et al.*, 2015). Al incorporar un enlace éter en la estructura química de la butanona, la metoxiacetona, incrementa su reactividad frente a la butanona, debido a una activación del enlace C-H posicionado entre los dos grupos funcionales.

Además, de la discusión de la reactividad de estos compuestos, es interesante observar la correlación entre los distintos coeficientes de velocidad de una serie de COVs con distintos oxidantes troposféricos. En ese sentido, los coeficientes de velocidad informados en las Tablas 3.2 y 3.3, fueron empleados para representar la correlación gráfica de k_{OH} versus k_{Cl} .

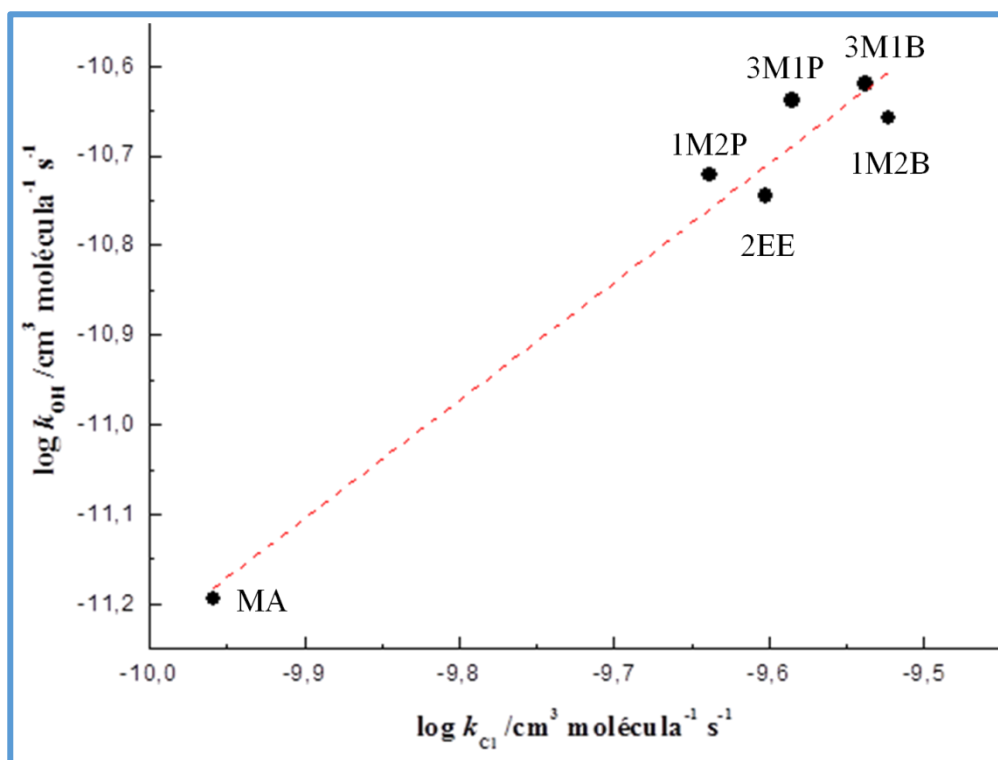


Figura 3.3. Correlación de los coeficientes de velocidad, a presión atmosférica y temperatura ambiente, para $\cdot\text{OH}$ y $\text{Cl}\cdot$ con la serie de hidroxi éteres y la metoxiacetona, estudiados en este trabajo.

Del ajuste obtenido por cuadrados mínimos de los datos cinéticos a una recta, el cual se presenta en la Figura 3.3 se puede establecer la siguiente correlación entre los coeficientes de velocidad de las reacciones estudiadas:

$$\log(k_{OH}) = (1,33 \pm 0,08) \log(k_{Cl}) - (2,1 \pm 0,8) \quad (\text{E.3.12})$$

Esta linealidad en la correlación, indica que probablemente las reacciones de la serie de hidroxi éteres y ceto éteres con el radical $\cdot\text{OH}$ y átomos de $\text{Cl}\cdot$ ocurren por el mismo mecanismo de reacción, en el cual la primera etapa, implica la abstracción de un

átomo de H. Asimismo, la expresión (E.3.12) puede ser utilizada para estimar el coeficiente de velocidad para la reacción de un determinado hidroxí-éter o ceto éter con el radical $\cdot\text{OH}$, si conocemos el coeficiente de velocidad experimental para la reacción con átomos de $\text{Cl}\cdot$ o viceversa.

Lamentablemente, no hay informes de coeficientes de velocidad en bibliografía de hidroxí éteres o ceto éteres con otros oxidantes troposféricos, por lo cual, no es posible establecer alguna otra correlación de k_{298} , con otros oxidantes troposféricos.

3.2 Identificación y Cuantificación de Productos de Reacción

Para llevar a cabo la identificación y cuantificación de los productos de reacción del 1M2P y de la MA con $\cdot\text{OH}$ y $\text{Cl}\cdot$, se utilizó la cámara de simulación atmosférica, cuyo sistema experimental se detalla en el Capítulo 2, apartado 2.2.

3.2.1 Consideraciones experimentales

Al igual que en las determinaciones de los coeficientes de velocidad, es necesario realizar algunos experimentos previos a cada estudio de productos de las reacciones. Aunque el objetivo y el reactor usado son distintos, las verificaciones previas a cada experimento son las mismas que las explicadas detalladamente en el apartado 3.1.2.3, que consistían básicamente en asegurar condiciones para que las reacciones heterogéneas, reacciones oscuras y la fotólisis de los reactantes, fueran despreciables o en caso de no serlo, poder cuantificar cuánto aporta cada una de estas vías.

3.2.1.1 Identificación de los productos de reacción

Los productos de reacción identificados para las reacciones del 1M2P con radicales $\cdot\text{OH}$ y átomos de $\text{Cl}\cdot$, en presencia y ausencia de $\text{NO}\cdot$, son la metoxiacetona (MA), el metil formiato y el acetaldehído.

En cuanto a la MA, los productos identificados son el metil formiato y el formaldehído.

Para los estudios en presencia de NO^\bullet , las mezclas de reacción fueron preparadas diluyendo el éter de interés, nitrito de metilo (o nitrito de etilo) o Cl_2 y NO^\bullet en aire ultra puro y luego sometidas a irradiación UV para fotolizar el agente precursor y así, dar inicio a la reacción de oxidación. Es importante destacar, que para evitar interferencia con los productos de reacción, la fuente de radicales $\cdot\text{OH}$ para el estudio de productos del 1M2P fue el nitrito de metilo, mientras que para el estudio de la MA, se utilizó el nitrito de etilo (Ver capítulo 2, apartado 2.1.1.1).

En cuanto a los estudios en ausencia de NO^\bullet , las mezclas fueron preparadas solo con el éter en cuestión y Cl_2 , precursor de átomos de Cl^\bullet .

Los reactivos en fase gaseosa, fueron incorporados al reactor a partir de la línea de vacío mediante arrastre con aire ultra puro, mientras que los reactivos en fase líquida tales como el 1M2P y la MA, fueron inyectados al interior del reactor directamente en una corriente de aire ultra puro a gran velocidad.

Una vez iniciada la reacción, tras la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ o átomos de Cl^\bullet a partir de la fotólisis de sus respectivos precursores con lámparas de emisión UV, se observó la aparición de nuevos picos cromatográficos correspondientes a los productos de reacción. La identificación de los reactantes y productos se llevó a cabo a partir del análisis de los espectros de masas y de sus tiempos de retención en el GC-FID (ver capítulo 2, apartado 2.1.1.1.a).

Finalmente, el muestreo del 1M2P, la MA y el metil formiato, se realizó empleando la técnica de SPME, mientras que para la identificación del formaldehído y acetaldehído, se utilizó la técnica de SPME combinada con derivatización. Dichos productos fueron identificados a partir de sus derivados formados por sus reacciones con el agente derivatizante PFBHA (O-2,3,4,5,6-pentafluorobencil-hidroxilamina).

3.2.1.2 Consideraciones de la técnica de muestreo

Además de la correcta elección de la fibra utilizada para la extracción, la SPME se puede ver afectada por una serie de variables experimentales que pueden ser modificadas para incrementar la eficacia del proceso de extracción. Entre estas variables se encuentra la agitación de la muestra, el tiempo y la temperatura de extracción,

parámetros que van a depender de la técnica analítica que se utilice a continuación para llevar a cabo la separación y cuantificación de los analitos.

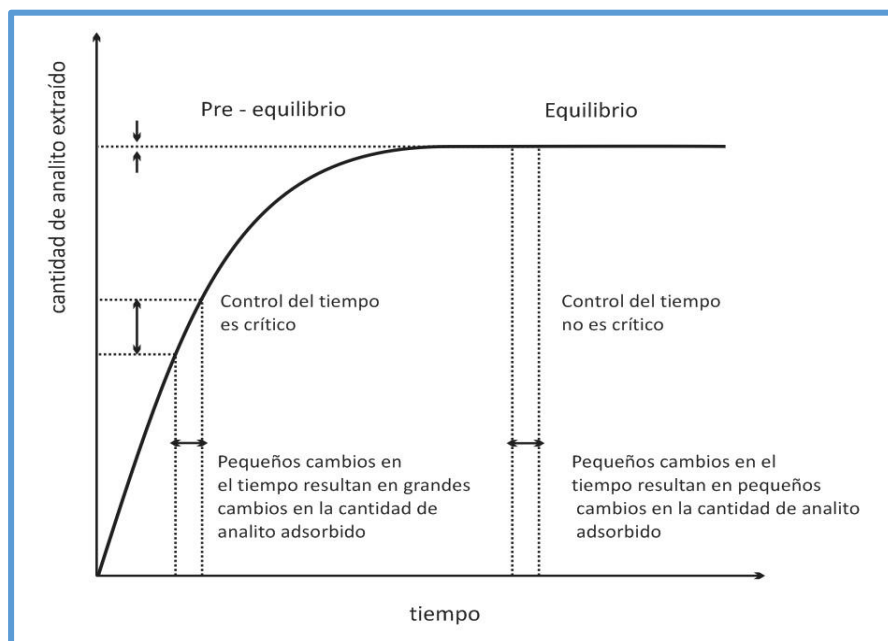


Figura 3.4: Dependencia de la cantidad de analito extraído con el tiempo de exposición en la fibra (Peirone, 2015).

Al desarrollar un método analítico basado en SPME, es muy importante determinar el tiempo de extracción necesario para llegar al estado de equilibrio. El tiempo de equilibrio es aquel a partir del cual la cantidad de analito extraída se mantiene constante con el tiempo de exposición de la fibra a la muestra. (Pawliszyn J., 1997). Sin embargo, para algunos compuestos, el tiempo necesario para llegar a esta situación es muy largo, por lo que generalmente se opta por trabajar en condiciones de no-equilibrio y se seleccionan tiempos de extracción inferiores, para no alargar el tiempo de análisis. (Pawliszyn J., 1997; Eisert *et al.*, 1996). En estos casos, es muy importante controlar estrictamente el tiempo de exposición de la fibra a la muestra, ya que pequeñas oscilaciones en la medida de éste, pueden hacer variar de forma considerable la cantidad de analito extraída, como puede observarse en la Figura 3.4.

Para aumentar la velocidad de la extracción puede ser necesario utilizar un sistema de activación, de manera que se facilite la difusión de los analitos hacia la superficie de la fibra. Esto no es necesario con muestras gaseosas ya que la propia convección del aire es suficiente para llegar al equilibrio en forma rápida. En muestras líquidas, en cambio, se han utilizado diferentes modos de agitación para compensar los

bajos coeficientes de difusión de las matrices líquidas, como por ejemplo, barras magnéticas agitadoras, ultrasonidos o movimientos de la fibra o del vial.

Otro parámetro importante es la temperatura de extracción, la cual contribuye de dos formas completamente opuestas. Por un lado, un aumento de la temperatura provoca el aumento de los coeficientes de difusión de los analitos de la muestra y de las constantes de Henry, por lo que aumenta la cantidad de analito extraída. Por otro lado, según la ecuación (E.3.13), un aumento de la temperatura disminuye los coeficientes de distribución del analito entre la muestra y la fibra, por lo que la eficacia de extracción se ve afectada negativamente (Pawliszyn J., 1997).

$$K_{fs} = K_0 e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (\text{E.3.13})$$

donde, K_0 es la constante de distribución entre la fibra y la muestra a una temperatura dada T_0 , ΔH es la variación de entalpía del analito cuando pasa de la muestra a la fibra y R es la constante de los gases.

Los parámetros que afectan a la etapa de desorción dependen de si se hará en forma térmica o mediante la utilización de un solvente orgánico. Si la desorción se realiza térmicamente en un cromatógrafo de gases, los parámetros a optimizar son la temperatura y el tiempo de desorción. La temperatura se recomienda fijarla a la máxima temperatura de uso de la fibra indicada por el fabricante, mientras que el tiempo de exposición de la fibra debe ser el adecuado para que la desorción de los analitos sea completa.

Para llevar a cabo el muestreo de los COVs utilizando esta técnica, se utilizó una fibra CAR/PDMS de 75 μm de espesor (ver detalle, capítulo 2, apartado 2.2.1.a). Se realizó la curva de saturación de esta fibra y el tiempo de exposición óptimo elegido fue de 3 min, el cual fue cuidadosamente medido con un cronómetro, ya que este tiempo no es suficiente para alcanzar la saturación de la fibra, condición de pre-equilibrio. En estas condiciones, los resultados de los diferentes experimentos fueron reproducibles.

Cuando a la técnica de SPME se acopló con una posterior derivatización, se utilizó una fibra PDMS/DVB de 65 μm de espesor. Se expuso la fibra por un tiempo de 3 minutos al espacio de cabeza de un vial ($V = 20 \text{ mL}$), conteniendo 5 mL de una solución del derivatizante, PFBHA (ver detalle, capítulo 2, apartado 2.2.1.a), de una

concentración de 17 mg mL^{-1} . Este tiempo también es elegido realizando una curva de saturación de la fibra con el derivatizante (ver Anexo V).

Al igual que en los muestreos sin derivatizar, es necesario un preciso control del tiempo de exposición, de la fibra con el agente derivatizante, en el interior del reactor del COV a analizar. Este tiempo fue de 20 s, elegido para permitir la extracción de suficiente cantidad de formaldehído y acetaldehído, de modo tal que la señal que se origine en el GC-FID sea lo suficientemente grande para que permita cuantificarlo correctamente, y a la vez, evitar la competencia por el agente derivatizante con los demás compuestos carbonílicos presentes en el reactor.

3.2.1.3 Calibración de reactivos y productos de reacción

La concentración tanto de los reactivos como de los productos a lo largo del tiempo de reacción, se determina a partir de curvas de calibración de muestras comerciales, que se ajustan a la ecuación de la recta:

$$A_i = f_i \times C_i + b \quad (\text{E.3.14})$$

donde, C_i es la concentración total del compuesto i , A_i es el área del pico cromatográfico y f_i es factor de respuesta del detector hacia el compuesto. De esta forma, representando A_i en función de C_i se obtiene el factor de respuesta correspondiente a cada reactivo utilizado en las determinaciones.

La ordenada al origen, b , de esta recta, fue en todos los casos despreciable, salvo en el caso de las curvas de calibración para la cuantificación de formaldehído. Esto se atribuye probablemente, a la presencia de HCHO en el ambiente (Ho y Yu, 2002), o en el agua con la cual se preparó la solución del agente derivatizante (Wang *et al.*, 2005).

Tabla 3.5: Factores de respuesta de los reactivos en el sistema de detección (GC-FID) obtenidos a partir de la ecuación (E.3.10).

Compuesto	Intervalo de concentración / 10^{-14} (molécula cm^{-3})	Factor de respuesta (10^{-9})
1M2P	1,3-15,1	(4,11±0,04)
MA	1,2-11,2	(1,95±0,03)
formiato de metilo	1,2-11,5	(4,02±0,02)
acetaldehído	1,3-12,1	(1,12±0,06)
formaldehído	0,9-12	(0,35±0,09)

Para analizar la existencia de posibles interferentes entre los diferentes analitos durante el proceso de muestreo, las curvas de calibración se realizaron a partir de los compuestos puros y en la mezcla con los demás reactantes y productos, utilizando aire como gas-baño. En todos los casos, cuando se realizó la comparación entre las pendientes de las curvas de calibración de reactantes puros y en la mezcla, las mismas coincidieron dentro del 5%.

Es importante aclarar que las curvas de calibración para cada compuesto, se realizaron con la misma técnica de muestreo con la que luego se sigue la cinética de la reacción. Como se mencionó anteriormente, las curvas de calibración fueron realizadas con la técnica de SPME, salvo cuando se calibró formaldehído y acetaldehído, que se utilizó SPME con derivatización. En la Tabla 3.5, se resume el intervalo de concentración de cada reactivo y los correspondientes factores de respuesta, f_i , calculados a partir de las curvas de calibración.

3.2.1.4 Cálculo de rendimiento

El rendimiento de un producto primario, de una reacción de un dado COV con el A.O, se define como la cantidad absoluta de producto formado P, con el avance de reacción, en función de la cantidad absoluta del COV consumido (Baxley y Wells, 1998).



Capítulo 3

Así, en función de las velocidades de formación del producto y desaparición del COV, el rendimiento molar α del producto primario se expresa como:

$$\alpha = \frac{d[P]/dt}{d[COV]/dt} \quad (\text{E.3.15})$$

Es necesario considerar la posibilidad de que los productos primarios también pueden reaccionar con el A.O, entonces su concentración a los diferentes tiempos de reacción es corregida para considerar la reacción secundaria con el A.O, cuyo coeficiente de velocidad es k_p :



Considerando las ecuaciones cinéticas de las reacciones (R.3.22) y (R.3.23):

$$\frac{d[COV]}{dt} = -k_{COV} [COV][A.O] \quad (\text{E.3.16})$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \alpha k_{COV} [COV][A.O] - k_p [P][A.O] \quad (\text{E.3.17})$$

De la ecuación (E.3.16) se obtiene $dt = \frac{-d[COV]}{k_{COV} [COV][A.O]}$, y al ser sustituida en la ecuación (E.3.17), se obtiene:

$$-k_{COV} [COV][A.O] \frac{d[P]}{d[COV]} = \alpha k_{COV} [COV][A.O] - k_p [A.O][P] \quad (\text{E.3.18})$$

Si se define “ x ” como el grado de conversión del COV, e “ y ” como el cociente entre la concentración del producto primario P, respecto de la concentración inicial del COV, $[COV]_0$:

$$x \equiv 1 - \frac{[COV]}{[COV]_0} \quad (\text{E.3.19})$$

$$y \equiv \frac{[P]}{[COV]_0} \quad (\text{E.3.20})$$

Derivando estas dos últimas expresiones, se obtiene:

$$d [COV] = - [COV]_0 dx \quad (E.3.21)$$

$$d [P] = [COV]_0 dy \quad (E.3.22)$$

Si aplicamos las definiciones de “x” e “y” en la ecuación (E.3.18) resulta la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dy}{dx} + \frac{k_P}{k_{COV}} \frac{1}{(1-x)} y = \alpha \quad (E.3.23)$$

Resolviendo la ecuación diferencial, se obtiene la ecuación correspondiente a la curva que constituye un perfil de concentración del producto P, a lo largo de la reacción:

$$y = \frac{\alpha}{1 - \frac{k_P}{k_{COV}}} (1-x) \left[(1-x)^{\left\{ \frac{k_P}{k_{COV}} - 1 \right\}} - 1 \right] \quad (E.3.24)$$

A partir de la ecuación (E.3.24), se puede definir un factor de corrección para la concentración del producto P que se está analizando:

$$F = \frac{(1-x)^{\left\{ \frac{k_P}{k_{COV}} - 1 \right\}} - 1}{1 - \frac{k_P}{k_{COV}}} \quad (E.3.25)$$

Finalmente, desarrollando la ecuación anterior, se obtiene la siguiente expresión para dicho factor de corrección (Atkinson *et al.*, 1982):

$$F = \frac{k_{COV} - k_P}{k_{COV}} \frac{1 - \frac{[COV]_t}{[COV]_0}}{\left(\frac{[COV]_t}{[COV]_0} \right)^{\frac{k_P}{k_{COV}}} - \frac{[COV]_t}{[COV]_0}} \quad (E.3.26)$$

Si multiplicamos el factor de corrección, **F**, por la concentración experimental del producto P a un tiempo dado $[P]_t$, obtenemos la concentración primaria de dicho producto, como si no fuera consumido por reacciones secundarias con el radical $\cdot OH$.

Así, una vez realizada la corrección, el valor del rendimiento molar, α , se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$F \times [P]_t = \alpha ([COV]_0 - [COV]_t) \quad (E.3.27)$$

3.2.1.5 Parámetros experimentales

En la Tabla 3.6 se exponen las condiciones fijadas en el equipo de detección (GC-FID), para la determinación de los productos de reacción del 1M2P y MA con $\cdot OH$ y $Cl\cdot$.

Tabla 3.6. Parámetros experimentales establecidos en el sistema de detección (GC-FID).

Parámetros fijados en el GC-FID para la reacción del 1M2P con radicales $\cdot OH$ y átomos de $Cl\cdot$ (muestreo mediante SPME)	
Flujo de He	47 mL/min
Temperatura del inyector	210°C
Temperatura de la columna	Isoterma 38°C
Temperatura del detector	300°C
Split	Split-less
Parámetros fijados en el GC-FID para la reacción del MA con $\cdot OH$ y $Cl\cdot$ (muestreo mediante SPME)	
Flujo de He	47 mL/min
Temperatura del inyector	210°C
Temperatura de la columna	Isoterma 32°C
Temperatura del detector	300°C
Split	Split-less
Parámetros fijados en el GC-FID para la cuantificación de formaldehído y acetaldehído (muestreo mediante SPME con derivatización)	
Flujo de He	47 mL/min
Temperatura del inyector	210°C
Temperatura de la columna	Isoterma 93°C
Temperatura del detector	300°C
Split	Split-less

3.2.2 Resultados

El rendimiento, α , de los productos de reacción fue calculado utilizando la ecuación (E.3.27), de la pendiente de las rectas obtenidas al graficar la concentración absoluta del producto formado, como función de la cantidad absoluta del COVO consumido. Las concentraciones de los productos fueron corregidas con la ecuación (E.3.26) para tener en cuenta las reacciones de éstos con el agente oxidante ($\cdot\text{OH}$ y $\text{Cl}\cdot$).

Se tuvieron en cuenta las siguientes reacciones:



Los coeficientes de velocidad, en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, utilizados para realizar dicha corrección son los siguientes: $k_{10} = (6,4 \pm 1,3) \times 10^{-12}$ (este trabajo); $k_{11} = (1,1 \pm 0,2) \times 10^{-10}$ (este trabajo); $k_{12} = (0,173 \pm 0,021) \times 10^{-12}$ (Le Calvé *et al.*, 1997); $k_{13} = (1,3 \pm 0,21) \times 10^{-12}$ (Wallington *et al.*, 2006); $k_{14} = (1,5 \pm 0,4) \times 10^{-11}$ (R. Atkinson *et al.*, 2004); $k_{15} = (7,2 \pm 0,6) \times 10^{-11}$ (R. Atkinson *et al.*, 2004); $k_{16} = (8,5 \pm 1,6) \times 10^{-12}$ (R. Atkinson *et al.*, 2006); $k_{17} = (7,3 \pm 0,6) \times 10^{-12}$ (R. Atkinson *et al.*, 2006).

Las concentraciones iniciales de los reactantes en los experimentos para la determinación del rendimiento de productos fueron, en unidades de molécula cm^{-3} : $1,0-9,1 \times 10^{14}$ para el 1M2P y $1,0-6,9 \times 10^{14}$ para la MA. Las concentraciones de los precursores de radicales $\cdot\text{OH}$, utilizados en este trabajo experimental, fueron de $5,6-14,0 \times 10^{14}$ para el nitrito de metilo y $5,0-12,0 \times 10^{14}$ para el nitrito de etilo, mientras que para Cl_2 , precursor de átomos de $\text{Cl}\cdot$, vario entre $2,1$ y $6,5 \times 10^{14}$. Finalmente, la concentración de $\text{NO}\cdot$ vario entre $4,1$ y $10,3 \times 10^{14}$.

Capítulo 3

La fotólisis de las mezclas se realizó utilizando 6 lámparas negras ($\lambda_{\text{máx}} = 360$ nm), las cuales se mantuvieron encendidas por períodos de 10-70 s, hasta una conversión de los reactantes entre 10-40% en los diferentes experimentos.

En las Figuras 3.5 y 3.6, se muestran ejemplos de las gráficas obtenidas para la determinación de los rendimientos (α) de los productos de las reacciones del radical OH y átomos de Cl con 1M2P y MA.

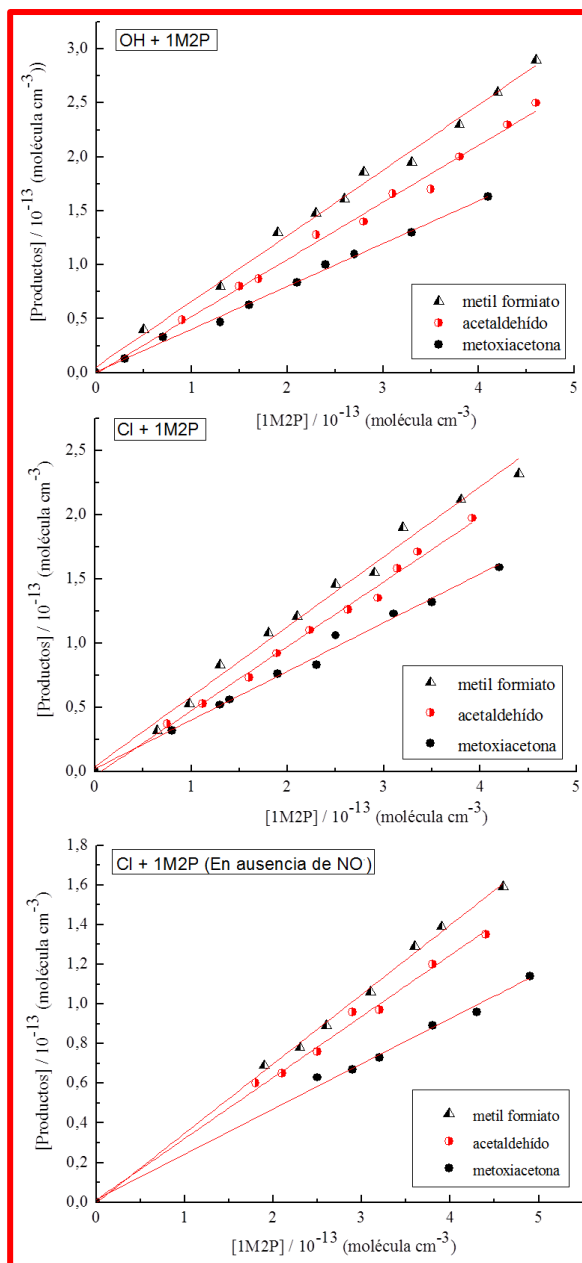


Figura 3.5: Representación de la concentración corregida de los productos de las reacciones: (i) $\cdot\text{OH} + 1M2P$; (ii) $\text{Cl} \cdot + 1M2P$ y (iii) $\text{Cl} \cdot + 1M2P$ (en presencia de NO).

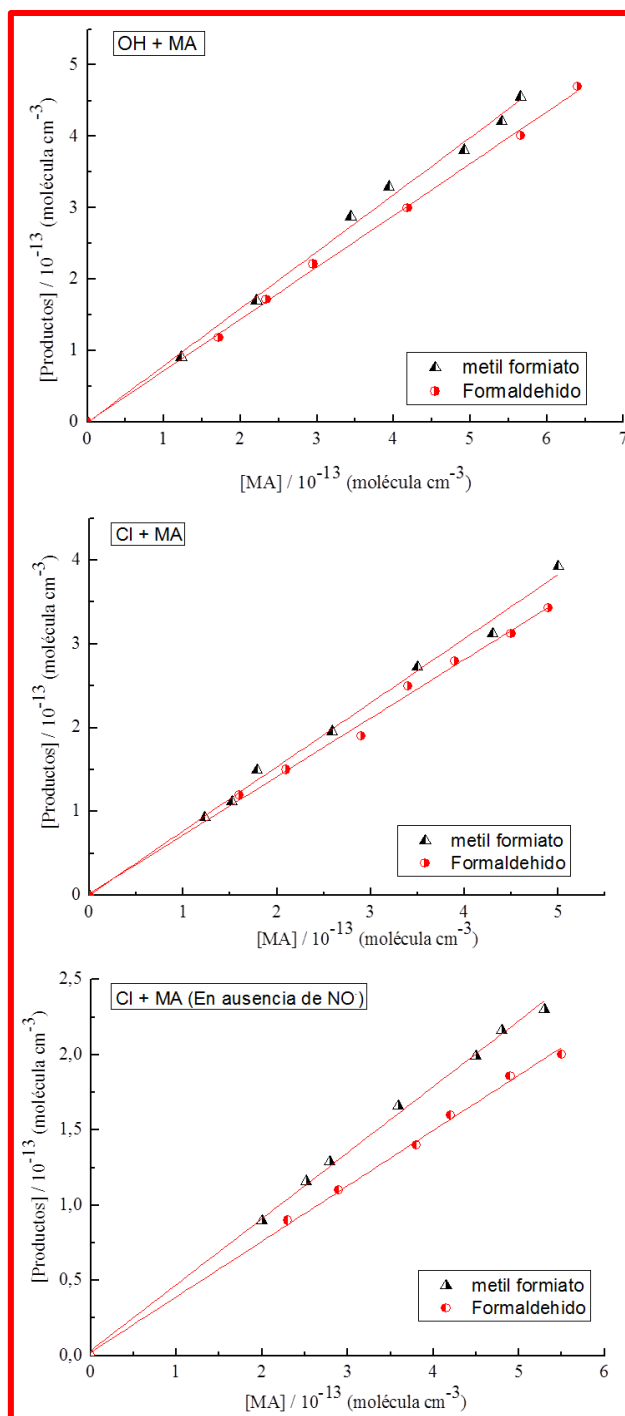


Figura 3.6: Representación de la concentración corregida de los productos de las reacciones: (i) $\cdot\text{OH} + \text{MA}$; (ii) $\text{Cl}\cdot + \text{MA}$ y (iii) $\text{Cl}\cdot + \text{MA}$ (en presencia de $\text{NO}\cdot$).

Los productos identificados, el número de experimentos realizados, el máximo valor del factor de corrección F y los valores de α promedio para las determinaciones con $\cdot\text{OH}$ y $\text{Cl}\cdot$, se resumen en las Tablas 3.7 y 3.8.

Capítulo 3

Tabla 3.7: Rendimiento promedio, α , de los productos identificados para las reacciones del 1M2P y la MA con el radical $\cdot\text{OH}$, junto al valor de F máximo de las mediciones.

En presencia de $\text{NO}\cdot$.

COVO	Producto identificado	Número de experimentos	Máximo valor del factor F	α
1M2P	metoxiacetona	3	1,005	$(0,37 \pm 0,05)$
	formiato de metilo	3	1,009	$(0,58 \pm 0,03)$
	acetaldehído	3	1,025	$(0,53 \pm 0,06)$
MA	formiato de metilo	3	1,011	$(0,78 \pm 0,04)$
	formaldehido	3	1,019	$(0,74 \pm 0,06)$

Tabla 3.8: Rendimiento promedio, α , de los productos identificados para las reacciones del 1M2P y la MA con átomos de $\text{Cl}\cdot$, junto al valor de F máximo de las mediciones. (a)

En presencia de $\text{NO}\cdot$. (b) En ausencia de $\text{NO}\cdot$.

COVO	Producto identificado	Número de experimentos	Máximo valor del factor F	α
1M2P	metoxiacetona	3^a	1,014	$(0,41 \pm 0,04)$
		3^b		$(0,23 \pm 0,07)$
	formiato de metilo	3^a	1,019	$(0,54 \pm 0,03)$
		3^b		$(0,33 \pm 0,05)$
	acetaldehído	3^a	1,035	$(0,50 \pm 0,07)$
		3^b		$(0,30 \pm 0,10)$
MA	formiato de metilo	3^a	1,029	$(0,75 \pm 0,05)$
		3^b		$(0,42 \pm 0,07)$
	formaldehido	3^a	1,025	$(0,72 \pm 0,04)$
		3^b		$(0,39 \pm 0,09)$

Para cada experimento individual, los errores corresponden a la desviación estándar ($2\sigma_{n-1}$), derivada del ajuste por cuadrados mínimos de la pendiente de los gráficos obtenidos a partir de la ecuación (E.3.27). El valor del rendimiento final, α , es el promedio de, al menos, tres determinaciones individuales para cada producto de reacción, y el error asociado al valor final del rendimiento (α), comprende los valores extremos de los rendimientos obtenidos en cada uno de los experimentos. A dichos

errores, se le debe adicionar una incerteza del 10 %, debido a potenciales errores sistemáticos en la determinación de los coeficientes de velocidad k_{COV} y k_{Ref} .

3.2.3 Discusión

En primer lugar, tal como se puede observar en las Tablas 3.7 y 3.8, los productos identificados para las reacciones de oxidación del 1M2P y la MA con el radical $\cdot OH$, son los mismos que los identificados para las reacciones con átomos de $Cl\cdot$, en presencia y ausencia de $NO\cdot$. Esto demuestra, que los mecanismos de reacción iniciados por el radical $\cdot OH$ para el 1M2P y la MA, son iguales a los mecanismos iniciados por átomos de $Cl\cdot$.

Además, para todos los experimentos con átomos de $Cl\cdot$, los valores obtenidos de rendimiento de productos son mayores en presencia de $NO\cdot$.

➤ 1-metoxi-2-propanol (1M2P)

El ataque iniciado por los radicales $\cdot OH$ o átomos de $Cl\cdot$ al 1M2P, involucra la abstracción de un átomo de hidrógeno de los enlaces C-H, de los grupos ($>CH(OH)$), ($-CH_2-$) o (CH_3-), para producir los siguientes radicales alquilo: $CH_3OCH_2C\cdot(OH)CH_3$, $CH_3OC\cdot HCH(OH)CH_3$, $CH_3OCH_2CH(OH)C\cdot H_2$ y $C\cdot H_2OCH_2CH(OH)CH_3$.



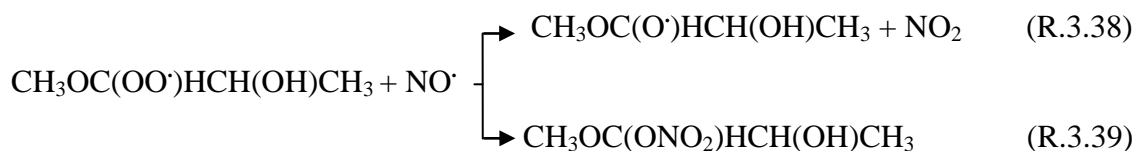
El radical α -hidroxialquilo formado en la reacción (R.3.32), reacciona con el O_2 para dar la metoxiacetona (MA), mediante abstracción del átomo de H del grupo hidroxilo:



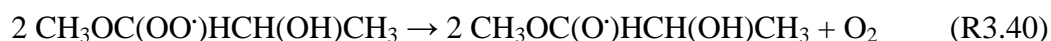
El resto de los radicales alquilo formados en las reacciones (R.3.33)-(R.3.35), reaccionan rápidamente con O_2 para dar radicales alquilperoxilo, como por ejemplo:



En presencia de NO^{\cdot} , los radicales alquilperoxilo reaccionan con dicho compuesto para formar los correspondientes radicales alcoxilo (RO^{\cdot}), o bien, pueden enlazarse al NO^{\cdot} , para dar lugar a la formación de alquilnitratos (RONO_2), como por ejemplo:

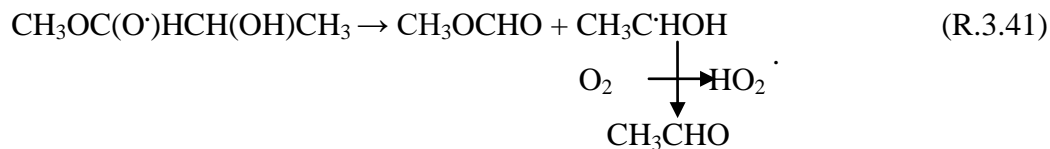


En ausencia de NO^{\cdot} , las reacciones entre radicales toman importancia, por lo tanto, los radicales alquilperoxilo pueden reaccionar entre ellos o con otros radicales alcoxilos que se pueden generar, para formar sus correspondientes radicales alcoxilos, como por ejemplo:



Finalmente, los radicales alcoxilos pueden reaccionar con O_2 , descomponerse vía ruptura de enlace C-C o isomerizar. Atkinson *et al.* (2000), indicaron que la vía de descomposición de los radicales primarios (como $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{O}^{\cdot})\text{H}_2$ y $\text{C}(\text{O}^{\cdot})\text{H}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$), prevalece sobre las vías de isomerización o reacción con O_2 . Sin embargo, la baja probabilidad de ataque de los agentes oxidantes a carbonos terminales, en general, hace que la formación de productos por estas vías de reacción, sean relativamente baja (Atkinson y col, 2000; 2003). Estos resultados fueron confirmados para el 1M2P, dado que no fue posible identificar los productos esperados por estas vías de reacción minoritarias.

Finalmente, en base a los productos identificados (formiato de metilo y acetaldehído), la vía de descomposición C-C del radical alcoxilo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O}^\bullet)\text{HCH}(\text{OH})\text{CH}_3$, domina sobre las otras vías de reacción:



En la Figura 3.7, se muestra el mecanismo de reacción propuesto para la reacción del 1M2P, con el radical OH^\bullet o átomos de Cl^\bullet , en presencia de NO^\bullet .

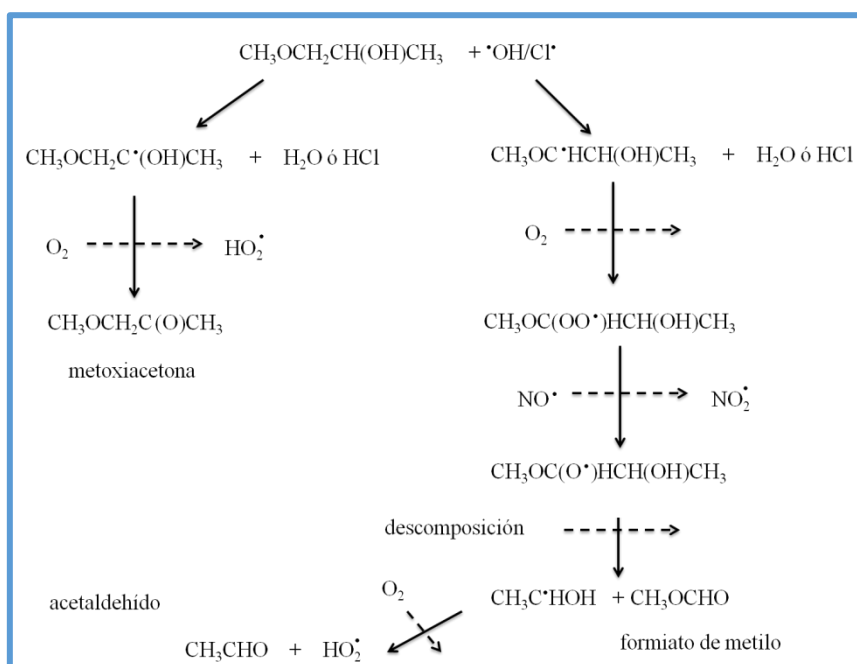


Figura 3.7: Mecanismo de reacción propuesto para el 1M2P, en presencia de NO^\bullet .

De las Tablas 3.7 y 3.8, se puede observar que la suma del rendimiento de la metoxiacetona y del metil formiato es de aproximadamente un 95%, para las reacciones de 1M2P con el radical OH^\bullet , mientras que para las reacciones con átomos de Cl^\bullet (en presencia de NO^\bullet), el rendimiento es de aproximadamente un 94%. En base a estos rendimientos, podemos afirmar que esencialmente todas las vías de reacción han sido observadas. Además, utilizando el método de SAR, se estimó la fracción de abstracción de átomos de H por reacciones con el radical OH^\bullet , de los grupos $\text{CH}_3\text{O}-$, $>\text{CH}(\text{OH})$, $-\text{CH}_2-$ y CH_3- , dando un 6%, 41%, 52% y $< 2\%$, respectivamente (Ver Anexo IV). La predicción de los sitios más reactivos para el 1M2P, con un 41% y un 52%, son los

correspondientes a los grupos $>\text{CH}(\text{OH})$ y $-\text{CH}_2-$, lo cual están en muy buen acuerdo con los porcentajes observados experimentalmente, 37% y 58%, respectivamente.

Por otra parte, debido a la semejanza en la estructura química del 1M2B con el 1M2P, es de esperar que el mecanismo de oxidación del 1M2B con el radical $\cdot\text{OH}$ o átomos de $\text{Cl}\cdot$, sea muy similar al observado para el 1M2P, centrándose la reactividad principalmente en los grupos $>\text{CH}(\text{OH})$ y $-\text{CH}_2-$. En base a esta predicción, los productos mayoritarios esperados, son la 1-metoxi-2-butanona (a partir del radical alquilo $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}\cdot(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$), y el metil formiato y el propanal (a partir del radical $\text{CH}_3\text{OC}\cdot\text{HCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$). Tanto el metil formiato como el propanal, fueron identificados al preparar diferentes mezclas de reacción de 1M2B y nitrito de metilo o Cl_2 , en presencia de $\text{NO}\cdot$.

Dado que no fue posible identificar todos los productos de reacción, sólo se plantea un hipotético mecanismo de reacción en base a nuestras predicciones.

En la Figura 3.8, se muestra el mecanismo de reacción propuesto para la reacción del 1M2B, con el radical $\cdot\text{OH}$ o átomos de $\text{Cl}\cdot$, en presencia de $\text{NO}\cdot$.

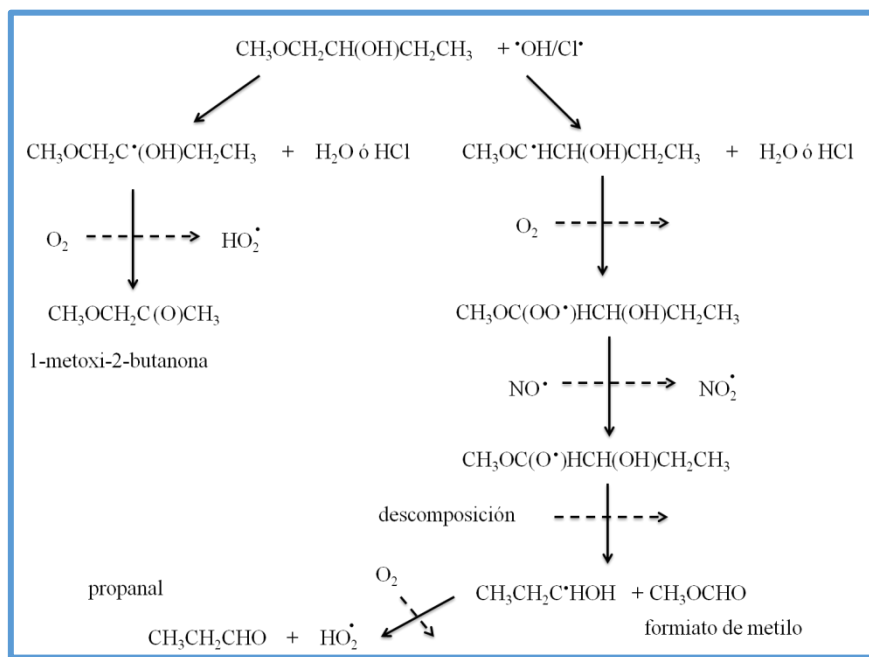


Figura 3.8: Mecanismo de reacción propuesto para el 1M2B, en presencia de $\text{NO}\cdot$.

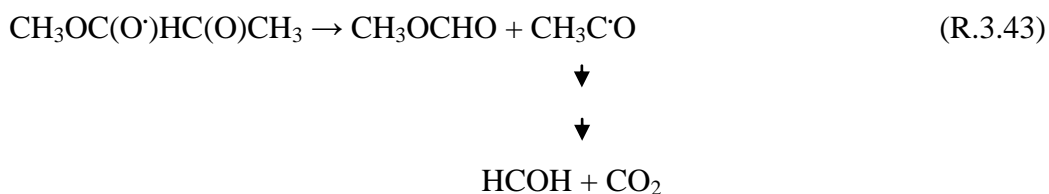
➤ Metoxiacetona (MA)

En base a lo discutido en el apartado 3.1.4.2, es de esperar que la reactividad de la MA con $\cdot\text{OH}$ y $\text{Cl}\cdot$, esté centrada sobre el grupo ($-\text{CH}_2-$), posicionado entre los grupos funcionales éter ($-\text{O}-$) y carbonilo ($>\text{C}=\text{O}$). El ataque del radical $\cdot\text{OH}$ o átomo de $\text{Cl}\cdot$ a la MA, forma el radical alquilo $\text{CH}_3\text{OC}\cdot\text{HC}(\text{O})\text{CH}_3$, mediante la abstracción de un átomo de H del grupo $-\text{CH}_2-$.



Posteriormente, el radical alquilo reacciona con O_2 para formar el radical peroxilo, y en presencia de $\text{NO}\cdot$, se forma el correspondiente radical alcoxilo. Tal como se mencionó anteriormente, en ausencia de $\text{NO}\cdot$, el radical alcoxilo se genera a partir de dos radicales peroxilos, o por reacción con otros radicales alcoxilos que se pueden generar.

Finalmente, el radical alcoxilo $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O}\cdot)\text{HC}(\text{O})\text{CH}_3$, se descompone vía ruptura de enlace C-C, para formar el metil formiato y el formaldehído (co-producto), tal como fueron identificados experimentalmente.



En la Figura 3.9, se muestra el mecanismo de reacción propuesto para la reacción de la MA, con el radical $\cdot\text{OH}$ o átomos de $\text{Cl}\cdot$, en presencia de $\text{NO}\cdot$.

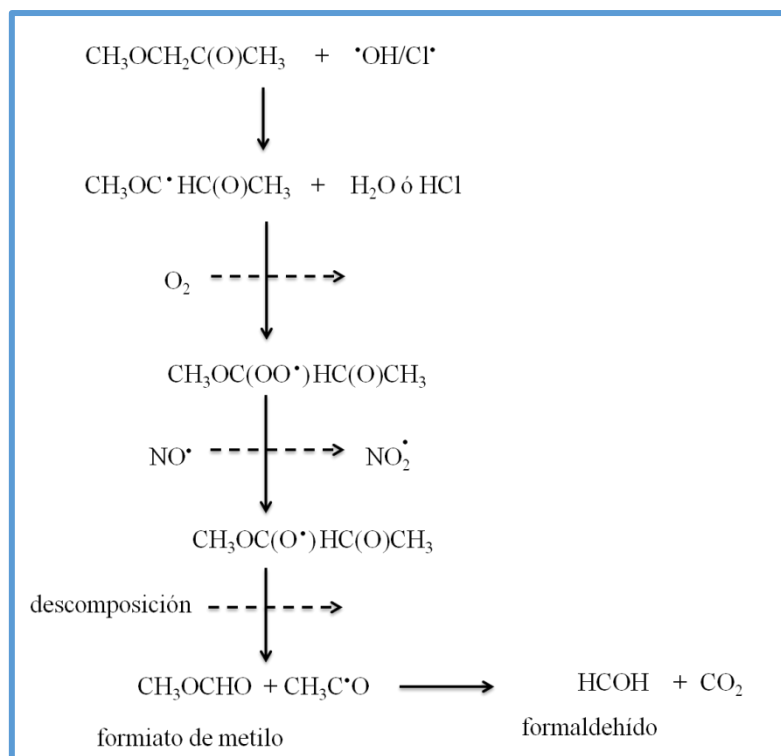


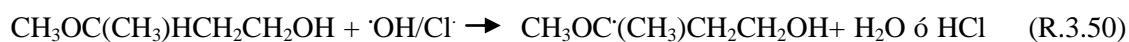
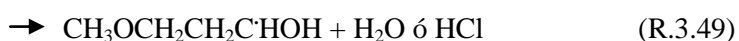
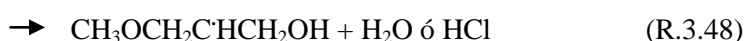
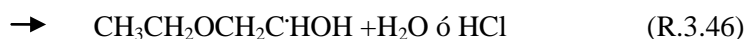
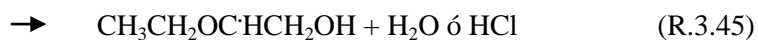
Figura 3.9: Mecanismo de oxidación propuesto para la MA.

