

Universidad Nacional de Córdoba

Doctorado en Química



“Estudios cinéticos y mecanísticos de las reacciones de los principales foto-oxidantes troposféricos con Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs). Implicancias atmosféricas.”

Autor:

Juan Pablo ARANGUREN ABRATE

Directora:

Dra. Silvia I. LANE

El presente trabajo de Tesis Doctoral fue realizado en

INFIQC

Departamento de Físicoquímica

Facultad de Ciencias Químicas

Centro Láser de Ciencias Moleculares

UNC

JUJUCA DE CUENTAS MULTIPLES

altura R-7
gráfica..... A 351.51
inventario..... 13664
ción Autor
Provisión
ción
ción 18/06/20
ha de Ingreso.....

mu			
----	--	--	--

ABUNDANCE OF THE QUINQUA.

BIBLIOTECA DE CIENCIAS QUIMICAS

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



Dra. Silvia I. Lane



Dr. Juan E. Argüello



Dra. Mariana Fernández

Dr. Pablo M. Comerio



Dr. Carlos J. Cobos
(Evaluador Externo)

*Basta, además; tanta preparación teórica para lo que
hay que decir, que nunca es mucho. Dos cosas: ser
amables los unos con los otros; en el círculo íntimo,
divertirnos, gozar.*

L. W.

A mi Directora

A los miembros de la comisión evaluadora

A mis compañeros y amigos de trabajo

Al CONICET

A la Universidad Nacional de Córdoba y a la Facultad de Ciencias Químicas

A mi familia y amigos

*Porque lo que pensé y escribí no lo pensé ni escribí solo. Para los que me acompañaron, la única
palabra mágica: gracias.*

Índice general

I. Introducción a la química atmosférica.....	1
1.1 Composición de la atmósfera.....	3
1.2 Estructura de la atmósfera.....	6
1.3 Contaminación ambiental.....	10
1.3.1 Breve historia de la contaminación ambiental.....	15
1.3.1.1 Efecto invernadero.....	17
1.3.1.2 Contaminación fotoquímica de la troposfera.....	19
1.3.1.3 Lluvia ácida.....	22
1.3.1.4 Destrucción de la capa de ozono.....	22
1.4 Proceso de remoción de contaminantes atmosféricos.....	24
1.4.1 Reacciones químicas homogéneas.....	25
1.4.2 Reacciones químicas heterogéneas.....	28
1.4.3 Degradación fotoquímica.....	28
1.4.4 Eliminación física.....	28
1.4.5 Transporte a la estratosfera.....	29
1.5 Reactividad de COVs en la troposfera.....	29
1.5.1 Reactividad de los COVs saturados.....	30
1.5.2 Reactividad de los COVs insaturados.....	32
1.6 Objetivos.....	32
1.7 Bibliografía.....	34
2. Sistemas experimentales.....	40
2.1 Determinación de coeficientes de velocidad.....	42
2.1.1 Determinaciones relativas.....	44
2.1.1.1 Sistema experimental.....	45
2.1.1.1.a Sistema de manipulación de gases.....	46
2.1.1.1.b Reactor.....	46
2.1.1.1.c Sistema de generación del oxidante troposférico.....	49
2.1.1.1.d Sistema de detección.....	51
2.1.2 Determinaciones absolutas.....	52
2.1.2.1 Sistema experimental.....	53
2.1.2.1.a Celda de reacción.....	54
2.1.2.1.a.a Introducción de los reactivos al reactor.....	55
2.1.2.1.a.b Cálculo de las concentraciones dentro del reactor.....	57
2.1.2.1.a.c Velocidad lineal de flujo dentro del reactor.....	60
2.1.2.1.b Sistema de iniciación.....	61

2.1.2.1.c Sistema de excitación.....	62
2.1.2.1.d Sistema de detección.....	63
2.1.2.1.e Sincronización temporal y adquisición de datos	64
2.2 Identificación y cuantificación de productos.....	67
2.2.1 Cámara de simulación atmosféricas.....	68
2.2.1.1 Sistema experimental.....	69
2.2.1.1.a Cámara de simulación de condiciones atmosféricas.....	69
2.2.1.1.b Introducción de los reactivos al reactor.....	71
2.2.1.1.c Sistema de iniciación de la reacción.....	72
2.2.1.1.d Sistema de muestreo.....	73
2.2.1.1.e Sistema de detección.....	79
2.3 Estudios fotoquímicos.....	79
2.3.1 Sistema experimental.....	80
2.3.1.a Sistema de manejos de gases.....	81
2.3.1.b Sistema de radiación: lámpara de deuterio.....	81
2.3.1.c Celda de absorción.....	84
2.3.1.d Sistema de detección: Espectrógrafo + CCD.....	84
2.4 Bibliografía.....	86
3. Reacciones de éteres vinílicos con el radical $\cdot\text{OH}$.....	90
3.1 Antecedentes.....	91
3.2 Determinaciones de los coeficientes de velocidad.....	94
3.2.1 Análisis cinético.....	94
3.2.2 Consideraciones experimentales	96
3.2.2.1 Experimentos previos a cada determinación.....	96
3.2.2.2 Elección del compuesto de referencia.....	97
3.2.2.3 Limpieza del reactor.....	97
3.2.2.4 Cargado de reactivos.....	98
3.2.2.5 Parámetros experimentales.....	98
3.2.2.6 Propagación de errores de los coeficientes de velocidad.....	99
3.2.3 Resultados.....	100
3.2.4 Conclusión.....	103
3.3 Identificación y cuantificación de productos de reacción.....	109
3.3.1 Consideraciones experimentales.....	109
3.3.1.1 Calibración de los reactivos y productos de reacción.....	109
3.3.1.2 Cálculo de rendimiento.....	111
3.3.1.3 Consideraciones en las técnicas de muestreo.....	113
3.3.1.4 Parámetros experimentales.....	117
3.3.2 Resultados.....	117
3.3.3 Conclusión.....	119
3.4 Estudio teórico.....	122
3.4.1 Mecanismo de oxidación.....	123
3.4.2 Metodología.....	125

3.4.2.1 Métodos computacionales.....	125
3.4.2.2 Métodos teóricos.....	126
3.4.2.2.a Funcionales de densidad.....	127
3.4.2.2.b Teoría de estado de transición	130
3.4.2.2.c Teoría de estado de transición variacional.....	131
3.4.3 Resultados y conclusión.....	133
3.5 Bibliografía.....	143
4. Reacciones de 2CIEVE y éteres alílicos con ·OH, Cl· y NO₃. Implicancias atmosféricas.....	151
4.1 Reacciones con el radical ·OH.....	153
4.1.1 Coeficientes de velocidad a 298 K.....	153
4.1.1.1 Resultados.....	153
4.1.2 Dependencia con la temperatura de los coeficientes de velocidad.....	157
4.1.2.1 Análisis cinético.....	157
4.1.2.2 Resultados.....	160
4.1.3 Identificación y cuantificación de productos.....	167
4.1.3.1 Resultados.....	167
4.1.3.2 Determinación de coeficientes de velocidad de los productos formados en la oxidación de 2CIEVE con ·OH.....	169
4.1.4 Conclusión.....	173
4.2 Reacciones con los radicales NO ₃ y átomos de Cl·.....	175
4.2.1 Procedimiento experimental.....	177
4.2.2 Resultados y conclusión.....	181
4.3 Estudio fotoquímico.....	184
4.3.1 Metodología y análisis de datos.....	186
4.3.2 Resultados y conclusión.....	187
4.4 Implicancias atmosféricas.....	189
4.4.1 Tiempo de vida medio troposférico.....	189
4.4.2 Índice de potencial de calentamiento global.....	191
4.4.3 Conclusión.....	194
4.5 Bibliografía.....	195
Anexos.....	198

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, Antonine-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 a mediados del siglo XX la atención se centró a 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 de aire). Un hito particularmente importante para la química atmosférica fue el descubrimiento del ozono por Christian Friedrich Schoenbein 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 de nuevo, la química de la atmósfera se estudia cada vez 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 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. Composición de la Atmósfera

La palabra atmósfera 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), 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 formaran proteínas y se llevara a cabo el proceso de condensación de aminoácidos 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 y col., 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 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 y col., 2003).

Componentes gaseosos	Volumen en porcentaje	Tiempo de residencia atmosférico
<i>Permanentes:</i>		
Nitrógeno (N_2)	78,08	-1×10^6 años
Oxígeno (O_2)	20,95	-5×10^3 años
Argón (Ar)	0,93	...
Helio (He)	0,00052	-1×10^7 años
Neón (Ne)	0,0018	...
Criptón (Kr)	0,00011	...
Xenón (Xe)	0,0000087	...
<i>Variables:</i>		
Dióxido de carbono (CO_2)	0,03	15 años
Metano (CH_4)	0,00015	5 años
Hidrógeno (H_2)	0,00005	7 años
Monóxido de dinitrógeno (N_2O)	0,00002	8 años
Ozono (O_3)	0,000002	2 años
<i>Muy variables:</i>		
Agua (H_2O)	0-5	10 días
Monóxido de carbono (CO)	0,00001	0,5 años
Amoniaco (NH_3)	0,0000006	7 días
Dióxido de nitrógeno (NO_2)	0,0000001	6 días
Dióxido de azufre (SO_2)	0,00000002	3 días
Sulfuro de hidrógeno (H_2S)	0,00000002	2 días
Compuestos Orgánicos Volátiles	0,000002	Horas a años

1. 2. 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 y col., 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).

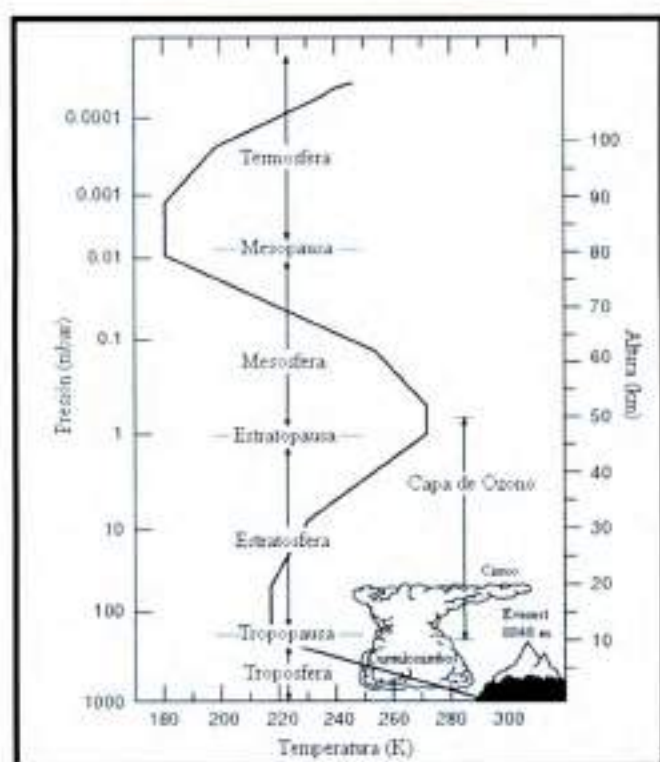


Figura 1.1: Representación de las capas de la atmósfera según el gradiente de temperatura (Brasseur y col., 1999)

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 en una longitud de onda (λ) mayor como calor en el espectro infrarrojo. 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 tropósfera puede ser dividida en dos regiones, la capa límite y la tropósfera propiamente dicha. La capa límite se extiende desde la superficie hasta unos 2 km aproximadamente (dependiendo 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 tropósfera donde son capaces de viajar a grandes distancias mediante la circulación atmosférica. La tropósfera 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 las masas de aire frío. Así, determinados gases y partículas pueden moverse desde la superficie hasta la parte más alta de la tropósfera en pocos días, dependiendo de las condiciones atmosféricas (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000; Orozco Barrenetxea y col., 2003; Reyes Coca, 2001; Salgado Muñoz, 2003).

El intercambio de materia entre tropósfera y estratósfera es relativamente lento en ambos sentidos, debido a la capa de inversión térmica que se produce entre ambas regiones y que recibe el nombre tropopausa. Este punto de inversión se encuentra aproximadamente a los 9 km de altura sobre los polos ($T = -60\text{ }^{\circ}\text{C}$) y a los 15 km sobre los trópicos ($T = -80\text{ }^{\circ}\text{C}$). También es lento el cambio completo de materia entre los hemisferios norte y sur, a causa del régimen de vientos existente, necesiándose del orden de un año para producirse un intercambio total (Orozco Barrenetxea y col., 2003).

La capa inmediatamente por encima 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 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 y col., 1999). Así, la química de esta región está dominada principalmente por las reacciones de ozono y la influencia que algunas especies tienen sobre la concentración del mismo. Los mecanismos de formación y destrucción de ozono (ver apartado 1.3.1.2) 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 $\lambda < 290$ nm, por lo que sólo la Radiación Actínica ($\lambda \geq 290$ nm) está disponible para provocar reacciones fotoquímicas en la troposfera. Esta radiación es la responsable de la fotólisis de muchas especies, originándose intermedios 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 y col., 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 °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 en 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 meteoróide (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 meteoróide ha sido totalmente consumida.

La TERMOSFERA o ionósfera es la capa atmosférica que se encuentra sobre la mesósfera, 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 y col., 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 °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, Figura 1.2.

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.



Aurora Boreal



Aurora Austral

Figura 1.2: Formación de distintas auroras polares en la termosfera debido a la absorción, de N_2 u O_2 , de energía solar de longitud de onda corta

La EÓSFERA 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 y col., 1999).

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 (OH). En muchas zonas, la concentración del radical OH está controlada por los niveles de este óxido (Logan y col., 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 y col., 1987; 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 y col., 1994).

En cuanto al dióxido de carbono (CO_2), 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 y col., 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 NO_2 (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 ($\text{NO}_x + \text{HNO}_3 + \text{PAN} + \text{HONO} + \text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 + \text{nitratos orgánicos}$, etc). La especie mayoritaria procedente de emisiones antropogénicas es NO , que se genera en los procesos de combustión cuando el N_2 y O_2 del aire reaccionan a alta temperatura. Pequeñas cantidades de NO_2 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 y col., 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 (H_2S), disulfuro de dimetilo (DMDS), disulfuro de carbono (CS_2) y dióxido de azufre (SO_2). 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 (H_2SO_4), provocando lluvias ácidas y formación de aerosoles y nieblas (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000; Brasseur y col., 1999)

Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)

El metano (CH_4) 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. La concentración de CH_4 en la atmósfera se ha incrementado en un 150 % desde 1750, 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 CH_4 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, en comparación de 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, y particularmente en los Compuestos Orgánicos Volátiles Oxigenados (COVOs).

Hay muchas evidencias de la presencia de COVOs en la atmósfera (Singh y col., 2001; Lewis y col., 2000) y las mediciones de campo indican que constituyen un importante componente traza de los que se encuentran en troposfera (Singh y col., 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 y col. 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 y col., 2005).

Un gran número de disolventes orgánicos, por ejemplo, compuestos orgánicos aromáticos y halocarbonos han mostrado no sólo tener efectos adversos para la salud sino también para experimentar reacciones químicas complejas que conducen a la formación de compuestos perjudiciales para el medio ambiente. En este contexto, actualmente está bien aceptado que el cambio de disolventes de este tipo es inevitable, tanto en términos de problemas de toxicidad o de reducción del nivel de formación de oxidantes en la troposfera. A partir de muchos estudios, se ha sugerido a los compuestos oxigenados como buenos sustitutos ya que, por ejemplo, presentan potenciales de formación de ozono menores que los solventes anteriores. Es así como la producción de solventes oxigenados, muchos de ellos muy volátiles, se ha incrementado considerablemente con respecto a otros solventes. Esto puede observarse en la Tabla 1.2, que muestra el consumo de disolventes durante 20 años en Europa occidental (Cavalli, 2000).

El crecimiento en el uso de estos compuestos orgánicos ha llevado a la necesidad de conocer su contribución a la capacidad oxidante de la atmósfera, ya que muchos de estos compuestos son relativamente volátiles y terminarán siendo emitidos a la misma (Atkinson y Arey, 2003; Mellouki y col. 2003; Kanakidou y col. 2005). Por lo tanto, un gran número de reacciones en fase gaseosa de compuestos oxigenados con distintos oxidantes troposféricos han sido investigadas y revisadas en las últimas décadas (entre otras: Colmenar y col., 2012; Blanco y col, 2015; Peirone y col. 2014; Cometto y col. 2008; Dalmasso y col., 2012; Zhou y col., 2006; Cavalli 2000; Grosjean y Grosjean, 1999; Hoffman y col., 1997; Cabañas y col., 2001; Aschmann y col., 2001).

Tabla 1.2: Desarrollo en el consumo de disolventes en Europa Occidental (como porcentaje del total)

Tipo de solvente	1980	1986	1990	1995	2000
Oxigenados	36,5	45	51	58	65
Alifáticos	28,5	22	20,5	19	15
Aromáticos	20,5	20	19	17	15,5
Cloro-hidro-carbonados	14,5	13	9,5	6	1,5
Total (10 ⁶ t)	5,1	4,75	4,7	4,15	3,3

Éteres insaturados

Dentro de la amplia familia de compuestos que son los COVOs, se encuentran los éteres insaturados: éteres vinílicos y alílicos. Los primeros son usados en diversas industrias como disolventes, aditivos para aceites de motores, para la fabricación de diferentes tipos de recubrimientos y como productos intermedios en las síntesis de fragancias y productos farmacéuticos (George y col., 2005). Particularmente el 2-cloroetil vinil éter es usado en la manufacturación de anestésicos y sedantes (The Merck Index, 2001). Por su parte, los éteres alílicos y sus derivados son usados en la síntesis de copolímeros, en recubrimientos y tintas (Kirk y col., 2007).

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 por 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 el efecto invernadero, la contaminación fotoquímica de la troposfera, la lluvia ácida o la destrucción de la capa de ozono. A continuación se describen brevemente cada uno de ellos.

1.3.1.1. Efecto invernadero

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 infrarrojo, IR (800-4000 nm). La máxima intensidad se alcanza a una longitud de onda de unos 475 nm, la cual corresponde al visible (Barrenetxea y col., 2003), como puede observarse en la Figura 1.3.

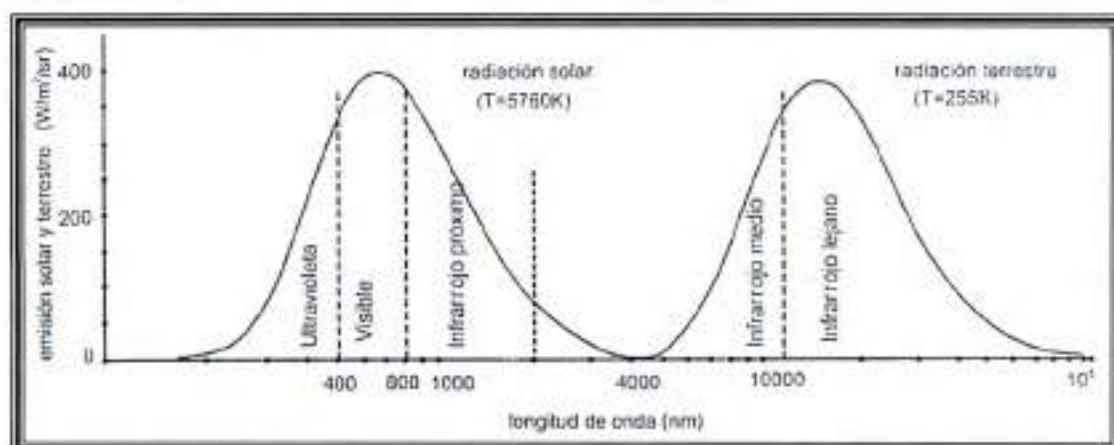


Figura 1.3: Relación intensidad de radiación/longitud de onda de la radiación solar y de la terrestre (Barrenetxea y col., 2003).

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 mínimo de absorción, ver Figura 1.4. 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 y col., 2003).

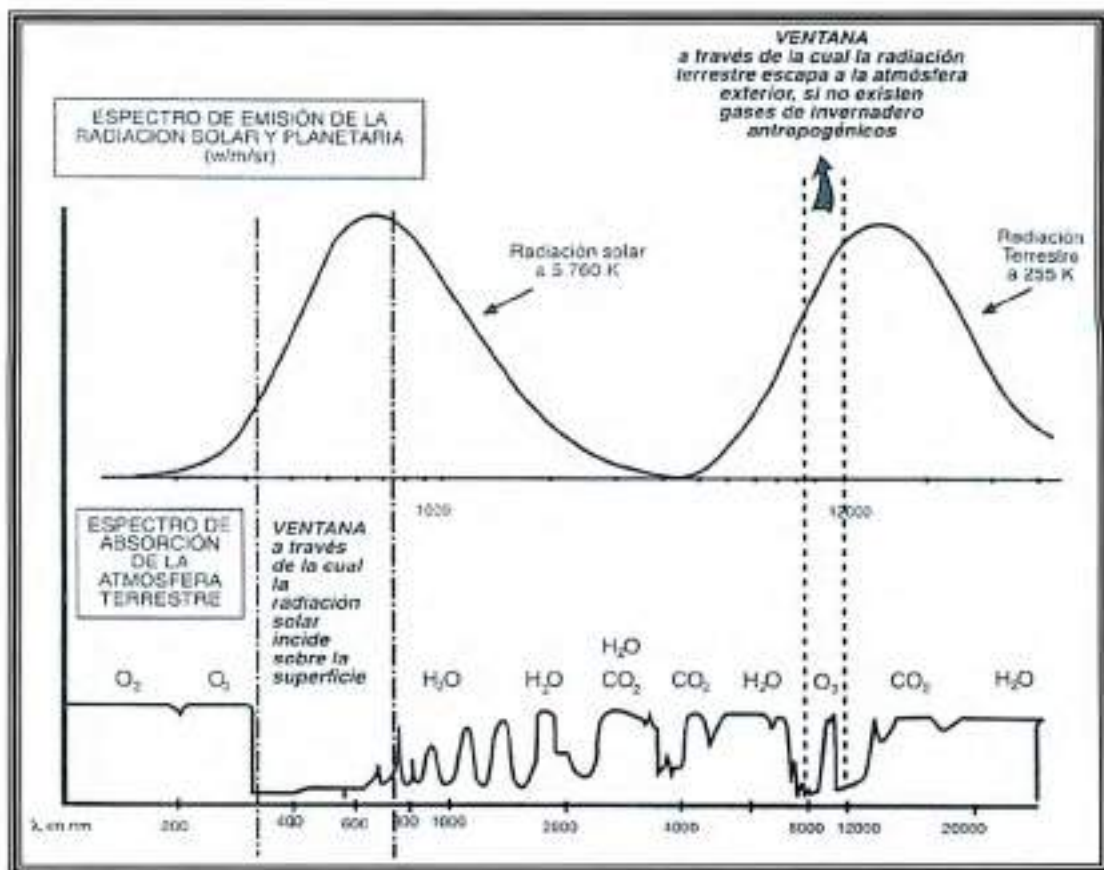


Figura 1.4: Espectro de emisión de la radiación solar y terrestre, y espectro de absorción de componentes oxigenados mayoritarios de la atmósfera terrestre. (Barrenetxea y col., 2003).

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. 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 tropósfera (Barrenetxea y col., 2003).

La Figura 1.3 muestra el espectro de radiación terrestre reemitida 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 y 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 (Figueroa y Dávila, 2004).

Los gases cuyas energías de transición vibro-rotacionales coinciden con las energías de radiación IR emitidas por la Tierra, se denominan gases de efecto invernadero (GEIs), (Figueroa y Dávila, 2004). En la Figura 1.4 podemos apreciar la ventana atmosférica en la zona del IR, la cual se presenta como una zona de radiación térmica, entre 8000 y 12500 nm (1250-800 cm^{-1}), que pasa por la atmósfera sin ser absorbida por el CO_2 y por el H_2O .

El incremento del efecto invernadero natural debido a causas antropogénicas (aumento de la concentración de GEIs en la troposfera) es tema de candente preocupación dada la relación del mismo con los problemas actuales asociados al llamado cambio climático (Orozco Barrenetxea y col., 2003).

1.3.1.2. Contaminación fotoquímica de la troposfera

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 nitrato de peroxiacetilo (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:

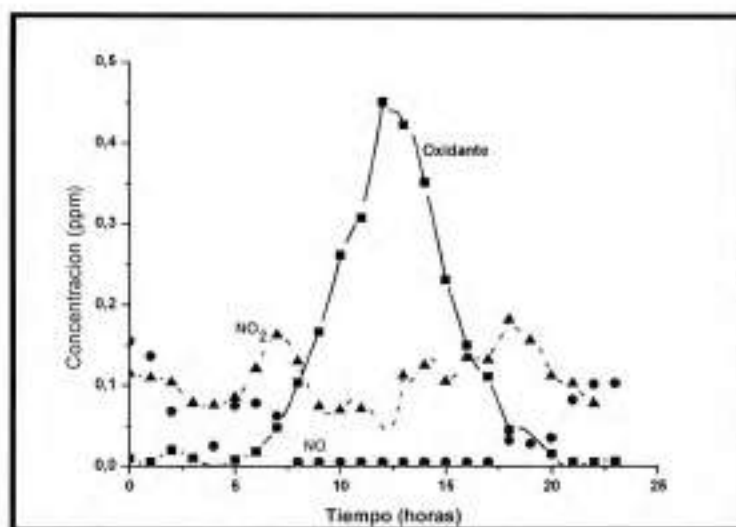
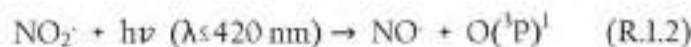


Figura 1.5: Ejemplo de la variación diurna de NO, NO₂ y oxidante total en un episodio de contaminación fotoquímica (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

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 NO₂ 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 O₃, 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 NO₂ y reacción de los átomos de oxígeno generados con O₂ (Blacet, 1952):

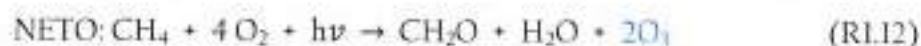
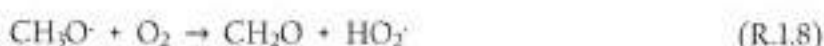
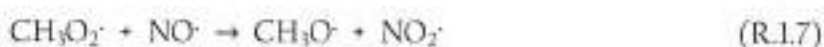


El NO[•] formado en la reacción (R1.2) reacciona rápidamente con O₃, formando de nuevo NO₂:



¹ O({}^1P) es el átomo de oxígeno en estado fundamental. A partir de este momento se va a denotar como O.

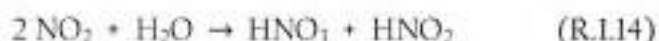
Debido a la reacción (R1.4), no pueden coexistir las especies O_3 y NO , por lo que se explica el pico de oxidante (O_3) observado en la Figura 1.5, mientras que la concentración de NO tiene su valor mínimo. Además, se conoce cuál es la implicancia de los COVs en este efecto: el NO se convierte a NO_2 durante el día en la secuencia de reacciones iniciadas por un ataque del radical $\cdot OH$ a los COVs y que incluye la formación de radicales HO_2 y RO_2 (ver apartado 1.5), que son los que realmente convierten el NO en NO_2 . Como ejemplo, a continuación se muestra el mecanismo de oxidación troposférica del metano (Brasseur y col., 1999; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000):



La gravedad de un episodio de contaminación fotoquímica viene determinada por la cantidad de ozono presente: 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. Asimismo, la presencia simultánea de peroxiacil y peroxibencil nitratos, que también se generan en estos episodios, provocan irritaciones en los ojos (Figueroa y Dávila, 2004). Los episodios de contaminación fotoquímica son de corta duración, entre 1 y 4 días. Son frecuentes en verano, con cielos azules y temperaturas altas, en ciudades con gran densidad de tráfico y situadas en zonas con relativamente poco movimiento de aire (Figueroa y Dávila, 2004).

1.3.1.3. Lluvia ácida.

La lluvia ácida consiste en una acidificación del agua de lluvia debido principalmente a la presencia de óxidos de nitrógeno (NOx) y azufre (SOx) en la atmósfera. Estos compuestos, en presencia de agua forman los ácidos nítrico (HNO₃) y sulfúrico (H₂SO₄) (R.113 y R.114) que provocan que el pH habitual del agua de lluvia, aproximadamente de 5.6, disminuya y alcance valores incluso inferiores a 4.

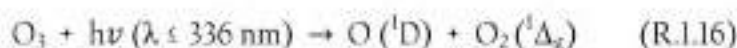
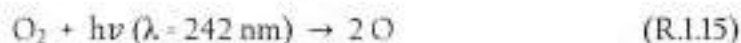


Los efectos de la lluvia ácida son bien conocidos. Entre ellos se destacan: la acidificación del agua y por ende daños en los ecosistemas, lixiviación de los nutrientes del suelo y el deterioro de construcciones y monumentos (Figueruelo y Dávila, 2004).

1.3.1.4. Destrucción de la capa de ozono.

La reducción del espesor de la capa de ozono es un fenómeno que tiene lugar en la estratosfera, donde se encuentra el 90 % del ozono atmosférico, y se debe a la presencia de determinadas especies emitidas a la atmósfera que reaccionan con O₃ de forma catalítica. Esto influye en gran medida sobre la radiación que llega a la superficie terrestre, ya que el ozono, como ya se dijo, actúa como filtro de la radiación ultravioleta solar.

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):



Si se suman las reacciones (R.1.17) y (R.1.18), se obtiene que el ozono se destruye en un proceso catalítico equivalente a la reacción (R.1.3). La especie X puede ser una especie atómica o molecular de familias como HOx (HOx = H, ·OH y HO₂·), NOx o ClOx (ClOx = Cl· y ClO). La eficacia de este ciclo depende del número de ciclos que transcurren antes de que ocurra la reacción de finalización donde la especie X es capturada. El número de ciclos es de 600, 6,9, 80, 0,3 y 1300 cuando X es O·, H, ·OH, NO· o algún átomo de halógeno (F·, Cl· o Br·) respectivamente. Por esta razón, son de especial interés el F·, Cl· y Br· formados en la estratosfera en la fotodisociación de moléculas cloradas y bromadas, respectivamente, a una longitud de onda en el intervalo de 185-210 nm. Por ejemplo, la introducción masiva en el mercado de los CFCs (compuestos CloroFluoroCarbonados) a mediados del siglo XX contribuyó de manera alarmante al aumento de las concentraciones de átomos de cloro en la estratosfera (Seinfeld y Pandis, 2006):



En consecuencia, los átomos de Cl generados en esta última reacción, entran a formar parte del ciclo catalítico de destrucción de la capa de ozono, reduciendo considerablemente el espesor de la misma. En la Figura 1.6 se muestra el descenso en los niveles de O₃ estratosféricos globales durante las últimas décadas. El nivel de ozono se presenta en la figura como concentración en columna, o concentración total atmosférica por unidad de área, expresadas en unidades Dobson (100 DU = 1 mm de espesor de O₃ a 1 atm y 273 K)

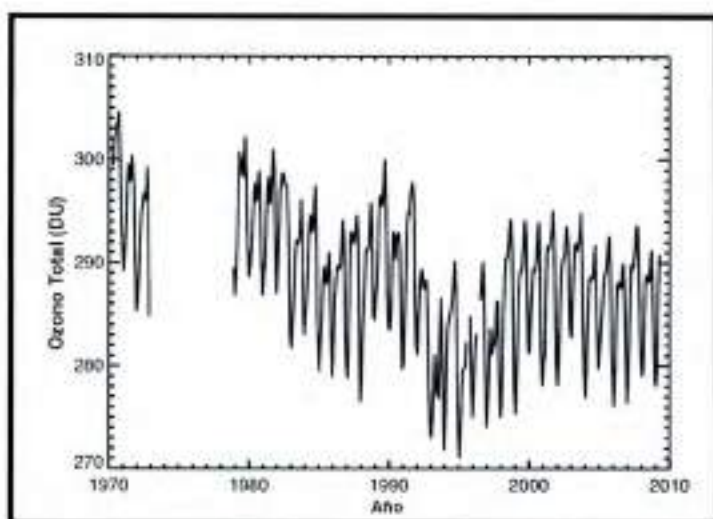


Figura 1.6: Medida casi-global realizada entre las latitudes 60°N y 60°S para la distribución total de ozono en el periodo entre 1970 y 2009. (Douglass y col., 2011)

1.4 Procesos de remoción de contaminantes atmosféricos

La atmósfera terrestre es un gigantesco reactor foto-químico, extremadamente complejo, en el que tienen lugar continuamente múltiples procesos físicos y químicos, y como consecuencia de estos procesos existe la vida en la Tierra tal y como la conocemos.

En nuestra atmósfera se producen una amplia variedad de radicales libres que ejercen una influencia sustancial en su composición final. En general, las especies radicalarias son producidas por la interacción de la radiación solar con moléculas fotolábiles para producir átomos y/o radicales altamente reactivos.

Como ya se dijo, nuestra atmósfera terrestre es el destino de una gran variedad de compuestos químicos emitidos por procesos naturales y, en los últimos tiempos, por las actividades desarrolladas por el hombre, los cuales son sometidos a procesos fisicoquímicos de limpieza. Debido a que la troposfera es la capa en contacto con la superficie terrestre y marina, desde donde se emiten la mayoría de los COVs, es importante conocer los procesos

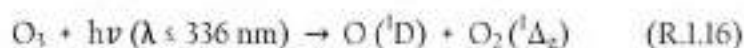
de eliminación que pueden sufrir en esta región de la atmósfera. A continuación se detallan las principales vías de remoción troposféricas.

1.4.1 Reacciones químicas homogéneas

La troposfera es un medio oxidante, es decir, que la tendencia de las distintas especies allí presentes es la de reaccionar oxidándose, generando otros compuestos intermedios y, como productos finales, dióxido de carbono y agua. Los contaminantes emitidos con tiempos de vida relativamente cortos se degradan en la troposfera y su capacidad oxidativa viene determinada por las reacciones de los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) y nitrato (NO_3), del ozono (O_3) y los átomos de cloro ($\text{Cl}\cdot$) (Atkinson y Arley, 2003; Finlayson-Pitts, 2003).

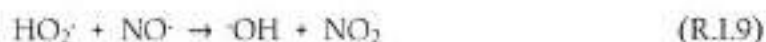
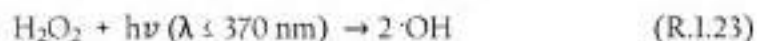
Radical Hidroxilo ($\cdot\text{OH}$)

El radical $\cdot\text{OH}$ se genera mayoritariamente de la fotólisis de ozono, en presencia de vapor de agua:



Sólo una parte de $\text{O} (^1\text{D})$ generado da lugar a $\cdot\text{OH}$ por reacción (R.1.20), el resto se desactiva por medio de la reacción (R.1.21), para volver a formar O_3 (R.1.11). Por otra parte, la reacción (R.1.20) pierde importancia al aumentar la altura debido a la disminución de la concentración de agua.

Otras fuentes de $\cdot\text{OH}$ en zonas urbanas son la fotólisis de ácido nitroso gaseoso, HONO , y peróxido de hidrógeno, H_2O_2 y por reacción del radical, $\text{HO}_2\cdot$ con óxido nítrico, NO :



Dado que la mayoría de las fuentes de $\cdot\text{OH}$ son fotolíticas, este radical sólo es el principal oxidante durante el día (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). La concentración troposférica promedio diurna de este radical es de aproximadamente 1×10^6 moléculas cm^{-3} (Prinn y col., 2001).

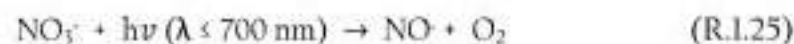
Radical Nitrato ($\text{NO}_3\cdot$)

Junto a la química atmosférica radicalaria iniciada durante el día, en la troposfera se producen procesos de oxidación durante la noche debidos fundamentalmente a las reacciones del radical nitrato (Wayne y col., 1991; Baeza Romero, 2003), que se forma por reacción de O_3 con $\text{NO}_2\cdot$ según la siguiente reacción (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000):



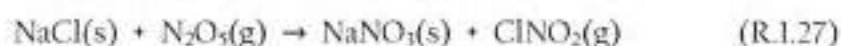
La concentración nocturna promedio de este radical es de 5×10^6 moléculas cm^{-3} (Atkinson, 2000; Shu y Atkinson, 1995).

Si bien el radical nitrato se genera también durante el día, sólo se acumula durante la noche. Esto se debe a que el $\text{NO}_3\cdot$ absorbe fuertemente en la región espectral del visible, por lo que es rápidamente fotolizado durante el día produciendo $\text{NO}_2\cdot$ o $\text{NO}\cdot$, dependiendo de la longitud de onda de incidencia (Albaladejo y Cabañas, 2004; Wayne, 2000):

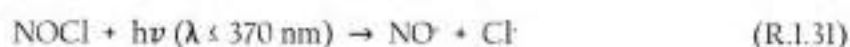
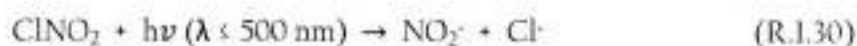


Átomo de cloro ($\text{Cl}\cdot$)

En áreas marinas, la principal fuente de $\text{Cl}\cdot$ en la atmósfera es la fotólisis de precursores de cloro generados durante la reacción heterogénea de aerosoles de sal marina con óxidos de nitrógeno (Seinfeld y Pandis, 1998; Finlayson-Pitts y col., 1989):



Durante el día, el cloruro de nitrilo (ClNO_2), cloruro de nitrosilo (NOCl) y cloro molecular (Cl_2) son rápidamente fotolizados para generar átomos de $\text{Cl}\cdot$:



La concentración troposférica de esta especie promediada sobre 24 hs es de 1×10^3 átomos cm^{-3} (Platt y Janssen, 1995).

Molécula de ozono (O_3)

El ozono es un oxidante atmosférico menos reactivo que $\cdot\text{OH}$ y $\text{NO}_3\cdot$. A pesar de esto, el ozono juega un papel fundamental en el control de la capacidad oxidativa de la atmósfera, ya que supone (Reacción R.1.16) la principal fuente de generación de radicales hidroxilo en la troposfera.

Como se describió previamente la principal fuente de ozono es el acoplamiento de las reacciones (R.1.2), (R.1.3) y (R.1.4). 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 7×10^{11} moléculas cm^{-3} (Logan, 1985).

1.4.2 Reacciones químicas heterogéneas

Aunque la atmósfera terrestre está constituida en su mayoría por gases, en ella también existen partículas sólidas y líquidas en suspensión formando nubes, nieblas, gotas de lluvia, partículas de hielo y aerosoles, que, en algunos casos, tienen una influencia significativa en la química de la misma. Las reacciones en la que participan estas partículas se engloban en la química heterogénea, en el sentido que existe una transferencia de moléculas desde la fase gaseosa a la fase condensada (Wayne, 2000). En nuestra atmósfera, las partículas más abundantes en suspensión son las de agua condensada y su forma más habitual es formando nubes. Las gotas de agua líquida están favorecidas, más que las de hielo, en la parte baja de la troposfera. Después de las nubes, los aerosoles más abundantes son los de ácido sulfúrico y los de sulfatos, mientras que los aerosoles orgánicos se sabe que se generan por procesos de oxidación de terpenos y otros COVs en zonas donde existe mucha vegetación y humedad.

1.4.3 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.

1.4.4 Eliminación física

La retirada física puede producirse por deposición húmeda o seca (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000):

La deposición seca comprende el proceso de transporte de contaminantes en fase gaseosa o en forma de pequeñas partículas desde la atmósfera hasta el nivel del suelo, y posteriormente absorción o adsorción en superficies (suelo, vegetación, lagos, océanos y ríos, entre otros), sin haber sido antes disueltos en las gotas de lluvia. La sufren compuestos

como SO_2 y SO_3 . Por otro lado, la deposición húmeda comprende los procesos de disolución de los contaminantes en nubes, niebla, aerosoles, lluvia y nieve, y posterior precipitación hasta la superficie terrestre. La suelen sufrir compuestos como HCl , HF , HNO_3 , es decir, ácidos solubles en H_2O y especies como NH_3 , SO_2 y NO_x después de haberse transformado formando parte de aerosoles (Wayne, 2000).

Los procesos de deposición húmeda y seca de los compuestos oxigenados están poco estudiados. Sin embargo, la deposición húmeda puede llegar a ser importante en los compuestos carbonílicos ya que éstos presentan una alta solubilidad en agua. La solubilidad de un gas en un líquido viene determinada por la denominada constante de Henry (k_H), a partir de la cual se puede estimar la concentración de COV que reside en la fase acuosa de una nube.

1.4.5 Transporte a la estratosfera

Los compuestos que pueden transportarse a la estratosfera son los que son estables en la troposfera, es decir, tienen tiempos de vidas largos y son pocos reactivos, ya que la capa de inversión térmica que separa las dos capas más bajas de la atmósfera dificulta el transporte de contaminantes hacia la estratosfera. Ejemplo de estos compuestos son los CFCs, NO_2 y CH_4 .

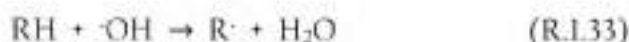
1.5 Reactividad de COVs en la troposfera

Las transformaciones fotoquímicas en fase gaseosa iniciadas por el radical $\cdot\text{OH}$ y NO_3 ; átomos de Cl 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).

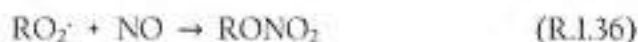
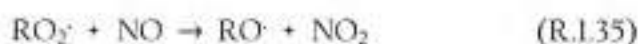
1.5.1 Reactividad de los COVs saturados

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 una radical alquilperoxilo, $\text{RO}_2\cdot$:



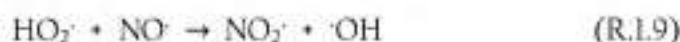
En presencia de NO_x el radical alquilperoxilo $\text{RO}_2\cdot$ oxida al óxido nítrico NO transformándolo en el radical alcoxilo $\text{RO}\cdot$ y conduciendo, como se mencionó anteriormente, a la formación de ozono troposférico, o bien puede enlazarse al NO dando lugar a la formación de alquilnitratos RONO_2 . Asimismo, el $\text{RO}_2\cdot$ puede proceder por otro canal que involucra al NO_2 , generando peroxialquilnitratos ROONO_2 :



El destino de los radicales $\text{RO}\cdot$ formados en la reacción (R.1.35) 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 $\text{HO}_2\cdot$, el cual oxida

al NO lo que conlleva la regeneración de radicales ·OH y la generación de ozono (R.1.2-4, R.1.16 y R.1.20-21):



Otro canal de reacción de los radicales RO· 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 RO· en un radical hidroxialquilo y transcurre generalmente a través de un estado de transición de estructura cíclica de seis átomos. En la Figura 1.7 se muestra, esquemáticamente, el mecanismo de oxidación de un compuesto orgánico RH con algún oxidante troposférico.

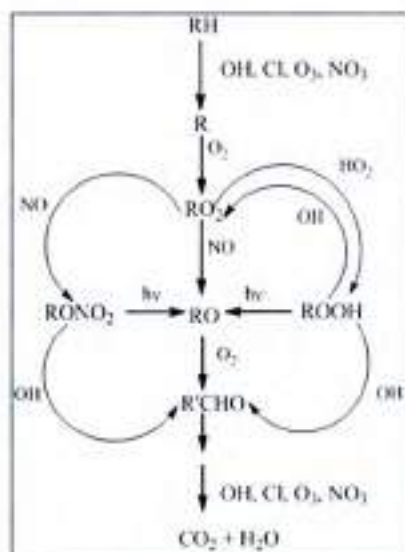
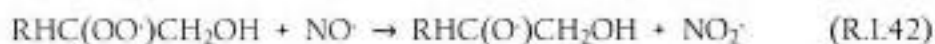
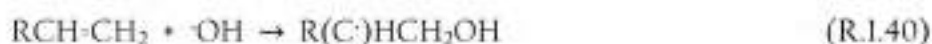


Figura 1.7: Mecanismo de degradación oxidativa del compuesto orgánico RH por su reacción con algún oxidante troposférico: ·OH, Cl, O₃ o NO₃.