De las Tablas 3.7 y 3.8, se puede observar que el rendimiento del metil formiato (\approx formaldehído), es de aproximadamente un 75%, para las reacciones de la MA con el radical $\cdot\text{OH}$ y átomos de $\text{Cl}\cdot$, en presencia de $\text{NO}\cdot$. En base a este rendimiento, podemos afirmar que el ataque, tanto del radical $\cdot\text{OH}$ como de los átomos de $\text{Cl}\cdot$, estará centrado principalmente en el grupo $-\text{CH}_2-$, de la MA, tal como fue propuesto en el apartado 3.1.4.2. Además, utilizando el método de SAR, se estimó la fracción de abstracción de átomos de H del grupo $-\text{CH}_2-$, por reacciones con el radical $\cdot\text{OH}$, dando aproximadamente un 80%, lo cual están en muy buen acuerdo con el porcentaje observado experimentalmente.

➤ Mecanismo de reacción esperado para el 2EE, 3M1P y 3M1B.

Los potenciales productos mayoritarios esperados para las reacciones de 2EE, 3M1P y 3M1B, con el radical $\cdot\text{OH}$ y átomos de $\text{Cl}\cdot$, en aire y en presencia de NO , dependerán exclusivamente de los radicales alcoxilos formados a partir de los distintos sitios reactivos presentes en la estructura química del 2EE, 3M1P y 3M1B. (Finlayson-Pitts *et al.*, 2000; Aschmann S. *et al.*, 2011; Atkinson, R. *et al.*, 1985).

Estos pueden ser:



Los radicales alquilo formados en las reacciones (R.3.46), (R.3.49) y (R.3.52), reaccionan con O_2 mediante abstracción de átomo de H, para dar los correspondientes compuestos del tipo $\text{ROR}'\text{CH}(\text{O})$, dónde R (CH_3 - o CH_3CH_2 -) y R' ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ - o $(-\text{CH}_2)_2$) dependiendo de la estructura química de los compuestos:



El resto de los radicales alquilo formados, reaccionan rápidamente con O_2 y en presencia de $\text{NO}\cdot$ se forman sus correspondientes radicales alcoxilo. Finalmente, los radicales alcoxilo pueden reaccionar con O_2 , descomponerse vía ruptura de enlace C-C o isomerizar, dando una gran diversidad de compuestos como productos primarios, y otros tanto, como productos secundarios. (Atkinson y col, 2000; 2003).

3.3 Implicancias Atmosféricas.

En el Capítulo 1, se hizo referencia a que la atmósfera terrestre contiene una gran cantidad y variedad de sustancias procedentes de emisiones, tanto de origen biogénico como antropogénico. Para poder evaluar el estado de contaminación atmosférica y predecir su evolución, es muy importante conocer los procesos en los que se originan los diferentes contaminantes, los procesos en los que éstos intervienen y el destino de estas especies en la atmósfera.

Los COVs presentes en la atmósfera pueden eliminarse por diferentes mecanismos que incluyen la reacción con el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), con el radical nitrato ($\text{NO}_3\cdot$), con ozono (O_3), con átomos de $\text{Cl}\cdot$, por fotólisis, por deposición seca o húmeda, etc. El mecanismo de degradación troposférico que predomina en el proceso de eliminación de los COVs presentes en la atmósfera, estará fuertemente relacionado con la naturaleza de los COVs y con su reactividad frente a los distintos oxidantes troposféricos. Por tal motivo, en esta sección se abordará una discusión sobre las principales vías de eliminación de los hidroxi éteres y la metoxiacetona estudiados en el presente trabajo, y además, se estima el tiempo de vida troposférico global para cada uno de ellos.

Además, se explicará en detalle cómo se calcularon los valores de GWP para los hidroxi éteres y la metoxiacetona estudiados en el presente trabajo, y finalmente, los valores de GWP y τ_{global} , junto con los productos de reacción esperados (ver apartado 3.2), serán utilizados para evaluar el impacto atmosférico de estos compuestos estudiados.

3.3.1 Tiempo de vida troposférico global.

El impacto ambiental de los COVs emitidos a la atmósfera dependerá principalmente del tiempo que estos compuestos permanezcan como tales en la atmósfera, y de los contaminantes secundarios que resulten de sus reacciones químicas con los oxidantes troposféricos.

Cuando hay múltiples procesos de remoción de una especie en la atmósfera, que sean simultáneos e irreversibles, el tiempo de vida troposférico global, τ_{global} , está dado por:

$$\tau_i = \left(\sum_i \frac{1}{\tau_i} \right)^{-1} \quad (E.3.28)$$

donde, τ_i , indica los tiempo de vida de los distintos procesos de remoción.

El tiempo por el cual un COV emitido primariamente a la troposfera permanece en la misma, puede ser estimado a partir de considerar las reacciones con los principales oxidantes troposféricos: $\cdot\text{OH}$, $\text{Cl}\cdot$, $\text{NO}_3\cdot$ y O_3 . Combinando los datos de los coeficientes de velocidad con las concentraciones troposféricas de estos oxidantes, es posible calcular el tiempo de vida debido a cada uno de estos procesos, considerando que se trata de procesos cinéticos de segundo-orden:

$$\tau_i = \frac{1}{k_i [i]} \quad (E.3.29)$$

donde τ_i , indica el tiempo de vida, k_i es el coeficiente de velocidad de las reacciones con los oxidantes troposféricos y $[i]$, es la concentración estacionaria del agente oxidante ($i = \cdot\text{OH}$, $\cdot\text{NO}_3$, $\text{Cl}\cdot$ o O_3).

Sin embargo, existen otros procesos de remoción que pueden ser importantes en determinadas condiciones, tales como la destrucción por fotólisis, las deposiciones secas (reacciones heterogéneas en superficies sólidas), y las deposiciones húmedas (solubilización en el agua de las nubes y remoción por la lluvia, o solubilización en la superficie marina).

Considerando todos estos procesos involucrados, es posible plantear una ecuación matemática que permite estimar el tiempo de vida troposférico global (Dalmasso *et al.* 2005):

$$\tau_{global} = \left[\frac{1}{\tau_{OH\cdot}} + \frac{1}{\tau_{Cl\cdot}} + \frac{1}{\tau_{NO_3\cdot}} + \frac{1}{\tau_{O_3}} + \frac{1}{\tau_{fotólisis}} + \frac{1}{\tau_{otros\ procesos}} \right]^{-1} \quad (E.3.30)$$

donde τ , indica el tiempo de vida y los subíndices indican los procesos de remoción considerados. En “*otros procesos*” se incluyen deposiciones húmedas y secas.

Tal como se menciono anteriormente, para los compuestos estudiados en este trabajo, no existen reportes de parámetros cinéticos en bibliografía con NO_3 y O_3 , salvo para el 1M2P. Teniendo en cuenta los valores informados para el 1M2P y el 2-butoxietanol (Aschmann *et al.*, 1998), $k_{\text{NO}_3} = (1,7 \pm 0,7) 10^{-15}$, $k_{\text{O}_3} = (0,9 \pm 0,2) 10^{-19}$ y $k_{\text{NO}_3} = (3,1 \pm 1,2) 10^{-15}$ y $k_{\text{O}_3} = (1,1 \pm 0,3) 10^{-19}$ en $\text{cm}^3 \text{moléculas}^{-1} \text{s}^{-1}$, respectivamente, podemos considerar que las reacciones de estas especies con los hidroxi éteres y la metoxiacetona, carecen de importancia para el proceso de remoción global. Los procesos de fotólisis solar pueden ser considerados despreciables, puesto que los hidroxi éteres y la metoxiaceton son especies fotoquímicamente estables en la región actínica del espectro electromagnético, la cual está comprendida entre los 270 y 300 nm. (Aschmann *et al.* 1998; Atkinson *et al.* 2003; Aschmann *et al.* 2011; Srinivasan R. 1961). Con respecto a las deposiciones húmedas, los informes en bibliografía de las constantes de Henry para el 2-butoxietanol y una serie de hidroxi éteres encontrados en bibliografía (Sander, 1999), todos menores a 15 M atm^{-1} , permiten despreciar estos procesos en el cálculo del tiempo de vida troposférico global. Finalmente, las deposiciones secas podrían llegar a ser una vía de remoción relevante para algunos de estos hidroxi éteres estudiados, aunque sus presiones de vapor son lo suficientemente altas como para suponer que esta vía no contribuirá de manera significativa al tiempo de vida troposférico global (Mellouki *et al.*, 2015).

En la Tabla 3.9 se exponen los tiempos de vida troposféricos de los hidroxi éteres y la metoxiacetona estudiados en este trabajo, calculados mediante la ecuación (E.3.25). Las concentraciones de OH , Cl , NO_3 y O_3 , utilizadas son las siguientes: 1×10^6 radicales cm^{-3} (Hein *et al.*, 1997), 5×10^3 átomos cm^{-3} (Rudolph *et al.*, 1996), 5×10^8 radicales cm^{-3} (Shu *et al.* 1995) y $7,3 \times 10^{11}$ molécula cm^{-3} (Logan, 1985), respectivamente. Además, en la tabla se incluye los tiempos de vida troposféricos para las concentraciones de Cl de 1×10^5 átomos cm^{-3} (Spicer *et al.*, 1998), en las primeras horas de la mañana en la capa limite marina. Debemos indicar que ante la presencia de más de un valor de los coeficientes de velocidad indicados en la tabla 3.9, el correspondiente promedio fue considerado para evaluar los tiempos de vida en la atmósfera.

Tabla 3.9: Tiempos de vida troposféricos estimados de éteres con los fotooxidantes troposféricos y tiempos de vida troposféricos globales. (a) $[Cl] = 5 \times 10^3$ átomos cm^{-3} ; (b) $[Cl] = 1 \times 10^5$ átomos cm^{-3} .

COVO	τ_{OH} (días)	$\tau_{Cl}^{(a)}$ (días)	$\tau_{Cl}^{(b)}$ (días)	τ_{NO_3} (días)	τ_{O_3} (días)	$\tau_{global}^{(a)}$ (días)	$\tau_{global}^{(b)}$ (días)
2EE	0,6	44,5	0,44	---	---	0,6	0,2
3M1P	0,5	42,9	0,42	---	---	0,5	0,2
3M1B	0,4	42,5	0,41	---	---	0,4	0,2
1M2P	0,6	50,3	0,5	13,6	150,3	0,6	0,3
1M2B	0,5	41,3	0,4	---	---	0,5	0,2
MA	1,8	115,7	1,2	---	---	1,8	0,7

A partir de los tiempos de vida informados en la tabla 3.9, podemos indicar que los éteres estudiados en este trabajo serán **rápidamente removidos de la tropósfera, siendo la principal vía de remoción de estos compuestos, las reacciones con el radical $\cdot OH$** . Esto es consistente con la alta reactividad que tienen los compuestos multifuncionales como los hidroxí éteres y la metoxiacetona, hacia los oxidantes troposféricos. Finalmente, podemos apreciar que la vía de remoción por átomos de $Cl\cdot$ se vuelve más importante en regiones costeras o donde las concentraciones de precursores de átomos de $Cl\cdot$, son relativamente altas.

3.3.2 Índice de potencial de calentamiento global (GWP)

En el Capítulo 1 se ha presentado el GWP como un parámetro que permite evaluar la contribución de los diferentes gases de efecto invernadero al calentamiento global del planeta, teniendo en cuenta factores como la concentración de la especie, su tiempo de vida atmosférico y sus propiedades de absorción de radiación.

Los espectros infrarrojos necesarios para el cálculo del Potencial de Calentamiento Global (GWP) de los compuestos estudiados en este trabajo de tesis, fueron registrados empleando un espectrómetro Nicolet Avatar 360 FT-IR, con una resolución de 1 cm^{-1} . Para ello, las muestras gaseosas de los compuestos fueron

introducidas en una celda de vidrio de 23 cm de largo sellada herméticamente con ventanas de NaCl, registrándose el espectro infrarrojo (IR) en la región de los 800-1500 cm^{-1} a 298 K.

En las Figuras (4.0)-(4.2), se muestran ejemplos de los espectros infrarrojos obtenidos experimentalmente para el 1M2P, 1M2B y la MA.

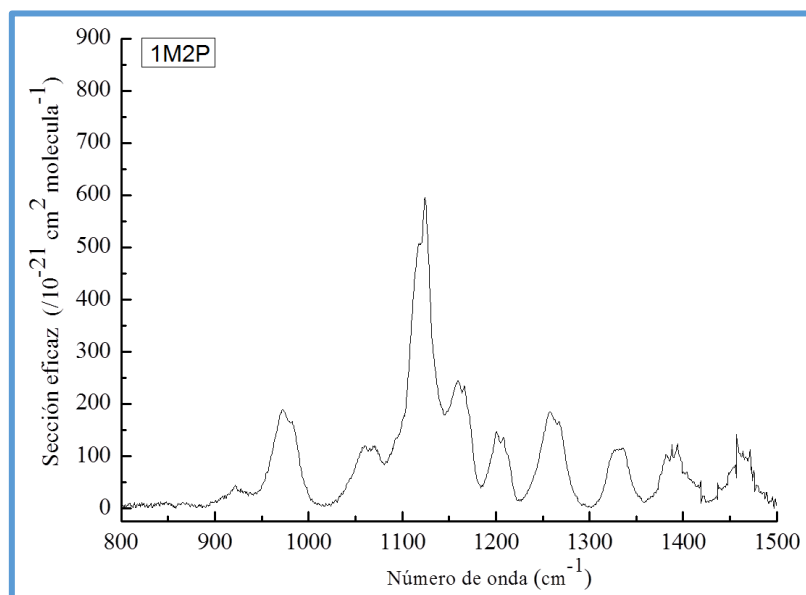


Figura 4.0: Espectro infrarrojo del 1M2P a 298 K.

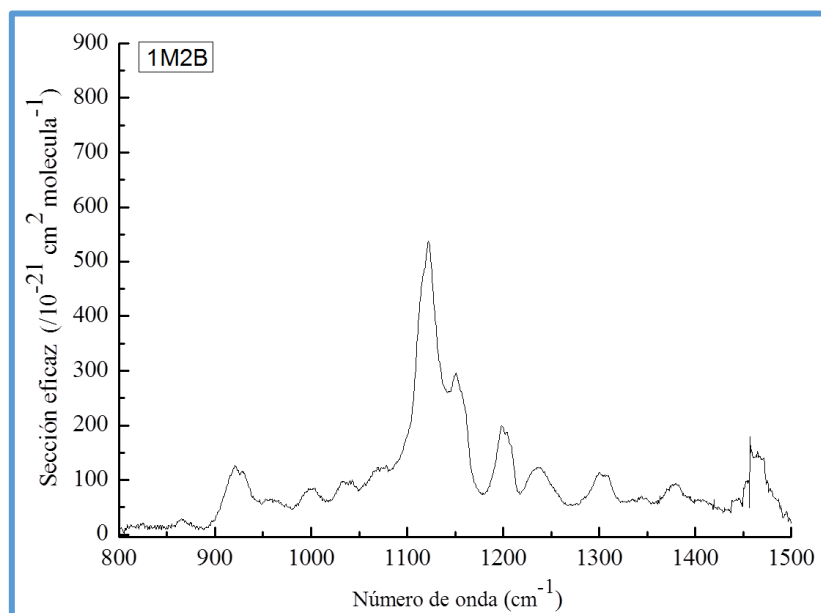


Figura 4.1: Espectro infrarrojo del 1M2B a 298 K.

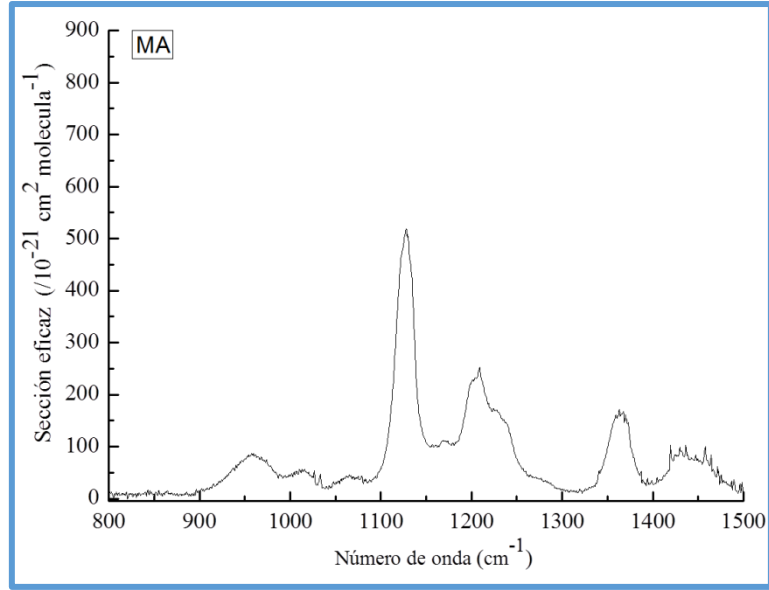


Figura 4.2: Espectro infrarrojo de la MA a 298 K.

El método empleado en esta tesis para calcular el GWP, consiste en determinar el potencial de calentamiento global absoluto de cada éter estudiado en este trabajo, $AGWP_{COVO}(TH)$, y del gas de referencia, $AGWP_{CO_2}(TH)$, a varios horizontes temporales, TH, siguiendo el procedimiento descrito en Hodnebrog *et al.* (2013). Posteriormente, mediante la ecuación (E.3.27) se calcula el Potencial de Calentamiento Global para un horizonte temporal determinado, $GWP_{COVO}(TH)$:

$$GWP_{COVO} = \frac{AGWP_{COVO}(TH)}{AGWP_{Ref}(TH)} \quad (E.3.31)$$

El **valor del $AGWP_{COVO}(TH)$** , se obtiene a partir de la siguiente expresión (Hodnebrog *et al.*, 2013):

$$AGWP_{COVO}(TH) = RE \tau (1 - e^{-TH/\tau}) \quad (E.3.31)$$

donde, τ (años), es el tiempo de vida atmosférico y RE (*Radiative Efficiency*, $W m^{-2} kg^{-1}$) es la *eficiencia radiativa instantánea*, que expresa el forzamiento radiativo por unidad de incremento en la concentración atmosférica del gas. Normalmente los valores de RE se obtienen para un incremento en la concentración del gas de interés de

0-1 ppbv ($\text{W m}^{-2} \text{ ppbv}^{-1}$) y para unas determinadas condiciones atmosféricas medias anuales y globales (Pinnock *et al.*, 1995):

$$RE = \sum_{500 \text{ cm}^{-1}}^{1500 \text{ cm}^{-1}} \sigma_i F^\sigma \quad (\text{E.3.32})$$

donde F^σ ($\text{W m}^{-2} (\text{cm}^{-1}) (\text{cm}^2 \text{ molécula}^{-1})^{-1}$) es el forzamiento radiativo por unidad de sección eficaz y de número de onda parametrizado en intervalos de 10 cm^{-1} , y σ_i ($\text{cm}^2 \text{ molécula}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) es la sección eficaz de absorción integrada en intervalos de 10 cm^{-1} entre $500\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$. Los valores de F^σ , empleados en la ecuación (E.3.32), se encuentran tabulados entre $500\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$, en la información suplementaria de Hodnebrog *et al.* (2013), aunque en este trabajo, únicamente se han considerado los datos a partir de 500 hasta 1500 cm^{-1} (ver Figura 4.3).

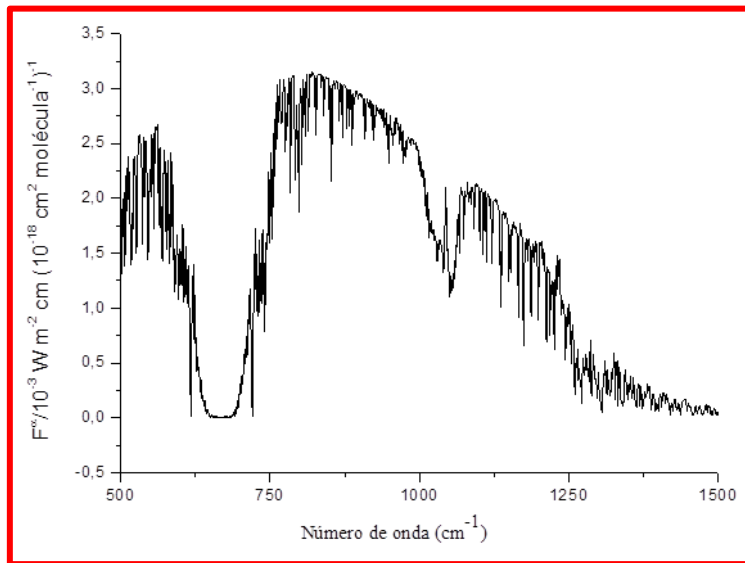


Figura 4.3. Forzamiento radiativo por unidad de sección eficaz y de número de onda a una resolución de 10 cm^{-1} para un incremento de concentración de la especie absorbente de 1 ppbv (Hodnebrog *et al.*, 2013).

Cabe destacar que los valores de RE resultantes de la ecuación (R.3.32) supone que los gases se encuentran homogéneamente distribuidos en la troposfera, lo cual es cierto para especies con largos tiempos de vida. Según Hodnebrog *et al.* (2013), este

hecho es una de las principales fuentes de error cuando se calcula el RE para especies con cortos tiempos de vida, que no presentan una distribución espacial uniforme en la troposfera, como es el caso de los compuestos estudiados en este trabajo.

Para tener en cuenta este efecto, Hodnebrog *et al.* (2013) emplean un factor de corrección, $f(\tau)$, que viene definido por la siguiente expresión:

$$f(\tau) = \frac{2,962 \tau^{0,9312}}{1 + 2,994 \tau^{0,9302}} \quad (\text{E.3.33})$$

Además, tal y como indica Hodnebrog *et al.* (2013), los valores de RE se han incrementado un 10 %, para tener en cuenta el ajuste de la temperatura estratosférica.

En la Tabla 3.10 se presenta el tiempo de vida, el factor de corrección $f(\tau)$ y los valores de RE instantáneo y corregido para cada éter estudiado.

Tabla 3.10: Valor de τ_{global} (años) y valores de RE instantáneo y corregido para los hidroxí éteres y la metoxiacetona.

COVO	τ^a /años	$f(\tau)$	RE ^b / Wm ⁻² ppbv-1	RE ^c / Wm ⁻² ppbv ⁻¹
2EE	0,0016	0,008	0,083	0,00051
3M1P	0,0014	0,008	0,084	0,00066
3M1B	0,0011	0,005	0,087	0,00040
1M2P	0,0016	0,008	0,091	0,00073
1M2B	0,0014	0,007	0,092	0,00069
MA	0,0052	0,02	0,076	0,0021

(a) Tiempo de vida troposférico global en años, (b) Eficiencia radiativa instantánea (c) Eficiencia radiativa corregida con el tiempo de vida y considerando el ajuste de temperatura estratosférico.

Como se aprecia en la Tabla 3.10, tras realizar la corrección, los valores de RE instantáneo disminuyen más de un orden de magnitud en todos los casos, indicando que el forzamiento radiativo de estos compuestos se encuentra fuertemente afectado por su distribución espacial en la troposfera.

Una vez realizada la corrección en los valores de RE, se ha llevado a cabo el siguiente cambio de unidades de ppbv a kg:

$$RE (W m^{-2} kg^{-1}) = RE (W m^{-2} ppbv^{-1}) \left(\frac{M_A}{M_{éter}} \times \frac{10^9}{T_M} \right) \quad (E.3.34)$$

donde M_A , es la masa molar promedio del aire seco ($2,897 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$), $M_{éter}$ es la masa molar del éter en cuestión (kg mol^{-1}) y T_M , es la masa total del aire seco en la atmósfera ($5,135 \times 10^{18} \text{ kg}$).

El valor del $AGWP_{CO_2}(TH)$, se obtiene a partir de la siguiente expresión (Hodnebrog *et al.*, 2013):

$$AGWP_{CO_2}(TH) = RE_{CO_2} \{ a_0 TH + \sum_{i=1}^3 a_i \alpha_i (1 - e^{-TH/\alpha_i}) \} \quad (E.3.35)$$

donde, $RE_{CO_2} = 1,75 \times 10^{-15} \text{ W m}^{-2} \text{ kg}^{-1}$ es la eficiencia radiativa del CO_2 (Hodnebrog *et al.*, 2013), y los siguientes parámetros, $a_0 = 0,2173$, $a_1 = 0,2240$, $a_2 = 0,2824$, $a_3 = 0,2763$, $\alpha_1 = 394,4$ años, $\alpha_2 = 36,54$ años y $\alpha_3 = 4,304$ años, se encuentran tabulados en Joos *et al.*, (2013).

Los valores de $AGWP_{CO_2}(TH)$ que se obtienen de la ecuación (E.3.35) son $2,495 \times 10^{-14}$ y $9,171 \times 10^{-14} \text{ W m}^{-2} \text{ año} (\text{kg CO}_2)^{-1}$, para horizontes temporales de 20 y 100 años, respectivamente. Estos serán los valores de referencia que se emplearán en la ecuación (E.3.31), para calcular el potencial de calentamiento global de los éteres a dichos horizontes temporales.

Una vez explicado el método empleado para el cálculo del GWP, los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11: Potencial de calentamiento global (GWP) de los hidroxí éteres y la metoxiacetona en estudio, a distintos tiempos horizontes.

COVO	GWP (TH)		
	TH=20 años	TH=100 años	TH=500 años
CO ₂	1	1	1
2EE	$2,69 \times 10^{-3}$	$7,32 \times 10^{-4}$	$2,08 \times 10^{-4}$
3M1P	$2,10 \times 10^{-3}$	$5,72 \times 10^{-4}$	$1,69 \times 10^{-4}$
3M1B	$1,28 \times 10^{-3}$	$3,52 \times 10^{-4}$	$9,98 \times 10^{-5}$
1M2P	$2,95 \times 10^{-3}$	$8,03 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-4}$
1M2B	$1,93 \times 10^{-3}$	$5,41 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$
MA	$2,2 \times 10^{-2}$	$5,92 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$

Como se aprecia en esta Tabla 3.11, todos los éteres estudiados presentan un GWP inferior al del CO₂ para los horizontes temporales sobre el cual se ha realizado el cálculo, observándose una disminución en el valor del GWP al pasar de GWP (TH = 20 años) a GWP (TH = 100 años). Por consiguiente, a partir de los datos mostrados en la Tabla 3.11, podemos afirmar que **la contribución de estos compuestos al calentamiento global del planeta es despreciable**, tanto a corto plazo como a largo plazo.

Además, de la Tabla 3.11 se desprende que para un mismo tiempo horizonte, los valores de GWP de los éteres estudiados en este trabajo, son muy similares y están en el mismo orden, salvo para la metoxiacetona. Esto es de esperar, dado que el GWP depende fundamentalmente del tiempo de vida y del número de moléculas que constituyan 1 kg del gas (es decir que depende de la masa molar), y al ser estos parámetros similares entre los hidroxí éteres estudiados en este trabajo, los valores de GWP son similares.

Finalmente, del análisis de la literatura existente nos permite señalar que el presente estudio representa **la primera determinación experimental de los valores de RE y GWP** para los hidroxí éteres y la metoxiacetona en estudio.

3.3.3 Conclusión:

A partir de los tiempos de vida troposféricos expuestos en la Tabla 3.9, podemos indicar que los éteres estudiados en este trabajo serán rápidamente removidos en la baja

troposfera, teniendo un impacto más bien local, que dependerá principalmente, de las cantidades emitidas y de las condiciones climáticas.

Además, podemos indicar que la principal vía de remoción troposférica de los compuestos estudiados en este trabajo, será por sus reacciones con el radical $\cdot\text{OH}$. Sin embargo, en regiones costeras o donde las concentraciones de precursores de átomos de $\text{Cl}\cdot$ son relativamente altas, las reacciones con este agente oxidante se vuelven más importante, a tal punto, que podría ser un canal competitivo de remoción atmosférico de los COVs en general.

Finalmente, los pequeños valores tanto de RE como de GWP, indican que estos compuestos no contribuyen en forma significativa al efecto invernadero de origen antropogénico y por ende, al cambio climático. Sin embargo, debemos destacar que los productos de las reacciones de estos compuestos (ver sección, 3.2), son principalmente compuestos carbonílicos, los cuales son contaminantes secundarios involucrados en los procesos de formación de smog fotoquímico (Calvert., 2006) y de formación de nitratos de peroxiacetilo (Wayne., 2000).

Finalmente, y en concordancia con esto último, la degradación de los COVOs, en general, por reacciones químicas con los oxidantes troposféricos, produce una gran cantidad de contaminantes secundarios como el O_3 y el CO_2 , además de compuestos altamente oxidados y estables, con tiempos de vida atmosféricos largos, sumado a la formación de aerosoles orgánicos secundarios (Mellouki *et al.*, 2015). En base a esto, si bien los contaminantes primarios estudiados en este trabajo, no tienen un aporte considerable al efecto invernadero, sus productos de reacción podrían tenerlo y por lo tanto producir un impacto negativo en la calidad del aire.

3.4 Conclusiones generales:

1-Se determinaron los coeficientes de velocidad para las reacciones de 2EE, 3M1P, 3M1B, 1M2P, 1M2B y la MA con $\cdot\text{OH}$ y $\text{Cl}\cdot$. Estas determinaciones, constituyen las primeras mediciones experimentales de los coeficientes de velocidad para las reacciones de estos compuestos con átomos de $\text{Cl}\cdot$, como así también, las primeras determinaciones de los coeficientes de velocidad de las reacciones de 3M1P y 1M2B con el radical $\cdot\text{OH}$. Por otra parte, los coeficientes de velocidad obtenidos, experimentalmente, para las

reacciones de 2EE, 1M2P y la MA con el radical $\cdot\text{OH}$, están en muy buen acuerdo con los valores informados en bibliografía, determinados por otros métodos experimentales.

2- A modo de discusión, se realizó una comparación de los coeficientes de velocidad para las reacciones (R.3.3)-(R.3.8) determinados en el presente trabajo, con los valores informados en bibliografía y los valores calculados mediante el método de SAR. Así mismo, para evaluar la influencia de los grupos funcionales éter (-O-), hidroxilo (-OH) y carbonilo ($>\text{C}=\text{O}$), sobre la reactividad de los hidroxí éteres y la metoxiacetona, se realizó una comparación con los valores informados de k_{OH} y k_{Cl} , de compuestos estructuralmente análogos.

3- Se identificaron y cuantificaron los productos primarios de reacción del 1M2P y la MA con $\cdot\text{OH}$ y $\text{Cl}\cdot$, como así también, se propuso un mecanismo de oxidación troposférico para cada uno de ellos. Además, en base a los mecanismos informados en bibliografía, se propuso un posible mecanismo de degradación troposférico para las reacciones de 1M2B, 2EE, 3M1P y 3M1B con $\cdot\text{OH}$ y $\text{Cl}\cdot$, en aire y en presencia de $\text{NO}\cdot$.

4- Se estimaron los tiempos de vida troposféricos y se calcularon los valores de RE y GWP, para cada uno de estos compuestos. En base a los tiempos de vida troposféricos relativamente cortos, podemos concluir que serán rápidamente degradados en la baja atmósfera y en cercanías de sus fuentes de emisión, teniendo un impacto más bien local. Además, podemos indicar que la principal vía de remoción troposférica de los compuestos estudiados en este trabajo, será por sus reacciones con el radical $\cdot\text{OH}$, mientras que, en regiones costeras o donde las concentraciones de precursores de átomos de $\text{Cl}\cdot$ son relativamente altas, las reacciones con este agente oxidante se vuelven un canal de remoción atmosférico importante.

Por otra parte, los pequeños valores tanto de RF como de GWP, indican que estos compuestos no representan un aporte considerable al efecto invernadero y por ende, al cambio climático.

5- Como perspectiva de trabajo a futuro, se sugiere profundizar el estudio de los productos de reacción de estos compuestos con los oxidantes troposféricos y evaluar sus potenciales impacto en la calidad del aire, y la contribución de los mismo, al cambio climático.

3.5 Bibliografía:

- Aschmann S. M., Arey J. and Atkinson R, (2011), *Kinetics and Products of the Reaction of OH Radicals with 3-Methoxy-3-methyl-1-butanol*. Environ. Sci. Technol. 45, 6896.
- Aschmann S. M. and Atkinson R. (1998). "Kinetics of the Gas-Phase Reactions of the OH Radical with Selected Glycol Ethers, Glycols, and Alcohols". Int. J. Chem. Kinet., 12, 63.
- Atkinson R., and Arey J., (2003), "Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds". Chem. Rev., 103, 4605.
- Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Crowley J. N., Hampson R. F., Hynes R. G., Jenkin M. E., Rossi M. J., and Troe J., (2004), "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II—gas phase reactions of organic species", Atmos. Chem. Phys., 4, 1461.
- Albaladejo J., Notario A., Cuevas C.A., Jiménez E., Cabañas B., Martínez E., (2003) Gas-phase chemistry of atmospheric Cl atoms: a PLP-RF kinetic study with a series of ketones , Atmos. Environ., 37, 455.
- Atkinson, R.; Aschmann, S.M., (1985). "Kinetics of the gas phase reaction of Cl atoms with a series of organics at 296 ± 2 K and atmospheric pressure". Int. J. Chem. Kinet., 17, 33.
- Atkinson, R.; Aschmann, S.; Carter, W.; Winer, A.; Pitts, J. Jr. (1982). Alkyl nitrate formation from the NO_x-Air photooxidations of C₂-C₈ n-alkenes. J. Phys. Chem., 86, 4563.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., Troe, J., (2006). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: volume II—gas phase reactions of organic species. Atmos. Chem. Phys. 6, 3625.
- Atkinson R., Tuazon, E.C, Aschmann S. A, (2000). Atmospheric Chemistry of 2-Pentanone and 2-Heptanone. Environ. Sci. Technol. 34, 623-631.

- Bannan T., Murray Booth A., Bacak A., Muller J. B. A., Leather K. E., Le Breton M., Jones B., Young D, Coe H., Allan J., Visser S., Slowik G., Furger M., Prévôt A., Lee J, Dunmore R. (2015), *The first UK measurements of nitryl chloride using a chemical ionization mass spectrometer in central London in the summer of 2012, and an investigation of the role of Cl atom oxidation*. *Atmos. Chem. Phys.*, 45, 1055.
- Baxley J.S., Wells J.R., (1998). *The hydroxyl radical reaction rate constant and atmospheric transformation products of 2-butanol and 2-pentanol*. *Int. J. Chem. Kinet.* , 30, 745.
- Ballesteros B., Garzón A., Jiménez E., Notario A. and Albaladejo J., (2007), *Relative and absolute kinetic studies of 2-butanol and related alcohols with tropospheric Cl atoms*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*”, 9, 1210.
- Chew A. A., Atkinson R., (1996), *OH radical formation yields from the gas-phase reactions of O₃ with alkenes and monoterpenes*. *J. Chem. Phys.*, 101, 28649.
- Carr S.A., Baeza-Romero M.T., Blitz M.A., Price B.J.S., Seakins P.W., (2008). *Ketone photolysis in the presence of oxygen: A useful source of OH for flash photolysis kinetics experiments*, *Int. J. Chem. Kinet.*, 40, 504.
- Cuevas C. A., Notario A., Martnez E. and Albaladejo J., (2004), *A kinetic study of the reaction of Cl with a series of linear and ramified ketones as a function of temperature*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 2230.
- Calvert J. G. (2006). *Committee on Aldehyde*,. National Research Council; *Formaldehyde and Other Aldehydes*. National Academy Press, Washington, DC.
- Dalmasso P. R., Taccone R. A., Nieto J. D., Teruel M. A. and Lane S. I.. (2005). *“Rate constants for the reactions of chlorine atoms with hydrochloroethers at 298 K and atmospheric pressure”*. *Int. J. Chem. Kin.*, **37**, 420.
- Dagaut P., Liu R., Wallington T. J., and Kurylo M. J., (1989), *“Kinetic Measurements of the Gas-Phase Reactions of OH Radicals with Hydroxy Ethers, Hydroxy Ketones, and Keto Ethers”*, *J. Phys. Chem.*, 93, 7838.

- Eisert, R.; Levsen, K., (1996). *Solid-phase microextraction coupled to gas chromatography: a new method for analysis of organics in water*. J. Chromatogr. A, 733, 143.
- Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Ed Academic Press, Nueva York, Estados Unidos.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D.W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D.C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., Van Dorland, R., . In: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L. (Eds.), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.
- Gómez Alvarez E. (2008). “*Desarrollo e implementación de una metodología basada en SPME para el muestreo y cuantificación de intermedios de reacción generados en el curso de reacciones en fase gaseosa en los reactores fotoquímicos EUPHORE. Aplicación al muestreo de carbonilos en las reacciones de fotooxidación de aromáticos*”. Tesis de Doctorado. Universidad de Córdoba, Córdoba, España.
- Hartmann, D., Gedra, A., Rha'sa, D., Zellner, (1987), “*Proceedings of the European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*”; Riedel: Dordrecht, The Netherlands.
- Hurley M. D., Wallington T. J., Bjarrum M., Javadi M. S., Nielsen O. J., (2008), “*Atmospheric chemistry of 3-pentanol: Kinetics, mechanisms, and products of Cl atom and OH radical initiated oxidation in the presence and absence of NOx*”. J. Phys. Chem. A., 112, 8053.
- Ho, S.; Yu, J. (2002). *Feasibility of collection and analysis of airborne carbonyls by on-sorbent derivatization and thermal desorption*. Anal. Chem., 74, 1232.
- Hein, R. Crutzen, P.J. Heimann, M. (1997). An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle. *Global Biogeochemical Cycles*. 11, 43.

- Hodnebrog, Ø.; Etminan, M.; Fuglestedt, J. S.; Marston, G.; Myhre, G.; Nielsen, C. J.; Shine, K. P. y Wallington, T. J. (2013). Global Warming Potentials and Radiative Efficiencies of Halocarbons and Related Compounds: A Comprehensive Review. *Reviews of Geophysics*, 51, 300-378.
- Jiménez E., Lanza B., Garzón A., Ballesteros B., Albaladejo J., (2005), *Atmospheric degradation of 2-butanol, 2-methyl-2-butanol, and 2, 3-dimethyl-2-butanol: OH kinetics and UV absorption cross sections*, *J. Phys. Chem. A.*, 109, 10903.
- Jimenez E., Ballesteros B., Martinez E., Albaladejo J., (2005), *"Tropospheric reaction of OH with selected linear ketones: kinetic studies between 228 and 405 K"*. *Environ. Sci. Technol*, 39, 814.
- Joos, F.; Roth, R.; Fuglestedt, J. S.; Peters, G. P.; Enting, I. G.; von Bloh, W.; Brovkin, V.; Burke, E. J.; Eby, M.; Edwards, N. R.; Friedrich, T.; Frölicher, T. L.; Halloran, P. R.; Holden, P. B.; Jones, C.; Kleinen, T.; Mackenzie, F. T.; Matsumoto, K.; Meinshausen, M.; Plattner, G.-K.; Reisinger, A.; Segschneider, J.; Shaffer, G.; Steinacher, M.; Strassmann, K.; Tanaka, K.; Timmermann, A. y Weaver, A. J. (2013). Carbon Dioxide and Climate Impulse Response Functions for the Computation of Greenhouse Gas Metrics: A Multi-Model Analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*.13, 2793-2825.
- Kanakidou Kanakidou, M.; Seinfeld, J.H.; Pandis, S.N.; Barnes, I.; Dentener, F.J.; Facchini, M.C.; van Dingenen, R.; Ervens, B.; Nenes, A.; Nielsen, C.J.; Swietlicki, E.; Putaud, J.P.; Balkanski, Y.; Fuzzi, S.; Horth, J.; Moortgat, G.K.; Winterhalter, R.; Myhre, C.E.L.; Tsigaridis, K.; Vignati, E.; Stephanou E.G.; Wilson, J. (2005). *Organic aerosol and global climate modeling: a review*. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053.
- Kwok E., Atkinson R. (1995). *"Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for the gas-phase organic compounds using a structure-activity relationship. An update"*. *Atmos. Environ.* 29, 1685.
- Lewis, A.C.; Carslaw, N.; Marriott, P.J.; Kinghorn, R.M.; Morrison, P.; Lee, A.L.; Bartle, K.D.; Pilling, M.J. (2000). *A larger pool of ozone forming carbon compounds in urban atmospheres*. *Nature*, 405, 778.

- Le Calvé S., Hitier D., Le Bras G., and Mellouki A., (1998), "*Kinetic studies of OH reactions with a series of ketones*". J. Phys. Chem. A., 102, 4579.
- Le Calvé, S.; Le Bras, G.; Mellouki, A.; (1997). *Temperature Dependence for the Rate Coefficients of the Reactions of the OH Radical with a Series of Formates*. J. Phys. Chem. A, 101, 5489.
- Lendar M., Aissat A., Cazaunau M., Daële V., Mellouki A., (2013). *Absolute and relative rate constants for the reactions of OH and Cl with pentanols*. Chemical Physics Letters, 582, 38.
- Logan, J. (1985). *Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence*. J. Geophys. Res., 90, 10463.
- Moriarty v, Sidebottom H., Wenger v, Mellouki A., Le Bras G., (2003). Kinetic studies on the reactions of hydroxyl radicals with cyclic ethers and aliphatic diethers. J. Phys. Chem. A, 107, 1499.
- Mielke, L. H., et al. (2013), *Heterogeneous formation of nitryl chloride and its role as a nocturnal NO_x reservoir species during CalNex-LA 2010.*, J. Geophys. Res. Atmos., 118, 10–638.
- Mielke, L. H., A. Furgeson, and H. D. Osthoff. (2011). *Observation of ClNO₂ in a mid-continental urban environment*, Environ. Sci. Technol., 45(20), 8889.
- Mellouki A., Wallington T. J., (2015). *Atmospheric chemistry of oxygenated volatile organic compounds: Impacts on air quality and climate*. J. Chem. Phys., 142(10), 3984.
- Mellouki, A., (1998). *Kinetic studies of Cl atom reactions with series of alkanes using the pulsed laser photolysis-resonance fluorescence method*. J. Chem. Phys., 95, 513.
- Notario A., Mellouki A. and Le Bras G., (2000), Rate constants for the gas-phase reactions of chlorine atoms with a series of ketones, Int. J. Chem. Kinet., 32, 62.
- Nelson L., Rattigan O., Neavyn R., Sidebottom H., Treacy J. and 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*. Int. J. Chem. Kinet., 22, 111.

- Phillips, G. J., M. J. Tang, J. Thieser, B. Brickwedde, G. Schuster, B. Bohn, J. Lelieveld, and J. N. Crowley (2012), *Significant concentrations of nitryl chloride observed in rural continental Europe associated with the influence of sea salt chloride and anthropogenic emissions*, *Geophys. Res. Lett.*, 39, 123.
- Porter E., Wenger J., Treacy J., Sidebottom H., Mellouki A., Téton S., Le Bras G. J., (1997), "*Kinetic studies on the reactions of hydroxyl radicals with diethers and hydroxyethers*" *J. Phys. Chem. A.*, 101, 5770.
- Pawliszyn J. (1997). "*Solid phase microextraction, theory and practice*". Capítulo 2. Editorial: Wiley-VCH, New York, Estados Unidos.
- Peirone, S. A. (2015). *Cinética y mecanismos de reacciones de oxidantes troposféricos, con compuestos orgánicos volátiles, utilizando métodos teóricos y experimentales*. Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.
- Peirone, S.; Aranguren, J. P.; Taccone, R.; Cometto, P.; Lane, S. (2011). *Kinetic study of the OH-initiated photo-oxidation of four unsaturated (allyl and vinyl) ethers under simulated atmospheric conditions*. *Atmos. Environ.*, 45, 5325.
- Pinnock, S.; Hurley, M. D.; Shine, K. P.; Wallington, T. J. y Smyth, T. J. . (1995). *Radiative Forcing of Climate by Hydrochlorofluorocarbons and Hydrofluorocarbons.* , *Geophys. Res. Lett.*, 100, 23227-23238.
- Rudolph J., Koppmann R., Dulmer Ch., (1996). *The budgets of ethane and tetrachloroethene: Is there evidence for an impact of reactions with chlorine atoms in the troposphere?*. *Atmos Environ.* 30, 1887.
- Riedel, T. P., et al. (2013), *Chlorine activation within urban or power plant plumes: Vertically resolved ClNO₂ and Cl₂ measurements from a tall tower in a polluted continental setting.*, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118, 8702.
- Singh, H.; Chen, Y.; Staudt, A.; Jacob, D.; Blake, D.; Heikes, B.; Snow, J. (2001) *Evidence from the Pacific troposphere for large global sources of oxygenated organic compounds*. *Nature*, 410, 1078.
- Spicer C. W., Chapman E.G., Finlayson-Pitts B.J., (1998). *Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air*. *Nature.*, 394, 353.

- Smith I.W.M., and Ravishankara R., (2002). Role of hydrogen-bonded intermediates in the bimolecular reactions of the hydroxyl radical. *J. Phys. Chem. A*, 106, 479.
- Srinivasan R. (1961). Photochemistry of Methoxyacetone. *JACKS*, 84, 2476.
- Shu, Y.; Atkinson, R. (1995). *Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes*. *J. Geo. Research*, 100, 7275.
- Sander, R. (1999). *Max-Planck Institute of Chemistry-Air Chemistry Department*. Version 3. <<http://www.mpchinz.mpg.de/wsander/res/henry.html>.
- Thornton, J. A., et al. (2010), *A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry.*, *Nature*, 464, 271.
- Tuazon E.C, Aschmann S. A, and Atkinson R., (1998), “*Products of the gas-phase reactions of the OH radical with 1-methoxy-2-propanol and 2-butoxyethanol*”, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3336.
- Wallington T. J., Skewes L M., and Siegl W. O., (1988). *A Relative Rate Study of the Reaction of Cl Atoms with a Series of Chloroalkanes at 295 K*. *J. Phys. Chem.*, 65, 7838.
- Wu H., Mu Y., Zhang X., Jiang G., (2002), *Relative Rate Constants for the Reactions of Hydroxyl Radicals and Chlorine Atoms with a Series of Aliphatic Alcohols*. *Int. J. Chem. Kinet.*, 55, 40.
- Wallington T., Dagaut P., Liu R., Kurylo M.J.,(1988). *Rate constants for the gas phase reactions of OH with C5 through C7 aliphatic alcohols and ethers: Predicted and experimental values*”. *Int. J. Chem. Kinetics.*, 20, 54.
- Wang, Q.; O’ Reilly, J.; Pawliszyn, J. (2005). *Determination of low-molecular mass aldehydes by automated headspace solid-phase microextraction with in-fibre derivatisation*. *J. Chromatogr. A*, 1071, 147.
- Wallington, T.J.;Hurley, M.D.;Haryanto, A.; (2006). “*Kinetics of the gas phase reactions of chlorine atoms with a series of formates*”. *Chem. Phys. Lett.*, 432, 232.
- Wayne R.P., (2000). *Chemistry of Atmospheres*. Oxford University Press, New York.