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-hidroxiálquilo. Dado que este es un radical álquilo sustituido, seguirá similar secuencia de reacción que los radicales álquilo 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 es realizar el estudio, en fase gaseosa, de las reacciones de átomos, radicales y moléculas pequeñas de interés en la química atmosférica con compuestos orgánicos volátiles, en particular con éteres insaturados. 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 (coeficientes de velocidades, identificación y cuantificación de productos, etc) de éteres vinílicos con el radical $\cdot\text{OH}$, que permitan ampliar la base de datos que, en este caso, es particularmente escasa, para así, evaluar el efecto de los sustituyentes sobre las tendencias de reactividad.
- Realizar un estudio teórico sobre la reacción de éteres vinílicos y 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 cuáles no pueden ser estudiadas, en la actualidad, experimentalmente.
- Obtener las constantes de velocidad de las reacciones de éteres vinílicos halogenados y éteres alílicos, compuestos de los cuales no existe información en bibliografía, con diferentes oxidantes troposféricos: $\cdot\text{OH}$, NO_3 y $\text{Cl}\cdot$.
- De estas últimas reacciones, obtener las dependencias con la presión y la temperatura de las constantes de velocidad utilizando una celda de flujo lento con fotólisis de láser pulsada (PLP) y detección por fluorescencia inducida por láser (LIF). Esta tesis incluye, además, la finalización del montaje de esta técnica.
- Estudiar la fotoquímica de éteres vinílicos halogenados y éteres alílicos.
- Evaluar el impacto atmosférico que tienen (tiempo de vida, efecto invernadero, potencial de destrucción del ozono estratosférico) los compuestos en estudio.
- Contribuir al modelado de los procesos de la química atmosférica.

1.7 Bibliografía

- Aschmann, S. M.; Martin, P.; Tuazon, E.C.; Arey, J.; Atkinson, R. (2001). *Kinetic and product studies of the reactions of selected glycol ethers with OH radicals*. Environ. Sci. Technol., 35, 4080.
- Albaladejo, J.; Cabañas, B. (2004). *Química atmosférica. Contaminación atmosférica*. Colección ciencia y tecnología. Editorial: Universidad de Castilla-La Mancha. Cap. 2.
- Atkinson, R. (2000). *Atmospheric chemistry of VOCs and NOx*. Atmos. Environ., 34, 2063.
- Atkinson, R.; Arey, J. (2003). *Atmospheric degradation of volatile organic compounds*. Chem. Rev., 103, 4605.
- Baeza Romero, M. (2003). "Estudio de la reactividad de heterociclos pentagonales con el radical NO_3 ". Tesis doctoral, Universidad de Castilla-La Mancha, España.
- Bakwin, P.; Tans, P.; Novelli, P. (1994). *Carbon monoxide budget in the northern hemisphere*. Geophys. Res. Lett., 21, 433.
- Blanco, M. B.; Bejan, I.; Barnes, I.; Wiesen, P.; Teruel, M. A. (2015). *Tropospheric chemical degradation of vinyl and allyl acetate initiated by Cl atoms under high and low NOx conditions*. RSC Adv., 5, 48154.
- Brasseur, G. P.; Orlando, J. J.; Tyndall, G. S. (1999). *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Ed. Oxford University Press, Oxford.
- Cabañas, B.; Salgado, S.; Martin, P.; Baeza, M.T.; Martinez, E. (2001). *Night-time atmospheric loss process for unsaturated aldehydes: reaction with NO_3 radicals*. J. Phys. Chem. A, 105, 4440.
- Cavalli, F. (2000). *Atmospheric oxidation of selected alcohols and esters*. Ph.D. thesis, University of Wuppertal.

- Chapman, S. (1930). *A theory of upper-atmospheric ozone*. *Memoirs of the Royal Meteorological Society*, 3, 26.
- Colmenar, I.; Cabañas, B.; Martínez, E.; Salgado, M. S.; Martín, P. (2012). *Atmospheric fate of a series of furanaldehydes by their NO₃ reactions*. *Atmos. Environ.*, 54, 177.
- 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.; Dalmaso, 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 236 and 371 K*. *J. Phys. Chem. A*, 112, 4444.
- Crutzen, P. J. (1970). *The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content*. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 96, 320.
- Dalmaso, 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.
- Dalmaso, P. R.; Taccone, R. A.; Nieto, J. D.; Cometto, P. M.; Lane, S. I. (2012). *Hydrochloroethers in the troposphere: Kinetic with Cl atoms, lifetimes and atmospheric acceptability indices*. *Atmos. Environ.*, 47, 104.
- Doglass, A.; Fioletov, V.; Godin-Beekmann, S.; Müller, R.; Stolarski, R. S. y Webb, A. (Lead Authors), Arola, A.; Burkholder, J. B.; Burrows, J. P.; Chipperfield, M. P.; Cordero, R.; David, C.; den Outer, P. N.; Diaz, S. B.; Flynn, L. E.; Hegglin, M.; Herman, J. R.; Huck, P.; Janjai, S.; Jánosi, I. M.; Krzyscin, J. W.; Liu, Y.; Logan, J.; Matthes, K.; McKenzie, R. L.; Muthama, N. J.; Petropavlovskikh, I.; Pitts, M.; Ramachandran, S.; Rex, M.; Salawitch, R. J.; Sinnhuber, B. M.; Staehelin, J.; Strahan, S.; Tourpali, K.; Valverde-Canosa, J. y Vigouroux, C. (2011). *Stratospheric Ozone and Surface Ultraviolet Radiation, Chapter 2 in Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010*, Global Ozone Research

and Monitoring Project—Report No. 52, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland.

- Figueruelo, J. E.; Dávila, M. M. (2004). *Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales*. Ed. Reverté, Barcelona, España.
- Finlayson-Pitts, B. J.; Ezell, M.; Pitts, J. N. (1989). *Formation of chemically active chlorine compounds by reactions of atmospheric NaCl particles with gaseous N_2O_5 and $ClONO_2$* . *Nature*, 337, 241.
- Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Ed Academic Press, Nueva York, Estados Unidos.
- Finlayson-Pitts, B. J. (2003). *The tropospheric chemistry of sea salt: A molecular view of the chemistry of NaCl and NaBr*. *Chem. Rev.*, 103, 4801.
- George, C. y colaboradores. (2005). *Multiphase chemistry of oxygenated species in the troposphere*. MOST Final Report EU contract EVK2-CT-2001-00114.
- Grosjean, E.; Grosjean, D. (1999). *The reaction of unsaturated aliphatic oxygenates with ozone*. *J. Atmos. Chem.*, 32, 205.
- Hoffman, T.; Odum, J.R.; Bowman, F.; Collins, D.; Klockow, D.; Flagan, R.C.; Seinfeld, J.H. (1997). *Formation of organic aerosol from the oxidation of biogenic hydrocarbons*. *J. Atmos. Chem.*, 26, 189.
- Houghton, J.; Ding, Y.; Griggs, D.; Noguera, 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.
- IPCC. (2013). *Quinto informe de evaluación del grupo intergubernamental de expertos del cambio climático*. <http://www.climatechange2013.org/>
- Johnson, D.; Johnson, D.; Andino, J.M. (2001). *Laboratory studies of the OH-initiated photooxidation of ethyl-*n*-butyl ether and di-*n*-butyl ether*. *Int. J. Chem. Kinet.*, 33, 328-341.

- 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.
- Khalil, M.; Rasmussen, R. (1994). *Global decrease in atmospheric carbon dioxide*. Nature, 370, 639.
- Kirk, R. E.; Othmer, D. F.; Kroschwitz, J. I. (2007). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, fifth ed. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- 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.
- 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.
- 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 atom-catalysed 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.
- 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.

- Palacios, A.; América, L. (1997). *Introducción a la toxicología ambiental*. Ed. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud (ECO)/OPS/OMS, Metepec, México.
- 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.
- Platt, U.; Janssen, C. (1995). *Observation and role of the free radicals NO₃, ClO, BrO and IO in the troposphere*. *Faraday Discuss.*, 100, 175.
- Print, R. G.; Huang, J.; Weiss, R.F.; Cunnold, D.M.; Fraser, P.J.; Simmonds, P.G.; McCulloch, A.; Harth, C.; Salamch, P.; O'Doherty, S.; Wang, R.H.J.; Porter, L.; Miller, B.R. (2001). *Evidence for substantial variations of atmospheric hydroxyl radicals in the past two decades*. *Science* 292, 1882.
- Reyes Coca, S. (2001). *Introducción a la meteorología*. Ed. Universidad Autónoma de Baja California, Mezicali, México.
- Salgado Muñoz, M. S. (2001). *Estudio cinético de reacciones de interés atmosférico: Reacciones del radical NO₃ con aldehídos*. Tesis doctoral, Universidad de Castilla-la Mancha, España.
- Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Ed. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ.
- 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.
- The Merck Index, 13th ed. (2001). Merck & Co., Inc., New Jersey.

Wayne, R. P.; Barnes I.; Biggs P.; Burrows J.; Canosa-Mas C.; Hjorth J.; Le Bras G.; Moortgat G.; Perner D.; Poulet G.; Restelli G.; Sidebottom H. (1991). "The Nitrate Radical-Physics, Chemistry, and the Atmosphere". Atmos. Environ., 25, 1.

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.

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.

Zhou, S.; Barnes, I.; Zhu, T.; Bejan, I.; Benter, T. (2006). *Kinetic study of the gas-phase reactions of OH and NO₂ radicals and O₃ with selected vinyl ethers*. J. Phys. Chem A, 110, 7386.

Capítulo 2:

Sistemas experimentales

El modelado de la química troposférica, con el objetivo de estudiar el cambio climático o la calidad del aire, requiere el conocimiento de los mecanismos de las reacciones químicas relevantes para la química atmosférica. La comprensión de estos mecanismos exige el conocimiento de parámetros cinéticos esenciales como los coeficientes de velocidad de las reacciones involucradas y su dependencia con la presión y la temperatura, su energía de activación y el rendimiento de los distintos productos de reacción. Dichos parámetros cinéticos, los cuales se obtienen a partir de determinaciones experimentales, deben ser lo más representativo posible de las condiciones atmosféricas, para garantizar su aplicabilidad al modelado.

A continuación se describirán las técnicas experimentales utilizadas en esta tesis doctoral para la obtención de los datos cinéticos, mecanísticos y fotoquímicos mencionados.

Es oportuno mencionar que, como más adelante se detallará, los resultados experimentales fueron obtenidos en dos lugares distintos: algunos se obtuvieron en el laboratorio que dirige la directora de esta tesis doctoral, Dra. Silvia Lane, en el Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC) en la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, y otros durante una estancia en Ciudad Real, España, en el Departamento de Química Física de la Universidad de Castilla-La Mancha.

2.1. Determinación de coeficientes de velocidad

Todos los sistemas experimentales utilizados en los estudios cinéticos en fase gaseosa están constituidos, esencialmente, por los siguientes elementos principales: el sistema de iniciación por fotoactivación o fotólisis, la celda de gases o de reacción y el sistema de detección.

Sistema de iniciación por fotólisis

El sistema de iniciación consiste en hacer incidir radiación UV, visible o infrarroja sobre una molécula que posteriormente, por ejemplo, se puede disociar formando átomos o radicales. La fuente de irradiación puede ser continua o pulsada, y monocromática o policromática. Sin embargo, un experimento de fotoquímica ideal conlleva la utilización de radiación monocromática, ya que la sección eficaz de absorción de una especie varía con la longitud de onda y de esta manera permite la selectividad de las moléculas fotolizadas. En la Tabla 2.1 se resumen las fuentes de irradiación utilizadas.

Tabla 2.1: Fuentes de radiación empleadas como sistemas de iniciación

Fuentes de irradiación	Región espectral de emisión
Lámpara tipo globalar	50-6000 cm^{-1}
Lámpara de deuterio	180-500 nm
Lámpara de baja presión Hg/Ar	254-579 nm
Láser pulsado Nd-YAG	1064 nm (fundamental), 532 nm (2° armónico), 355 nm (3° armónico) y 266 nm (4° armónico)
Láser pulsado de Excímeros (KrF y XeCl)	248 y 308 nm respectivamente

Celda de gases o de reacción

Es donde se realizan los experimentos de absorción o donde ocurre la reacción objeto de estudio. Puede ser de diferentes materiales, como vidrio Pyrex®, cuarzo, acero inoxidable o teflón. La mezcla de gases fluye con cierta velocidad, lo que permite distinguir entre sistemas de reacción estáticos y sistemas de reacción en flujo. En los primeros, los reactivos se mezclan en el reactor y el método de análisis puede ser continuo o discontinuo. Dentro de los sistemas en flujo, los reactivos se hacen fluir a una velocidad constante. Si la velocidad de flujo es elevada (del orden de m/s) estamos ante sistemas de flujo rápido donde la concentración de la especie reactiva se mide en condiciones estacionarias en diferentes puntos del reactor lo que equivale a medirla a diferentes tiempos de reacción. Si la velocidad de flujo es pequeña, los sistemas se denominan pseudo-estáticos y la variación temporal de la concentración de la especie se puede medir sin necesidad de condiciones estacionarias.

Sistema de detección

En todo estudio cinético se sigue la variación temporal de la concentración (o magnitud directamente proporcional a la misma) de una de las especies reaccionantes o un producto de reacción. El método de detección utilizado debe ser sensible a la magnitud de los cambios de concentración y, además, debe ser lo suficientemente rápido como para observar el cambio en la escala temporal en la que se produce. Los métodos de detección incluyen la fluorescencia, quimioluminiscencia, espectrometría de masas, espectroscopia de absorción, espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, etc.

...

Para completar un sistema experimental de cinética en fase gaseosa se deben acoplar, a los anteriores, otros sistemas asociados al manejo de gases, a la sincronización temporal, etc. Dependiendo de la técnica cinética, la elección del sistema de iniciación, la celda de reacción y el sistema de detección puede ser variada. Atendiendo a la forma de

determinar los coeficientes de velocidad de reacciones químicas en fase gaseosa, se han desarrollado dos tipos: las que permiten realizar determinaciones absolutas y las relativas (Pilling y Seaking, 1995; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Las técnicas desarrolladas para las determinaciones del tipo relativas, comúnmente, son estáticas diferenciándose entre sí por el material y volumen del reactor, así como por los métodos de detección. En cuanto a las determinaciones absolutas, pueden clasificarse considerando el régimen de los gases en el sistema experimental, como estático o dinámico (Pilling y Seaking, 1995; Ureña, 2001; Seinfeld y Pandis, 2006). Teniendo en cuenta esta clasificación, se describirán las técnicas usadas en este trabajo para la obtención de parámetros cinéticos de las reacciones estudiadas.

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 determinado mediante técnicas relativas. Con esto se refiere a 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_S , mediante la determinación de su relación (k_S/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 monitorea para realizar la determinación de los parámetros cinéticos, son moléculas estables y fáciles de seguir por técnicas como espectroscopia infrarroja o cromatografía gaseosa, ventaja sobre otras técnicas que requieren el seguimiento de la especie reactiva, la cual generalmente, es un radical altamente reactivo, y por lo tanto, difícil de monitorear.

- En principio, las reacciones del agente oxidante con otros reactantes presentes en el reactor, y distintos al reactivo de interés y al compuesto de referencia, no afectan a la determinación del coeficiente de velocidad que se quiere determinar.
- Las determinaciones cinéticas son llevadas a cabo bajo condiciones representativas de la baja atmósfera: bajas concentraciones de reactantes, altas presiones (de aire o N_2).
- Puede emplearse gran cantidad de técnicas de muestreo y análisis.
- Como desventajas se puede mencionar la existencia, en algunos casos, de reacciones secundarias (entre el COV que se está estudiando y algún producto de reacción) y heterogéneas (reacciones con las paredes del reactor). Además, se requiere un valor exacto del coeficiente de velocidad de la reacción que se usa como referencia.

2.1.1.1 Sistema experimental

El sistema experimental consta de cuatro partes: sistema de manejo y carga de gases, la cámara de simulación de condiciones atmosféricas (reactor), el sistema de generación del oxidante y el sistema de detección: en la Figura 2.1 se muestra un diagrama esquemático.

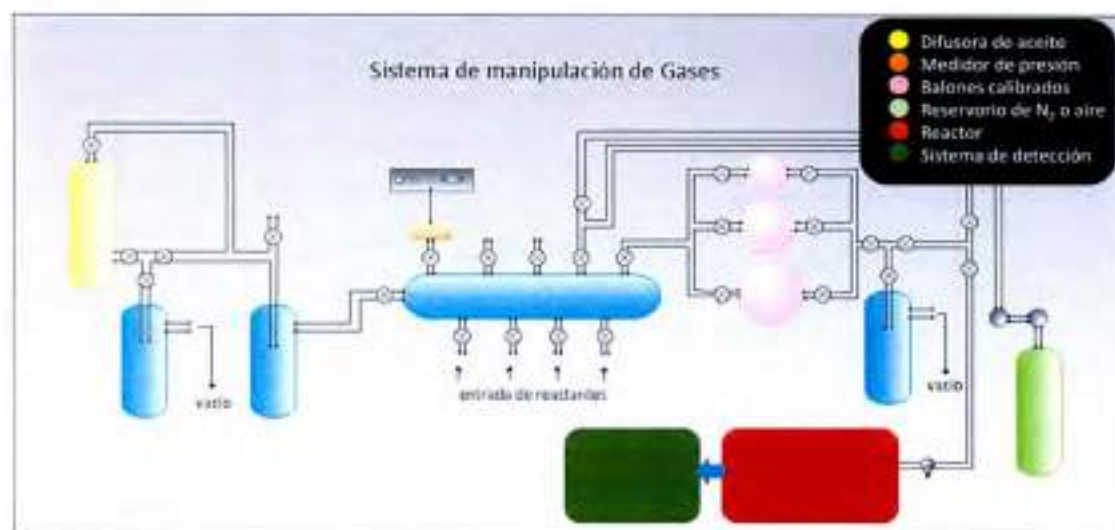


Figura 2.1: Esquema de los componentes del sistema experimental.

2.1.1.1.a 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 reactantes, 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 reactantes al reactor, de acuerdo a la presión de vapor de los mismos y la masa que se desea introducir en el interior del 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 que contaminen la misma. La presión en la línea de vacío se mide con un manómetro de capacitancia MKS Baratron (0-1000 Torr). Desde el balón, los reactivos son arrastrados hacia la cámara por una corriente de nitrógeno o aire ultra puro.

2.1.1.1.b Reactor

Las determinaciones cinéticas se realizaron, utilizando dos tipos de reactores distintos, según el laboratorio donde se realizaron: una cámara de reacción colapsable y reactor de vidrio:

Cámara colapsable

Este reactor se utilizó cuando las determinaciones se realizaron en el INFIQC. Consiste en una bolsa colapsable de películas 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 (Philips 30W), que emiten luz de longitud de onda máxima de 254 nm, y seis lámparas negras (Philips 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.

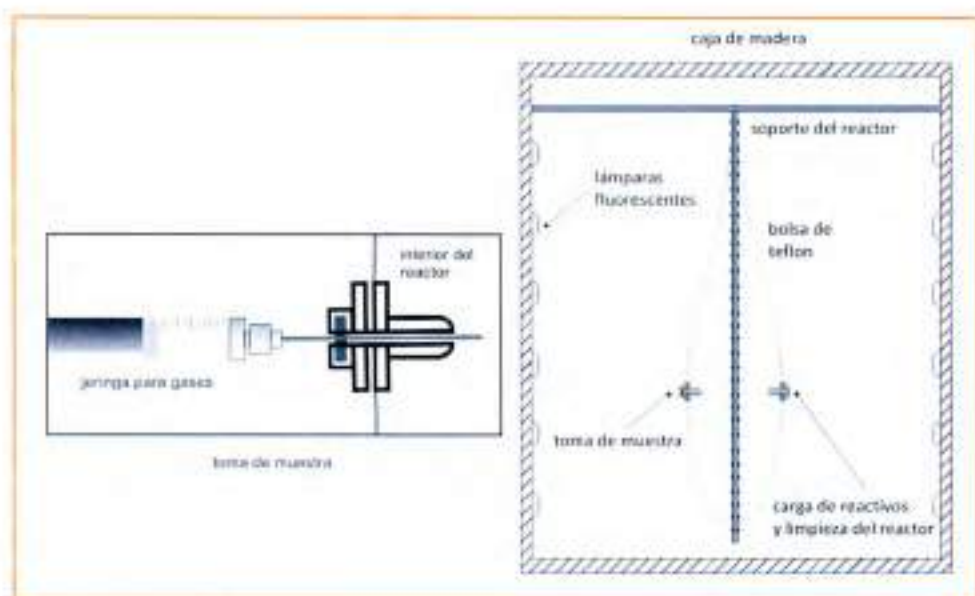


Figura 2.2: A la derecha, se muestra un esquema del reactor, dentro de la caja donde se llevó a cabo la fotólisis. A la izquierda se presenta en detalle, un puerto para la toma de muestra, provisto de un septum de silicona

Reactor de vidrio

El otro reactor, que se utilizó en los experimentos realizados en España, consiste en una celda multipaso de volumen fijo construido en vidrio Pyrex®. Este tipo de reactores se emplean para monitorizar gases en concentraciones por debajo de las partes por billón (ppb). La celda tiene un volumen de 50 L, que a diferencia de la anterior, permite realizar estudios variando la presión.

La celda, con forma cilíndrica, presenta interiormente tres espejos que hacen que el haz de luz infrarroja rebote hasta conseguir un paso óptico de 200 m.

La celda se encuentra aislada del exterior mediante una carcasa de aluminio, que permite protegerla de la radiación exterior y así evitar posibles reacciones por acción de la luz con los reactivos introducidos en ella.

La parte interior de la carcasa presenta 8 lámparas negras (Philips 30W) y permiten fotolizar en los casos que sea necesario. En la Figura 2.3 se muestra una fotografía de dicha cámara.

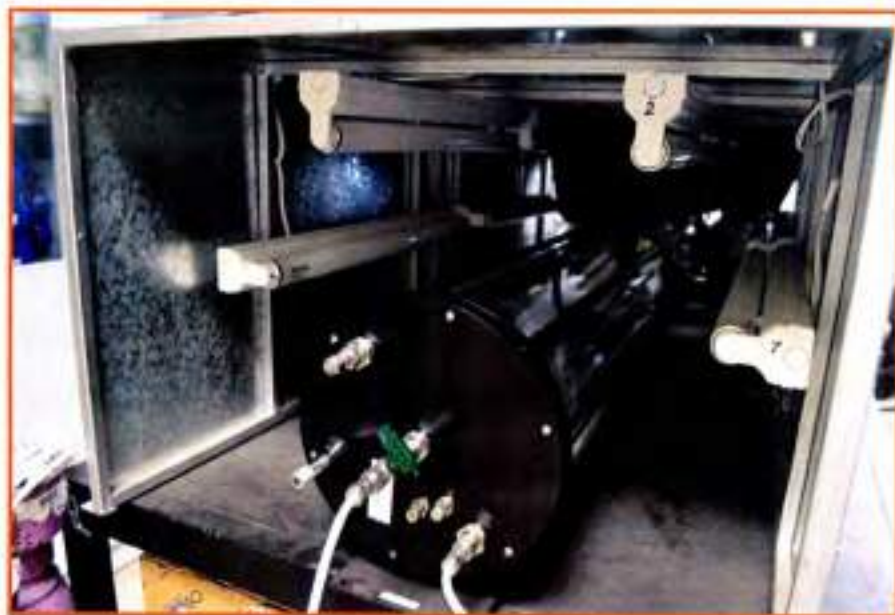


Figura 2.3: Cámara multipaso de gases Saturn Series Long Path 50L.

Como se muestra en la Figura 2.3 la cámara tiene en uno de sus extremos dos conexiones a las que se le han acoplado un tubo de teflón de $\frac{1}{4}$ de pulgada que permite cargar los reactivos en la misma y evacuar la cámara con ayuda de una bomba rotatoria. En el otro extremo, se encuentra acoplada la "caja óptica", que consiste en una caja cerrada con un sistema de espejos en su interior, que permiten orientar el haz IR procedente de la fuente hacia la celda de reacción y redirigir su salida hacia el detector.

2.1.1.1.c Sistema de generación del oxidante troposférico

El sistema para generar el oxidante troposférico dependerá, obviamente, del oxidante que participa de la reacción que está siendo objeto de estudio. En cuanto a las técnicas relativas, en Córdoba se realizaron las determinaciones con el radical $\cdot\text{OH}$, en España los estudios con $\text{Cl}\cdot$ y $\text{NO}_3\cdot$.

Radical $\cdot\text{OH}$

La especie reactiva se genera por fotólisis de un precursor adecuado. Esto se realiza en el reactor, el cual consta, como se dijo, de lámparas germicidas que emiten a un máximo de 254 nm. Esta longitud de onda es adecuada para que ocurra la fotólisis de H_2O_2 , precursor del $\cdot\text{OH}$, según la siguiente reacción:



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

Átomos de $\text{Cl}\cdot$

Al igual que en el caso anterior, la especie oxidante se genera por fotólisis de un precursor, en este caso $\text{Cl}_{2(g)}$. Esta molécula, por acción de radiación de 360 nm, genera átomos de $\text{Cl}\cdot$ según la siguiente reacción:



La longitud de onda necesaria se logra utilizando las lámparas negras con las que cuenta el reactor.

Radical $\text{NO}_3\cdot$

El radical nitrato se genera por descomposición térmica del pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5) mediante la siguiente reacción:





El N_2O_5 , a su vez, sintetizado por el método de Schott y Davidson (Schott y Davidson, 1958; Atkinson y col., 1984):



El procedimiento consiste en hacer reaccionar N_2O_4 comercial con ozono, formado con un generador de ozono OG OZOGAS PTR-5 g O_3/h , tal y como indica la reacción (R.2.5). Para ello se hace pasar un flujo de ambos gases a través de una trampa de vidrio con forma de U. Dentro de la trampa se coloca P_2O_5 que actúa como desecante y elimina las trazas de humedad.

Posteriormente los gases se dirigen hacia un balón donde se produce la reacción y generación de N_2O_5 . Éste debe tener una coloración ligeramente anaranjada, indicando así que el flujo de ozono y N_2O_4 es el adecuado.

El pentóxido de dinitrógeno es congelado en una mezcla de N_2 líquido y etanol que se mantiene a -85°C . Se obtiene un sólido blanco que debe conservarse bien sellado y en un lugar frío y seco para evitar su descomposición térmica o que la presencia de humedad lo degrade y genere HNO_3 .

...

Por las distintas formas de generar a cada uno de los oxidantes troposféricos, para las reacciones con átomos de cloro y radical hidroxilo el inicio tiene lugar con el encendido de las lámparas, mientras que para el radical nitrato comienza en el instante que el N_2O_5 se pone en contacto con la especie en estudio y de referencia.

2.1.1.1.d Sistema de detección

Cromatografía de gases

Para las determinaciones de los coeficientes de velocidad de las reacciones con el radical $\cdot\text{OH}$, se utilizó como método de detección un cromatógrafo de gases con detección por ionización de llama (CG-FID) Perkin Elmer Clarus 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. Las muestras son tomadas del reactor e incorporadas al cromatógrafo utilizando una jeringa para gases (Hamilton "gas tight" 5 mL).

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

En los experimentos realizados en España se utilizó un Espectrofotómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier, FT-IR, Nicolet 6700, marca Thermo. De sus componentes más importantes, podemos mencionar: como fuente de luz, este equipo utiliza una fuente Smart ETC (*Electronically Temperature Controlled*) Ever Glo. Está construida con un material cerámico y recubierto de una varilla o cilindro hueco. Este tipo de fuentes son más eficaces que las fuentes refrigeradas por agua, además de que su estabilidad puede controlarse electrónicamente. El detector empleado es un MCT/A refrigerado con nitrógeno líquido. Éste es un detector de telurio de cadmio y mercurio (HgCdTe) con sensibilidad tipo A ($2 \times 10^{10} \text{ cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$). Los detectores MCT tienen una respuesta más rápida que otros tipos de detectores como son los piroeléctricos, por lo que tienen una amplia aplicación en espectrofotómetros con Transformada de Fourier. Además, como ya se mencionó, el equipo contiene un "transfer optic box", que consiste en una caja cerrada con un sistema de espejos en su interior que se encargan de orientar el haz de luz hacia la celda de reacción y redirigir su salida hacia el detector.

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). Éste es el sistema utilizado en el presente trabajo doctoral y fue montado y optimizado en el laboratorio donde se realizó la estancia en España, la misma ha sido descrita detalladamente (Lanza Fernández, 2009; Navas, 2012). En esta tesis se describen sólo las características generales del dispositivo empleado.

Este método se empleó para la determinación de las constantes de velocidad absolutas de éteres insaturados con el radical $\cdot\text{OH}$ y, como la técnica lo permite, su dependencia con la presión y la temperatura.

Es oportuno recordar que uno de los objetivos específicos es la finalización del montaje de esta técnica en el laboratorio del INFIQC. Más adelante se describirán los avances en este punto, pero a continuación cuando se especifique el sistema experimental, se hará referencia al equipamiento con el que se cuenta en el laboratorio español.

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

- 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 de reactivo molecular 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 longitud de onda del láser.

2.1.2.1 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 la especie molecular es seguida en tiempo real. En la Figura 2.4 se muestra un esquema del sistema experimental empleado, que consta de las siguientes partes: sistema de manejo de gases (ver apartado 2.1.1.1.a), la celda de reacción, sistema de espectroscopia FT-IR (el equipo cuenta con este dispositivo pero para las determinaciones realizadas en este trabajo no se empleó), el sistema de iniciación, el de excitación y detección, y el sistema de sincronización temporal y adquisición de datos.

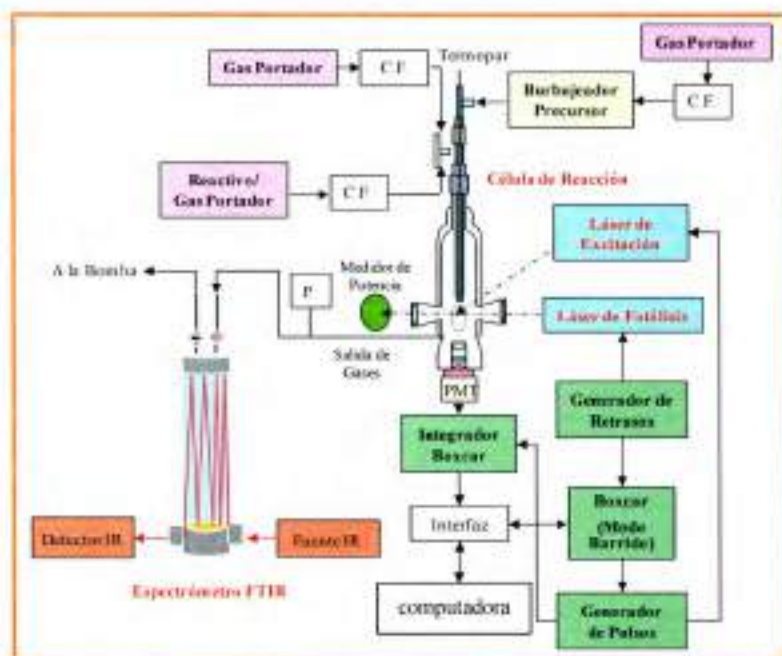


Figura 2.4: Esquema de sistema experimental PLP-LIF empleado para los estudios cinéticos con el radical $\cdot\text{OH}$ (C.F.: controlador de flujo; P: medidor de presión; PMT: tubo fotomultiplicador)

2.1.2.1.a Celda de reacción

La celda de reacción, representada de manera esquemática en la Figura 2.5, consiste en un reactor no comercial de vidrio Pyrex® que posee un volumen de unos 200 cm³.

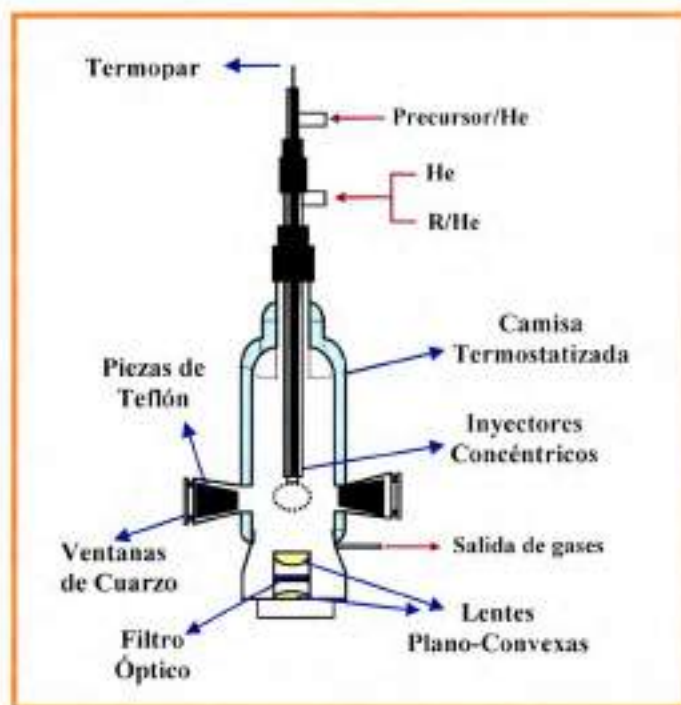


Figura 2.5: Esquema de la celda de reacción empleada en el estudio cinético con el radical ·OH

Esta 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, perpendicular a la anterior en el plano horizontal, incide el haz de excitación, de forma que ambos haces luminosos se cruzan en el centro de la celda, donde tiene lugar la reacción. Las otras dos ventanas (opuestas a las entradas por donde ingresan los haces de los láseres) permiten la salida de la radiación, por una de ellas el haz de fotólisis incide en un disco calorimétrico (OPHIR, PE50-SH-V2) donde se mide su potencia, lo que permite estimar la concentración del radical generado (ver apartado 2.1.2.1.a.b). 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 haces, que sirven para absorber dicha radiación.

La celda de reacción posee una camisa exterior o doble pared, que permite realizar los estudios cinéticos a diferentes temperaturas. La temperatura dentro de la ella se mide mediante un termopar tipo K (aleación de Ni-Cr-Al-Mn-Si, $T = (-200 - 1350 \text{ }^\circ\text{C})$ que se introduce por la parte superior de la misma. Para trabajar a temperaturas superiores a la ambiental e inferiores a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, se hace circular agua por la camisa exterior con ayuda de un baño termostático (JULABO, modelo FP50), mientras que para temperaturas inferiores a la ambiental, es necesario emplear como refrigerante etanol cuyo punto de congelación es $-114,3 \text{ }^\circ\text{C}$ (IPCS, 2005). Además, la celda se aisló térmicamente del exterior con una capa de lana de vidrio y otra capa de material aislante (Tubolit y Armaflex) para mantener así constante la temperatura de reacción a lo largo del experimento. Además, el aislamiento evita la entrada de luz ambiental al detector, que pueda interferir en la detección de la emisión LIF.

La entrada de los distintos gases en la celda de reacción se realiza a través de diferentes controladores de flujo, previamente calibrados (véase Anexo 1). El flujo total (F_T) en los experimentos es suma de tres flujos: reactivo, gas portador (He o N_2) y precursor diluido en He. La salida del reactor es conectada a una bomba de vacío para evacuar continuamente el sistema. Entre la bomba y el reactor se encuentra una válvula de aguja, que permite controlar la presión en el interior y se mide con un medidor de presión de tipo capacitivo, Medidor Leybol, Ceravac CMI00, que permite medir desde 10^{-2} Torr hasta 10^2 Torr.

2.1.2.1.a.a Introducción de los reactivos al reactor.

En la parte superior de la celda se acoplan unos inyectores concéntricos, también de vidrio Pyrex[®], que permiten introducir por separado los reactivos en la celda de reacción, de manera que prácticamente se ponen en contacto en el centro de la celda, y así se evitan reacciones previas entre ellos. Como se mencionó, la entrada de los distintos gases en el reactor se realiza a través de diferentes controladores de flujo. El flujo total (F_T) en los experimentos es suma de tres flujos:

- Flujo principal del gas portador (F_G): aunque el COV ya está diluido en He o N_2 en el balón de mezcla, en la celda de reacción se vuelve a diluir, haciendo pasar un determinado flujo de gas portador. Éste se regula mediante un controlador de flujo (Qualiflow, AFC 260) que permite variar el flujo hasta 500 sccm^1 . Normalmente, el F_G se fijó entre 250 y 500 sccm , dependiendo de la presión total del experimento que se esté realizando.
- Flujo de reactivo (F_{COV}): el reactivo diluido en el gas portador se hace fluir desde el balón de mezcla a través de un controlador (Qualiflow, AFC 50.00) que permite variar el flujo hasta 10 sccm .
- Flujo del precursor ($F_{H_2O_2/HNO_3}$): para el precursor de los radicales $\cdot OH$ se empleó, al igual que en el caso anterior, un controlador (Qualiflow, AFC 50.00) que permite variar el flujo hasta 10 sccm . En este caso, se hace pasar un flujo del gas portador a través de un burbujeador (ver Figura 2.6), especialmente diseñado para estos estudios, que contiene una disolución acuosa pre-concentrada del precursor.

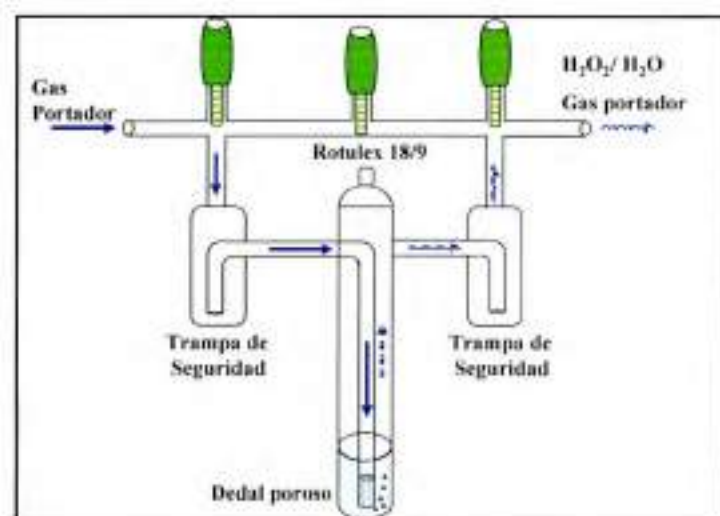


Figura 2.6: Esquema del burbujeador en que se encuentra la disolución acuosa, en este caso, de H_2O_2 .

¹ $1 \text{ sccm} = 1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ en condiciones estándar de presión y temperatura.

En los experimentos cinéticos llevados a cabo en el desarrollo de esta tesis doctoral se han empleado dos precursores para generar el radical $\cdot\text{OH}$: H_2O_2 (aq., 50% p/v) y HNO_3 (aq., 65% p/v). Al hacer fluir el gas portador (He) a través de la disolución, se elimina parte del vapor de H_2O , más volátil que H_2O_2 (ver presiones de vapor en la Tabla 2.2), aunque, inevitablemente algo de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ se arrastra también. Debido a que la presión de vapor de HNO_3 es mayor que la de H_2O , el primero se arrastra más fácilmente y no es necesaria su pre-concentración. Esta pre-concentración de peróxido de hidrógeno se realiza pasando un flujo constante de He a través del burbujeador de la Figura 2.6 durante varios días. La concentración final de H_2O_2 se obtiene mediante valoración redox con KMnO_4 (Ver Anexo II).

Tabla 2.2: Presión de vapor de las especies presentes en las disoluciones pre-concentradas (Lide, 2005)

Compuesto	P_v / Torr	T / K
H_2O	31,8	308
H_2O_2	18,3	308
HNO_3	62,6	298

2.1.2.1.a.b Cálculo de las concentraciones dentro del reactor

La concentración de 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:

$$[\text{COV}] = [\text{COV}]_{\text{amb}} f P_T \frac{298}{T} \frac{F_{\text{COV}}}{F_T} \quad (\text{E.2.1})$$

donde el producto $f P_T$ es la presión parcial del COV en el reactor, T es la temperatura a la cual se realiza el experimento, $[\text{COV}]_{\text{amb}} = 3,24 \times 10^{10}$ 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.

Este método permite estimar con bastante fiabilidad la concentración en el reactor de COVs cuya presión de vapor es 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 sin cometer mucho error.

...

Además de conocer la concentración del COV, es muy importante tener, al menos, una noción del valor de la concentración del radical $\cdot\text{OH}$, ya que se debe asegurar condiciones de pseudo-primer orden con respecto al compuesto orgánico volátil.

Para poder conocer este valor, necesariamente se tiene que poder estimar la concentración de su precursor. Ésta no es posible conocerla por medidas de velocidades de flujo como el caso anterior, ya que se introduce en la celda de reacción a través de un burbujeador que contiene una disolución acuosa del precursor y se arrastra tanto vapor de agua como el H_2O_2 o HNO_3 . Aunque estos precursores se pueden detectar mediante las técnicas espectroscópicas descritas en esta tesis doctoral (UV o FT-IR), dada la baja absorción a las concentraciones empleadas y el error que dicha medida conlleva, las concentraciones de H_2O_2 y de HNO_3 se han estimado a partir de los datos cinéticos obtenidos en ausencia de reactivo, k_0 .

Los valores de $k_{\text{dif}}(P,T)$ obtenidos para los radicales OH en He en las condiciones de trabajo suelen ser inferiores a 200 s^{-1} (Jiménez y col., 2005). Por tanto, asumiendo que $k_{\text{dif}}(P,T)$ es despreciable frente al producto $k_{\text{prec}}[\text{Precursor}]$, se puede estimar un valor límite de la concentración de precursor (ver apartado 4.1.2.1 del capítulo 3, donde se detalla el análisis cinético para esta técnica):

$$[\text{Precursor}] < \frac{k_0}{k_{\text{prec}}} \quad (\text{E.2.2})$$

La dependencia de k_{prec} con la temperatura para la reacción de $\cdot\text{OH}$ con H_2O_2 considerada, es la recomendada por el *Jet Propulsion Laboratory* (JPL) de la NASA que viene descrita por la siguiente ecuación de Arrhenius (Sander y col., 2011):

$$k_{\text{prec,H}_2\text{O}_2}(T) = 2,9 \times 10^{-12} e^{-160/T} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{E.2.3})$$

Para HNO_3 , se emplea k_{prec} recomendada por la IUPAC (Atkinson y col., 2004) que a diferencia de la anterior, presenta dependencia con la presión:

$$k_{\text{prec,HNO}_3}(M, T) = \left[2,4 \times 10^{-14} e^{460/T} + \frac{6,5 \times 10^{-34} e^{1335/T} [M]}{1 + 6,5 \times 10^{-34} e^{1335/T} [M]} \right] \frac{2,7 \times 10^{-17} e^{2199/T}}{2,7 \times 10^{-17} e^{2199/T}} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{E.2.4})$$

Ahora bien, en la fotólisis de cualquier precursor, solamente una pequeña fracción se disocia para dar lugar al radical deseado. La concentración inicial de estos radicales generados va a depender del número de fotones absorbidos por cm^2 a la longitud de onda de fotólisis (en este caso, como se verá más adelante, 248 nm) según la ecuación:

$$\frac{n^{\circ} \text{ fotones}}{\text{cm}^2} = 5 \times 10^{12} (\text{fotones } \text{mJ}^{-1} \text{ nm}^{-1}) \lambda(\text{nm}) \frac{E_{\lambda}(\text{mJ pulso}^{-1})}{A(\text{cm}^2)} \quad (\text{E.2.5})$$

donde, 5×10^{12} es el número de fotones $\text{mJ}^{-1} \text{ nm}^{-1}$; λ es la longitud de onda y E_{λ}/A es la fluencia del láser. Ésta, definida como el cociente entre la energía del láser a la longitud de onda de fotólisis, E_{λ} (6 – 9 mJ pulso⁻¹), y el área del haz del láser, A (que puede ser 0,25 ó 0,78 cm^2 , según se use o no un diafragma) se varió entre 1,28 y 58,40 $\text{mJ pulso}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

Teniendo en cuenta la concentración del precursor del radical $\cdot\text{OH}$, calculada a partir de la ecuación (E.2.2) y sus secciones eficaces de absorción a 248 nm, σ_{λ} (Ver Tabla 2.3), se pueden calcular los fotones absorbidos por el precursor por unidad de volumen:

$$\frac{n^{\circ} \text{ fotones}}{\text{cm}^3} = 5 \times 10^{12} \lambda(\text{nm}) \frac{E_{\lambda}}{A} (\text{mJ } \text{cm}^{-2} \text{ pulso}^{-1}) \sigma_{\lambda} (\text{cm}^2 \text{ molécula}^{-1}) [\text{H}_2\text{O}_2] (\text{moléculas } \text{cm}^{-3}) \quad (\text{E.2.6})$$

Así pues, la concentración inicial de radicales $\cdot\text{OH}$ generados por fotólisis se puede calcular, teniendo en cuenta el rendimiento cuántico de disociación, Φ_k , del precursor a 248 nm (ver Tabla 2.3):

$$[\text{OH}]_0 = 5 \times 10^{12} \lambda(\text{nm}) \Phi_k \frac{E_k}{A} (\text{mJ cm}^{-2} \text{ pulso}^{-1}) \sigma_k (\text{cm}^2 \text{ molécula}^{-1}) [\text{H}_2\text{O}_2] (\text{moléculas cm}^{-3}) \quad (\text{E.2.7})$$

Como se detallará en el próximo capítulo, las concentraciones de $[\text{OH}]_0$ oscilaron entre $3,2 \times 10^{10}$ y $3,3 \times 10^{12}$ radicales cm^{-3} .