Capítulo 4

*Olefinas Halogenadas: Reacciones con el radical $\cdot\text{OH}$
y átomos de $\text{Cl}\cdot$, Productos Esperados e Implicancias*

Atmosféricas

Las pruebas científicas acumuladas en más de dos decenios de estudio de la comunidad de investigadores internacionales han corroborado la teoría que enunciaron los científicos Frank Sherwood Rowland (químico estadounidense) y Mario José Molina (ingeniero químico mexicano) de la Universidad de California, en 1974. Ellos señalaron que productos químicos, sintetizados por el hombre, conocidos como clorofluorocarbonos (CFCs), presentes en la atmósfera, son los responsables de la disminución observada de la capa de ozono ubicada en la estratósfera terrestre, la cual sirve de filtro natural, bloqueando las nocivas radiaciones ultravioletas B y C provenientes del Sol. Sin este escudo protector, tales radiaciones provocarían daños directos sobre la salud humana y, con el tiempo, un deterioro progresivo de los ecosistemas marinos y terrestres. También agravaría la contaminación fotoquímica en la tropósfera y podría aumentar el ozono cerca de la superficie de la Tierra donde no se lo desea. Se debe destacar que ambos científicos fueron galardonados, junto con el investigador holandés Paul Jozef Crutzen, con el Premio Nobel de Química en 1995 por sus contribuciones en la dilucidación de la amenaza de los CFCs a la capa de ozono de la Tierra (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

Desde su invención en 1928, los clorofluorocarbonos han sido empleados como refrigerantes de heladeras y equipos de aire acondicionado, como gases propulsores en las latas de aerosol, como agentes espumantes en la fabricación de espumas flexibles para almohadas y colchones, como productos de limpieza de componentes electrónicos y otros equipos y como anestésicos volátiles de uso medicinal. Bajo la denominación de CFCs podemos encontrar una serie de compuestos químicos sintéticos derivados de hidrocarburos que contienen enlaces carbono-flúor y carbono-cloro (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

Las propiedades fisicoquímicas que los CFCs presentan han sido de gran utilidad para la sociedad y por ello, antes que se conociera su verdadero peligro, su fabricación en el mundo superaba el millón de toneladas al año. Entre dichas propiedades se destaca que los CFCs son compuestos no tóxicos y muy volátiles en condiciones cercanas a las del ambiente; es decir, son líquidos pero se evaporan con mucha facilidad. Tal transformación de fase, de líquido a vapor, los hace adecuados como refrigerantes y como solventes.

También se caracterizan por su alta estabilidad química la cual se debe a la fuerza del enlace carbono-flúor. Sin embargo, la volatilidad y la baja reactividad de los CFCs han permitido su acumulación en la atmósfera y su permanencia en ella durante largos períodos de tiempo, lo que aumentado la probabilidad de que dichos compuestos lleguen a la estratósfera sin ser destruidos. Una vez que alcanzan esta capa de la atmósfera, donde las condiciones fotoquímicas son diferentes a las imperantes en la tropósfera, los CFCs dejan de ser estables desde el punto de vista químico dado que la radiación solar incidente en la estratósfera los fotoliza, lo que determina la liberación de los átomos de cloro responsables de poner en marcha la destrucción en cadena de las moléculas de ozono (Molina y Rowland, 1974).

En respuesta a los informes científicos que puntualizan lo indicado en el párrafo anterior, los gobiernos de distintos países del globo tomaron la decisión de interrumpir la producción de los CFCs y de otros gases perturbadores de la capa de ozono tales como bromuro de metilo, halones, tetracloruro de carbono y 1,1,1-tricloroetano, y potenciar la investigación básica y aplicada encaminada hacia el desarrollo y fabricación de sustituyentes para los compuestos químicos mencionados, menos “dañinos al ozono”. Los acuerdos alcanzados al respecto se encuentran plasmados en el Convenio de Viena para la Protección de la Capa de Ozono y en el Protocolo de Montreal para el control de las Sustancias Agotadoras de la Capa de Ozono (SAO), el cual, si bien fue negociado en 1987 y entró en vigor el 1º de Enero de 1989, fue ajustado y enmendado en diversas oportunidades conforme los conocimientos científicos fueron adquiriendo mayor grado de avance acerca de las causas y la evolución del problema (Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC)).

Obviamente, una sociedad que había encontrado versátiles aplicaciones a los CFCs no podía abandonar de manera inmediata su utilización. Sin embargo, y en atención a los acuerdos diplomáticos indicados, surgieron los hidrofluorocarbonos (HFCs), los hidroclorofluorocarbonos (HCFCs) y los perfluorocarbonos (PFCs) como posibles sustitutos de los CFCs. Dentro de estos sustitutos, que en su diseño persiguen propiedades más deseables que las de los clorofluorocarbonos, los HFCs y HCFCs muestran un comportamiento troposférico y estratosférico muy diferente al de sus homólogos CFCs debido a la presencia de al menos un átomo de hidrógeno en sus estructuras químicas, lo cual los hace más propensos a reaccionar con agentes oxidantes existentes en la baja atmósfera. Los PFCs y los HCFs no dañan la capa de ozono ya que no contienen en su molécula átomos de cloro y los HCFCs, si bien podrían contribuir a la remoción de ozono

estratosférico, tienen menor posibilidad de alcanzar la estratósfera debido a su reactividad troposférica. Sin embargo, estos compuestos permanecen largos periodos de tiempo en la atmósfera, favoreciendo su acumulación en la misma. Esto último denotó un nuevo inconveniente, dado que los enlaces C-Cl y C-F (principalmente), presentes en estos compuestos absorben de manera eficaz la radiación infrarroja emitida por la Tierra, actuando como gases de efecto invernadero y contribuyendo al calentamiento global del planeta.

A modo de resumen, en la Tabla 4.1 se presentan los tiempos de vida (τ) y los valores de “ODP” y “GWP” para los CFCs y sus sustitutos.

Tabla 4.1: valores de τ , “ODP” y “GWP” de CFCs y sus sustitutos.

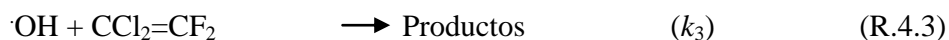
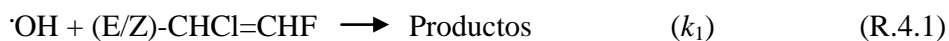
Compuesto	τ / (años)	ODP	GWP ^a
CFCs	45-1700	0,3-1	4600-14420
HCFCs	1,3-17,9	0,01-0,12	59-2310
HFCs	0,40-270	0	16-14760
PFCs	3200-10000	0	5820-12010

^aGWP relativo al CO₂ para un horizonte temporal de 100 años. (Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC)).

En base a esto último, en la cumbre de Kyoto (1997), se acordó un Protocolo en el que los países industrializados se comprometían a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero mientras se reemplazan por especies con menor impacto medioambiental. Así surgen especies como las olefinas fluoradas y cloradas, que al contener un doble enlace >C=C< en su estructura, incrementa la reactividad de estos compuestos frente a los oxidantes troposféricos y por ende, sus tiempos de vida disminuyen notablemente, evitando la acumulación de los mismos en la atmósfera y de esta manera, se minimiza su contribución al calentamiento global del planeta.

En este contexto, el propósito del presente trabajo fue realizar un estudio cinético y de implicancias atmosféricas de tres etenos fluorados y clorados, con el fin de evaluar el impacto atmosférico de las olefinas halogenadas estudiadas, y de esta manera, proponerlos como posibles candidatos para reemplazar a los CFCs y sus derivados.

Para el estudio cinético, se empleó la misma técnica cinética relativa que en el capítulo 3, para la determinación de los coeficientes de velocidad (k), a 298 K y presión atmosférica (≈ 760 Torr), de las siguientes reacciones:



Los resultados cinéticos obtenidos serán presentados y discutidos en función de cómo afecta la posición y número de átomos de cloro y flúor a la reactividad de las etenos halogenados (EH). En cuanto a la evaluación del impacto atmosférico de los etenos halogenados estudiados en este trabajo, por un lado se analizaron los potenciales productos de degradación troposféricas mediante las reacciones con el radical $\cdot\text{OH}$ y átomos de $\text{Cl}\cdot$, y por otra lado, se determinó una serie de índices atmosféricos tales como el *Tiempo de vida troposférico* “ τ ”, el *Potencial de Destrucción de la Capa de Ozono* “ODP”, el *Potencial de Creación Fotoquímica de Ozono* “ ϵ^{POCP} ” y el *Potencial de Calentamiento Global* “GWP”, para cada uno de ellos. En base a las estimaciones de los índices atmosféricos y del análisis de los productos de reacción, se evaluó si las olefinas halogenadas estudiadas en este trabajo, son buenos candidatos a sustituir a los CFCs y sus derivados.

4.1 Determinación de los coeficientes de velocidad

Los coeficientes de velocidad k_1 - k_6 de las reacciones (R.4.1)-(R.4.6), fueron determinados utilizando la misma técnica relativa descrita en el Capítulo 3. Las determinaciones se realizaron a (298 ± 2) K y ≈ 760 Torr, utilizando aire sintético como gas diluyente. El sistema experimental empleado fue descrito en el Capítulo 2, sección 2.1.1.1.a, mientras que las consideraciones experimentales generales, fueron detalladas en el Capítulo 3, apartado 3.1.2.

Ante la posible liberación de átomos de cloro, luego de la adición del radical $\cdot\text{OH}$ a alguno de los carbonos del doble enlace de los etenos halogenados estudiados en este trabajo, algunas de las mezclas de reacción preparadas para las determinaciones cinéticas con el radical $\cdot\text{OH}$, contenían etano. Estudios previos, han utilizado alcanos de bajo peso molecular como el etano y propano, como potenciales *secuestradores* de átomos de cloro en

las determinaciones cinéticas de etenos y propenos clorados con el radical $\cdot\text{OH}$ (Tuazon *et al.* 1988; Eiren *et al.* 1986; Kleindienst *et al.* 1989), dado que los alcanos pequeños tiene una reactividad relativamente baja con el radical $\cdot\text{OH}$ comparados con la de los etenos y propenos clorados. Para favorecer la captación de los posibles átomos cloro liberados luego de la adición del radical $\cdot\text{OH}$ a los etenos estudiados en este trabajo, la concentración de etano en las mezclas de reacción fue siempre superior a la de los etenos halogenados y a la de los compuestos de referencia.

Las mezclas de reacción fueron preparadas con el eteno en estudio, el compuesto de referencia, el etano (en algunas de las determinaciones con $\cdot\text{OH}$) y el precursor del agente oxidante¹ (H_2O_2 o Cl_2). Las concentraciones iniciales utilizadas en los experimentos fueron, en ppm: 15-30 para los etenos halogenados, 22-35 para el *n*-pentano, 27-38 para el ciclopentano, 20-35 para el *n*-heptano, 17-26 para el metanol, y 20-36 para el 2-cloroetilmetileter, utilizados como compuestos de referencia, donde 1ppm= $2,46 \times 10^{13}$ moléculas cm^{-3} a 298K y 760 Torr de presión total. Además, la concentración del etano en las mezclas de reacción varió de entre 90 ppm y 110 ppm, mientras que la concentración de los precursores H_2O_2 o Cl_2 , varió de entre 30 ppm y 50 ppm. Se utilizaron entre 3 y 6 lámparas para la fotólisis de los precursores, las cuales se mantuvieron encendidas por períodos comprendidos entre 1 y 8 minutos.

Las condiciones cromatográficas para las determinaciones de los etenos halogenados con el radical $\cdot\text{OH}$, fueron tales, que permitieron tener una buena resolución de las señales cromatográficas tanto para el etano (cuando fue utilizado), como para los etenos halogenados y los compuestos de referencia.

En la Tabla 4.2, se menciona las condiciones fijadas en el GC-FID para la determinación de los coeficientes de velocidad de las reacciones estudiadas.

¹ Radical $\cdot\text{OH}$ ó átomo de Cl

Tabla 4.2: Parámetros experimentales en el sistema de detección (GC-FID).

Parámetros fijados en el GC-FID	
Flujo de He	45 ml/min
Temperatura del inyector	200°C
Temperatura de la columna	30°C (10 min) – 35°C/min (10 min)
Temperatura del detector	300°C
Split	100:1

4.1.2 Resultados y discusión

Los experimentos previos a cada determinación cinética, fueron realizados con el objeto de evaluar las posibles pérdidas de un dado eteno halogenado (EH) o del compuesto de referencia (o del etano, en caso de estar presente), por reacciones oscuras, reacciones heterogéneas o por fotólisis, las cuales, carecieron de importancia como vías de degradación de estos compuestos.

Los coeficientes de velocidad para las reacciones del radical $\cdot\text{OH}$ con (*E/Z*)- $\text{CHCl}=\text{CHF}$, (*E/Z*)- $\text{CFCl}=\text{CFCl}$ y $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$, fueron determinados empleando *n*-pentano, *n*-heptano, ciclopentano y metanol, como compuestos de referencia:



donde los coeficientes de velocidad de estas reacciones, en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, son: $k_7 = (3,92 \pm 0,17) \times 10^{-12}$ (Atkinson *et al.*, 2003); $k_8 = (6,76 \pm 1,35) \times 10^{-12}$ (Atkinson *et al.*, 2003); $k_9 = (4,85 \pm 0,58) \times 10^{-12}$ (Gennaco *et al.*, 2012); $k_{10} = (0,91 \pm 0,11) \times 10^{-12}$ (Sander *et al.*, 2011). En tanto que, los coeficientes de velocidad para las reacciones de átomos de $\text{Cl}\cdot$ con (*E/Z*)- $\text{CHCl}=\text{CHF}$, (*E/Z*)- $\text{CFCl}=\text{CFCl}$ y $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$, fueron determinados empleando *n*-pentano, metanol y 2-cloroetilmetileter, como compuestos de referencia:

Capítulo 4



donde los coeficientes de velocidad de estas reacciones, en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, son: $k_{11} = (2,52 \pm 0,12) \times 10^{-10}$ (Aschmann *et al.*, 1995); $k_{12} = (5,5 \pm 1,2) \times 10^{-11}$ (Atkinson *et al.*, 2003); $k_{13} = (1,11 \pm 0,20) \times 10^{-10}$ (Dalmasso *et al.*, 2005).

Para las determinaciones cinéticas de los EH con el radical $\cdot\text{OH}$, se prepararon al menos cinco mezclas de reacción (EH+Referencia+ H_2O_2) para cada HE, de las cuales, tres contenían etano en exceso comparado con las concentraciones utilizadas para los reactantes (HE y referencia). El motivo por el cual se incorporo etano en algunas de las mezclas de reacción, fue para comparar los valores de los coeficientes de velocidad relativos ($k_{\text{EH}}/k_{\text{Ref}}$), obtenidos experimentalmente en presencia y ausencia de un *secuestrador* de átomos de cloro (etano), y de esta manera, corroborar si existen posibles reacciones secundarias indeseadas entre átomos de cloro y los EH. Como resultado, los coeficientes de velocidad relativos determinados experimentalmente para (E/Z)- $\text{CHCl}=\text{CHF}$ y (E/Z)- $\text{CFCl}=\text{CFCl}$, mostraron una gran similitud entre ellos (diferencia $\pm 5\%$), por lo que podemos inferir que al no existir diferencia entre los valores de ($k_{\text{EH}}/k_{\text{Ref}}$), las reacciones de átomos de cloro con estos EH fueron insignificantes. Sin embargo, para la reacción de $\text{CCl}_2=\text{CF}_2 + \cdot\text{OH}$, se observó una discrepancia de aproximadamente un 10% entre los valores de los coeficientes de velocidad relativos en presencia y ausencia de etano, evidenciando posibles reacciones secundarias entre átomos de cloro y los reactantes ($\text{CCl}_2=\text{CF}_2 + \text{Referencia}$). En base a esto, los valores de los coeficientes de velocidad relativos de la reacción de $\text{CCl}_2=\text{CF}_2 + \cdot\text{OH}$, informados en la Tabla 4.3 (ver más adelante), se corresponden con las determinaciones cinéticas realizadas en presencia de etano en exceso.

Por otra parte, al menos tres mezclas de reacción para cada sistema de EH-referencia fueron empleadas para determinar los coeficientes de velocidad k_4 - k_6 , y para evaluar la reproducibilidad experimental de los coeficientes de velocidad relativos ($k_{\text{EH}}/k_{\text{Ref}}$), encontrándose valores similares para las relaciones, aún cuando se utilizaron diferentes concentraciones iniciales de los reactantes y distintos tiempos de reacción global, o cuando se varió la intensidad de radiación para la fotólisis de Cl_2 (precursor de átomos de $\text{Cl} \cdot$).

Capítulo 4

Las Figuras 4.1 y 4.2, exponen ejemplos de los gráficos obtenidos a partir de los datos cinéticos relativos medidos experimentalmente para las reacciones (R.4.1) - (R.4.6).

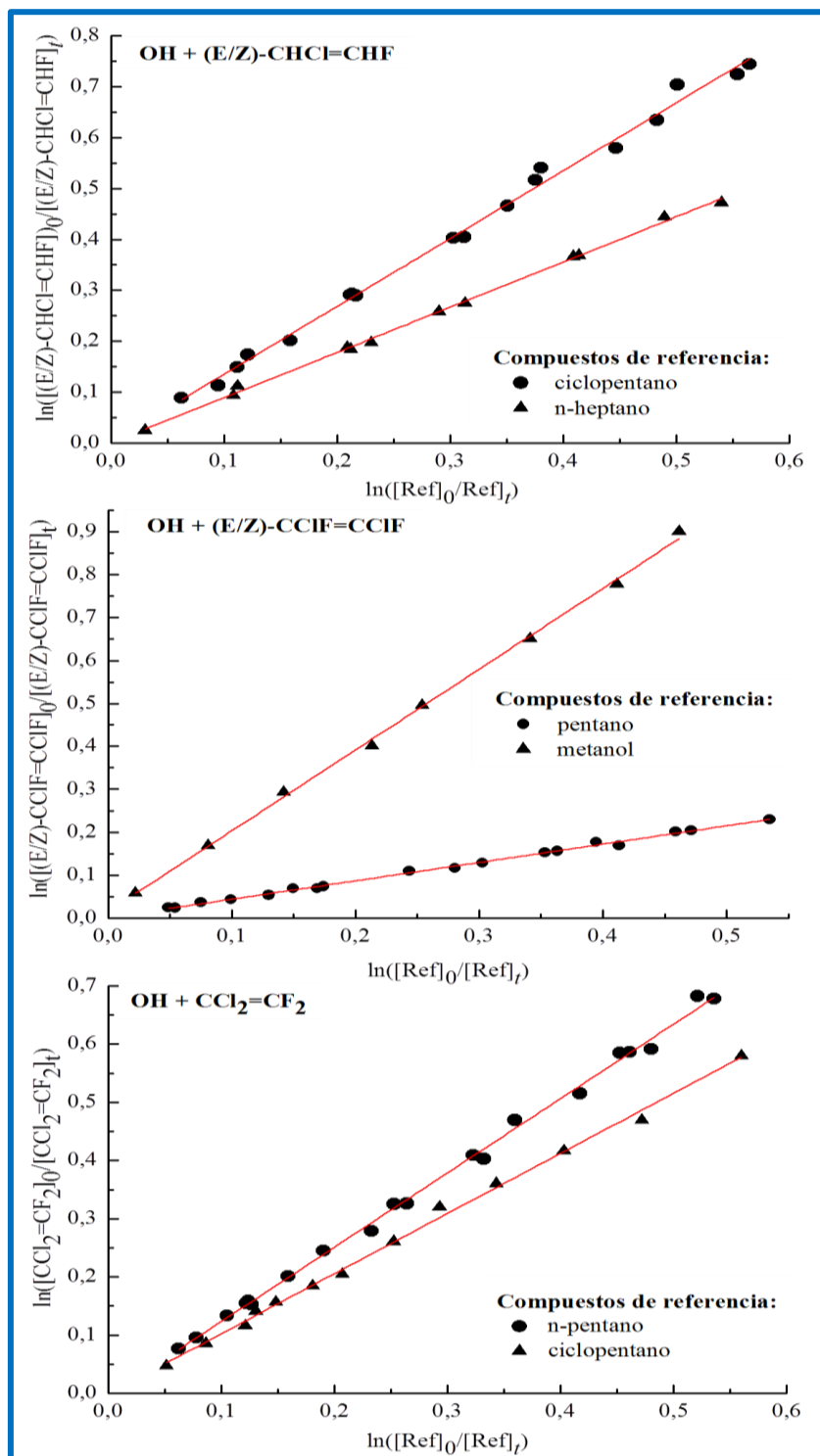


Figura 4.1: Ejemplos de los gráficos obtenidos experimentalmente para (E/Z)-CHCl=CHF, (E/Z)-CClF=CClF y CCl₂=CF₂, con el radical ·OH, a 298 K y presión atmosférica.

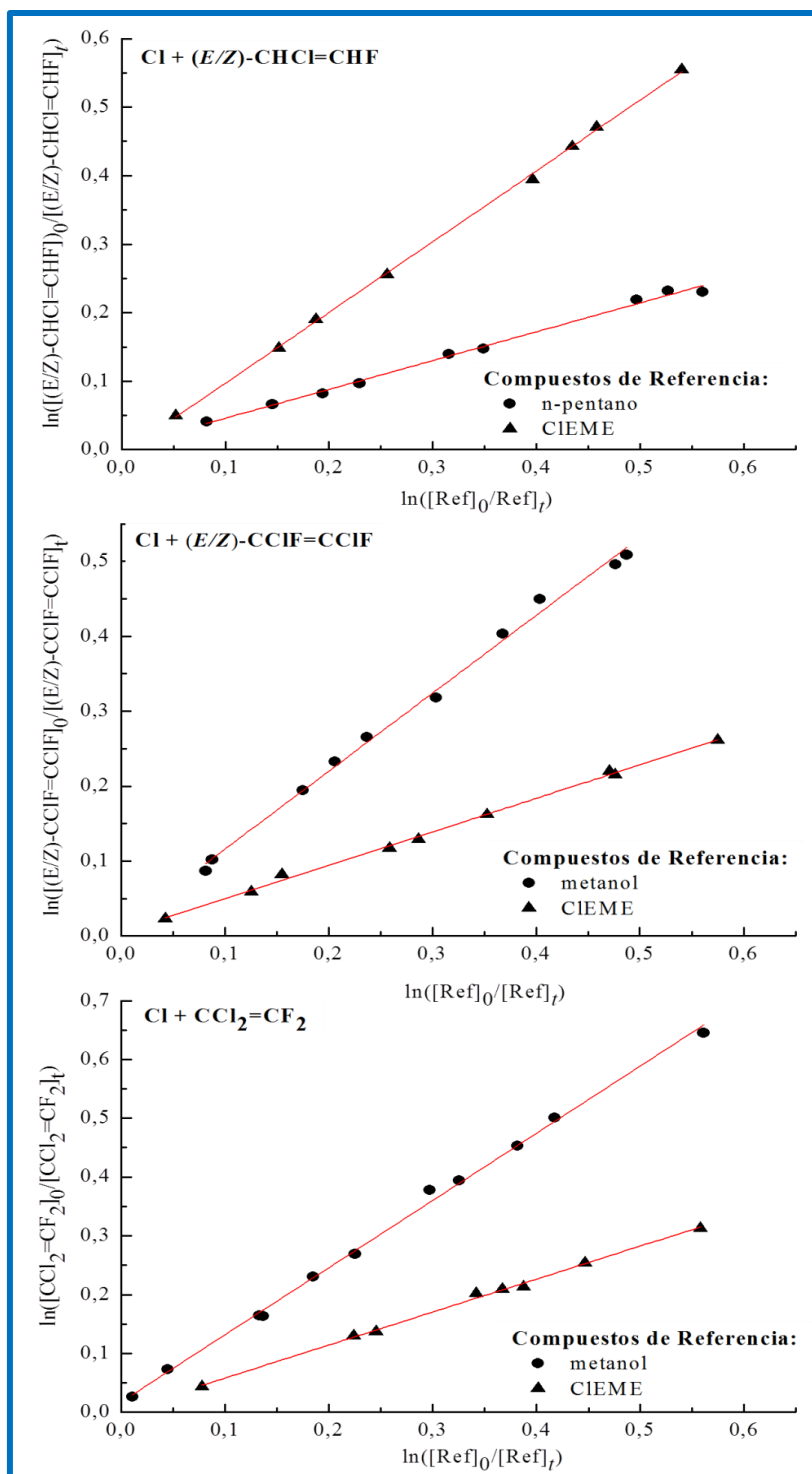


Figura 4.2: Ejemplos de los gráficos obtenidos experimentalmente para (E/Z)-CHCl=CHF, (E/Z)-CFCl=CFCl y CCl₂=CF₂, con átomos de Cl, a 298 K y presión atmosférica.

Los coeficientes de velocidad k_1 - k_6 , fueron obtenidos considerando los coeficientes relativos ($k_{\text{EH}}/k_{\text{Ref}}$) y el valor conocido del k_{Ref} . Dichos coeficientes relativos fueron determinados a partir de la pendiente de los gráficos que se muestran en las Figuras 4.1-4.2,

Capítulo 4

cuyos valores fueron calculados a partir del análisis por método de cuadrados mínimos de los gráficos de $\ln \left\{ \frac{[EH]_0}{[EH]_t} \right\}$ vs $\ln \left\{ \frac{[Ref]_0}{[Ref]_t} \right\}$. Los coeficientes relativos (k_{EH}/k_{Ref}) y los correspondientes k_{EH} obtenidos para las reacciones del radical $\cdot OH$ y átomos de $Cl\cdot$ con los etenos halogenados de interés, se presentan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: Número de determinaciones experimentales, coeficientes de velocidad relativos (k_{EH}/k_{Ref}), y los valores de los coeficientes de velocidad k_{EH} ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para las reacciones de los etenos halogenados con el radical $\cdot OH$ y átomos de $Cl\cdot$, a 298 K y presión atmosférica.

Eteno halogenado	Compuesto de referencia	Número de experimentos	k_{EH}/k_{Ref}	k_{EH} ($\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$)
$\cdot OH$				
(E/Z)-CHCl=CHF	ciclopentano	5	$1,34 \pm 0,03$	$(6,5 \pm 0,9) \times 10^{-12}$
	n-heptano	6	$0,89 \pm 0,01$	$(6,0 \pm 1,1) \times 10^{-12}$
			Promedio	$(6,3 \pm 1,2) \times 10^{-12}$
(E/Z)-CClF=CClF	metanol	5	$1,76 \pm 0,03$	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-12}$
	n-pentano	6	$0,42 \pm 0,01$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-12}$
			Promedio	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-12}$
CCl ₂ =CF ₂	Ciclopentano	3*	$1,03 \pm 0,02$	$(5,0 \pm 0,7) \times 10^{-12}$
	n-pentano	3*	$1,28 \pm 0,02$	$(5,0 \pm 0,3) \times 10^{-12}$
			Promedio	$(5,0 \pm 0,7) \times 10^{-12}$
$Cl\cdot$				
(E/Z)-CHCl=CHF	n-pentano	3	$0,42 \pm 0,01$	$(11 \pm 1) \times 10^{-11}$
	CIEME ^a	2	$1,03 \pm 0,01$	$(11 \pm 2) \times 10^{-11}$
			Promedio	$(11 \pm 2) \times 10^{-11}$
(E/Z)-CClF=CClF	metanol	3	$1,04 \pm 0,02$	$(5,7 \pm 1,3) \times 10^{-11}$
	CIEME ^a		$0,45 \pm 0,01$	$(5,0 \pm 1,0) \times 10^{-11}$
			Promedio	$(5,4 \pm 1,3) \times 10^{-11}$
CCl ₂ =CF ₂	metanol	3	$1,15 \pm 0,02$	$(6,3 \pm 1,5) \times 10^{-11}$
	CIEME ^a	3	$0,56 \pm 0,01$	$(6,2 \pm 1,2) \times 10^{-11}$
			Promedio	$(6,3 \pm 1,5) \times 10^{-11}$

CIEME^a: 2-cloroetilmetileter. *Determinaciones realizadas en presencia de etano.

Las incertezas de los coeficientes de velocidad, k_{HE} , informados en la Tabla 4.3, fueron calculados teniendo en cuenta el error relativo de las pendientes presentadas en las Figuras 4.1-4.2 y de los coeficientes de velocidad de la reacción de referencia, pero no incluyen los potenciales errores sistemáticos en la determinación de los coeficientes de velocidad de interés y de referencia, los cuales se estiman que son del orden del 10-15%.

4.1.2.1 Comparación con valores previos

Recientemente, Herath *et al.* (2016), determinaron de manera relativa los coeficientes de velocidad de las reacciones de (E/Z)-CFCl=CFCl y CF₂=CCl₂ con átomos de Cl[•], informando los siguientes valores: $k_{298} = (6,5 \pm 1,2) \times 10^{-11}$ y $k_{298} = (7,1 \pm 1,1) \times 10^{-11}$, respectivamente. Estos valores están en un muy buen acuerdo con los valores determinados en este trabajo.

Por otra parte, debemos destacar que tanto los coeficientes de velocidad (k_1 - k_3), para las reacciones de [•]OH con (E/Z)-CHCl=CHF, (E/Z)-CFCl=CFCl, CF₂=CCl₂, como el coeficiente de velocidad (k_4), para la reacción de (E/Z)-CHCl=CHF con átomos de Cl[•], no han sido informados previamente. Por lo tanto, este trabajo constituye la primera determinación experimental de los coeficientes de velocidad para dichas reacciones bajo condiciones atmosféricas. Además, el presente estudio responde a la demanda actual de ampliar la escasa base de datos existente de coeficientes de velocidad de las reacciones de agentes oxidantes atmosféricos con COVs halogenados de origen antropogénico, como lo son los etenos halogenados.

4.1.2.2 Tendencia de reactividad

En esta sección, se discutirá de manera general, como afecta a la reactividad de los etenos halogenados con el radical [•]OH y átomos de Cl[•], la presencia de átomos de cloro y flúor enlazados a los átomos de carbono del doble enlace.

Para facilitar la presente discusión, se confeccionó la Tabla 4.4, a partir de una extensa recopilación bibliográfica. En el caso de un gran número de determinaciones experimentales para una misma reacción, los valores de k_{298} presentados en la Tabla 4.4, corresponden a un promedio de los mismos o al valor recomendado en bibliografía. Para facilitar la visualización de los datos, no se presentan los errores en los respectivos valores de los coeficientes de velocidad.

Tabla 4.4: Coeficientes de velocidad k_{OH} y k_{Cl} , para la reacción del radical $\cdot OH$ y átomos de $Cl\cdot$ con eteno y etenos halogenados a 298 K.

Etenos	$k_{OH} / 10^{-12}$ ($cm^3 \text{ molécula}^{-1} s^{-1}$)	$k_{Cl} / 10^{-11}$ ($cm^3 \text{ molécula}^{-1} s^{-1}$)
CH ₂ =CH ₂	8,5 ^a	30 ^f
	7,5 ^b	31 ^b
CH ₂ =CHF	4,8 ^c	0,18 ^j
	5,0 ^b	
CH ₂ =CF ₂	2,8 ^c	
	2,8 ^b	
CHF=CF ₂	7,9 ^c	
CF ₂ =CF ₂	10 ^b	
CH ₂ =CHCl	6,9 ^b	13 ^k
(E)-CHCl=CHCl	2,5 ^d	9,6 ^k
	2,3 ^e	
	2,5 ^f	
	2,1 ^g	
(Z)-CHCl=CHCl	2,4 ^h	9,6 ^k
	2,7 ^d	
CH ₂ =CCl ₂	11 ^b	14 ^k
CHCl=Cl ₂	2,0 ^f	8,1 ^k
	2,2 ^b	
CCl ₂ =CCl ₂	0,16 ^f	4,0 ^b
	0,17 ^b	4,1 ^k
(E/Z)-CHCl=CHF	6,3 ⁱ	11 ⁱ
(E/Z)-CClF=CClF	1,6 ⁱ	5,4 ⁱ
CClF=CF ₂	7,6 ^h	
CCl ₂ =CF ₂	7,4 ^h	6,3 ⁱ
	5,0 ⁱ	

^a Atkinson y Arey. (2003); ^b Sander *et al.*(2011); ^c Chen *et al.* (2010); ^d Zhang *et al.* (1991);

^e Atkinson. (1992); ^f Atkinson. (2006); ^g Yamada. (2001); ^h Abbatt y Anderson. (1991); ⁱ

este trabajo ; ^jSubramonia. (1985); ^k Atkinson y Aschmann. (1987).

De la Tabla 4.4, se desprende claramente que la inclusión de uno o más átomos de halógeno en el eteno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), cambia su reactividad hacia el radical $\cdot\text{OH}$. La sustitución de un átomo de hidrógeno por átomos de cloro o flúor en cualquier posición, conduce a una reducción de la reactividad del eteno halogenado con respecto al eteno no sustituido (eteno). Sin embargo, algunas excepciones se observan dado que el $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ y $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ son más reactivos que el eteno.

Para ordenar la discusión, se analizará primero la tendencia entre los fluoroeteno, luego los cloroetenos y finalmente, se analizará la tendencia de los etenos fluorados y clorados. Al analizar los valores de los coeficientes de velocidad para las reacciones de fluoroeteno + $\cdot\text{OH}$, se observa que a medida que aumenta el número de átomos de flúor unidos a los átomos de carbono del doble enlace, la reactividad de los etenos fluorados primero disminuye y luego aumenta pasando por un mínimo: $k_{\text{CH}_2=\text{CH}_2} > k_{\text{CH}_2=\text{CHF}} > k_{\text{CH}_2=\text{CF}_2} < k_{\text{CHF}=\text{CF}_2} < k_{\text{CF}_2=\text{CF}_2}$. Por lo tanto, la fluoración asimétrica de los carbonos olefínicos parece disminuir la reactividad, mientras que una posterior fluoración que lleva a una sustitución más simétrica, compensa la desactivación original a tal punto que la reacción de $\text{CF}_2=\text{CF}_2 + \cdot\text{OH}$, presenta un coeficiente de velocidad mayor que la del eteno. Esta tendencia, que ha sido previamente descrita por Orkin *et al.* (2002), sugiere que la localización de la densidad electrónica- π en el centro del doble enlace promueve la adición del $\cdot\text{OH}$, mientras que un corrimiento de la densidad electrónica hacia los átomos de carbono, debido a la afinidad electrónica del flúor, la dificultaría.

Al analizar los valores de k_{298} para las reacciones de $\cdot\text{OH}$ con cloroetenos, es posible observar que la sustitución de un átomo de hidrógeno por un átomo de cloro en el eteno, conduce a una pequeña disminución en la reactividad. La sustitución por un segundo átomo de cloro sobre el mismo carbono, aparentemente tiene el efecto de incrementar la reactividad, incluso sobre la del eteno. Sin embargo, si los dos átomos de cloro están enlazados a átomos de carbono distintos, la reactividad disminuye considerablemente. Además, la progresiva sustitución de hidrógeno por cloro, da lugar a nuevas disminuciones en la reactividad de los cloroetenos. Esta tendencia de reactividad que se observa en los cloroetenos, podría ser explicada principalmente por dos factores: (i) la reducción de la densidad electrónica del doble enlace a través de un efecto inductivo debido a la adición de átomos de cloro al eteno, que provoca la desactivación hacia el ataque electrofílico del radical $\cdot\text{OH}$; (ii) por un aumento en el impedimento estérico debido a la sustitución de átomos de hidrógeno por átomos voluminosos (como el cloro), que dificulta la adición del radical $\cdot\text{OH}$ al doble enlace de los cloroetenos.

Por otra parte, de la Tabla 4.4, se puede observar que la reactividad de los etenos fluorados y clorados con el radical $\cdot\text{OH}$, es afectada por efectos electrónicos debido a la presencia de halógenos. Además, la sustitución de un átomo de flúor por un átomo de cloro, en líneas generales, disminuye la reactividad: $k_{\text{CF}_2=\text{CF}_2} > k_{\text{CClF}=\text{CF}_2} > k_{\text{CCl}_2=\text{CF}_2} > k_{(E-Z)\text{-CClF}=\text{CClF}} > k_{\text{CCl}_2=\text{CCl}_2}$ y $k_{(E-Z)\text{-CHCl}=\text{CHF}} > k_{\text{CHCl}=\text{CHCl}}$. Por lo tanto, dado que se espera que el átomo de flúor tenga un mayor efecto inductivo y un menor efecto estérico comparado con el átomo de cloro, se puede inferir que el impedimento estérico por parte del aumento de la sustitución de átomos de cloro, juega un rol importante en la reactividad de los etenos fluorados y clorados.

Finalmente, la Figura 4.3, muestra los coeficientes de velocidad de las reacciones de los etenos informados en la Tabla 4.4, con el radical $\cdot\text{OH}$ y átomos de $\text{Cl}\cdot$. Este gráfico muestra que la variación de la reactividad de los etenos halogenados con los átomos de $\text{Cl}\cdot$, es similar a la observada para la reactividad con el radical $\cdot\text{OH}$. Esto es esperado, ya que la reactividad de los átomos de $\text{Cl}\cdot$ depende de varios factores tales como la geometría, la localización de la densidad electrónica- π , la afinidad electrónica de los sustituyentes y el impedimento estérico, al igual que la reactividad con el radical $\cdot\text{OH}$.

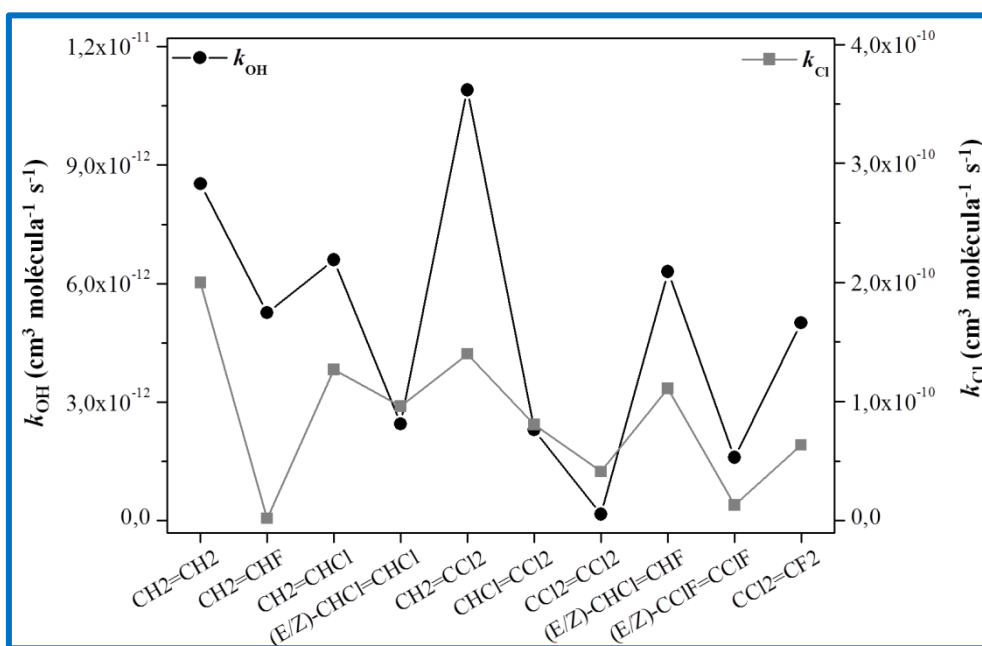


Figura 4.3: Efectos del sustituyente halógeno sobre la reactividad de etenos con el radical $\cdot\text{OH}$ y átomos de $\text{Cl}\cdot$.

4.2 Mecanismo de reacción esperado

Evaluar el impacto atmosférico de un determinado COV demanda por un lado, el estudio cinético de las reacciones de degradación oxidativa de dichos compuestos orgánicos realizado bajo condiciones atmosféricas, y por otro lado, el análisis de los productos de reacción generados durante tales procesos de remoción química.

Con el objetivo de identificar los productos de las reacciones del radical $\cdot\text{OH}$ y átomos de $\text{Cl}\cdot$ con los etenos halogenados (EH) de interés, se llevaron a cabo distintos experimentos utilizando las cámaras de simulación atmosférica (ver detalles en el capítulo 2, sección 2.2). Las mezclas de reacción fueron preparadas diluyendo el eteno de interés, nitrito de metilo (CH_3ONO) o Cl_2 y NO en aire ultra puro, y luego sometidas a irradiación UV para fotolizar el agente precursor y así, dar inicio a las reacciones de oxidación. El muestreo de los productos de reacción se llevo a cabo empleando la técnica de SPME (ver detalle en el capítulo 2, sección 2.2.1.a), mientras que para la identificación de los reactantes y productos de reacción, se utilizó un cromatógrafo gaseoso (GC) acoplado a un espectrómetro de masa (MS). A continuación, en la Tabla 4.5, se detallan los parámetros experimentales establecidos para la identificación de los productos de reacción:

Tabla 4.5: Parámetros experimentales establecidos en el sistema de detección (GC-FID).

Parámetros fijados en el GC-FID para la reacción de los EH con radicales $\cdot\text{OH}$ y átomo de $\text{Cl}\cdot$ (muestreo mediante SPME)	
Flujo de He	47 mL/min
Temperatura del inyector	250°C
Temperatura de la columna	Isoterma 30°C
Temperatura del detector	300°C
Split	Split-less

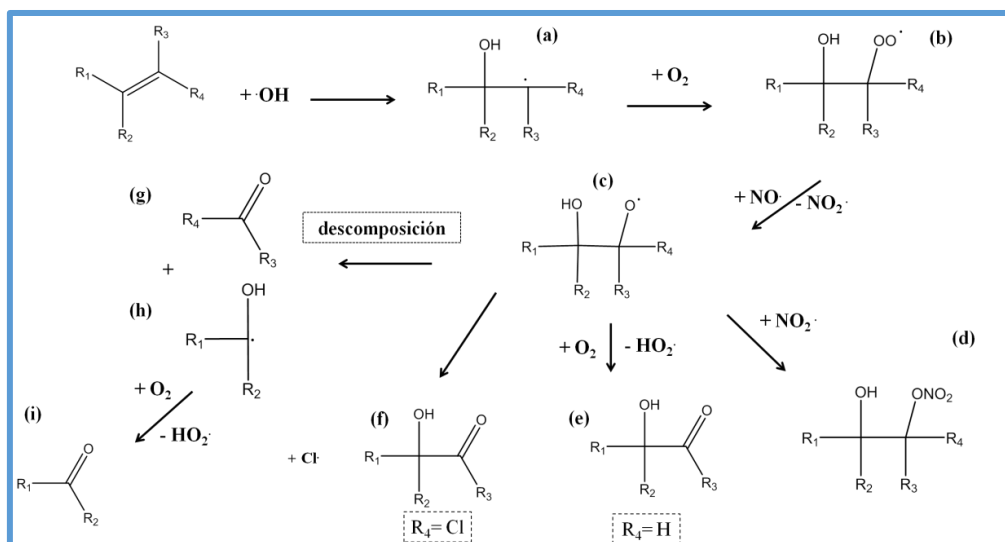
Los productos identificados para las reacciones de (E/Z)- $\text{CClF}=\text{CClF}$ y $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$ con el radical $\cdot\text{OH}$, fueron: el FC(O)Cl para el (E/Z)- $\text{CClF}=\text{CClF}$, y el ClC(O)Cl y FC(O)F para el $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$. Sin embargo, para las reacción de (E/Z)- $\text{CHCl}=\text{CHF}$ con el radical $\cdot\text{OH}$, no fue posible identificar los productos de reacción bajo nuestras condiciones experimentales.

Por otra parte, para las reacciones de los EH con átomos de $\text{Cl}\cdot$, no fue posible identificar ningún producto de reacción bajo nuestras condiciones experimentales. Sin

embargo, Herath *et al.* (2016), realizaron un estudio cinético y de identificación de productos para las reacciones de (*E/Z*)-CClF=CClF y CCl₂=CF₂ con átomos de Cl[·], utilizando un infrarrojo por transformada de Fourier. Ellos identificaron los productos CCl₂FCFO y CClF₂CClO, para el (*E/Z*)-CClF=CClF y CCl₂=CF₂, respectivamente. El detalle de los mecanismos de reacción por el cual se obtienen estos productos, será abordado más adelante.

En condiciones atmosféricas, la oxidación de los etenos halogenados iniciada por el radical ·OH o átomo de Cl[·], transcurre principalmente por la adición electrofílica del radical o átomo a alguno de los carbonos del doble enlace, formando radicales alquilo (R[·]), que a su vez reaccionan rápidamente con el O₂ del aire para formar sus correspondientes radicales alquilperoxilo (ROO[·]). En presencia de NO[·], los radicales alquilperoxilo se transforman a radicales alcoxilo (RO[·]), mediante la oxidación del óxido nítrico (NO[·] → NO₂[·]). Finalmente, estos radicales alcoxilo pueden desaparecer principalmente por tres vías: por reacción con O₂, por descomposición unimolecular (ruptura de un enlace C-C) (Atkinson y Arley, 2003) o por liberación de átomos de cloro (Tuazon *et al.*, 1988).

Con el fin de representar todos los posibles canales de reacción que conforman el mecanismo de degradación troposférica de cada uno de los etenos halogenados con el radical ·OH y átomos de Cl[·], a continuación se muestra un esquema de reacción que representa de manera general, los mecanismos de reacción propuestos para los etenos halogenados.



Por otra parte, Tuazon *et al.* (1998), realizaron la determinación cinética (utilizando un método relativo) y la cuantificación de los productos de reacción del cloroetano, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, tricloroetano y tetracloroetano, con el radical $\cdot\text{OH}$, en aire y en presencia de NO . Ellos observaron, que para las reacciones del radical $\cdot\text{OH}$ con el cloroetano, 1,1-dicloroetano y 1,2-dicloroetano, en presencia y ausencia de etano (*secuestrador* de átomos de cloro), los productos mayoritarios de reacción, se correspondían con los productos esperados por la vía de ruptura de enlace C-C, de los radicales tipo (c). En contraste, para las reacciones de tricloroetano y tetracloroetano con el radical $\cdot\text{OH}$, en ausencia de etano, ellos informaron un rendimiento de aproximadamente un 40 % de compuestos tipo (m), que se forman a partir de las reacciones de los cloroetenos con los átomos de Cl liberados vía ruptura de enlace C-Cl, de los radicales tipo (c). Sin embargo, para estas mismas reacciones en presencia de etano, ellos informaron un rendimiento de aproximadamente un 10% de compuestos tipo (m), aumentando el rendimiento de los productos generados vía ruptura de enlace C-C, del radical tipo (c).

Esto último, evidencio por un lado, que las reacciones de algunas especies cloradas con el radical $\cdot\text{OH}$, pueden liberar átomos de cloro a partir del radical tipo (c), y por otro lado, el cloro liberado puede ser eliminado del sistema por la presencia de un *secuestrador* de átomos de cloro (etano), dado que en presencia de este, el rendimiento de compuestos tipo (m), es relativamente bajo o nulo, dependiendo del cloroetano en estudio.

En concordancia con lo informado por Tuazon *et al.* (1988), Harley *et al.* (2016), determinaron que los productos mayoritarios de las reacciones de (E/Z)- $\text{CClF}=\text{CClF}$ y $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$ con átomos de Cl , son del tipo (m), que se forman a partir de la eliminación de átomos de cloro del radical tipo (l). Esto último, pone en manifiesto, que las reacciones de átomos de Cl con los etenos halogenados, forman un radical tipo (l), cuya descomposición se corresponde con la vía de liberación de átomos de cloro.

Por lo tanto, en base a los resultados experimentales de Tuazon *et al.* (1988) y Herath *et al.* (2016), junto con los productos identificados para las reacciones del radical $\cdot\text{OH}$ con (E/Z)- $\text{CHCl}=\text{CHF}$ y $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$, podemos indicar que la principal vía de descomposición del radical tipo (c), formado a partir de la reacción del radical $\cdot\text{OH}$ con los tres etenos halogenados estudiados en este trabajo, se corresponderá con la vía de descomposición (ruptura de enlace C-C), seguida de la reacción con O_2 . Sin embargo, sólo para la reacción de $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$ con el radical $\cdot\text{OH}$, se evidenció una posible liberación de átomos de cloro a partir del radical tipo (c) (vía minoritaria), donde se observó una

Capítulo 4

diferencia entre los coeficientes de velocidad relativos (k_{EH}/k_{Ref}), en presencia y ausencia de etano (*secuestrador*). Por tal motivo, las determinaciones cinéticas con el radical $\cdot\text{OH}$, fueron realizadas con un exceso de etano para suprimir cualquier interferencia posible, debido a la presencia de átomos de cloro.

En base a lo expuesto anteriormente, en las Figuras 4.5-4.7, se muestran los mecanismos de reacción propuestos para cada uno de los etenos halogenados estudiados en este trabajo, con el radical $\cdot\text{OH}$ y átomos de $\text{Cl}\cdot$.