Tabla 2.3: Parámetros empleados en la estimación de la concentración del radical $\cdot\text{OH}$ generado a 248nm.

Precursor	$\sigma_k / 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$	Φ_k
H_2O_2	9,4 ^a	2 ^a
HNO_3	2,03 ^b	> 0,97 ^b

^a (Sander y col., 2011); ^b (Atkinson y col., 2004)

2.1.2.1.a.c Velocidad lineal de flujo dentro del reactor

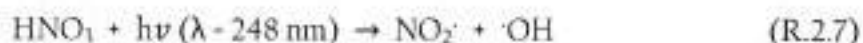
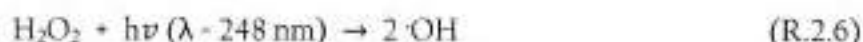
El flujo total (F_T) debe ser lo suficientemente lento para mantener la concentración de los gases aproximadamente constante durante el experimento y poder considerar que el sistema se comporta como un sistema estático. Y, por otro lado, debe ser lo suficientemente rápido para renovar la mezcla de reacción 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 asegurarse 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 ($A = V_{\text{reactor}}/L = 15,9 \text{ cm}^2$, donde L es la distancia entre el punto de inyección y la salida hacia la bomba)

$$v(\text{cm s}^{-1}) = \frac{F_r(\text{cm}^3 \text{min}^{-1})}{A(\text{cm}^2)} \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \frac{760 \text{ Torr}}{P_r(\text{Torr})} \frac{T(\text{K})}{273 \text{ K}} \quad (\text{E.2.8})$$

2.1.2.1.b Sistema de iniciación

La iniciación de la reacción tiene lugar con la generación del radical $\cdot\text{OH}$ por PLP a 248 nm por la fotólisis de los ya mencionados precursores, peróxido de hidrógeno y ácido nítrico:



La fotólisis del precursor se lleva a cabo utilizando un láser de excímero de KrF (Lambda Physik, OPTex) con una mezcla gaseosa de Kr y F₂ en He y Ne como medio activo, que en estado excitado forma un excímero KrF* cuya emisión láser ocurre a 248 nm, Figura 2.7.



Figura 2.7: Fotografía del láser de fotólisis

La frecuencia de disparo de este láser es de 10 Hz. A las velocidades lineales de flujo de trabajo, esta frecuencia garantiza que cada pulso fotoliza el precursor en una mezcla nueva de reactantes. La energía del láser, medida a la salida de la celda, estaba comprendida entre 1,1 – 14,6 mJ pulso⁻¹.

2.1.2.1.c Sistema de excitación

El sistema de excitación consiste en un láser de colorante de frecuencia doblada (Continuum, ND60) bombeado por un láser de Nd-YAG (Continuum, NY 81 CS-10), ver Figura 2.8. El láser de colorante excita los radicales ·OH a $\lambda = 282$ nm:



La frecuencia fundamental, 1064 nm, del láser de Nd-YAG es doblada mediante un cristal doblador KDP, colocado a la salida del amplificador del láser, de manera que se consigue el segundo armónico (532 nm) necesario para el bombeo óptico del láser de colorante.

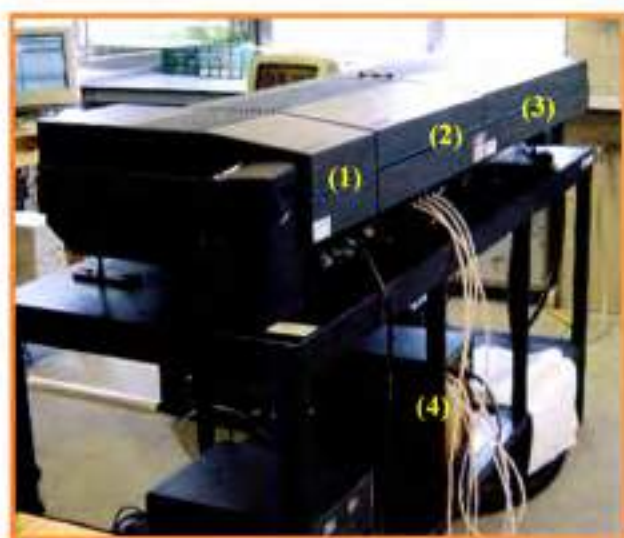


Figura 2.8: Fotografía del sistema de excitación: (1) Unidad de doblado. (2) Láser de colorante. (3) Láser de Nd-YAG. (4) Disolución metanólica de Rodamina 6G.

El láser de colorante es un láser de estado líquido, cuya característica más destacable es que es sintonizable. En este caso, el medio activo consiste en una disolución metanólica de Rodamina 6G (Exciton), que circula de forma continua en el interior de tres

cubetas (oscilador, pre-amplificador y amplificador). En el oscilador se encuentra una red de difracción holográfica de 1800 líneas/mm que selecciona la longitud de onda del láser. Esta se encuentra en el intervalo entre 546 y 590 nm, con un máximo de emisión entre 550 y 564 nm. Al doblar esta frecuencia en una unidad dobladora (Continuum, UVT-1), se obtiene $\lambda = 282$ nm, radiación que solapa con el máximo de absorción del radical $\cdot\text{OH}$. La eficiencia en el proceso de doblado de frecuencia es aproximadamente del 10%, oscilando la energía medida a la salida de la unidad de doblado entre 0,1 y 2,1 mJ/pulso a 10 Hz.

2.1.2.1.d 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 de reactivo, se recoge en un tubo fotomultiplicador (Thorn EMI, modelo 9813B). El $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$ 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 2.9.

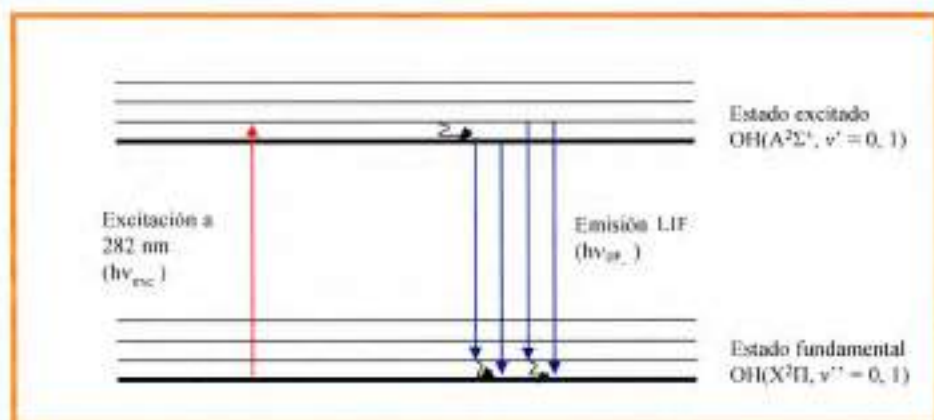
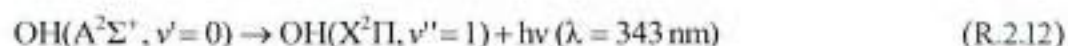
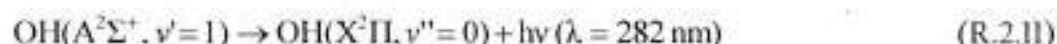
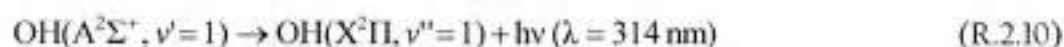
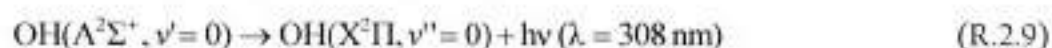


Figura 2.9: Esquema del proceso de absorción y emisión LIF del radical $\cdot\text{OH}$.

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, y pasando por un sistema de dos lentes plano-convexas de cuarzo que focalizan la emisión fluorescente en el tubo fotomultiplicador.

Además, tras las lentes plano-convexas hay un filtro óptico (Oriel, BG 3) que tiene una transmitancia máxima del 90 % a $\lambda = 350$ nm y un ancho a mitad de la altura máxima de ≈ 150 nm. Este filtro es necesario para minimizar la detección de las longitudes de onda de fotólisis (248 nm), de excitación (282 nm) o de otra emisión que pudiera interferir en la detección de la señal LIF. A pesar de ello, el filtro tiene una transmitancia de aproximadamente 10 % a 282 nm, por lo que parte de la radiación procedente del láser de excitación también se detecta.

La señal de fluorescencia llega al fotocátodo del tubo fotomultiplicador que transforma la señal luminosa en corriente eléctrica. Este tubo fotomultiplicador contiene 9 díodos, que amplifican la corriente de electrones procedente del fotocátodo, de manera directamente proporcional a la cantidad de fotones que inciden sobre él, produciendo una corriente de salida en el ánodo.

2.1.2.1.e Sincronización temporal y adquisición de datos

La señal eléctrica generada en el tubo fotomultiplicador se integra con una unidad Boxcar (Stanford Research System, SRS 250), un instrumento captador y recuperador de señales rápidas que puede ser empleado para medir la amplitud media de un pulso repetitivo distinguible del ruido (Modo de Integración) o para recoger la señal en función del tiempo (Modo de Barrido). La señal integrada se lleva a un osciloscopio digital de 100 MHz (Tektronix, TDS 320) el cual permite ver en tiempo real la evolución temporal de la señal LIF. Después, la señal integrada se pasa a una computadora a través de una interfaz (Stanford Research System, SRS 245) y es analizada matemáticamente.

En este trabajo se han utilizado dos unidades Boxcar, la anteriormente citada que integra la señal LIF recibida a distintos tiempos de reacción y otra que opera en el modo de

barrido para retrasar el pulso de excitación respecto del de fotólisis, lo que permite excitar el radical OH a distintos tiempos de reacción. El programa de adquisición de datos (Stanford Research System, SRS 270) permite promediar la señal para minimizar el ruido.

La sincronización temporal de este experimento fue diseñada por el grupo de investigación del laboratorio español y se encuentra descrita en Martínez y col. (1996). En la Figura 2.10 se esquematiza la sincronización temporal de un experimento con el fin de obtener el perfil de intensidad de la señal LIF. El pulso que dispara el láser de excitación debe barrerse a lo largo del tiempo (PULSO A, que activa el Boxcar de barrido), con respecto al pulso que activa el láser de fotólisis (PULSO B), que permanece fijo en el tiempo y es el origen de tiempos o tiempo cero de la reacción.

Se emplea un generador de retrasos (Stanford Research System, DG535), que inicia la secuencia de pulsos, generando los pulsos A (activa al Boxcar utilizado para barrer el láser de excitación) y B (dispara el láser de fotólisis), retrasado este último unos 500 μ s respecto del pulso A. Además, se utiliza un generador de pulsos (Pulsetek, modelo 233) para disparar externamente el láser de excitación. Como se observa en la Figura 2.10, en el generador de pulsos, el pulso A (procedente del generador de retrasos) se divide en dos pulsos; uno que dispara las lámparas de destello del láser de Nd-YAG (Pulso 1) y otro que activa el conmutador Q del mismo láser (Pulso 2) y que tiene un retraso de + 500 μ s respecto al Pulso 1, lo cual permite que se dé una inversión de población suficientemente alta para producir un pulso gigante que sirva de bombeo al láser de colorante. Además, el Pulso 2 también activa el boxcar que integra la señal.

La integración de la señal LIF viene controlada por dos parámetros. El primero de ellos es el "retraso inicial" de la ventana de integración (entre 280 y 310 ns), que es el tiempo transcurrido entre la salida del pulso de excitación (Pulso 2) y la recogida de la señal LIF. Este retraso es importante para evitar recoger radiaciones dispersadas procedentes del láser de excitación. El segundo parámetro es la "anchura" de la ventana de integración (300-400 ns), que es el intervalo de tiempo, contado a partir del retraso inicial, durante el cual se integra la señal LIF.

Para que el haz de fotólisis (Pulso B) y el de excitación (Pulso 2) coincidan en la celda, el pulso B está retrasado respecto del pulso A en unos 500 μs , dando lugar al inicio de la reacción o instante $t = 0$. Posteriormente, el pulso de excitación (Pulso 2) se barre en el tiempo, permitiendo observar la señal LIF, directamente proporcional al perfil temporal de concentración del radical OH.

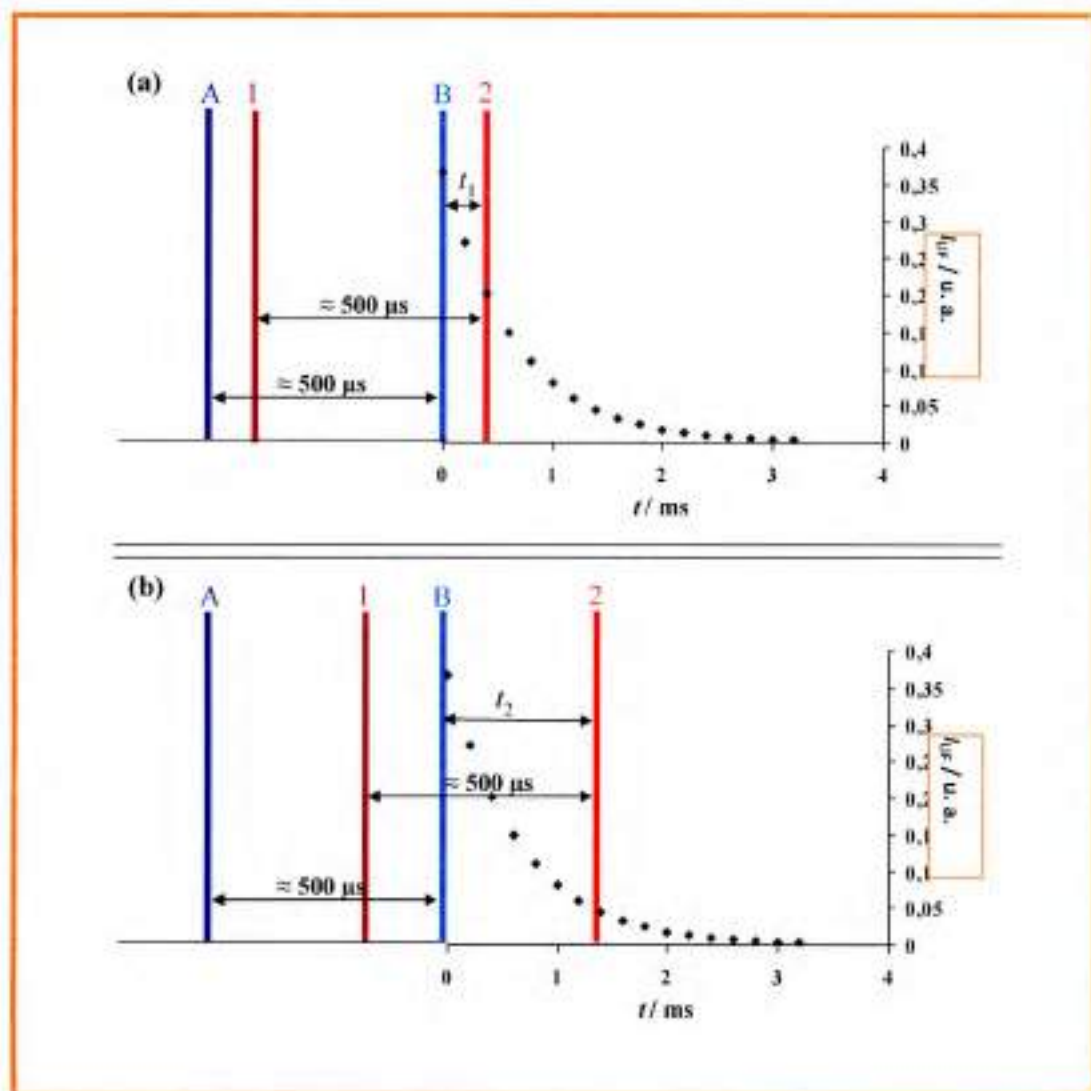


Figura 2.10: Secuencias de pulsos para: (a) tiempo de reacción t_1 (400 μs) y (b) tiempo de reacción superior al anterior, t_2 (1,4 ms), dentro del mismo barrido, correspondiente a un retraso mayor entre el láser de fotólisis (pulso B) y el de excitación (pulso 2).

2. 2. Identificación y cuantificación de productos de reacción

2.2.1 Cámaras de simulación atmosféricas

Como ya se mencionó en la Introducción, además de conocer los coeficientes de velocidad de las reacciones relevantes en la química atmosférica, es muy importante conocer los mecanismos de reacción, así como la identificación y la cuantificación de los productos de reacción.

Las cámaras de simulación de condiciones atmosféricas constituyen una técnica especialmente apropiada para este tipo de estudios de reacciones en fase gaseosa, realizando los experimentos en condiciones cercanas a las de la atmósfera real (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Las aplicaciones generales de estos reactores foto-químicos incluyen:

- 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, con todo el rango 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 m^3 . Ejemplos de los de volumen pequeño son los que fueron utilizados en esta tesis en las técnicas relativas, descriptos en el apartado 2.1.1.1.b. 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.

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.

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 éteres vinílicos con el radical $\cdot OH$. El montaje, puesta a punto y validación de esta técnica fueron realizados durante el post-doctorado del Dr. Pablo Cometto y la tesis doctoral de la Lic. Silvina Peirone, ambos bajo la dirección de la Dra. Silvia Lane, en los laboratorios de INFIQC (Peirone y col., 2014; Peirone, 2015).

2.2.1.1 Sistema experimental

El sistema experimental está formado por tres componentes principales: la línea de vacío, la cámara de simulación de condiciones atmosféricas y el sistema de detección. En la Figura 2.11 se muestra un diagrama simplificado del sistema experimental. La línea de vacío es la misma utilizada en las determinaciones relativas, y está descrita en el apartado 2.1.1.1.a

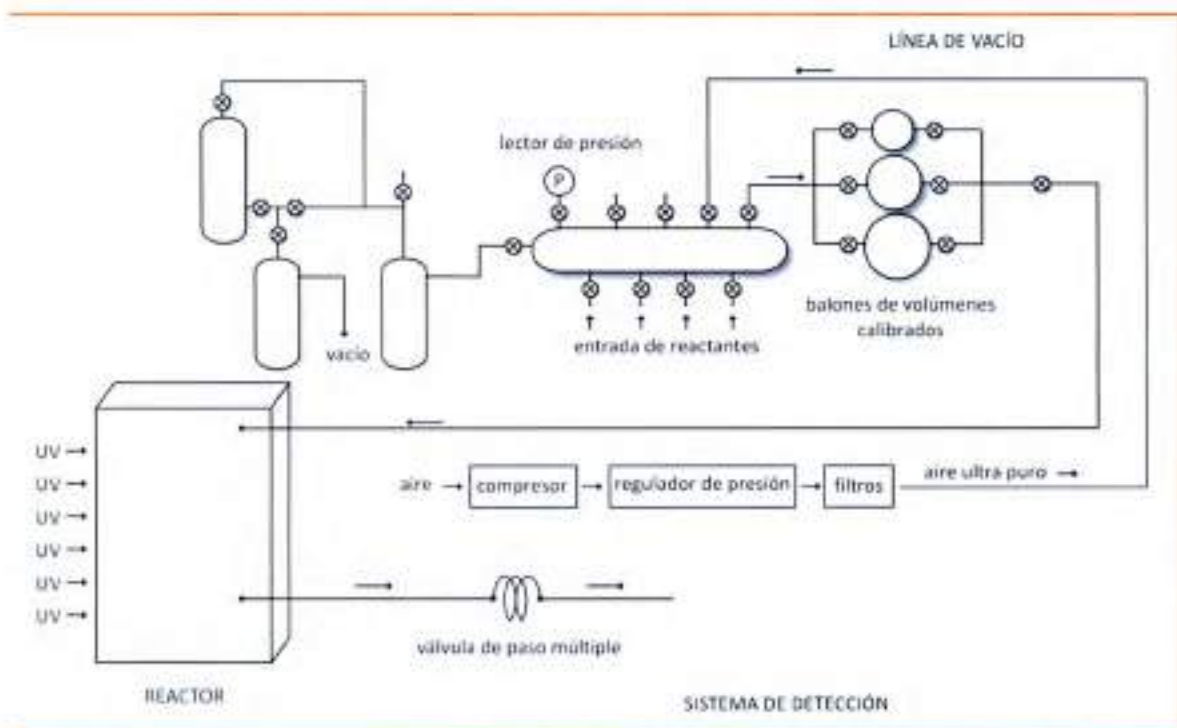


Figura 2.11: Esquema de los componentes del sistema experimental: línea de vacío, cámara de simulación de condiciones atmosféricas y el sistema de detección

2.2.1.1.a Cámara de simulación de condiciones atmosféricas

La cámara de simulación de condiciones atmosféricas consiste en una cubierta de Teflón de un volumen de 4489 L (1,34 m x 1,34 de base y 2,5 de altura), la cual se encuentra sujeta a una estructura de aluminio, ver Figura 2.12. El Teflón, al igual que en los reactores más pequeños descritos anteriormente, se elige por ser transparente a la radiación ultravioleta a longitudes de onda mayores de 254 nm y ser relativamente inerte.

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 $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$. 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 de aluminio reflectante que recubre la pared interna de los paneles que soportan dichas lámparas.

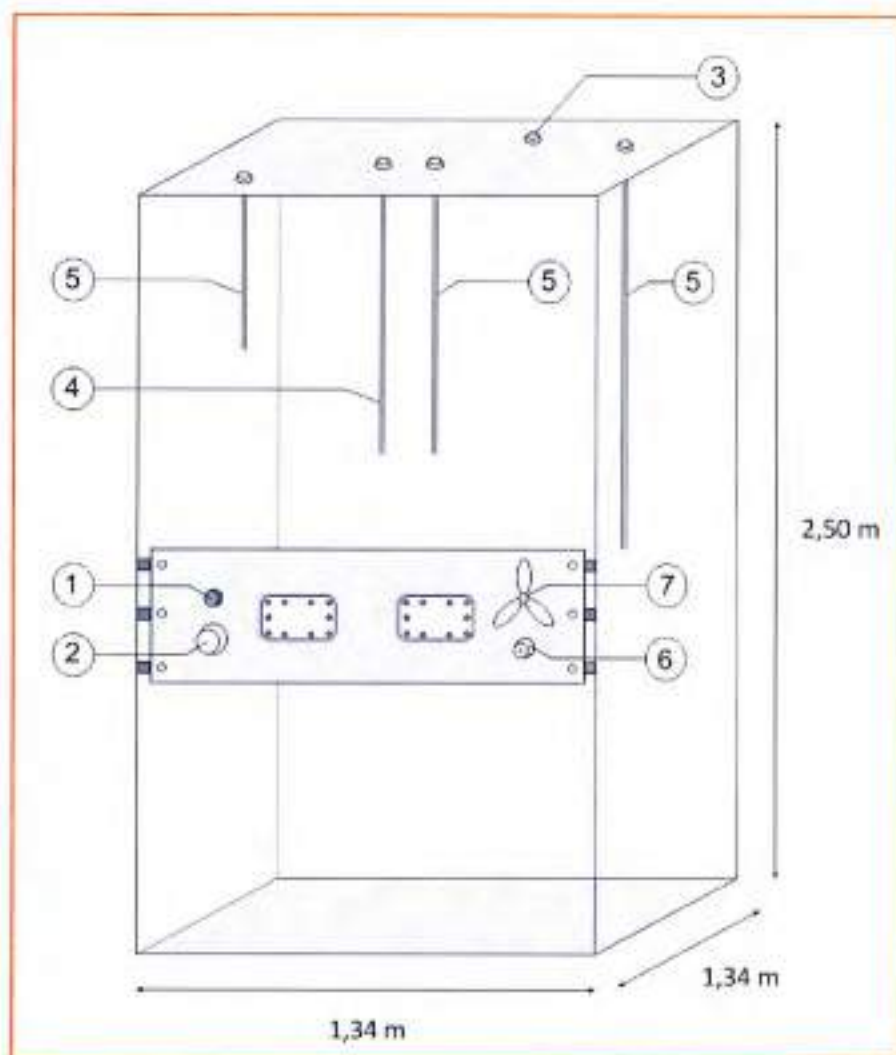


Figura 2.12: Esquema de la cámara de simulación. (1) Transmisor electrónico de temperatura y humedad. (2) Salida de aire contaminado y (3) entrada de aire ultra puro durante el proceso de limpieza. (4) Tubo de acero inoxidable para entrada de reactantes desde la línea de vacío. (5) Tubo de acero inoxidable 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.

La cámara es llenada 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 agua y material particulado (40 μm , 5 μm , 1 μm , 0,01 μm) y un filtro para compuestos orgánicos volátiles.

La presión en el interior de la cámara es medida con un manómetro de capacitancia MKS Baratron (0-1000 Torr). Durante los experimentos, la temperatura y humedad relativa (HR) son medidas en el interior del reactor mediante un transmisor electrónico de temperatura y humedad E+E serie EE31. Los valores registrados de humedad relativa para todos los experimentos realizados se encontraron, siempre, por debajo del 5 %. Este equipo, sólo permite realizar los experimentos a temperatura ambiente (298 ± 2) K y presión atmosférica (750 ± 20) Torr.

Luego de cada experimento la cámara se limpia mediante un flujo continuo de aire ultra puro, hasta que se consiguen las condiciones de humedad adecuadas y se corrobora la ausencia de COVs.

2.2.1.1.b Introducción de los reactantes al reactor

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 III).

Por otro lado, en el reactor se ha instalado un puerto de teflón (ver Figura 2.12), al que puede incorporarse una llave del alto vacío de paso recto (~ 5 mL), la cual se ha modificado colocándole un "septum" de silicona/teflón, ver Figura 2.13. 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.

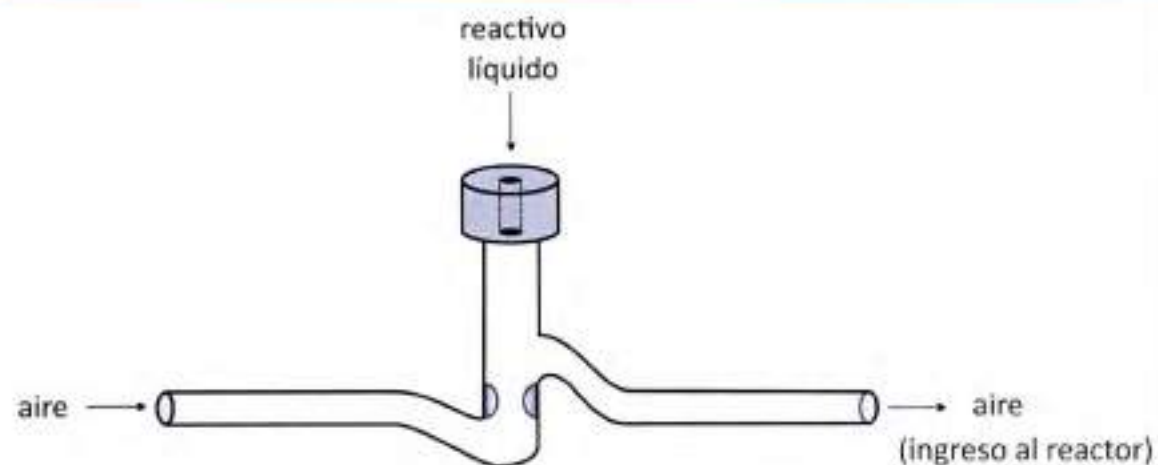
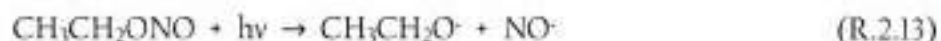


Figura 2.13: Esquema de la llave de alto vacío de paso recto modificada, por la cual a través de una corriente de aire ultra puro se ingresan los reactivos líquidos al interior de la cámara.

2.2.1.1.c Sistema de iniciación de la reacción

La generación del radical $\cdot\text{OH}$, necesario para iniciar la oxidación de los COVs, se ha llevado a cabo mediante la fotólisis de etil nitrito ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$) en presencia de oxígeno del aire, utilizando lámparas de longitud de onda larga ($\lambda > 360 \text{ nm}$), según la secuencia de reacciones:



El etil nitrito fue sintetizado en nuestro laboratorio a partir de nitrito de sodio, alcohol etílico y ácido sulfúrico (ver Anexo IV), siguiendo la técnica descrita en bibliografía (Taylor y col., 1980; Atkinson y col., 1981).

2.2.1.1.d 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 mencionado en el apartado 2.2.1.1.b, puede utilizarse, alternativamente, para el muestro a través la de 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 a la fibra cuando no se utiliza. En la Figura 2.14 se muestra un esquema del dispositivo comercial del 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 pre-concentración, 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 pre-concentración. 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).

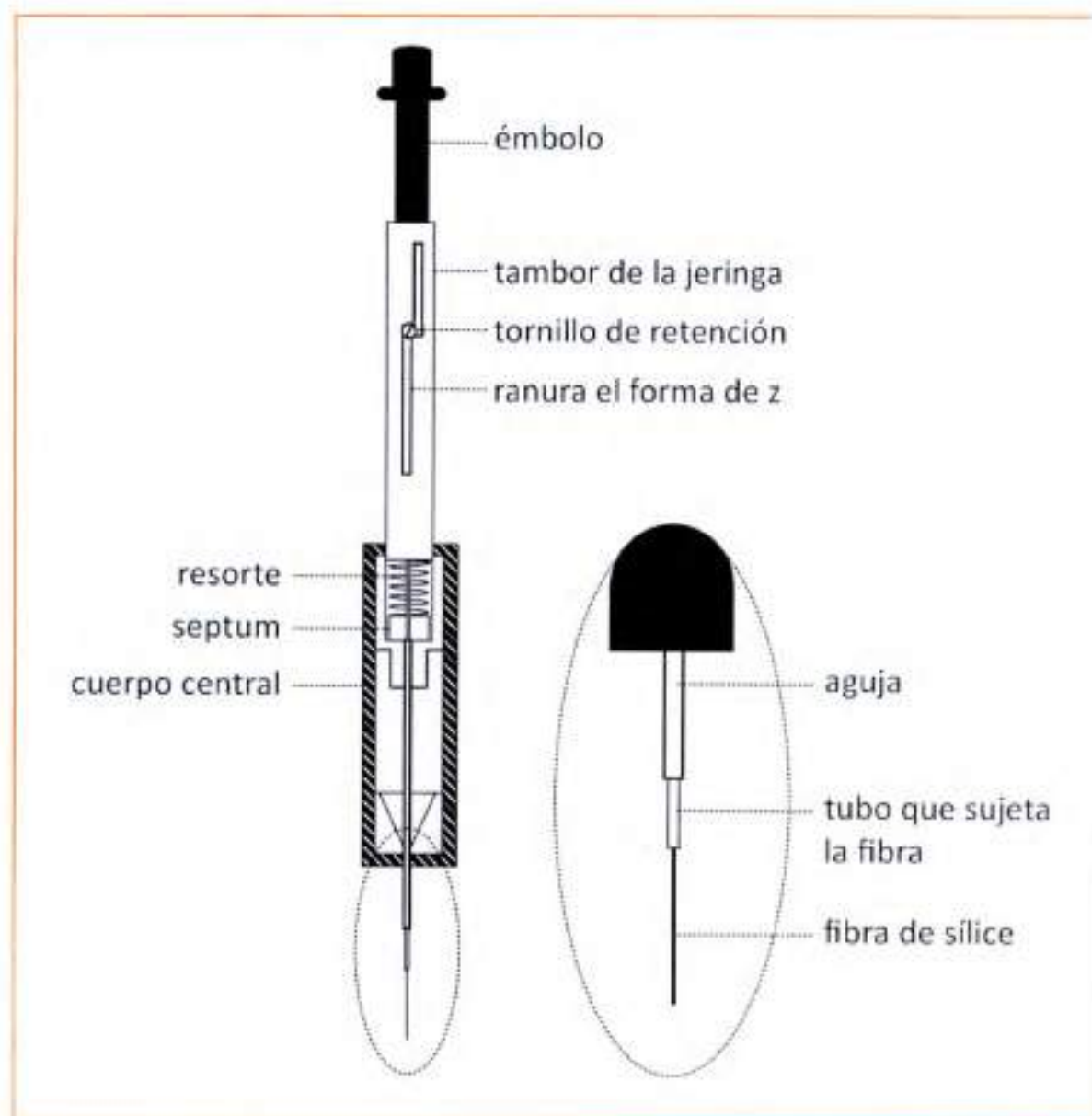


Figura 2.14: Esquema del dispositivo comercial de una fibra soportada en una jeringa, utilizada para el muestreo por SPME.

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 la Tabla 2.4 se muestran las fibras comercializadas por Supelco.

Tabla 2.4: Tipo de fibras comercializadas por Supelco para su uso en SPME

Fase estacionaria / espesor	Polaridad	Extracción
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	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	Bipolar	Adsorción
Carbomax / Divinilbenceno (CW / DVB)		
65 μm , fase parcialmente entrecruzada	Polar	Adsorción
70 μm , fase muy entrecruzada	Polar	Adsorción
Carbomax / Resina templada (CW / TPR)		
50 μm , fase parcialmente entrecruzada	Polar	Adsorción

Sin la necesidad de entrar en detalle en 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, ya que se trata de polímeros sólidos (Pawliszyn, 1997; Gorecki y col., 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 2.15 se muestran las estructuras químicas de estos recubrimientos, ya que son los que se han empleados en esta tesis.

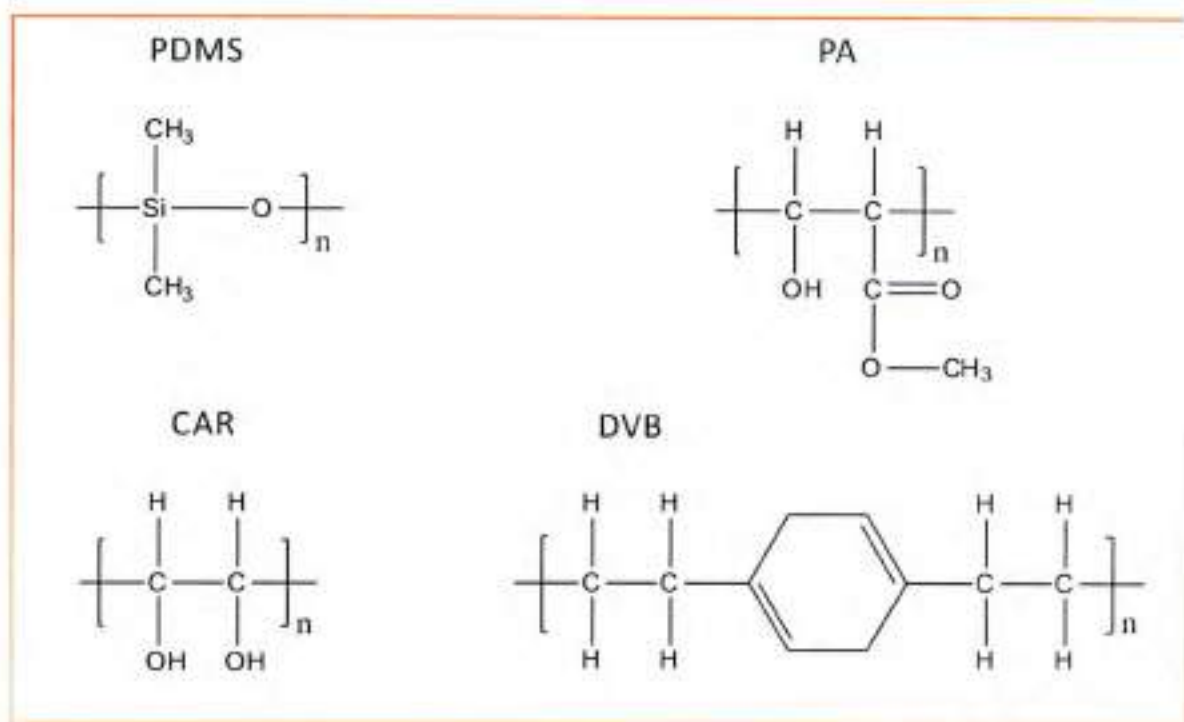


Figura 2.15: Estructuras químicas de los recubrimientos comerciales para las fibras de SPME

Una característica que hace de la técnica SPME más completa, es que puede ser combinada 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.

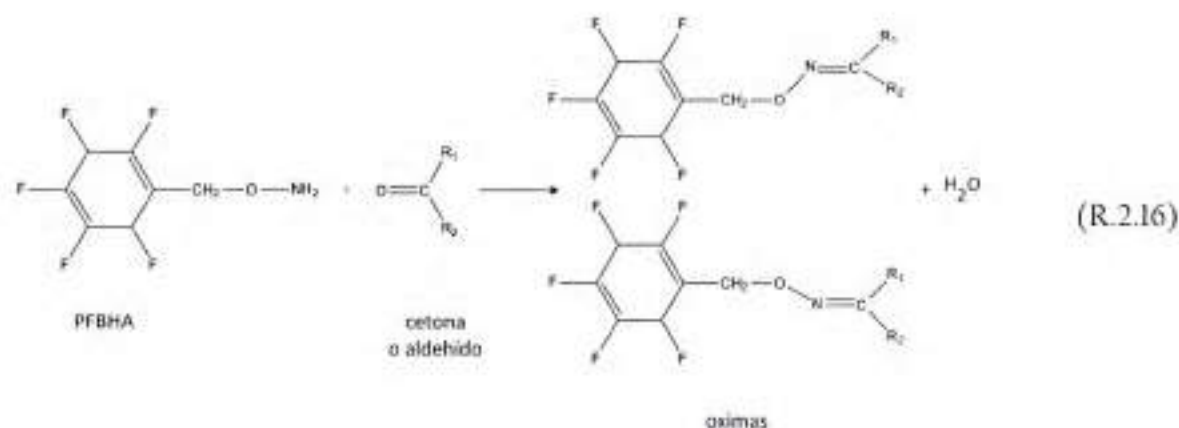
Por otro lado, la extracción de los analitos de la muestra puede realizarse mediante SPME y posteriormente llevar a cabo su derivatización, introduciendo la fibra en el vial que contiene al reactivo derivatizante. De este modo, la derivatización se lleva a cabo en la fibra y se denomina derivatización tras la extracción.

La derivatización en el inyector de un CG 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 CG 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 y col., 2005; Sai Hang y Zhen Yu, 2002; Kozie y col., 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.2.16), cuando el agente oxidante reacciona con el compuesto carbonílico, la presencia de diferentes grupos (R_1 y R_2) 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.

2.2.1.1.e Sistema de detección

Múltiples técnicas son empleadas en los estudios atmosféricos para la identificación y cuantificación de los productos de una reacción. En los trabajos de esta tesis se ha utilizado como sistema de detección un cromatógrafo de gases Clarus 500 Perkin Elmer (CG) con un detector por ionización de llama (FID), acoplado a un espectrómetro de masas Clarus 560 S Perkin Elmer (MS).

En éste trabajo, el CG, 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™ CG/MS versión 5.4.2, proporcionado por el fabricante del equipo.

2.3. Estudios fotoquímicos

Durante la estadia en el laboratorio español se realizó el estudio de la fotoquímica en la región actínica, de éteres alílicos y vinílicos halogenados, con el fin de realizar la determinación de la sección eficaz de absorción, σ_{λ} , de estos compuestos.

La técnica empleada para llevar a cabo estas determinaciones es la Espectroscopia de Absorción Ultravioleta (UV). Esta técnica utiliza radiación electromagnética entre 100 y 400 nm y se utiliza para identificar grupos funcionales de moléculas. La radiación absorbida por las moléculas en esta región del espectro electromagnético provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. Cuando la frecuencia de esta radiación es resonante con la diferencia de energía entre el estado electrónico fundamental y algún estado electrónico excitado (de mayor energía), los electrones de valencia se promueven a dicho estado excitado. La diferencia de energía entre los diversos estados varía, permitiendo así diferentes transiciones.

2.3.1 Sistema experimental

El sistema experimental empleado en la determinación de σ_λ consta de, como se muestra en la Figura 2.16, un sistema para el manejo de gases, la fuente de radiación, la celda de absorción, el espectrógrafo y el sistema de detección.

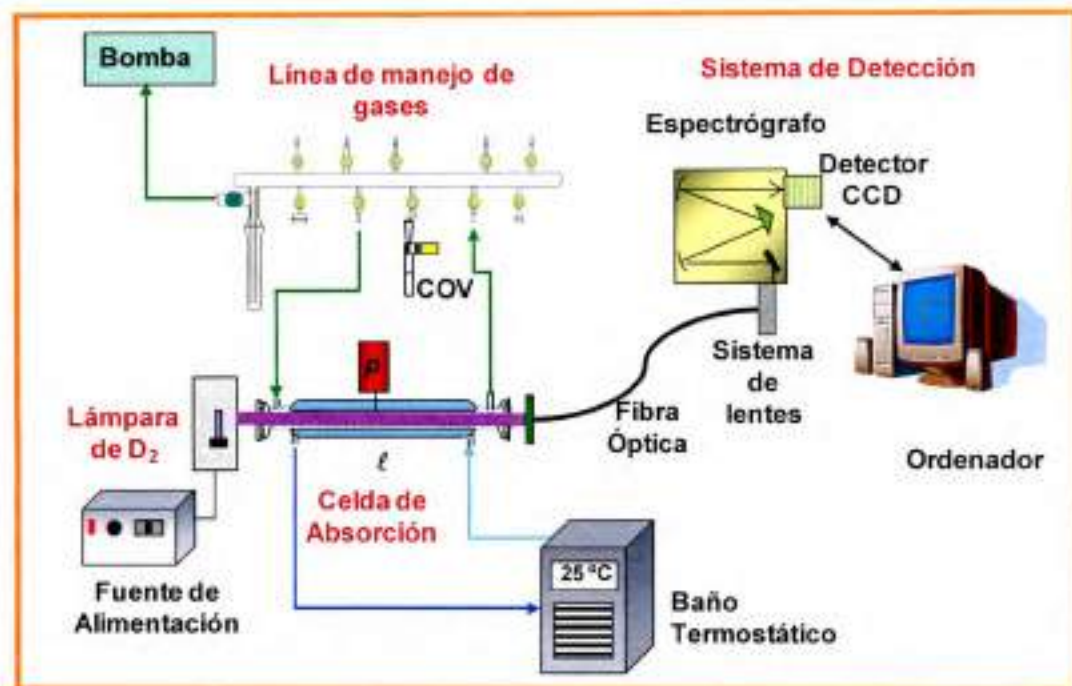


Figura 2.16: Esquema del sistema experimental empleado para la determinación de σ_λ

2.3.1.a Sistema de manejo de gases

La línea de manejo de gases, similar a las que fueron utilizadas en las otras técnicas, fue construida en vidrio Pyrex®. En ella se encuentra un conjunto de llaves que permiten aislar determinadas partes de la misma, y separar los balones con la mezcla de COV, ver Figura 2.17. Ésta debe permitir un medio químicamente limpio para evitar que durante la introducción, desgasificación y almacenamiento, éstos se contaminen.

La evacuación de la línea se realiza mediante el empleo de una bomba de vacío VARIAN DS 302 (16 m³/h) y una bomba TELSTAR RD18 (18 m³/h), ambas rotatorias. La

combinación de estas bombas, con los controladores de flujo y una válvula de aguja de acero inoxidable (Swagelok, SS-SS4), de 0.81 mm de orificio, permiten regular la presión total en el interior de la celda de absorción.