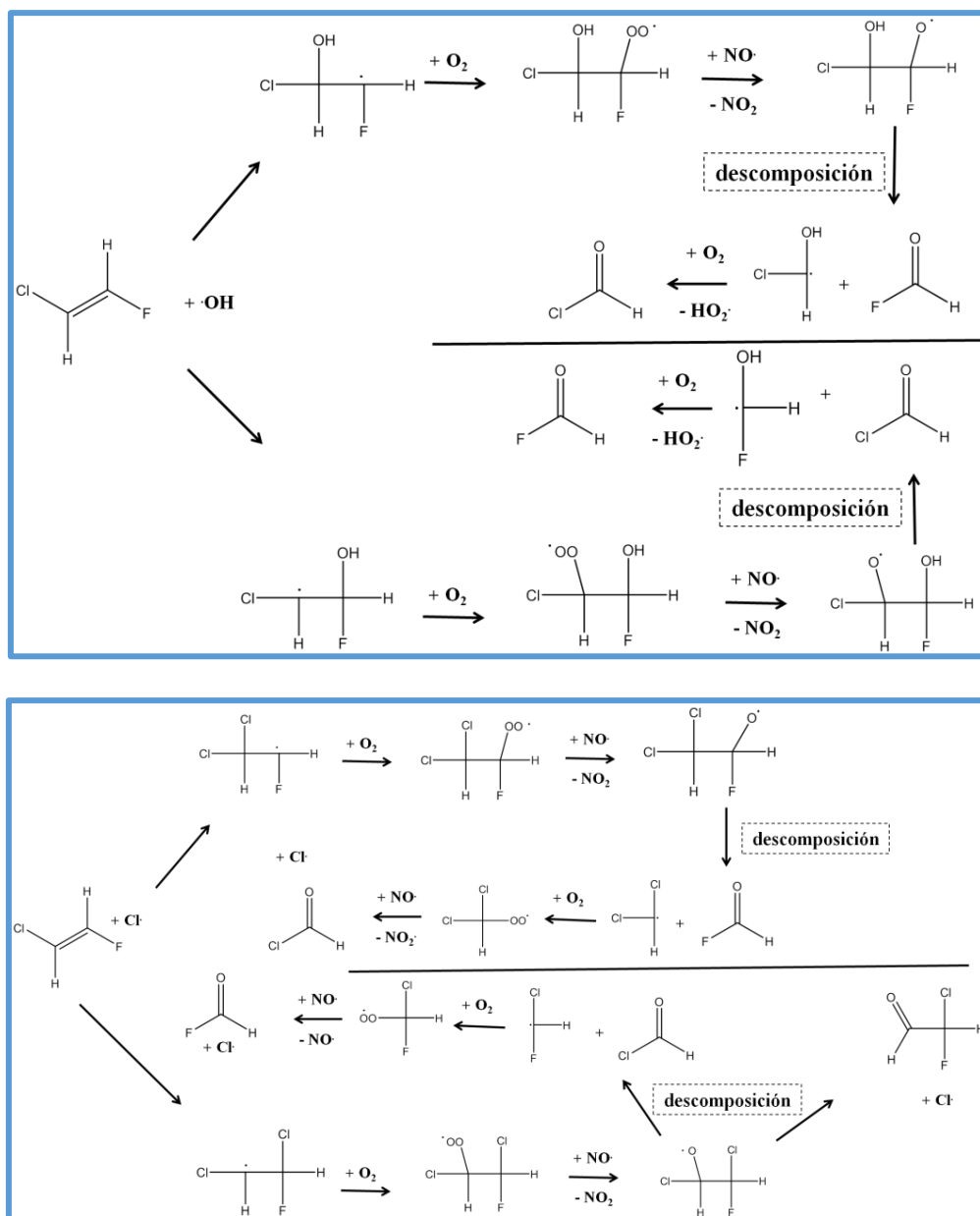


Figura 4.5: Mecanismos de reacción propuesto por la reacción de (E/Z)-CHCl=CHF + $\cdot\text{OH}$ y (E/Z)-CHCl=CHF + $\text{Cl}\cdot$, bajo condiciones atmosféricas y en presencia de NO .

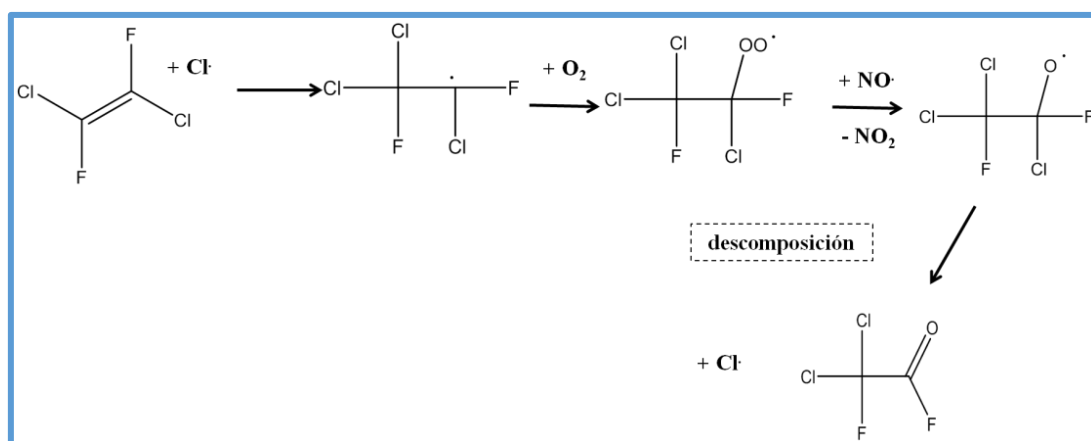
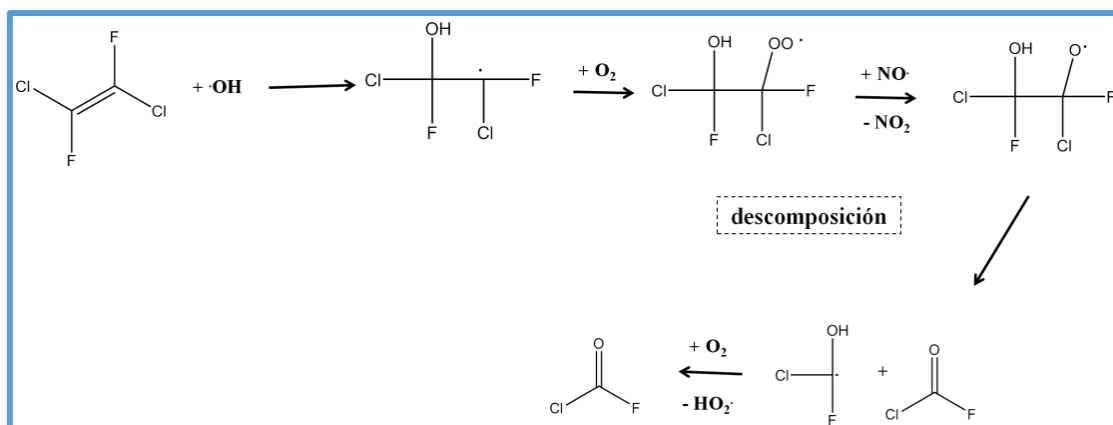
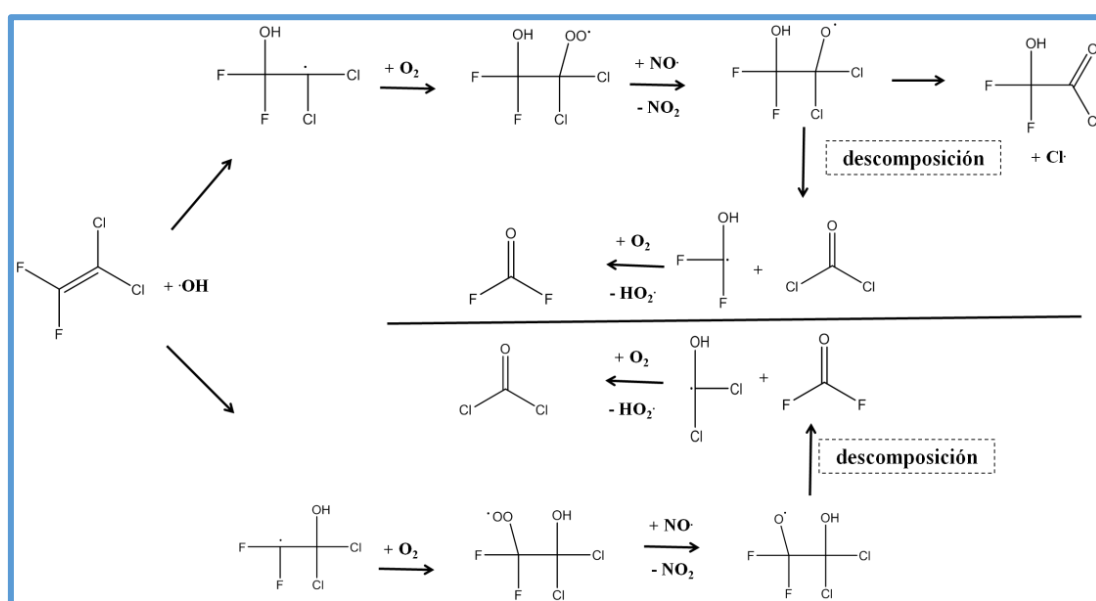


Figura 4.6: Mecanismos de reacción propuesto por la reacción de (E/Z)-CClF=CClF + $\cdot\text{OH}$ y (E/Z)-CClF=CClF + $\text{Cl}\cdot$, bajo condiciones atmosféricas y en presencia de $\text{NO}\cdot$.



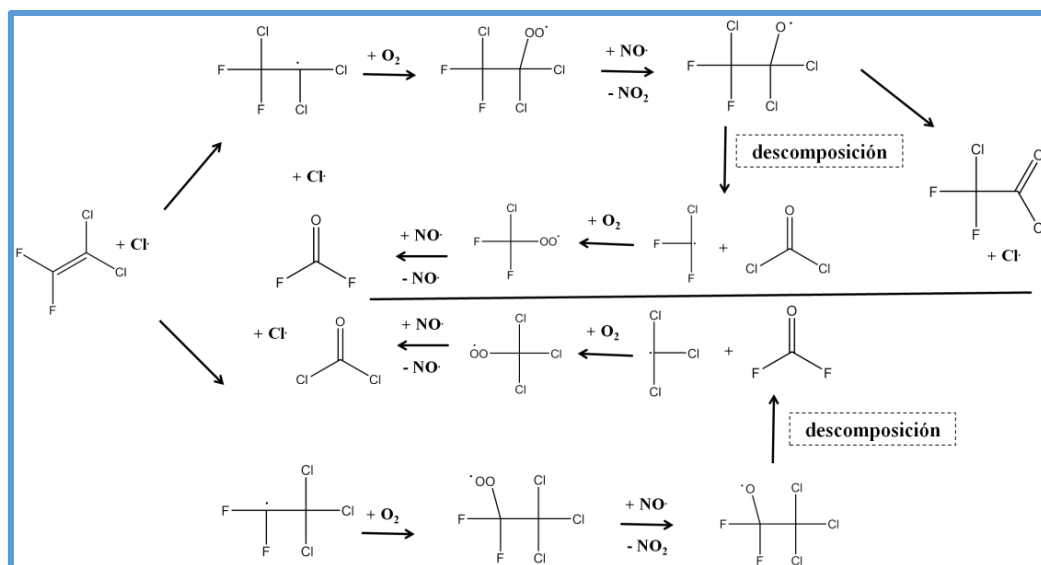


Figura 4.7: Mecanismos de reacción propuesto por la reacción de $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$ + $\cdot\text{OH}$ y $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$ + $\text{Cl} \cdot$, bajo condiciones atmosféricas y en presencia de $\text{NO} \cdot$.

4.3 Implicancias atmosféricas

El impacto atmosférico de un determinado COV, está directamente relacionado con el tiempo que éste permanece en la atmósfera y con los contaminantes secundarios que se generan durante su degradación atmosférica. En base a esto, los COVs presentes en la atmósfera pueden eliminarse por diferentes mecanismos que incluyen la reacción con el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), con el radical nitrato ($\text{NO}_3 \cdot$), con ozono (O_3), con átomos de $\text{Cl} \cdot$, por fotólisis, por deposición seca o húmeda, etc. El mecanismo de degradación troposférico que predomina en el proceso de eliminación de los COVs presentes en la atmósfera, estará fuertemente relacionado con la naturaleza de los COVs y con su reactividad frente a los distintos oxidantes troposféricos. Por tal motivo, en esta sección se abordará una discusión sobre las principales vías de eliminación de los EH estudiados en el presente trabajo, donde además, se estima el tiempo de vida troposférico para cada uno de ellos.

Además, se estima la influencia de estos compuestos en la generación de ozono troposférico mediante el cálculo del “POCP”, como así también, se evalúa la influencia en la destrucción del ozono estratosférico, mediante el cálculo de “ODP”. Finalmente, se evalúa la contribución al calentamiento global de cada etenos halogenado, mediante el cálculo del “GWP”.

Los valores de “ τ_{global} ”, “POCP”, “ODP” y “GWP”, junto con los productos de reacción esperados (ver sección 4.2), serán utilizados para evaluar el impacto atmosférico de los EH de interés, y de esta manera, inferir si son buenos candidatos para sustituir a los CFCs y sus derivados.

4.3.1 Tiempo de vida troposférico global

Los tiempos de vida troposféricos globales de los EH estudiados, τ_{global} , fueron determinados a partir de la siguiente ecuación:

$$\tau_{global} = \left[\frac{1}{\tau_{OH\cdot}} + \frac{1}{\tau_{Cl\cdot}} + \frac{1}{\tau_{NO_3\cdot}} + \frac{1}{\tau_{O_3}} + \frac{1}{\tau_{fotólisis}} + \frac{1}{\tau_{\text{"otros procesos"}}} \right]^{-1} \quad (E.4.1)$$

El término “otros procesos”, tal como se indicó en el Capítulo 3 apartado 3.3, hace referencia a los procesos de remoción por deposición húmeda y/o seca que podrían sufrir los EH de interés en la atmósfera. Sin embargo, debido a la baja solubilidad acuosa (constante de Henry menor a 1; Sandler., (1999)) y a la marcada volatilidad de dichos compuestos, tales procesos son de escasa importancia. Por otra parte, teniendo en cuenta los datos cinéticos informados para otros etenos, podemos suponer que la reactividad de los EH considerados en el presente estudio hacia $NO_3\cdot$ y O_3 es despreciable. Finalmente, y dado que ellos son fotoestables en la región actínica del espectro electromagnético (Atkinson *et al.* 2006; Cometto. 2007), podemos señalar que el tiempo de residencia en la atmósfera de los EH estudiados, será determinado por sus reacciones con el radical $\cdot OH$ y átomos de $Cl\cdot$.

En la Tabla 4.6, se presentan los tiempos de vida atmosféricos globales de los EH objeto de investigación, los cuales fueron calculados considerando los tiempos de vida troposféricos de dichos compuestos con respecto a la remoción por $Cl\cdot$ y $\cdot OH$. Tales tiempos de vida troposféricos se calcularon a partir de los datos cinéticos obtenidos en este trabajo, utilizándose la siguiente expresión $\tau_x = \frac{1}{k_x[x]}$ con $X = Cl\cdot$, $\cdot OH$, y concentraciones troposféricas promedio de radicales $\cdot OH$ y átomos de $Cl\cdot$, de 1×10^6 radicales cm^{-3} (Hein *et al.*, 1997) y 5×10^3 átomos cm^{-3} (Rudolph *et al.*, 1996) o 1×10^5 átomos cm^{-3} (Spicer *et al.*, 1998), respectivamente.

Tabla 4.6: Tiempos de vida troposféricos estimados para los etenos halogenados con radicales $\cdot\text{OH}$ y átomos de $\text{Cl}\cdot$, y tiempos de vida troposférico global.

EH	τ_{OH} (días)	$\tau_{\text{Cl}}^{(a)}$ (días)	$\tau_{\text{Cl}}^{(b)}$ (días)	$\tau_{\text{global}}^{(a)}$ (días)	$\tau_{\text{global}}^{(b)}$ (días)
(E/Z)- $\text{CHCl}=\text{CHF}$	1,8	104,3	1,1	1,8	0,7
(E/Z)- $\text{CClF}=\text{CClF}$	7,2	213,2	2,14	7,1	1,7
$\text{CF}_2=\text{CCl}_2$	2,3	183,5	1,83	2,3	0,5

(a) $[\text{Cl}\cdot]=5 \times 10^3$ átomos cm^{-3} ; (b) $[\text{Cl}\cdot]=1 \times 10^5$ átomos cm^{-3} .

A partir de los tiempos de vida informados en la Tabla 4.6, podemos indicar que los EH estudiados en este trabajo **serán rápidamente removidos de la tropósfera, siendo la principal vía de remoción de estos compuestos, las reacciones con el radical $\cdot\text{OH}$.** Además, podemos apreciar que la vía de remoción por átomos de $\text{Cl}\cdot$ se vuelve más importante en regiones costeras o donde las concentraciones de precursores de átomos de $\text{Cl}\cdot$, son relativamente altas.

4.3.2 Estimación del Potencial de creación Fotoquímica de ozono

La principal vía de degradación troposférica para la mayoría de COVs, incluidos los compuestos estudiados en este trabajo, es la reacción con radicales $\cdot\text{OH}$. En presencia de NO_x y de radiación solar, esta reacción puede iniciar una secuencia de procesos de degradación cuyo resultado es la generación de ozono y, en algunos casos, la oxidación total del COV hasta formar CO_2 y H_2O . En la Figura 4.8 se esquematiza el proceso de oxidación de un COV, iniciado por la reacción con radicales $\cdot\text{OH}$ y catalizado por NO_x , hasta la formación de la primera generación de productos (productos carbonílicos).

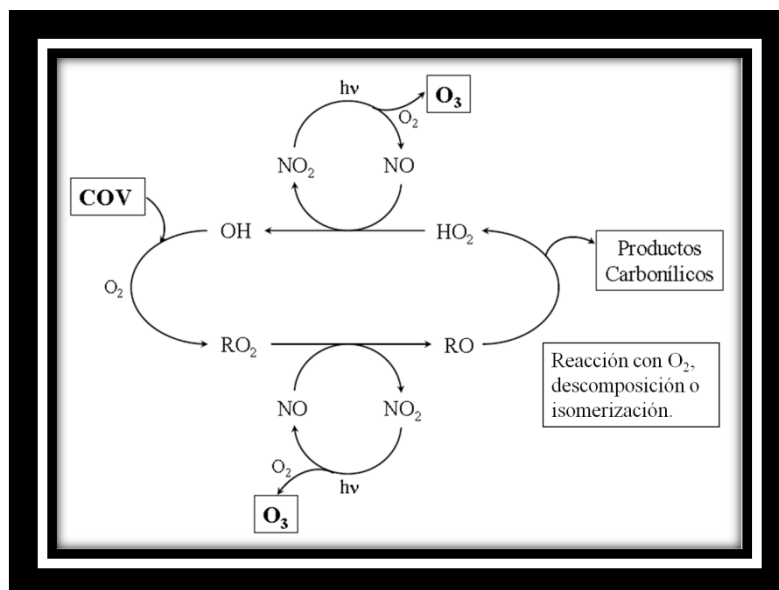


Figura 4.8: Mecanismo de formación de ozono a partir de la oxidación de un COV en presencia de NOx.

Como se aprecia en esta figura, los radicales peroxilo ($\text{RO}_2\cdot$) e hidroperoxilo ($\text{HO}_2\cdot$) son los responsables de la oxidación de $\text{NO}\cdot$ a NO_2 . Posteriormente, la fotodisociación de NO_2 (a $\lambda < 430 \text{ nm}$) conduce a la formación de ozono, según las reacciones:



Los productos carbonílicos generados (contaminantes secundarios) reaccionarían de nuevo con los radicales $\cdot\text{OH}$, repitiéndose así el ciclo hasta la completa transformación del COV en CO_2 y H_2O . De este mecanismo se deduce que cuando la reactividad del COV (o de los productos carbonílicos generados) frente a radicales $\cdot\text{OH}$ es baja, se inhiben los procesos de formación de ozono. Además, la estructura del COV también juega un papel muy importante, tanto en la reactividad frente a radicales $\cdot\text{OH}$ como en la transformación de radicales alcoxilo ($\text{RO}\cdot$) a radicales $\text{HO}_2\cdot$.

Para evaluar la contribución de los EH en estudio sobre la generación de ozono troposférico, se ha calculado el **Potencial de Creación Fotoquímica de Ozono** (POCP, *Photochemical Ozone Creation Potential*). El POCP de un COV se define como el incremento en la concentración de O_3 producido tras la emisión de una masa de un determinado COV, relativo al incremento producido tras la emisión de la misma masa del eteno ($\text{POCP}_{\text{eteno}} = 100$). De esta manera, es posible clasificar los COVs en función de su capacidad para generar ozono.

Derwent *et al.* (1998) y Jenkin (1998) desarrollaron un método sencillo que permite estimar el POCP (ε^{POCP}) a partir de la estructura del COV y de su reactividad frente a radicales $\cdot\text{OH}$ a 298 K y 760 Torr. La ecuación empleada es la siguiente:

$$\varepsilon^{POCP} = \alpha_1 \gamma_s \gamma_R^\beta (1 - \alpha_2 n_c) \quad (\text{E.4.2})$$

donde α_1 , γ_2 y β son parámetros que depende del valor de los k_{OH} de los EH, γ_s y γ_R son los índices de generación de ozono basados en la estructura y en la reactividad respetivamente, y n_c representa el número de átomos de carbono del COV. Los valores de los parámetros se encuentran tabulados en la Tabla 2 de Jenkin (1998) para diferentes intervalos de k_{OH} . En nuestro caso, y para valores de k_{OH} comprendidos entre $0,4 \times 10^{-12}$ y $7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, los parámetros recomendadas por Jenkin (1998) son: $\alpha_1 = 111$, $\alpha_2 = 0,04$ y $\beta = 0,5$. Los índices de generación de ozono γ_s y γ_R vienen definidos por las siguientes expresiones:

$$\gamma_s = \left(\frac{n_B}{M}\right) \times \left(\frac{28}{6}\right) \quad (\text{E.4.3})$$

$$\gamma_R = \left(\frac{k_{\text{OH}}}{n_B}\right) \times \left(\frac{6}{k_{\text{OH}}^{\text{eteno}}}\right) \quad (\text{E.4.4})$$

donde n_B es el número de enlaces reactivos C-C y C-H presentes en la estructura de los COVs, M (g mol^{-1}) es la masa molar del COV en estudio, k_{OH} es el coeficiente de velocidad a 298 K y 760 Torr para la reacción del COV con el radical $\cdot\text{OH}$, y $k_{\text{OH}}^{\text{eteno}}$ es el coeficiente de velocidad para la reacción de eteno con el radical $\cdot\text{OH}$ a 298 K y 760 Torr ($k_{\text{OH}}^{\text{eteno}} = 8,64 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Jenkin, 1998). Los números 28 y 6 hacen referencia a la masa molar y al número de enlaces reactivos en la molécula de eteno, respectivamente.

En la Tabla 4.7, se presentan los valores estimados de ε^{POCP} para cada EH estudiado en el presente trabajo, junto con los parámetros empleados en las ecuaciones (E.4.2)-(E.4.4).

Tabla 4.7: Potencial de Creación Fotoquímica de Ozono Estimado (ϵ^{POCP}) y parámetros empleados para la estimación del ϵ^{POCP} , de cada eteno halogenado (EH).

EH	$k_{\text{OH}}/10^{-12}$ ($\text{cm}^3 \text{ molécula s}^{-1}$)	PM (g mol^{-1})	n_c	n_B	γ_s	γ_R	ϵ^{POCP}
(E/Z)-CHCl=CHF	6,3	80	2	3	0,17	1,46	16,3
(E/Z)-CClF=CClF	5,0	132	2	1	0,03	3,54	5,7
CF ₂ =CCl ₂	1,3	132	2	1	0,03	0,90	2,9

A partir de los valores de ϵ^{POCP} que se muestran en la Tabla 4.7, los cuales en promedio, sólo representan un $\geq 10\%$ del valor del POCP del compuesto de referencia (eteno), podemos señalar que la degradación troposférica de los EH estudiados **no tendrá una contribución de relevancia en los procesos fotoquímicos que propician la formación de contaminantes secundarios, dentro de los cuales se destaca la generación de ozono troposférico y los episodios de formación de “smog” fotoquímico.**

Además, del análisis de la literatura existente, nos permite señalar que el presente estudio representa **la primera estimación del POCP de los EH estudiados en este trabajo.**

4.3.3 Potencial de Destrucción de la Capa de Ozono “ODP”

Con el objetivo de cuantificar los potenciales efectos nocivos que sobre la capa de ozono ejercen diversos compuestos de origen antropogénico, fue introducido a comienzos de la década del '80 el concepto de **Potencial de Destrucción de la Capa de Ozono (ODP, Ozone Depletion Potential)** (Ravishankara *et al.* 1994; Figueruelo y Dávila, 2004). Este índice de características intensivas, fue definido como el cociente entre la cantidad de O₃ destruido por unidad de masa de un dado COV X, emitido a la atmósfera y la cantidad de O₃ destruido por unidad de masa de un compuesto de referencia, generalmente el triclorofluorometano (CFCl₃).

$$ODP_X = \frac{\text{Destrucción de } O_3 \text{ dado a la emisión de } X}{\text{Destrucción de } O_3 \text{ dado a la emisión de } CFCl_3} \times 100 \quad (E.4.5)$$

Dado que el 90% del ozono atmosférico se encuentra en la estratósfera, el “ODP” es una medida del potencial que presenta un determinado compuesto para afectar la capa de ozono estratosférica.

Si bien, los ODP se calculan combinando información de laboratorio y de mediciones de campo, con datos de química atmosférica y de modelos de transporte, la siguiente expresión semiempírica establecida por Brown *et al.* (1989), puede ser utilizada para estimar el potencial de destrucción de ozono de un determinado compuesto X (COV). (Brown *et al.*, 1989; Figueruelo y Dávila, 2004).

$$ODP_X = \frac{\tau_X}{\tau_{CFCl_3}} \cdot \frac{M_{CFCl_3}}{M_X} \cdot \frac{n_{Cl} + \alpha n_{Br}}{3} \quad (E.4.6)$$

Dicha expresión nos indica que los “ODP” son función de la naturaleza de los halógenos presentes en el compuesto X (esto se debe a que los átomos de Br· son un catalizador de destrucción de O₃ más eficaz que los átomos de Cl·), del número de átomos de cloro o bromo en la molécula X, de la masa molar del compuesto X y del compuesto de referencia, y de la reactividad del compuesto X en la atmósfera, que se refleja en su tiempo de vida troposférico (τ_x) (cuanto más tiempo, mayor probabilidad de que el compuesto X alcance la estratósfera).

La comparación de los “ODP” de diversos compuestos obtenidos por modelos de cálculo con los estimados a partir de la ecuación (E.4.6) expone que dicha expresión tiende a sobreestimar los valores de “ODP” para especies que presentan largos tiempos de residencia en la atmósfera (> 50 años); en tanto que, para compuestos con $\tau_{globales}$ cortos, se observa una gran similitud entre los valores de “ODP” modelados y estimado (E.4.6).

En la Tabla 4.8, se presentan los valores obtenidos de “ODP”, junto con los valores de k_{OH} y τ_{global} para cada EH estudiado.

Tabla 4.8: Valores de “ODP”, k_{OH} y τ_{global} , para cada EH estudiado.

EH	$k_{OH}/10^{-12}$ ($\text{cm}^3 \text{ molécula s}^{-1}$)	τ_{global} (años)	“ODP”
CFCl_3	----	49 ^a	1
(E/Z)-CHCl=CHF	6,3	$4,9 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-5}$
(E/Z)-CClF=CClF	5,0	$1,9 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-4}$
$\text{CF}_2=\text{CCl}_2$	1,3	$6,3 \times 10^{-3}$	$9,5 \times 10^{-5}$

a: Oyaró *et al.* (2005)

Dado que los EH estudiados contienen átomos de Cl en sus estructuras químicas, los mismos podrían alcanzar la estratósfera y de esta manera, contribuir a la carga de halógenos en dicha región de la atmósfera, promoviendo así la destrucción de la capa de ozono. Sin embargo, **los cortos tiempos de vida troposféricos** estimados para los EH considerados en el presente estudio, impediría el transporte de estos compuestos hacia la estratósfera, lo que determinaría que **la contribución de los mismos a la destrucción del ozono estratosférico**, a través de ciclos catalíticos del ClO_x, **fuese despreciable**. Tal observación está en acuerdo con los valores de “ODP” estimados para los EH de interés, los cuales se presentan en la Tabla 4.4. Tales valores reflejan que la influencia relativa de estos compuestos orgánicos clorados a la destrucción de la capa de ozono es al menos, **cuatro órdenes de magnitud menor** que la que presenta el CFCl_3 , empleado como compuesto de referencia.

Además, del análisis de la literatura existente nos permite señalar que el presente estudio representa **la primera estimación del ODP para los EH estudiados en este trabajo**.

4.3.4 Potencial de calentamiento global (GWP)

En el Capítulo I se ha presentado el GWP como un parámetro que permite evaluar la contribución de los diferentes gases de efecto invernadero al calentamiento global del planeta, teniendo en cuenta factores como la concentración de la especie, su tiempo de vida atmosférico y sus propiedades de absorción de radiación.

Capítulo 4

El procedimiento del cálculo del GWP para diferentes gases de efecto invernadero, fue desarrollado en detalle en el Capítulo 3, sección 3.4, por lo tanto, aquí solo haremos mención a las expresiones más relevantes.

El potencial de calentamiento global absoluto (AGWP(TH)) de los EH se calcula a partir de la siguiente expresión (Hodnebrog *et al.*, 2013):

$$AGWP_{EH}(TH) = RE \tau \left(1 - e^{-\frac{TH}{\tau}}\right) \quad (E.4.7)$$

donde τ (años) es el tiempo de vida atmosférico, RE (*Radiative Efficiency*, $W m^{-2} kg^{-1}$) es la eficiencia radiativa instantánea y TH, es el horizonte temporal para el cual se realiza el cálculo del AGWP. Luego de aplicar el factor de corrección (f) a los valores de RE (especies de tiempo de vida corto), se procedió a calcular el valor de AGWP para cada EH en estudio.

Finalmente, el valor del GWP para cada EH relativo al CO₂ (gas de referencia), se obtiene a partir de la siguiente expresión (Hodnebrog *et al.*, 2013):

$$GWP_{EH}(TH) = \frac{HGWP_{EH}(TH)}{HGWP_{CO_2}(TH)} \quad (E.4.8)$$

donde el $HGWP_{EH}(TH)$, se obtiene de la expresión (E.4.9) y los valores de $HGWP_{CO_2}(TH)$, son $2,495 \times 10^{-14}$ y $9,171 \times 10^{-14}$, para horizontes temporales de 20 y 100 años, respectivamente.

En la Tabla 4.9, se presentan los valores de τ_{global} (años), los valores de RE instantáneo y corregido, y los valores de GWP a los horizontes temporales de 20 y 100 años, para cada uno de los EH estudiados en este trabajo.

Tabla 4.9: Valores de τ_{global} , RE y GWP a dos horizontes temporales (TH), para cada EH estudiado.

EH	τ_{global} (años)	RE ^a (W m ⁻² ppbv ⁻¹)	RE ^b (W m ⁻² ppbv ⁻¹)	GWP (TH=20 años)	GWP (TH=100 años)
(E/Z)-CHCl=CHF	4,9 x 10 ⁻³	0,04	0,003	0,01	0,003
(E/Z)-CClF=CClF	1,9 x 10 ⁻²	0,107	0,009	0,2	0,071
CF ₂ =CCl ₂	6,3 x 10 ⁻³	0,08	0,002	0,02	0,007

RE^a instantáneo; RE^b corregido por el factor (f).

Debido al pequeño valor de los GWP de los EH de interés, podemos señalar **que las contribuciones de dichos compuestos al efecto invernadero es despreciable**, tanto a corto plazo como a largo plazo. La magnitud de los GWP expuestos en la Tabla 4.9, puede responder principalmente, a los cortos tiempos de residencia en la atmósfera de los EH de interés y a sus pequeños valores de eficiencia radiativa instantáneo, de los cuales, al ser corregidos por el factor f , los valores de RE instantáneos disminuyen más de un de orden de magnitud en todos los casos. Esto último, indica que la eficiencia radiativa de estos compuestos, se encuentra fuertemente afectado por su distribución espacial en la troposfera.

4.3.5 Conclusiones

A partir de los tiempos de vida troposféricos expuestos en la Tabla 4.6, podemos indicar que los tres etenos halogenados estudiados en este trabajo, serán rápidamente removidos en la baja tropósfera, teniendo un impacto local, el cual dependerá principalmente, de las cantidades emitidas y de las condiciones climáticas.

Además, podemos indicar que la principal vía de remoción troposférica de los compuestos estudiados en este trabajo, será la reacción con el radical ·OH. Sin embargo, en regiones costeras o donde las concentraciones de precursores de átomos de Cl· son relativamente altas, las reacciones con este agente oxidante se vuelven más importante, a tal

punto, que podría ser un canal competitivo de remoción atmosférico de los COVs en general.

Por otra parte, los pequeños valores de “POCP” y de “ODP”, ponen en manifiesto que por un lado, estas olefinas al ser degradados en la troposfera, no tendrán un impacto significativo en la calidad del aire y en la generación de O₃ troposférico, y por otro lado, como consecuencia de sus tiempos de vida cortos, no contribuirán de manera significativa a la destrucción del ozono estratosférico. Además, y también como consecuencia de sus tiempos de vida cortos y sus pequeños valores de RE, los “GWP” de estas olefinas son relativamente pequeños, concluyendo que estas especies no tendrán una contribución significativa al efecto invernadero y por ende, al calentamiento global. Esto último, era uno de los principales inconvenientes que se plasmó al emitir grandes cantidades de especies sustitutas de los CFCs, como los HCFs, PFCs y HCFCs, dado que si bien estas especies no constituyen una amenaza para la destrucción del ozono estratosférico, sus largos tiempos de vida y sus enlaces C-halógeno, contribuyen de manera significativa al calentamiento global.

En base a lo expuesto anteriormente, podemos concluir que las tres olefinas halogenadas estudiadas en este trabajo, son una alternativa más amigable para el medioambiente, en comparación con los CFCs y otros gases con altos valores de “GWP” como CF₃CFH₂ (HFC-134a), CF₃CH₂CHF₂ (HFC-245fa) y CFCl₂CH₃ (HCFC-141b).

4.4 Conclusiones generales:

1- Se determinaron los coeficientes de velocidad a 298 K y presión atmosférica para las reacciones de (E/Z)-CHCl=CHF, (E/Z)-CClF=CClF y CF₂=CCl₂ con ·OH y Cl·. Estas determinaciones, constituyen las primeras mediciones experimentales de los coeficientes de velocidad para las reacciones de estos compuestos con el radical ·OH, como así también, la primera determinación del coeficiente de velocidad para las reacciones de (E/Z)-CHCl=CHF con átomos de Cl·. Además, los coeficientes de velocidad obtenidos experimentalmente para las reacciones de (E/Z)-CClF=CClF y CF₂=CCl₂ con átomos de Cl·, están en un muy buen acuerdo con los valores informados recientemente en bibliografía.

2- A modo de discusión, se evaluó la influencia de la posición y número de átomos de halógenos sobre la reactividad de las olefinas estudiadas en este trabajo. En una primera etapa, se analizó la tendencia de los etenos fluorados, seguido del análisis de los etenos

clorados, todos informados en bibliografía. En una segunda etapa, se evaluó la influencia de la sustitución de átomos de flúor por átomos de cloro, evidenciando los efectos inductivos y estérico presentes en las olefinas fluoradas y cloradas. Finalmente, mediante un análisis detallado de los k_{OH} y k_{Cl} , informados en bibliografía y en el presente trabajo, se evidenció una similar tendencia de reactividad entre las reacciones con el radical $\cdot OH$ y átomos de Cl , para una serie de etenos halogenados.

3- Se identificaron los productos primarios de reacción del (E/Z)-CCIF=CCIF y $CF_2=CCl_2$ con $\cdot OH$, como así también, en base a la bibliografía se propuso un mecanismo de oxidación troposférico para los tres etenos halogenados estudiados en el presente trabajo, con el radical $\cdot OH$ y átomos de Cl , en presencia de NO .

4- Se estimaron los tiempos de vida troposféricos y se calcularon los valores de “POCP”, “ODP”, “RE” y “GWP”, para cada una de las olefinas en estudio. En base a los tiempos de vida troposféricos relativamente cortos, podemos resumir que estos compuestos serán rápidamente degradados en la baja atmósfera y en cercanías de sus fuentes de emisión, teniendo un impacto más bien local. Además, podemos indicar que su principal vía de remoción troposférica, será dominado por la reacción con el radical $\cdot OH$, mientras que, en regiones costeras o donde las concentraciones de precursores de átomos de Cl son relativamente altas, las reacciones con este agente oxidante se vuelven un canal de remoción atmosférico importante.

En base a los pequeños valores de “POCP” y “ODP”, podemos afirmar que estas olefinas no tendrán un significativo impacto en la calidad del aire, ni tampoco, contribuirán a la destrucción del ozono estratosférico. Además, los pequeños valores de “RE” y “GWP”, nos indican que estas especies no contribuirán de manera significativa al efecto invernadero y al cambio climático.

5- Nosotros concluimos que las tres olefinas halogenadas estudiadas en este trabajo, son una alternativa más amigable para el medioambiente en comparación con los CFCs y otros gases con altos valores de “GWP” como CF_3CFH_2 (HFC-134a), $CF_3CH_2CHF_2$ (HFC-245fa) y $CFCl_2CH_3$ (HCFC-141b).

6- Como perspectiva de trabajo a futuro, nosotros sugerimos profundizar el estudio de productos de reacción de estos compuestos con los principales oxidantes troposféricos y evaluar su potencial impacto en la calidad del aire, y su contribución al cambio climático.

4.5 Bibliografía:

- Atkinson R. and Arey J. (2003). *Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review*. Chem. Rev., 103, 4605.
- Abbatt J. P. D. and Anderson J. G. (1991). *High-pressure discharge flow kinetics and frontier orbital mechanistic analysis for OH + CH₂CCl₂, cis-CHClCHCl, trans-CHClCHCl, CFCICF₂, and CF₂CCl₂ → Products*. J. Phys. Chem., 95, 2382.
- Aranguren Abrate J. P., Pisso I., Peirone S. A., Cometto P. M. and Lane S. I. (2013). *Relative rate coefficients of OH radical reactions with CF₃CFCClCF₃ and CF₃CHCHCH₂OH. Ozone depletion potential estimate for CF₃CFCClCF₃*. Atmos. Environ. 67, 85.
- Atkinson R. (2003). *Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes*. Atmos. Chem. Phys. 3, 2233.
- Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Crowley J. N., Hampson Jr R. F., Hynes R. G., Jenkin M. E., Kerr J. A., Rossi M. J. and Troe J. (2006). *Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry*.
- Atkinson R. (1992). J. Phys. Chem. Ref. Data, 116, monograph no. 2.
- Atkinson R. and Aschmann S. M. (1987). *Kinetics of the gas-phase reactions of Cl atoms with chloroethenes at 298 ± 2 K and atmospheric pressure*. Int. J. Chem. Kinet. 19, 1097.
- Acerboni G., Jensen N. R., Rindone B. and Hjorth J. (1999). *Kinetics and products formation of the gas-phase reactions of tetrafluoroethylene with OH and NO₃ radicals and ozone*. Chem. Phys. Lett. 309, 364.
- Baasandorj M., Knight G., Papadimitriou V. C., Talukdar R. K., Ravishankara A. R. and Burkholder J. B. (2010). *Rate Coefficients for the Gas-Phase Reaction of the Hydroxyl Radical with CH₂=CHF and CH₂=CF₂*. J. Phys. Chem. A. 114, 4619.
- Brown A.C., Canosa-Mas C.E., Parr A.D., Pierce J.M.T., Wayne R.P. (1989). *Tropospheric lifetimes of halogenated anaesthetics*. Nature 341, 635.
- Cometto, P. M. (2007). *Estudio cinético de reacciones de átomos y radicales pequeños con compuestos de interés en la química de la atmósfera, utilizando técnicas estáticas, de*

- flujo y láser fotólisis*. Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.
- Cometto P. M., Taccone R. A., Nieto J. D., Dalmaso P. R. and Lane S. I. (2010). *Kinetic Study of OH Radical Reactions with CF₃CCl=CCl₂, CF₃CCl=CClCF₃ and CF₃CF=CFCF₃*. *ChemPhysChem*. 11, 4053.
- Calvert J. G., Derwent R. G., Orlando J. J., Tyndall G. S. and Wallington T. J. (2008). *Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkanes*, Oxford University Press, U.S.A.
- Chen 0 L., Uchimaru T., Kutsuna S., Tokuhashi K. and Sekiya A. (2010). *Kinetics of the gas-phase reactions of CHX=CFX (X = H, F) with OH (253–328 K) and NO₃ (298 K) radicals and O₃ (236–308 K)*. *Int. J. Chem. Kinet.* 42, 619.
- Christiansen C. J. and Francisco J. S. (2010). *Atmospheric Oxidation of Tetrachloroethylene: An Ab Initio Study*. *J. Phys. Chem. A*. 114, 9163.
- Derwent, R. G.; Jenkin, M. E.; Saunders, S. M. y Pilling, M. J. (1998). *Photochemical Ozone Creation Potentials for Organic Compounds in Northwest Europe Calculated with a Master Chemical Mechanism*. *Atmos. Environ.*, 32, 2429-2441.
- Dalmaso P. R. , Taccone R. A. , Nieto J. D., Teruel M. A. and Lane S. I. (2005). *Rate constants for the reactions of chlorine atoms with hydrochloroethers at 298 k and atmospheric pressure*. *Int. J. Chem. Kinet.* 37, 420.
- Edney E. O. , Kleindienst T. E. and CORSE E. W. (1986). *Room Temperature Rate Constants for the Reaction of OH with Selected Chlorinated and Oxygenated Hydrocarbons*. *Inter. J. of Chem. Kin.* 18, 241.
- Finlayson-Pitts B. J. and Pitts J. N. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, N.Y.
- Finlayson-Pitts B. J. and Hemminger J. C. (2000). *Physical Chemistry of Airborne Sea Salt Particles and Their Components*. *J. Phys. Chem. A*. 104, 11463.
- Forster P., Ramaswamy V., Artaxo P., Berntsen T., Betts R., Fahey D. W., Haywood J., Lean J., Lowe D. C., Myhre G., Nganga J., Prinn R., Raga G., Schulz M. and van Dorland R. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*, Cambridge University Press, U.K., 2007.

- Fisher D. A., Hales C. H., Wang W. C., Ko M. K. W. and Sze N. D. (1990). *Model Calculations of the Relative Effects of CFCs and Their Replacements on Global Warming*. Nature. 344, 513.
- Figueruelo, J. E. y Dávila, M. M. *Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales*. Ed. Reverté, Barcelona, 2004.
- Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), Grupo de Evaluación Tecnológica y Económica (GETE). La protección de la capa de ozono y el sistema climático mundial: Cuestiones relativas a los hidrofluorocarbonos y a los perfluorocarbonos. Editorial Cambridge University Press, Cambridge, Inglaterra (2005).
- Gennaco M. A., Huang Y.-W., Hannun R. A. and Dransfield T. J. (2012). *Absolute Rate Constants for the Reaction of OH with Cyclopentane and Cycloheptane from 233 to 351 K*. J. Phys. Chem. A. 116, 12438.
- Herath T. N., Clinch E. C., Orozco I., Raign E. L., and Paul Marshall. (2016). *Relative Rate and Product Studies of the Reactions of Atomic Chlorine with tetrafluoroethylene, 1,2-Dichloro-1,2-difluoroethylene, 1,1-Dichloro-2,2-difluoroethylene, and Hexafluoro-1,3-butadiene in the Presence of Oxygen*. J. Phys. Chem. A. 37, 7311.
- Hurley M. D., Ball J. C. and Wallington T. J. (2007). *Atmospheric Chemistry of the Z and E Isomers of CF₃CFCHF; Kinetics, Mechanisms, and Products of Gas-Phase Reactions with Cl Atoms, OH Radicals, and O₃*. J. Phys. Chem. A. 111, 9789.
- Hein, R. Crutzen, P.J. Heimann, M. (1997). *An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle*. Global Biogeochemical Cycles. 11, 43.
- Jenkin, M. E. *Photochemical Ozone and PAN Creation Potentials: Rationalisation and Methods of Estimation*. AEA Technology plc, Report AEAT-4182/20150/003. National Environmental Technology Centre, Culham, Oxfordshire, UK, 1998.
- Jimenez E., Antinolo M., Ballesteros B., Martinez E. and Albaladejo J. (2010). *Atmospheric Lifetimes and Global Warming Potentials of CF₃CH₂CH₂OH and CF₃(CH₂)₂CH₂OH*. ChemPhysChem. 11, 4079.
- Kleindienst T. E., Shepson P. B. and Nero C. M. (1989). *The Production of Chlorine Atoms from the Reaction of OH with Chlorinated Hydrocarbons*. Inter. Journal of Chemical Kinetics. 21, 241.

- Lacher J. R., Hummel L. E., Bohmfalk E. F. and Park J. D. (1950). *The Near Ultraviolet Absorption Spectra of Some Fluorinated Derivatives of Methane and Ethylene*, 2. J. Am. Chem. Soc. 72, 5486.
- Law K. S. and Sturges W. T. in *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006*, World Meteorological Organization, Switzerland, 2007.
- Nilsson E. J. K., Nielsen O. J., Johnson M. S., Hurley M. D. and Wallington T. J. (2009). *Atmospheric chemistry of cis-CF₃CH=CH₂: Kinetics of reactions with OH radicals and O₃ and products of OH radical initiated oxidation*. Chem. Phys. Lett. 473, 233.
- Orkin V. L., Louis F., Huie R. E. and Kurylo M. J. (2002). *Photochemistry of Bromine-Containing Fluorinated Alkenes: Reactivity toward OH and UV Spectra*. J. Phys. Chem. A. 106, 10195.
- Oyaro N., Sellevåg S.R., Nielsen C.J. (2005). *Atmospheric Chemistry of Hydrofluoroethers: Reaction of a Series of Hydrofluoroethers with OH Radicals and Cl Atoms, Atmospheric Lifetimes, and Global Warming Potentials*. J. Phys. Chem. A. 109, 337.
- Pfrang C., King M. D., Canosa-Mas C. E. and Wayne R. P. (2006). *Correlations for gas-phase reactions of NO₃, OH and O₃ with alkenes: An update*. Atmos. Environ. 40, 1170.
- Prinn R. G., Huang J., Weiss R. F., Cunnold D. M., Fraser P. J., Simmonds P. G., McCulloch A., Harth C., Salameh P., O'Doherty S., Wang R. H. J., Porter L. and Miller B. R. (2001). *Evidence for Substantial Variations of Atmospheric Hydroxyl Radicals in the Past Two Decades*. Science. 292, 1882.
- Platt U. and Janssen C. (1995). *Observation and role of the free radicals NO₃, ClO, BrO and IO in the troposphere*. Faraday Discuss. 100, 175.
- Pinnock S., Hurley M. D., Shine K. P., Wallington T. J. and Smyth T. J. (1995). *Radiative forcing of climate by hydrochlorofluorocarbons and hydrofluorocarbons*. J. Geophys. Res. 100, 23227.