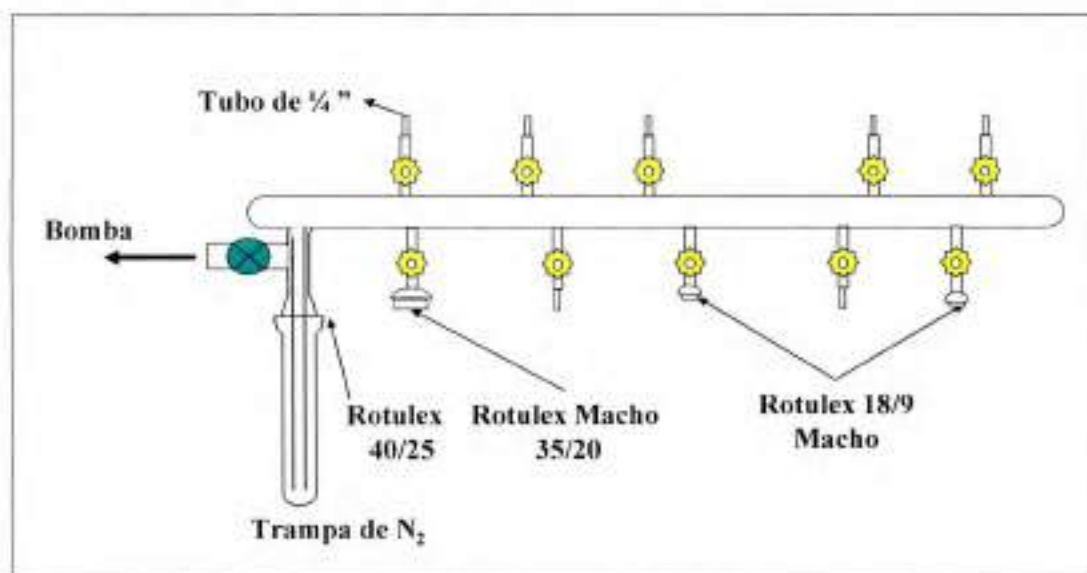


Figura 2.17: Esquema de la línea de vacío

En la línea de manejo de gases se han acoplado, para usar según sea necesario, cuatro medidores de presión: Medidor Leybold, Ceravac CTR90 1 Torr (que mide desde 10^{-4} a 1 Torr), medidor Leybold, Ceravac CTR90 10 Torr (10^{-3} a 10 Torr), medidor Leybold, Ceravac CTR90 100 Torr (10^{-2} a 100 Torr) y medidor Leybold, SKY CM 1000 (10^{-1} a 1000 Torr).

2.3.1.b Sistema de radiación: lámpara de deuterio

Las lámparas de este tipo son lámparas de arco que contienen gas deuterio a baja presión. En la lámpara de deuterio empleada (Oriel, modelo 63165), la excitación eléctrica de deuterio produce un espectro continuo de luz blanca en una zona espectral que va desde 180 a 500 nm. Esta lámpara tiene una potencia de 30 W y su bulbo es de cuarzo, el cual no deja pasar la radiación a $\lambda < 180$ nm, minimizando así la formación de ozono, lo que permite trabajar de forma más segura en el laboratorio.

El mecanismo por el cual se produce el espectro continuo, supone la formación inicial de una especie molecular excitada (D_2^*), seguido por la disociación de ésta en dos

especies atómicas (D' y D'') más un fotón. Las reacciones que tienen lugar son:



donde E_e es la energía eléctrica absorbida por la molécula.

El balance energético del proceso viene dado por la siguiente ecuación:

$$E_e = E_{D_2^*} = E_{D'} + E_{D''} + h\nu \quad (E.2.9)$$

donde $E_{D'}$ y $E_{D''}$ son las energías cinéticas de los átomos de deuterio. Cada una de ellas puede variar de forma continua desde cero hasta el valor de energía de la molécula excitada, $E_{D_2^*}$. Así pues, la energía y frecuencia del fotón pueden variar de forma continua.

Un espectro de emisión procedente de la lámpara de D_2 empleada en este trabajo se presenta en la Figura 2.18 entre 210 y 370 nm. Como se observa en la figura, la longitud de onda máxima de emisión se encuentra aproximadamente a 265 nm.

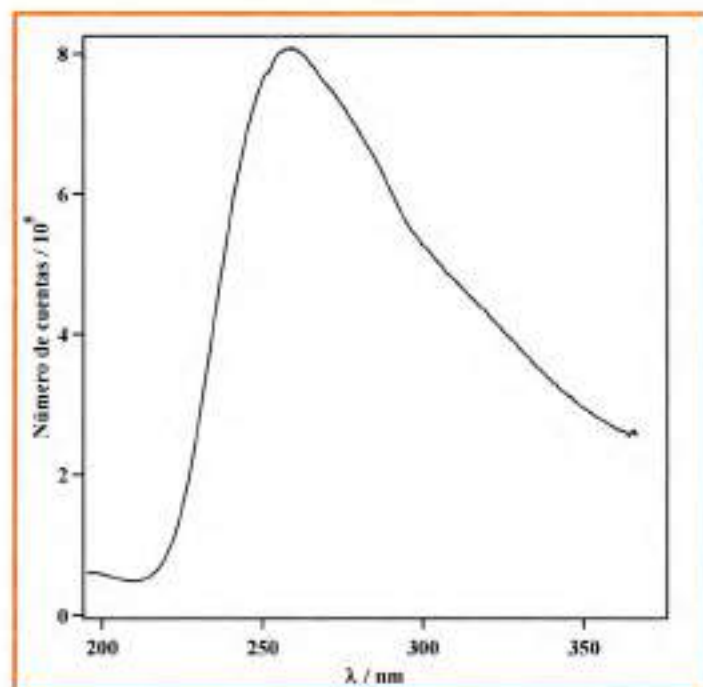


Figura 2.18: Espectro de emisión de la lámpara de D_2 .

Como se puede observar en la Figura 2.19, la carcasa que contiene el bulbo de la lámpara presenta un espejo reflector trasero que recoge la radiación emitida por la lámpara y la direcciona hacia la salida. En esta zona de la carcasa existe un sistema de dos lentes de sílice fundida que recogen y coliman la radiación. La distancia entre las lentes se puede variar en las tres direcciones del espacio (X, Y, Z) lo que permite mover el haz para optimizar la intensidad de la radiación.

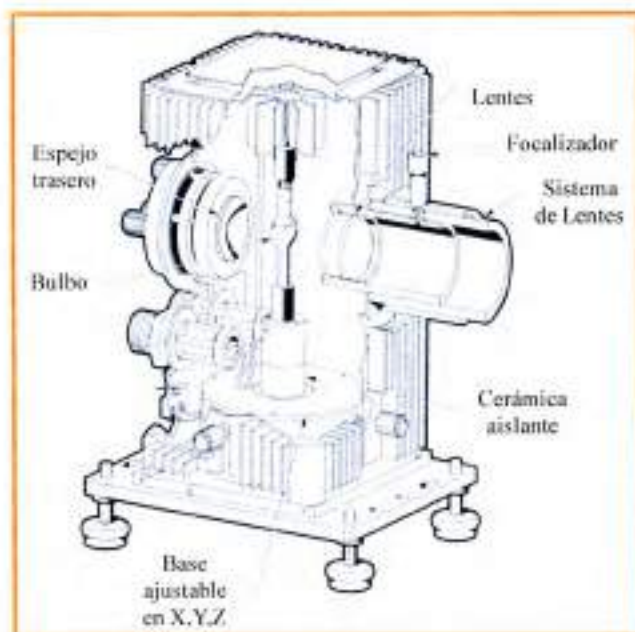


Figura 2.19: Dibujo de la lámpara de deuterio.

2.3.1.c Celda de absorción

La celda de absorción, construida en vidrio Pyrex®, se diseñó especialmente para llevar a cabo este tipo de estudios. Está sellada mediante ventanas de cuarzo de 5 cm de diámetro y juntas tóricas de vitón. Posee una camisa exterior para poder realizar los experimentos a diferentes temperaturas. Para trabajar a temperaturas superiores a la ambiental, se hace circular agua por la camisa exterior con ayuda de un baño termostático (Huber, Polystat CC1) (se pudo usar agua ya que sólo se realizaron estudios a temperaturas por debajo de su temperatura de ebullición), mientras que para temperaturas inferiores a la ambiental, se emplea como líquido refrigerante etanol (Scharlau, 99,6 %, cuya temperatura

de congelación es $-114,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (IPCS, 2005)). Además, la celda se aisló térmicamente del exterior con un material aislante (Tubolit y Armaflex) para mantener así constante la temperatura a lo largo del experimento. En la Figura 2.20 se puede observar una fotografía de esta celda.



Figura 2.20: Fotografía de la celda de absorción

2.3.1.d Sistema de detección: Espectrógrafo + CCD

A la salida de la celda de absorción, la radiación que no es absorbida por el COV, es decir, la radiación transmitida, se lleva a través de una fibra óptica hasta un sistema de espejos que focalizan la radiación en el espectrógrafo (Chromex 500 is/ sm).

El espectrógrafo empleado es de tipo *Czerny-Turner*, con un funcionamiento esquematizado en la Figura 2.21. Las rendijas, tanto de entrada (B) como de salida (F), están motorizadas, y sus aperturas pueden variarse desde $10\text{ }\mu\text{m}$ hasta 2 mm . Además, presenta dos espejos toroidales, que corrigen la aberración cromática y reflejan la radiación incidente (C) o dispersada (E) por la red de difracción (D).

A pesar de que el espectrógrafo empleado posee una torreta con tres redes de difracción, en la realización de este trabajo tan sólo se ha empleado la red de 300 líneas/mm (Chromex, modelo 40300250). Las otras dos redes son de 600 y 1200 líneas/mm , lo que permite una mayor resolución. La red de 300 líneas/mm permite observar una ventana espectral de aproximadamente 160 nm con una resolución de $0,18\text{ nm}$ (para un tamaño de rendija de $20\text{ }\mu\text{m}$) y presenta una eficiencia máxima del 70% a 250 nm .

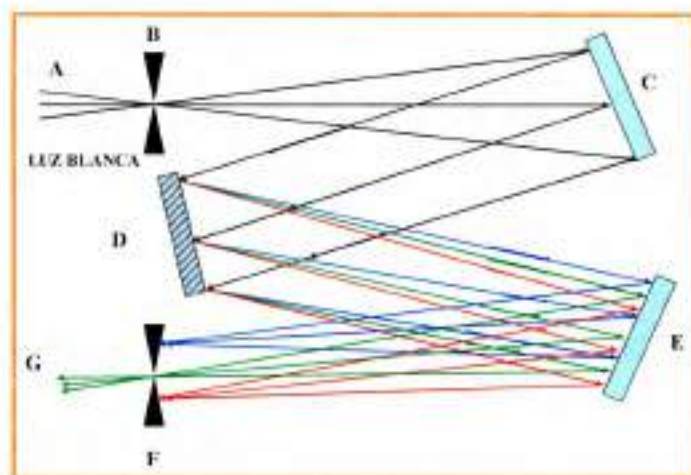


Figura 2.20: Funcionamiento del espectrógrafo Czerny-Turner en modo monocromador

La radiación dispersada por la red de difracción se recoge en el detector multicanal CCD (siglas del inglés *Charged Coupled Device*, Andor, modelo DB401-UV, $1024 \times 128 \text{ pixel}^2$). Este consiste en un *chip* semiconductor de silicio que contiene una matriz bidimensional de fotosensores o *pixels*, que en este caso está formada por 1024 columnas y 128 filas. Su eficiencia cuántica es máxima a 720 nm, siendo aproximadamente de un 50% en su caso. Sin embargo, por debajo de 200 nm, la eficiencia cuántica es muy baja, siendo de un 13% a 200 nm.

Este detector se puede refrigerar termoelectricamente hasta $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ mediante un sistema Peltier, para reducir así la corriente oscura. Un refrigerador Peltier es una bomba térmica activa que transfiere calor desde una parte del dispositivo hacia otra. En la realización de este trabajo, el detector CCD se ha enfriado a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ (253 K) para disminuir el ruido de fondo durante la medida. Con el mismo fin, los espectros se han registrado de forma acumulada entre 3000 y 6000 veces para así, aumentar la relación señal/ruido.

2. 4. Bibliografía

- Alpendurada, M. (2000). *Solid-phase microextraction: a promising techniques for sample preparation in environmental analysis*. J. Chromatogr. A, 889, 3.
- Arthur, C. L.; Pawliszyn, J. (1990). *Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers*. Anal. Chem., 62, (19), 2145.
- 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*. J. Air Pollut. Control Assoc., 31, 1090.
- Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Winer, A. M.; Pitts, J. N. (1984). *Kinetics of the gas-phase reactions of nitrate radicals with a series of dialkenes, cycloalkenes, and monoterpenes at 295 ± 1 K*. Environ. Sci. Technol., 18, (5), 370.
- 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. (2004). *Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Volume I - Gas Phase Reactions of O₃, HO₂, NO_x, and SO_x*. Atmos. Chem. Phys., 4, 1461.
- 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 fotolisis*. Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.
- 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.
- Gorecki, T.; Xu, X.; Pawliszyn, J. (1999). *Theory of analyte extraction by selected porous polymer SPME fibers*. Analyst., 124, 643.

- Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Ed. Academic Press, Nueva York, Estados Unidos.
- IPCS. (2005). *Fichas internacionales de seguridad*. International Programme on Chemical Safety. www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0044.pdf.
- Jiménez, E.; Lanza, B.; 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.
- Koziel, J.; Noah, J.; Pawliszyn, J. (2001). *Field Sampling and Determination of Formaldehyde in Indoor Air with Solid-Phase Microextraction and On-Fiber Derivatization*. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1481.
- Lanza Fernández, B. (2009). *"Degradación troposférica de compuestos oxigenados: Fotoquímica y reactividad con el radical OH"*. Tesis doctoral, Universidad de Castilla-La Mancha, España.
- Lide, D. R. (2005). *CRC Handbook of chemistry and physics*. Ed. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Martínez, E.; Albaladejo J.; Notario, A.; Husain, D. (1996). *Kinetic Study of Ground State Atomic Caesium, Cs($6^2S_{1/2}$), by Time-resolved Laser Induced Fluorescence (Cs($7^2P_{1/2}$)- $6^2S_{1/2}$) Following Pulsed Irradiation*. *J. Photochem. Photobiol. A*, 95, 103.
- Martos, P.; Pawliszyn, J. (1998). *Sampling and Determination of Formaldehyde Using Solid-Phase Microextraction with On-Fiber Derivatization*. *Anal. Chem.*, 70, 2311.
- Navas, M. N. (2012). *"Alcoholes fluorados y aldehidos fluorados en la troposfera: Cinética y fotoquímica en fase gaseosa por técnicas de láser pulsada"*. Tesis doctoral, Universidad de Castilla-La Mancha, España.
- Pawliszyn, J. (1997). *Solid-phase microextraction, theory and practice*. Ed. Wiley-VCH, New York, Estados Unidos.

- Peirone, S. A.; Cometto, P. M.; Lane, S. I. (2014). *Study of the products yield and the mechanism of the OH-initiated photo-oxidation of 1-pentene and 2-methyl-2-propen-1-ol*. 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.
- Pilling, M. J.; Seaking, P. W. (1995). *Reaction Kinetics*. Oxford scientific publication.
- 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.
- 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.
- Schott, G.; Davidson, N. (1958). *Shock waves in chemical kinetic: The decomposition of N₂O₅ at high temperatures*. J. Am. Chem. Soc., 80, (8), 1841.
- Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Ed. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ.
- 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.
- Ureña, A. G. (2001). *Cinética Química*. Editorial Sintesis.
- 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:

Reacciones de éteres

vinílicos con el radical $\cdot\text{OH}$

En la introducción de de esta tesis se hizo mención a las evidencias experimentales de la presencia de COVOs en la atmósfera (Singh y col., 2001; Lewis y col., 2000), y que las mediciones de campo indican que éstos constituyen un importante componente traza de los que se encuentran en la tropósfera. Éstos están fuertemente involucrados en muchos procesos atmosféricos y juegan un papel central en los procesos químicos que determinan la capacidad oxidante de la atmósfera (Kanakidou y col., 2005).

Dentro de los COVOs se encuentran los éteres vinílicos que son usados en diversas industrias como disolventes, aditivos para aceites de motores, para la fabricación de diferentes tipos de recubrimientos y como productos intermedios en las síntesis de fragancias y productos farmacéuticos (George y col., 2005; Ash y Ash, 2007).

La química atmosférica de estos compuestos ha sido estudiada para algunos éteres vinílicos y existen algunas discrepancias entre los resultados. 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 disolventes 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 experimentales 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 éteres vinílicos. El trabajo implicó la obtención de los coeficientes de velocidad de la reacción, a presión atmosférica y temperatura ambiente, de estos compuestos con el radical ·OH, y la identificación y cuantificación de los

productos de estas reacciones, además del estudio teórico de estas reacciones con el fin de aportar de manera complementaria al entendimiento del mecanismo de esta reacción. Comparar estos resultados con los presentes en bibliografía, ninguno realizado con las técnicas utilizadas en este trabajo, y llevar a cabo un análisis de las tendencias de reactividad.

3.1. Antecedentes

Debido al doble enlace que presentan las moléculas de éteres vinílicos, es de esperar una reactividad relativamente alta con los principales oxidantes troposféricos y particularmente con el radical ·OH. Hasta la fecha existen varios trabajos presentes en bibliografía donde se estudia reacciones de éteres vinílicos con este oxidante (Zhou y col., 2006a; Grosjean y Williams, 1992; Thiault y col., 2002; Mellouki, 2006; Al Mulla, 2006; Thiault y Mellouki, 2006; Perry y col., 1977), los resultados se unificaron en la Tabla 3.1.

Del análisis de esta tabla, se puede decir que: (Perry y col., 1977) informaron un valor de coeficiente de velocidad, utilizando un técnica absoluta, para la reacción del MVE con ·OH, en buen acuerdo con el valor reportado por Mellouki (Mellouki, 2006), que utilizó una técnica relativa. Sin embargo, estas determinaciones son sustancialmente más bajas que el valor estimado por Grosjean y Williams (Grosjean y Williams, 1992) utilizando el método SAR (*Structure-Activity Relationships*).

En los últimos años, utilizando PLP-LIF y una técnica relativa, Mellouki (Thiault y Mellouki, 2006; Mellouki, 2006) realizó un estudio de una serie de éteres vinílicos: metil vinil éter (MVE), etil vinil éter (EVE), propil vinil éter (nPVE), *n*-butil vinil éter (nBVE), *i*-butil vinil éter (iBVE) y *t*-butil vinil éter (tBVE). Entre ellos, por un lado, el EVE, nPVE y BVE están en buen acuerdo con los datos publicados por Zhou (Zhou y col., 2006a) obtenidos con una técnica relativa, aunque con un error relativo bastante elevado. Por otro lado, de la serie medida por Mellouki, solo el nPVE coincide con los valores obtenidos por (Al Mulla, 2006), medidos, también, por una técnica relativa. En el trabajo realizado por Al Mulla, el valor del coeficiente de velocidad para la reacción del EVE es más bajo que los

obtenidos por Mellouki, mientras que los valores de las reacciones de los isómeros de BVE son más grandes, en algún caso, en un factor mayor a dos.

Tabla 3.1: Coeficientes de velocidad ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) de las reacciones entre el radical ·OH con éteres vinílicos a 298 K.

Éter Vinílico	$k_{OH} \times 10^{11}$	Técnica / Referencia
MVE $\text{CH}_3\text{OCH}=\text{CH}_2$	3,35 ± 0,34 4,5 ± 0,7 6,4	FP-RF ¹ / (Perry, 1977) Técnica relativa / (Mellouki, 2006) Estimación SAR / (Grosjean y Williams, 1992)
EVE $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}=\text{CH}_2$	6,8 ± 0,7 7,3 ± 0,9 7,29 ± 1,21 5,51 ± 0,13	PLP-LIF / (Thiault y col., 2002; Mellouki, 2006) Técnica relativa / (Thiault y col., 2002; Mellouki, 2006) Técnica relativa / (Zhou, 2006a) Técnica relativa / (Al Mulla, 2006)
nPVE $\text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}=\text{CH}_2$	10 ± 1 11 ± 1 9,73 ± 1,94 11,5 ± 0,4	PLP-LIF / (Mellouki, 2006; Thiault y Mellouki, 2006) Técnica relativa / (Mellouki, 2006) Técnica relativa / (Zhou, 2006a) Técnica relativa / (Al Mulla, 2006)
nBVE $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}=\text{CH}_2$	10 ± 1 11 ± 1 11,3 ± 3,1 16,3 ± 2,8	PLP-LIF / (Mellouki, 2006; Thiault y Mellouki, 2006) Técnica relativa / (Mellouki, 2006) Técnica relativa / (Zhou, 2006a) Técnica relativa / (Al Mulla, 2006)
iBVE <i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}=\text{CH}_2$	11 ± 1 11 ± 1 15,9 ± 5,9	PLP-LIF / (Mellouki, 2006; Thiault y Mellouki, 2006) Técnica relativa / (Mellouki, 2006) Técnica relativa / (Al Mulla, 2006)
tBVE <i>t</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}=\text{CH}_2$	11 ± 1 11 ± 1 25,2 ± 1,8	PLP-LIF / (Mellouki, 2006; Thiault y Mellouki, 2006) Técnica relativa / (Mellouki, 2006) Técnica relativa / (Al Mulla, 2006)

Como se dijo, 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 necesaria una base de datos ampliada en los casos de las reacciones que involucran a los éteres vinílicos.

¹ FP-RF: Flash Photolysis – Resonance Fluorescence

La identificación y cuantificación de los productos principales de estas reacciones se han ido publicando en estos últimos años: se han reportado estos datos para las reacciones del radical ·OH con MVE (Klotz y col., 2004), EVE (Thiault y col., 2002), nPVE (Zhou y col., 2006b) y BVE (Colmenar y col., 2015). Los datos se muestran reunidos en la Tabla 3.2.

Los productos principales de las oxidaciones de los éteres vinílicos iniciadas por el radical ·OH reportados en bibliografía son dos: el formiato correspondiente al éter, y formaldehído (HCHO). Como se observa en la Tabla 3.2, existe sólo un trabajo por éter vinílico que informa el rendimiento de los productos principales de estas reacciones. Es claro que la cantidad de producto formado siempre es menor cuando las reacciones ocurren en presencia de NO_x que cuando no se adiciona (en el caso del BVE no hay datos para reacciones en ausencia de NO_x). Sin embargo, no hay ninguna tendencia clara, ya que los rendimientos molares de los productos oscilan entre el 50 % en algunos casos y el 92 % en otros. Todos estos datos han sido obtenidos utilizando el mismo sistema experimental.

Tabla 3.2. Rendimiento de los productos principales de las reacciones de distintos éteres vinílicos con el radical ·OH reportados en bibliografía. ^a En presencia de NO_x. ^b En ausencia de NO_x. ^c Reporta, también, ácido fórmico como producto con un rendimiento molar de (21,5 ± 0,5) %.

Éter Vinílico	Formiato (% molar)	Formaldehído (% molar)	Técnica / Referencia
MVE CH ₃ OCH-CH ₂	80,9 ± 8,2 ^a 50,2 ± 5,1 ^b	76,6 ± 7,9 ^a 57 ± 6 ^b	FT-IR (Klotz y col., 2004)
EVE C ₂ H ₅ OCH-CH ₂	92 ± 7 ^a 83 ± 7 ^b 85 ± 10 ^a	70 ± 8 ^a	FT-IR (Thiault y col., 2002)
nPVE C ₃ H ₇ OCH-CH ₂	78,6 ± 8,8 ^a 63,0 ± 9,0 ^b	75,9 ± 8,4 ^a 61,3 ± 6,3 ^b	FT-IR (Zhou y col., 2006b)
BVE ^c C ₄ H ₉ OCH-CH ₂	49,1 ± 1,9 ^a	> 100 ^a	FT-IR (Colmenar y col., 2015)

Teniendo en cuenta este contexto, en esta tesis se realizó el estudio cinético y de distribución de productos de la siguiente serie de éteres vinílicos: metil vinil éter, etil vinil éter, *n*-propil vinil éter y *n*-butil vinil éter.

3. 2. Determinación de los coeficientes de velocidad

3.2.1. 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 radical ·OH, en relación a la velocidad de disminución de la concentración de un compuesto de referencia (Ref), por su reacción con la misma especie reactiva, cuyo coeficiente de velocidad es ampliamente conocido (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000):



Considerando condiciones de estado estacionario para la especie reactiva (radical ·OH), 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 la especie reactiva, se obtiene, para las velocidades de las reacciones (R.3.1) y (R.3.2), las siguientes expresiones:

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

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

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

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

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

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:

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

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

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: $\frac{k_{COV}}{k_{Ref}}$.

3.2.2. Consideraciones experimentales

3.2.2.1. Experimentos previos a cada determinación

En primer lugar, y antes de comenzar con los experimentos correspondientes a la determinación de los coeficientes de velocidad, debieron realizarse las pruebas 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 ocurriera 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 radical ·OH, los reactantes presentes en el reactor se someten a la acción de luz ultravioleta ($\lambda = 254 \text{ nm}$) durante un tiempo equivalente al empleado en los experimentos. El objetivo fue 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 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 evaluar los parámetros cinéticos, los tres procesos nombrados anteriormente, reacciones heterogéneas, reacciones oscuras y fotólisis de los reactantes, fueron despreciables.

- Es fundamental la optimización de 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 CG-FID es importante evaluar y comprobar el rango de respuesta de los compuestos en el detector es lineal. Para esta tarea se realizaron corridas cromatográficas de concentraciones conocidas. 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 fue lineal para el rango de concentraciones del compuesto utilizadas. Tanto el límite de detección

como el rango de linealidad pueden extenderse si se modifica el control de atenuación de la señal que llega al sistema de adquisición de datos.

3.2.2.2. 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 (Atkinson y col., 1988):

- 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 rango 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: $2 \times \frac{k_{COV}}{k_{Ref}} \geq 0,5$.

3.2.2.3. Limpieza del reactor

Antes de iniciar cada experimento, debió llevarse a cabo la limpieza del reactor, la cual consistió en, al menos, cinco ciclos de llenado y vaciado de las bolsas de Teflón con N₂ o aire ultra puro.

De manera complementaria, y en forma periódica, la cámara se llenó con una mezcla de O₂ y N₂, y se irradió por períodos de 20-30 min con lámparas germicidas, para formar O₃. Después de este procedimiento, la bolsa se limpió con N₂, 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.

3.2.2.4. Cargado de los reactivos

La bolsa de Teflón se llenó parcialmente con N_2 de ultra alta pureza o aire analítico antes de la introducción de los reactantes (reactantes hace referencia al COV que se está estudiando y al compuesto de referencia usado). A continuación se conectaron a la línea de vacío los reactantes, a través de una entrada de $1/4"$ desde el dedo o cilindro que los contiene; seguidamente se llenó el balón de mezcla apropiado (a menor presión de vapor del compuesto, balón de mayor volumen) hasta una presión determinada y posteriormente se aisló el balón del resto de la línea. Se desgasificó la línea y se introdujeron en ella N_2 hasta una sobrepresión de unos 850 Torr. En ese momento se abrió y se cerró la llave de entrada del balón de mezcla, a continuación se hizo lo mismo con la llave de salida y posteriormente con la llave de la bolsa. De esta manera, el reactante contenido en el balón de mezcla fue introducido en el interior del reactor arrastrado por N_2 . El flujo de N_2 a sobrepresión se mantuvo durante - 2 minutos para garantizar que el total del reactante ingrese al reactor. A continuación se cerró rápidamente la llave de la bolsa, la llave de entrada de N_2 y por último las llaves de entrada y de salida del balón de mezcla. Seguidamente se procedió a la desgasificación de la línea de vacío. De esta manera se llevó a cabo la incorporación secuencial de los reactantes en el interior de la cámara de simulación. El H_2O_2 que se utiliza como precursor de los radicales ·OH, se incorpora mediante una jeringa de precisión Hamilton de 10 μ L. Se espera, aproximadamente, una hora en oscuridad para asegurarse que el H_2O_2 se evapore. Cuando el ·OH se consume totalmente, se repite la operación. Se favorece mecánicamente el mezclado de gases.

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.

3.2.2.5. 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 3.3 se mencionan las condiciones fijadas en el CG-FID para la determinación de los coeficientes de velocidad de las reacciones estudiadas.

Tabla 3.3. Parámetros experimentales en el sistema de detección (CG-FID).

Parámetros fijados en el CG-FID	
Flujo de Helio	45 mL/min
Temperatura del inyector	250 °C
Temperatura de la columna	45 °C (15 min) - 30 °C/min - 100 °C (10 min)
Temperatura del detector	300 °C
Split	100:1

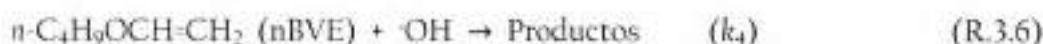
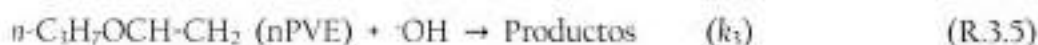
3.2.2.6. Propagación de errores en los coeficientes de velocidad

El valor de k_{COV} informado es el promedio de, al menos, cuatro determinaciones independientes. Así, en cada experimento individual, el error atribuido al valor del coeficiente de velocidad, se calculó mediante propagación de errores, incluyendo la desviación estándar ($2\sigma_{n-1}$), derivada del ajuste por cuadrados mínimos de la pendiente 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 error asociado al valor final del coeficiente de velocidad informado, comprende los valores extremos de las determinaciones individuales. 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. Resultados

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



Las reacciones del radical ·OH con los compuestos de referencia utilizadas en este trabajo, fueron las siguientes:



Los coeficientes de velocidad, en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, de estas reacciones son: k_5 : $(1,0 \pm 0,2) \times 10^{10}$ (Atkinson y col., 2006), k_6 : $(9,4 \pm 0,2) \times 10^{11}$ (Atkinson y col., 2006) y k_7 : $(5,14 \pm 0,32) \times 10^{11}$ (Calvert y col., 2000).

En la Tabla 3.4 se muestran los valores de cada experimento individual, especificando la concentración de los reactantes utilizada en cada uno y el valor de la relación $k_{\text{COV}}/k_{\text{Ref}}$, como también la k_{COV} global. 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 N_2 o aire ultra puro, con el fin de identificar alguna dependencia de los parámetros cinéticos con la presencia de O_2 en el reactor.

La concentración de H_2O_2 usado en los experimentos varió entre de 170-220 ppm. Se utilizaron entre 2 y 4 lámparas para producir la fotólisis del precursor, las cuales se mantuvieron encendidas por periodos entre 0,8 y 6 minutos.

Tabla 3.4: Concentración inicial de los reactantes, relación de los coeficientes de velocidad k_{COV}/k_{Ref} , y los valores calculados de los coeficientes de velocidad k_{COV} ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para las reacciones de éteres vinílicos y el radical ·OH, a 298 K y presión atmosférica. ^(a) Con aire ultra puro. ^(b) Con nitrógeno.

Éter Vinílico	$[\text{Éter}]_0$ (ppm)	Referencia	$[\text{Referencia}]_0$ (ppm)	k_{COV}/k_{Ref}	$k_{COV} /$ $\times 10^{10}$
MVE	55	Isobuteno	44	$(0,80 \pm 0,04)$	$(0,41 \pm 0,04)^a$
	45		31	$(0,81 \pm 0,04)$	$(0,42 \pm 0,04)^b$
	49	1-metil-1-ciclohexeno	40	$(0,40 \pm 0,06)$	$(0,38 \pm 0,06)^a$
	43		38	$(0,45 \pm 0,07)$	$(0,42 \pm 0,07)^b$
				Promedio:	$(0,41 \pm 0,09)$
EVE	49	Isopreno	48	$(0,81 \pm 0,03)$	$(0,81 \pm 0,03)^a$
	51		37	$(0,83 \pm 0,02)$	$(0,83 \pm 0,02)^b$
	38	1-metil-1-ciclohexeno	44	$(0,84 \pm 0,05)$	$(0,79 \pm 0,05)^a$
	48		45	$(0,84 \pm 0,03)$	$(0,81 \pm 0,03)^b$
				Promedio:	$(0,81 \pm 0,07)$
nPVE	40	Isopreno	35	$(1,10 \pm 0,04)$	$(1,10 \pm 0,04)^a$
	34		34	$(1,07 \pm 0,04)$	$(1,07 \pm 0,04)^b$
	41	1-metil-1-ciclohexeno	41	$(1,19 \pm 0,04)$	$(1,12 \pm 0,04)^a$
	43		42	$(1,18 \pm 0,02)$	$(1,11 \pm 0,02)^b$
				Promedio:	$(1,10 \pm 0,04)$
nBVE	38	Isopreno	44	$(1,22 \pm 0,04)$	$(1,22 \pm 0,04)^a$
	36		38	$(1,20 \pm 0,04)$	$(1,20 \pm 0,04)^b$
	39	1-metil-1-ciclohexeno	41	$(1,30 \pm 0,04)$	$(1,22 \pm 0,04)^a$
	46		37	$(1,25 \pm 0,04)$	$(1,18 \pm 0,04)^b$
				Promedio:	$(1,20 \pm 0,06)$

En la Figura 3.1, se muestra dos gráficos obtenidos experimentalmente, para el EVE (a) y nPVE (b). Todas las mediciones individuales realizadas 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 96 %, 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, 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.

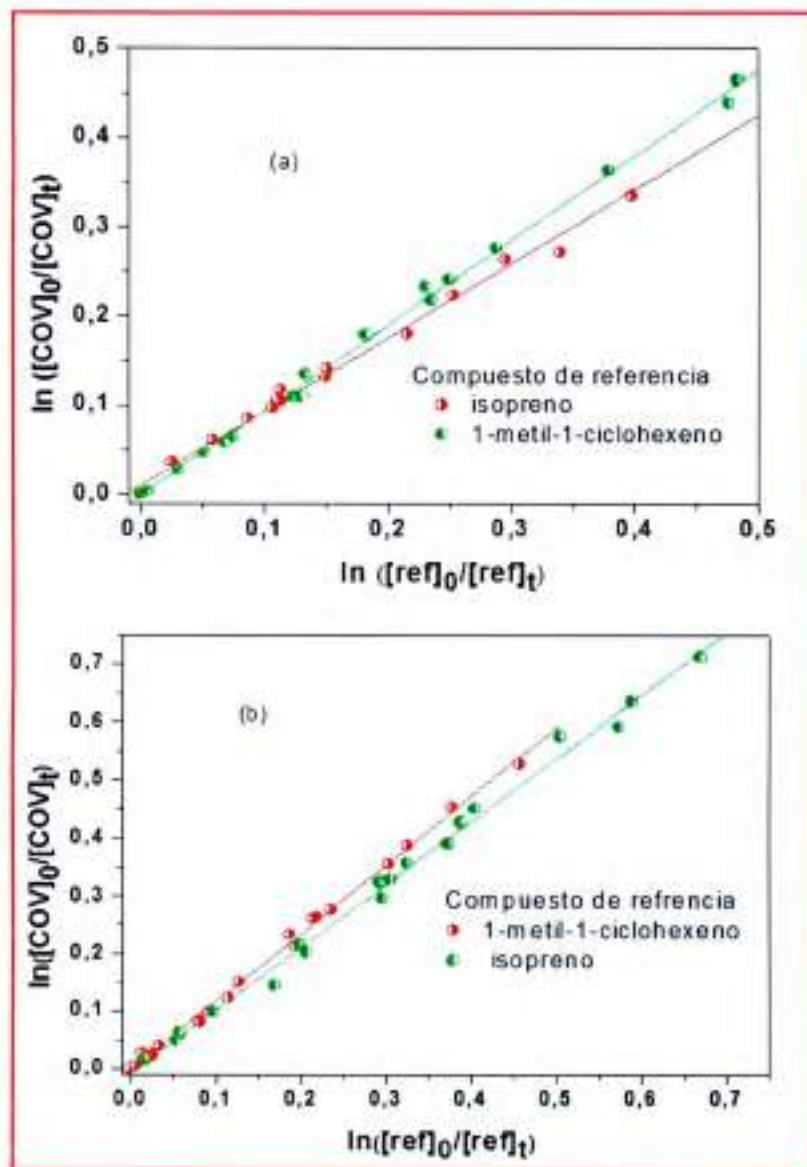


Figura 3.1: Ejemplo de los gráficos de $\ln \left\{ \frac{[COV]_0}{[COV]_t} \right\}$ vs $\ln \left\{ \frac{[ref]_0}{[ref]_t} \right\}$, para la reacción del radical ·OH con EVE (a) y nPVE (b).

3.2.4. Conclusión

Los valores de los coeficientes de velocidad medidos para la serie de éteres vinílicos, se encuentran en buen acuerdo con la información disponible en bibliografía, ver Tabla 3.1. Salvo los valores del trabajo realizados por (Al Mula, 2006) que reporta valores considerablemente distintos a los demás, el resto, dentro de los errores experimentales, presentan algunas tendencias claras. Se puede observar que hay un aumento en los coeficientes de velocidad para la reacción entre el radical ·OH y los éteres vinílicos, al progresar en la serie: MVE, EVE, *n*PVE y *n*BVE.

Para poder realizar un análisis más completo, se realizó una comparación de los coeficientes de velocidad de las reacciones del radical ·OH con compuestos con estructuras análogas a los éteres estudiados en este trabajo.

En la Tabla 3.5 se muestran los coeficientes de velocidad para las reacciones de los éteres simples, alquenos y compuestos carbonílicos insaturados, todos análogos a cada uno de los éteres vinílicos estudiados.

Se puede ver que, los coeficientes de velocidad para las reacciones iniciadas por el ·OH para éteres saturados (ROR, R = grupo alquilo) y alquenos muestran la misma tendencia mencionada más arriba para los éteres vinílicos, con la excepción de los compuestos que contienen el grupo *t*-butilo.

Aunque las tendencias son similares, los vinil éteres presentan coeficientes de velocidad significativamente más elevados comparándolos con sus correspondientes alquenos análogos. Como se ha discutido en bibliografía (Mellouki y col., 2003; Mellouki, 2006; Thiault y col., 2002), es evidente que el grupo alcoxi, -OR, activa el doble enlace presente en los éteres vinílicos para la adición electrofílica del radical ·OH. Por otro lado, en el caso de los alquenos, los coeficientes de velocidad no parecen ser influenciados en gran medida por la naturaleza del grupo alquilo R ($k_{\text{OH} \cdot \text{alqueno}} \approx 3 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para R: CH₃ a C₄H₉). Mientras que en el caso de los éteres vinílicos, se observa un aumento desde $4,1 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el MVE a $1,2 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el BVE. Sin embargo, según las mediciones realizadas en este trabajo y los valores de bibliografía,

parecería que para cadenas alquílicas superiores a C₄, la influencia activadora al doble enlace hacia la adición electrofílica del ·OH ha alcanzado un valor límite.

Tabla 3.5. Comparación de los coeficientes de velocidad (en cm³ molécula⁻¹ s⁻¹) para las reacciones del ·OH con éteres vinílicos, alquenos y compuestos carbonílicos a 298 K

Vinil éter ($k \times 10^{11}$)		Éter ($k \times 10^{11}$)		Alqueno ($k \times 10^{11}$)		Carbonilo ($k \times 10^{11}$)	
MVE CH ₂ OCH-CH ₂	4,1 ^a	Metil etil éter CH ₃ OCH ₂ CH ₃	0,69 ^c 0,82 ^d	Propeno CH ₂ CH=CH ₂	2,63 ^f	Acroleína H(O)CCH=CH ₂	1,96 ^h
EVE C ₂ H ₅ OCH-CH ₂	8,1 ^a	Diethyl éter CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	1,31 ^c 1,36 ^d	1-buteno C ₂ H ₅ CH=CH ₂	3,14 ^f	Metacroleína H(O)CC(CH ₃)-CH ₂	2,85 ^h
nPVE n-C ₃ H ₇ OCH-CH ₂	11,0 ^a	Etil n-propil éter n-C ₃ H ₇ OCH ₂ CH ₃	1,77 ^d	1-penteno n-C ₄ H ₉ CH=CH ₂	3,14 ^f	Metil vinil cetona CH ₃ C(O)CH=CH ₂	1,88 ⁱ
nBVE n-C ₄ H ₉ OCH-CH ₂	12,0 ^a	Etil n-butil éter n-C ₄ H ₉ OCH ₂ CH ₃	2,13 ^c 2,03 ^d	1-hexeno n-C ₅ H ₁₁ CH=CH ₂	3,7 ^f	Vinil acetato CH ₃ C(O)OCH=CH ₂	2,04 ⁱ
iBVE i-C ₄ H ₉ OCH-CH ₂	10,9 ^b	Etil i-butil éter i-C ₄ H ₉ OCH ₂ CH ₃	2,03 ^d	4-metil-1-penteno i-C ₄ H ₉ CH=CH ₂	3,8 ^g	Metil acrilato CH ₂ C(O)CCH=CH ₂	2,5 ^j
tBVE t-C ₄ H ₉ OCH-CH ₂	11,5 ^b	Etil t-butil éter i-C ₄ H ₉ OCH ₂ CH ₃	0,88 ^c 0,86 ^d	3,3-dimetil-1-buteno t-C ₄ H ₉ CH=CH ₂	2,8 ^f		

(a) Este trabajo. (b) Mellouki, 2006. (c) Starkey y col., 1997. (d) Mellouki y col., 2003. (e) Atkinson, 1994. (f) Atkinson y Arley, 2003. (g) Kwok y Atkinson, 1995. (h) Atkinson, 1985. (i) Atkinson y col., 1983. (j) Al Mulla, 2006.

El efecto del grupo -OR en la reactividad del doble enlace frente al ·OH puede, además, ser comparada con otros compuestos oxigenados, por ejemplo, con moléculas que tengan grupos carbonílicos y vinílicos (CH₂-CHCOR), grupos éster de vinilo (CH₂-CHOC(O)R) o alquilo de acrilato (CH₂-CHC(O)OR), donde R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo. No hay actualmente una gran base de datos para estos tipos de compuestos, pero a partir de los disponibles en bibliografía (Atkinson, 1995; Atkinson y col., 1983; Al Mulla, 2006), y resumidos en la Tabla 3.5, se puede observar que los coeficientes de velocidad para la acroleína, metacroleína, metil vinil cetona, vinil acetato y metil acrilato con el radical ·OH son más bajos que los de los correspondientes alquenos, propeno y 1-buteno, y por lo tanto, inferiores a los de los correspondientes éteres vinílicos.

El efecto desactivante sobre el doble enlace, para la adición electrofílica del ·OH por parte de los grupos $-C(O)R$, $-OC(O)R$ y $-C(O)OR$ es de esperar, ya que por efecto inductivo del grupo carbonilo, disminuirá la densidad electrónica en el doble enlace de la molécula, donde se adiciona, electrofílicamente, el radical hidroxilo. En el caso del aldehído vinílico, este efecto se compensa en cierta forma, ya que en este caso, la vía de abstracción del H aldehídico está favorecida. El conjunto de datos de estos compuestos oxigenados es escaso por lo que no permite una comparación más detallada.

Aunque se ha mencionado el ataque sobre el doble enlace por parte del radical ·OH como inicio de la oxidación, también existe otra vía que es la abstracción a un átomo de hidrógeno por parte del radical. Como se observa en la Tabla 3.5, el orden creciente de coeficientes de reactividad $k_{\text{éter vinílico}} > k_{\text{alqueno}} > k_{\text{éter saturado}}$ (por ejemplo, para la serie nPVE, 1-penteno, etil n-propil éter, los valores de los coeficientes de velocidad son $11 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $3,14 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $1,77 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivamente) indican que este tipo de reacciones ocurren preferentemente por la vía de la adición al doble enlace.

Con los datos que existen en bibliografía, se puede estimar cuánto es el aporte de la vía de abstracción de hidrógeno, al coeficiente de velocidad global de las reacciones entre los éteres vinílicos y alquenos con el radical ·OH. En otras palabras, se puede estimar un coeficiente de velocidad de abstracción de hidrógeno de la parte alquílica de los éteres y de los alquenos. En la Tabla 3.6 se muestran los coeficientes de velocidad global y el de abstracción para los éteres vinílicos y sus respectivos alquenos análogos con el radical ·OH. Para estimar el aporte al coeficiente de velocidad de la parte alquílica de los éteres vinílicos se utilizaron los datos de bibliografía de los coeficientes de éteres saturados (Mellouki y col., 2003), $R-OR$. El aporte de cada grupo R, vendría dado por $k_{OH}(R) = 0,5 k_{OH}(R-O-R)$, asumiendo la aproximación que el grupo $-OCH-CH_2$ de los éteres vinílicos contribuye en el mismo factor que un éter simple $-OR$ (en todos los casos, R = grupo alquilo). Para el aporte de la vía de abstracción al coeficiente global de velocidad de los alquenos, se estimó a partir de los datos de SAR. Este método, ya antes mencionado, permite estimar constantes de velocidad de COVs con el radical ·OH, proponiendo que este tipo de reacciones ocurren por una suma de distintos procesos y que pueden tratarse

individualmente (Atkinson, 1986; Atkinson, 1987; Kwok y Atkinson, 1995). Estos procesos implican: (a) la abstracción de átomos de hidrógeno de los enlaces C-H en alcanos, carbonilos y otros compuestos orgánicos saturados, y de los enlaces O-H de alcoholes y glicoles, (b) adición del radical a enlaces insaturados de compuestos orgánicos, (c) adición de los radicales a anillos aromáticos y (d) interacción con grupos -NH₂, -NH y -SH. (Kwok y Atkinson, 1995) realizaron las estimaciones por SAR de los coeficientes de velocidad de alquenos, de este trabajo se extrajeron los datos de la vía (a).