- Ravishankara A.R., Lovejoy E.R. (1994). *Atmospheric lifetime, its application and its determination: CFC-substitutes as a case study*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. 90, 2159.
- Rajakumar B., Burkholder J. B., Portmann R. W. and Ravishankara A. R. (2005). *Rate coefficients for the OH + CFH₂CH₂OH reaction between 238 and 355 K*. Phys. Chem. Chem. Phys. 7, 2498.
- Rudolph J., Koppmann R., Dulmer Ch., (1996). *The budgets of ethane and tetrachloroethene: Is there evidence for an impact of reactions with chlorine atoms in the troposphere?*. Atmos Environ. 30, 1887.
- Spicer C. W., Chapman E. G., Finlayson-Pitts B. J., Plastidge R. A., Hubbe J. M., Fast J. D. and Berkowitz C. M. (1998). *Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air*. Nature. 394, 353.
- Sander S. P., Abbatt J., Barker J. R., Burkholder J. B., Friedl R. R., Golden D. M., Huie R. E., Kolb C. E., Kurylo M. J., Moortgat G. K., Orkin V. L. and Wine P. H. (2011). *Chemical kinetics and photochemical data for use in Atmospheric Studies Evaluation Number 16 : supplement to Evaluation 15 : update of key reactions. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 17*, <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>.
- Subramonia Iyer R., Chen C.-Y. and Rowland F. S. (1985). *Gas-phase reactions of atomic chlorine with vinyl fluoride*. J. Phys. Chem. 89, 2042.
- Solomon S. and Albritton D. L. (1992). *Time-Dependent Ozone Depletion Potentials for Short- and Long-Term Forecasts*. Nature. 357, 33.
- Tuazon, E., Atkinson R., Aschmann S. M., Googdman M. A. and Winer A. M. (1988). *Atmospheric Reactions of Chloroethenes with the OH Radical*. Inter. Journal of Chemical Kinetics. 20, 241.
- Thornton J. A., Kercher J. P., Riedel T. P., Wagner N. L., Cozic J., Holloway J. S., Dubé W. P., Wolfe G. M., Quinn P. K., Middlebrook A. M., Alexander B. and Brown S. S. (2010) *A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry*. Nature. 464, 271.
- Von Glasow R. (2010). *Atmospheric chemistry: Wider role for airborne chlorine*. Nature. 464, 168.

- Wallington T. J., Sulbaek Andersen M. P. and Nielsen O. J. (2015). *Atmospheric chemistry of short-chain haloolefins: Photochemical ozone creation potentials (POCPs), global warming potentials (GWPs), and ozone depletion potentials (ODPs)*. Chemosphere.129, 135.
- World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project, Report No 56, Assessment for Decision-Makers: Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2014.
- Wallington T. J., Scheinder W. F., Worsnop D. R., Nielsen O. J., Sehested J., Debruyne W. J. and Shorter J. A. (1994). *The environmental impact of CFC replacements HFCs and HCFC*. Environ. Sci. Technol. 28, 320A.
- Yamada T., El-Sinawi A., Siraj M. and Taylor P. H. (2001). *Rate Coefficients and Mechanistic Analysis for the Reaction of Hydroxyl Radicals with 1,1-Dichloroethylene and trans-1,2-Dichloroethylene over an Extended Temperature Range*. J. Phys. Chem. A. 105, 7588.
- Zhang Z., Liu R., Huie R. E. and Kurylo M. J. (1991). *A gas-phase reactivity study of hydroxyl radicals with 1, 1-dichloroethene and cis-and trans-1, 2-dichloroethene over the temperature range 240-400 K*. J. Phys. Chem. 95, 194.

Capítulo 5

*Alcoholes Insaturados: Estudio Cinético Bajo
Condiciones Atmosféricas Simuladas y Un Estudio
Teórico de la Reacción de 2-buten-1-ol + ·OH*

Los alcoholes insaturados, al igual que los hidroxí éteres estudiados en el Capítulo 3, son una importante clase de COVOs. La presencia de alcoholes insaturados en la atmósfera, se corresponde con las emisiones de diversas fuentes, tanto biogénicas como antropogénicas. En particular, se ha reportado concentraciones de los alcoholes 2-metil-3-buten-2-ol, 3-metil-3-buten-1-ol y 3-metil-2-buten-1-ol, en niveles comparables o superiores a la concentración de isopreno y monoterpenos, en la atmósfera circundante de algunos bosques de coníferas (G.W. Schade (1999), Cometto *et al.*, 2007).

Por otra parte, la presencia de alcoholes en la atmósfera, tales como 2-propen-1-ol (alcohol alílico), 2-buten-1-ol (alcohol crotilico), 2-metil-2-propen-1-ol, 3-buten-1-ol y 3,3,3-trifluor-2-buten-1-ol, responde a las emisiones resultantes de las actividades industriales desarrolladas por el hombre, debido al empleo de dichos COVOs como intermediarios en la fabricación de plásticos y en la síntesis de polímeros (Andreae y Crutzen, 1997).

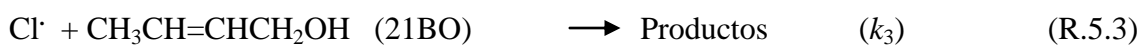
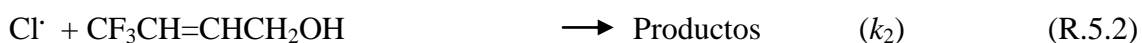
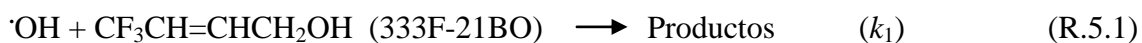
Una vez en la atmósfera, los alcoholes insaturados emitidos por fuentes de origen biogénico o antropogénico, estarán involucrados en reacciones de degradación oxidativa que impactarán sobre la química troposférica a escala local, regional o global. La alta reactividad esperada de estos compuestos hacia radicales $\cdot\text{OH}$ y $\text{NO}_3\cdot$, átomos de $\text{Cl}\cdot$ y moléculas de O_3 , es indicativa de su influencia sobre la velocidad relativa de producción y consumo de O_3 en la tropósfera (Brasseur y Chatfield, 1991; Chameides *et al.*, 1992; Fehsenfeld *et al.*, 1992; Gray *et al.*, 2005) y sobre la generación de monóxido de carbono (CO) (Gray *et al.*, 2005; Zimmerman *et al.*, 1978; Seiler y Conrad, 1987.), nitratos orgánicos, aerosoles y acetona ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) (Andreae y Crutzen, 1997). Los nitratos orgánicos, tal como el nitrato de peroxiacetilo, son de particular importancia, puesto que ellos actúan como “secuestradores” atmosféricos de NO_x (NO y NO_2) y promotores de la formación de O_3 en regiones aéreas, relativamente limpias, distantes de las fuentes de emisión de NO_x (Logan *et al.*, 1981; Sillman y Samson, 1995). También debemos indicar que, la reacción de estos COVOs con radicales $\cdot\text{OH}$ podría

disminuir significativamente la concentración de $\cdot\text{OH}$ en la tropósfera (Brasseur y Chatfield, 1991; Fehsenfeld *et al.*, 1992), lo cual tendría una acción directa sobre el tiempo de vida atmosférico y sobre el efecto de efecto invernadero del CH_4 en la baja atmósfera (Brasseur y Chatfield, 1991; Fehsenfeld *et al.*, 1992). A la luz de la potencial influencia sobre la química troposférica, las emisiones de estos COVs y la cinética de sus principales procesos de remoción deberían ser incorporadas en los modelados de estudio de la dinámica de la atmósfera y calidad del aire.

Por otra parte, el estudio de las reacciones de alcoholes insaturados con los principales oxidantes troposféricos es relativamente reciente, por lo que no se dispone de gran cantidad de informes previos, tanto de parámetros cinéticos como de productos de estas reacciones. Por tal motivo, y con el objetivo de aumentar la escasa base de datos, Cometo *et al.* (2008), realizaron un estudio de los coeficientes de velocidad en función de la temperatura, para una serie de reacciones de alcoholes insaturados con el radical $\cdot\text{OH}$. Como resultado, estos autores informaron un comportamiento no Arrhenius, con energías de activación negativas para estas reacciones. Este tipo de comportamiento, es indicativo de una cierta complejidad en los mecanismos de reacción, por lo que, para tratar de dilucidarlos, es necesario realizar estudios teóricos detallados sobre los posibles caminos de reacción (Alvarez-Idaboy *et al.*, 2000).

En base a lo expuesto anteriormente, el objetivo del presente estudio fue por un lado, realizar un estudio cinético de una serie de alcoholes insaturados empleando una técnica relativa, y por otro lado, realizar un estudio teórico de la reacción 2-buten-1-ol + $\cdot\text{OH}$, con el propósito de reproducir el comportamiento no Arrhenius observado experimentalmente.

Para el estudio cinético, se empleó la técnica cinética relativa para la determinación de los coeficientes de velocidad de segundo-orden (k), a 298 K y presión atmosférica ($\approx 760\text{Torr}$), de la reacción del radical $\cdot\text{OH}$ con 3,3,3-trifluor-2-buten-1-ol “333F-21BO”, y de las reacciones de 3,3,3-trifluor-2-buten-1-ol, 2-buten-1-ol “21BO” y 3-metil-2-buten-1-ol “321MBO”, con átomos de Cl:



Los resultados cinéticos obtenidos serán comparados con los valores reportados en bibliografía, además de ser utilizados, para evaluar la persistencia (τ_{global}) y las implicancias atmosféricas de estos alcoholes. En cuanto al estudio teórico, se realizó un estudio detallado de la superficie de energía potencial utilizando el paquete de programas GAUSSIAN 09, empleando métodos computacionales DFT, mientras que los coeficientes de velocidad, fueron calculados utilizando la Teoría de Estado de Transición Variacional Canónico (TVC) y Microcanónico (TVmC).

5.1 Determinación de los coeficientes de velocidad

Los coeficientes de velocidad k_1 - k_4 de las reacciones (R.5.1)-(R.5.4), fueron determinados utilizando la misma técnica relativa descrita en el Capítulo 3. Las determinaciones se realizaron a (298 ± 2) K y ≈ 760 Torr, utilizando aire sintético y N_2 , como gas diluyente. El sistema experimental empleado fue descrito en el Capítulo 2, sección 2.1.1.1.a, mientras que las consideraciones experimentales generales, fueron detalladas en el Capítulo 3, sección 3.1.2.

Para las reacciones (R.5.2)-(R.5.4), se empleó una nueva fuente alternativa como precursor de átomos de $\text{Cl}\cdot$, dado que la presencia de Cl_2 en el reactor, produce reacciones oscuras con los alcoholes insaturados. El empleo de esta fuente alternativa, fue utilizada por primera vez por Finlayson-Pitts *et al.* (1999), y tal como se mencionará más adelante, las determinaciones individuales realizadas con esta fuente (CCl_3COCl), tanto en aire como en N_2 (gas-baño), no mostraron diferencias significativas.

Las mezclas de reacción fueron preparadas con el alcohol en estudio, el compuesto de referencia y el precursor del agente oxidante (H_2O_2 ó CCl_3COCl). Las concentraciones iniciales utilizadas en los experimentos fueron, en ppm: 17-39 para los alcoholes insaturados, 22-39 para el ciclohexeno, 20-35 para el 1-penteno, 20-34 para el n-pentano, 18-23 para el ciclopentano, y 22-39 para el 2-cloro-etil-metil-eter, utilizados

como compuestos de referencia, donde $1\text{ppm} = 2,46 \times 10^{13}$ moléculas cm^{-3} a 298 K y 760 Torr de presión total. Además, la concentración de los precursores de radicales $\cdot\text{OH}$ o átomos de $\text{Cl}\cdot$ (H_2O_2 o CCl_3COCl), varió entre 30 ppm y 50 ppm. Se utilizaron entre 3 y 6 lámparas para la fotólisis de los precursores, las cuales se mantuvieron encendidas por períodos comprendidos entre 1 y 4 minutos.

Antes de realizar las mediciones cinéticas propiamente dichas y con el objeto de evaluar las posibles pérdidas de un determinado alcohol insaturado o del compuesto de referencia por reacciones oscuras, reacciones heterogéneas o por fotólisis, se prepararon mezclas de ambos reactantes en presencia y ausencia del precursor. Los resultados obtenidos indicaron que las reacciones oscuras de las especies orgánicas con los precursores de radicales $\cdot\text{OH}$ (H_2O_2) o átomos de $\text{Cl}\cdot$ (CCl_3COCl), en ausencia de fotólisis, no fueron significativas como vías de degradación de ambos compuestos, sustrato y referencia. Adicionalmente, los ensayos llevados a cabo en ausencia del precursor mostraron que la reacción de los reactantes con las paredes de la cámara de simulación y la fotólisis de los mismos no revistieron importancia en los períodos de tiempo empleados en los experimentos cinéticos.

Para la reacción (R.5.1), se emplearon el ciclohexeno y 1-penteno, como compuestos de referencias, mientras que para la reacción (R.5.2), se utilizaron *n*-pentano y 2-cloroetilmeter (CIEME). Además, para las reacciones (R.5.3) y (R.5.4), se utilizaron *n*-pentano y ciclopentano. Los coeficientes de velocidad de las reacciones de referencia utilizadas, determinadas a 298 K y expresadas en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, fueron $(6,74 \pm 0,17) \times 10^{-11}$ para ciclohexeno (Atkinson *et al.*, 2004); $(3,19 \pm 0,14) \times 10^{-11}$ para 1-penteno (Atkinson *et al.*, 2004); $(2,52 \pm 0,12) \times 10^{-10}$ para *n*-pentano (Aschmann *et al.*, 1995); $(3,26 \pm 0,10) \times 10^{-10}$ para el ciclopentano (Walintong *et al.*, 1988) y $(1,11 \pm 0,20) \times 10^{-10}$ para CIEME (Dalmasso *et al.*, 2005).

Con el objeto de evaluar la reproducibilidad de los datos experimentales obtenidos, se realizaron al menos dos determinaciones independientes de los coeficientes de velocidad para cada compuesto de referencia utilizado, encontrándose resultados indistinguibles en la relación de los coeficientes de velocidad, ante la variación del tiempo global de reacción, las concentraciones iniciales de los reactantes y la intensidad de luz utilizada para la fotólisis de los precursores de radicales $\cdot\text{OH}$ o átomos de $\text{Cl}\cdot$. Las condiciones cromatográficas empleadas para la cuantificación de los

Capítulo 5

reactantes en la totalidad de las determinaciones cinéticas fueron las siguientes: temperatura del inyector = 200 °C, temperatura del detector FID = 300 °C, temperatura de la columna = 35 °C (isotérmica).

En la Tabla 5.1, se muestran los valores de k_{AI} global de las reacciones (R.5.1)-(R.5.4), especificando el número de determinaciones y el valor de la relación k_{AI}/k_{Ref} para cada determinación experimental. Para las determinaciones con 'OH y Cl', se intercambiaron sucesivamente el "gas-baño" (aire o N₂), para evaluar posibles interferencias debido a la presencia o ausencia de O₂. Las k_{AI}/k_{Ref} , indicadas en la Tabla 5.1, son el promedio de las determinaciones experimentales individuales, obtenidas de cada compuesto de referencia.

Tabla 5.1: Compuestos de referencia, número de determinaciones, relación (k_{AI}/k_{Ref}) y los coeficientes de velocidad (k_{AI}). Para cada determinación individual, se intercambiaron sucesivamente el gas-baño utilizado.

Alcohol Insaturado	Referencia	Número de determinaciones	k_{AI}/k_{Ref}	k_{AI} (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)
'OH				
333F-21BO	ciclohexeno	3	0,48 ± 0,05	(3,2 ± 0,8) x 10 ⁻¹¹
	1-penteno	3	1,08 ± 0,04	(3,4 ± 0,3) x 10 ⁻¹¹
			Promedio	(3,3 ± 0,9) x 10⁻¹¹
Cl·				
333F-21BO	<i>n</i> -pentano	3	0,38 ± 0,07	(9,6 ± 1,1) x 10 ⁻¹¹
	CIEME*	4	0,83 ± 0,04	(9,1 ± 1,3) x 10 ⁻¹¹
				Promedio
21BO	<i>n</i> -pentano	3	1,20 ± 0,07	(3,0 ± 0,2) x 10 ⁻¹⁰
	ciclopentano	2	0,82 ± 0,06	(2,7 ± 0,4) x 10 ⁻¹¹
				Promedio
321MBO	<i>n</i> -pentano	3	1,58 ± 0,04	(3,9 ± 0,3) x 10 ⁻¹⁰
	ciclopentano	4	1,22 ± 0,09	(4,4 ± 0,5) x 10 ⁻¹⁰
				Promedio

*CIEME: 2-cloroetilmetileter.

Capítulo 5

En la Figura 5.1, se muestran dos gráficos obtenidos experimentalmente para la reacción de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ con $\cdot\text{OH}$ y $\text{Cl}\cdot$. Todas las mediciones individuales realizadas tienen la tendencia mostrada, como ejemplo, en la Figura 5.1. La linealidad de los puntos en los gráficos obtenidos, con coeficientes de correlación mayores a 98 %, y con ordenadas al origen prácticamente nulas, junto al hecho que no se observan diferencias apreciables en los valores de los coeficientes de velocidad, utilizando diferentes compuestos de referencia, en presencia y ausencia de O_2 , o con significativa variación de las concentraciones iniciales de los reactantes, sugiere que la interferencia de reacciones secundarias en la determinación de los coeficientes de velocidad es despreciable.

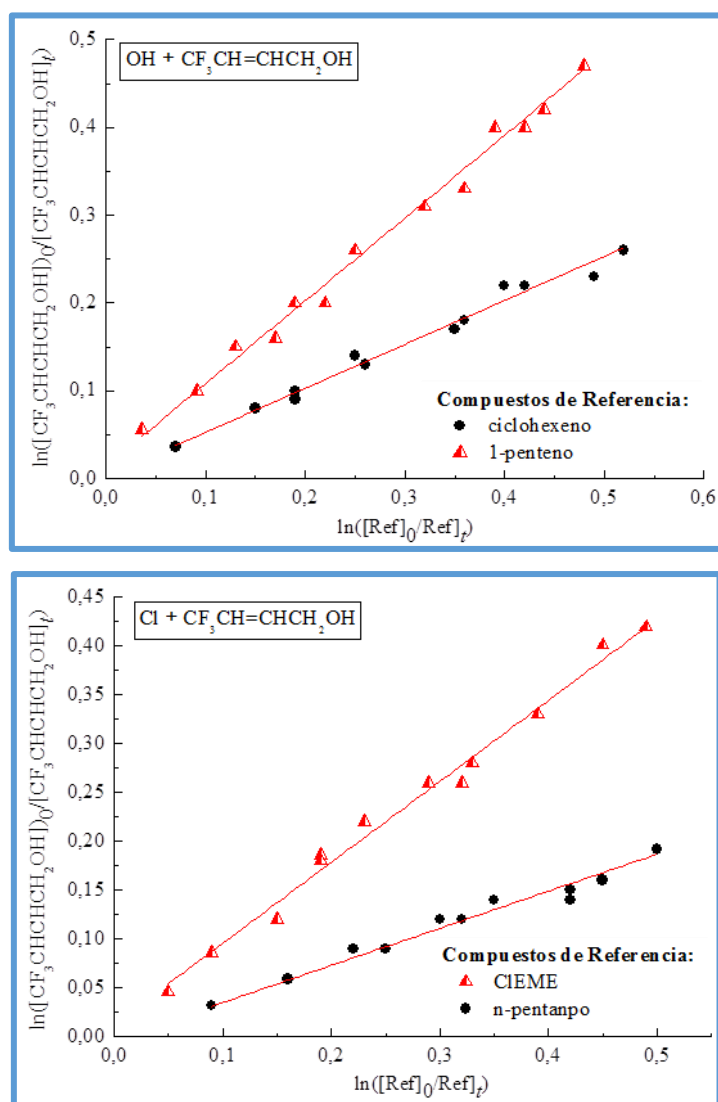


Figura 5.1. Ejemplos de los gráficos de $\ln\left\{\frac{[\text{Al}]_0}{[\text{Al}]_t}\right\}$ vs $\ln\left\{\frac{[\text{Ref}]_0}{[\text{Ref}]_t}\right\}$, para el $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ con el radical $\cdot\text{OH}$ (arriba) y con átomos de $\text{Cl}\cdot$ (abajo).

Rodríguez *et al.* (2008), informaron los coeficientes de velocidad (utilizando una técnica relativa) para las reacciones de 21BO y 321MBO con átomos de Cl[•], utilizando el SO₂Cl como precursor, obteniendo valores reportados de: (3,1 ± 0,9 x 10⁻¹⁰) y (4,0 ± 0,7 x 10⁻¹⁰) en cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, respectivamente. Estos valores están en muy buen acuerdo con los valores reportados en este trabajo, y por ende, podemos deducir que la fuente de átomos de Cl[•] utilizada (CCl₃COCl), es apropiada para realizar este tipo de determinaciones, bajo nuestras condiciones experimentales.

Además, es importante destacar, que los coeficientes de velocidad (k₁)-(k₂) determinados en este trabajo, para las reacciones de CF₃CH=CHCH₂OH con el radical [•]OH y átomos de Cl[•], son las primeras determinaciones experimentales.

5.1.2 Implicancias atmosféricas

El impacto atmosférico que presentan las emisiones de los alcoholes insaturados considerados en el presente estudio doctoral, depende en gran medida del tiempo de persistencia de ellos en la troposfera, el cual puede ser cuantificado a partir de la estimación del correspondiente *tiempo de vida troposférico global* “τ_{global}” que tendría un determinado alcohol:

$$\tau_{global} = \left[\frac{1}{\tau_{OH\cdot}} + \frac{1}{\tau_{Cl\cdot}} + \frac{1}{\tau_{NO_3\cdot}} + \frac{1}{\tau_{O_3}} + \frac{1}{\tau_{fotólisis}} + \frac{1}{\tau_{\text{"otros procesos"}}} \right]^{-1} \quad (E.5.2)$$

donde τ indica el tiempo de vida y los subíndices, los procesos de remoción que tienen lugar en la troposfera y están directamente involucrados en la determinación del tiempo de residencia de dicho compuesto.

Teniendo en cuenta el espectro ultravioleta, y las pequeñas secciones eficaces de absorción determinadas por Rudich *et al.* (1995), para el 2-metil-3-buten-1-ol, cuya estructura química es similar a la de los alcoholes insaturados considerados en el presente estudio, podemos indicar que los procesos fotolíticos de remoción pueden ser considerados despreciables, puesto que podemos esperar que dichos compuestos sean fotoquímicamente estables en la tropósfera terrestre.

El término “otros procesos”, hace referencia a procesos de deposición húmeda y seca, los cuales también podrían estar involucrados en la remoción troposférica de los compuestos de interés. Si bien la alta volatilidad de los alcoholes nos indica que su sedimentación por acción de la gravedad sería de escasa relevancia, la marcada solubilidad acuosa de los mismos nos permite señalar que su remoción de la atmósfera asociados a gotas de agua (lluvia, nieve), podría ser de marcada importancia.

Con el objeto de determinar la relevancia del proceso de deposición húmeda como mecanismo de remoción troposférica de los alcoholes insaturados estudiados, estimamos los tiempos de vida de los mismos con respecto a dicho proceso “ $\tau_{\text{húmedo}}$ ” empleando la expresión indicada por Chen *et al.* (2003). Dicha expresión empírica es el resultado de considerar un modelo de caja con una cantidad de aire en la tropósfera “ H_{atm} ” equivalente a 6 km de aire a 1 atm de presión, una precipitación anual “ J ” de 1000 mm año⁻¹, la constante de Henry del compuesto de interés “ H ” (dada en M atm⁻¹), la constante universal de los gases ideales “ R ” (dada en atm L mol⁻¹ K⁻¹) y una determinada temperatura “ T ” (dada en K):

$$\tau_{\text{húmedo}} = \frac{H_{\text{atm}}}{J.H.R.T} \quad (\text{E.5.3})$$

Considerando la constante de Henry informados para el 2-buten-1-ol (BO21), la cual es ~300 M atm⁻¹ a 298 K (Sander. 1999), podemos estimar un valor de $\tau_{\text{húmedo}}$ de alrededor de 10 meses a 298 K para los alcoholes de interés, si suponemos igual comportamiento de partición de los tres compuestos estudiados entre una fase líquida y una gaseosa. Como podremos visualizar más adelante, este tiempo de vida es considerablemente mayor a los tiempos de vida de los alcoholes insaturados determinados por sus reacciones con agentes oxidantes troposféricos, lo que nos indica que la deposición húmeda no es un proceso de remoción relevante.

El tiempo de vida troposférico de los alcoholes insaturados estudiados en este trabajo, se calculó a partir de los datos cinéticos obtenidos en el presente estudio y por los informados en bibliografía. Para estimar los tiempos de vida correspondientes a las reacciones con los diferentes agentes oxidantes, se utilizó la siguiente expresión $\tau_X = 1 / k_X \cdot [X]$, donde $X = \cdot\text{OH}, \text{Cl}\cdot, \text{NO}_3\cdot, \text{O}_3$, y concentraciones troposféricas promedio de

Capítulo 5

radicales $\cdot\text{OH}$, átomos de $\text{Cl}\cdot$, radicales $\text{NO}_3\cdot$ y moléculas de O_3 de 2×10^6 radicales cm^{-3} (Peirone *et al.*, 2011), 1×10^3 átomos cm^{-3} (Rudolph *et al.*, 1996), 5×10^8 radicales cm^{-3} (Shu *et al.* 1995), y 7×10^{11} moléculas cm^{-3} (Aschmann *et al.* 1998), respectivamente. En la Tabla 5.2, se exponen los coeficientes de velocidad a 298 K, empleados para estimar los tiempos de vida troposféricos de los alcoholes estudiados. En la Tabla 5.3, se exponen los tiempos de vida troposféricos de los alcoholes insaturados considerados en el presente estudio y sus correspondientes tiempos de vida troposférico globales, los cuales representan el límite superior de persistencia de dichos compuestos orgánicos en la atmósfera.

Tabla 5.2: Coeficientes de velocidad (k) de las reacciones de los alcoholes insaturados de interés radicales $\cdot\text{OH}$ y $\text{NO}_3\cdot$, átomos de $\text{Cl}\cdot$, y moléculas de O_3 , a 298 K.

Alcohol insaturado	$k_{\text{OH}} / 10^{-11}$ $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{Cl}} / 10^{-11}$ $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{NO}_3} / 10^{-11}$ $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{O}_3} / 10^{-16}$ $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$
333BO21	3,3 ^a	9,3 ^a	---	---
(E/Z)-BO21	8,1 ^b	28 ^a 31 ^c	0,04 ^d	2,5 ^e
MBO321	11 ^b	42 ^a 39 ^c	0,11 ^d	4,4 ^e

^a este trabajo; ^b Cometo *et al.* (2004); ^c Rodríguez *et al.* (2007); ^d Noda *et al.* (2002); ^e Grosjean *et al.* (1999).

Tabla 5.3: Tiempos de vida troposféricos estimados de los alcoholes insaturados de interés con radicales $\cdot\text{OH}$ y $\text{NO}_3\cdot$, átomos de $\text{Cl}\cdot$ y moléculas de O_3 .

Alcohol insaturado	τ_{OH} (días)	τ_{Cl} (días)	τ_{NO_3} (días)	τ_{O_3} (días)	τ_{global} (días)
333BO21	0,17	124	---	---	0,17
(E/Z)-BO21	0,07	37,3	0,06	0,7	0,03
MBO321	0,04	28,9	0,03	0,04	0,01

El análisis de la Tabla 5.3, nos permite apreciar la marcada reactividad de los compuestos estudiados, lo que se corresponde con una corta persistencia en la atmósfera. Está marcada reactividad, sería motivo suficiente para suponer que estos alcoholes serán rápidamente removidos en la baja atmósfera, teniendo un impacto más bien local, que dependerá de las cantidades emitidas y de las condiciones climáticas.

Además, al igual que los hidroxí éteres, los cortos tiempos de vida de los alcoholes insaturados, indicativos de una efectiva remoción en la troposfera y cerca de sus fuentes de emisión, nos permite señalar que la contribución directa de los alcoholes insaturados al calentamiento global puede ser considerada de poca importancia. Sin embargo, debemos destacar que la presencia de estos alcoholes en regiones ricas en NO_x , podrían contribuir de manera significativa a la formación de sustancias oxidantes (contaminantes secundarios), involucradas en los procesos de formación de “smog” fotoquímico, dentro de los cuales se destaca el ozono troposférico.

Finalmente, como indicaron Alvarado *et al.* (1999), los alcoholes insaturados también estimulan la formación de nitratos orgánicos, por lo que las emisiones biogénicas y antropogénicas de los mismos hacia la tropósfera, no solamente afectan la capacidad oxidativa de la atmósfera, es decir, las concentraciones del radical $\text{OH}\cdot$ y moléculas de O_3 , sino también la distribución espacial de NO_x ($\text{NO}\cdot$ y $\text{NO}_2\cdot$).

5.2 Estudios teóricos

De los datos experimentales presentes en bibliografía (Cometto *et al.*, 2008), al realizar el estudio de los coeficientes de la velocidad en función de la temperatura de las reacciones de una serie de alcoholes insaturados con el radical $\cdot\text{OH}$, se informó un comportamiento no Arrhenius, obteniéndose energías de activación con valores negativos para estas reacciones.

Estos valores indican cierta complejidad en los mecanismos de las reacciones por lo que, para tratar de dilucidarlos, se realizó el estudio teórico de la reacción del alcohol (*E*)-2-buten-1-ol con el radical $\cdot\text{OH}$. Este trabajo se llevó a cabo en una estancia de un mes en Brasil, en la Universidad Federal Rural de Río de Janeiro, bajo la supervisión de los profesores: Dra. Graciela Arbilla y Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt.

5.2.1 Mecanismo general de oxidación

En general, las reacciones de COVs insaturados con el radical $\cdot\text{OH}$ son exotérmicas y a temperaturas menores a 700 K, predomina la vía de la adición al doble enlace, sobre la abstracción de un átomo de hidrógeno (Atkinson *et al.* 1985).

Estas reacciones, hasta llegar a los productos principales, ocurren en varias etapas, siendo, en general, la primera etapa la determinante de la velocidad (Leonardo *et al.*, 2010; Barbosa, 2013), que corresponde a la adición del radical $\cdot\text{OH}$ al doble enlace. Por este motivo, la primera etapa es la estudiada en el presente trabajo, donde la coordenada de reacción genérica, se muestra en la Figura 5.2.

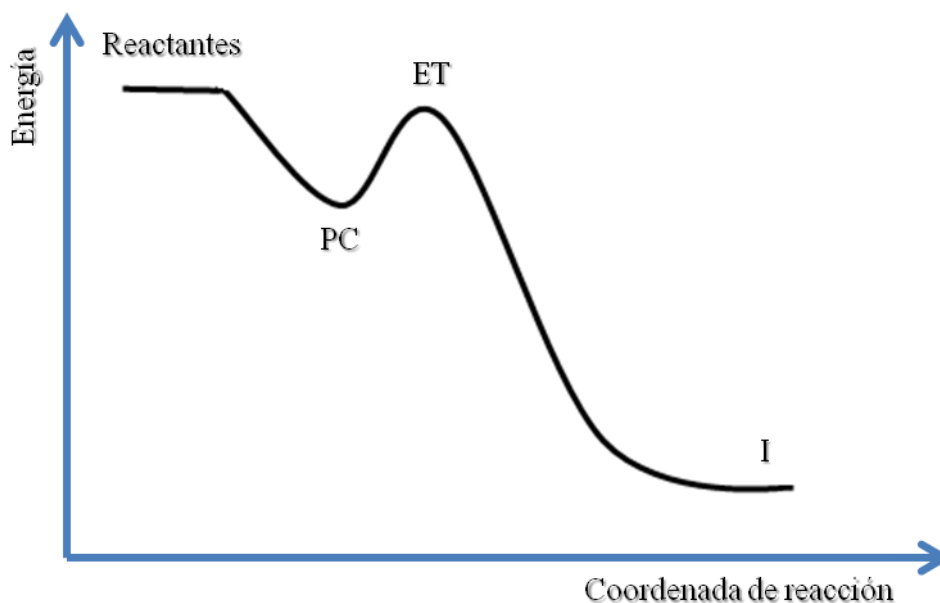


Figura 5.2: Esquema genérico de la coordenada de reacción entre un COV insaturado y el radical $\cdot\text{OH}$. PC: pre-complejo, ET: estado de transición e I: intermediario.

El mecanismo general propuesto para las reacción de un COV insaturado (R) con el radical $\cdot\text{OH}$, consiste principalmente en dos etapas: la primera etapa implica la formación, de manera reversible, de un pre-complejo (PC), luego de la adición del radical $\cdot\text{OH}$ al COV insaturado. La segunda etapa implica la formación de un intermediario radicalario (I), a partir del pre-complejo. Estas dos etapas pueden ser descriptas como:



La formación del PC se da en una etapa bimolecular y su coeficiente de velocidad será representado en este trabajo por k_1 . El PC formado, es una especie muy

reactiva con una interacción muy débil, que puede disociarse y retornar a los reactivos (etapa unimolecular, k_{-1}) o formar un intermediario reactivo, con un coeficiente de velocidad k_2 . Esta última etapa es unimolecular y puede ser considerada irreversible debido a la altura de la barrera para la reacción inversa, y lleva a la formación de intermediarios radicalarios que, mediante mecanismos complejos, forman productos estables.

El estado de transición (ET) de la etapa $PC \rightarrow I$, está localizado energéticamente por debajo de los reactivos aislados, lo cual es consecuente con los resultados observados para este tipo de reacciones, en las cuales, los coeficientes de velocidad global presentan comportamientos no Arrhenius con valores de energías de activación negativos. Esto último, es considerado un problema cinético en el que son necesarios métodos teóricos precisos, para una correcta descripción de las trayectorias de reacción a lo largo de la superficie de energía potencial (Truhlar y Garret, 1984).

Dentro del mecanismo propuesto y aplicando la aproximación de estado estacionario para el PC, $\frac{d}{dt}[PC]=0$, se obtiene la siguiente expresión:

$$[PC] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [COV][OH] \quad (E.5.4)$$

Sustituyendo (E.5.4) en la siguiente ecuación:

$$\frac{d}{dt}[I] = k_2 [COV][OH] \quad (E.5.5)$$

Obtenemos el coeficiente de velocidad global, k_g :

$$k_g = \left(\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \right) \quad (E.5.6)$$

En este contexto, el objetivo de este estudio, fue realizar el análisis teórico de la reacción en fase gaseosa de la adición del radical $\cdot OH$ al alcohol (*E*)-2-buten-1-ol (21BO), con la finalidad de obtener el coeficiente de velocidad global, k_{global} , y compararlo con los resultados experimentales.

5.2.2 Metodología

5.2.2.1 Métodos computacionales

Los cálculos teóricos fueron realizados con el paquete GAUSSIAN 09 (Frisch *et al.*, 2009), a un nivel de Teoría de Funcional de Densidad, DFT (Hohenberg y Kohn, 1964; Kohin, Sham, 1965), con el funcional BHandHLYP (Becke *et al.*, 1993), utilizando los conjuntos de bases cc-pVDZ y aug-cc-pVDZ (Dunning *et al.*, 1989), este último conjunto de bases incluye funciones difusas, para considerar la naturaleza relativamente difusa de los pares de electrones libres.

Las geometrías fueron optimizadas para los siguientes puntos estacionarios: reactantes aislados, estados de transición, pre-complejos e intermediarios reactivos. Se realizaron los cálculos de las frecuencias vibracionales de todos los puntos estacionarios. Siguiendo las restricciones matemáticas, frecuencias reales son esperadas para los mínimos locales o globales, y una única frecuencia imaginaria, correspondiente al modo de vibración de la coordenada de la reacción, debe ser observada para el punto de silla.

Una vez caracterizado los puntos estacionarios, se calcularon las propiedades termodinámicas de equilibrio: entalpía, entropía y energía libre de Gibbs a 298,15 K, a través de las ecuaciones de termodinámica estadística (Cramer *et al.*, 2004), adoptando las aproximaciones de gas ideal, rotor rígido y oscilador armónico. En este trabajo, todas las frecuencias vibracionales fueron tratadas como osciladores armónicos para la evaluación de las funciones de partición vibracional.

A lo largo de este trabajo, fue necesario adoptar cálculos *unrestricted*, capa abierta, para los radicales generados. Por esto, fue necesario controlar el valor $\langle S_2 \rangle$, donde $\langle S_2 \rangle = (s+1)$, y “s” es el spin total. Es necesario garantizar la calidad de los cálculos, por lo cual se controló esta variable para asegurarse que no exista contaminación de spin.

Dado que la adición del radical $\cdot\text{OH}$ a los alcoholes insaturados se espera que ocurra sin barrera de energía, para el cálculo de los coeficientes de velocidad, no puede aplicarse la teoría del estado de transición convencional, y por lo tanto se requiere

utilizar los métodos de la teoría del estado de transición variacional (Truhlar y Garret, 1984).

Partiendo de los puntos de silla, los caminos de menor energía fueron descritos utilizando el método de coordenada de reacción intrínseca, IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*) (Fukui *et al.*, 1970; Gonzalez y Schlegel, 1990). Los parámetros adoptados fueron: paso de integración de $2 \text{ uma}^{1/2} \text{ bohr}$, número máximo de puntos de 200 y el número máximo de ciclos en cada optimización fue 100. Una vez obtenidas todas las IRC, se calcularon las frecuencias vibracionales (Baboul y Schegel, 1997) de diez puntos de dicha IRC a partir del punto de silla, en dirección de productos y de reactantes, obteniendo 20 puntos en total. En el caso de la primera etapa del mecanismo en el que no se encuentra un punto de silla, se realizaron *scans* sobre las distancias C-OH, para calcular la coordenada de reacción que conecta los reactantes a los PC. Estos datos posibilitaron las determinaciones de los coeficientes de velocidad a través del procedimiento variacional.

Los coeficientes de velocidad fueron calculados a partir de la Teoría de Estado de Transición Variacional Canónico (TVC) y Microcanónico (TVmC) (Steinfeld *et al.*, 1999), en el intervalo de temperatura de 250-500 K. Esto se realizó con ayuda del programa “kcvT”, desarrollado por Olivera y Bauerfeldt (Olivera y Bauerfeldt, 2012), siendo éste, un código computacional escrito en FORTRAN, que utiliza propiedades moleculares de los reactantes y del punto de silla para el cálculo convencional o de puntos no estacionarios a lo largo de la coordenada de reacción para el cálculo variacional.

5.2.2.2 Métodos teóricos

Existen numerosos métodos teóricos que son ampliamente utilizados en el estudio de distintas reacciones químicas. Puesto que este trabajo de tesis doctoral es principalmente experimental, el estudio computacional, se usó como una herramienta complementaria para lograr un mejor entendimiento del mecanismo de reacción del alcohol 2-buten-1-ol con el radical $\cdot\text{OH}$, pero no se realizó ningún análisis cambiando el método de cálculo, ni los funcionales empleados. Por esto, no se pretende entrar en detalle en cada uno de los métodos teóricos, sino que se explicarán brevemente los utilizados en este trabajo.

5.2.2.2.a Funcionales de densidad

El método de DFT (Parr, 1980), representa una forma alternativa a la de los métodos *ab initio* convencionales, de introducir los efectos de la correlación electrónica en la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica. De acuerdo con la DFT, la energía del estado fundamental de un sistema polielectrónico, puede expresarse a partir de la densidad electrónica $\rho(r)$. Así, esta teoría permite reemplazar la función de onda de un sistema, que depende de las $3N$ coordenadas de las N partículas, por la de la densidad electrónica, que es una función de solamente, tres coordenadas.

Esta teoría se basa en los teoremas de Hohenber-Kohn (Hohenber y Kohn, 1965), que demostraron que:

- (1) Cualquier observable de una estado estacionario fundamental, no degenerado, puede ser calculado, en principio, de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental. Para los casos en que el teorema es válido, se tiene, para la energía electrónica:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho] \tag{E.5.7}$$

donde $E_v[\rho]$ representa la energía electrónica como un funcional de la densidad, $\int \rho r$ es la densidad electrónica, $v(r)$ es el potencial externo (electrón-núcleo), y $F_{HK}[\rho]$ es un funcional que engloba a los términos de energía cinética de los electrones, $T[\rho]$, y los términos de interacción electrón-electrón, $V_{ee}[\rho]$.

- (2) La densidad electrónica de un estado fundamental no degenerado puede ser calculada, en principio, de forma exacta determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental.

Estos teoremas se pueden extender a estados fundamentales degenerados (Levy, 1982) y a estados excitados (Parr y Yang, 1989).

De la minimización del funcional de la energía con respecto a la densidad electrónica, se obtiene la ecuación fundamental de la Teoría del Funcional de la Densidad:

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_n(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{E.5.8})$$

Esta ecuación da la fórmula para minimizar la energía y así determinar la densidad del estado fundamental. El problema que se presenta es que no se conoce con exactitud la expresión que relaciona F_{HK} con la densidad. En 1965 Kohn y Sham (Kohn y Sham, 1965) propusieron un método para calcular la energía a partir de la densidad electrónica, similar al método del campo autoconsistente (SCF). En él, se debe resolver la ecuación de autovalores:

$$\hat{h}_{KS}\chi_i = \varepsilon_i\chi_i \quad (\text{E.5.9})$$

en la cual se tiene, $\hat{h}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\hat{r})$, donde el potencial efectivo $v_{eff}(\hat{r})$, se presenta como:

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_n(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + v_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{E.5.10})$$

En esta última expresión, el primer término corresponde al potencial de interacción núcleo-electrón, el segundo término viene derivado de la repulsión coulombiana, mientras que el tercero representa el potencial de correlación-intercambio.

Los orbitales son los llamados orbitales Kohn-Sham y permiten el cálculo de la densidad electrónica a partir de:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} |\chi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{E.5.11})$$

En el procedimiento de resolución se parte de un conjunto de orbitales moleculares de prueba $\{\chi_i(\vec{r})\}$, con los que se determina la densidad electrónica mediante la expresión anterior. Esta densidad, a su vez, sirve para obtener $v_{eff}(\vec{r})$ y solucionar a continuación la ecuación de autovalores. Este proceso debe repetirse hasta llegar a la convergencia.

En la expresión anterior del potencial efectivo $v_{eff}(\vec{r})$ todos los términos son conocidos, excepto el potencial de correlación-intercambio $v_{XC}(\vec{r})$. Para poner en práctica la teoría de DFT se necesitan buenas aproximaciones a este potencial. En las Aproximaciones de la Densidad Local (*LDA, Local Density Approach*) se supone que los efectos de correlación-intercambio son locales y dependen únicamente del valor de la densidad electrónica en los mismos. Se tratan separadamente las contribuciones a la correlación y al intercambio, utilizando una serie de modelos físicos y matemáticos. Como ejemplos de funcionales LDA se tienen el VWN y el PW. Esta aproximación funciona bien en sistemas en los que la densidad se mantiene aproximadamente constante. Sin embargo, no son adecuados para tratar sistemas con enlaces débiles ni para realizar predicciones termoquímicas fiables.

Las correcciones de Gradiente Generalizado a la energía de correlación-intercambio (*GGA, Generalized Gradient Approach*) consisten en introducir gradientes de la densidad en la descripción de los efectos de correlación-intercambio. De esta forma se tiene en cuenta el valor de la densidad en cada punto y cómo varía esta densidad alrededor de cada punto. Una de las aproximaciones de este tipo es la corrección de Becke a la energía de intercambio (Becke, 1988), la cual añade un término de corrección a las expresiones LDA. Para la parte de correlación, las correcciones de gradiente generalizado más empleadas son las de Perdew (Perdew, 1986), y las de Lee, Yang y Parr (Lee *et al.*, 1988). Ejemplos de estos métodos son los funcionales SVWN, PWP y BLYP. Con las correcciones GGA se mejoran las geometrías, las frecuencias y las densidades de carga LDA.

Los métodos DFT híbridos incluyen parcialmente el intercambio exacto procedente de un cálculo Hartree-Fock (HF). En este trabajo, se utilizó el funcional híbrido BHandHLYP:

$$v_{XC}^{BHandHLYP}[\rho(r)] = 0,5 v_X^{Slater} + 0,5 v_X^{HF} + 0,5 v_X^{Becke} + v_C^{LYP} \quad (E.5.12)$$

donde v_X^{Slater} es el funcional de intercambio local (Roothaan *et al.*, 1951; Parr *et al.*, 1980; Kohn y Sham, 1965), v_X^{HF} corresponde al intercambio HF, v_X^{Becke} es un funcional de intercambio corregido por gradiente (Becke *et al.*, 1993; Slater *et al.*, 1974) y v_C^{LYP} es el funcional de correlación (Lee *et al.*, 1988; Cizek *et al.*, 1966).

5.2.2.1.b Teoría de Estado de Transición

En la Teoría de Estado de Transición, propuesta por Eyring, Evans y Polanyi, se propone un estado de transición que, separa los reactantes de los productos, para formular una expresión para los coeficientes de velocidad de las reacciones. Esta teoría está basada en un modelo semi-clásico (Steinfeld *et al.*, 1999). Dos aproximaciones fundamentales son usadas:

- (1) Aproximación de Born-Oppenheimer, a partir de la separación del movimiento nuclear y electrónico.
- (2) Las moléculas de reactantes, tienen una distribución de Maxwell-Boltzmann de sus estados.

Además de estas aproximaciones, los postulados básicos usados en el desarrollo de esta teoría y que hacen parte de las consideraciones o restricciones adoptadas para la formulación de la Teoría del Estado de Transición son:

- (3) Las trayectorias moleculares que cruzan el estado de transición en dirección a productos, no pueden retornar a formar reactantes.
- (4) En el estado de transición, el movimiento a lo largo de la coordenada de reacción es separado de los demás grados de libertad, siendo tratado clásicamente como una traslación.
- (5) Incluso en condiciones fuera de un equilibrio reactantes-productos, los estados cuanticos del estado de transición, se encuentran ocupados con una distribución de Maxwell-Boltzmann.

La ecuación para calcular los coeficientes de velocidad según esta teoría, conocida como ecuación de Eyring, es la siguiente:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q^{\text{reactivos}}} e^{-\frac{\Delta E^0}{RT}} \quad (\text{E.5.13})$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, R es la constante de gases ideales y T la temperatura. Q^\ddagger y $Q^{\text{reactivos}}$ son las funciones de partición del estado de transición y de los reactantes, respectivamente. ΔE^0 es la diferencia de energía entre

el estado de transición y los reactivos, corregidos por la energía vibracional de punto cero.

Una consecuencia del postulado (5) es la situación de quasi-equilibrio entre el estado de transición y las moléculas de reactivos. A partir de esta hipótesis se puede interpretar la ecuación (E.5.13) en términos termodinámicos y relacionar el coeficiente de velocidad con la energía libre de Gibbs de activación, para reacciones unimoleculares, a través de la siguiente ecuación:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (\text{E.5.14})$$

La aplicación de métodos teóricos para la construcción de la superficie de energía potencial completa para sistemas poliatómicos es muchas veces inviable, obligando que el tratamiento de las reacciones químicas en fase gaseosa esté basado en aproximaciones. Por otro lado, estudiar experimentalmente una dinámica de reacción puede ser una tarea muy difícil.

Entre las aproximaciones más usadas para el estudio de reacciones en fase gaseosa se encuentra la coordenada de reacción. En esta aproximación, se determina la IRC, como el camino de menor energía. De esta manera, los métodos teóricos son usados para describir los caminos de menor energía y detallar los procesos de la reacción química, tanto desde el punto de vista dinámico como cinético.

5.2.2.1.c Teoría de Estado de Transición Variacional

En la década de 1980, fue propuesta la Teoría de Estado de transición Variacional, que consiste en una extensión de la Teoría de Estado de Transición explicado en el apartado anterior. Básicamente, la superficie de energía potencial es dividida en diferentes fragmentos, siendo permitido localizar el estado de transición distante al punto de silla de dicha coordenada. Considerando diferentes posiciones para el estado de transición a lo largo del camino de reacción, es posible encontrar una velocidad específica mínima para la reacción, que normalmente se obtiene con un desvío relativo al valor esperado (experimental) menor que el observado cuando se utiliza Teoría de Estado de Transición convencional (suponiendo el estado de transición localizado en el punto de silla). A partir de lo propuesto por esta teoría, se han

desarrollado diferentes versiones: Teoría de Estado de Transición Variacional Microcanónico, Canónica y Canónica perfeccionada (Steinfeld *et al.*, 1999).