Tabla 3.6: Comparación de los coeficientes de velocidad (a 298 K, en unidades de cm³ molé⁻¹ s⁻¹) para las reacciones del radical ·OH con éteres vinílicos y sus alquenos analógicos, con los coeficientes de abstracción de hidrógeno de estas reacciones de la parte alquílica de estos compuestos

Vinil éter ($k \times 10^{10}$)			Alqueno ($k \times 10^{10}$)		
	Coficiente total	Coficiente abstracción ^f		Coficiente total	Coficiente abstracción ^f
MVE CH ₃ OCH=CH ₂	4,1 ^a	0,14	Propeno CH ₃ CH=CH ₂	2,63 ^d	0,014
EVE C ₂ H ₅ OCH=CH ₂	8,1 ^a	0,68	1-buteno C ₂ H ₅ CH=CH ₂	3,14 ^d	0,11
nPVE n-C ₃ H ₇ OCH=CH ₂	11,0 ^a	1,1	1-penteno n-C ₄ H ₉ CH=CH ₂	3,14 ^d	0,25
nBVE n-C ₄ H ₉ OCH=CH ₂	12,0 ^a	1,4	1-hexeno n-C ₅ H ₁₁ CH=CH ₂	3,7 ^d	0,39
iBVE i-C ₄ H ₉ OCH=CH ₂	10,9 ^b	1,3	4-metil-1-penteno i-C ₄ H ₉ CH=CH ₂	3,8 ^e	0,39
iBVE i-C ₄ H ₉ OCH=CH ₂	11,5 ^b	0,2	3,3-dimetil-1-buteno i-C ₄ H ₉ CH=CH ₂	2,8 ^d	0,5

(a) Este trabajo. (b) Mellouki, 2006. (c) Estimadas a partir de los coeficientes de velocidad de éteres saturados (Mellouki y col., 2003.) (d) Atkinson y Arley, 2003. (e) Kwok y Atkinson, 1995.

Aunque observando la Tabla 3.6 no existe una tendencia similar en los coeficientes de velocidad de abstracción para éteres que para alquenos, es claro que el MVE, iBVE, propeno y 1-buteno proceden esencialmente por la adición al doble enlace por parte del radical ·OH, ya que la abstracción de los hidrógenos del grupo alquílico aportan en menos del 5 % al coeficiente global. Para el resto de los éteres, desde el EVE al iBVE, y los alquenos a partir del 1-penteno al 3-3-dimetil-1-buteno, los coeficientes de abstracción de hidrógeno

representan entre el 8 y 17 % del coeficiente total a temperatura ambiente. Sin embargo, como se verá más adelante, en el análisis de los productos de reacción no se encontró evidencia de productos resultantes de la vía de la abstracción de hidrógeno.

En la Tabla 3.7 se muestran los coeficientes de velocidad, extraídos de bibliografía, de éteres vinílicos con otros oxidantes troposféricos, con el objetivo de tener una noción más general de la química de éstos compuestos. Las reacciones con ·OH y NO_x presentan coeficientes relativamente grandes, y teniendo en cuenta las concentraciones de estos oxidantes (ver Capítulo I, apartado 1.4.1) probablemente sean las principales vías de remoción de estos COVs a nivel global. Aunque la concentración de O₃ es elevada en comparación a los demás oxidantes, los coeficientes de velocidad medidos son varios órdenes de magnitud más pequeños que los anteriores, lo cual hace que las reacciones por esta vía sean menos significativas.

Tabla 3.7: Coeficientes de velocidad de éteres vinílicos con distintos oxidantes troposféricos (a 298 K, en unidades de cm³ moléc.⁻¹ s⁻¹).

Vinil éter	k _{OH} (k x 10 ¹⁰)	k _{NO₂} (k x 10 ¹²)	k _{O₃} (k x 10 ¹⁶)	k _{Cl} (k x 10 ¹⁰)
MVE CH ₃ OCH=CH ₂	4,1 ^d	0,72 ^e	---	---
EVE C ₂ H ₅ OCH=CH ₂	8,1 ^d	1,31 ^e 1,4 ^d 1,7 ^e	1,54 ^e 2 ^b 2,06 ^d	2,43 ^f
nPVE n-C ₄ H ₉ OCH=CH ₂	11,0 ^e	1,33 ^e 1,85 ^d	2,4 ^b 2,34 ^d	4,23 ^f
nBVE n-C ₄ H ₉ OCH=CH ₂	12,0 ^d	1,7 ^e 2,1 ^d	2,9 ^b 2,59 ^d	---
BVE i-C ₄ H ₉ OCH=CH ₂	10,9 ^b	1,99 ^d	3,1 ^b 2,85 ^d	---
BVE t-C ₄ H ₉ OCH=CH ₂	11,5 ^b	4,81 ^f	5 ^b 5,3 ^f	---

(a) Este trabajo. (b) Mellouki, 2006. (c) Scarfogliero y col., 2006. (d) Zhou y col., 2006a. (e) Pfrang y col., 2006. (f) Barnes y col., 2005. (g) Grosjean y Grosjean, 1998. (h) Thiault y col., 2002. (i) Wang y col., 2009.

Es interesante observar alguna correlación entre los coeficientes de velocidad de una serie de COVs con distintos oxidantes troposféricos. En bibliografía hay algunos reportes de esto (Wayne y col., 1991), y es de gran ayuda cuando se necesita estimar coeficientes de velocidad de compuestos de los cuales no existen datos cinéticos. No hay reportes en bibliografía de este tipo de correlaciones entre los coeficientes de velocidad de las reacciones atmosféricas en las que los éteres vinílicos participan. La escasa información, en el caso de las reacciones con Cl· por ejemplo, hace que sea imposible de realizar estas correlaciones. En el caso de las reacciones de los éteres con ·OH y NO₃·, fue posible realizar el gráfico de log(k_{OH}) vs log(k_{NO₃}), el cual es una recta (ver Figura 3.2), cuya función es:

$$\log(k_{OH}) = (0,99 \pm 0,04) \log(k_{NO_3}) - (1,8 \pm 0,4) \quad (E.3.8)$$

Teniendo el dato de alguno de los coeficientes, con NO₃· u ·OH, se puede estimar el otro usando esta ecuación.

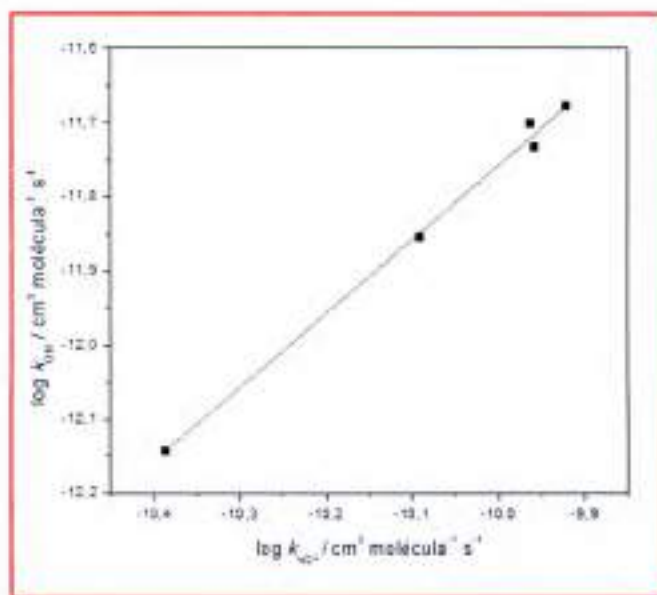


Figura 3.2. Correlación de los coeficientes de velocidad, a presión atmosférica y temperatura ambiente, para NO₃· y ·OH con la serie de éteres vinílicos: MVE, EVE, nPVE, nBVE y iBVE.

3. 3. Identificación y cuantificación de productos de reacción

Para llevar a cabo la identificación y cuantificación de los productos de las reacciones de los éteres vinílicos con ·OH, ((R.3.3), (R.3.4), (R.3.5) y (R.3.6)), se utilizó la cámara de simulación de condiciones atmosféricas, cuyo sistema experimental se detalla en capítulo 2, apartado 2.2.

3.3.1. 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, que como ya se mencionó, se espera que estos productos sean formiato y formaldehído. 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 3.2.2.4, que consistían básicamente en asegurar condiciones para que las reacciones heterogéneas, reacciones oscuras y la fotólisis de los reactantes, fueran despreciables o poder cuantificar cuánto aporta cada una de estas vías.

3.3.1.1. Calibración de los reactivos y productos de reacción

La concentración de los reactivos y 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:

$$A_i = f_i \times C_i + b \quad (E.3.9)$$

donde C_i es la concentración total del compuesto i , A_i es el área del pico cromatográfico y f_i es el 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 y col., 2005).

Cuando los productos generados no cuentan con estándares comerciales, puede determinarse su concentración usando la calibración de otro compuesto, cuya elección se basa en el "concepto de carbonos efectivos" (Scalon y Wills, 1985). De acuerdo a este método, dos moléculas con el mismo número y tipo de grupos funcionales, tendrán factores de respuestas semejantes en el detector FID.

Tabla 3.8: Factores de respuesta de los reactivos en el sistema de detección (GC-FID) obtenidos a partir de la ecuación (E.3.9)

Compuesto	Rango de concentración $\times 10^{-14}$ (molécula cm^{-3})	Factor de respuesta (10^{-6})
MVE	2,3 - 6	(1,37 ± 0,03)
EVE	2,3 - 6,2	(1,02 ± 0,04)
nPVE	2,3 - 7,1	(0,99 ± 0,02)
nBVE	2,3 - 6,0	(0,54 ± 0,04)
Metil formiato	2,3 - 6,1	(4,37 ± 0,02)
Etil formiato	2,3 - 6,1	(5,22 ± 0,02)
n-Propil formiato	2,3 - 6,8	(6,21 ± 0,01)
n-Butil formiato	2,3 - 6,5	(4,22 ± 0,01)
Formaldehido ^a	2,3 - 6,7	(0,037 ± 0,005)

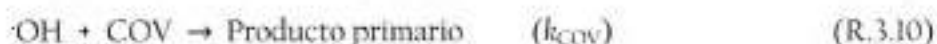
(a) El formaldehido es un producto principal de reacción de todos éteres vinílicos, aunque en la tabla sólo se muestra la información de una curva de calibración, esta determinación se realizó nuevamente cada vez que se midió un éter distinto.

Afortunadamente, todos los productos son comerciales, por lo que se pudieron realizar las curvas de calibración de todos los compuestos utilizados en estas determinaciones (ver Anexo V). 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, para examinar posibles interferencias. 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 detallará más adelante todas las curvas de calibración fueron realizadas con la técnica de SPME, salvo cuando se calibró formaldehído que se utilizó SPME con derivatización. Las curvas mostraron un buen acuerdo tanto cuando se realizaron sólo con el compuesto puro como cuando se realizaron en mezcla con el resto de los reactantes. En la Tabla 3.8 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.

3.3.1.2. Cálculo de rendimiento

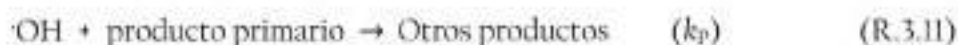
El rendimiento de un producto primario, de una reacción de un dado COV con el radical ·OH (R.3.10), se define como la cantidad absoluta de producto formado P , con el avance de reacción, en función de la cantidad absoluta del COV consumido (Baxley y Wells, 1998).



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

$$\alpha = \frac{d[P]/dt}{d[\text{COV}]/dt} \quad (\text{E.3.10})$$

Es muy importante considerar la posibilidad de que los productos primarios también pueden reaccionar con el radical ·OH, entonces su concentración a los diferentes tiempos de reacción es corregida para considerar la reacción secundaria con los radicales ·OH, cuyo coeficiente de velocidad es k_p :



Considerando las ecuaciones cinéticas de las reacciones (R.3.10) y (R.3.11):

$$\frac{d[COV]}{dt} = -k_{COV}[COV][OH] \quad (E.3.11)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \alpha k_{COV}[COV][OH] - k_P[P][OH] \quad (E.3.12)$$

De la ecuación (E.3.11) se obtiene $dt = \frac{-d[COV]}{k_{COV}[COV][OH]}$, y al ser sustituido en la ecuación (E.3.12), se obtiene:

$$k_{COV}[COV][OH] \frac{d[P]}{d[COV]} = \alpha k_{COV}[COV][OH] - k_P[P][OH] \quad (E.3.13)$$

Se define "x" como el grado de conversión del COV e "y" como el cociente entre la concentración del producto primario P, respecto a la concentración inicial del COV, $[COV]_0$:

$$x \equiv 1 - \frac{[COV]}{[COV]_0} \quad (E.3.14)$$

$$y \equiv \frac{[P]}{[COV]_0} \quad (E.3.15)$$

Derivando estas dos últimas expresiones, se obtiene:

$$d[COV] = -[COV]_0 dx \quad (E.3.16)$$

$$d[P] = [COV]_0 dy \quad (E.3.17)$$

Si aplicamos las definiciones de "x" e "y" en la ecuación (E.3.13), resulta la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dy}{dx} + \frac{k_P}{k_{COV}} \frac{1}{(1-x)} y = \alpha \quad (E.3.18)$$

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:

$$y = \frac{\alpha}{1 - \frac{k_P}{k_{COV}}} (1-x) \left[(1-x)^{\left\{ \frac{k_P}{k_{COV}} - 1 \right\}} - 1 \right] \quad (E.3.19)$$

A partir de la ecuación (E.3.19), se puede definir un factor de corrección para la concentración del producto P que se está analizando:

$$F = \frac{(1-x)^{\left(\frac{k_p}{k_{COV}} - 1\right)_{-1}}}{1 - \frac{k_p}{k_{COV}}} \quad (\text{E.3.20})$$

Finalmente, desarrollando la ecuación anterior, se obtiene la siguiente expresión para dicho factor de corrección (Atkinson y col., 1982)

$$F = \frac{k_{COV} - k_p}{k_{COV}} \frac{1 - \frac{[COV]_t}{[COV]_0}}{\left(\frac{[COV]_t}{[COV]_0}\right)^{\frac{k_p}{k_{COV}}} - \frac{[COV]_t}{[COV]_0}} \quad (\text{E.3.21})$$

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

$$F \times [P]_t = \alpha ([COV]_0 - [COV]_t) \quad (\text{E.3.22})$$

3.3.1.3. Consideraciones en las técnicas 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 encuentran la agitación de la muestra, el tiempo y la temperatura de extracción, parámetros que van a depender de la técnica analítica que se utilice luego de la extracción, para llevar a cabo la separación y cuantificación de los analitos.

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 extraído se mantiene constante con el

tiempo de exposición de la fibra a la muestra (Pawliszyn, 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 selecciona tiempos de extracción inferiores para, de esta forma, no alargar el tiempo de análisis (Pawliszyn, 1997; Eisert y Levsen, 1996). En estos casos, es muy importante controlar estrictamente el tiempo de exposición de la fibra a la muestra, ya que pequeñas oscilaciones en esta variable pueden modificar de forma considerable la cantidad de analito extraído, como se puede observar en la Figura 3.3.

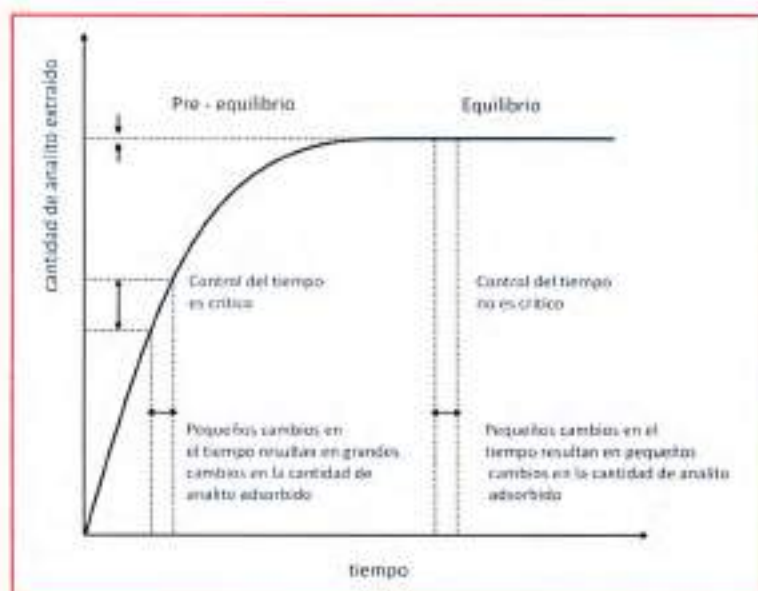


Figura 3.3. Cantidad de analito extraído con el tiempo de exposición en la fibra (Peirone, 2015).

Para aumentar la velocidad de la extracción puede ser necesario utilizar un sistema de activación, de manera que 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.3.23) 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, 1997).

$$K_{fs} = K_0 e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (\text{E.3.23})$$

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 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, informada por el fabricante; mientras que el tiempo debe ser el adecuado para que la desorción de los analitos de la fibra sea completa.

Para llevar a cabo el muestreo de los COVs usando esta técnica, se utilizó una fibra CAR/PDMS de 75 μm de espesor (ver detalle, capítulo 2, apartado 2.2.1.1.d). Se realizó la curva de saturación de esta fibra (ver Anexo VI) y el tiempo de exposición óptimo elegido fue de 2 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 (ver detalle, capítulo 2, apartado 2.2.1.1.d). 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 (capítulo 2, apartado

2.2.1.1.d), 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 VI).

Al igual que 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 30 segundos, elegido para permitir la extracción de suficiente cantidad de formaldehído, de modo tal que la señal que se origine en el CG-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.

3.3.1.4. Parámetros experimentales

En la Tabla 3.9 se exponen las condiciones fijadas en el equipo de detección (CG-FID), para la determinación de los productos de reacción de las reacciones (R.3.3), (R.3.4), (R.3.5) y (R.3.6)

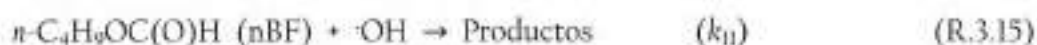
Tabla 3.9. Parámetros experimentales usados en el sistema de detección para la determinación de productos de las reacciones de la serie de éteres vinílicos con el radical ·OH.

Parámetros fijados en el CG-FID, muestreo mediante SPME	
Flujo de Helio	45 mL/min
Temperatura del inyector	210 °C
Temperatura de la columna	Isoterma 45 °C
Temperatura del detector	300 °C
Split	Split-less
Parámetros fijados en el CG-FID, muestreo mediante SPME con derivatización	
Flujo de Helio	45 mL/min
Temperatura del inyector	210 °C
Temperatura de la columna	Isoterma 95 °C
Temperatura del detector	300 °C
Split	Split-less

3.3.2. Resultados

En acuerdo con los datos reportados en bibliografía, se encontraron dos productos principales para las reacciones de los éteres vinílicos con el radical ·OH. El primero es el formiato con la cadena alquílica derivada del éter correspondiente: metil formiato (MF), etil formiato (EF), *n*-propil formiato (*n*PF) y *n*-butil formiato (*n*BF) como producto de MVE, EVE, *n*PVE y *n*BVE, respectivamente. El segundo producto principal es común a toda la serie de éteres: formaldehído.

El rendimiento, α , de los productos de reacción fue calculado utilizando la ecuación (E.3.22), de la pendiente de las rectas obtenidas al graficar la concentración absoluta del producto formado como función de la cantidad absoluta del éter consumido. Las concentraciones de los productos fueron corregidas con la ecuación (E.3.21) para tener en cuenta las reacciones de éstos con el oxidante. Se consideraron las siguientes reacciones:



y sus respectivos coeficientes de velocidad, en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, son, para la serie de formiatos (Le Calvé, 1997): $k_8 = (0,173 \pm 0,021) \times 10^{12}$, $k_9 = (0,852 \pm 0,075) \times 10^{12}$, $k_{10} = (1,80 \pm 0,17) \times 10^{12}$, $k_{11} = (3,54 \pm 0,52) \times 10^{12}$, mientras que para formaldehído (Atkinson, 2006): $k_{12} = (0,85 \pm 0,16) \times 10^{11}$.

En la Figura 3.4 se muestra un ejemplo de las rectas obtenidas para la determinación de los productos del *n*PVE.

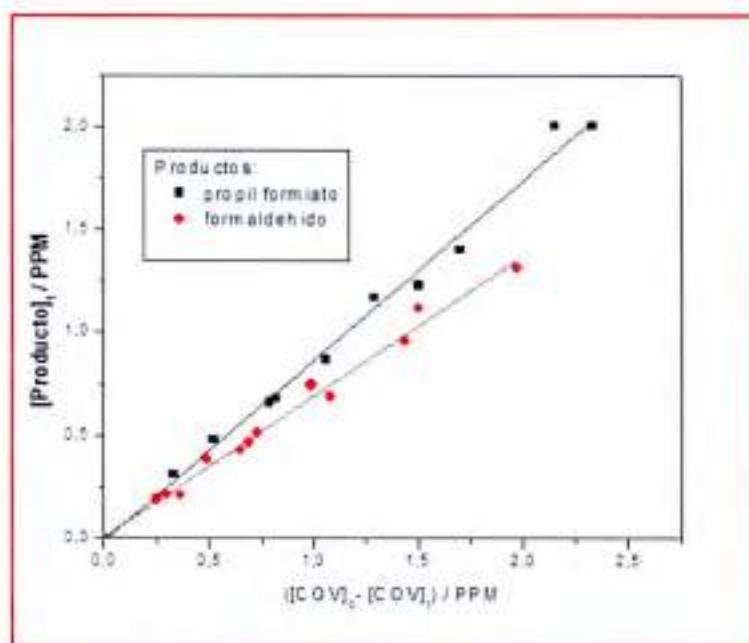


Figura 3.4: Representación de la concentración corregida con el ecuación (E.3.21) de los productos de la reacción del radical ·OH con nPVE, en presencia de NOx. La concentración esta expresada en ppm, en las condiciones de trabajo, 1 ppm = $2,46 \times 10^{13}$ molécula COV / cm^3

Las concentraciones iniciales de los reactantes en los experimentos de determinación del rendimiento de productos fueron, en unidades de molécula cm^{-3} : $2,2\text{-}3,1 \times 10^{14}$, $2,0\text{-}2,8 \times 10^{14}$, $2,2\text{-}3,2 \times 10^{14}$, $2,2\text{-}3,0 \times 10^{14}$ para MVE, EVE, nPVE y nBVE respectivamente. La concentración del precursor del radical ·OH, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$ (ver capítulo 2, apartado 2.2.1.1.c) fue de $9,2\text{-}16,0 \times 10^{14}$, mientras que la de NO fue $6,2\text{-}13,0 \times 10^{14}$.

La fotólisis se realizó utilizando 6 lámparas negras, las cuales se mantuvieron encendidas por periodos de 20-120 segundos, hasta una conversión de los reactantes de entre un 10 y 40 % en los diferentes experimentos.

Los productos identificados de las reacciones, el número de veces que se repitió el experimento, el máximo valor del factor de corrección F, y los valores de α promedio para las determinaciones, se reúnen en la Tabla 3.10.

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.3.22). Las incertezas asociadas al valor final del rendimiento,

corresponden al doble de la desviación estadística, ($2\sigma_{b,1}$), derivada de la media de los valores obtenidos individualmente. Además, estimamos una incertidumbre de 10% en nuestras mediciones, debido a errores sistemáticos que podrían ser añadidos al valor final.

Tabla 3.10. Rendimiento promedio de, α , de los productos identificados para las reacciones de la serie de éteres vinílicos con el radical ·OH, junto al valor de R máximo de las mediciones. (a) En presencia de NO_x. (b) Ausencia de NO_x.

Éter vinílico	Producto indentificado	Número de experimentos	Máximo valor del factor F	α
MVE	Metil formiato	3 ^a 2 ^b	1.003	(0,79 ± 0,09) (0,66 ± 0,09)
	Formaldehído	3 ^a 2 ^b	1.029	(0,68 ± 0,11) (0,52 ± 0,15)
EVE	Etil formiato	2 ^a 2 ^b	1.008	(0,71 ± 0,07) (0,65 ± 0,09)
	Formaldehído	2 ^a 2 ^b	1.022	(0,63 ± 0,10) (0,59 ± 0,09)
nPVE	n-Propil formiato	3 ^a 2 ^b	1.01	(0,80 ± 0,08) (0,65 ± 0,09)
	Formaldehído	3 ^a 2 ^b	1.019	(0,74 ± 0,12) (0,53 ± 0,09)
nBVE	n-Butil formiato	2 ^a 2 ^b	1.018	(0,70 ± 0,04) (0,63 ± 0,08)
	Formaldehído	2 ^a 2 ^b	1.025	(0,63 ± 0,08) (0,61 ± 0,10)

3.3.3. Conclusión

En primer lugar, comparando los datos obtenidos en este trabajo (Tabla 3.10) con los reportados en bibliografía (Tabla 3.2), es evidente que los productos principales para las reacciones de los éteres vinílicos con el radical ·OH, son el formiato con la cadena alquílica derivada del éter y formaldehído. El único producto distinto a los nombrados es el ácido fórmico, con un rendimiento molar de $(21,0 \pm 0,5) \%$, reportado para el nBVE (Colmenar y col., 2015).

En todos los casos, los valores reportados indican que los rendimientos son mayores en presencia de NOx en el reactor, y que la cantidad de formiato formado es mayor que el formaldehído. En el caso del trabajo reportado para el nBVE, se indica un rendimiento de formaldehído mayor al 100 % (Colmenar y col., 2015); seguramente la razón de esto es la utilización de metil nítrito como precursor del radical ·OH, ya que éste genera formaldehído cuando es fotolizado. Por esta razón es que, en este trabajo, se utiliza etil nítrito, que genera acetaldehído, que no interfiere en la señal del formaldehído (ver capítulo 2, apartado 2.2.1.1.c).

Por otro lado, de lo extraído de bibliografía, salvo el rendimiento reportado para el EF (Thiault y col., 2002), como producto de reacción del EVE, y para el nBF (Colmenar y col., 2015), producto del nBVE, que son valores más alto y más bajo respectivamente que el rendimiento de los productos de las demás reacciones, todos estos valores experimentales son parecidos, indicando que éstos, no dependen de la cadena alquílica del éter. Este hecho, se observa más claro en las mediciones hechas en este trabajo, ya que los rendimientos molar de todos los productos de las reacciones caen dentro del rango $(70 \pm 10) \%$, en presencia de NOx, y $(60 \pm 10) \%$ cuando no hay NOx en el reactor.

La oxidación iniciada por el radical ·OH de los COVs insaturados transcurre por dos mecanismos: la adición del radical al doble enlace o la abstracción por parte de éste de un átomo de hidrógeno del COV. Los productos obtenidos en estas reacciones sugieren que el mecanismo que ocurre preferentemente es el primero. En la Figura 3.5 se muestra el mecanismo de reacción propuesto.

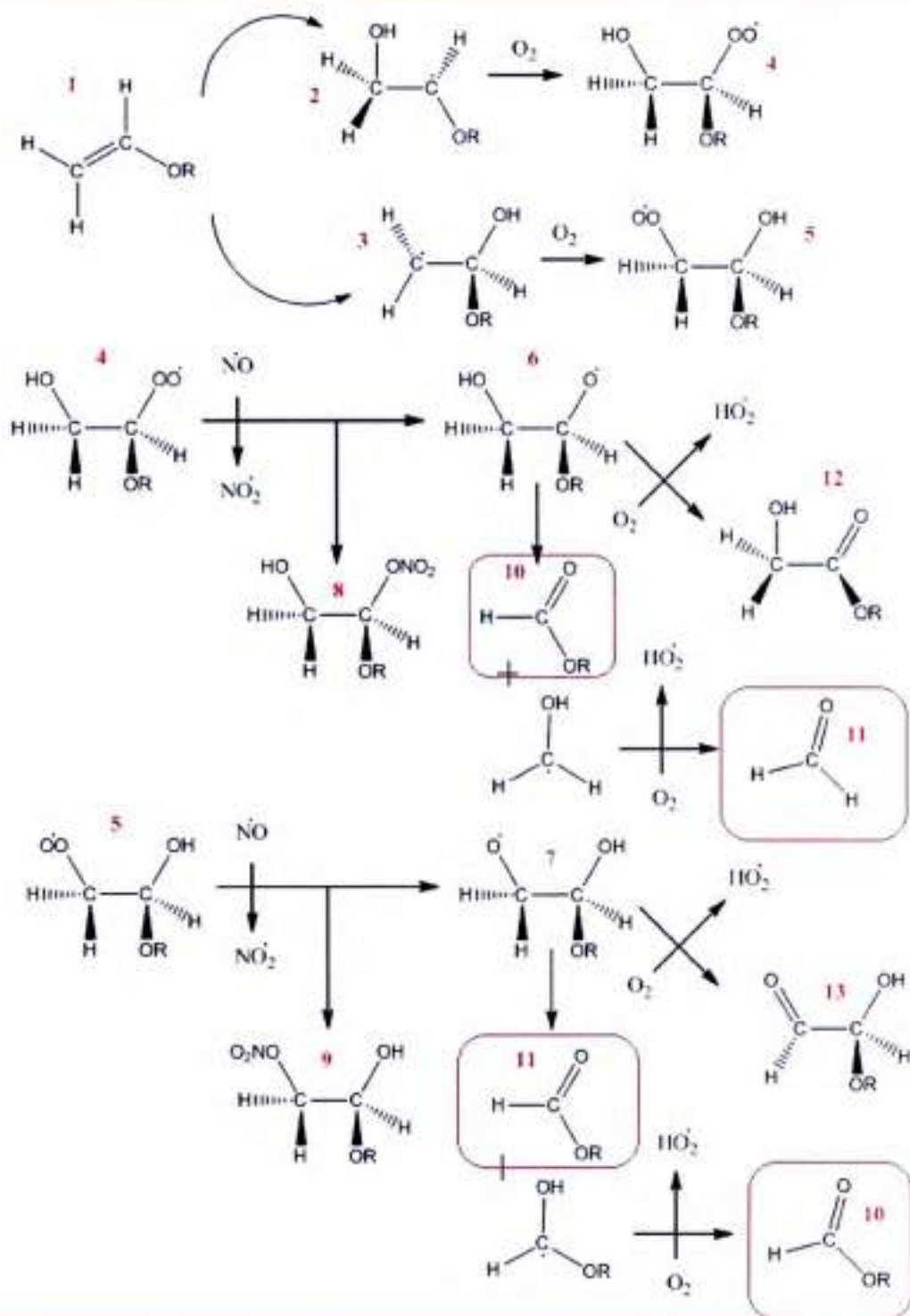


Figura 3.5: Mecanismos de oxidación de éteres vinílicos iniciada por el radical $\cdot\text{OH}$. R: CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 ó C_4H_9 .

Como se mencionó, la reacción de oxidación comienza con la adición al doble enlace por parte del radical ·OH. Ésta puede ser en cualquiera de los dos carbonos unidos por la doble ligadura. Este paso da la formación de dos radicales hidroxi alquílicos diferente: (2) y (3). Estos productos intermediarios reaccionan con O_2 para dar los radicales peróxilos (4) y (5). En presencia de NO_x , (4) y (5) reaccionan con NO para formar, ya sea los radicales β -hidroxi alcoxi, (6) y (7), o bien la formación de los peroxi nitrato, (8) y (9). Posteriormente, (6) y (7) pueden tener dos caminos distintos, reaccionar con O_2 y generar los productos (12) y (13), respectivamente, o a partir de una descomposición unimolecular (ruptura de un enlace C-C) con posterior reacción con O_2 generar los formiatos de alquilo y formaldehído, (10) y (11). Según las datos experimentales, esta vía sería la principal, y el camino de reacción que genera los productos (12) y (13), despreciable. Es importante aclarar que, independientemente a cuál de los carbonos del doble enlace se adicione el radical ·OH, los productos formados son los mismo. En ausencia de NO_x en el medio, las reacciones entre radicales toman importancia, (4) y (5) pueden reaccionar con otros radicales iguales u otros β -hidroxi alcoxi que se puedan generar, para llegar hasta los intermediarios (6) y (7) y seguir el proceso igual que el descrito anteriormente. Como se observa en la Tabla 3.10, aunque los rendimientos son menores en ausencia de NO_x , los productos principales son los mismos, lo que indica que los mecanismos, en presencia y ausencia de NO_x , son iguales una vez formados (6) y (7).

3. 4. Estudio teórico

De los datos experimentales presentes en bibliografía (Thiault y Mellouki, 2006), al realizar el estudio de los coeficientes de la velocidad en función de la temperatura de las reacciones de los éteres vinílicos con el radical ·OH, se reporta un comportamiento no Arrhenius, obteniendo 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 *n*PVE con el radical ·OH. Este trabajo se realizó 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.

3.4.1. Mecanismo de oxidación

En general, las reacciones de COVs insaturados con el radical ·OH son exotérmicas y, como ya se mencionó, a temperaturas menores a 700 K, predomina la vía de la adición al doble enlace, sobre la abstracción de un átomo de hidrógeno (Atkinson, 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 y col., 2010; Barbosa, 2013), que corresponde a la adición del radical ·OH al doble enlace. Por este motivo, esta etapa es la estudiada en el presente trabajo, y se muestra su coordenada de reacción en la Figura 3.6.

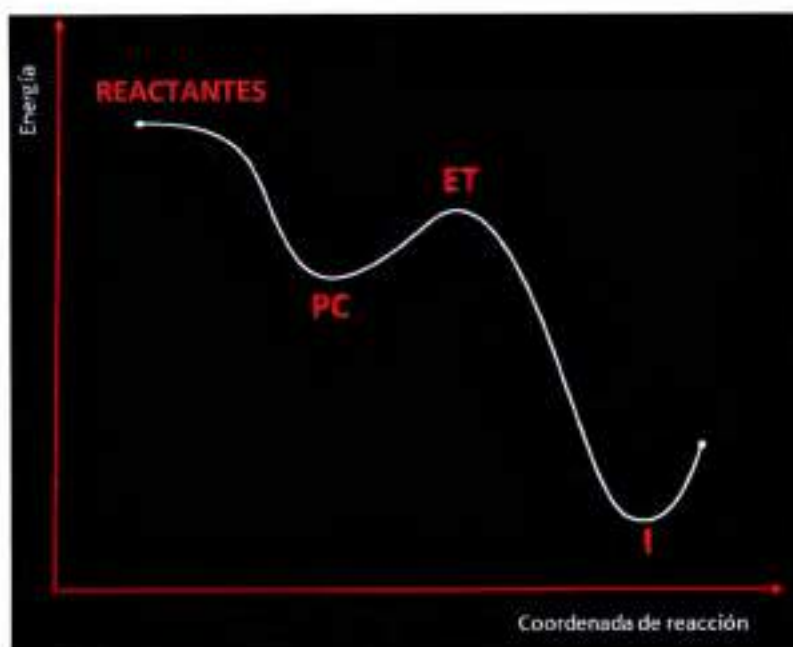


Figura 3.6: Esquema genérico de la coordenada de reacción entre un COV insaturado y el radical ·OH. PC: pre-complejo, ET: estado de transición e I: intermediario

El mecanismo propuesto consiste primero en la formación, de manera reversible, de un pre-complejo (PC), luego de la adición del radical a un COV insaturado, R:



Esta primera etapa es bimolecular y su coeficiente de velocidad será representado en este trabajo por k_1 . La etapa inversa, unimolecular, tiene su coeficiente de velocidad representado por k_{-1} . El PC es una especie muy reactiva, con una unión muy débil, que puede disociarse y retornar a los reactivos, o formar productos con un coeficiente de velocidad k_2 :



Esta reacción unimolecular puede ser considerada irreversible, debido a la altura de la barrera para la reacción inversa, y lleva a la formación de intermediarios radicalarios que, luego de mecanismos complejos, forman productos estables. Estos intermediarios serán denotados en este trabajo como I. El ET de esta etapa, en general, presenta una energía menor a la suma de las energías de los reactivos aislados. Una consecuencia importante de este perfil de reacción es que los coeficientes de la reacción global presentarán comportamientos no Arrhenius, o sea, valores de energías de activación negativos.

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

$$[PC] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [R][OH] \quad (\text{E.3.24})$$

Sustituyendo (E.3.24) en la siguiente ecuación:

$$\frac{d[\text{productos}]}{dt} = k_2 [PC] \quad (\text{E.3.25})$$

Obtenemos el coeficiente global, k_{global} :

$$k_{\text{global}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (\text{E.3.26})$$

En este contexto, el objetivo de este estudio, fue realizar el análisis teórico de la reacción en fase gaseosa de la adición del radical ·OH al *n*-propil vinil éter (nPVE), para obtener la k_{global} y compararla con los resultados experimentales.

3.4.2. Metodología

3.4.2.1. Métodos computacionales

Los cálculos teóricos fueron realizados con el paquete de GAUSSIAN 09 (Frisch, 2009), empleando métodos computacionales *ab initio*, basados en la Teoría de Funcional de Densidad, DFT (Hohenberg y Kohn, 1964; Kohn, Sham, 1965), con el funcional BHandHLYP (Becke, 1993), utilizando las bases cc-pVDZ y aug-cc-pVDZ (Dunning, 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, estados de transición, pre-complejos e intermediarios. Se realizaron los cálculos de las frecuencias vibracionales de todos los puntos estacionarios. Siguiendo las restricciones matemáticas, todas las frecuencias reales son esperadas para los mínimos locales o globales y una frecuencia imaginaria, correspondiente al modo de vibración de la coordenada de la reacción, debe ser observada para el punto de silla.

Una vez caracterizados 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, 2004), adoptando las aproximaciones de gas ideal, rotor rígido y oscilador armónico. En este trabajo, excepto que se mencione lo contrario, 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 (S^2), donde $\langle S^2 \rangle = s(s + 1)$, y "s" es el spin total. Es necesario garantizar la calidad de los cálculos, por eso, esta variable se controló para asegurarse que no exista contaminación de spin.

Dado que la adición del radical ·OH a los éteres 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, 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 de 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, teniendo 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 (apartado 3.4.2.2.c.).

Los coeficientes de velocidad fueron calculados a partir de la Teoría de Estado de Transición (Steinfeld y col., 1999) Variacional Canónico y Microcanónico (ver detalle más adelante), en el intervalo de temperatura de 200-400 K. Esto se realizó con ayuda del programa "kcvr", 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.

3.4.2.2. Métodos teóricos

Existen numerosos métodos teóricos que son ampliamente utilizados en el estudio de distintas reacciones químicas. Entendemos que este trabajo doctoral es principalmente experimental, ya que el estudio computacional de esta tesis se usó como herramienta complementaria para tratar de entender de mejor manera los mecanismos de reacción de los éteres vinílicos con el radical ·OH, pero no se realizó ningún análisis cambiando el

método ni los funcionales utilizados. 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.

3.4.2.2.a. Funcionales de densidad

La Teoría del Funcional de Densidad (DFT, *Density Functional Theory*) (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 un 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:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho] \quad (\text{E.3.27})$$

donde $E_v[\rho]$ representa la energía electrónica como un funcional de la densidad, $\int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}$ es la densidad electrónica, $v(\vec{r})$ 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, en 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:

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_n(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{E.3.28})$$

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. En él, se debe resolver la ecuación de valores propios:

$$\hat{h}_{KS} x_i = \varepsilon_i x_i \quad (\text{E.3.29})$$

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

$$v_{\text{eff}}(\vec{r}) = v_n(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + v_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{E.3.30})$$

En esta última expresión, el primer término corresponde al potencial de interacción núcleo-electrón, el segundo término, viene derivado de la repulsión coulombica, 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:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_\alpha} |x_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{E.3.31})$$

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

En la expresión anterior del potencial efectivo, $v_{\text{eff}}(\vec{r})$, 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 asume que los efectos de correlación-intercambio son locales, y dependen únicamente del valor de la densidad electrónica en cada punto. Se tratan separadamente las contribuciones a la correlación y al intercambio, utilizando una serie de modelos físicos y matemáticos (Slater, 1974; Vosko y col., 1980). Como ejemplos de funcionales LDA, se tienen el VWN y el PW92. 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 y col., 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 HF. En este trabajo, como ya se mencionó, se utilizó el funcional híbrido BHandHLYP:

$$v_{XC}^{BHandHLYP}[\rho(r)] = 0.5 v_X^{Slater} + 0.5 v_X^{HF} + 0.5 v_X^{Becke} + 0.5 v_C^{LYP} \quad (E.3.32)$$

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

3.4.2.2.b. Teoría del Estado de Transición

En la Teoría del Estado de Transición, propuesta por Eyring, Evans y Polanyi, un estado de transición, separando los reactantes y productos, es usado para formular una expresión para los coeficientes de velocidad de las reacciones. Esta teoría es basada en un modelo semi-clásico (Steinfeld y col., 1999). Se realizan dos aproximaciones fundamentales:

- (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, en el estado de transición, las moléculas tienen sus estados distribuidos según Maxwell-Boltzmann.

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

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q^{\text{reactantes}}} e^{-\frac{\Delta E^\ddagger}{RT}} \quad (\text{E.3.33})$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, R es la constante de los gases y T la temperatura. Q^\ddagger y $Q^{\text{reactantes}}$ 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 reactantes, corregidos por la energía vibracional de punto cero.

Una consecuencia del postulado (5) es la situación de quasi-equilibrio entre las moléculas en el estado de transición y moléculas de reactantes. A partir de esta hipótesis, se puede interpretar la ecuación (E.3.33) 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:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (\text{E.3.34})$$

La aplicación de métodos teóricos *ab initio* para la construcción de la superficie de energía potencial completa para sistemas poliatómicos es muchas veces inviable, obligando a que el tratamiento de las reacciones químicas en fase gaseosa estén basadas en aproximaciones. Por otro lado, estudiar experimentalmente la dinámica de una 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 coordenada de reacción intrínseca (IRC) como el camino de menor energía. De esta manera, los métodos *ab initio* 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.

3.4.2.2.c. Teoría de estado de transición variacional

En la década de 1980, se propuso la Teoría del Estado de Transición Variacional, que consiste en una extensión de la teoría de Estado de Transición, explicada en el apartado anterior. Básicamente, se divide la superficie de energía potencial en diferentes fragmentos, siendo posible 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 la Teoría del Estado de Transición convencional

(asumiendo el estado de transición localizado en el punto de silla). A partir de lo propuesto por esta teoría, se han desarrollado versiones diferentes: teoría de estado de transición variacional microcanónico, canónica y canónica perfeccionada (Steinfeld y col., 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 ensambles. 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 ensambles 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 y col., 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 un ensamble microcanónico en un modelo de dos estados de transición es recomendado. 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 (R.3.17) y 2 (R.3.18): $N_1(E, J)$ y $N_2(E, J)$ respectivamente. Como el paso de reacción 2 (R.3.18), puede generar, como se detalla más adelante, dos productos distintos, $N_2 = N_2^1(E, J) + N_2^2(E, J)$, 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 el código 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:

$$\frac{1}{N_{ef}(E, J)} = \frac{1}{N_1(E, J)} + \frac{1}{N_2(E, J)} = \frac{1}{N_1(E, J)} + \left(\frac{1}{N_1^2(E, J) + N_2^2(E, J)} \right) \quad (\text{E.3.35})$$

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

$$k^\infty(T) = \sigma_r \frac{1}{h Q_A Q_{OH} Q_{rel}} \int g_J N_{ef}(E, J) e^{-\frac{E}{k_B T}} dJ dE \quad (\text{E.3.36})$$

Donde σ_r , g_b , 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 (A), para el radical ·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, (*Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus*) reproducir, de manera satisfactoria, los coeficientes de velocidad de la reacción de adición del radical ·OH al alcohol insaturado 2-metil-2-buten-1-ol y su alqueno análogo (Barbosa y col., 2014).

3.4.3. Resultados y conclusión

Para el estudio de la reacción del *n*PVE con el radical ·OH, primero se estudió la superficie de energía potencial del éter, con el objetivo de explorar posibles conformeros de dicho compuesto y localizar las geometrías de mínima energía. Así, se realizaron *scans* sobre diferentes ángulos diedros del alcohol, empleando el nivel de teoría BHandHLYP con el *set* de base cc-pVDZ y aug-cc-pVDZ.

En la figura 3.7 se muestran los ocho conformeros encontrados para el *n*PVE para los cálculos realizados con la base que incluye funciones difusas.

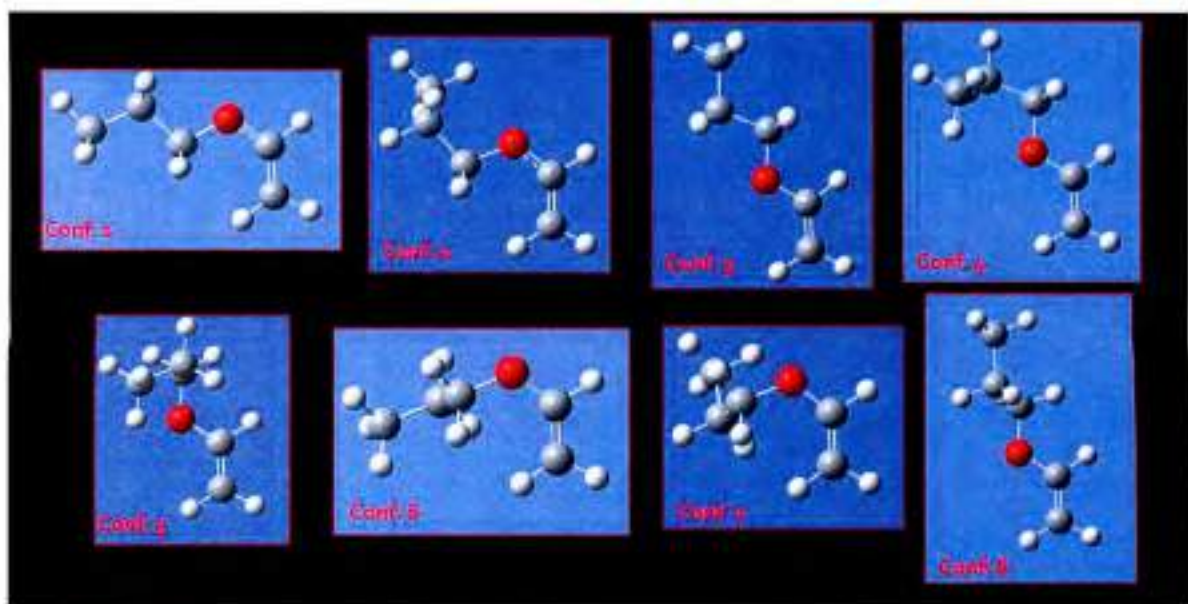


Figura 3.7: Estructura de los 8 conformeros encontrados para el nPVE, optimizadas con BHandHLYP/auc-cc-pVDZ, en orden creciente de energía (el conformero 1 es el más estable).

En la Tabla 3.11 se informa la energía de todos los puntos estacionarios optimizados. En ella se observa que para la estructura más estable utilizando la base más grande (ver Figura 3.7), el conformero 1, tiene prácticamente la misma energía que el conformero 2, y a su vez, se diferencia en más de 2 kcal del conformero más energético, el número 8. Al usar la base más chica, el orden decreciente de estabilidad de los conformeros cambia, siendo en orden decreciente: $2 > 1 > 4 > 3 > 7 > 5 > 6 > 8$. Aunque las energías difieran, las geometrías (distancias de enlace, valores de ángulos y diedros) prácticamente no tienen diferencia. En el Anexo VII se encuentran disponibles las propiedades moleculares de todos los conformeros (geometrías optimizadas, especificando ángulos y distancias, frecuencias vibracionales y energías electrónicas), como así también la de los demás puntos estacionarios (PC, ET e I). Es importante destacar, ya que tendrá consecuencias que se describirán más adelante, que de los conformeros obtenidos, sólo el 1 y el 3, tienen sus átomos de carbono y 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:

$$\text{Pob}_i(T) = \frac{\exp(-\Delta G_i/RT)}{\sum \exp(-\Delta G_i/RT)} \quad (\text{E.3.37})$$

En la Figura 3.8 se muestra la población relativa porcentual, obtenida para cada conformero del nPVE, en función de la temperatura, al nivel de teoría de BHandHLYP, con los dos conjunto de bases ya mencionados en este trabajo.

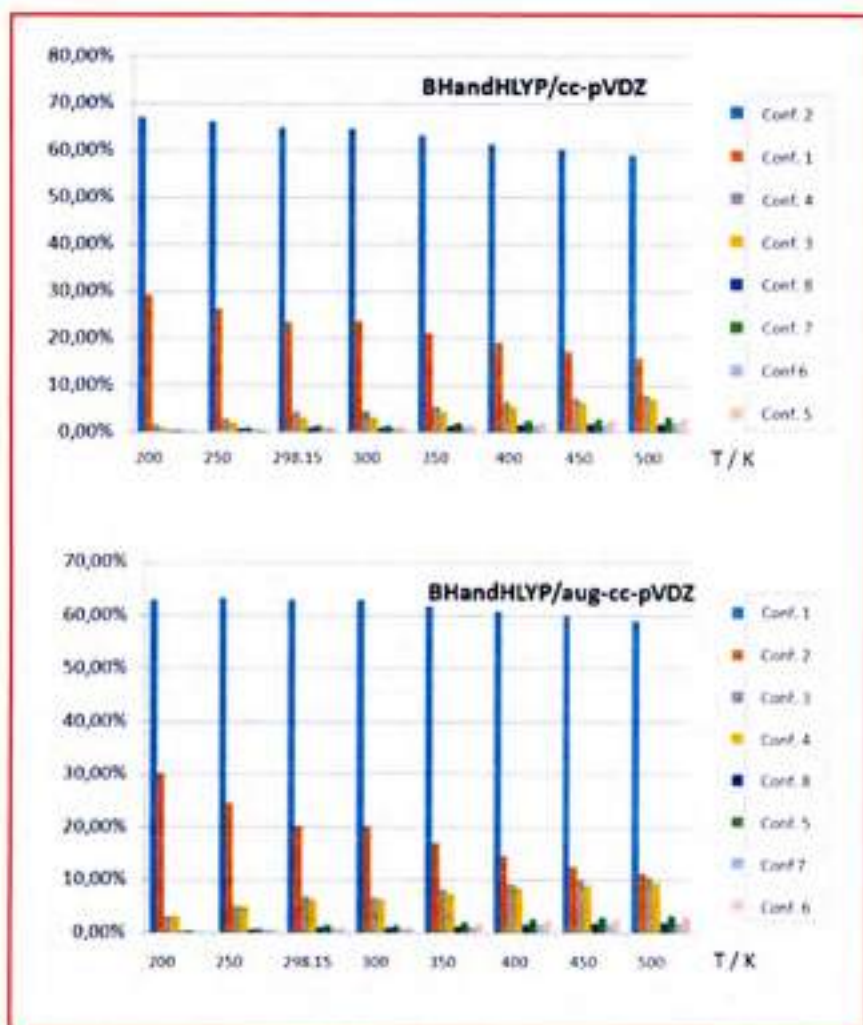


Figura 3.8: Población relativa porcentual, obtenida para cada conformero del nPVE en función de la temperatura, con los métodos de cálculo empleados en este trabajo.

Como se observa en esta figura, los dos conformeros más estables, el 1 y 2 (en orden invertido según la base utilizada) contribuyen en casi un 90 % a la población total a todas las temperaturas de trabajo. La diferencia que se observa entre los conformeros al intercambiar la base cc-pVDZ por la base aug-cc-pVDZ, es que la segunda expande los

orbitales pi para describirlos mejor. Al expandir los orbitales pi, existe una interacción electrostática con el átomo de oxígeno del éter, por lo que comienza a ser más importante esta interacción para los conformeros que tengan la estructuras más favorables, de ahí se da la población. Esto no pasa con la base cc-pVDZ. Por otro lado, cada conformero es tenido en cuenta para el cálculo de la k_{global} , considerando su población, de la siguiente manera:

$$k_{global} = \sum_i x_i k_i \tag{E.3.38}$$

donde la suma 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.3.37)

Tal como se menciona en el apartado 3.4.1, 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 ·OH se encuentra paralelo o perpendicular al plano que contiene al doble enlace del éter. Este tipo de mecanismos ya han sido propuestos en algunos trabajos para este tipo de reacciones (algunos ejemplos: Singleton y Cvetanovic, 1976; Alvarez-Idaboy y col., 2000; Alvarez-Idaboy y col., 2001; Francisco-Márquez y col., 2004; Barbosa y col., 2015).

Los pre-complejos tipo π , se encuentran más estabilizados energéticamente con respecto a los pre-complejo tipo σ , lo cual puede ser atribuido a que en los primeros, ocurre una interacción no covalente, entre el átomo de H (del radical ·OH), y la densidad electrónica del doble enlace (Piqueras y col., 2001). En el caso de la adición del radical ·OH a éteres insaturados, se espera que ocurra además, una interacción electrostática entre el átomo de H (del radical ·OH) y el átomo de O (del grupo éter), lo cual estabilizaría a los pre-complejos tipo π y σ , con respecto a, por ejemplo, los PC de sus alquenos análogos (Barbosa y col., 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, para los conformeros que no tienen todos los átomos de carbono y el de oxígeno en un plano (las únicas excepciones son los conformeros 1 y 3, que como se observa en la Figura 3.7, tienen todos sus átomos diferentes de hidrógeno en el mismo plano), los PCs de tipo π (πPC) serán distintos, según que el radical se encuentre de un lado o del otro del plano donde se encuentra el doble enlace y denotaremos como πPC^{ar} al ataque por arriba y πPC^{ab} al ataque por abajo del radical $\cdot\text{OH}$, considerando el plano que contiene el doble enlace (ver Figura 3.9).

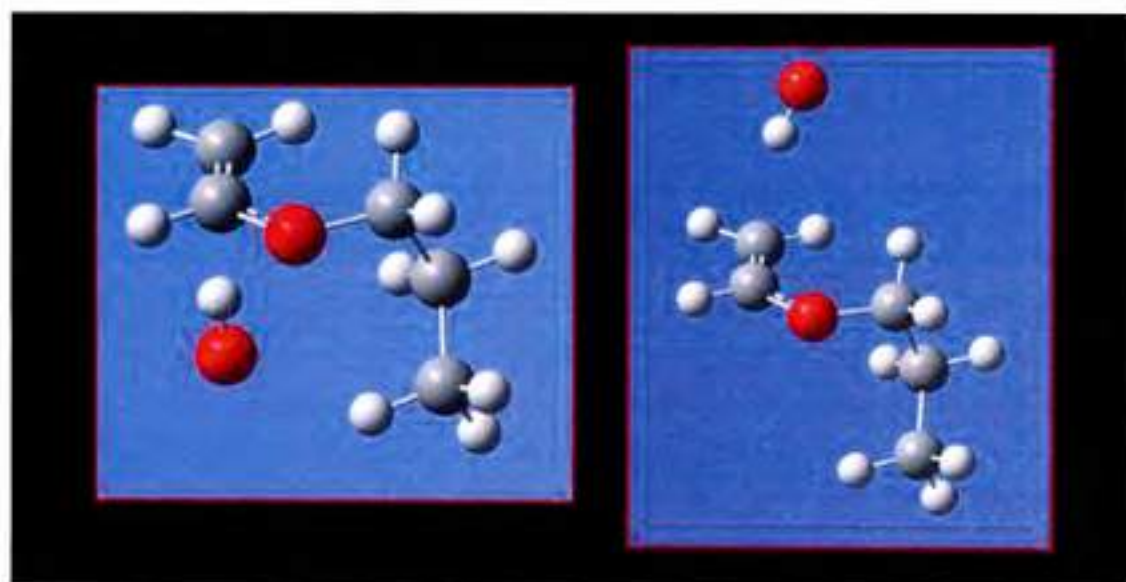


Figura 3.9. πPC^{ab} (izquierda) y πPC^{ar} (derecha) para el conformero número 7. Este criterio fue respetado para el resto de los conformeros. El ataque por “arriba” del radical $\cdot\text{OH}$ hace referencia al lado del plano que define el doble enlace donde no hay otros átomos del éter.

Además de considerar las posibilidades de 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 al doble enlace por parte del hidroxilo puede ser a cualquiera de los dos átomos de carbonos que forman el enlace doble, formando dos intermediarios distintos: I_1 (adición sobre el carbono 1 del éter) y I_2 (adición sobre el carbono 2 del éter)². En conclusión, el mecanismo completo que se propone para la adición del $\cdot\text{OH}$ al éter nPVE (Et), descrito de manera general en el apartado 3.4.1, (R3.17-18), será el siguiente:

² El carbono 1 corresponde al carbono β respecto al oxígeno, y el carbono 2, el α .



Considerando la aproximación de estado estacionario para los pre-complejos, la derivación de la k_{global} será la siguiente:

$$\frac{d[I]}{dt} = [\pi PC^{arr}] k_{2,1}^{arr} + [\pi PC^{arr}] k_{2,2}^{arr} + [\pi PC^{ab}] k_{2,1}^{ab} + [\pi PC^{ab}] k_{2,2}^{ab} \quad (E.3.39)$$

$$\frac{d[\pi PC^{arr}]}{dt} = [PVE][OH] k_1^{arr} - [\pi PC^{arr}] k_{-1}^{arr} - [\pi PC^{arr}] k_{2,1}^{arr} - [\pi PC^{arr}] k_{2,2}^{arr} = 0 \quad (E.3.40)$$

$$\frac{d[\pi PC^{ab}]}{dt} = [PVE][OH] k_1^{ab} - [\pi PC^{ab}] k_{-1}^{ab} - [\pi PC^{ab}] k_{2,1}^{ab} - [\pi PC^{ab}] k_{2,2}^{ab} \quad (E.3.41)$$

de las ecuaciones (E.3.40) y (E.3.41), se despeja la concentración de los pre-complejos y se obtiene, respectivamente:

$$[\pi PC^{orr}] = [PVE][OH] \frac{k_1^{orr}}{k_{-1}^{orr} + k_{2,1}^{orr} + k_{2,2}^{orr}} \quad (E.3.42)$$

$$[\pi PC^{ob}] = [PVE][OH] \frac{k_1^{ob}}{k_{-1}^{ob} + k_{2,1}^{ob} + k_{2,2}^{ob}} \quad (E.3.43)$$

Reemplazando las expresiones (E.3.42) y (E.3.43) en (E.3.41):

$$\frac{d[I]}{dt} = [PVE][OH] \left[\left(\frac{k_1^{orr} k_{2,1}^{orr} + k_1^{orr} k_{2,2}^{orr}}{k_{-1}^{orr} + k_{2,1}^{orr} + k_{2,2}^{orr}} \right) + \left(\frac{k_1^{ob} k_{2,1}^{ob} + k_1^{ob} k_{2,2}^{ob}}{k_{-1}^{ob} + k_{2,1}^{ob} + k_{2,2}^{ob}} \right) \right] \quad (E.3.44)$$

de esta forma se obtiene la expresión para k_{global} :

$$k_{global} = \left[\left(\frac{k_1^{orr} k_{2,1}^{orr} + k_1^{orr} k_{2,2}^{orr}}{k_{-1}^{orr} + k_{2,1}^{orr} + k_{2,2}^{orr}} \right) + \left(\frac{k_1^{ob} k_{2,1}^{ob} + k_1^{ob} k_{2,2}^{ob}}{k_{-1}^{ob} + k_{2,1}^{ob} + k_{2,2}^{ob}} \right) \right] \quad (E.3.45)$$

La k_{global} de la ecuación (E.3.45) corresponde al aporte a una k total, de un conformero en particular, que tendrá una población a una temperatura dada calculada a partir de la ecuación (E.3.37). Como se mencionó, el coeficiente final, será la sumatoria de los coeficientes de cada conformero multiplicado por la población de éste, (E.3.38).

Cada una de las estructuras de mínima energía presentará entonces, dos PC, (correspondientes al ataque del radical por arriba y por abajo del plano del doble enlace vinílicos) y cada uno de ellos dará lugar a dos ET correspondientes a la adición al carbono 1 y 2 del éter. Todas estas estructuras fueron optimizadas, se calcularon sus frecuencias vibracionales y se observó la existencia de una frecuencia negativa, correspondiente a la coordenada de reacción, en el caso de los ET. Esta información, de todas las estructuras, se encuentra en el Anexo VII. En la Tabla 3.11, se muestran las energías de todos los puntos estacionarios. Se realizaron los IRC a partir de los estados de transición, confirmando que conecta correctamente con los pre-complejos y los intermediarios. En esta tabla, se informan las energías relativas, corregidas por la energía vibracional de punto cero. La energía de los conformeros, está informada con respecto a la estructura más estable (conformero 1 para la base extendida, conformero 2 para la base más pequeña). Las energías del resto de los puntos estacionarios se informan respecto a la energía del conformero de cual parten. En el caso del conformero 1 y 3, al tener, como ya se mencionó, sus átomos en el mismo plano, no tendrá dos estructuras diferentes para los PC.

Tabla 3.11: Energías relativas (corregidas por la energía vibracional de punto cero), en kcal, para los puntos estacionarios con los dos niveles. En la tabla de arriba, con la base aug-cc-pVDZ y en la de abajo, con cc-pVDZ.

Confórmero		Δ (kcal) / BHandHLYP/aug-cc-pVDZ					
N°	Δ (kcal)	π PC		ET			
		Abajo	Arriba	Abajo		Arriba	
				C1	C2	C1	C2
1	-217852,31	-2,300	--	-1,155	0,348	--	--
2	0,037	-2,236	-2,177	-1,148	0,336	-1,146	0,355
3	1,170	-2,600	--	-0,491	-2,122	--	--
4	1,197	-2,616	-2,570	-1,020	-2,077	-1,054	-2,155
5	1,814	-2,401	-2,336	-1,071	-1,545	-1,081	-1,710
6	1,857	-2,281	-2,227	-1,447	0,738	-1,477	0,400
7	1,935	-2,734	-2,222	-1,321	0,452	-1,420	0,431
8	2,301	-3,144	-2,296	-1,655	-2,122	-1,633	-2,265

Confórmero		Δ (kcal) / BHandHLYP/cc-pVDZ					
N°	Δ (kcal)	π PC		ET			
		Abajo	Arriba	Abajo		Arriba	
				C1	C2	C1	C2
2	-217832,49	-3,949	-3,944	-0,894	0,302	-0,914	0,413
1	0,250	-3,927	--	-0,918	0,368	--	--
4	1,484	-4,280	-4,184	-0,335	-2,582	-0,380	-2,661
3	1,729	-4,133	--	-0,361	-2,639	--	--
7	1,925	-4,111	-3,804	-2,118	-0,340	-1,228	0,537
5	2,043	-4,517	-3,689	-0,555	-2,622	-0,391	-2,151
6	2,095	-4,161	-3,776	-2,082	0,170	-1,239	0,480
8	2,248	-4,569	-3,795	-0,940	-2,672	-0,455	-2,219

El aporte a la k_{global} viene dado, principalmente, por los dos confórmeros más estables. Observando las energías de los ETs de los diferentes caminos, se observa que, en general, la adición al carbono 2 del éter vinílico, es en todos los casos, más favorable energéticamente que la adición al carbono 1. Sin embargo, esto no puede ser comprobado experimentalmente con lo trabajado en esta tesis, ya que, como se dijo anteriormente, la adición a cualquiera de los carbonos que forman el doble enlace, dan los mismos productos principales de reacción.

En la Figura 3.10, se muestra un ejemplo de la coordenada de reacción, para el conformero más estable, con el nivel de teoría BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.

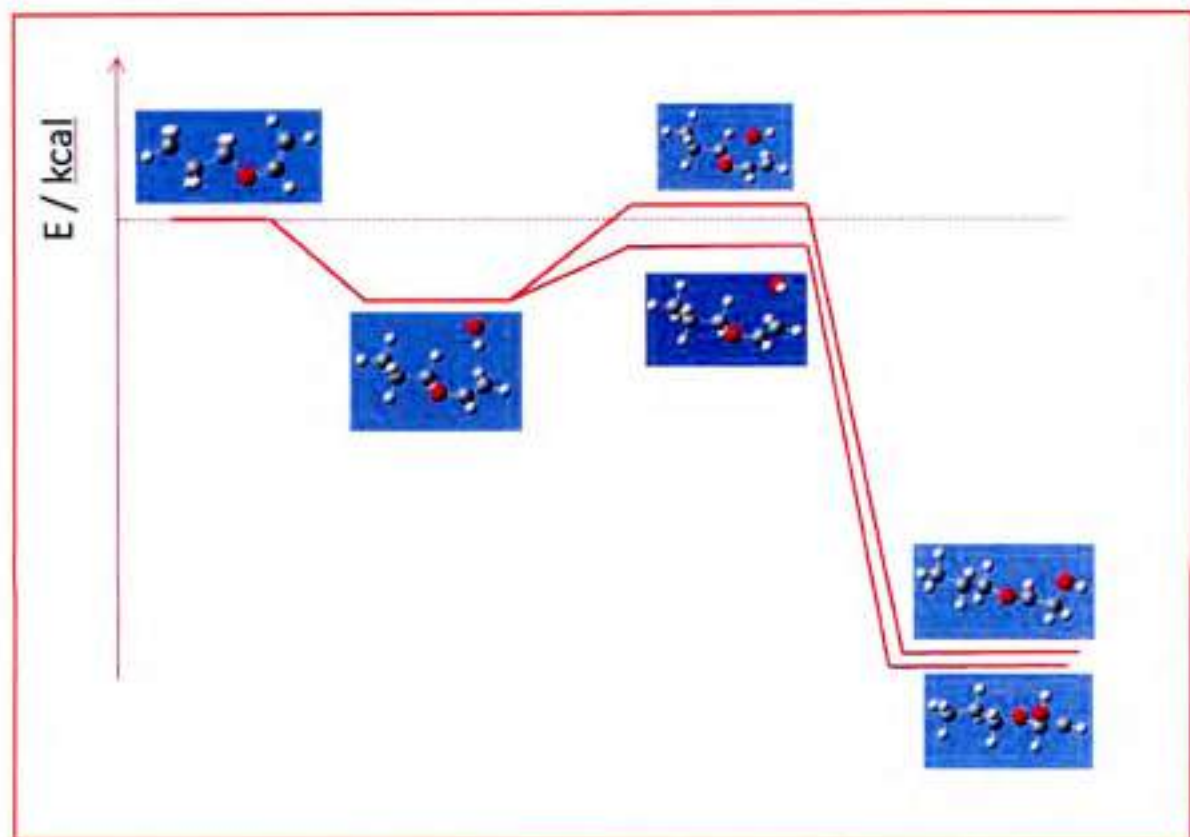


Figura 3.10: Coordenada de reacción, para el conformero 1 (más estable).

Se calcularon los coeficientes de velocidad variacional canónicos y microcanónicos, con el funcional BHandHLYP. Para los primeros se realizaron con dos conjuntos de bases distintos, cc-pVDZ y aug-cc-pVDZ, y éstos no presentan grandes cambios en los valores de los coeficientes calculados. Por ejemplo, a 298 K, los coeficientes globales fueron: $3,01 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $3,11 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para cc-pVDZ y aug-cc-pVDZ, respectivamente. Estos valores son 35 veces más pequeños que el coeficiente experimental reportado en esta tesis: $1,1 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Aunque, como puede observarse en la Figura 3.11, usando el ensamble canónico se reproduce el comportamiento Arrhenius experimental (Thiault y Mellouki, 2006), los valores son dos órdenes de magnitud más

bajos y es necesario refinar el modelo cinético para lograr una mejor descripción de los coeficientes de velocidad.

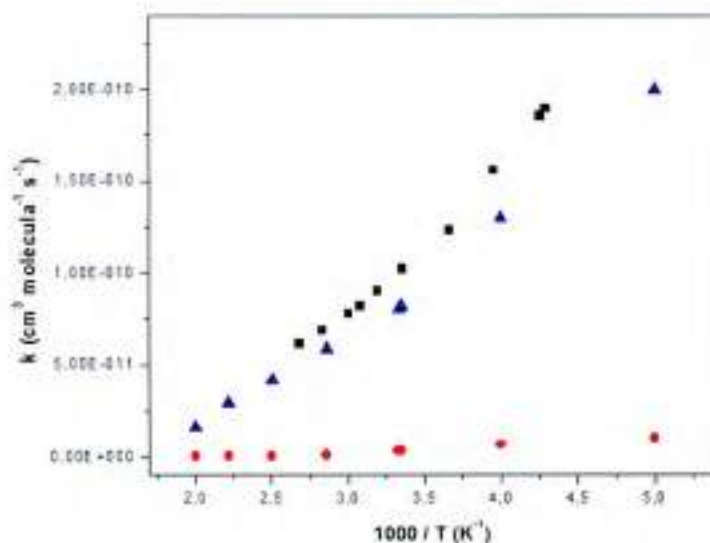


Figura 3.11: Coeficientes de velocidad variacional canónicos (rojo) y microcanónicos (azul), y coeficientes de velocidad obtenidos experimentalmente (Thiault y Mellouki, 2006). Los valores teóricos fueron calculados en base al método BHandHLYP/aug-cc-pVDZ

Como se explicó antes, se calcularon los coeficientes microcanónicos, usando la base aug-cc-pVDZ. En este caso, los resultados estuvieron en muy buen acuerdo con los experimentales. El valor del coeficiente de velocidad, a 298 K, usando este nivel de teoría fue de 8.22×10^{-11} y, se observa en la Figura 3.10, en buen acuerdo con el comportamiento Arrhenius experimental. Esto contribuye a la validación de la metodología empleada para el estudio de reacciones de adición del radical ·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.

3. 5. Bibliografía

- Al Mulla, I. A. S. (2006). *Kinetics and mechanisms for the atmospheric degradation of unsaturated oxygen containing compounds*. Tesis doctoral, Universidad Nacional de Irlanda.
- Alvarez-Idaboy, J.; Mora-Diez, N.; Vivier-Bunge, A. (2000). *A quantum chemical and classical transition theory explanation of negative activation energies in ·OH-addition to substituted ethenes*. J. Am. Chem. Soc., 122, 3715.
- 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.
- Atkinson, R.; Aschmann, S.; Carter, W.; Winer, A.; Pitts, J. Jr. (1982). *Alkyl nitrate formation from the NO_x-Air photooxidations of C₇-C₈ n-alkenes*. J. Phys. Chem., 86, 4563.
- Atkinson, R.; Aschmann, S.M.; Pitts, J.N. (1983). *Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with a series of α,β-unsaturated carbonyls at 299±2K*. Int. J. Chem. Kinet., 15, 75.
- 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.
- Atkinson, R. (1986). *Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions*. Chem. Rev., 86, (1), 69.
- Atkinson, R. (1987). *A Structure-Activity Relationship for the Estimation of Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of OH Radicals with Organic Compounds*. Int. J. Chem. Kinet., 19, 799.
- Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Pitts, Jr. J. (1988). *Rate constants for the gas-phase reactions of the nitrate radical with a series of organic compounds at 296 ± 2 K*. J. Phys. Chem., 92, 3454.
- Atkinson, R. (1994). *Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds*. J. Phys. Chem. Ref. Data 1994, Monograph 2, 1.

- Atkinson R.; Arley, 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.; Troe, J. (2006). *Evaluated kinetic data for atmospheric chemistry: Volume II c gas phase reactions of organic species*. Atmos. Chem. Phys., 6, 3625.
- Ash, M.; Ash, I. (2007). *Handbook of Fillers, Extenders and Diluents*. Synapse Information Resources, Inc, New York, U.S.A.
- 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 Rio de Janeiro, Brasil.
- 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.
- Baboul, A. G.; Schelegel, H. B. (1997). *Improved method for calculating projected frequencies along a reaction path*. J. Chem. Phys., 107, 9413.
- Barnes, I.; Zhou, Sh.; Klotz, B. (2005). *In Final reports of the EU project MOST; contract EVK2-CT-2001-00114; European Union: Brussels, August.*
- Baxley, J.; Wells, J. (1998). *The hydroxyl radical reaction rate constant and atmospheric transformation products of 2-butanol and 2-pentanol*. Inter. J. Chem. Kinet., 30, 745.
- Becke, A. D. (1988). *Density-functional Exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Phys. Rev. A, 38, 3098.
- Becke, A. D. (1993). *Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange*. J. Chem. Phys., 98, 1372.

- 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.
- 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.
- Colmenar, I.; Martín, P.; Cabañas, B.; Salgado, S.; Tapia, A.; Martínez, E. (2015). *Reaction products and mechanisms for the reaction of n-butyl vinyl ether with the oxidants OH and Cl: Atmospheric implications*. Atmos. Environ., 122, 282.
- Cramer, C. J. (2004). *Essentials of computational chemistry theories and models*. Hoboken: 2nd ed. John Wiley and Sons.
- Dunning Jr., T. H. (1989). *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations I. The atoms boron through neon and hydrogen*. J. Chem. Phys., 90, 1007.
- 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.
- 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.
- 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; J.R. 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.

George, C. y colaboradores. (2005). *Multiphase chemistry of oxygenated species in the troposphere*. MOST Final Report EU contract EVK2-CT-2001-00114.

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 ·OH to C₂H₄*. J. Phys. Chem. A, (27), 109, 6031.

Grosjean, D.; Williams II, E. L. (1992). *Environmental persistence of organic compounds estimated from structure-reactivity and linear free-energy relationships for unsaturated aliphatics*. Atmos. Environ., 26 A, 1395.

Grosjean, E.; Grosjean, D. (1998). *Rate constants for the gas-phase reaction of ozone with unsaturated oxygenates*. Int. J. Chem. Kinet., 30, 21.

Ho, S.; Yu, J. (2002). *Feasibility of collection and analysis of airborne carbonyls by on-sorbent derivatization and thermal desorption*. Anal. Chem., 74, 1232.

Hohenberg, P.; Kohn, W. (1964). *Inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. B, 136, 864.

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.
- Klotz, B.; Barnes, I.; Imamura, T. (2004). *Product study of the gas-phase reactions of O₃, ·OH and NO₃ radicals with methyl vinyl ether*. Phys. Chem. Chem. Phys., 6, 1725.
- Kohn, W.; Sham, L. (1965). *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Phys. Rev., 140, A1133.
- Kwok, E. C.; Atkinson, R. (1995). *Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update*. Atmos. Environ., 29, 1685.
- 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.
- 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.
- Leonardo, T.; Baptista, L.; Silva, E. C.; Arbilla, G. (2010). *Theoretical study of the ·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.
- Levy, M. (1982). *Electron densities in search of Hamiltonians*. Phys. Rev. A, 26, 1200.
- 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.
- Mellouki, A. (2006). *Proceedings of the NATO ARW "Environmental Simulation Chambers – Application to Atmospheric Chemical Processes", Zakopane, Poland 1-4 October 2004; NATO*

Science Series, IV. Earth and Environmental Sciences, Springer, Dordrecht, the Netherlands, 163.

- 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: $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$* . Int. J. Quantum Chem., 112, 3132.
- Parr, R. (1980). *Density functional theory of atoms and molecules*. Horizons of Quantum Chemistry, Editores: Kenichi F. y Pullman B., Kioto, Japón.
- Parr, R.; Yang, W. (1989). *Density-Functional Theory of atoms and Molecules*. Editorial: Oxford University Press, New York, Estados Unidos.
- Pawliszyn, J. (1997). *Solid phase microextraction, theory and practice*. 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.
- Perdew, J. (1986). *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*". Phys. Rev. B, 33, 8822.
- Perry, R. A.; Atkinson, R.; Pitts, Jr. J. (1977). *Rate constants for the reaction of OH radicals with dimethyl ether and vinyl methyl ether over the temperature range 299–427K*. J. Chem. Phys., 67, 611.
- Pfrang, C.; Tooze, C.; Nalty, A.; Canosa-Mas C.E.; Wayne R.P. (2006). *Reactions of NO_3 with the man-made emissions 2-methylpent-2-ene, (Z)-3-methylpent-2-ene, ethyl vinyl ether, and the stress-induced plant emission ethyl vinyl ketone*. Atmos. Environ., 40, 786.
- 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. Struct-Theochem. 537, 199.

- Roothaan, C. (1951). *New developments in molecular orbital theory*. Rev. Mod. Phys., 23, 69.
- Scalon, J.; Wills, D. (1985). *Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept*. J. Chromatogr. Sci., 23, 233.
- Scarfogliero, M.; Picquet-Varrault, B.; Salce, J.; Durand-Jolibois, R.; Doussin, J.F. (2006). *Kinetic and mechanistic study of the gas-phase reactions of a series of vinyl ethers with the nitrate radical*. J. Phys. Chem. A, 110, 11074.
- 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.
- Singleton, D.; Cvetanovic, R. (1976). *Temperature dependence of the reaction of oxygen atoms with olefins*. J. Am. Chem. Soc., 98, 6812.
- 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.
- Starkey, D. P.; Holbrook, K.A.; Oldershaw, G.A.; Walker, R.W. (1997). *Kinetic of the reactions of hydroxyl radicals (OH) and of chlorine atoms (Cl) with methylethylether over the temperature range 274-345K*. Int. J. Chem. Kinet., 29, 231.
- Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L. (1999). *Chemical kinetics and dynamic, upper saddle river*. New Jersey.
- Thiault, G.; Thévenet, R.; Mellouki, A.; Le Bras, G. (2002). *·OH and O₃-initiated oxidation of ethyl vinyl ether*. Phys. Chem. Chem. Phys., 4, 613.
- Thiault, G.; Mellouki, A. (2006). *Rate constants for the reaction of ·OH radicals with n-propyl, n-butyl, iso-butyl and tert-butyl vinyl ether*. Atmos. Environ., 40, 5566.
- Truhlar, D.; Garret, B. (1984) *Variational transition state theory*. Ann. Rev. Phys. Chem., 35, 159.

- Vosko, S.; Wilk, L.; Nusair, M. (1980). "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis". *Can. J. Phys.*, 58, 1200.
- Wang, Q.; O' Reilly, J.; Pawliszyn, J. (2005). Determination of low-molecular mass aldehydes by a automated headspace solid-phase microextraction with in-fibre derivatisation. *J. Chromatogr. A*, 1071, 147.
- Wang, L.; Ge, M.; Wang, W. (2009). Kinetic study of the reactions of chlorine atoms with ethyl vinyl ether and propyl vinyl ether. *Chem. Phys. Lett.*, 473, 30.
- Wayne, R. P.; Barnes, I.; Biggs, P.; Burrows, J.P.; Canosa-Mas, H.J.; Le Bras, G.; Moortgat, G.K.; Perner, D.; Poulet, G.; Restelli, G.; Sidebottom, H. (1991). *The nitrate radical physics, chemistry and the atmosphere*. *Atmospheric Environment Part A* 25, 1.
- Zhou, S.; Barnes, I.; Zhu, T.; Bejan, I.; Benter, T. (2006a). Kinetic Study of the Gas-Phase Reactions of ·OH and NO₃ Radicals and O₃ with Selected Vinyl Ethers. *J. Phys. Chem. A*, 110, 7386.
- Zhou, S.; Barnes, I.; Zhu, T.; Klotz, B.; Albu, M.; Bejan, I.; Benter, T. (2006b). Product study of the ·OH, NO₃ and O₃ initiated atmospheric photooxidation of propyl vinyl ether. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 5415.
- Zhu, L.; Hase, W. (1990). Comparison of models for calculating the RRKM unimolecular rate constants $k(E, J)$. *Chem. Phys. Lett.* 175, 117.

Capítulo 4:

Reacciones de 2CLEVE y éteres alílicos con $\cdot\text{OH}$, $\text{Cl}\cdot$ y $\text{NO}_3\cdot$. Implicancias atmosféricas



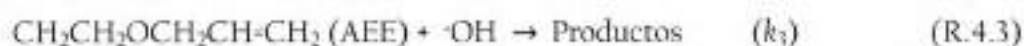
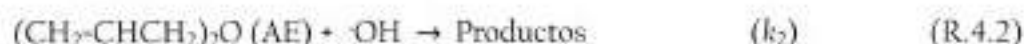
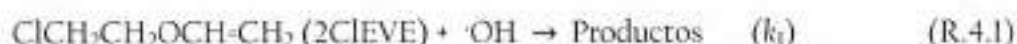
La información, aunque acotada, que se encuentra en bibliografía sobre las reacciones de éteres insaturados con los distintos oxidantes troposféricos, se limita a los éteres vinílicos descritos en el capítulo anterior. Sin embargo, no hay información de las reacciones de los distintos oxidantes troposféricos con éteres vinílicos halogenados así como tampoco con éteres alílicos.

Con el fin de extender el conocimiento de las reacciones de interés atmosférico presentadas anteriormente, se realizó el estudio atmosférico de un éter vinílico halogenado, 2-cloro-etil-vinil-éter (2CIEVE) y dos éteres alílicos: alil éter (AE) y alil etil éter (AEE). En bibliografía no se reportan datos de interés atmosférico de ninguno de estos COVs. El trabajo consistió en la determinación de los coeficientes de velocidad de las reacciones con los principales oxidantes troposféricos: ·OH, NO₃· y Cl·, el estudio de la dependencia con la temperatura de los coeficientes de velocidad del radical ·OH con estos COVs, la identificación y cuantificación de los productos de la reacción de ·OH con 2CIEVE, el estudio fotoquímico de estos compuestos y un análisis del impacto ambiental que tendrán una vez emitidos a la atmósfera.

Como se mencionó en el capítulo anterior, los éteres vinílicos son usados por diferentes industrias como solventes e intermediarios de fragancias y productos farmacéuticos (George y col., 2005). Particularmente, el 2CIEVE es usado en la manufactura de anestésicos (Merk Index, 2001). Los éteres alílicos y sus derivados carbonílicos, son usados en síntesis de co-polímeros y tintas (Kirk y col., 2007)

4.1. Reacciones con el radical $\cdot\text{OH}$

Como ya se ha mencionado, la principal vía de remoción atmosférica de los distintos COVs es mediante su reacción con el radical $\cdot\text{OH}$. Se midieron los coeficientes de velocidad de las reacciones entre este radical y los COVs antes mencionados:



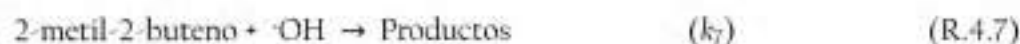
Por un lado, en los laboratorios del INFIQC, se determinaron los coeficientes de velocidad de las reacciones (R.4.1-3) a 298 K y presión atmosférica utilizando una técnica del tipo relativa, y se hizo el análisis de los productos de la reacción (R.4.1). Por otra parte, durante la estada en los laboratorios de España, se determinó la dependencia de estos coeficientes con la temperatura y se realizó el estudio fotoquímico de los tres COVs.

4.1.1. Coeficientes de velocidad a 298 K

Estos experimentos fueron realizados con la técnica relativa descrita en el capítulo 2, apartado 2.1.1. El análisis cinético y las consideraciones experimentales se detallan en el capítulo 3, apartado (3.2.1) y (3.2.2) respectivamente.

4.1.1.1. Resultados

Las reacciones utilizadas como referencia para las determinaciones relativas fueron:





Los coeficientes de velocidad, en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, de estas reacciones son: k_4 : $(1,0 \pm 0,2) \times 10^{10}$ (Atkinson y col., 2006), k_5 : $(9,4 \pm 0,2) \times 10^{11}$ (Atkinson y col., 2006), k_6 : $(1,10 \pm 0,04) \times 10^{10}$ (este trabajo), k_7 : $(8,69 \pm 0,22) \times 10^{11}$ (Atkinson y Arey, 2003), k_8 : $(5,7 \pm 0,1) \times 10^{11}$ (Cometto y col., 2008) y k_9 : $(9,3 \pm 0,2) \times 10^{11}$ (Cometto y col., 2008).

En la Tabla 4.1 se muestran los valores de cada experimento individual, especificando la concentración de los reactantes utilizada en cada uno y el valor de la relación $k_{\text{COV}}/k_{\text{Ref}}$, como también la k_{COV} global. 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 N₂ o aire ultra puro, con el fin de identificar alguna dependencia de los parámetros cinéticos con la presencia de O₂ en el reactor.

La concentración de H₂O₂, como precursor de ·OH en los experimentos, varió entre 170-220 ppm. Se utilizaron entre 2 y 4 lámparas para producir la fotólisis del precursor, las cuales se mantuvieron encendidas por periodos de tiempo entre 0,8 y 6 minutos.

En la Figura 4.1, se muestran dos gráficos obtenidos experimentalmente, para el 2CIEVE (arriba) y AEE (abajo). Todas las mediciones individuales realizadas tienen la tendencia mostrada como ejemplo en la Figura 4.1. La linealidad de los puntos en los gráficos obtenidos, con coeficientes de correlación mayores a 94 %, y sus ordenadas al origen prácticamente nulas, junto al hecho de que no se observan diferencias apreciables en los valores de los coeficientes de velocidad, utilizando diferentes compuestos de referencia, en presencia y ausencia de O₂, 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.