La forma más utilizada en general es la Teoría de Estado de Transición Canónica, pues es la que exige menor costo computacional. En esta tesis se calcularon los coeficientes de velocidad usando este tipo de conjuntos. Brevemente, el procedimiento para un cálculo variacional, consiste en transformar la curva de energía potencial vibracionalmente adiabática, en una curva de energía libre de Gibbs, para cada temperatura. Dicha función de energía libre de Gibbs, $G(s,T)$, se ajusta a un polinomio de tercer o quinto grado, siendo, s , la coordenada de reacción. A cada temperatura, la función $G(s, T)$, se maximiza analíticamente para obtener el valor de la coordenada de reacción que corresponde a la localización del estado de transición variacional. Las propiedades moleculares del estado de transición (frecuencias vibracionales, momentos de inercia y energía crítica) son interpoladas y sus valores utilizados en la ecuación de Eyring convencional (E.3.33) para el intervalo de temperaturas mencionado.

Quizás la mayor incerteza asociada a estos cálculos usando conjuntos canónicos, para estos intermediarios débilmente unidos (PC), es que no tienen el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio térmico ya que las reacciones son demasiado rápidas. En este sentido, en bibliografía se sugiere (Greenwald *et al.*, 2005) que a pesar de que no puede lograrse un equilibrio canónico, se deben respetar las restricciones de energía y momento angular, por lo que en un modelo de dos estados de transición, se recomienda un conjunto microcanónico. En este sentido, también se calcularon los coeficientes de velocidad mediante la Teoría del Estado de Transición Variacional Microcanónico. Los cálculos se realizaron considerando la conservación de la energía y el momento angular, para un intervalo de valores de energía superiores a 210 kJ mol^{-1} y número cuántico J , entre 0 y 200. Se calculó la suma de estados efectivos N_{ef} , para los estados de transición de los pasos de reacción “1” ($\text{R} + \text{OH} \rightarrow \text{PC}$) y “2” ($\text{PC} + \text{OH} \rightarrow \text{I}$) (R.5.7): $N_1(E, J)$ y $N_2(E, J)$ respectivamente. Como se especifica más adelante, el paso de reacción “2” (R.5.7), puede generar dos productos distintos, por lo tanto $N_2 = N_2^2(E, J) + N_2^3(E, J)$. El cálculo de la suma de estados se realizó mediante un procedimiento variacional que permite la ubicación de los estados de transición microcanónicos, a lo largo de cada camino de reacción, utilizando la Teoría de Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) (Zhu y Hase, 1990). Para $N_1(E, J)$ y $N_2(E, J)$, la suma efectiva de los estados, se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{N_{ef}(E,J)} = \frac{1}{N_1(E,J)} + \frac{1}{N_2(E,J)} = \frac{1}{N_1(E,J)} + \left(\frac{1}{N_2^1(E,J) + N_2^2(E,J)} \right) \quad (\text{E.5.15})$$

Finalmente, los coeficientes de velocidad de alta presión se calcularon a partir de la siguiente expresión:

$$k^\infty(T) = \sigma_r \frac{1}{h Q_A Q_{OH} Q_{rel}} \int g_j N_{ef}(E,J) e^{-\frac{E}{k_B T}} dJ dE \quad (\text{E.5.16})$$

donde σ_r , g_j , Q_A , Q_{OH} y Q_{rel} son, la degeneración del camino de reacción, la degeneración de los estados rotacionales y las funciones de partición para los compuestos insaturados (R), para el radical $\cdot\text{OH}$, y las funciones de partición traslacional relativas, respectivamente k_B y h representan la constante de Boltzmann y la constante de Planck, respectivamente.

El grupo de trabajo donde se realizaron estos cálculos, ya lograron, a partir de la utilización de la teoría RRKM, reproducir, de manera satisfactoria, los coeficientes de velocidad de la reacción de adición del radical $\cdot\text{OH}$ a otros alcoholes insaturados como 2-metil-2-buten-1-ol y 3-buten-1-ol (Barbosa *et al.*, 2014; Peirone *et al.*, 2015).

5.2.3 Resultados y conclusión

En primer lugar, se estudió la superficie de energía potencial del alcohol (*E*)-2-buten-1-ol (21BO), con el objetivo de explorar los posibles conformeros y rotámeros del alcohol y de esta manera, localizar la geometría de mínima energía. Para esto, se realizaron *scans* sobre diferentes ángulos diedros del alcohol a un nivel de teoría BHandHLYP/cc-pVDZ, y luego, fueron refinadas por la adición de funciones difusas con el conjunto de bases aug-cc-pVDZ. Luego de la localización de los posibles rotámeros, las geometrías fueron optimizadas y posteriormente caracterizadas mediante el cálculo de las frecuencias vibracionales. Se encontraron algunos grupos de imágenes especulares superponibles, y finalmente, se determinó un conjunto de 5 conformeros para el alcohol (*E*)-21BO.

- **Reacción (*E*)-21BO + $\cdot\text{OH}$**

Un mapa completo de los conformeros de mínima energía (mínimos locales y el mínimo global) del isómero (*E*)-21BO, obtenido a un nivel BHandHLYP/aug-cc-pVDZ,

se muestra en la Figura 5.3. Los mismos se nombran de acuerdo a la rotación del ángulo de torsión: donde el número hace referencia a la rotación sobre el átomo de carbono C₁, (del cual resultó dos posibles conformeros, etiquetados como: “1” y “2”) y la letra identifica a los conformeros de acuerdo a la posición que adopta el átomo de H del grupo hidroxilo (de la cual resultaron cinco posibles conformeros, etiquetados como: “1-a”, “1-b”, “1-c”, “2-a” y “2-b”).

En base a esto último, las geometrías de los conformeros del isómero (*E*)-21BO difieren entre sí, por los ángulos diedros d_{HOC1C2} y d_{OC1C2C3} , siendo estos: $d^{1-a}_{\text{HOC1C2}} = -171,475$ y $d^{1-a}_{\text{OC1C2C3}} = -124,245$; $d^{1-b}_{\text{HOC1C2}} = 55,325$ y $d^{1-b}_{\text{OC1C2C3}} = -121,495$; $d^{1-c}_{\text{HOC1C2}} = -61,340$ y $d^{1-c}_{\text{OC1C2C3}} = -117,268$; $d^{2-a}_{\text{HOC1C2}} = -179,999$ y $d^{2-a}_{\text{OC1C2C3}} = 0,002$; $d^{2-b}_{\text{HOC1C2}} = 61,078$ y $d^{2-b}_{\text{OC1C2C3}} = 6,461$, respectivamente. Las distancias interatómicas HO, OC₁, C₁-C₂, C₂=C₃ y C₃-C₄, de todos los conformeros (en Å), son: 0,953, 1,416, 1,494, 1,328 y 1,493, respectivamente. Además, es importante remarcar, que no se observó diferencias significativas entre las geometrías de cada conformero (distancias de enlace, valores de ángulos y diedros), al cambiar el conjunto de bases (cc-pVDZ y aug-cc-pVDZ).

En la Figura 5.3, se muestran los cinco conformeros del isómero (*E*)-21BO, obtenidos a un nivel BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.

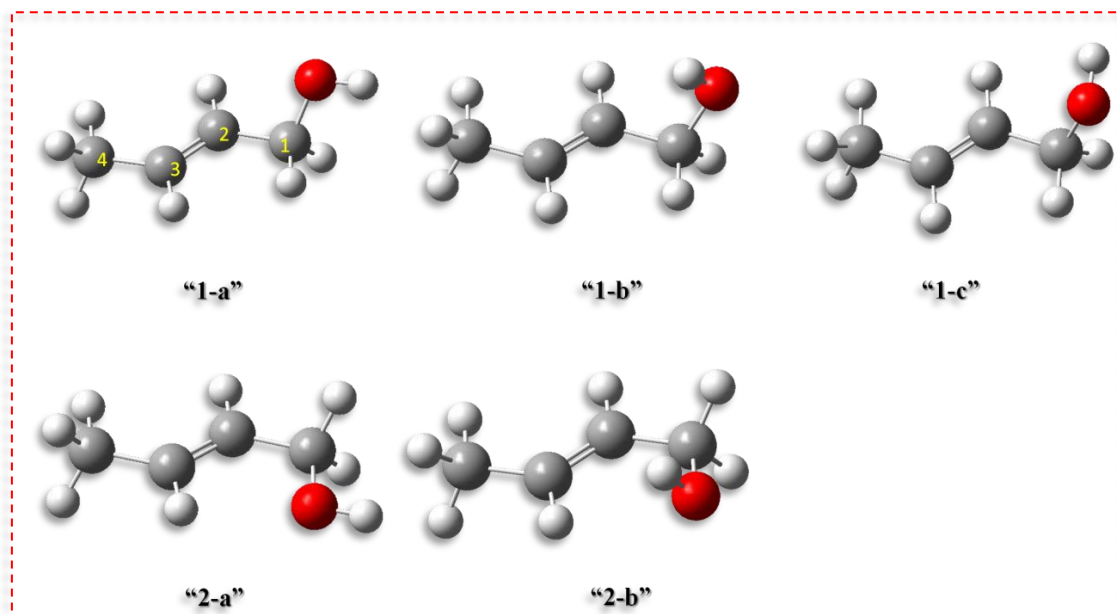


Figura 5.3: Conformeros del isómero (*E*)-21BO, obtenidos a un nivel BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.

En la Tabla 5.4 (ver más adelante), se informa la energía de todos los puntos estacionarios optimizados. En ella se observa que la estructura más estable empleando el conjunto de bases aug-cc-pVDZ (ACCD), se corresponde con el conformero “1-b” (ver Figura 5.3), y que éste a su vez, tiene prácticamente la misma energía que el conformero “2-b” y se diferencia en un poco más de 1,2 kcal mol⁻¹, del conformero más energético, el “1-a”. Además, para el conjunto de bases cc-pVDZ (CCD), el conformero más estable corresponde al “2-b” y al igual que con el conjunto de bases más grande (ACCD), éste tiene prácticamente la misma energía que el conformero “1-b” y se diferencia del conformero más energético (“1-c”), en un poco más de 1,7 kcal mol⁻¹. Por otra parte, es importante destacar, ya que tendrá consecuencias que se describirán más adelante, que la geometría del conformero “2-a”, tiene sus átomos de carbono y el de oxígeno, en el mismo plano.

La población de cada uno de los conformeros, se calculó en función de la temperatura, ($Pob_i(T)$), de acuerdo a la distribución de Boltzmann:

$$Pop_i(T) = \frac{\exp(-\Delta G_i(T)/RT)}{\sum \exp(-\Delta G_i(T)/RT)} \quad (E.5.17)$$

En la Figura 5.4, se muestra la población relativa porcentual, obtenida para cada conformero del (*E*)-21BO, en función de la temperatura, al nivel de teoría de BHandHLYP, con los dos conjuntos de bases ya mencionados en este trabajo.

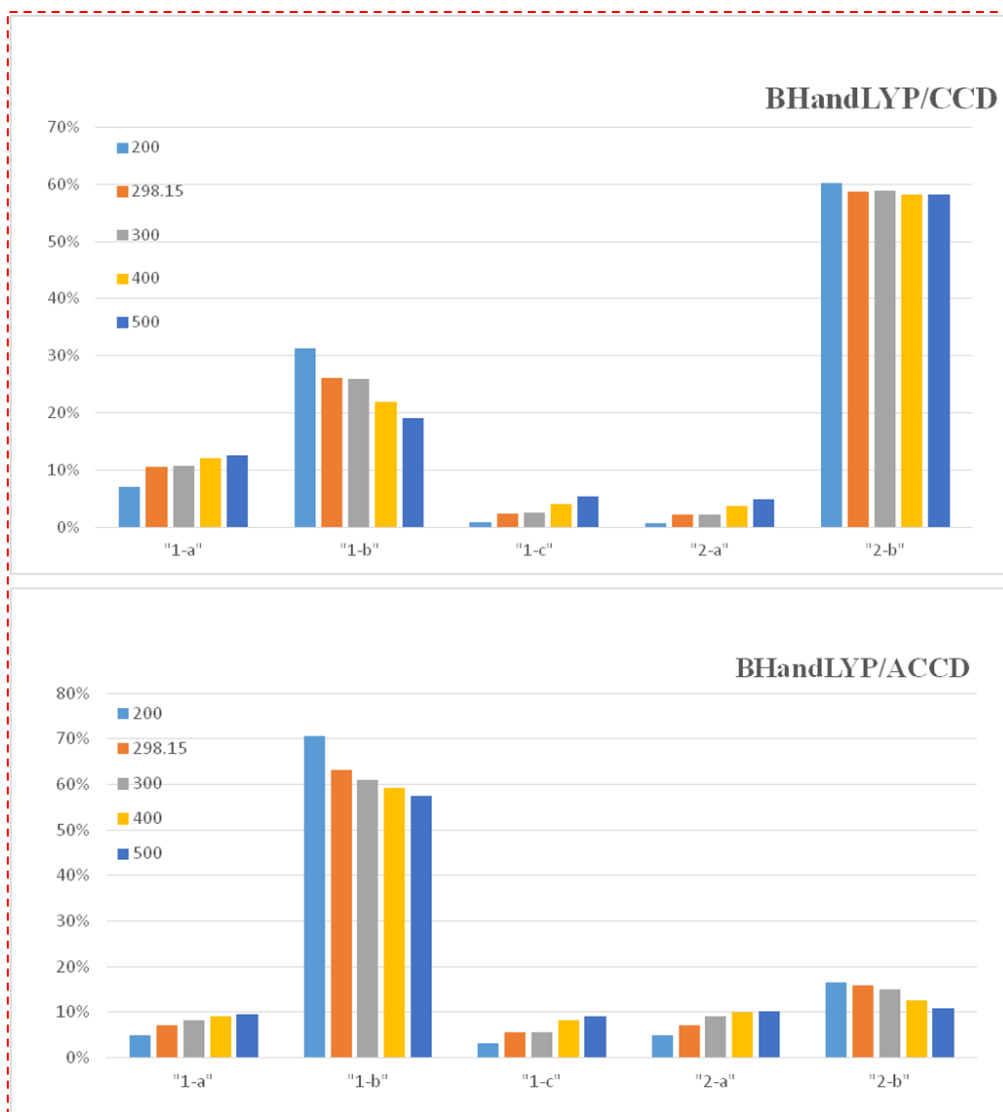


Figura 5.4: Población relativa porcentual obtenida para cada conformero del (*E*)-2IBO, a nivel BHandHLYP con los conjuntos de bases cc-pPVDZ (CCD) y aug-cc-pPVDZ (ACCD), en función de la temperatura.

Como se observa en esta Figura 5.4, los dos conformeros más estables “1-b” y “2-b”, contribuyen aproximadamente en casi un 90% a la población total a todas las temperaturas. Los demás conformeros, contribuyen en menos del 10% a la población total.

En este trabajo, todos los conformeros de mínima energía (mínimos locales y el mínimo global), fueron tenidos en cuenta para el cálculo de la k_{global} , considerando su población, de la siguiente manera:

$$k_{global} = \sum_i x_i k_i \quad (E.5.18)$$

donde la suma sobre i corresponde a la de todos los conformeros y x_i es la población de cada uno, calculado a cada temperatura con la ecuación (E.5.17).

Tal como se mencionó en el apartado 5.2.1, para explicar la dependencia negativa de los coeficientes de velocidad con la temperatura, se propone un mecanismo con la existencia de un pre-complejo estable, menos energético que los reactantes aislados. Estos PC pueden clasificarse en “sigma” (σ) o “pi” (π), de acuerdo a si el radical $\cdot\text{OH}$ se encuentra paralelo o perpendicular al plano que contiene al doble enlace del alcohol. Este tipo de mecanismos ya han sido propuestos en algunos trabajos para esta clase de reacciones (algunos ejemplos: Singleton y Cvetanovic, 1976; Alvarez-Idaboy *et al.*, 2000; Alvarez-Idaboy *et al.*, 2001; Francisco-Márquez *et al.*, 2004; Barbosa *et al.*, 2015, Peirone *et al.*, 2015).

Los pre-complejos tipo π , se encuentran más estabilizados energéticamente con respecto a los pre-complejos tipo σ , lo cual puede ser atribuido a que en los primeros, ocurre una interacción no covalente, entre el átomo de hidrógeno del radical $\cdot\text{OH}$, y la densidad electrónica del doble enlace (Piqueras *et al.*, 2001). En el caso de la adición del radical $\cdot\text{OH}$ a alcoholes insaturados, se espera que ocurra una interacción electrostática adicional, entre el átomo de oxígeno del radical $\cdot\text{OH}$ y el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo, lo cual estabilizaría a los pre-complejos tipo π y σ , con respecto a, por ejemplo, los PC de sus alquenos análogos (Barbosa *et al.*, 2014).

La diferencia de energía entre los pre-complejos tipo π y σ , es relativamente pequeña, y la interconversión entre ellos es rápida, de modo que el primer paso de la reacción, puede describirse sólo a través de la formación/disociación de los PC tipo π , sin considerar entonces, los PCs tipo σ .

Por otra parte, el ataque del radical $\cdot\text{OH}$ al (*E*)-21BO se puede dar por arriba del plano que contiene al doble enlace, o por abajo del mismo, lo que llevaría a la formación de dos posibles pre-complejos tipos π . Denotaremos $\pi\text{-PC}^{\text{arriba}}$, al complejo formado por el ataque del radical $\cdot\text{OH}$ por “arriba” del plano que contiene al doble enlace y donde está localizado el grupo hidroxilo del alcohol, mientras que el ataque al doble enlace por el plano opuesto, lo denotaremos como $\pi\text{-PC}^{\text{abajo}}$ (ver Figura 5.5). Es oportuno aclarar, que para el conformero “2-a”, no será necesario especificar por donde ataca el radical $\cdot\text{OH}$, dado que los átomos de carbono y el de oxígeno, están en el mismo plano que el doble enlace.

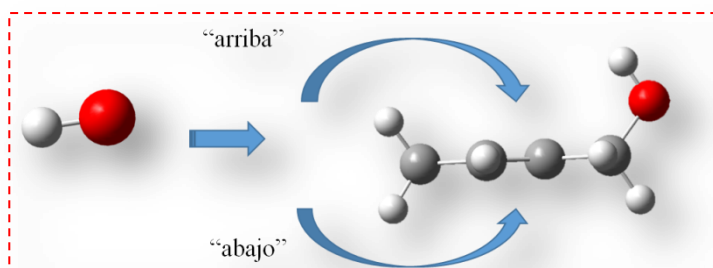


Figura 5.5: Esquema de ataque del radical $\cdot\text{OH}$ por arriba del plano que contiene al doble enlace (donde está localizado el grupo hidroxilo), y por abajo del mismo. Este criterio fue respetado para todos los puntos estacionarios de los conformeros correspondientes, tanto para el isómero *E* como para el isómero *Z*, del 21BO.

El hecho de que el radical $\cdot\text{OH}$ ataque por donde se encuentra localizado el grupo hidroxilo, permite una interacción electrostática adicional entre el átomo de oxígeno del radical $\cdot\text{OH}$ y el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo, que produce una estabilización energética adicional del $\pi\text{-PC}^{\text{arriba}}$ con respecto al $\pi\text{-PC}^{\text{abajo}}$. En base a esto, la diferencia de energía (corregida por la energía vibracional de punto cero) entre el $\pi\text{-PC}^{\text{arriba}}$ y el $\pi\text{-PC}^{\text{abajo}}$, es de $2,71 \text{ kcal mol}^{-1}$ para el conformero “1-b”, a un nivel BHandHLYP/ACCD (ver Tabla 5.4).

Además de considerar las posibilidades del ataque del radical $\cdot\text{OH}$ sobre el doble enlace, y por ende, la formación de dos PCs distintos, también es necesario recordar que la adición del radical $\cdot\text{OH}$, se puede dar sobre cualquiera de los dos átomos de carbonos que forman el enlace doble, formando así, dos posibles intermediarios distintos: I(2) (adición sobre el carbono “2” del alcohol) y I(3) (adición sobre el carbono “3” del alcohol).

Los estados de transición (ET) correspondientes a la adición del radical $\cdot\text{OH}$ por arriba del doble enlace, sobre el carbono “2” ($\text{ET}(2)^{\text{arriba}}$) o sobre el carbono “3” ($\text{ET}(3)^{\text{arriba}}$), se encuentran en general, localizados energéticamente por debajo de los reactantes aislados, como por ejemplo, los $\text{ET}(2)^{\text{arriba}}$ y $\text{ET}(3)^{\text{arriba}}$ del conformero “1-b”, se encuentran estabilizados por $2,38$ y $1,50 \text{ kcal mol}^{-1}$ respectivamente, al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD. Al igual que en los $\pi\text{-PC}^{\text{arriba}}$, la estabilización energética que se observa en los $\text{ET}^{\text{arriba}}$ de los distintos conformeros, está vinculado principalmente con las interacciones electrostáticas adicionales entre el átomo de oxígeno del radical $\cdot\text{OH}$ y

el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo, lo que conlleva además, a que las geometrías de los ET^{arriba} se asemejen a estructuras cíclicas con anillos de cinco y seis miembros, respectivamente.

En contraste, los ET(2)^{abajo} y ET(3)^{abajo} por lo general, se localizan energéticamente por encima de los reactantes aislados, donde probablemente la ausencia de interacciones electrostáticas adicionales, repercute en la estabilización de los ET^{abajo} de los distintos conformeros. Como ejemplo, los ET(2)^{abajo} y ET(3)^{abajo} del conformero “1-b”, se localizan energéticamente por encima de los reactantes aislados, en 0,24 y 0,48 kcal mol⁻¹, respectivamente, al nivel de teoría BHandHLYP/ACCD.

A modo de resumen, en la Figura 5.6, se muestran las estructuras de los puntos estacionarios correspondiente al mínimo global (conformero “1-b”).

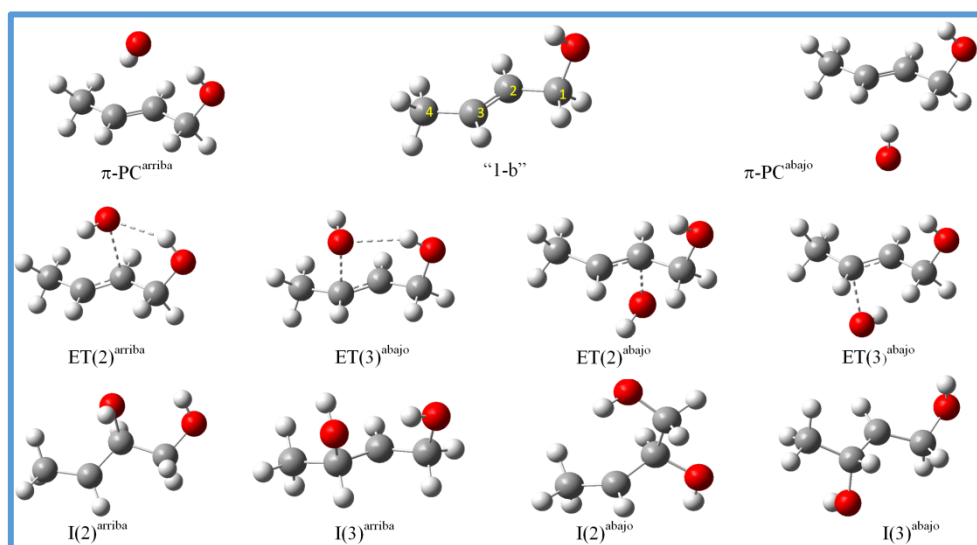


Figura 5.6: Estructuras de los puntos estacionarios correspondiente al mínimo global (conformero “1-b”), optimizadas a nivel BHandHLYP/ACCD.

Todas las estructuras de los puntos estacionarios correspondientes a los mínimos locales “1-a, 1-c”, “2-a” y “2-b”, son presentadas en el Anexo VI, junto con las propiedades moleculares de todos los conformeros (geometrías optimizadas, especificando ángulos y distancias, frecuencias vibracionales y energías electrónicas).

En resumen, cada una de las estructuras de mínima energía presentará entonces, dos π -PC, (correspondientes al ataque del radical por arriba y por abajo del plano del doble enlace del alcohol) y cada uno de ellos dará lugar a dos ET correspondientes a la

adición al carbono 2 y 3 del alcohol. Todas estas estructuras fueron optimizadas, se calcularon sus frecuencias vibracionales y en el caso de los ET, se observó la existencia de una frecuencia negativa, correspondiente a la coordenada de reacción. En la Tabla 5.4, se muestran las energías de todos los puntos estacionarios. Se realizaron los IRC a partir de los estados de transición, confirmando que conecta correctamente los PC con los I. En esta tabla, se informan las energías relativas de los conformeros y de los puntos estacionarios, con respecto a la estructura más estable obtenida para cada base (conformero “1-b” para la base ACCD y conformero “2-b” para la base CCD). En el caso del conformero “2-a”, al tener, como ya se mencionó, sus átomos de oxígeno y de carbono en el mismo plano, no tendrá dos estructuras diferentes para los PC.

Tabla 5.4.: Energías relativas (con respecto al conformero “2-b” para la base ^aCCD y al conformero “1-b”, para la base ^bACCD, en unidades de kcal mol⁻¹), para los diferentes puntos estacionarios de la reacción *(E)*-2IBO + ·OH, calculados al nivel de teoría BHandHLYP. La energía relativa corregida por la energía de punto cero, se denota como ΔE⁰.

Puntos estacionarios	^a CCD		^b ACCD	
	ΔE (kcal mol ⁻¹)	ΔE ⁰ (kcal mol ⁻¹)	ΔE (kcal mol ⁻¹)	ΔE ⁰ (kcal mol ⁻¹)
“1-b” + ·OH	0,30	0,25	0,00	0,00
<i>π</i> -PC ^{arriba}	-7,46	-5,70	-4,24	-2,76
ET(2) ^{arriba}	-6,20	-4,14	-4,29	-2,38
ET(3) ^{arriba}	-5,53	-3,05	-3,87	-1,50
I(2) ^{arriba}	-32,57	-28,85	-30,32	-26,84
I(3) ^{arriba}	-31,37	-27,39	-29,02	-25,00
<i>π</i> -PC ^{abajo}	-3,61	-2,32	-1,31	-0,17
ET(2) ^{abajo}	-1,28	0,23	-1,19	0,24
ET(3) ^{abajo}	-1,41	0,25	-1,21	0,48
I(2) ^{abajo}	-29,60	-26,40	-28,04	-24,85
I(3) ^{abajo}	-29,17	-25,73	-27,91	-24,48
“1-a” + ·OH	2,03	1,75	1,46	1,22
<i>π</i> -PC ^{arriba}	-8,04	-6,07	-5,48	-3,87
ET(2) ^{arriba}	-3,22	-1,12	-3,52	-2,37
ET(3) ^{arriba}	-2,94	-0,69	-1,74	0,51
I(2) ^{arriba}	-32,57	-28,85	-30,32	-26,83
I(3) ^{arriba}	-31,21	-27,18	-29,19	-25,16

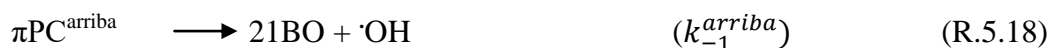
Capítulo 5

π -PC ^{abajo}	-2,20	-1,11	-1,38	-0,37
ET(2) ^{abajo}	-0,43	0,93	-0,48	0,87
ET(3) ^{abajo}	0,19	1,61	0,03	1,46
I(2) ^{abajo}	-30,44	-26,89	-28,11	-24,78
I(3) ^{abajo}	-28,68	-25,14	-27,14	-23,12
“1-c” + ·OH				
π -PC ^{arriba}	-7,46	-5,53	-5,56	-3,98
ET(2) ^{arriba}	-2,15	-0,39	-2,15	-1,12
ET(3) ^{arriba}	-2,52	-0,45	-1,89	-0,04
I(2) ^{arriba}	-27,59	-24,52	-26,30	-23,33
I(3) ^{arriba}	-30,78	-27,20	-29,13	-25,45
π -PC ^{abajo}	-2,04	-0,98	-1,80	-0,74
ET(2) ^{abajo}	0,01	1,24	-0,50	0,83
ET(3) ^{abajo}	-0,16	1,29	-0,53	0,97
I(2) ^{abajo}	-28,80	-25,62	-27,27	-24,15
I(3) ^{abajo}	-28,53	-25,28	-27,64	-24,58
“2-a” + ·OH				
π -PC	-7,25	-5,37	-5,01	-2,91
ET(2)	-1,22	0,12	-0,47	0,14
ET(3)	-2,10	-0,18	-1,33	0,54
I(2)	-28,08	-24,89	-26,08	-23,12
I(3)	-28,14	-24,70	-27,10	23,64
“2-b” + ·OH				
π -PC ^{arriba}	-7,92	-6,16	-3,70	-2,27
ET(2) ^{arriba}	-5,93	-3,82	-3,73	-1,61
ET(3) ^{arriba}	-6,72	-4,34	-4,10	-1,71
I(2) ^{arriba}	-31,37	-27,78	-29,44	-26,00
I(3) ^{arriba}	-32,23	-28,31	-29,20	-25,48
π -PC ^{abajo}	-8,82	-6,92	-1,14	-0,18
ET(2) ^{abajo}	-2,01	-0,18	-1,06	0,63
ET(3) ^{abajo}	-1,01	0,61	0,18	1,69
I(2) ^{abajo}	-32,30	-28,41	-29,54	-25,86
I(3) ^{abajo}	-28,95	-25,26	-27,40	-23,85

El aporte a la k_{global} viene dado, principalmente, por los dos confórmeros más estables (“1-b” y “2-b”). Observando las energías de los ETs de los diferentes caminos, se concluye que, en general, la adición al carbono “2” del alcohol 21BO, es en todos los casos, más favorable energéticamente que la adición al carbono “3”. Sin embargo, esto no puede ser comprobado experimentalmente en esta tesis, dado que como mencionan Calvert *et al.* (2011), los productos mayoritarios esperados para la reacción del 21BO + $\cdot\text{OH}$, en presencia de NO_x , son el acetaldehído (CH_3CHO) y el glicolaldehído (HOCH_2CHO), que se forman por la adición del radical $\cdot\text{OH}$ a cualquiera de los carbonos que forman el doble enlace.

Coefficientes de velocidad de la reacción (E)-21BO + $\cdot\text{OH}$

En base a lo expuesto anteriormente, el mecanismo completo que se propone para la adición del radical $\cdot\text{OH}$ al alcohol (E)-2-buten-1-ol (21BO), descrito de manera general en el apartado 5.2.1, (R.5.7), será el siguiente:



Considerando la aproximación de estado estacionario para los pre-complejos (πPC), la derivación de la k_{global} es la siguiente:

$$\frac{d}{dt}[21\text{BO}] = -k_1^{\text{arriba}}[21\text{BO}][\text{OH}] + k_{-1}^{\text{arriba}}[\pi\text{PC}^{\text{arriba}}] - k_1^{\text{abajo}}[21\text{BO}][\text{OH}] + k_{-1}^{\text{abajo}}[\pi\text{PC}^{\text{abajo}}] \quad (\text{E. 5.19})$$

$$\frac{d}{dt}[\pi\text{PC}^{\text{arriba}}] = k_1^{\text{arriba}}[21\text{BO}][\text{OH}] - k_{-1}^{\text{arriba}}[\pi\text{PC}^{\text{arriba}}] - k_{2,2}^{\text{arriba}}[\pi\text{PC}^{\text{arriba}}] - k_{2,3}^{\text{arriba}}[\pi\text{PC}^{\text{arriba}}] = 0 \quad (\text{E. 5.20})$$

Capítulo 5

$$\frac{d}{dt}[\pi CP^{abaja}] = k_1^{abaja} [21BO][OH] - k_{-1}^{abaja} [\pi CP^{abaja}] - k_{2,2}^{abaja} [\pi CP^{abaja}] - k_{2,3}^{abaja} [\pi CP^{abaja}] = 0 \quad (E. 5.21)$$

de las ecuaciones (E.5.20) y (E.5.21), se despeja la concentración de los pre-complejos y se obtiene, respectivamente:

$$\frac{d}{dt}[\pi CP^{arriba}]_{SS} = \frac{k_1^{arriba}}{k_{-1}^{arriba} + k_{2,2}^{arriba} + k_{2,3}^{arriba}} [21BO][OH] \quad (E. 5.22)$$

$$\frac{d}{dt}[\pi CP^{abaja}]_{SS} = \frac{k_1^{abaja}}{k_{-1}^{abaja} + k_{2,2}^{abaja} + k_{2,3}^{abaja}} [21BO][OH] \quad (E. 5.23)$$

Reemplazando las expresiones (E.5.22) y (E.5.23) en (E.5.21), se obtiene:

$$\frac{d}{dt}[21BO] = \left[\left(\frac{k_1^{arriba} k_{2,2}^{arriba} + k_1^{arriba} k_{2,3}^{arriba}}{k_{-1}^{arriba} + k_{2,2}^{arriba} + k_{2,3}^{arriba}} \right) + \left(\frac{k_1^{abaja} k_{2,2}^{abaja} + k_1^{abaja} k_{2,3}^{abaja}}{k_{-1}^{abaja} + k_{2,2}^{abaja} + k_{2,3}^{abaja}} \right) \right] [21BO][OH] \quad (E.5.24)$$

$$k_{global} = \left(\frac{k_1^{arriba} k_{2,2}^{arriba} + k_1^{arriba} k_{2,3}^{arriba}}{k_{-1}^{arriba} + k_{2,2}^{arriba} + k_{2,3}^{arriba}} \right) + \left(\frac{k_1^{abaja} k_{2,2}^{abaja} + k_1^{abaja} k_{2,3}^{abaja}}{k_{-1}^{abaja} + k_{2,2}^{abaja} + k_{2,3}^{abaja}} \right) \quad (E.5.25)$$

El k_{global} de la ecuación (E.5.25) se corresponde con el k_i de cada conformero en particular, que a su vez, tendrá una población a una dada temperatura calculada a partir de la ecuación (E.5.17). Como se mencionó, el coeficiente final del isómero E , será la sumatoria de los coeficientes de velocidad (k_i) de cada conformero, multiplicado por la población de éste, (E.5.18).

$$k_{global} = \sum_i x_i k_i \quad (E.5.18)$$

Los coeficientes de velocidad (k_1 , k_{-1} , $k_{2,2}$ y $k_{2,3}$), para cada una de las etapas del mecanismo propuesto para la reacción de $21BO + \cdot OH$, fueron calculados aplicando la TVC y TVmC, partiendo de los datos obtenidos al nivel de teoría BHandHLYP con los conjuntos de bases cc-PVDZ y aug-cc-PVDZ y empleando el programa “kcv”, desarrollado Olivera y Bauerfeldt, (2012) (Ver apartado 5.2.2.1).

Para el cálculo del k_{-1} , se utilizó un total de 20 puntos a lo largo de la coordenada de reacción que conecta los πPC s con los reactivos aislados, mientras que para el

Capítulo 5

cálculo de los $k_{2,2}$ y $k_{2,3}$, se utilizó un total de 20 puntos a lo largo de la coordenada de reacción que conecta los π PCs con los intermediarios correspondientes. Finalmente, el coeficiente de velocidad k_1 , se determinó asumiendo el principio de reversibilidad microscópica.

De esta manera, se procedió a realizar el cálculo de todos los coeficientes de velocidad (k_1 , k_{-1} , $k_{2,2}$ y $k_{2,3}$), para cada uno de los confórmeros, a distintas temperaturas, con los dos conjuntos de bases utilizados en este trabajo. Por lo tanto, para cada confórmero, se confeccionó una tabla con todos los coeficientes de velocidad correspondiente al ataque por arriba (k^{arriba}) y por abajo (k^{abajo}), necesarios para obtener los coeficientes de velocidad global (k^{global}), a partir de la ecuación (E.5.18).

Tabla 5.5. Coeficientes de velocidad variacional canónico (TVC) y microcanónicos (TVmC), k^{arriba} , k^{abajo} y k^{global} ($\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$), calculados al nivel de teoría BHandHLYP, con las bases cc-pVDZ (CCD) y aug-cc-pVDZ (ACCD), para la reacción de adición del radical OH \cdot al confórmero “1-b” del isómero (*E*)-21BO, como función de la temperatura (K).

BHandHLYP/CCD						
	k^{arriba}		k^{abajo}		$k^{\text{global}} = k^{\text{arriba}} + k^{\text{abajo}}$	
T	TVC	TVmC	TVC	TVmC	TVC	TVmC
250	$1,5 \times 10^{-10}$	$4,3 \times 10^{-10}$	$2,2 \times 10^{-13}$	$1,4 \times 10^{-11}$	$1,5 \times 10^{-10}$	$4,4 \times 10^{-10}$
298	$1,2 \times 10^{-10}$	$2,9 \times 10^{-10}$	$2,3 \times 10^{-13}$	$1,1 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-10}$	$3,0 \times 10^{-10}$
300	$1,2 \times 10^{-10}$	$2,8 \times 10^{-10}$	$2,3 \times 10^{-13}$	$1,1 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-10}$	$2,9 \times 10^{-10}$
350	$6,2 \times 10^{-11}$	$1,9 \times 10^{-10}$	$2,5 \times 10^{-13}$	$9,8 \times 10^{-12}$	$6,3 \times 10^{-11}$	$2,0 \times 10^{-10}$
400	$3,6 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-10}$	$2,8 \times 10^{-13}$	$9,2 \times 10^{-12}$	$3,6 \times 10^{-11}$	$1,4 \times 10^{-10}$
450	$2,3 \times 10^{-11}$	$9,4 \times 10^{-11}$	$3,0 \times 10^{-13}$	$8,9 \times 10^{-12}$	$2,3 \times 10^{-11}$	$1,1 \times 10^{-10}$
500	$1,5 \times 10^{-11}$	$6,9 \times 10^{-11}$	$3,4 \times 10^{-13}$	$8,9 \times 10^{-12}$	$1,6 \times 10^{-11}$	$7,8 \times 10^{-11}$
BHandHLYP/ACCD						
	k^{arriba}		k^{abajo}		$k^{\text{global}} = k^{\text{arriba}} + k^{\text{abajo}}$	
T	TVC	TVmC	TVC	TVmC	TVC	TVmC
250	$4,6 \times 10^{-12}$	$1,3 \times 10^{-10}$	$2,3 \times 10^{-13}$	$2,6 \times 10^{-12}$	$4,8 \times 10^{-12}$	$1,3 \times 10^{-10}$
298	$3,7 \times 10^{-12}$	$8,5 \times 10^{-11}$	$2,8 \times 10^{-13}$	$2,7 \times 10^{-12}$	$4,0 \times 10^{-12}$	$8,8 \times 10^{-11}$
300	$3,6 \times 10^{-12}$	$8,4 \times 10^{-11}$	$2,9 \times 10^{-13}$	$2,7 \times 10^{-12}$	$3,9 \times 10^{-12}$	$8,7 \times 10^{-11}$
350	$2,8 \times 10^{-12}$	$5,8 \times 10^{-11}$	$3,5 \times 10^{-13}$	$2,8 \times 10^{-12}$	$3,1 \times 10^{-12}$	$6,1 \times 10^{-11}$
400	$2,2 \times 10^{-12}$	$4,3 \times 10^{-11}$	$4,1 \times 10^{-13}$	$2,9 \times 10^{-12}$	$2,6 \times 10^{-12}$	$4,6 \times 10^{-11}$
450	$1,8 \times 10^{-12}$	$3,3 \times 10^{-11}$	$4,7 \times 10^{-13}$	$3,1 \times 10^{-12}$	$2,3 \times 10^{-12}$	$3,6 \times 10^{-11}$
500	$1,5 \times 10^{-12}$	$2,6 \times 10^{-11}$	$5,4 \times 10^{-13}$	$3,3 \times 10^{-12}$	$2,1 \times 10^{-12}$	$3,0 \times 10^{-11}$

Tabla 5.6: Coeficientes de velocidad variacional canónico (TVC) y microcanónicos (TVmC), k^{global} ($\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$) calculados a partir de la ecuación (E.518), al nivel de teoría BHandHLYP con las bases cc-pVDZ (CCD) y aug-cc-pVDZ (ACCD), para la reacción de adición del radical OH· al (*E*)-21BO, como función de la temperatura (K).

BHandHLYP				
	TVC-CCD	TVC-ACCD	TVmC-CCD	TVmC-ACCD
T	k^{global}	k^{global}	k^{global}	k^{global}
250	$1,5 \times 10^{-10}$	$7,0 \times 10^{-12}$	$4,9 \times 10^{-10}$	$1,1 \times 10^{-10}$
298	$1,1 \times 10^{-10}$	$5,8 \times 10^{-12}$	$3,4 \times 10^{-10}$	$7,0 \times 10^{-11}$
300	$1,1 \times 10^{-10}$	$5,8 \times 10^{-12}$	$3,3 \times 10^{-10}$	$6,9 \times 10^{-11}$
350	$4,6 \times 10^{-11}$	$4,6 \times 10^{-12}$	$2,3 \times 10^{-10}$	$4,7 \times 10^{-11}$
400	$2,8 \times 10^{-11}$	$3,7 \times 10^{-12}$	$1,6 \times 10^{-10}$	$3,5 \times 10^{-11}$
450	$1,9 \times 10^{-11}$	$3,1 \times 10^{-12}$	$1,1 \times 10^{-10}$	$2,8 \times 10^{-11}$
500	$1,3 \times 10^{-11}$	$2,7 \times 10^{-12}$	$8,7 \times 10^{-11}$	$2,3 \times 10^{-11}$

Como se puede observar en la Tabla 5.6 (y en la Figuar 5.7), los coeficientes de velocidad global (k^{global}) canónicos y microcanónico, con los conjuntos de bases CCD y ACCD, muestran un comportamiento no Arrhenius, tal como fue observado experimentalmente (Cometto *et al.*, 2008).

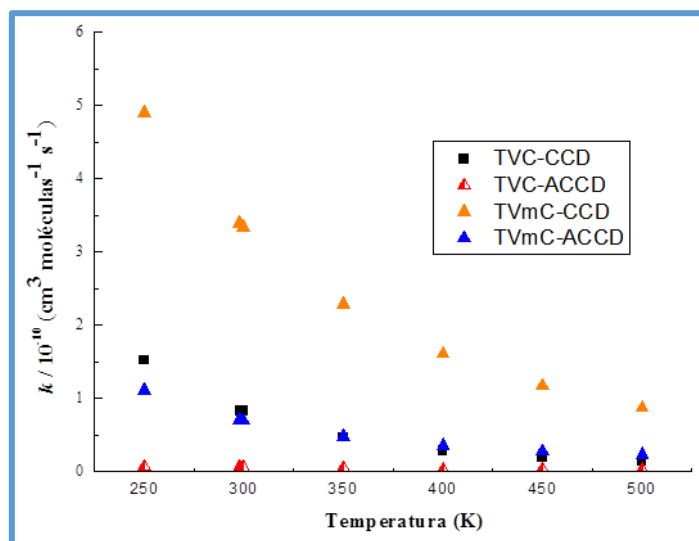


Figura 5.7: Coeficientes de velocidad variacional canónicos (TVC-CCD/negro y TVC-ACCD/rojo) y microcanónicos (TVmC-CCD/amarillo y TVmC-ACCD/azul), calculados a un nivel de teoría BHandHLYP/cc-pVDZ y aug-cc-pVDZ.

Los coeficientes de velocidad (k^{global}) obtenidos utilizando el conjunto canónico, se presentan en la Figura 5.8. De ahí se puede observar, que los coeficientes de velocidad calculados con la base CCD, están en buen acuerdo con los valores experimentales, siendo por ejemplo, la relación experimental/teórica igual a 0,92 a 298 K. Sin embargo, como se observa en la Figura 5.8, estos coeficientes de velocidad disminuyen más rápido que los coeficientes de velocidad experimental, a medida que aumenta la temperatura.

Además, los coeficientes de velocidad calculados con el conjunto de bases ACCD, son sistemáticamente menores que los coeficientes de velocidad calculados con el conjunto de bases CCD, por un factor de aproximadamente 10. Esto último, es consecuente con la menor energía de estabilización de los π -PC y ET, obtenidos para los distintos conformeros, utilizando el conjunto de bases ACCD.

En base a estos resultados obtenidos con el ensamble canónico, es necesario realizar un pequeño refinamiento del modelo cinético, para una descripción más precisa de la dependencia de los coeficientes de velocidad con la temperatura.

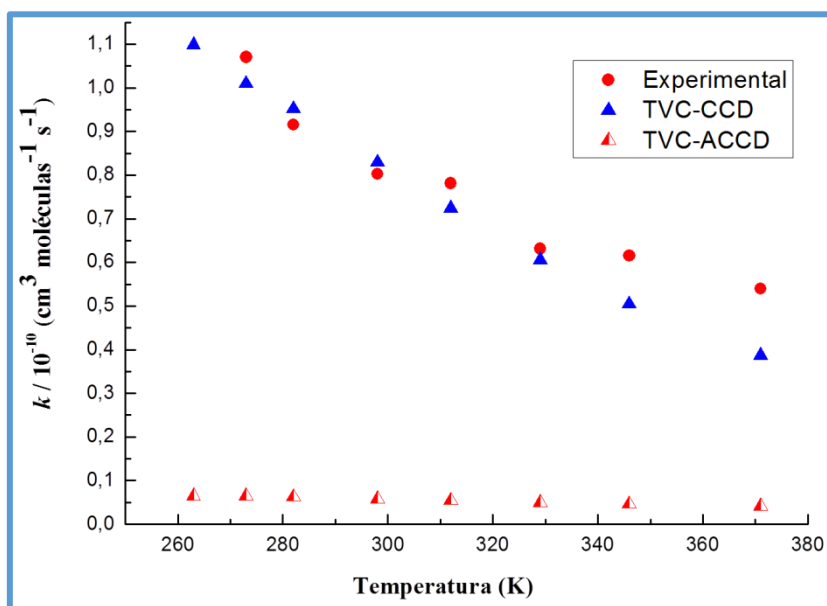


Figura 5.8: Coeficientes de velocidad variacional canónicos (TVC-CCD/azul y TVC-ACCD/rojo con blanco) calculados a un nivel de teoría BHandHLYP/cc-pVDZ y aug-cc-pVDZ, y coeficientes de velocidad obtenidos experimentalmente (Cometto *et al.* 2008).

Por otra parte, al igual que lo observado con el ensamble canónico, los coeficientes de velocidad global microcanónicos, calculados con el conjunto de base ACCD, son menores que los calculados con el conjunto de base CCD, sin embargo, una

mejora sustancial es obtenida con el conjunto microcanónico respecto de los coeficientes de velocidad calculados con el ensamble canónico. Tal como se puede observar en la Figura 5.9, los coeficientes de velocidad global microcanónicos obtenidos con el conjunto de base ACCD, están en muy buen acuerdo con los valores experimentales, y por ende, se observa un buen acuerdo con el comportamiento Arrhenius experimental.

De esta manera, podemos establecer que el cálculo de los coeficientes de velocidad global microcanónicos con el conjunto de base ACCD, reproduce de muy buena manera el comportamiento no Arrhenius observado experimentalmente, y por ende, esto contribuye a la validación de la metodología empleada para el estudio de reacciones de adición del radical $\cdot\text{OH}$, a compuestos insaturados. Esto permite recomendar este procedimiento de cálculo, para la predicción teórica de cualquier otra reacción en la cual, pasando por un pre-complejo y un punto de silla, se forme un intermediario de reacción fuertemente estabilizado, o un producto.