Tabla 4.1: Concentración inicial de los reactantes, relación de los coeficientes de velocidad k_{COV}/k_{Ref} y los valores calculados de los coeficientes de velocidad k_{COV} ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para las reacciones de éteres vinílicos y el radical ·OH, a 298 K y presión atmosférica. ^(a) Con aire ultra puro. (el resto de las determinaciones son con nitrógeno) Con nitrógeno

Éter Vinílico	[Éter] (ppm)	Referencia	[Referencia] (ppm)	k_{COV}/k_{Ref}	$k_{COV} / \times 10^{10}$	
2CIEVE	64	Isopreno	31	(0,89 ± 0,04)	(0,89 ± 0,04)	
	64		37	(1,05 ± 0,06)	(1,05 ± 0,06)	
	66		35	(1,01 ± 0,04)	(1,01 ± 0,04)	
	90		95	(0,93 ± 0,03)	(0,93 ± 0,03) ^a	
	69	nPVE	37	(0,81 ± 0,04)	(0,89 ± 0,04)	
	64		40	(0,81 ± 0,06)	(0,89 ± 0,06)	
	44	1-metil-1-ciclohexeno	35	(0,98 ± 0,02)	(0,92 ± 0,02) ^a	
	36		33	(0,99 ± 0,02)	(0,93 ± 0,02)	
				Promedio:	(0,9 ± 0,1)	
AE	35	Isopreno	42	(0,68 ± 0,06)	(0,68 ± 0,06)	
	36		29	(0,71 ± 0,06)	(0,71 ± 0,06)	
	36		43	(0,70 ± 0,02)	(0,70 ± 0,02)	
	87		80	(0,71 ± 0,01)	(0,71 ± 0,01) ^a	
	35	1-metil-1-ciclohexeno	36	(0,75 ± 0,02)	(0,71 ± 0,02) ^a	
	37		36	(0,71 ± 0,01)	(0,67 ± 0,01)	
	43		39	(0,72 ± 0,01)	(0,68 ± 0,01)	
	44	2-metil-2-buteno	31	(0,72 ± 0,02)	(0,68 ± 0,02)	
	46		33	(0,78 ± 0,01)	(0,68 ± 0,01)	
	42		43	(0,78 ± 0,02)	(0,68 ± 0,02)	
	43		2-metil-2-propen-1-ol	41	(0,63 ± 0,01)	(0,59 ± 0,01)
				Promedio:	(0,68 ± 0,07)	
AEE	37	Isopreno	37	(0,40 ± 0,08)	(0,40 ± 0,08)	
	42		33	(0,45 ± 0,08)	(0,45 ± 0,08)	
	43		30	(0,42 ± 0,01)	(0,42 ± 0,01)	
	90	1-metil-1-ciclohexeno	85	(0,45 ± 0,01)	(0,45 ± 0,01) ^a	
	38		38	(0,50 ± 0,02)	(0,47 ± 0,02) ^a	
	40		78	(0,47 ± 0,01)	(0,44 ± 0,01)	
	43		2-metil-2-propen-1-ol	37	(0,42 ± 0,01)	(0,39 ± 0,01)
	44		33	(0,41 ± 0,01)	(0,38 ± 0,01)	
43	3-buten-1-ol	30	(0,66 ± 0,04)	(0,38 ± 0,04)		
				Promedio:	(0,42 ± 0,07)	

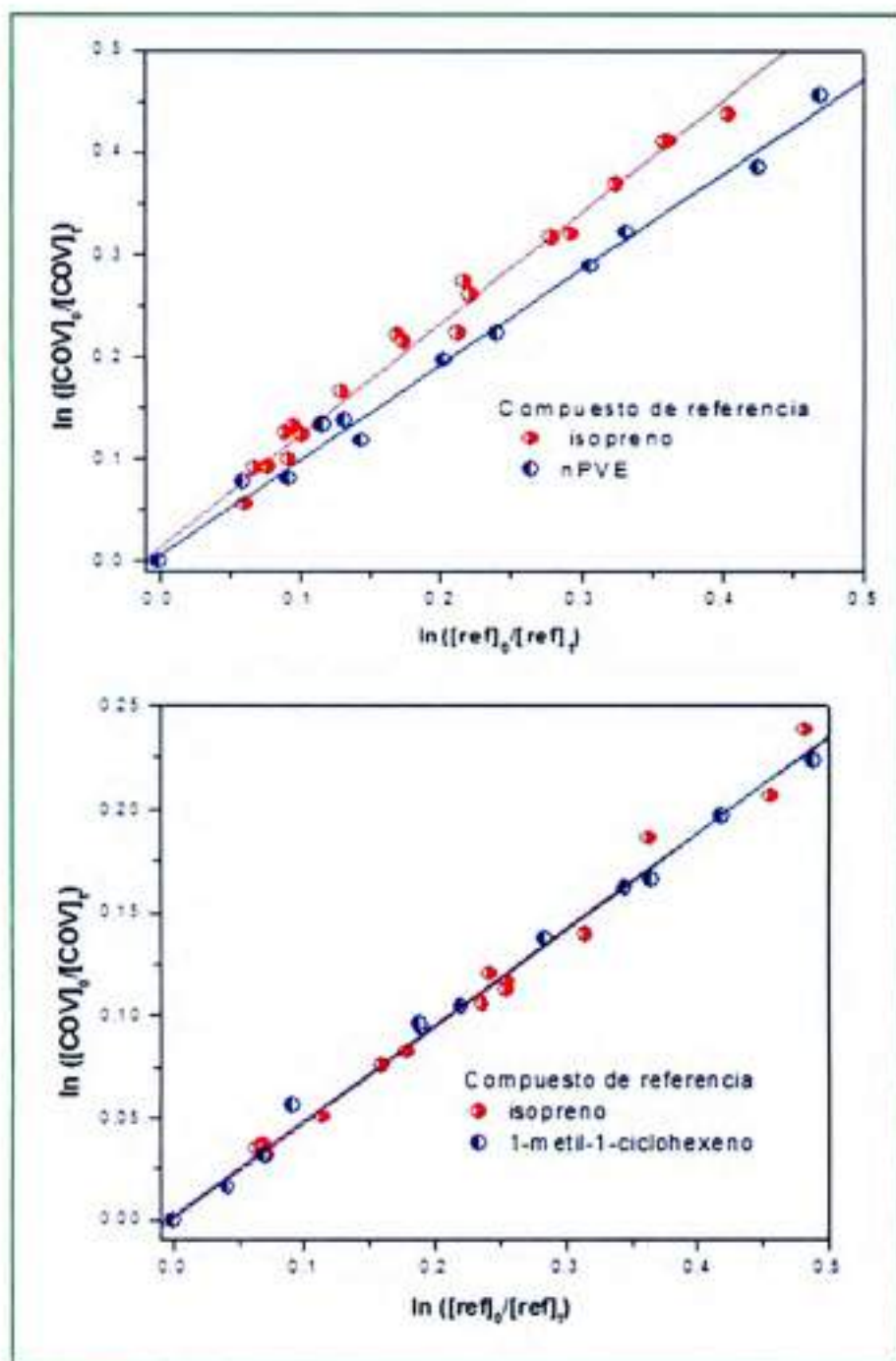


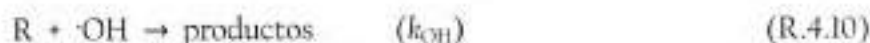
Figura 4.1: Ejemplo de los gráficos de $\ln \left\{ \frac{[\text{COV}]_0}{[\text{COV}]_t} \right\}$ vs $\ln \left\{ \frac{[\text{Ref}]_0}{[\text{Ref}]_t} \right\}$, para la reacción del radical $\cdot\text{OH}$ con 2CIEVE (arriba) y AEE (abajo).

4.1.2. Dependencia con la temperatura de los coeficientes de velocidad

Para estas determinaciones se utilizó la técnica de PLP-LIF, descrita en detalle en el capítulo 2, apartado (2.1.2.1).

4.1.2.1. Análisis cinético

Las reacciones consideradas son del tipo bimolecular:

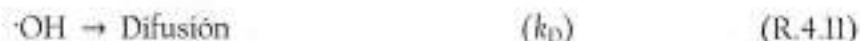


La ley de velocidad para estas reacciones está dada por:

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k [\text{R}][\text{OH}] \quad (\text{E.4.1})$$

donde k es la constante de segundo orden de la reacción (R.4.10) y R, el éter estudiado. Si el radical $\cdot\text{OH}$ es generado en presencia de un gran exceso de COV, la concentración de éste permanece constante durante el transcurso de la reacción química, e igual a su concentración inicial $[\text{R}]_0$ (Singleton y Cvetanovi, 1976).

En la celda de reacción empleada para el estudio de la reactividad de los éteres con el radical $\cdot\text{OH}$, además de la reacción (R.4.10) tienen lugar los procesos de difusión del radical OH fuera de la zona de detección y su reacción con el precursor fotoquímico, H_2O_2 o HNO_3 :



Así, la ecuación de velocidad para este esquema de reacción es:

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_{\text{OH}}[\text{OH}][\text{R}] + k_{\text{prec}}[\text{OH}][\text{Precursor}] + k_{\text{dif}}[\text{OH}] \quad (\text{E.4.2})$$

En ausencia de reactivo ($[\text{R}] = 0$), la ecuación de velocidad se simplifica a:

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_0[\text{OH}] \quad (\text{E.4.3})$$

Definiéndose k_0 como la constante de velocidad de *pseudo*-primer orden para la pérdida de OH en ausencia de reactivo:

$$k_0 = k_{\text{prec}}[\text{Precursor}] + k_{\text{dif}}(P, T) \quad (\text{E.4.4})$$

La ecuación (E.4.2) puede expresarse como:

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_{\text{OH}}[\text{OH}][\text{R}] + k_0[\text{OH}] \quad (\text{E.4.5})$$

Bajo condiciones de *pseudo*-primer-orden respecto a la $[\text{OH}]_0$, la concentración de reactivo es suficientemente grande como para considerar que permanece constante durante el transcurso de la reacción. Por tanto, se define el coeficiente de *pseudo*-primer-orden, k' , como:

$$k' = k_{\text{OH}}[\text{R}] + k_0 \quad (\text{E.4.6})$$

Por lo tanto, la ecuación de velocidad vendrá dada por:

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k'[\text{OH}] \quad (\text{E.4.7})$$

Al integrar en un intervalo finito de tiempo, se obtiene una expresión monoexponencial, donde $[\text{OH}]_t$ decae con el tiempo de reacción:

$$[\text{OH}]_t = [\text{OH}]_0 e^{-k't} \quad (\text{E.4.8})$$

Puesto que la intensidad de fluorescencia inducida por láser recogida por el fotomultiplicador es directamente proporcional a la concentración OH a cada tiempo de reacción, la ecuación (E.4.8) puede escribirse de la forma:

$$I_{\text{LIF},t} = I_{\text{LIF},0} e^{-k't} \quad (\text{E.4.9})$$

Por lo tanto, según indica la última ecuación, a partir de los perfiles de decaimiento exponencial de la I_{LIF} con el tiempo puede determinarse la constante k' para cada $[\text{R}]$ y, en el caso de ausencia de reactivo, se obtiene k_0 .

En la Figura 4.2, se muestran, como ejemplo, los perfiles de decaimiento de la señal LIF, en ausencia del COV, y a dos concentraciones distintas de este compuesto.

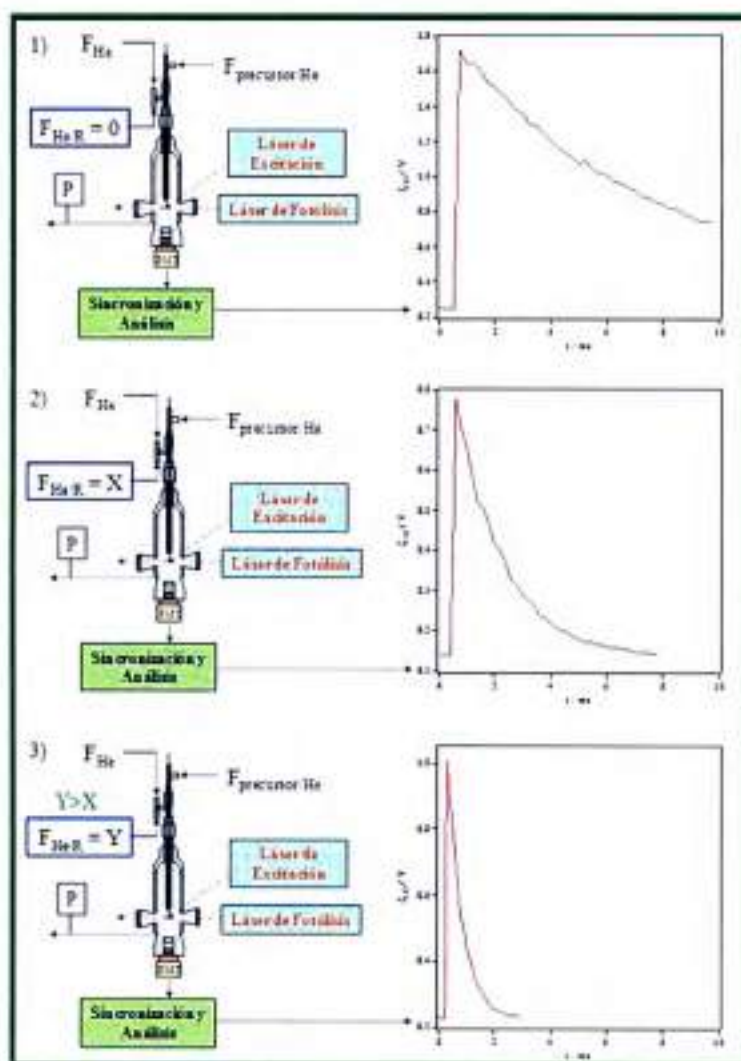


Figura 4.2: Señal LIF del radical $\cdot\text{OH}$ en (1) ausencia de COV, (2) en presencia de una concentración dada de COV y (3) con una concentración de COV superior a (2).

4.1.2.2. Resultados

La constante de velocidad bimolecular para la reacción de R con el radical ·OH, k_{OH} , a una cierta presión y temperatura se determina a partir de las constantes de pseudo-primer-orden k' y de las concentraciones de los reactivos mediante las representaciones de la ecuación (E.4.6) o mediante la ecuación modificada:

$$k' = k_0 + k_{\text{OH}} [R] \quad (\text{E.4.10})$$

En todos los casos, la concentración de precursor fotoquímico debe permanecer constante para que k_0 sea constante y en condiciones experimentales tales que la contribución de k_0 a k' sea lo menor posible. En todos los casos, el comportamiento de la constante de velocidad bimolecular con la temperatura se ajusta a la ecuación de Arrhenius:

$$k_{\text{OH}} = A e^{-E_a/RT} \quad (\text{E.4.11})$$

que en forma logarítmica viene dado por:

$$\ln k_{\text{OH}} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{E.4.12})$$

Por tanto, si el comportamiento cinético es de tipo Arrhenius, $\ln k_{\text{OH}}$ debe depender linealmente de $1/T$. De la regresión lineal por cuadrados mínimos de los datos experimentales se obtiene E_a a partir de la pendiente y A a partir de la ordenada en el origen.

En las Tablas 4.2-4.4, se resumen las condiciones experimentales empleadas en los experimentos. A partir de la ecuación (E.2.1) se estima la concentración del COV, que viene dada por la presión total y la temperatura en el interior del reactor, por el factor de dilución del reactivo en los balones de mezcla, f , y por los flujos de cada gas que se introduce. Para el reactivo fluorado, típicamente se ha empleado un flujo de entre 2 y 10 sccm.

Por otro lado, la concentración inicial de radical OH ha dependido de la energía del láser de fotólisis a 248 nm y de la concentración del precursor, (E.2.7).

En principio, se ha intentado emplear en todos los casos H₂O₂ como precursor, ya que el único producto de su fotólisis es el radical OH. Sin embargo, la constante cinética de

la reacción entre H₂O₂ y radical OH constituye, en ocasiones, una gran contribución a las constantes de pseudo-primer-orden obtenidas. Es por esto que, en algunos casos, se ha empleado HNO₃ como precursor, cuya contribución es algo menor.

Tabla 4.2: Condiciones experimentales empleadas en la determinación de la k_{OH} del 2CIEVE.

^(a) Usando HNO₃ como precursor.

T / K	P _T / Torr	F _T / sccm	[H ₂ O ₂] / 10 ¹⁴ molec. cm ⁻³	E/A / mJ pulso ⁻¹ cm ⁻²	[OH] / 10 ¹¹ molec. cm ⁻³	% f	[R] / 10 ¹¹ molec. cm ⁻³
263	50,19-51,22	272,3-282	26,22 ^a	6,59	4,22	4,73 x 10 ⁻¹	0,880-1,42
	500,2-502,8	445,8-466,3	33,40 ^a	9,30	4,04	8,07 x 10 ⁻¹	0,523-3,71
278	48,35-51,38	275,1-278,5	18,96 ^a	8,54	4,69	4,73 x 10 ⁻¹	0,855-1,43
	120,2-121	452-458	27,15 ^a	8,95	3,44	4,73 x 10 ⁻¹	0,759-4,09
298	48,8-51,3	361-366,9	3,04	8,45	5,53	4,73 x 10 ⁻¹	0,743-2,86
	118,8-120,5	452,8-459,4	2,66	8,45	4,86	4,73 x 10 ⁻¹	0,678-3,41
	298,5-303,3	271,4-276,3	27,10 ^a	9,33	5,61	8,07 x 10 ⁻¹	0,892-2,99
	495,8-500,8	449,6-458,8	33,67 ^a	8,75	6,51	8,07 x 10 ⁻¹	0,524-4,11
328	50,61-52,35	266-277	1,87	8,34	4,18	5,64 x 10 ⁻¹	0,876-1,39
	119,8-120,5	425-476,1	2,63	8,00	5,08	5,64 x 10 ⁻¹	0,889-2,94
358	49,47-50,44	277,2-288,1	2,18	7,92	3,68	5,64 x 10 ⁻¹	0,776-3,44
	118,4-120,6	465,5-471,6	3,29	6,85	7,99	5,64 x 10 ⁻¹	0,479-3,61

Tabla 4.3: Condiciones experimentales empleadas en la determinación de la k_{OH} del AE.

 (a) Usando HNO₃ como precursor.

T / K	P _T / Torr	F _T / sccm	[prec] / 10 ¹⁴ moléc. cm ⁻³	E/A/mf pulso ⁻¹ cm ⁻²	[OH] / 10 ¹¹ moléc. cm ⁻³	% /	[R] / 10 ¹³ moléc. cm ⁻³
263	49,59-50,36	272,7-281,9	24,31 ^a	7,65	4,71	4,73 x 10 ⁻⁴	0,765-3,45
	498,7-502,1	450,8-460,3	24,20	6,5	4,18	8,07 x 10 ⁻⁵	0,978-3,61
278	49,65-50,38	270,9-280,5	15,60 ^a	8,1	3,94	4,73 x 10 ⁻⁴	0,630-1,77
	119-121	449-458,1	22,5 ^a	8,45	4,99	4,73 x 10 ⁻⁴	0,995-4,01
298	40,8-50,1	360,8-369,9	2,730	9,5	6,68	4,73 x 10 ⁻⁴	0,527-3,87
	119,5-120,3	450,8-549,9	1,66	9,01	5,16	4,73 x 10 ⁻⁴	0,733-2,99
	295,5-302	269,1-278,6	27,01 ^a	9	6,89	8,07 x 10 ⁻⁵	0,692-3,61
	497,2-502,2	445-454,4	34,76 ^a	9,45	8,19	8,07 x 10 ⁻⁵	0,699-4,21
328	49,61-50,31	272,7-282,2	1,44	8,4	2,53	5,64 x 10 ⁻⁴	0,871-3,44
	119,4-120,5	452,6-461,7	2,363	7	4,72	5,64 x 10 ⁻⁴	0,646-3,56
358	49,47-50,44	272,7-281,8	1,918	8,2	3,06	5,64 x 10 ⁻⁴	0,676-3,70
	119,4-120,6	452,6-461,7	2,592	6,95	4,94	5,64 x 10 ⁻⁴	0,781-3,80

Tabla 4.4: Condiciones experimentales empleadas en la determinación de la k_{301} del AEE.^(a) Usando HNO_2 como precursor.

T / K	P_T / Torr	F_T / sccm	$[\text{prec}] / 10^{14}$ / moléc. cm^{-3}	$E/A/mf$ / pulso $^{-1}\text{cm}^{-2}$	$[\text{OH}] / 10^{10}$ / moléc. cm^{-3}	% f	$[R] / 10^{13}$ / moléc. cm^{-3}
263	47,79-52,18	269,1-278,8	34,21 ^a	9,56	3,730	$4,73 \times 10^{-4}$	0,808-3,04
	485,7-501,7	456,3-465,8	27,20 ^a	7,35	4,00	$8,07 \times 10^{-5}$	0,832-3,26
278	49,97-51,81	275,3-283,8	26,95 ^a	8,11	6,233	$4,73 \times 10^{-4}$	0,766-2,98
	118,5-120,3	451,5-458,6	27,53 ^a	8,55	5,837	$4,73 \times 10^{-4}$	0,893-4,15
298	49,1-52,8	364,2-367,9	1,99	8,75	7,298	$4,73 \times 10^{-4}$	0,434-1,99
	118,5-120,1	450,8-489,2	1,79	9,61	3,212	$4,73 \times 10^{-4}$	0,833-3,85
	299,6-302,6	269,8-288,8	33,01 ^a	9,33	3,20	$8,07 \times 10^{-5}$	0,729-2,86
	499,2-504,4	451,6-488,8	33,39 ^a	8,55	3,356	$8,07 \times 10^{-5}$	0,742-2,91
328	50,1-52,77	277,2-282,1	2,16	8,49	6,40	$5,64 \times 10^{-4}$	0,767-2,99
	117,9-120,1	465,5-471,6	2,63	7,46	7,017	$5,64 \times 10^{-4}$	0,898-4,86
358	47,7-50,1	277,2-288,2	2,17	8,20	5,820	$5,64 \times 10^{-4}$	0,567-2,61
	120,0-121,8	451,1-472,4	2,592	7,00	7,374	$5,64 \times 10^{-4}$	0,822-3,81

Como se muestra en las Tablas 4.2-4.4, los experimentos se realizaron en el intervalo de temperatura entre 263-358 K. Además a cada temperatura se realizaron varios experimentos modificando la presión, para observar alguna dependencia de los coeficientes de velocidad con esta variable.

En la Figura 4.3 se muestra un ejemplo de los perfiles de decaimiento de la intensidad de fluorescencia inducida por láser, LIF, obtenida experimentalmente. La linealidad de las representaciones de $\ln(I_{\text{LIF}})$ frente a t se mantiene durante, al menos 2

veces el correspondiente tiempo de vida medio del decaimiento de la I_{LIF} de OH ($\tau = 1/k'$). Del ajuste de esos perfiles temporales a la ecuación (E.4.12) se obtienen, en ausencia del éter, valores de k_0 comprendidos entre 186 y 419 s⁻¹. En presencia del éter, k' varía entre 1022 y 2196 s⁻¹ para 2CIEVE, entre 680 y 1723 s⁻¹ para AE y entre 623 y 1560 s⁻¹ para AE. Por tanto, se logró que la contribución de k_0 en k' sea relativamente baja.

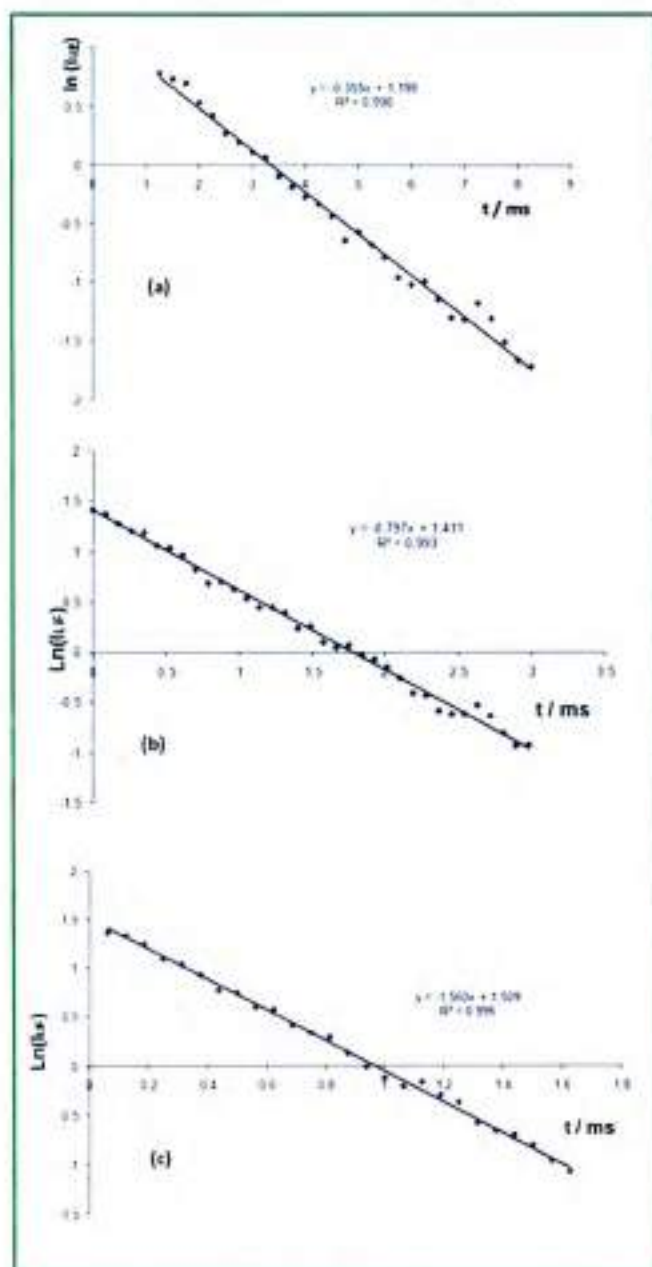


Figura 4.3: Ejemplo del perfil de decaimiento de la señal LIF con el tiempo a 358 K y 50 Torr para la reacción de ·OH con AEE, en ausencia del éter (a), con $[AEE] = 5,67 \times 10^{12}$ molécula cm⁻³ (b) y con $[AEE] = 2,61 \times 10^{13}$ molécula cm⁻³ (c).

Una vez obtenidas las k' en ausencia y a diferentes concentración del COV, al graficar $k' - k_0$ en función de la concentración del éter (ver ecuación E.3.10), se obtiene, de la pendiente de estas rectas, la k_{OH} . En la Figura 4.4 se muestra el ejemplo de una de las rectas obtenidas para la reacción, siguiendo con el ejemplo de la figura anterior, AEE con ·OH a 358 K y 50 Torr.

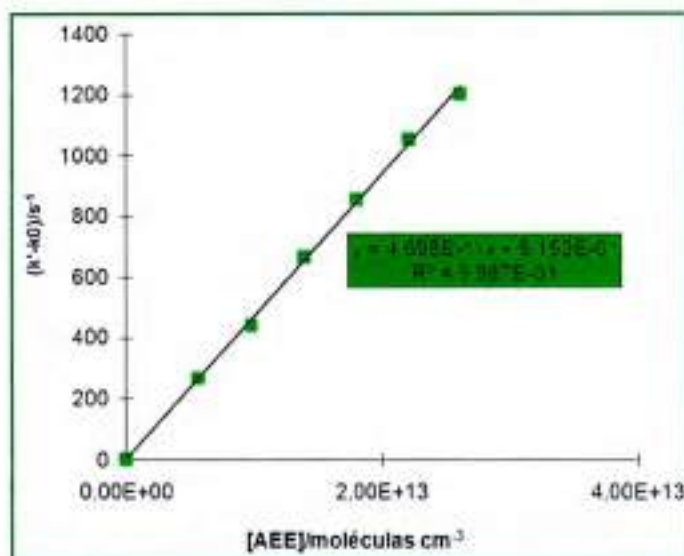


Figura 4.4: Representación de k' frente a $[AEE]$ a 358 K y 50 Torr

Las condiciones experimentales descritas en la Tabla 4.4, son el detalle de cada uno de los experimentos realizados para cada éter estudiado. Una vez obtenida toda esta información se representa k_{OH} en función de $1/T$, para obtener una ecuación que relacione los coeficientes de velocidad de las reacciones estudiadas con la temperatura.

En la Figura 4.5, se muestran las gráficas de k_{OH} en función de $1/T$ para los tres éteres estudiados. Las ecuaciones, siguiendo una representación de Arrhenius convencional, (E.4.11), son las siguientes:

$$k_1 = (8,0 \pm 0,6) \times 10^{-12} \exp [(711 \pm 22) / T] \quad (\text{E.4.13})$$

$$k_2 = (1,4 \pm 0,5) \times 10^{-11} \exp [(441 \pm 32) / T] \quad (\text{E.4.14})$$

$$k_3 = (7,8 \pm 0,7) \times 10^{-12} \exp [(492 \pm 36) / T] \quad (\text{E.4.15})$$

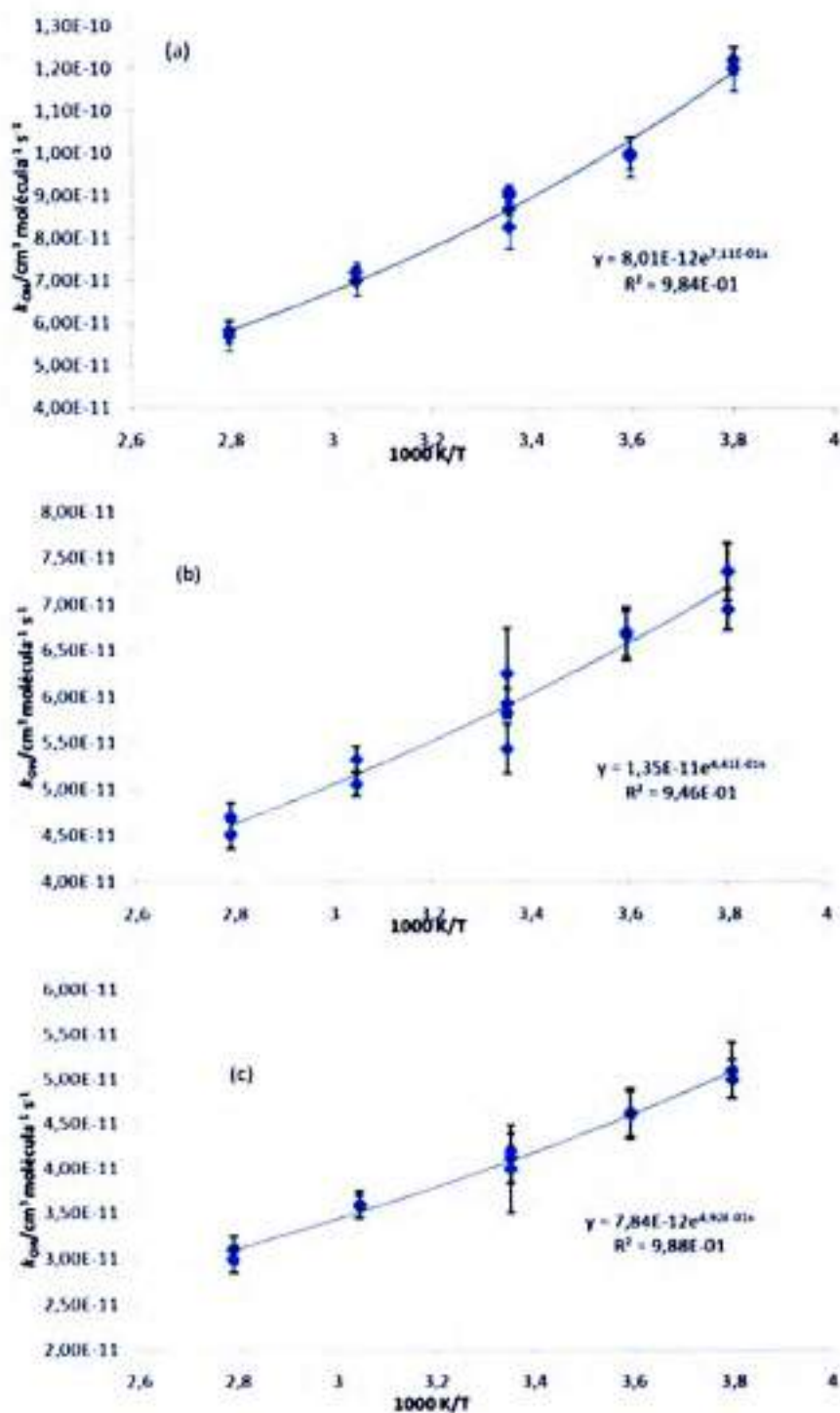


Figura 4.5: Gráficos de los coeficientes de velocidad en función de $1/T$ para las reacciones entre el radical $\cdot\text{OH}$ y 2CIEVE (a), AE (b) y AEE (c)

En el Anexo VIII, se detallan los datos individuales de cada una de las reacciones que dieron lugar a las gráficas mostradas en la Figura 4.5.

Vale destacar que la experiencia en el uso de la técnica experimental, PLP-LIF, utilizada para estas determinaciones en la estadia en España, fue de mucha importancia para terminar el montaje y validación de este mismo sistema en el laboratorio del INFIQC. Los detalles se exponen en el Anexo IX.

4.1.3. Identificación y cuantificación de productos

En el capítulo anterior, se realizó la identificación y cuantificación de los productos de las reacciones entre el radical ·OH y una serie de éteres vinílicos. En base a este estudio se propuso un mecanismo de reacción (ver capítulo 3, Figura 3.5) acorde a los productos principales identificados: formaldehído y el formiato derivado de cada éter. En este contexto, se realizó el estudio de los productos de reacción del 2CIEVE, de esta manera se podrá observar si la presencia de un halógeno modifica el mecanismo de reacción, haciendo más importante alguna vía de reacción distinta a la propuesta para la serie anterior cuando el éter vinílico tenía solo cadenas alquílicas: metilo, etilo, propilo y butilo.

Para llevar a cabo la identificación y cuantificación de los productos de la reacción (R.4.1), se utilizó la cámara de simulación de condiciones atmosféricas, cuyo sistema experimental se detalla en capítulo 2, apartado 2.2. Además se tuvieron en cuenta todas las consideraciones experimentales explicadas en el capítulo 3, apartado 3.3.1.

4.1.3.1 Resultados

El rendimiento, α , de los productos de reacción fue calculado, utilizando la ecuación:

$$F \times [P]_t = \alpha ([COV]_0 - [COV]_t) \quad (E.4.16)$$

a partir de la pendiente de las rectas obtenidas al graficar la concentración absoluta del producto formado como función de la cantidad absoluta del éter consumido. Para la

determinación de formaldehído, las concentraciones de éste a lo largo de la reacción, fueron corregidas con la ecuación:

$$F = \frac{k_{COV} - k_p}{k_{COV}} \frac{1 - \frac{[COV]_t}{[COV]_0}}{\left(\frac{[COV]_t}{[COV]_0}\right)^{\frac{k_p}{k_{COV}}} - \frac{[COV]_t}{[COV]_0}} \quad (E.4.17)$$

para tener en cuenta la reacciones del formaldehído con el radical ·OH, el coeficiente de velocidad entre el formaldehído y ·OH es $(0,85 \pm 0,16) \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson, 2006).

Las condiciones fijadas en el equipo de detección (CG-FID), idénticas a las utilizadas en las anteriores determinaciones, son recordadas en la Tabla 4.5

Tabla 4.5: Parámetros experimentales usados en el sistema de detección para la determinación de productos de la reacción entre 2CIEVE y el radical ·OH.

Parámetros fijados en el CG-FID, muestreo mediante SPME	
Flujo de Helio	45 mL/min
Temperatura del inyector	210 °C
Temperatura de la columna	Isoterma 45 °C
Temperatura del detector	300 °C
Split	Split-less
Parámetros fijados en el CG-FID, muestreo mediante SPME con derivatización	
Flujo de Helio	45 mL/min
Temperatura del inyector	210 °C
Temperatura de la columna	Isoterma 95 °C
Temperatura del detector	300 °C
Split	Split-less

La concentración inicial de 2CIEVE en el experimento fueron, en unidades de molécula cm⁻³: 2,2-3,1 x 10¹⁴. La concentración del precursor del radical ·OH, CH₃CH₂ONO (ver capítulo 2, apartado 2.2.1.1.c) fue de 9,2-16,0 x 10¹⁴, mientras que la de NO fue 6,2-13,0 x 10¹⁴.

Al igual que en la serie de los éteres vinílicos estudiada en el capítulo anterior, el 2CIEVE presentó como productos principales de su oxidación, iniciada por el radical $\cdot\text{OH}$, formaldehído (HCOH) y 2-cloroetil formiato (2CIEF). Los rendimientos fueron de $(75 \pm 7) \%$ y $(67 \pm 5) \%$ para el 2CIEF en presencia y ausencia de NO_x , respectivamente, y de $(69 \pm 6) \%$ y $(55 \pm 6) \%$ para HCOH en presencia y ausencia de NO_x , respectivamente. Cada uno de estos experimentos se realizó por duplicado. 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.4.16). Las incertezas asociadas al valor final del rendimiento, corresponden al doble de la desviación estadística, ($2\sigma_{n-1}$), derivada de la media de los valores obtenidos individualmente. Además, estimamos una incertidumbre de 10% en nuestras mediciones, debido a errores sistemáticos que podrían ser añadidos al valor final.

4.1.3.2. Determinación de coeficientes de velocidad de los productos formados en la oxidación de 2CIEVE con $\cdot\text{OH}$

Utilizando el mismo sistema y procedimiento experimental citado en el apartado anterior para el estudio de la reacción entre el 2CIEVE y $\cdot\text{OH}$, se determinaron los coeficientes de velocidad del radical $\cdot\text{OH}$ con los dos productos principales: HCOH y 2CIEF. Esto se realizó, fundamentalmente, porque no se reporta información en bibliografía de la reacción del formiato formado en la oxidación del éter con $\cdot\text{OH}$.

La determinación se realizó de manera indirecta, formando in situ, a partir de la reacción (R.4.1), 2CIEF y HCOH:



El modelo cinético empleado considera que las reacciones (R.4.1), (R.4.13) y (R.4.14) son paralelas y consecutivas, y que estos son los únicos procesos de pérdida para el

éter y los productos primarios. La variación de la concentración de estos últimos con el tiempo, viene dada por la siguiente ecuación (Atkinson y col., 1982):

$$\frac{d[P]}{dt} = \alpha k_1 [2CIEVE][OH] - k_p [P][OH] \quad (E.4.18)$$

donde α es el rendimiento de los productos primarios: 2ClEF ó HCOH, k_p representa k_{10} ó k_{11} según corresponda.

Si la concentración del radical se considera constante (Baker y col., 2004; Baker y col., 2005), integrando la ecuación (E.4.18) se obtiene:

$$[P]_t = [2CIEVE]_0 \frac{\alpha k_1}{(k_1 - k_p)} [e^{-k_p [OH] t} - e^{-k_1 [OH] t}] \quad (E.4.19)$$

donde $[2CIEVE]_0$ es la concentración inicial del 2CIEVE, $[P]_t$, $[2CIEVE]_t$ y $[OH]_t$ son la concentración de cada uno de los productos, del éter y del radical ·OH a tiempo t , respectivamente.

Considerando que:

$$[A] \equiv [2CIEVE]_0 \frac{\alpha k_1}{(k_1 - k_p)} \quad (E.4.20)$$

$$x \equiv \ln \frac{[2CIEVE]_0}{[2CIEVE]_t} = k_1 [OH] \quad (E.4.21)$$

$$B \equiv k_p / k_1 \quad (E.4.22)$$

la ecuación (E.4.19) puede escribirse de la siguiente forma (Baker y col., 2004):

$$[P]_t = A(e^{-x} - e^{-Bx}) \quad (E.4.23)$$

La medición de la variación de la concentración de los productos, $[P]_t$, se graficó en función del tiempo de reacción, definido como $\ln([2CIEVE]_0/[2CIEVE]_t)$, durante el transcurso de la reacción del radical OH· con 2CIEVE (ver Figuras 4.6). Del ajuste por cuadrados mínimos no lineales de los datos experimentales, se obtuvieron los valores de la

relación de coeficientes de velocidad, B (k_p/k_t), a partir de los cuales se determinó k_p , para cada producto primario.

Las concentraciones iniciales de los reactantes (en unidades de molécula cm^{-3}) fueron: $2,05\text{-}4,01 \times 10^{14}$ para 2CIEVE; $1\text{-}1,5 \times 10^{15}$ para $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$ (precursor del radical $\cdot\text{OH}$) y $1,5\text{-}2,1 \times 10^{15}$ para NO . La fotólisis fue llevada a cabo en diferentes intervalos de tiempo de entre 20 y 210 s, utilizando seis lámparas negras, hasta una conversión del 2CIEVE de más del 95 %.

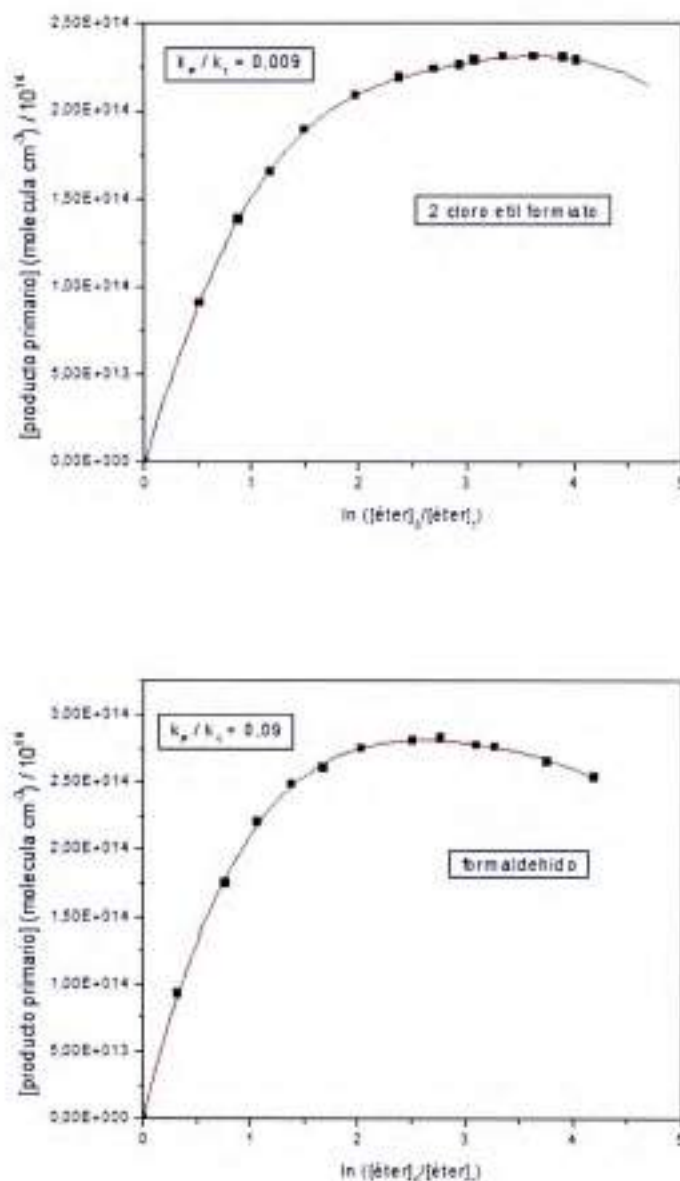


Figura 4.6: Gráfico de $[P]t$ en función de $\ln([\text{2CIEVE}]_t/[\text{2CIEVE}]_0)$, para la reacción (R.4.1).

Como se observa en la Figura 4.6, los valores k_{10} / k_1 y k_{11} / k_1 son, respectivamente, 0,009 y 0,09. Utilizando $0,9 \times 10^{10}$ moléculas $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ como valor de k_1 (obtenido en este trabajo), llegamos al resultado de, en moléculas $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, $(8,1 \pm 2,2) \times 10^{13}$ y $(8,1 \pm 1,3) \times 10^{12}$ para k_{10} y k_{11} , respectivamente. Para cada experimento individual, los errores de la relación k_{10}/k_1 corresponden a dos veces la desviación estándar ($2\sigma_{n,t}$) a partir del ajuste por cuadrados mínimos no lineales de los gráficos mencionados anteriormente. Los valores de k_{10} y k_{11} correspondientes a cada experimento, incluyen el error del parámetro B y el del coeficiente de velocidad k_1 .

El valor de k_{11} está en perfecto acuerdo con lo encontrado en bibliografía, que reporta el valor de $(8,5 \pm 1,6) \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson, 2006).

Para el caso de k_{10} , como se dijo, no hay información en bibliografía con la cual se pueda comparar. Sin embargo, es importante aclarar que, en este método cinético, empleado para determinar los coeficientes de velocidad de forma indirecta, la sensibilidad disminuye a medida que decrece la relación k_{10}/k_1 , por lo tanto, la determinación del valor de k_{10} se torna dificultosa cuando k_{10}/k_1 es $< 0,2$. Por este motivo, a pesar de que los valores de r^2 del ajuste de cuadrados mínimos no lineales fueron mayores al 95 %, se asume que el valor informado de k_{10} puede ser poco confiable. Por este motivo, al contar con el estándar comercial de 2CIEF, se determinó también, de manera relativa, el coeficiente de velocidad de la reacción con el radical ·OH. Estos experimentos fueron realizados con la técnica relativa descrita en el capítulo 2, apartado 2.1.1. El análisis cinético y las consideraciones experimentales se detallan en el capítulo 3, apartado (3.2.1) y (3.2.2), respectivamente.

El compuesto de referencia utilizado fue etano:



y el valor de k_{12} $(2,4 \pm 0,7) \times 10^{11}$ (Atkinson y col., 2006). En la Figura 4.7, se muestra una de las gráficas obtenidas.

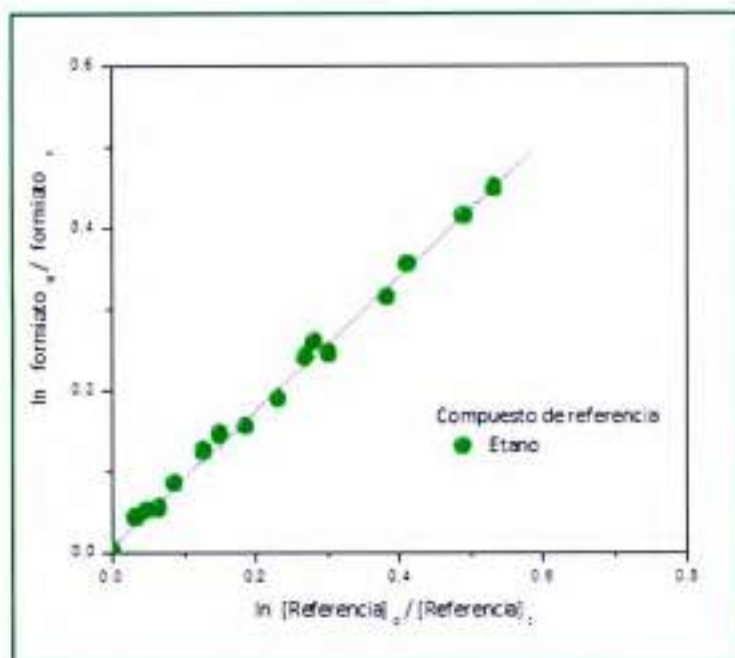


Figura 4.7: Ejemplo de los gráficos de $\ln \left\{ \frac{[COV]_0}{[COV]_t} \right\}$ vs $\ln \left\{ \frac{[Ref]_0}{[Ref]_t} \right\}$, para la reacción del radical ·OH con 2CIEF.