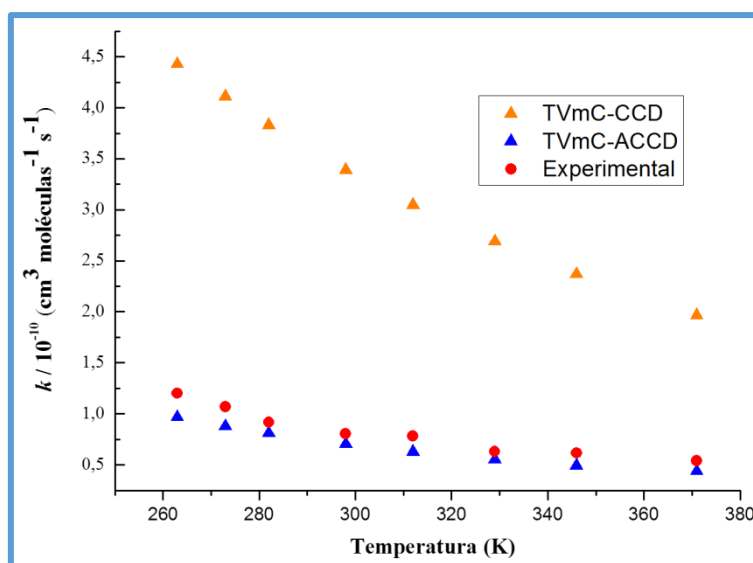


Figura 5.9: Coeficientes de velocidad variacional microcanónicos (TVmC-CCD/amarillo y TVmC-ACCD/rojo), calculados a un nivel de teoría BHandHLYP/cc-pVDZ y aug-cc-pVDZ, y coeficientes de velocidad obtenidos experimentalmente (Cometto *et al.*, 2008).

5.3 Conclusiones generales:

1- Se determinaron los coeficientes de velocidad para las reacciones de los alcoholes 3,3,3-trifluor-2-buten-1-ol, 2-buten-1-ol y 3-metil-2-buten-1-ol, con átomos de Cl \cdot , y para la reacción del 3,3,3-trifluor-2-buten-1-ol con el radical \cdot OH. Estas determinaciones, constituyen las primeras mediciones experimentales de los coeficientes de velocidad para las reacciones del 3,3,3-trifluor-2-buten-1-ol con el radical \cdot OH y átomos de Cl \cdot , mientras que los coeficientes de velocidad obtenidos para las reacciones de 2-buten-1-ol y 3-metil-2-buten-1-ol con átomos de Cl \cdot , están en muy buen acuerdo con los valores de bibliografía.

2- Se estimaron los tiempos de vida troposféricos de los alcoholes estudiados, y en base a estos, podemos inferir que serán rápidamente removidos en la baja atmósfera, teniendo un impacto más bien local, que dependerá principalmente de las cantidades emitidas y de las condiciones climáticas.

3- Se realizó un análisis teórico de la reacción en fase gaseosa, de la adición del radical \cdot OH al alcohol (*E*)-2-buten-1-ol, con la finalidad de reproducir el comportamiento no Arrhenius observado experimentalmente. Los coeficientes de velocidad fueron calculados a partir de la teoría de estado de transición variacional canónico y microcanónico, a un nivel de teoría BHandHLYP con los conjuntos de bases cc-PVDZ y aug-cc-PVDZ y empleando el programa “kcvT” desarrollado Olivera y Bauerfeldt, (2012). En base a los resultados obtenidos con el ensamble microcanónico y con el conjunto de bases aug-cc-PVDZ, se logro reproducir de muy buena manera el comportamiento no- Arrhenius observado experimentalmente.

5.4 Bibliografía

Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Crowley J. N., Hampson R. F., Hynes R. G., Jenkin M. E., Rossi M. J., and Troe J., (2004), “*Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II—gas phase reactions of organic species*”, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1461.

- Andreae M.O. and Crutzen P.J. (1997). *Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry*. *Science*. 276, 1052.
- Alvarez-Idaboy J.R., Mora-Diez N., Vivier-Bunge A. (2000). *A Quantum Chemical and Classical Transition State Theory Explanation of Negative Activation Energies in OH Addition To Substituted Ethenes*. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 3715.
- Atkinson, R. (1985). *Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions*. *Chem. Rev.*, 85, 69.
- Alvarez-Idaboy, J.; Mora-Diez, N.; Boyd, R.; Vivier-Bunge, A. (2001). *On the importance of prereactive complexes in molecule-radical reactions: hydrogen abstraction from aldehydes by ·OH*. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 2018.
- Brasseur G.P., Chatfield R.B. (1991). *The fate of biogenic trace gases in the atmosphere. En: Trace gas emissions by plants*. Editores T.D. Sharkey, E.A. Holland, H.A. Mooney, Editorial Academic Press, San Diego, California, Estados Unidos.
- Barbosa, T. (2013). *Estudio cinético de las reacciones del radical hidroxilo con 2-metil-2-propen-1-ol y su alqueno análogo*. Tesis doctoral, Universidad Federal de Río de Janeiro, Brasil.
- Becke, A. D. (1993). *Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange*. *J. Chem. Phys.*, 98, 1372.
- Baboul, A. G.; Schelegel, H. B. (1997). *Improved method for calculating projected frequencies along a reaction path*. *J. Chem. Phys.*, 107, 9413.
- Becke, A. D. (1993). *Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange*. *J. Chem. Phys.*, 98, 1372.
- Barbosa, T.; Nieto, J.; Cometto, P.; Lane, S.; Bauerfeldt, G.; Arbilla, G. (2014). *Theoretical calculations of the kinetics of the OH reaction with 2-methyl-2-propen-1-ol and its alquene analogue*. *RSC Adv.*, 4, 20830.

- Barbosa, T.; Peirone, S.; Barrera, J.; Aranguren, J. P.; Lane, S.; Arbilla, G.; Bauerfeldt, G. (2015). *Rate coefficients for the reaction of ·OH radicals with cis-3-hexene: an experimental and theoretical study*. Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 8714.
- Cometto P.M., Dalmasso P.R., Taccone R.A., Lane S.I., Oussar F., Daële V., Mellouki A., Le Bras G. (2008). *Rate Coefficients for the Reaction of OH with a Series of Unsaturated Alcohols between 263 and 371 K*. J. Phys. Chem. A, 112, 4444.
- Chameides W.L., Fehsenfeld F., Rodgers M.O., Cardelino C., Martinez J., Parrish D., Lonneman W., Lawson D.R., Rasmussen R.A., Zimmerman P., Greenberg J., Middleton P., Wang T. (1992). *Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere*. J. Geophys Res., 97, 6037.
- Chen L., Takenaka N., Bandow H., Maeda Y. (2003). *Henry's law constants for C₂-C₃ fluorinated alcohols and their wet deposition in the atmosphere*. Atmos. Environ., 37, 4817.
- Calvert J. G. (2006). Committee on Aldehyde., *National Research Council; Formaldehyde and Other Aldehydes*. National Academy Press, Washington, DC.
- Cramer, C. J. (2004). *Essentials of computational chemistry theories and models*. Hoboken: 2nd ed. John Wiley and Sons.
- Cizek, J. (1966). *On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods*. J. Chem. Phys., 45, 4256.
- Calvert J., Mellouki A., Orlando J., Pilling M., Wallington T. (2011). *"Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Oxygenates"*. Editorial: Oxford University Press, New York, Estados Unidos.
- Dalmasso P. R., Taccone R. A., Nieto J. D., Teruel M. A. and Lane S. I. (2005). *"Rate constants for the reactions of chlorine atoms with hydrochloroethers at 298 K and atmospheric pressure"*. Int. J. Chem. Kin., 37, 420.
- Funning Jr., T. H. (1989). *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations I. The atboron through neon and hydrogen*. J. Chem. Phys., 90, 1007.

- Fehsenfeld F., Calvert J., Fall R., Goldan P., Guenther A. B., Hewitt C. N., Lamb B., Liu S., Trainer M., Westberg H., Zimmerman P. (1992). *Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry*. Global Biogeochemical Cycles. 6, 389.
- Finlayson-Pitts B. J. , Keoshian C. J., Buehler B., Ezell A. A. (1999). *Kinetics of Reaction of Chlorine Atoms with Some Biogenic Organics*. Int. J. of Chem. Kinet., 7, 491.
- Frisch M., Trucks G., Schlegel H., Scuseria G., Robb M., Cheeseman J. G., Scalmani V., Barone B., Mennucci G. A., Petersson H., Nakatsuji M., Caricato X., Li H. P., Hratchian A. F., Izmaylov J., Blondo G., Zheng J. L., Sonnenberg M., Hada M., Ehara K., Toyota R., Fukuda J., Hadsegawa M., Ishida T., Nakajima Y., Honda O., Kitao H., Nakai T., Vreven JR. J.A., Montgomery J. E., Peralta F., Ogliaro M., Bearpark J. J., Heyd E., Brothers K. N., Kund V. N., Staroverov R., Kobayashi J., Normand K., Raghavachari A., Rendell J. C., Burant S. S., Iyengar J., Tomasi M., Cossi N., Rega J. M., Millam M., Klene J. E., Knox J.B., Cross V., Bakken C., Adamo J., Jaramillo R., Gomperts R. E., Stratmann O., Yazyev A.J., Austin R., Cammi C., Pomelli J. W., Ochterski R. L., Martin K., Morokuma V. G., Zakrzewski G. A., Voth P., Salvador J. J., Dannenberg, Dapprich S., Daniels A., Farkas Ö., Foresman J. , Ortiz J., Cioslowski J., Fox, D. (2009). Gaussian09, revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- Fukui, K. (1970). *A formulation of the reaction coordinate*. J. Phys. Chem., 74, 4161.
- Francisco-Márquez, M.; Alvarez-Idaboy, J.; Galano, A.; Vivier-Bunge, A. (2004). *On the role of s-cis conformers in the reaction of dienes with ·OH radicals*". Phys. Chem. Chem. Phys., 6, 2237.
- Gray D.W., Goldstein A.H., Lerdau M.T. (2005). *The influence of light environment on photosynthesis and basal methylbutenol emission from Pinus ponderosa*. Plant, Cell and Environment. 28, 1463.
- Grosjean E., Grosjean D. (1999). *The Reaction of Unsaturated Aliphatic Oxygenates with Ozone*. J. Atmos. Chem., 32, 205.
- Gonzalez, Z.; Schlegel, H. B. (1990). *Reaction path following in mass-weighted internal coordinates*. J. Phys. Chem., 94, 5523.

- Greenwald, E.; North, S. W.; Geogievskii, Y.; Klippenstein, S. J. (2005). *A two transition state model for radical-molecule reactions: A case study of the addition of $\cdot OH$ to C_2H_4* . J. Phys. Chem. A., 109, 6031.
- Hein, R. Crutzen, P.J. Heimann, M. (1997). *An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle*. Global Biogeochemical Cycles. 11, 43.
- Hohenberg, P.; Kohn, W. (1964). *Inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. B, 136, 864.
- Kohn, W.; Sham, L. (1965). *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Phys. Rev., 140, A1133.
- Logan, J. (1985). *Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence*. J. Geophys. Res., 90, 10463.
- Leonardo, T.; Baptista, L.; Silva, E. C.; Arbilla, G. (2010). *Theoretical study of the $\cdot OH$ addition to geraniol-trans (3,7-dimethylocta-2,6-dien-1-ol), 6-methyl-5-hepten-2-one, and 6-hydroxy-4-methyl-4-hexenal*. J. Phys. Chem. A, 114, 5468.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. (1988). *Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density*. Phys. Rev. B, 37, 785.
- Noda J., Nyman G., Langer S. (2002). *Kinetics of the Gas-Phase Reaction of Some Unsaturated Alcohols with the Nitrate Radical*. J. Phys. Chem. A, 106, 945.
- Olivera, R. C. de M.; Bauerfeldt, G. F. (2012). *Implementation of a variational code for the calculation of rate constants and application to barrierless dissociation and radical recombination reactions: $CH_3OH \rightarrow CH_3 + OH$* . Int. J. Quantum Chem., 112, 3132.
- Peirone, S. A. (2015). *Cinética y mecanismos de reacciones de oxidantes troposféricos, con compuestos orgánicos volátiles, utilizando métodos teóricos y experimentales*. Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.
- Parr, R.; Yang, W. (1989). *Density-Functional Theory of atoms and Molecules*. Editorial: Oxford University Press, New York, Estados Unidos.
- Parr, R. (1980). *Density functional theory of atoms and molecules*. Horizons of Quantum Chemistry, Editores: Kenichi F. y Pullman B., Kioto, Japón.

- Piqueras, M.; Crespo, R.; Nebot-Gil, I.; Tomás, F. (2001). *Thermochemical analysis of the $\cdot\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ reaction using accurate theoretical methods*. J. Mol. Struc-Theochem. 537, 199.
- Rudich Y., Talukdar R., Burkholder J.B, Ravishankara A.R. (1995). *Reaction of methylbutenol with the OH radical: mechanism and atmospheric implications*. J. Phys Chem., 99, 12188.
- Rodríguez D., Rodríguez A., Soto A., Aranda A., Diaz-de-Mera Y., Notario A. (2008) . *Kinetics of the reactions of Cl atoms with 2-buten-1-ol, 2-methyl-2-propen-1-ol, and 3-methyl-2-buten-1-ol as a function of temperature*. J. Atmos. Chem., 59, 187.
- Rudolph J., Koppmann R., Dulmer Ch., (1996). *The budgets of ethane and tetrachloroethene: Is there evidence for an impact of reactions with chlorine atoms in the troposphere*. Atmos Environ. 30, 1887.
- Roothaan, C. (1951). *New developments in molecular orbital theory*. Rev. Mod. Phys., 23, 69.
- Schade G.W. and Goldstein A.H. (2001). *Fluxes of oxygenated volatile organic compounds from a ponderosa pine plantation*. J. Geophys. R., 106, 3111.
- Seiler W., Conrad R. (1987). *Contribution of tropical ecosystems to the global budget of trace gasses, especially CH_4 , H_2 , CO and N_2* . En: *The geophysiology of Amazonia: Vegetation and climate interactions*, Editor R.E. Dickinson, Editorial John Wiley, Nueva York, Estados Unidos.
- Sillman S., Samson P.J. (1995). *Impact of temperature on oxidant photochemistry in urban, polluted rural and remote environments*. J. Geophys. R. 100, 11.497.
- Sander R. 1999. *Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry*. Air Chemistry Department, Max-Planck Institute of Chemistry. Version 3.
- Shu, Y.; Atkinson, R. (1995). *Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes*. Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes. J. Geo. Research, 100, 7275.

- Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L. (1999). *Chemical kinetics and dynamic, upper saddle river*. New Jersey.
- Slater, J. (1974). *Quantum Theory of Molecules and Solids, Volume 4: The selfconsistent field for molecules and solids*. Editorial: McGraw-Hill, New York, Estados Unidos.
- Singleton, D.; Cvetanovic, R. (1976). *Temperature dependence of the reaction of oxygen atoms with olefins*. J. Am. Chem. Soc., 98, 6812.
- Truhlar, D.; Garret, B. (1984) *Variational transition state theory*. Ann. Rev. Phys. Chem., 35, 159.
- Wayne R.P., (2000). *Chemistry of Atmospheres*. Oxford University Press, New York.
- Wallington T. J., Skewes L M., and Siegl W. O., (1988). *A Relative Rate Study of the Reaction of Cl Atoms with a Series of Chloroalkanes at 295 K*. J. Phys. Chem., 65, 7838.
- Zimmerman P.R., Chatfield R.B., Fishman J., Crutzen P.J., Hanst P.L. (1978). *Estimates on the production of CO and H₂ from the oxidation of hydrocarbon emissions from vegetation*. Geophy Res. Let., 5, 679.

Capítulo 6

*Técnica Absoluta de Fotólisis Láser Pulsada
con Detección por Fluorescencia Inducida por
Láser (PLP-LIF): Montaje y Determinaciones
Cinéticas*

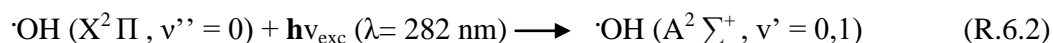
La técnica “PLP-LIF” consiste en generar la especie reactiva (radical $\cdot\text{OH}$) mediante fotólisis láser pulsada de una molécula precursora y, una vez generada, seguir la evolución temporal de su concentración (en ausencia o en presencia del reactivo) por fluorescencia inducida por láser.

La fotólisis láser pulsada es una técnica que se basa en la disociación fotolítica de una molécula, AB, para producir las especies, A y B, que en nuestro caso serán radicales $\cdot\text{OH}$. Para ello se emplea una fuente luminosa pulsada de alta intensidad, es decir, un láser pulsado:

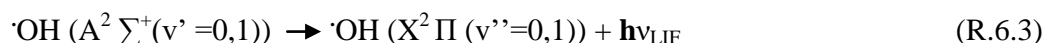


Esta técnica presenta como principal ventaja la reducción de la zona de reacción al centro de la cámara, minimizando así las posibles reacciones heterogéneas que puedan ocurrir en las paredes de la misma. Un aspecto importante a tener en cuenta cuando se utiliza la fotólisis láser pulsada es conocer la fotoquímica de la molécula precursora, ya que alguno de los fotoproductos podría dar lugar a reacciones secundarias que complicarían el estudio cinético.

La fluorescencia inducida por láser consiste en excitar la especie de interés desde el nivel electrónico fundamental a un nivel electrónico superior. Para ello, se utiliza una fuente de radiación monocromática de alta intensidad (láser) sintonizada a una frecuencia resonante con dicha transición (ν_{exc}). Por ejemplo, en nuestro caso:



Dado que la transición es permitida, el tiempo de vida del estado electrónico excitado es muy corto (del orden de nanosegundos), produciéndose una rápida desactivación por emisión espontánea de un fotón de frecuencia igual o inferior a la de excitación ($\nu_{\text{LIF}} \leq \nu_{\text{exc}}$), dando lugar al fenómeno conocido como fluorescencia inducida por láser:



La intensidad de esta emisión, I_{LIF} , a un determinado tiempo de reacción, t , es directamente proporcional a la concentración de $\cdot\text{OH}$ ($A^2 \Sigma^+$) (estado excitado) que, a su vez, es proporcional a la concentración de OH ($X^2 \Pi$) (estado fundamental) a ese tiempo t .

$$I_{LIF} \propto [\cdot\text{OH} (A^2 \Sigma^+)]_t \propto [\text{OH} (X^2 \Pi)]_t \quad (\text{E.6.1})$$

Tal como se mencionó en el Capítulo 2, apartado 2.1.2, esta técnica experimental fue montada con una celda de vidrio Pyrex®, diseñada en el grupo, específicamente para realizar experimentos cinéticos, en fase gaseosa, empleando la técnica “PLP-LIF”.

Con el objetivo de validar el sistema, una vez montada la técnica, se procedió a determinar los coeficientes de velocidad (k_{OH}) a 298K y 100 Torr de presión, de las reacciones del radical $\cdot\text{OH}$ con n-pentano y n-heptano, con el fin de compararlos con los valores informados en bibliografía. Posterior a esto, en las mismas condiciones, se determinó el k_{OH} de la reacción de (*E/Z*)-CFCl=CFCI con $\cdot\text{OH}$, determinado previamente durante esta tesis mediante una técnica relativa (ver Capítulo 3).

A continuación se aborda una breve descripción del montaje final del sistema, y de la metodología implementada para la obtención de los coeficientes de velocidad (k_{OH}), como así también, la presentación de los resultados experimentales.

6.1 Consideraciones experimentales

Las partes que constituyen el sistema experimental de la técnica “PLP-LIF”, fueron descritas en el Capítulo 2, sección 2.1.2. Por lo tanto, aquí sólo se hará mención a las cuestiones particulares del montaje y de la disposición final de las partes que conforman el sistema experimental.

6.1.1 Disposición final del sistema experimental

En la Figura 6.1, se observa la disposición final de las partes involucradas en el sistema experimental. En línea general, las partes que constituyen el sistema de PLP-LIF son: la celda de reacción, el sistema de iniciación y excitación y el sistema de detección, sincronización temporal y adquisición de datos.

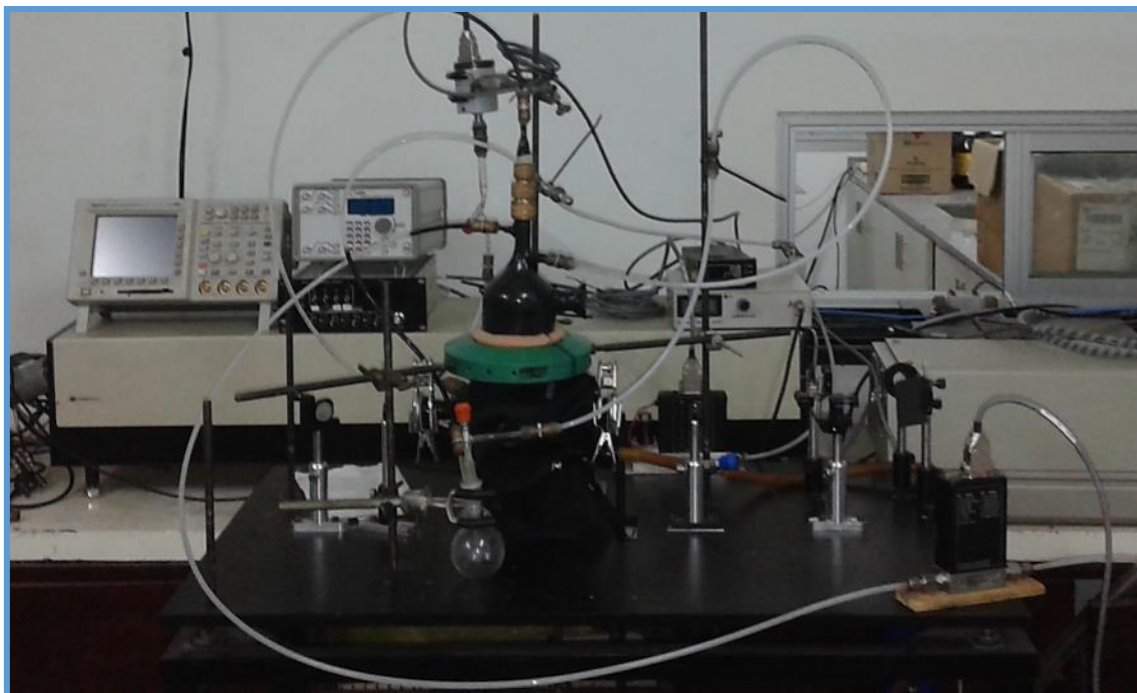


Figura 6.1: Figura de la disposición final del sistema experimental de la técnica “PLP-LIF”.

Una breve descripción

El ingreso del He (gas portador) y del reactivo molecular (COV) a la celda de reacción, fue controlado mediante controladores y medidores de flujo másico de 2000 sccm¹ (Baratron, MKS 1285C) y 100 sccm (Baratron, MKS 1779A), respectivamente. El COV, se incorporó a la celda de reacción a partir de un balón que contenía una mezcla del COV en estudio diluido en He, previamente preparada utilizando una línea de vacío (ver capítulo 2, sección 2.1.1.1.a). En cuanto al ingreso del H₂O₂ (precursor de radicales ·OH), que se encontraba en un reservorio de vidrio acoplada a la celda de reacción, se incorporó mediante arrastre con He controlado por una llave aguja que estaba, entre el reservorio y la celda de reacción. Además, es importante destacar, que el peróxido de hidrógeno fue previamente pre-concentrado utilizando un flujo constante de N₂ (99,9%), a través de un burbujeador durante varios días y evacuando continuamente parte del vapor de H₂O (P_v = 31,8 Torr a 30 °C, Lide, 2005), que es más volátil que el peróxido de hidrógeno (P_v = 18,3 Torr a 30 °C, Lide, 2005). Este burbujeo permite alcanzar una concentración de H₂O₂ en fase líquida superior al 70% peso/volumen. La concentración final del H₂O₂ se controló mediante valoración redox con KMnO₄ (Ver Anexo VII).

¹ sccm (*standard cubic centimeter per minute*, es decir, cm³ medidos en condiciones estándar de *p* y *T* por minuto).

Tal como se menciono anteriormente en el capítulo 2 apartado 2.1.2.1.a, la incorporación de los gases a la celda de reacción, se da de manera independiente, a partir de unos inyectores concéntricos que se encuentran acoplados en la parte superior de la celda de reacción. Estos permiten el traslado de los gases por separado, evitando reacciones previas entre ellos, donde finalmente se mezclan en la zona de reacción de la celda. La mezcla gaseosa ingresa a la zona de reacción para ser interceptada por los láseres de fotólisis y de excitación a 90°. Ambos láseres fueron contrapropagados colinealmente, siendo el láser de fotólisis el responsable de generar los radicales $\cdot\text{OH}$, mientras que el láser de excitación, excita los radicales $\cdot\text{OH}$ formados, cuya fluorescencia es detectada a 90° por un tubo fotomultiplicador (PMT).

El láser de fotólisis utilizado (láser de Nd-Yag -Spectra-Physics-), emite fotones a $\lambda = 266\text{nm}$, longitud de onda necesaria para fotolizar el H_2O_2 , mientras que el láser de excitación (láser de colorante -Syrah Cobra Stech-, bombeado por un láser de Nd-Yag -Brillant-) emite fotones a $\lambda = 282\text{nm}$, radiación que solapa con el máximo de absorción del radical $\cdot\text{OH}$. Ambos láseres operaron en forma pulsada con una frecuencia de 10 Hz.

La sincronización de los eventos se logró a través del uso de un generador de pulsos y un fotodiodo, cuya sincronización fue tal, que el primer pulso láser en arribar a la zona de reacción fue el de fotólisis, y a $\Delta t = 1 \mu\text{s}$ mas tarde, de forma colineal pero en sentido opuesto, arribó el láser de excitación.

En posición axial a la dirección de los pulsos láser y colineal a la salida de los gases, se instaló una lente colectora, un filtro óptico y luego el PMT. La salida de este último, se conectó a un osciloscopio donde registró la señal eléctrica producida por el PMT. Finalmente, la señal fue digitalizada y almacenada mediante un programa escrito en LabVIEW, desarrollado en el grupo del Dr. Pino, que se encontraba instalado en una computadora conectada al osciloscopio.

Es oportuno mencionar, que durante el transcurso del montaje de la técnica, fue necesario optimizar el sistema de vacío de la cámara de reacción, realizar las calibraciones de los controladores de flujo másico y del medidor de presión, como así también, montar los sistemas láseres y el sistema de adquisición de datos. Dicho esto, en este capítulo se obviarán los detalles experimentales específicos y las pruebas realizadas durante el transcurso del montaje de la técnica, necesarios para modificar y optimizar las condiciones experimentales.

6.2 Determinación de los coeficientes de velocidad

6.2.1 Análisis cinético

La concentración de radical $\cdot\text{OH}$ en la zona de reacción (intersección del haz de fotólisis con el haz de excitación), no sólo se ve afectada por la reacción con el COV en estudio (R.6.4), sino que también varía por reacción con el precursor fotoquímico de radicales $\cdot\text{OH}$ (R.6.5) y por difusión fuera de la zona de detección (R.5.6). Así los procesos de remoción del radical $\cdot\text{OH}$ son los siguientes:



La ecuación de velocidad según este esquema de reacción se expresa:

$$v_{\text{OH}} = -\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_{\text{OH}} [\text{COV}][\text{OH}] + k_{\text{prec}} [\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_{\text{dif}}[\text{OH}] \quad (\text{E.6.2})$$

Esta expresión consta de un término dependiente de la concentración del COV ($k_{\text{OH}}[\text{OH}][\text{COV}]$) y de dos términos independientes de la misma ($k_{\text{prec}}[\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2]$ y $k_{\text{D}}[\text{OH}]$). Agrupando los términos independientes de la $[\text{COV}]$, se obtiene:

$$v_{\text{OH}} = -\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_{\text{OH}} [\text{COV}][\text{OH}] + k_0 [\text{OH}] \quad (\text{E.6.3})$$

donde k_0 (s^{-1}), es el coeficiente de velocidad de **pseudo-primer orden** en ausencia del COV:

$$k_0 = k_{\text{prec}}[\text{H}_2\text{O}_2] + k_{\text{D}} \quad (\text{E.6.4})$$

Si se trabaja bajo **condiciones de pseudo-primer orden** respecto a la concentración inicial de radical $\cdot\text{OH}$, $[\cdot\text{OH}]_0$, las concentraciones del COV y del precursor de radicales $\cdot\text{OH}$, son lo suficientemente grandes como para ser consideradas constantes durante el transcurso de la reacción ($[\cdot\text{OH}]_0 \ll [\text{COV}]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]$). En estas condiciones, la ecuación (E.6.3) se simplifica a:

$$v_{\text{OH}} = -\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k' [\text{OH}] \quad (\text{E.6.5})$$

donde k' (s^{-1}), se define como el **coeficiente de velocidad de pseudo-primer orden**:

$$k' = k_{\text{OH}}[\text{COV}] + k_0 \quad (\text{E.6.6})$$

Otra forma de expresar la ecuación anterior es:

$$k' - k_0 = k_{\text{OH}}[\text{COV}] \quad (\text{E.6.7})$$

Separando variables en la ecuación (E.6.5) e integrando en un tiempo inicial de la reacción, $t = 0$, y a un tiempo de reacción t , se obtiene la dependencia de la concentración de radical OH con el tiempo (t):

$$[\text{OH}]_t = [\text{OH}]_0 e^{-k't} \quad (\text{E.6.8})$$

Para cada tiempo de reacción, la intensidad de la señal de fluorescencia inducida por láser del radical $\cdot\text{OH}$ (I_{LIF}), es directamente proporcional a la concentración del radical $\cdot\text{OH}$ en estado excitado que, a su vez, es proporcional a la concentración del radical $\cdot\text{OH}$ en estado fundamental. Por tanto, la ecuación (E.6.8) puede expresarse como:

$$I_{\text{LIF},t} = I_{\text{LIF},0} e^{-k't} \quad (\text{E.6.9})$$

y aplicando el ln en ambos lados de la igualdad, esta última ecuación queda:

$$\ln(I_{\text{LIF},t}) = \ln(I_{\text{LIF},0}) - k't \quad (\text{E.6.10})$$

donde $I_{\text{LIF},t}$ y $I_{\text{LIF},0}$ representan la intensidad de la señal de fluorescencia inducida por láser del radical $\cdot\text{OH}$, a un tiempo t y a $t = 0$, respectivamente.

Por lo tanto, a partir de los perfiles de decaimiento exponencial de la I_{LIF} frente al tiempo, se puede determinar k' para cada [COV], mientras que en ausencia del COV, se puede obtener k_0 , tal como lo indica la ecuación (E.6.6).

Una vez obtenidas las k' para cada [COV], a temperatura y presión total constantes, el coeficiente de velocidad bimolecular k_{OH} ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) de la (R.6.4), se determina a partir de la pendiente de la recta obtenida, al representar k' frente a [COV] (E.6.6) o $k' - k_0$ frente a [COV] (E.6.7), siendo esta última representación, la utilizada en este trabajo.

6.2.2 Metodología

Como hemos comentado anteriormente, la intensidad de fluorescencia inducida por láser recogida por el PMT es directamente proporcional a la concentración del radical $\cdot\text{OH}$ a cada tiempo de reacción y viene dada por la ecuación (E.6.9), o en forma logarítmica (E.6.10).

Una vez optimizados todos los parámetros necesarios para la realización del experimento cinético en las condiciones deseadas (temperatura y presión en el interior de la

cámara de reacción, sincronización de los láseres, etc.), el procedimiento experimental se puede resumir en tres pasos:

- I. Se registra el perfil de decaimiento de la I_{LIF} del radical $\cdot\text{OH}$ frente al tiempo, en ausencia del COV ($F_{\text{COV/He}} = 0$), donde únicamente se introducen en el reactor, los flujos del gas portador (F_{He}) y del precursor diluido en He ($F_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{He}}$).
- II. Manteniendo constantes las condiciones del paso I, se introduce un flujo del COV diluido en He ($F_{\text{COV/He}} \neq 0$) y se vuelve a registrar el perfil de decaimiento de la I_{LIF} del radical $\cdot\text{OH}$ frente al tiempo.
- III. Se repite el paso II a distintos $F_{\text{COV/He}}$, es decir, a distintas concentraciones de COV.

La presión en el interior del reactor es directamente proporcional al F_T (flujo total) que circula a través de él e inversamente proporcional a la capacidad de bombeo, pudiendo regular esta última mediante la llave de vacío situada a la salida reactor. Por tanto, cada vez que se modifica $F_{\text{COV/He}}$, es necesario ajustar la capacidad de bombeo para mantener la presión constante durante la ejecución de los tres pasos mencionados anteriormente.

6.2.3 Determinación de las concentraciones en el reactor

Como se mencionó anteriormente, la determinación del k_{OH} requiere conocer, de la forma más precisa posible, la concentración del COV en el interior del reactor. Además, es necesario que k_0 permanezca constante durante el desarrollo del experimento cinético. Para ello, y tal como lo indica la ecuación (E.6.4), la concentración del precursor de radicales $\cdot\text{OH}$ (H_2O_2), debe permanecer también invariable.

6.2.3.1 Determinación de las concentraciones del COV

La concentración del COV dentro del reactor, en la zona de reacción, bajo condiciones de flujo laminar y de validez de la aproximación de flujo tapón, se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$[\text{COV}] = [\text{COV}]_{\text{amb}} \cdot f \cdot P_{\text{T(Torr)}} \cdot T_{\text{(K)}} \cdot \frac{F_{\text{COV}}}{F_{\text{Total}}} \quad (\text{E.6.11})$$

donde el producto $f \cdot P_T$ es la presión parcial del reactivo molecular en el reactor, T es la temperatura a la cual se realiza el experimento, $[COV]_{amb} = 3,24 \times 10^{16}$ moléculas cm^{-3} es la concentración de COV correspondiente a 1 Torr de COV a 298 K, F_{COV} es el flujo del COV y F_T el flujo total.

El flujo total (F_T) se calcula como la suma de tres flujos: flujo de He (gas portador), flujo del COV y flujo del precursor ($F_{H_2O_2}$). Es oportuno aclarar, que el flujo del precursor es muy pequeño, por lo tanto para este estudio, no fue considerado al momento de calcular el flujo total en los experimentos.

Este método permite estimar con bastante fiabilidad la concentración del COV en el reactor, siempre y cuando la presión de vapor del mismo, sea lo suficientemente alta (que permita despreciar su absorción tanto en las superficie del balón de almacenamiento como en las conducciones de teflón) como para preparar las diluciones con el menor error posible.

6.2.3.2 Estimación de la Concentración del Precursor (H_2O_2)

La concentración del precursor de radicales $\cdot OH$ en el interior de la cámara de reacción, se ha estimado a partir del valor de k_0 obtenido en los experimentos cinéticos, realizados en ausencia del COV, siguiendo el procedimiento descrito por Albaladejo *et al.* (2002). A partir de la ecuación (E.6.4), y suponiendo que $k_{prec}[H_2O_2] \gg k_{dif}$, se puede estimar un valor límite de la concentración del H_2O_2 :

$$k_0 \geq k_{prec} [H_2O_2] \quad (E.6.12)$$

donde, a partir del valor del k_0 y del $k_{prec} = 1,7 \times 10^{-12}$ cm^3 molécula $^{-1}$ s $^{-1}$ (Atkinson *et al.* 2004), se puede estimar la $[H_2O_2]$. No obstante, la concentración real será siempre inferior a este valor, ya que se ha despreciado la pérdida difusional. En la Tabla 6.1 (ver más adelante), se especifican los valores de $[H_2O_2]$ estimados en cada experimento.

6.2.3.3 Estimación de la Concentración inicial del radical $\cdot OH$

Una vez conocida la concentración del H_2O_2 experimental, se puede estimar un valor límite de la concentración inicial del radical $\cdot OH$, empleando la siguiente expresión (Sander *et al.*, 2011):

$$[OH]_0 \leq 5 \times 10^{12} \lambda(nm) \Phi_{\lambda} \frac{E_{\lambda}}{A} \sigma_{\lambda} [H_2O_2] \text{ (moléculas } cm^{-3}\text{)} \quad (E.6.13)$$

donde 5×10^{12} (número de fotones $\text{mJ}^{-1} \text{nm}^{-1}$) es una constante, λ (nm), es la longitud de onda de fotólisis (266 nm), E_λ (mJ pulso^{-1}) es la energía del láser por pulso, A es el área del haz láser ($0,30 \text{ cm}^2$), σ_λ ($3,86 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$, Sander *et al.*, 2011) es la sección eficaz del precursor de $\cdot\text{OH}$ a la longitud de onda de fotólisis y ϕ_λ ($\cdot\text{OH}$) es el rendimiento cuántico de formación de $\cdot\text{OH}$ a dicha longitud de onda, donde es igual a 2 (Sander *et al.*, 2006). En la Tabla 6.1 (ver más adelante), se especifican los valores de $[\text{OH}]$ iniciales estimados en cada experimento.

6.2.2.3 Velocidad lineal de flujo dentro del reactor

El flujo total (F_T) debe ser lo suficientemente lento para mantener la concentración de los gases aproximadamente constante durante el experimento y poder considerar que el sistema se comporta como un sistema estático. Por otro lado, debe ser lo suficientemente rápido para renovar la mezcla de reacción e impedir la fotólisis repetida de la misma masa de gas, haciendo que la concentración de otras especies químicas aumente, gradualmente, debido a reacciones secundarias.

Para asegurar una condición óptima, se puede calcular la velocidad lineal (v , en cm s^{-1}) a la que corresponde el flujo total F_T para las condiciones de presión (P_T) y temperatura (T) del experimento, teniendo en cuenta la sección del reactor por la que fluye el gas ($A=\text{cm}^2$):

$$v \text{ (cm s}^{-1}\text{)} = \frac{F_T(\text{cm}^3 \text{ min}^{-1})}{A(\text{cm}^2)} \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \frac{760 \text{ Torr}}{P_T \text{ (Torr)}} \frac{T \text{ (K)}}{273 \text{ (K)}} \quad (\text{E.6.14})$$

Como se mencionó anteriormente, la frecuencia de disparo del láser de fotólisis es de 10 Hz. A las velocidades lineales de flujo de nuestros experimentos, esta frecuencia garantiza que cada pulso fotoliza el precursor de una nueva mezcla gaseosa.

6.3 Condiciones Experimentales

En la Tabla 6.1, se detallan las condiciones experimentales empleadas en las determinaciones para cada uno de los compuestos estudiados. En la tabla se muestran los valores de los siguientes parámetros:

- Presión Total (P_T)
- Flujo Total (F_T)
- Factor de dilución de la mezcla COV/He (f)
- Concentraciones iniciales del precursor fotoquímico, $[H_2O_2]$, del radical $\cdot OH$, $[OH]_0$, y del COV, $[COV]$. La $[COV]$ se estimó a partir de la ecuación (E.6.11), mientras que la concentración del precursor $[H_2O_2]$, se calculó a partir del valor de la k_0 , en ausencia del R. Finalmente, la $[OH]_0$ en los distintos experimentos, se calculó a partir de la ecuación (E.6.13).

En todos los experimentos, la concentración del precursor fotoquímico (H_2O_2), permaneció constante para que k_0 sea constante y en condiciones experimentales tales, que la contribución de k_0 a k' , sea la menor posible. Además, en todos los casos, se comprobó que los experimentos esten bajo condiciones de “*pseudo*-primer-orden” ($[OH]_0 \ll [COV]$ y $[H_2O_2]$). Finalmente, la escala temporal de los diferentes experimentos osciló entre los 600 μs y los 6 ms, dependiendo de la concentración del COV y de los coeficientes de velocidad bimolecular, k_{OH} , de la (R.6.4).

Tabla 6.1: Condiciones experimentales empleadas para las determinaciones de k_{OH} de las reacciones de R con $\cdot OH$, a 298K y 100 Torr de presión.

COV	P_T / Torr	F_T / sccm	$[H_2O_2]/10^{14}$ molécula cm^{-1}	$[OH]_0/10^{11}$ radicales cm^{-1}	f	$[COV]/10^{14}$ molécula cm^{-1}
<i>n</i> -pentano	95-105	650,9	1,5	0,9	0,04	5-38
	92-102	670,3	1,7	1,2	0,03	10-30
<i>n</i> -heptano	105-107	729,3	2,5	1,9	0,04	2,5-16
	91-103	729,3	2,0	1,4	0,05	3-14
(E/Z)-CFCI=CFCI	105-117	726,1	1,2	0,7	0,03	4-10
	95-105	719	1,4	0,9	0,02	2-12

6.4 Resultados y conclusión

En esta sección se presentan los resultados de las primeras determinaciones experimentales de los coeficientes de velocidad de las reacciones de $\cdot\text{OH}$ con *n*-pentano, *n*-heptano y (E/Z)-CFCI=CFCI a 298 K y 100 Torr de presión, utilizando la técnica de PLP-LIF, montada en nuestro laboratorio:



Inicialmente, antes de comenzar con las determinaciones cinéticas, se procedió a tomar un espectro LIF de excitación entre 281 y 285 nm, para confirmar que la señal de fluorescencia detectada correspondía al radical $\cdot\text{OH}$, sin la interferencia de otra especie. En la Figura 6.2, se muestra un ejemplo del espectro experimental (negro), junto con una simulación del mismo (rojo), que muestran las transiciones rotavibracionales correspondiente a la banda $\cdot\text{OH} (X^2\Pi, v''=0) \rightarrow \cdot\text{OH} (A^2\Sigma^+, v'=0,1)$ del radical $\cdot\text{OH}$.

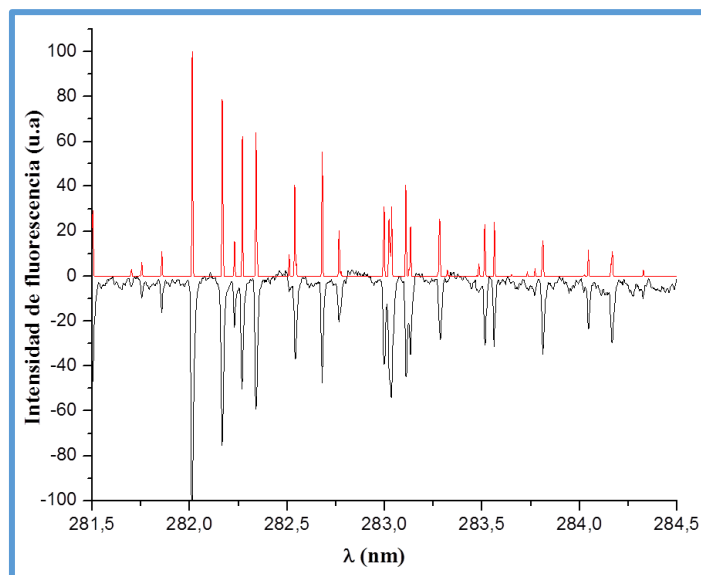


Figura 6.2: Negro: Espectro LIF de excitación del radical $\cdot\text{OH}$ registrado en la transición $\cdot\text{OH} (X^2\Pi, v''=0) \rightarrow \cdot\text{OH} (A^2\Sigma^+, v'=0,1)$. Rojo: Simulación del espectro realizada con el programa LIFBase 2.1, utilizando una simulación = 290 K, ancho de banda del láser de 5 nm, ensanchamiento por presión y ensanchamiento por efecto Doppler.

A partir de la Figura 6.2 se observa una muy buena correlación entre las transiciones del espectro experimental (negro) y el simulado (simulado). Al comparar ambos espectros, no se observa ninguna transición diferente, por lo cual estamos en condiciones de indicar que la señal observada en estas condiciones, pertenece al radical $\cdot\text{OH}$. Además, es oportuno mencionar, que la transición más intensa se corresponde con la $\lambda=282\text{nm}$, transición que fue seleccionada para la excitación del radical $\cdot\text{OH}$.

A continuación, en las Figuras 6.3-6.5, se muestran algunos ejemplos de los perfiles temporales de decaimiento de la I_{LIF} , a 298K y 100 Torr de presión, junto con los gráficos de $k'-k_0$ vs $[\text{COV}]$.

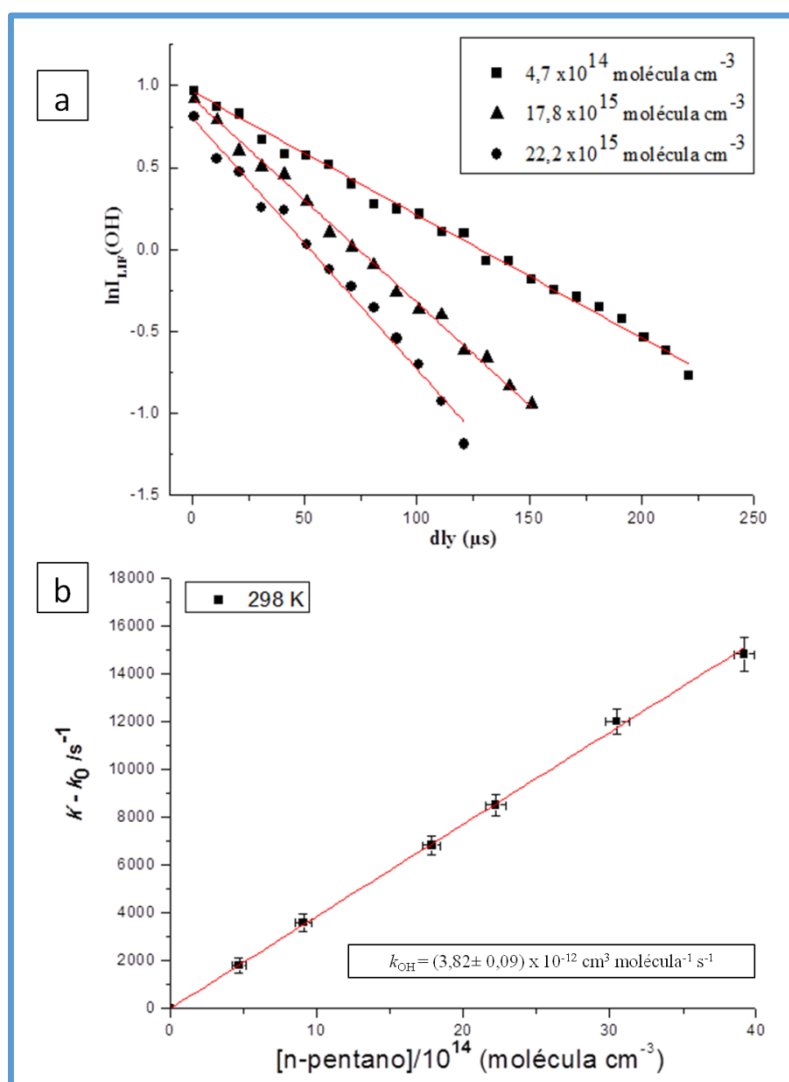


Figura 6.3: Resultados experimentales del estudio cinético realizado a 298 K y 100 Torr para la reacción de *n*-pentano con el radical $\cdot\text{OH}$: a) Perfiles temporales de decaimiento de la señal LIF de tres concentraciones diferentes de *n*-pentano. b) Representación de $k'-k_0$ vs $[\text{n-pentano}]$.

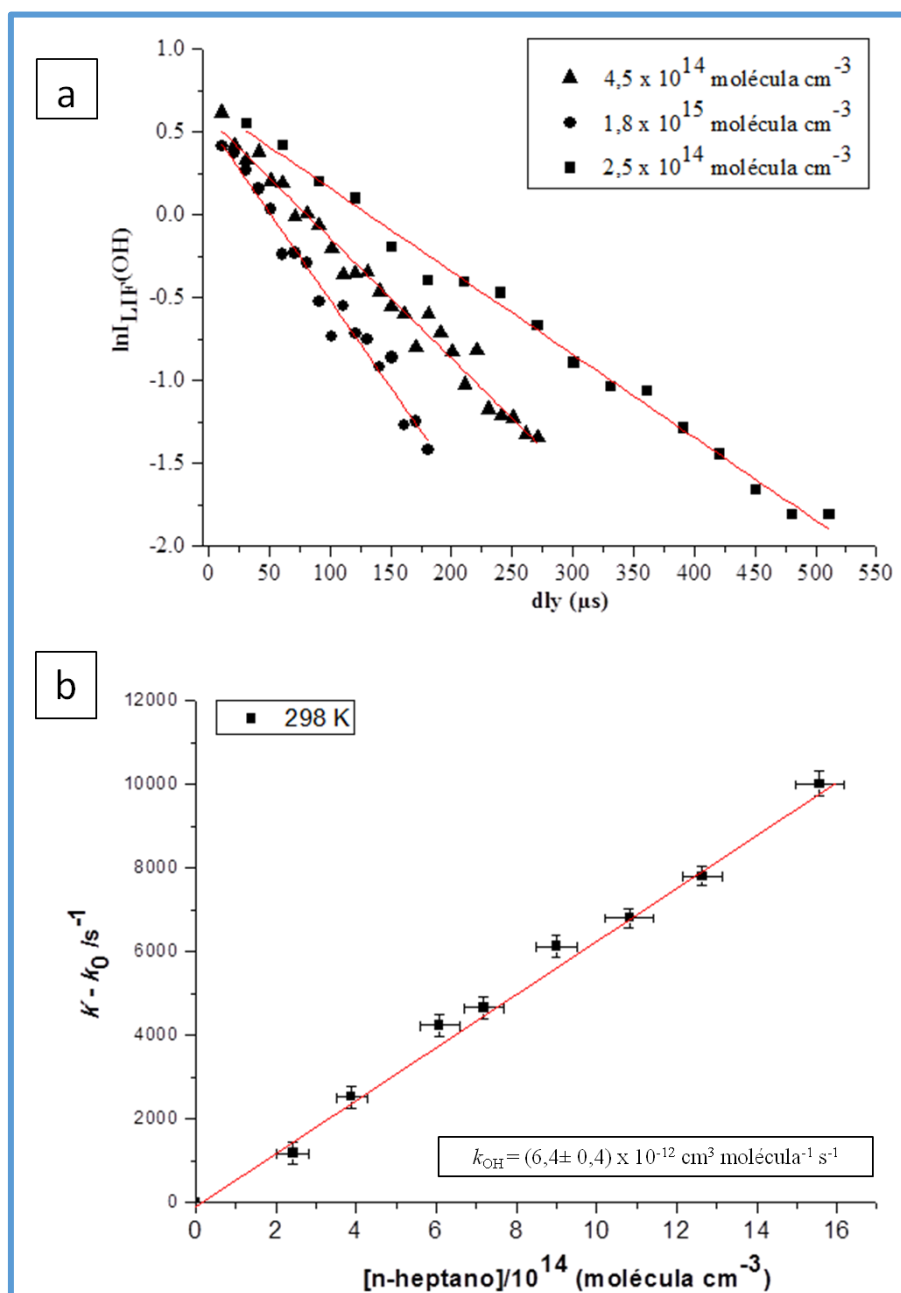


Figura 6.4: Resultados experimentales del estudio cinético realizado a 298K y 100 Torr para la reacción de *n*-heptano con el radical $\cdot OH$: a) Perfiles temporales de decaimiento de la señal LIF a tres concentraciones diferentes de *n*-pentano. b) Representación de $k' - k_0$ vs [*n*-heptano].

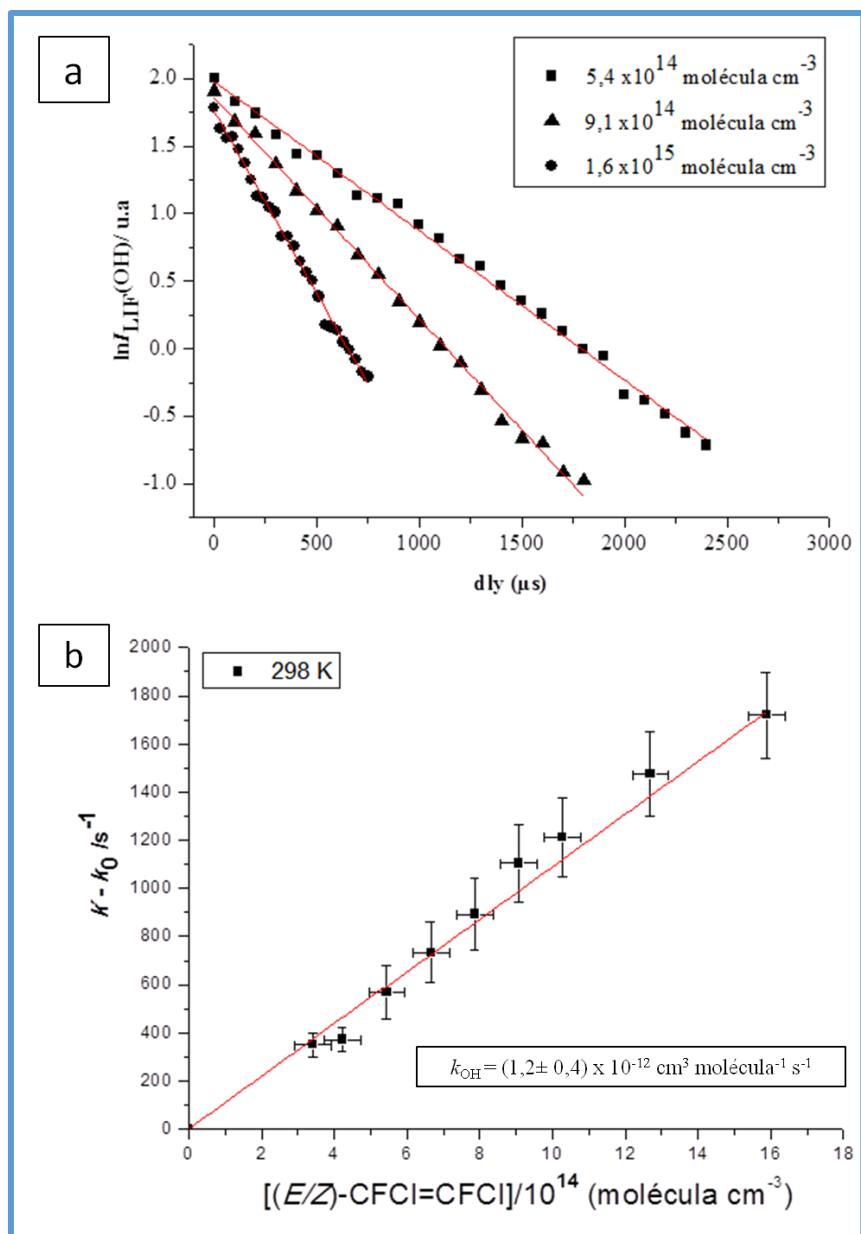


Figura 6.5: Resultados experimentales del estudio cinético realizado a 298 K y 100 Torr para la reacción de (E/Z)-CFCI=CFCI con el radical $\cdot OH$: a) Perfiles temporales de decaimiento de la señal LIF a tres concentraciones diferentes de *n*-pentano. b) Representación de $k' - k_0$ vs [(E/Z)-CFCI=CFCI].

Del ajuste de los perfiles temporales a la ecuación (E.6.10), se obtienen los valores de k' y k_0 . Finalmente, a partir de la pendiente del gráfico de segundo-orden ($k' - k_0$ vs [COV]), se obtiene el valor de k_{OH} , como lo indica la ecuación (E.6.7). El error de los k_{OH} se determinó como dos veces la desviación estándar ($2\sigma_{n-1}$), derivada del ajuste por cuadrados mínimos de los gráficos de segundo-orden ($k' - k_0$ vs [COV]).

Los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos realizados se muestran en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2: Intervalo de presión final, k_0 , k' y k_{OH} , obtenidos en los diferentes determinaciones cinéticas.

COV	P_T / Torr	k_0 / s^{-1}	k' / s^{-1}	$k_{OH} / 10^{-12}$ $cm^3 \text{ molécula}^{-1} s^{-1}$	$k_{OH} / 10^{-12}$ $cm^3 \text{ molécula}^{-1} s^{-1}$ (Bibliografía)
<i>n</i> -pentano	95-105	246	2057-15087	$3,82 \pm 0,09$	$3,84 \pm 0,11^a$
	92-102	320	2190-12121	$3,84 \pm 0,09$	
<i>n</i> -heptano	105-107	230	2527-10015	$6,4 \pm 0,4$	$6,76 \pm 0,24^a$
	91-103	352	2227-928	$6,8 \pm 0,2$	
(E/Z)-CFCI=CFCI	105-117	323	1121-2690	$1,2 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,1^b$
	95-105	240	930-1985	$1,5 \pm 0,9$	

^aAtkinson and Arley. (2003); ^bBarrera *et al.* (2015).

Como se puede observar en la Tabla 6.2, los valores determinados experimentalmente utilizando la técnica de “PLP-LIF”, montada en nuestro laboratorio, están en muy buen acuerdo con los valores informados en bibliografía. Si bien, por cuestiones de tiempo no se alcanzó a realizar las determinaciones cinéticas de las demás reacciones estudiadas en este trabajo de tesis, lo más importante a destacar, es la experiencia adquirida con la puesta a punto y manipulación del sistema experimental.

6.5 Conclusiones generales:

- 1- Se llevo a cabo el montaje final del sistema experimental y la puesta a punto de la técnica “PLP-LIF”.

- 2- Para validar el sistema experimental, se determinaron los k_{OH} de las reacciones de *n*-pentano y *n*-heptano con el radical $\cdot OH$, con el fin de comparar con los valores informados en bibliografía.
- 3- Se determinó el k_{OH} de la reacción $(E/Z)\text{-CFCl=CFCl} + \cdot OH$, con el fin de reproducir el valor de k_{OH} , obtenido con el sistema relativo.
- 4- Como perspectiva de trabajo a futuro, se sugiere finalizar con el montaje del sistema de control de temperatura de la celda, con el fin de poder estudiar la cinética de reacciones a distintas temperaturas.

6.6 Bibliografía.

- Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J. y Troe, J. (2004). *Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Volume I - Gas Phase Reactions of Ox, HOx, NOx and SOx Species*. Atmos. Chem. and Phys., 4, 1461.
- Albaladejo, J. Ballesteros B. Jiménez, E.; Martín, P. Martínez E. (2002). *A PLP-LIF kinetic study of the atmospheric reactivity of a series of C4-C7 saturated and unsaturated aliphatic aldehydes with OH*. Atmos Envir., 36, 3231.
- Atkinson R.; Arley, J. (2003). *Atmospheric degradation of volatile organic compounds*. Chem. Rev. 103, 4605.
- Barrera J. A., Dalmaso P. R., Aranguren Abrate J. P., Taccone R. A. and Lane S. I. (2015). *Kinetic study of the OH and Cl-initiated oxidation, lifetimes and atmospheric acceptability indices of three halogenated ethene*. RSC Advance. 5, 73501.
- Sander, S. P.; ; Abbatt, J.; Barker, J. R.; Burkholder, J. B.; Friedl, R. R.; Golden, D. M.; Huie, R. E.; Kolb, C. E.; Kurylo, M. J.; Moortgat, G. K.; Orkin V. L. y Wine, P. H. (2011). *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, evaluation Number 17*. Ed. Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology; Pasadena, CA.

Anexos

Anexo I: Cálculo de la concentración de los reactivos en el reactor

Para llevar a cabo el estudio de productos de reacción, es indispensable calcular la concentración de los reactivos que se introducen en el reactor. Dicho cálculo se basa en suponer un comportamiento ideal de los gases con los cuales se trabaja; de este modo se cumple que:

$$n = P V / R T \quad (\text{E.A.1.1})$$

donde n es el número de moles del gas, P es la presión (en atmósferas), V es el volumen (en litros), R es la constante de los gases ideales ($0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) y T es la temperatura (en Kelvin).

El número de moles de cada gas, que se introduce en el reactor, y que proviene de un balón calibrado, en la línea de vacío, puede calcularse de acuerdo a la siguiente expresión:

$$n_{\text{mezcla}} = (P_{\text{mezcla}} V_{\text{balón}}) / (R T) \quad (\text{E.A.1.2})$$

donde P_{mezcla} es la presión del gas en el balón mezcla y $V_{\text{balón}}$ es el volumen del balón calibrado previamente.

Por lo tanto, el número de moléculas de gas, en el volumen del balón mezcla, será:

$$N_{\text{mezcla}} = N_{\text{AV}} (P_{\text{mezcla}} V_{\text{balón}}) / (R T) \quad (\text{E.A.1.3})$$

donde N_{AV} es el número de Avogadro. Así, la concentración de cada gas en el reactor será:

$$[C] (\text{moléculas cm}^{-3}) = N_{\text{AV}} (P_{\text{mezcla}} V_{\text{balón}}) / ((V_{\text{reactor}}) R T \times 10^{-3}) \quad (\text{E.A.1.4})$$

donde V_{reactor} es el volumen del reactor.

Anexo II: Síntesis de metil nitrito

El sistema experimental utilizado para la síntesis del CH₃ONO se muestra en la Figura 1.

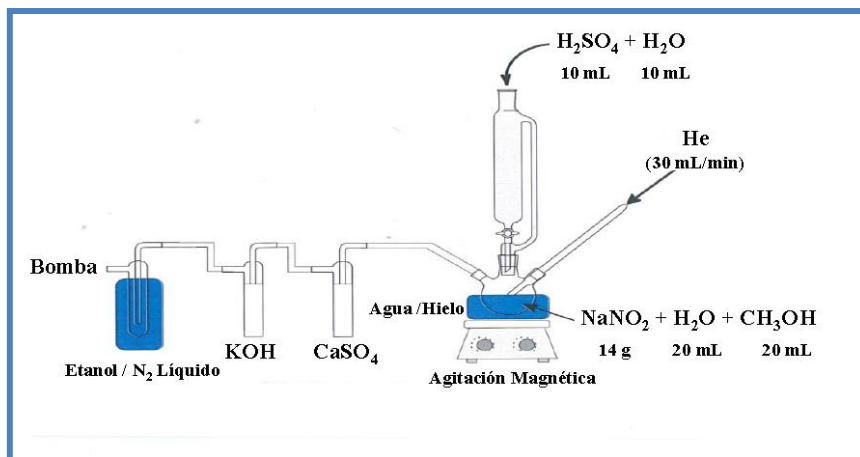
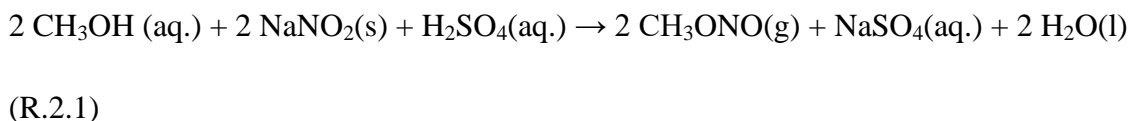


Figura 1: Esquema del montaje experimental empleado en la síntesis de CH₃ONO.

En un matraz de tres bocas se introduce una disolución formada por 14 g de nitrito sódico (NaNO₂), 20 mL de H₂O y 20 mL de metanol (CH₃OH). Sobre esta disolución se añade, desde un embudo de presión compensada, una disolución formada por 10 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) y 10 mL de H₂O. La naturaleza exotérmica de la reacción producida (R.2.1) hace necesario realizar la adición gota a gota y con el matraz sumergido en un baño con agua y hielo.



La función del flujo de He (30 mL/min) es arrastrar el CH₃ONO (g) del interior del matraz, aunque inevitablemente, también se arrastra algo de H₂O (g), CH₃OH (g) y H₂SO₄ (g). Para eliminar las especies no deseadas, la mezcla de gases resultante se hace pasar por dos trampas consecutivas. En la primera se retiene H₂O (g) con sulfato de calcio anhidro (CaSO₄ (s)), y en la segunda se eliminan CH₃OH (g) y H₂SO₄ (g) con hidróxido potásico (KOH (s)). Finalmente, el CH₃ONO generado se recoge en una trampa

Anexos

sumergida en una mezcla criogénica etanol/N₂ líquido a -78 °C. La formación de CH₃ONO se aprecia por la aparición de un líquido o sólido (dependiendo de la temperatura de la mezcla criogénica) amarillo-verdoso. Una vez sintetizado, se guarda la trampa en un congelador y se protege de la luz ambiental hasta su utilización.

Anexo III: Tipos de fibras comercializadas por Supelco

<i>Fase estacionaria / espesor</i>	<i>Polaridad</i>	<i>Extracción</i>
Polidimetilsiloxano (PDMS)		
100 µm, fase no enlazada	no polar	absorción
30 µm, fase no enlazada	no polar	absorción
7 µm, fase enlazada	no polar	absorción
Polidimetilsiloxano / divinilbenceno (PDMS / DVB)		
65 µm, fase parcialmente entrecruzada	bipolar	adsorción
60 µm, fase parcialmente entrecruzada	bipolar	adsorción
65 µm, fase muy entrecruzada (<i>stableflex</i>)	bipolar	adsorción
Poliacrilato (PA)		
85 µm, fase parcialmente entrecruzada	polar	absorción
Carboxen/Polidimetilsiloxano (CAR/PDMS)		
75 µm, fase parcialmente entrecruzada	bipolar	adsorción
85 µm, fase muy entrecruzada (<i>stableflex</i>)	bipolar	adsorción
Carbomax/Divinilbenzene (CW/DVB)		
65 µm, fase parcialmente entrecruzada	polar	adsorción
70 µm, fase muy entrecruzada (<i>stableflex</i>)	polar	adsorción
Carbomax/Templated Resin (CW/TPR)		
50 µm, fase parcialmente entrecruzada	polar	adsorción

Anexo IV: Cálculo de los coeficientes de velocidad empleando el método SAR

Retomando brevemente lo descrito en el Capítulo 3, apartado 3.1.4.1, el método SAR se utiliza para “estimar” los coeficientes de velocidad (k_{SAR}), de reacciones de abstracción de átomo de hidrógeno de COVs por el radical ·OH. El cálculo de los coeficientes de velocidad de abstracción de átomo de hidrógeno de los enlaces C-H y O-H, se basa en la estimación de los coeficientes de velocidad de los grupos (CH₃-), (-CH₂-), (>CH-) y (-OH), asumiendo que los

Anexos

coeficientes de velocidad dependen de la identidad de los sustituyentes enlazados a los grupos. A temperatura ambiente, los coeficientes de velocidad de los grupos, son calculados a partir de las siguientes expresiones:

$$k(\text{CH}_3\text{-X}) = k_{\text{prim}} \cdot F(\text{X}) \quad (\text{E.A.3.1})$$

$$k(\text{Y-CH}_2\text{-X}) = k_{\text{sec}} \cdot F(\text{X}) \cdot F(\text{Y}) \quad (\text{E.A.3.2})$$

$$k(\text{Y;Z >CH-X}) = k_{\text{ter}} \cdot F(\text{X}) \cdot F(\text{Y}) \cdot F(\text{Z}) \quad (\text{E.A.3.3})$$

$$k(\text{OH-X}) \text{ (X= grupo alquilo)} = k_{\text{abs}} \cdot F(\text{X}) \quad (\text{E.A.3.4})$$

donde, k_{prim} , k_{sec} , k_{ter} y k_{abs} (-OH), son los coeficientes de velocidad de los grupos (CH₃-), (-CH₂-), (>CH-), (-OH), para X=Y=Z= -CH₃, con un factor F(-CH₃)= 1, por definición. Los coeficientes de velocidad a 298 K, en cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, son: $k_{\text{prim}} = 0,136 \times 10^{-12}$, $k_{\text{sec}} = 0,934 \times 10^{-12}$, $k_{\text{ter}} = 1,94 \times 10^{-12}$, $k_{\text{abs}} \text{ (-OH)} = 0,14 \times 10^{-12}$ y los factores, utilizados en este trabajo de tesis, son: F(-CH₂-)= F(>CH-)= F(>C<)= 1,23, F(-OH)= 3,5, F(>C=O)= 0,7 y F(-O-R) (R=alquilo)= 8,4.

Dicho esto, y a modo de ejemplo, a continuación se detalla el procedimiento de cálculo para la obtención del k_{SAR} , de la reacción 1-metoxi-2-propanol (1M2P), con el radical ·OH:



De la estructura química del “1M2P”, se puede distinguir los siguientes grupos: CH₃O-, -CH₂-, >CH-, CH₃-, y -OH. Por lo tanto, a partir de las expresiones (E.3.8)-(E.3.11), junto con los valores de los coeficientes de velocidad de cada grupo y los factores indicados anteriormente, podemos determinar el coeficiente de velocidad (k_{SAR}), de la siguiente manera:

$$k(\text{CH}_3\text{-O}) = k_{\text{prim}} \cdot F(\text{-O-}) = 0,136 \times 10^{-12} \cdot 8,4 = 1,14 \times 10^{-12}$$

$$k(\text{Y-CH}_2\text{-X}) = k_{\text{sec}} \cdot F(\text{-O-}) \cdot F(>\text{CH-}) = 0,934 \times 10^{-12} \cdot 8,4 \cdot 1,23 = 9,65 \times 10^{-12}$$

$$k(\text{Y;Z >CH-X}) = k_{\text{ter}} \cdot F(\text{-CH}_2\text{-}) \cdot F(\text{CH}_3\text{-}) \cdot F(\text{-OH}) = 1,94 \times 10^{-12} \cdot 1,23 \cdot 3,5 = 8,35 \times 10^{-12}$$

$$k(\text{CH}_3\text{-X}) = k_{\text{prim}} \cdot F(>\text{CH-}) = 0,136 \times 10^{-12} \cdot 1,23 = 1,67 \times 10^{-13}$$

$$k(\text{OH-X}) = k_{\text{abs}} \cdot F(\text{-OH}) = 0,14 \times 10^{-12} \cdot 1,23 = 1,72 \times 10^{-13}$$

$$k_{\text{SAR}} = 1,9 \times 10^{-11} \text{ (cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$$

Además de la estimación del coeficiente de velocidad de cada grupo, se puede estimar la fracción de abstracción de átomos de H, de los grupos CH_3O -, $-\text{CH}_2$ -, $>\text{CH}$ -, CH_3 -, y $-\text{OH}$, simplemente, analizando la contribución de cada grupo al coeficiente de velocidad (k_{SAR}). En base a esto, las fracciones correspondientes a cada grupo son: CH_3O - (6%), $-\text{CH}_2$ - (52 %), $>\text{CH}$ - (41%), CH_3 - ($\approx 1\%$), y $-\text{OH}$ ($\approx 1\%$).

Anexo V: Curva de saturación de la fibra CAR/PDMS

A continuación se muestra, Figura 2, la curva de saturación de la cantidad de derivatizante absorbido, para la identificación y cuantificación del acetaldehído y formaldehído (productos de reacción entre el radical $\cdot\text{OH}$ y el 1-metoxi-2-propanol y la metoxiacetona). Esta curva se realizó para cada experimento en el que se cuantificó tanto el acetaldehído como el formaldehído, mostrando la misma tendencia en cada experimento.

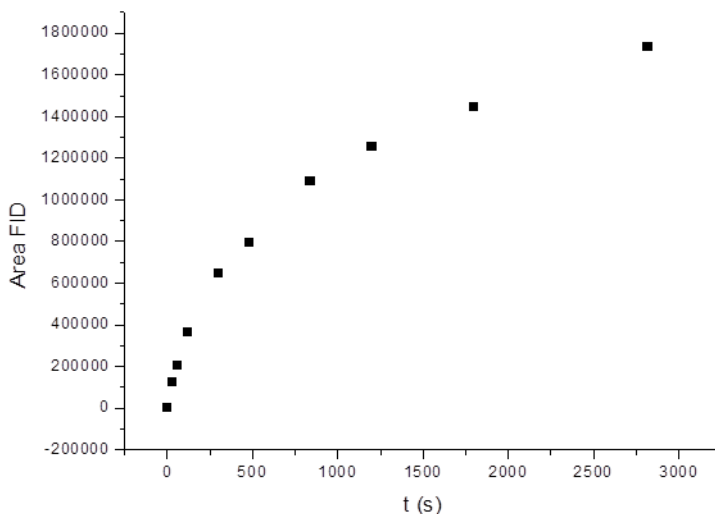


Figura 2: Curva experimental de la cantidad de derivatizante absorbido en función del tiempo de exposición de la fibra.

Anexo VI: Propiedades moleculares para los puntos estacionarios

Para cada uno de los puntos estacionarios encontrados en el estudio teórico, a continuación se muestran las coordenadas cartesianas, sus frecuencias vibracionales y energías electrónicas, para cada uno de ellos. Se muestra esta información para la coordenada de reacción del conformero más estable (“1-b”) con la base cc-aug-pVDZ. Los números de los átomos, que se respeta en las coordenadas de cada uno de los puntos estacionarios, se muestran en la Figura 1:

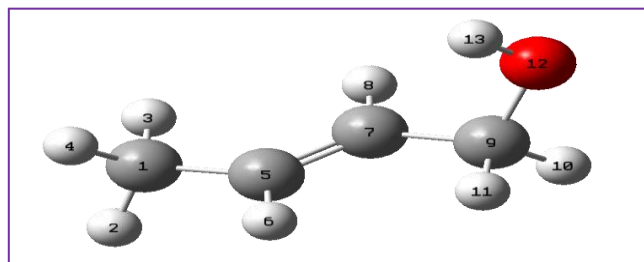


Figura 1: Conformero más estable, conformero uno, del nPVE, a nivel BHandHLYP/cc-aug-pVDZ.

Anexos

Confórmero "1-b"

Input orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	1	0	0.000000	0.000000	1.095820
3	1	0	1.038298	0.000000	-0.340604
4	1	0	-0.464557	-0.941660	-0.313336
5	6	0	-0.753104	1.173149	-0.534861
6	1	0	-1.802602	1.242612	-0.247011
7	6	0	-0.247972	2.123454	-1.312065
8	1	0	0.795676	2.074744	-1.621390
9	6	0	-1.022043	3.291723	-1.831392
10	1	0	-0.586095	4.226829	-1.466618
11	1	0	-2.056255	3.249378	-1.460747
12	8	0	-0.975567	3.385531	-3.236492
13	1	0	-1.295266	2.557064	-3.592041

1	106.82	1.5473
2	185.60	0.2172
3	222.23	3.2595
4	279.53	11.3162
5	376.73	104.7143
6	464.49	17.7508
7	515.22	4.9095
8	819.62	1.1654
9	941.14	4.8737
10	1002.60	27.0634
11	1046.86	39.4934
12	1097.02	58.5465
13	1103.35	2.6538
14	1154.11	56.5859
15	1185.39	6.2171
16	1250.88	6.3019
17	1338.35	1.3320
18	1362.93	1.0868
19	1413.11	4.3991
20	1451.79	1.4614
21	1470.22	80.1091
22	1504.57	7.4237
23	1515.78	15.3944
24	1535.77	1.0301
25	1827.79	8.8398
26	3084.34	57.0403
27	3110.82	29.0697
28	3159.84	35.1607
29	3168.84	19.5021
30	3201.90	3.8188
31	3221.04	21.9131
32	3231.33	29.4096
33	3949.43	28.0615

Confórmero "1-b"

Arriba: Coordenadas cartesianas para el confórmero uno.

Derecha: frecuencias vibracionales (cm^{-1}) del confórmero. Energía electrónica: -232,186964 hartrees

Anexos

π -PC para el confórmero “1-b”

Center Number	Atomic Number	X	Forces (Hartrees/Bohr) Y
1	6	0.000003822	-0.000009897
2	1	-0.000000644	-0.000007970
3	1	0.000001987	-0.000002374
4	1	-0.000000615	0.000000952
5	6	0.000128827	0.000063582
6	1	0.000005212	-0.000003991
7	6	-0.000137750	-0.000036718
8	1	-0.000021500	0.000005712
9	6	0.000012275	-0.000005691
10	1	-0.000002048	0.000010020
11	1	0.000004698	0.000005197
12	8	-0.000037867	-0.000000146
13	1	0.000018895	-0.000000908
14	8	-0.000022842	0.000024804
15	1	0.000047550	-0.000042573

π -PC para el confórmero “1-b”

Arriba: Coordenadas cartesianas para el confórmero uno.

Derecha: frecuencias vibracionales (cm^{-1}) del complejo π .

Energía electrónica: -307,891297 hartrees

1	79.07	1.9500
2	90.88	1.9679
3	138.91	1.0902
4	178.51	3.7348
5	206.43	6.5460
6	224.24	4.7323
7	287.40	7.5169
8	294.12	50.4534
9	449.17	67.2567
10	476.01	118.9315
11	513.43	7.7767
12	583.73	127.9539
13	815.81	1.7239
14	948.18	3.6518
15	1006.83	21.8510
16	1058.04	42.9588
17	1100.55	21.3340
18	1104.30	12.5380
19	1160.82	78.2288
20	1186.39	2.4219
21	1267.39	5.8812
22	1338.87	1.1017
23	1362.89	1.3695
24	1434.17	2.8780
25	1453.91	2.3347
26	1496.36	80.5600
27	1505.07	8.2366
28	1516.93	18.2796
29	1530.81	0.8506
30	1812.76	9.1014
31	3075.58	56.8533
32	3112.98	25.5589
33	3151.84	31.3922
34	3172.06	15.5818
35	3201.18	2.0293
36	3217.07	20.6030
37	3228.95	23.2873
38	3720.30	134.1446
39	3878.66	205.8449

Anexos

ET(2)^{arriba} para el confórmero "1-b"

Center Number	Atomic Number	Forces (Hartrees/Bohr)		
		X	Y	Z
1	6	0.000008334	-0.000000233	-0.000009712
2	1	-0.000002512	-0.000003051	-0.000000012
3	1	-0.000029271	0.000015393	0.000014582
4	1	0.000000440	-0.000000133	-0.000003178
5	6	0.000011470	0.000007958	-0.000042437
6	1	-0.000011198	-0.000010255	-0.000000445
7	6	0.000020681	-0.000006320	0.000008166
8	1	-0.000003209	0.000003288	-0.000008068
9	6	0.000030890	-0.000005692	-0.000050666
10	1	-0.000014509	0.000004166	-0.000011735
11	1	0.000001872	-0.000014173	-0.000011809
12	8	0.000043085	0.000018126	0.000045130
13	1	-0.000049043	-0.000014732	0.000037689
14	8	-0.000026844	-0.000095406	-0.000001512
15	1	0.000019812	0.000010164	0.000034008

ET(2)^{arriba} para el confórmero "1-b"

Arriba: Coordenadas cartesianas para el confórmero uno.

Derecha: frecuencias vibracionales (cm⁻¹) del ET(2).

Energía electrónica: -307,887066 hartrees

1	-323.22	41.2749
2	114.36	1.8411
3	178.78	0.2906
4	206.29	3.8974
5	218.15	11.5909
6	263.84	2.5769
7	304.83	8.3325
8	330.05	100.9726
9	452.01	13.5460
10	533.49	4.9370
11	698.81	84.6472
12	761.08	82.8257
13	823.50	2.0920
14	917.08	12.1221
15	1006.24	20.6063
16	1021.66	25.6445
17	1073.38	13.0470
18	1110.09	48.9116
19	1142.49	43.9881
20	1188.92	7.8731
21	1268.25	4.3929
22	1332.28	9.7486
23	1353.02	6.3179
24	1418.79	3.3357
25	1444.46	4.5236
26	1505.27	11.9763
27	1512.19	48.9658
28	1517.25	45.4111
29	1542.45	5.7822
30	1678.64	80.2516
31	3083.66	64.7619
32	3120.19	18.6877
33	3168.24	35.0237
34	3190.07	9.5777
35	3216.30	8.4321
36	3237.16	16.5047
37	3267.01	12.9627
38	3832.37	68.6664
39	3857.52	39.5714

Anexos

ET(3)^{arriba} para el confórmero “1-b”

Center Number	Atomic Number	Forces (Hartrees/Bohr)		
		X	Y	Z
1	6	0.000002141	-0.000011565	0.000000778
2	1	0.000001233	0.000002041	0.000002758
3	1	0.000000341	-0.000006576	0.000002769
4	1	0.000002621	-0.000000849	0.000007320
5	6	-0.000003746	0.000005090	-0.000006082
6	1	-0.000002488	-0.000001662	0.000000188
7	6	0.000004468	-0.000007799	-0.000001750
8	1	0.000001093	0.000002631	0.000005922
9	6	-0.000001517	0.000005989	0.000001146
10	1	-0.000003447	0.000000832	-0.000003943
11	1	-0.000001410	0.000003613	-0.000001585
12	8	-0.000008501	-0.000000226	-0.000011529
13	1	0.000006716	0.000003188	0.000004065
14	8	-0.000004195	0.000009584	-0.000005173
15	1	0.000006689	-0.000004290	0.000005117

1	-224.01	33.2858
2	115.38	1.8958
3	132.46	5.2536
4	159.38	2.6104
5	246.92	6.0437
6	262.49	13.0962
7	279.00	21.5170
8	287.28	12.3084
9	465.28	2.3156
10	516.22	8.3430
11	668.33	153.7371
12	693.76	85.7707
13	793.15	0.4627
14	932.84	6.7876
15	999.97	31.5667
16	1035.90	68.3262
17	1079.04	0.3172
18	1106.36	29.8519
19	1174.83	67.4004
20	1195.92	5.0246
21	1268.23	6.4166
22	1322.80	1.6136
23	1337.53	9.9919
24	1419.64	6.5052
25	1451.54	2.8898
26	1500.45	8.3396
27	1507.71	32.1478
28	1515.03	112.6054
29	1535.86	1.2326
30	1706.50	85.7195
31	3059.89	64.6377
32	3110.79	22.6237
33	3136.97	29.5341
34	3167.02	12.8047
35	3210.43	2.2814
36	3226.02	25.7231
37	3264.96	11.4327
38	3851.10	90.1881
39	3859.78	40.0970

ET(3)^{arriba} para el confórmero “1-b”

Arriba: Coordenadas cartesianas para el confórmero uno.

Derecha: frecuencias vibracionales (cm⁻¹) del ET(3).

Energía electrónica: -307,888797 hartrees

Anexo VII: Valoración de H₂O₂

La concentración de la disolución de peróxido de hidrógeno (H₂O₂), contenida en el burbujeador, se puede conocer mediante una valoración redox con permanganato potásico (KMnO₄).

KMnO₄ es, quizás, el agente oxidante más utilizado en valoraciones, pues presenta las siguientes ventajas:

- Es *autoindicador*: Como normalmente los productos de reacción son incoloros, el punto final de la valoración se observa por el color violeta púrpura debido al exceso de permanganato.
- Es un reactivo de bajo costo.
- En medio ácido reacciona rápidamente con muchas sustancias reductoras.

En nuestro caso, KMnO₄ reacciona con H₂O₂ en medio ácido según la reacción de equilibrio (R.1.A.6):



En presencia de un oxidante fuerte (caso del ión permanganato), H₂O₂ se comporta como reductor según la semirreacción de oxidación:



reduciéndose KMnO₄ según la semirreacción de reducción:



Material necesario:

- Bureta de 50 mL, pipetas de 5 y 10 mL, 2 matraces aforados de 100 mL, matraz Erlenmeyer y vidrio de reloj.
- Disolución de KMnO₄ 0,1 M.

Anexos

- Disolución de H_2O_2 de concentración desconocida, contenida en el burbujeador.
- Ácido sulfúrico de concentración 3M.

Procedimiento experimental:

1. Se diluyen 3 mL de H_2SO_4 concentrado, comercial, en 100 mL de agua desionizada en un matraz aforado de 100 mL.
2. Por otro lado, se toma 1 mL de la disolución de H_2O_2 (de concentración C_1), se pesa, $g(\text{H}_2\text{O}_2)$ pesados, y se diluye con agua desionizada hasta completar un volumen de 100 mL (C_2) en el otro matraz aforado de 100 mL.
3. Se toman 10 mL de la disolución C_2 y se combinan con 10 mL de H_2SO_4 diluido en el matraz Erlenmeyer, obteniéndose la disolución ácida de peróxido de hidrógeno.
4. Se prepara una disolución 0,1 M de KMnO_4 .
5. Se procede a la valoración.

En el punto de equivalencia, la cantidad gastada de KMnO_4 será igual, estequiométricamente, a la cantidad existente de peróxido de hidrógeno en el matraz Erlenmeyer. Por cada 2 moles de KMnO_4 se consumen 5 moles de H_2O_2 , por lo que los moles de H_2O_2 existentes en el matraz Erlenmeyer guardan la siguiente relación con los moles gastados de KMnO_4 :

$$\text{Moles de } \text{H}_2\text{O}_2 = 5/2 \text{ moles consumidos de } \text{KMnO}_4 \quad (\text{E.A.1})$$

Esta cantidad de H_2O_2 es la que se encuentra en los 10 mL tomados de la disolución C_2 , existiendo 10 veces más en los 100 mL de la disolución C_2 contenida en el matraz aforado. A su vez, éstos son los mismos moles que se encuentran en el mililitro tomado de la disolución problema C_1 . Si expresamos los moles consumidos de KMnO_4 en función de su molaridad (0,1 M) y su volumen gastado, en L, en la valoración, $V(\text{KMnO}_4)$, obtenemos la ecuación:

$$\text{Moles de } \text{H}_2\text{O}_2 = 2,5 (\text{mol L}^{-1}) \times V(\text{KMnO}_4)(\text{L}) \quad (\text{E.A.2})$$

Anexos

Y teniendo en cuenta el peso molecular de H_2O_2 ($M = 34 \text{ g mol}^{-1}$) podemos expresar los gramos de H_2O_2 existentes en el volumen tomado de la disolución C_1 , que es la disolución contenida en el burbujeador:

$$\text{Gramos } H_2O_2 = 85 (\text{g L}^{-1}) \times V(\text{KMnO}_4) (\text{L}) \quad (\text{E.A.3})$$

Por lo que la fracción en peso, en tanto por ciento, de la disolución acuosa de H_2O_2 del burbujeador se puede calcular con la expresión:

$$\%H_2O_2 = \frac{85 (\text{g L}^{-1})V (\text{KMnO}_4(\text{L}))}{g (H_2O_2)_{\text{pesados}}} \times 100 \quad (\text{E.A.4})$$

Tras la valoración, se comprobó que el burbujeo de gas portador a través de la disolución de peróxido de hidrógeno comercial (inicialmente al 50% p/v) concentró dicha disolución hasta valores superiores al 70 % en peso.

Anexo VIII: Calibración de controladores de flujo

Aunque los controladores de flujo empleados en los experimentos vienen calibrados de fábrica para He, es necesario comprobar que el caudal de gas a través de la válvula del mismo corresponde al fijado porque realmente se hacen fluir mezclas muy diluidas de un reactivo en He.

Para determinar el flujo del gas (dV/dt) a través del correspondiente controlador de flujo, se sigue la variación de la presión con el tiempo, dP/dt , en una zona de la línea de vacío cuyo volumen se debe conocer exactamente. Esta zona está compuesta por un balón de referencia, cuyo volumen, V_1 , es previamente calibrado con H_2O ($V_1 = 4306 \text{ mL}$), y una zona de la línea de vacío, donde se sitúa el medidor de presión, y cuyo volumen es necesario calibrar a través de expansiones de gas desde el balón de referencia. El procedimiento para calibrar este volumen es el siguiente:

- A través de la línea de gases se introduce un determinada presión de He (P_1) en el balón de referencia.
- Se cierra el balón de referencia y se hace vacío en el resto del sistema.

Anexos

- Se abre el balón de referencia, expandiéndose el gas que contiene a todo el volumen con el que se va a trabajar (V_2), y se vuelve a medir la presión (P_2).

Suponiendo comportamiento ideal del He es posible conocer V_2 mediante:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (\text{E.A.1.1})$$

Una vez conocido V_2 , se fija un flujo en el controlador que se pretende calibrar y se hace fluir el gas durante un intervalo de tiempo desde un balón de 10 L hasta V_2 . Suponiendo un comportamiento ideal del gas, el aumento de presión en V_2 se relaciona con el flujo, F , medido en condiciones estándar de presión y de temperatura ($T = 273 \text{ K}$ y $P = 1 \text{ atm}$) mediante la ecuación:

$$F(L \text{ s}^{-1}) = \left(\frac{dV}{dt} \right)_{273 \text{ K}} = \frac{273(K)R(\text{atm L mol}^{-1}\text{K}^{-1})}{1 \text{ atm}} \left(\frac{dn(\text{mol})}{dt(\text{s})} \right) \quad (\text{E.A.1.2})$$

El número de moles introducidos en la zona de referencia suponen un incremento en la presión (ΔP) de dicha zona, lo cual se puede relacionar, nuevamente, a través de la ecuación de los gases ideales:

$$dn(\text{mol}) = \frac{V_2(\text{cm}^3)}{R(\text{atm L mol}^{-1}\text{K}^{-1})T(\text{K})} dP(\text{atm}) \quad (\text{E.A.1.3})$$

donde V_2 es el volumen calculado anteriormente con la ecuación (E.A.1.1). Sustituyendo en la expresión recién nombrada, queda:

$$F(\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}) = \frac{273(K)V_2(\text{cm}^3)}{1(\text{atm})T(K)} \left(\frac{dP(\text{atm})}{dt(\text{s})} \right) \quad (\text{E.A.1.4})$$

La temperatura a la que fluyen los gases es la ambiental (considerada 298 K), y la presión se ha medido en Torr, en lugar de en atmósferas. Además, se quiere obtener el flujo en unidades *sccm* (*standard cubic centimeter per minute*, es decir, cm^3 medidos en condiciones estándar de P y T por minuto) por lo que los segundos se deben convertir a

Anexos

minutos. Es, por todo esto, que se incluye el factor de conversión en la ecuación (E.A1.5):

$$F (\text{sccm}) = \frac{273(K) V_2(\text{cm}^{-3}) 60s}{760 (\text{Torr}) 298 (K) 1 \text{ min}} \left(\frac{\Delta P (\text{Torr})}{\Delta t (\text{min})} \right) \quad (\text{E.A.1.5})$$

De esta manera, se fija en el controlador un flujo determinado y se mide la variación de presión en un tiempo determinado. Entonces se aplica la ecuación (E.A1.5) y se obtiene el flujo real. Por tanto, se puede realizar una recta de calibrado entre los flujos fijados y reales, la cual se emplea en los experimentos de cinética. Estas calibraciones se han llevado a cabo para todos los controladores de flujo empleados. En la Figura A.1.2. se representa un ejemplo de recta de calibrado realizada para uno de los reactivos empleados diluido en He.

Figura 3:

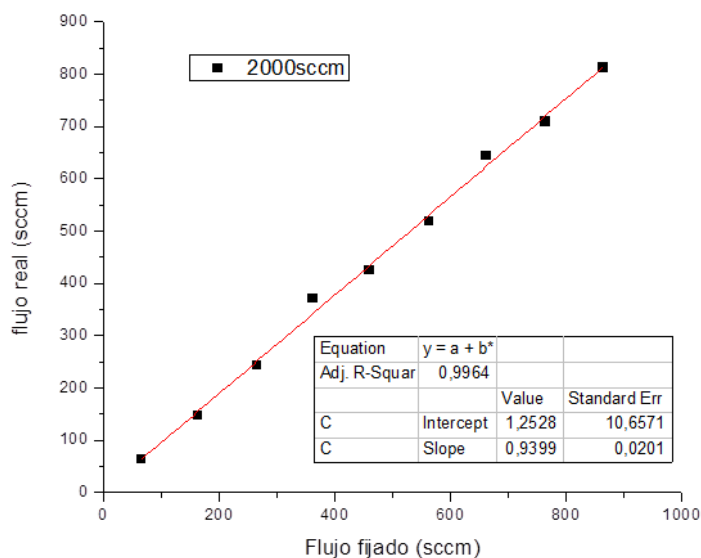
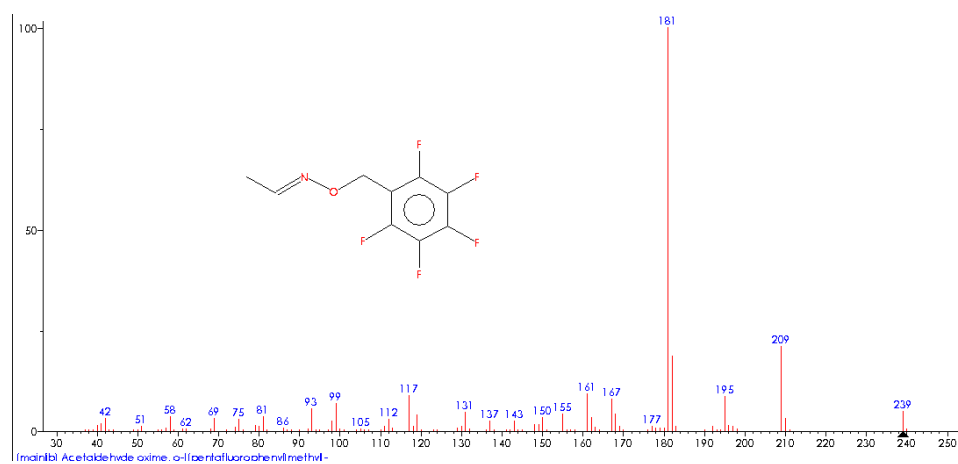
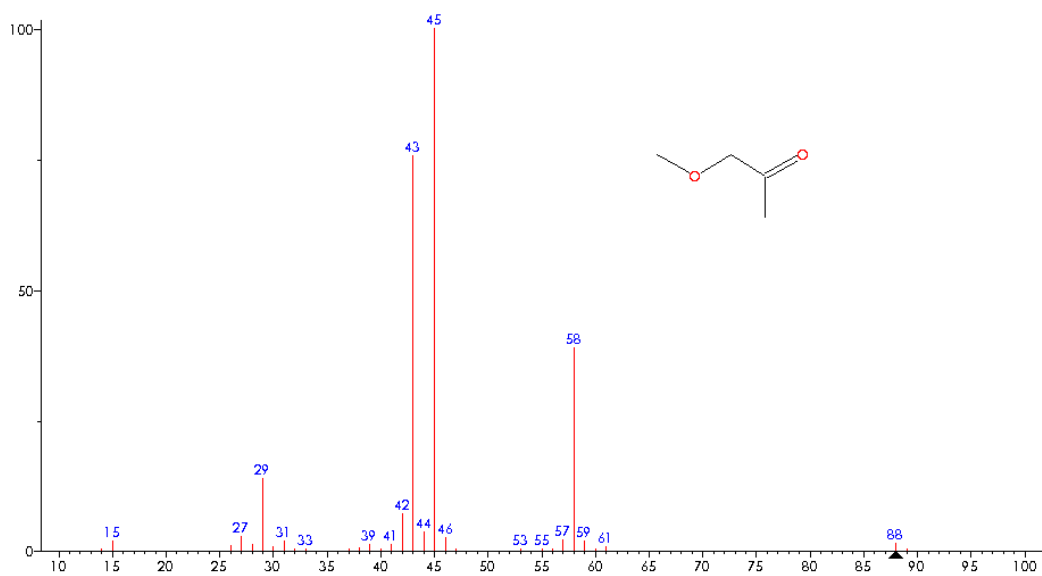


Figura 3: Curva de calibración para un controlador de 2000 sccm (Baratron, MKS 1285C)

Anexo IX: Espectros de masas

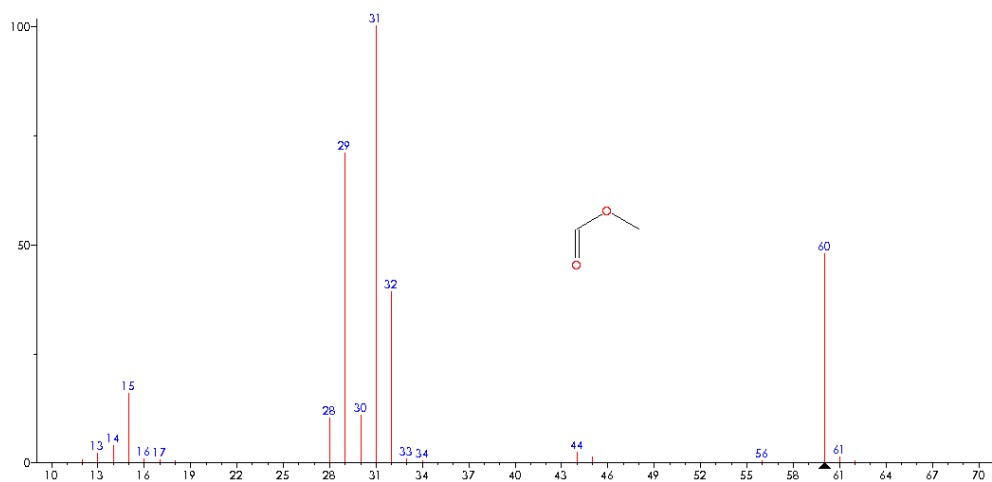


Espectro de masas: Oxima del acetaldehído.



Espectro de masas: MA

Anexos



Espectro de masas: formiato de metilo