La pendiente de la Figura 4.7 tiene un valor de 3,3 por lo que el valor obtenido para la determinación, realizada por duplicado, de $k_{10} = (7,88 \pm 0,04) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

4.1.4. Conclusión

Las conclusiones que surgen de los coeficientes de velocidad para las reacciones entre el radical ·OH y la serie de éteres insaturados: 2CIEVE, AE y AEE, son similares a las discutidas en el capítulo anterior para la serie de éteres vinílicos: es evidente que el grupo alcoxi, -OR, activa el doble enlace presente en los éteres insaturados para la adición electrofílica del radical ·OH. Los alquenos análogos del AE y AEE son el 1-5-hexadieno y 1-penteno, con coeficientes, en $\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, de $(0,58 \pm 0,04) \times 10^{-10}$ (Ohta, 1983) y $(0,27 \pm 0,04) \times 10^{-10}$ (McGillen y col., 2007), respectivamente, ambos valores más pequeños que sus éteres alílicos análogos. Por otro lado, esta activación parece ser más efectiva en los

éteres vinílicos que en los alílicos. Un claro ejemplo de esto es el 1-penteno, que es el alqueno análogo de dos de los éteres estudiados: nPVE y AEE. Los valores, en orden creciente, de los coeficientes de velocidad, son los siguientes: $k_{1\text{-penteno}} < k_{\text{AEE}} < k_{\text{PVE}}$.

Por otro lado, la presencia de un átomo de cloro no parece modificar la reactividad del éter frente a su reacción con el radical ·OH. El valor del 2CIEVE es prácticamente el mismo dentro del error experimental que el del EVE: $(0,9 \pm 0,1) \times 10^{10}$ y $(0,81 \pm 0,07) \times 10^{10}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, respectivamente.

Por los valores de los coeficientes de velocidad pero, principalmente, por los productos y los rendimientos de los mismos para el caso de la reacción del 2CIEVE, se estima que en el mecanismo de reacción, la vía principal será la adición al doble enlace, ya que los productos mayoritarios, 2CIEF y HCOH, tienen un rendimiento molar que cae dentro del rango (70 ± 10) %, en presencia de NO_x, y (60 ± 10) % cuando no hay NO_x en el reactor. Estos valores están en muy buen acuerdo, con el mecanismo propuesto para las reacciones estudiadas en el capítulo anterior (ver capítulo 3, apartado 3.3.3).

En cuanto a la dependencia con la temperatura y la presión de los coeficientes de velocidad, observando la Figura 4.5, se deduce que para las reacciones estudiadas, en el intervalo de temperaturas entre 263 y 358 K, los coeficientes son independientes de la presión. Otra cuestión importante que se desprende del análisis de esta figura es la dependencia negativa de los coeficientes de velocidad con la temperatura, sugiriendo así, al igual que para los éteres vinílicos (ver estudio teórico, capítulo 3, apartado 3.4.), un mecanismo complejo para la etapa de adición del radical ·OH al doble enlace, con la formación de un pre-complejo, pasando por un punto de silla con la posterior formación de un radical intermediario fuertemente estabilizado.

En relación a las técnicas utilizadas, se midieron, como se resume en la tabla 4.6, los coeficientes de velocidad con dos técnicas distintas, una relativa y otra absoluta, mostrando un muy buen acuerdo entre ambas, haciendo a los parámetros cinéticos informados más confiables.

Tabla 4.6: Comparación de los coeficientes de velocidad para las reacciones entre el radical $\cdot\text{OH}$ con 2CIEVE, AE y AEE con las dos técnicas utilizadas en este trabajo.

Éter Vinílico	$k_{\text{COV}}/\times 10^{-10}$ $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, PLP-LIF ^a	$k_{\text{COV}}/\times 10^{-10}$ $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, técnica relativa
2CIEVE	(0,86 ± 0,02)	(0,9 ± 0,1)
AE	(0,62 ± 0,04)	(0,68 ± 0,07)
AEE	(0,41 ± 0,04)	(0,42 ± 0,07)

4. 2. Reacciones con los radicales $\text{NO}_3\cdot$ y átomos de $\text{Cl}\cdot$

Durante la estadia en España se realizaron las determinaciones de los coeficientes de velocidad para el 2CIEVE, AE y AEE con $\text{NO}_3\cdot$ y $\text{Cl}\cdot$:



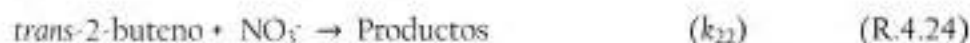
Todos estos experimentos fueron realizados con la técnica relativa descrita en el capítulo 2, apartado 2.1.1, usando Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier para seguir la reacción.

El fundamento teórico de la técnica se encuentra desarrollado en el capítulo 3, apartado 3.2.1. y se desarrollaron todas las consideraciones experimentales detalladas en el apartado 3.2.2. Recordando que, la expresión matemática utilizada para la determinación de los coeficientes fue:

$$\ln \left\{ \frac{[COV]_0}{[COV]_t} \right\} = \frac{k_{COV}}{k_{Ref}} \ln \left\{ \frac{[Ref]_0}{[Ref]_t} \right\} \quad (E.4.24)$$

y que el coeficiente de velocidad k_{Ref} de la reacción es bien 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: $\frac{k_{COV}}{k_{Ref}}$.

Las reacciones entre el radical NO₃· y los átomos de Cl con los compuestos de referencia utilizados en estas determinaciones fueron las siguientes:



donde, $k_{19} = (3,38 \pm 0,48) \times 10^{10}$, $k_{20} = (3,0 \pm 0,4) \times 10^{10}$, $k_{21} = (3,32 \pm 0,99) \times 10^{13}$, $k_{22} = (3,91 \pm 0,31) \times 10^{13}$, $k_{23} = (1,25 \pm 0,50) \times 10^{14}$ and $k_{24} = (9,54 \pm 3,8) \times 10^{15}$. (Ezell et al., 2002; Orlando et al., 2003). Todos los valores de k , en unidades de $\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$.

4.2.1. Procedimiento experimental

En el caso de los experimentos llevados a cabo con el sistema FTIR, la detección se realiza de manera simultánea al muestreo. Esta es una de las ventajas de este tipo de sistemas que permite visualizar en tiempo real el transcurso de la reacción.

El primer paso a seguir cuando se hace un estudio cinético es la obtención de la señal de fondo o *background* donde se registra la cantidad de radiación que llega al detector en ausencia de muestra, $R(\nu)$. Este espectro se obtiene al aplicar la Transformada de Fourier al interferograma obtenido a ≈ 760 Torr de presión de gas portador, N_2 . Seguidamente se vacía la celda multipaso mediante una bomba rotatoria y se introduce una determinada cantidad de compuesto, haciéndolo fluir mediante una corriente de N_2 , desde la línea de vacío hasta el reactor, alcanzándose de nuevo una presión de ≈ 760 Torr. Seguidamente, se recoge su espectro IR, $S(\nu)$, que se obtiene tras aplicar nuevamente la Transformada de Fourier a su interferograma. El espectro de transmitancia, $T(\nu)$, se obtiene dividiendo el espectro del compuesto, $S(\nu)$, entre el espectro de fondo, $R(\nu)$:

$$T(\nu) = S(\nu) / R(\nu) \quad (\text{E.4.25})$$

De manera que, para una concentración dada de la especie S , el espectro de absorción se obtiene mediante la conversión a partir del espectro de transmitancia:

$$A(\nu) = -\log T(\nu) \quad (\text{E.4.26})$$

El valor de $A(\nu)$ corresponde a la absorbancia para cada número de onda (ν) y se relaciona con la concentración de la especie absorbente, S , en el interior de la celda mediante la ley de Lambert-Beer:

$$A(\nu) = \sigma(\nu) l [S] \quad (\text{E.4.27})$$

donde $\sigma(\nu)$ es la sección eficaz de absorción para cada valor de número de onda, l es el paso óptico de la celda (200 m) y $[S]$ la concentración de la especie S .

En la Figura 4.8 se muestra un esquema del procedimiento experimental para la obtención de espectros FTIR.

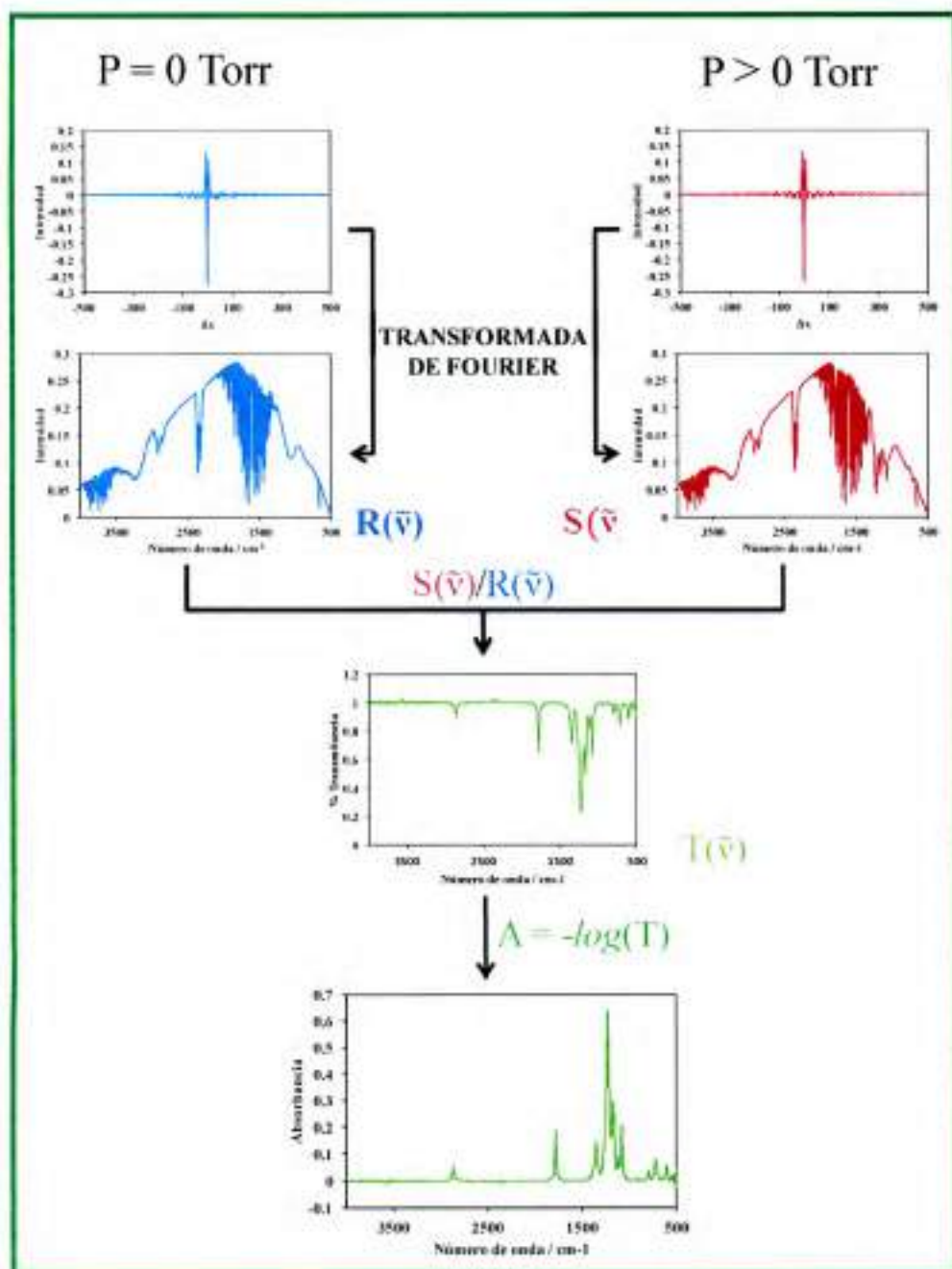


Figura 4.8: Esquema del procedimiento experimental para la obtención de un espectro de absorción FT-IR

En la Tabla 4.7 se muestran las condiciones típicas empleadas para la obtención de los espectros FTIR.

Tabla 4.7: Condiciones empleadas para la realización de los espectros FT-IR

Parámetro	Valor
Número de <i>scans</i>	60
<i>Data spacing</i>	0,482 cm^{-1}
Resolución	1 cm^{-1}

Según el procedimiento anteriormente descrito, se recogen los espectros de la especie en estudio, S, y del compuesto de referencia, R, al inicio de la reacción. Estos servirán para utilizarlos como espectro de referencia (a $t=0$) en el proceso de "sustracción" que se explica más adelante.

Seguidamente, se adiciona la especie oxidante, $\text{NO}_3\cdot$ ó $\text{Cl}\cdot$, generadas mediante los métodos descritos en el capítulo 2, apartado 2.1.1.1.c.

Una vez que la mezcla de reacción está preparada se toman espectros consecutivos cada 60 segundos durante tiempos aproximados de 30-45 minutos. Estos espectros se obtienen con barridos de 60 *scans* y una resolución de 1 cm^{-1} .

Para las reacciones con átomos de cloro, el inicio de la reacción tiene lugar con el encendido de las lámparas, mientras que para el radical nitrato comienza en el instante que el N_2O_5 se pone en contacto con la especie en estudio.

En cuanto al análisis de espectros y tratamiento de datos, en los experimentos cinéticos la reacción se sigue midiendo la absorbancia de las bandas características de cada compuesto (el de referencia y el de estudio) para cada tiempo de reacción. En el anexo X se

recogen los espectros IR para todas las especies estudiadas en este trabajo así como los de los compuestos empleados como referencia.

La realización de estudios cinéticos con técnicas FTIR es sencilla, sin embargo cuando se trabaja con algunas especies como el radical nitrato, se presentan una serie de dificultades ya que éste no se encuentra totalmente puro, sino que aparecen bandas de N₂O₅ que no ha reaccionado y de productos secundarios como HNO₃ y NO₂. El dióxido de nitrógeno aparece como un producto de descomposición del N₂O₅ y el ácido nítrico puede formarse por la presencia de trazas de humedad en la celda de reacción:



Por lo tanto, previo al análisis de los espectros, es necesario hacer una “limpieza” de los mismos y eliminar las bandas que interfieren en el análisis.

Afortunadamente, ninguna de las bandas del N₂O₅ se solapa con las bandas características de los compuestos, utilizadas para seguir el avance de la reacción.

Una vez eliminadas las posibles especies que interfieren, se procede a realizar el análisis de los espectros obtenidos en la serie: se toma el espectro obtenido a cada tiempo *t* de reacción y los dos espectros tomados a tiempo cero de concentración inicial conocida (el del compuesto objeto de estudio y el usado como referencia). Centrando la atención en la banda representativa de cada reactivo, se “sustrae” o elimina dicha banda, haciendo que la absorbancia de la banda característica de cada uno de ellos se haga cero. Este procedimiento de “sustracción” se consigue con una herramienta informática que presenta el programa (Omnics 7.3) y que permite variar las intensidades de absorción de las bandas y hacerlas cero, dando como resultado un factor *f*, proporcional a la absorbancia de cada compuesto, y cuyo valor se encuentra comprendido entre 0 y 1. Este factor tomará el valor de 1 cuando la reacción no haya comenzado (*t* = 0) y tomará el valor de cero cuando la reacción se haya dado en su totalidad y la concentración del reactivo que se esté siguiendo sea nula.

Para cada sustracción a un tiempo t , se obtiene un factor f_R y f_S correspondientes al compuesto de referencia y de estudio, respectivamente. Operando de la misma manera para cada uno de los espectros, se obtiene una serie de factores que van decreciendo a medida que transcurre la reacción.

El tratamiento de estos datos (factores de sustracción) es similar al de cualquier otra técnica de detección en un sistema relativo. Puesto que los factores de sustracción son directamente proporcional a la concentración, la ecuación (E.4.24), puede escribirse de la siguiente manera:

$$\ln \left\{ \frac{f_{S_0}}{f_{S_t}} \right\} - \frac{k_{COV}}{k_{Ref}} \ln \left\{ \frac{f_{R_0}}{f_{R_t}} \right\} \quad (\text{E.4.28})$$

donde f_{S_0} , f_{S_t} , f_{R_0} y f_{R_t} son los factores correspondientes al sustrato y al compuesto de referencia a tiempo 0 y t , respectivamente.

Por lo tanto, si se representa $\ln \left\{ \frac{f_{S_0}}{f_{S_t}} \right\}$ frente a $\ln \left\{ \frac{f_{R_0}}{f_{R_t}} \right\}$ se obtiene una línea recta que pasa por el origen y cuyo ajuste por cuadrados mínimos permite determinar de la pendiente, la relación de las constantes de velocidad, $\frac{k_{COV}}{k_{Ref}}$.

4.2.2. Resultados y conclusión

En la Tabla 4.8 y 4.9 se muestran los valores de cada experimento individual, especificando la concentración de los reactantes utilizada en cada uno y el valor de la k_{COV} global, para las reacciones de NO_Y y $\text{Cl}\cdot$ respectivamente. 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 N_2 o aire ultra puro.

La concentración de Cl_2 y de N_2O_5 , precursores del $\text{Cl}\cdot$ y NO_Y respectivamente, usado en los experimentos varió entre 12 y 22 ppm.

El tratamiento de los errores asociados a los coeficientes de velocidad es el mismo que se utilizó en el capítulo anterior para éteres vinílicos, detallado en el capítulo 3, apartado 3.2.2.6.

Tabla 4.8: Concentración inicial de los reactantes y los valores de los coeficientes de velocidad k_{COV} ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) a 298 K y presión atmosférica, de las reacciones de éteres insaturados con el radical NO₃·. (a) con aire en vez de nitrógeno

Éter Vinílico	[Éter] (ppm)	Referencia	[Referencia] (ppm)	k_{COV}
2CIEVE	8,5	2-metil	8,4	$(5,37 \pm 1,63) \times 10^{11}$
	8,5	propeno	8,1	$(5,01 \pm 1,51) \times 10^{11}$
	8,9		8,0	$(5,64 \pm 1,65) \times 10^{11a}$
	8,3	t-2 buteno	8,8	$(4,65 \pm 0,39) \times 10^{11}$
	8,6		8,2	$(4,82 \pm 0,62) \times 10^{11}$
	8,7		9,0	$(4,38 \pm 0,51) \times 10^{11a}$
		Promedio:		$(4,85 \pm 0,58) \times 10^{11}$
AE	8,9	1-buteno	8,8	$(1,20 \pm 0,48) \times 10^{14}$
	8,1		8,7	$(1,09 \pm 0,43) \times 10^{14}$
	8,8		8,4	$(1,08 \pm 0,44) \times 10^{14a}$
	8,8	Propeno	8,5	$(1,31 \pm 0,53) \times 10^{14}$
	8,3		8,3	$(1,28 \pm 0,48) \times 10^{14}$
	8,3		8,7	$(1,21 \pm 0,51) \times 10^{14a}$
		Promedio:		$(1,19 \pm 0,36) \times 10^{14}$
AEE	8,0	Isopreno	8,5	$(9,20 \pm 3,59) \times 10^{15}$
	8,4		8,4	$(8,88 \pm 3,53) \times 10^{15}$
	8,1		8,1	$(9,5 \pm 3,79) \times 10^{15a}$
	8,3	1-metil-1-ciclohexeno	8,4	$(9,54 \pm 3,82) \times 10^{15}$
	8,3		8,4	$(9,44 \pm 3,76) \times 10^{15}$
	8,5		8,2	$(9,97 \pm 3,57) \times 10^{15a}$
		Promedio		$(9,21 \pm 2,62) \times 10^{15}$

Tabla 4.9: Concentración inicial de los reactantes y los valores de los coeficientes de velocidad k_{COV} ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) a 298 K y presión atmosférica, de las reacciones de éteres insaturados con el átomo de Cl: (a) con aire en vez de nitrógeno

Éter Vinílico	[Éter] (ppm)	Referencia	[Referencia] (ppm)	k_{COV}
2CIEVE	8,7	2-metil	8,7	$(6,70 \pm 0,95) \times 10^{10}$
	8,5	propeno	8,3	$(6,87 \pm 0,98) \times 10^{10}$
	8,3	1-buteno	8,4	$(6,77 \pm 0,88) \times 10^{10}$
	8,4		8,6	$(6,42 \pm 0,87) \times 10^{10}$
	9,1		7,2	$(6,60 \pm 0,88) \times 10^{10}$
	8,7		8,0	$(6,61 \pm 0,85) \times 10^{10}$
		Promedio:		$(6,65 \pm 0,65) \times 10^{10}$
AE	8,2	2-metil	8,1	$(4,52 \pm 0,64) \times 10^{10}$
	8,1	propeno	8,9	$(4,59 \pm 0,65) \times 10^{10}$
	8,4	1-buteno	9,2	$(5,03 \pm 0,71) \times 10^{10}$
	8,8		7,9	$(4,56 \pm 0,61) \times 10^{10}$
	8,4		8,3	$(4,41 \pm 0,59) \times 10^{10}$
	8,7		8,1	$(4,92 \pm 0,66) \times 10^{10}$
		Promedio:		$(4,67 \pm 0,65) \times 10^{10}$
AEE	9,0	2-metil	8,6	$(3,33 \pm 0,47) \times 10^{10}$
	8,2	propeno	8,5	$(3,60 \pm 0,51) \times 10^{10}$
	8,3	1-buteno	8,2	$(3,33 \pm 0,47) \times 10^{10}$
	8,1		8,5	$(3,42 \pm 0,47) \times 10^{10}$
	8,5		8,5	$(3,24 \pm 0,43) \times 10^{10}$
	8,6		8,4	$(3,39 \pm 0,45) \times 10^{10}$
		Promedio		$(3,38 \pm 0,34) \times 10^{10}$

Los coeficientes de velocidad, que no dependen de la presencia de oxígeno en el reactor (las determinaciones cinéticas que se realizaron cargando la celda con aire), mostraron la misma tendencia que para las reacciones con $\cdot\text{OH}$: $k_{\text{CIEVE}} > k_{\text{AE}} > k_{\text{AEE}}$. Además, al igual que la serie de éteres vinílicos del capítulo anterior, las reacciones con $\text{Cl}\cdot$ son las más rápidas, comparadas con los demás oxidantes, por lo que sugiere que en zonas donde la concentración de este oxidante sea relativamente alta, será la primera vía de remoción de la atmósfera.

4.3. Estudios fotoquímicos

Como primer paso para esclarecer las posibles rutas de degradación de un compuesto liberado a la atmósfera es necesario establecer estudios preliminares para conocer sus características espectroscópicas (Mellouki y col., 2003; Orlando, 2003). Este requisito se vuelve fundamental considerando que hay dos rutas principales de degradación de contaminantes orgánicos atmosféricos, ambas influenciadas o iniciadas por procesos fotoquímicos:

a) reacciones con especies reactivas formadas o influenciadas por radiación solar, como, por ejemplo, los oxidantes de los cuales se viene hablando en este trabajo: radicales $\cdot\text{OH}$.

b) fotólisis directa.

El grado de fotólisis puede ser determinado conociendo las características espectrales en la región de absorción ultravioleta (UV), pero sólo debe ser considerado cuando los compuestos presentan bandas de absorción de radiación ultravioleta en la región actínica. Este límite del espectro solar en la superficie terrestre queda definido por la absorción de las longitudes de onda más cortas debido a las moléculas de O_2 y O_3 en la estratosfera (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Por lo tanto, se asume que la degradación en la atmósfera de compuestos que no posean cromóforos capaces de absorber en la región actínica procede, principalmente, por reacción con radicales $\text{OH}\cdot$ o algún otro oxidante. El cálculo de las constantes de reacción, ya sea fotolítica o de oxidación, de contaminantes

orgánicos permitiría estimar posteriormente el valor de la vida media de estos compuestos en la atmósfera.

Las secciones eficaces de absorción (σ_λ) UV son calculadas a partir de los espectros UV de los compuestos investigados, tanto en fase gaseosa como en solución. La absorción de radiación por una especie química queda definida por la ley empírica de Lambert-Beer, que para el caso de especies en solución se expresa como sigue, (ecuación 17):

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon C l \quad (\text{E.4.29})$$

donde A es la absorbancia, I_0 es la intensidad del haz incidente, I es la intensidad del haz transmitida, C es la concentración de la especie responsable de la absorción (M), l es el camino óptico (cm) y ϵ_λ es el coeficiente de extinción molar de la especie dada.

En el caso de gases, la concentración (C) se calcula a partir de la teoría de los gases ideales ($C = N/V = P/kT$) y se suele expresar en unidades de moléculas cm^{-3} . El coeficiente de absorción se denomina sección eficaz de absorción UV, σ_λ (*UV absorption cross-section*, $\text{cm}^2 \text{molécula}^{-1}$) y es una sección representativa de la absorción cuyas unidades están dadas en longitud al cuadrado por entidad molecular. La ley de Lambert y Beer se expresa como sigue:

$$-\ln \frac{I}{I_0} = \sigma_\lambda C l \quad (\text{E.4.30})$$

La relación entre la sección eficaz de absorción UV, σ_λ ($\text{cm}^2 \text{molécula}^{-1}$), y el coeficiente de absorción molar, ϵ_λ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), es:

$$\sigma_\lambda = \epsilon / N_A 1000 \ln 10 = 3,825 \times 10^{-22} \epsilon \quad (\text{E.4.31})$$

donde N_A es la constante de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{molécula mol}^{-1}$).

4.3.1. Metodología y análisis de datos

La técnica y detalles experimentales están explicadas en el capítulo 2, apartado 2.3.

El procedimiento experimental para registrar un espectro de absorción es el siguiente (ver Figura 4.9):

1. En ausencia de reactivo y de radiación procedente de la lámpara de deuterio, se registra el espectro de la luz ambiental o señal de fondo, I_{fondo} , (en unidades arbitrarias o cuentas), a cada longitud de onda.
2. A continuación, se registra el espectro de la lámpara de deuterio en ausencia de reactivo en la celda de absorción, corregido con la señal de fondo, I_0 .
3. Posteriormente, se introduce una presión conocida del reactivo (sin diluir) en la celda de absorción y se registra su espectro corregido con la señal de fondo, obteniéndose la intensidad a cada longitud de onda, I .

La duración de este proceso es de unos 5 minutos.

La absorbancia a cada longitud de onda para una determinada presión o concentración de reactivo, calculada en base e , viene expresada por la ecuación (E.4.29)

Debido a que el espectro registrado por la celda CCD se encuentra en función de píxeles en lugar de longitud de onda, es necesario llevar a cabo una calibración previa a las medidas para relacionar ambos términos. Para ello, se recoge el espectro de una lámpara de Hg/Ar tipo lápiz (*pen-ray*), cuyas líneas de emisión son perfectamente conocidas y se establece una ecuación a partir de la cual se determina λ para cada *pixel* (ver Anexo XI para más detalles).

Para determinar las secciones eficaces de absorción en el ultravioleta-visible, σ_λ , se emplea la Ley de Lambert-Beer, ecuación (E.4.30).

Para cada longitud de onda se representa A_λ frente a la concentración de reactivo, $[R]$, que viene dada por la presión de éste, de manera que a partir de la pendiente se obtiene σ_λ .

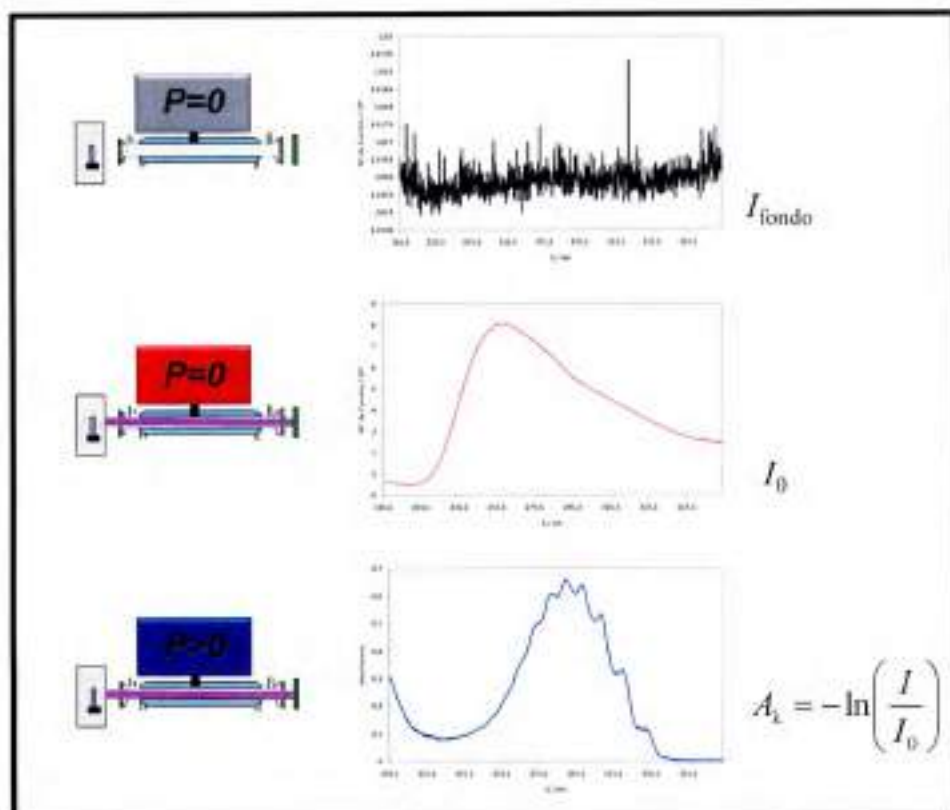


Figura 4.9: Resumen del procedimiento experimental para la adquisición de σ_λ .

4.3.2. Resultados y conclusión

Se determinaron las secciones eficaces, σ_λ , de los éteres estudiados, en el intervalo de longitud de onda de 200 a 350 nm. Éstas son muy bajas, siendo prácticamente nulas a $\lambda > 230$ nm.

En la Figura 4.10, se muestran las gráficas de σ_λ en función de la longitud de onda obtenidas experimentalmente en el mismo gráfico donde se representa el flujo actínico (la radiación solar que llega a la Tierra), y se observa claramente que estos compuestos no absorberán radiación proveniente del sol en la troposfera y, por ende, la principal vía de remoción será las distintas reacciones químicas atmosféricas iniciadas por los distintos oxidantes presentes en ella.

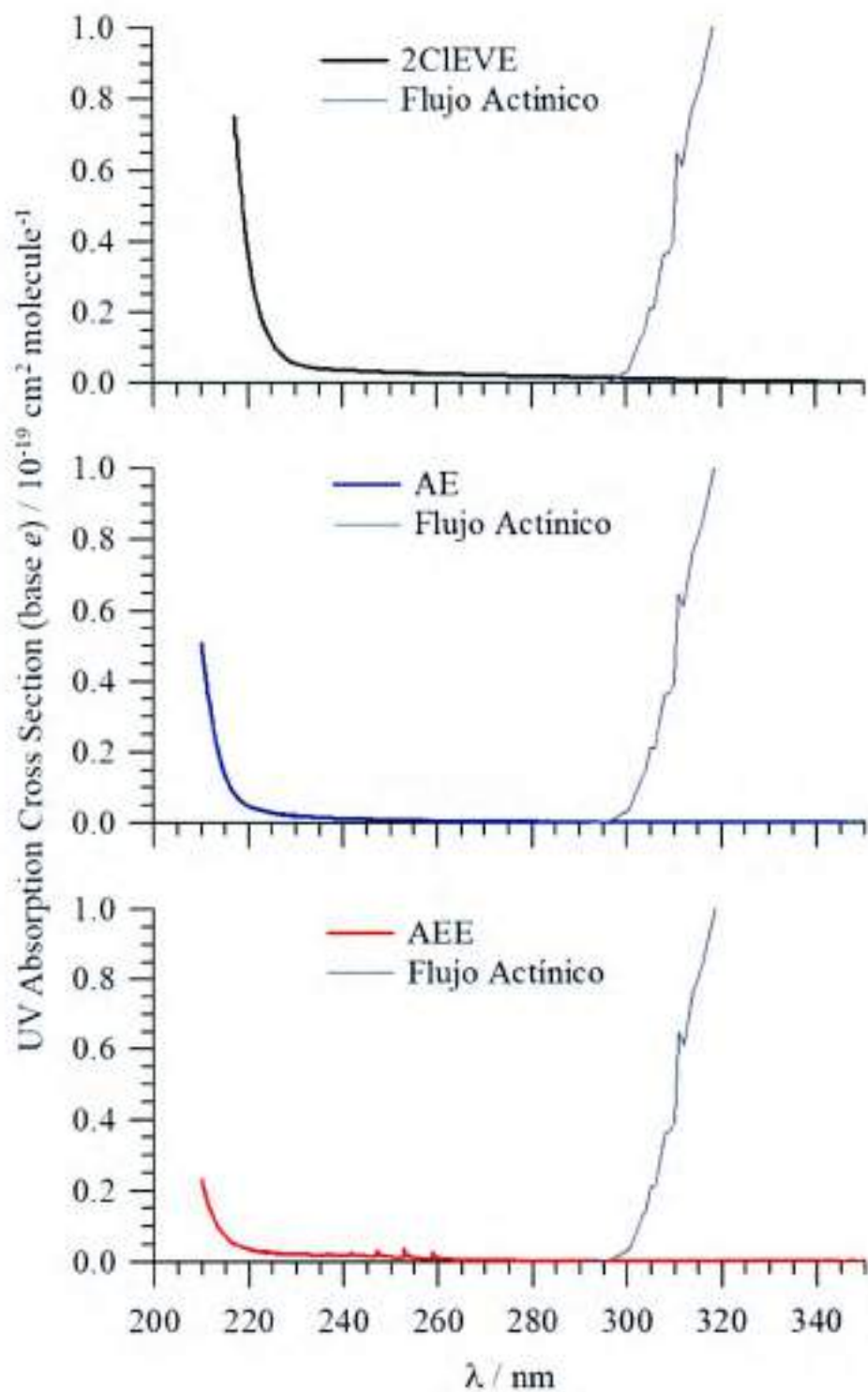


Figura 4.9: Representación del de σ_λ y del flujo actínico en función de la longitud de onda para los éteres estudiados

4. 4. Implicancias atmosféricas

En el Capítulo 1 ya se explicó que la atmósfera terrestre contiene 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, deposición seca o húmeda, etc. Dada la importancia de conocer cuál de estas vías de degradación es la más importante en la troposfera; en este capítulo se hace un análisis del impacto ambiental de estos éteres una vez emitidos a la atmósfera.

4.4.1. Tiempo de vida medio troposférico (τ)

Los efectos sobre el calentamiento global o la destrucción de la capa de ozono que tendrán los COVs emitidos a la atmósfera dependen del tiempo que estos compuestos permanecen como tales en este sitio y de los productos que resultan de sus reacciones químicas con los oxidantes troposféricos.

Cuando hay múltiples procesos de remoción de una especie en la atmósfera, que sean simultáneos o irreversibles, en el cálculo del tiempo de vida atmosférico deben tenerse todos en cuenta. Los principales mecanismos de remoción son la reacciones entre los COVs con los principales fotooxidantes troposféricos: $\cdot\text{OH}$, $\text{NO}_3\cdot$ y $\text{Cl}\cdot$. Existen otros procesos de remoción que son importantes en determinadas condiciones, tales como la destrucción por fotólisis, las deposiciones húmedas (solubilización en el agua de las nubes y remoción por la lluvia, o solubilización en la superficie marina) y deposiciones secas (reacciones heterogéneas en superficies sólidas). Considerando todos estos procesos involucrados, es posible plantear la siguiente expresión que permite estimar el tiempo de vida troposférico global (Dalmaso y col., 2006):

$$\tau_{global} = \left[\frac{1}{\tau_{Cl}} + \frac{1}{\tau_{OH}} + \frac{1}{\tau_{NO_3}} + \frac{1}{\tau_{Cl}} + \frac{1}{\tau_{fotólisis}} + \frac{1}{\tau_{otros}} \right]^{-1} \quad (E.4.32)$$

donde τ indica los tiempos de vida y los subíndices, los procesos de remoción considerados. En "otros" se incluyen los procesos de deposiciones húmedas y secas.

Combinando los datos de las constantes de velocidad con las concentraciones troposféricas de estos oxidantes es posible calcular el tiempo de vida debido a cada uno de estos procesos cinéticos de segundo-orden:

$$\tau_t = \frac{1}{k_t [x]} \quad (E.4.33)$$

Las concentraciones globales utilizadas para los distintos oxidantes troposféricos son: [·OH]-1 x 10⁶ radicales cm⁻³ (Peirone y col., 2011), [NO₃]-5 x 10⁸ radicales cm⁻³ (Shu y Atkinson, 1995) y [Cl·]-1 x 10³ átomos cm⁻³ (Platt y Janssen, 1995).

En la Tabla 4.10, se muestran los tiempos de vida atmosféricos respecto a la reacción con el radical OH·, radical NO₃·, átomos de Cl· de los éteres estudiados y los tiempos de vida global.

Tabla 4.10: Tiempos de vida estimados para 2CIEVE, AEE y AE.

Éter	τ_{OH} (h)	τ_{NO_3} (h)	τ_{Cl} (h)	τ_{global} (h)
AEE	6,6	60,3	822	5,9
AE	4,1	46,7	595	3,8
2CIEVE	3,0	1,15	418	0,8

Como se mencionó en el apartado anterior, debido a su baja absorción en la región actínica del espectro, los procesos de remoción por fotólisis fueron considerados despreciables. De la misma manera, los reportes en bibliografía de las constantes de Henry

(Sander, 1999) para 2CIEVE y una serie de éteres insaturados, todos menores a 10 M atm^{-1} , hacen que las deposiciones húmedas tampoco sean consideradas en el cálculo del tiempo de vida global. Por otro lado, debido a que estos compuestos son altamente volátiles, se desprecian, también, las deposiciones secas. Por lo tanto, el tiempo de vida global viene dado fundamentalmente por sus reacciones con los oxidantes troposféricos.

Por otro lado se estimó el Potencial de Destrucción de Ozono (ODP), que tiene como fin evaluar la capacidad de los distintos compuestos cloro-fluoro-carbonados (CFCs) respecto del CFCl_3 para destruir el ozono estratosférico. Este índice fue definido como el cociente entre la cantidad de O_3 destruido por unidad de masa de un CFC en estudio y la cantidad de O_3 destruido por unidad de masa de CFCl_3 .

Este índice se define como:

$$ODP = \frac{(\tau_x n_x / PM_x)}{(\tau_{\text{CFCl}_3} n_{\text{CFCl}_3} / PM_{\text{CFCl}_3})} \quad (\text{E.4.34})$$

Donde τ es el tiempo de vida, x representa al CFC en estudio, n la cantidad de átomos de cloro en esa molécula y PM es su masa molar. El CLP es una medida de la máxima cantidad de cloro en una molécula que puede alcanzar la estratosfera, relativo a CFCl_3 . El ODP no considera cuándo son liberados los átomos de cloro y que la posibilidad de que una molécula destruya la capa de ozono cambia con la altitud. Ya que este índice depende del número de átomos de cloro que tendrá el COV, sólo fue calculado para el 2CIEVE, encontrándose un valor de $1,46 \times 10^{-6}$.

4.4.2. Índice de potencial de calentamiento global

La temperatura de la tierra es consecuencia del balance entre la radiación que absorbe (proveniente del Sol) y la que emite (en la región infrarroja a modo de un cuerpo negro de baja temperatura). Cuando la atmósfera atrapa radiación infrarroja que de otra manera sería emitida al espacio, se produce calentamiento global por efecto invernadero.

Con el objetivo de evaluar la contribución relativa individual de cada gas de efecto invernadero al calentamiento global, se ha calculado el Índice de Potencial de Calentamiento Global (GWP) como un parámetro conveniente.

Para calcular este parámetro, primero se calcula el Potencial de Calentamiento Global relativo a un hidrocarburo halogenado (HGWP) para los cuatro éteres estudiados. El HGWP se estima relativo al CFCl₃ usando la siguiente expresión:

$$HGWP = \frac{\tau_{aer} \cdot PM_{CFCl_3} \cdot RF_{aer}}{\tau_{CFCl_3} \cdot PM_{aer} \cdot RF_{CFCl_3}} \frac{(1 - e^{-\tau_{aer}})}{(1 - e^{-\tau_{CFCl_3}})} \quad (E.4.35)$$

donde τ_{aer} y τ_{CFCl_3} son los correspondientes tiempos de vida, PM_{aer} y PM_{CFCl_3} las masas moleculares correspondientes, RF_{aer} y RF_{CFCl_3} son los Forzamientos Radiativos, que se define como el cambio en el flujo neto promedio de radiación en la tropopausa (capa de inversión térmica entre la troposfera y la estratosfera) debido a una perturbación particular (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000), y τ es el tiempo horizonte sobre el cual RF es integrado.

En este trabajo se usó el método de Pinnock para estimar los RF directamente desde el espectro IR de los compuestos estudiados (IR obtenidos experimentalmente, ver anexo X). En este modelo, el Forzamiento Radiativo, por unidad de sección eficaz de absorción para el cielo terrestre promedio, es parametrizado a intervalos de 10 cm⁻¹ para un incremento de una parte por billón por volumen en el gas de efecto invernadero. El Forzamiento Radiativo presenta un pico alrededor de los 900 cm⁻¹ con varios "huecos" en el espectro, causados por la absorción de CO₂, H₂O y O₃ como se muestra en la Figura 4.10.

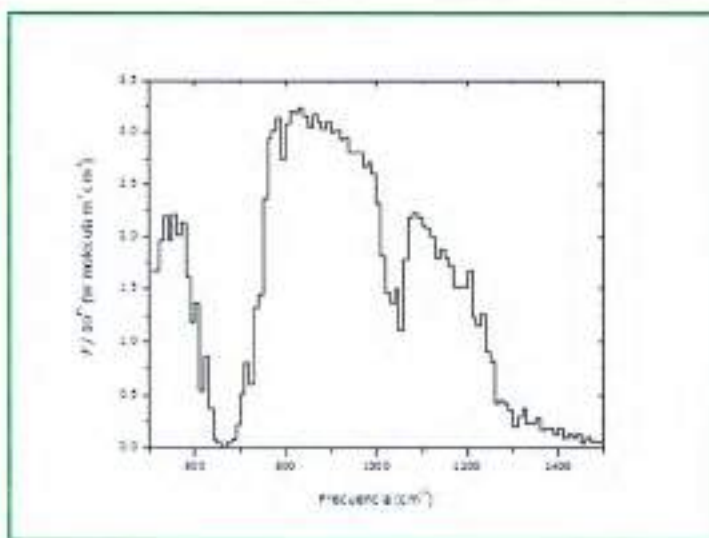


Figura 4.10: Emisión de cuerpo negro parametrizado en intervalos de 10 cm⁻¹

El Forzamiento Radiativo para los COVs en estudio, en watts m⁻² por incremento de 1 ppbv está dado por:

$$RF = \sum_{i=1}^{100} \sigma_i F_i^\sigma \quad (\text{E.4.36})$$

F_i^σ es el Forzamiento Radiativo por unidad de sección eficaz de absorción por cm⁻¹ para el intervalo espectral i , y σ es la sección eficaz de absorción integrada en cada intervalo espectral de 10 cm⁻¹.

La sección eficaz de absorción promedio se obtiene mediante la ley de Beer:

$$\sigma = A^{int} / I n \quad (\text{E.4.37})$$

donde A^{int} es la absorción integrada para el intervalo espectral de 10 cm⁻¹, I es el paso óptico de la celda infrarroja en cm, y n es la concentración del COV en estudio, en unidades de moléculas cm⁻³.

En la Tabla 4.11 se muestran los valores estimados de HGWP para los cuatro éteres estudiados relativos al CFC1₃, para dos tiempos horizonte de 20 y 100 años. Los GWPs de los éteres, relativos al CO₂ sobre tiempos horizontes de 20 y 100 años, también se muestran en esta tabla.

Tabla 4.10: Tiempos de vida estimados para 2CIEVE, AEE y AE.

COVs	RF (W m ⁻²)	HGWP ₂₀	HGWP ₁₀₀	GWP ₂₀	GWP ₁₀₀
CFC1 ₃	0,25	-	-	6730	4750
2CIEVE	0,0315	1,8 x 10 ⁻⁶	6,9 x 10 ⁻⁷	0,0121	3,3 x 10 ⁻⁷
AE	0,0565	3,6 x 10 ⁻⁶	1,4 x 10 ⁻⁶	0,0245	6,9 x 10 ⁻⁷
AEE	0,1294	1,7 x 10 ⁻⁷	7,1 x 10 ⁻⁶	0,1193	0,034

4.4.3. Conclusión

Los tiempos de vida global de los tres éteres estudiados, 2CLEVE, AE y AEE, en el rango de 0,8 a 5,9 horas, y los bajos valores de ODP y HGWP, sugieren que estos contaminantes tendrán consecuencias más bien locales, ya que serán degradados en la baja atmósfera.

Por otro lado, los tiempos de vida se basan en la hipótesis de que su distribución será uniforme en la atmósfera, por lo que los tiempos de vida dependerán fuertemente de las condiciones geográficas y climáticas locales. Además, como perspectiva de trabajo, se deberá ahondar en los estudios de los productos de las reacciones que involucran estos éteres, ya que serán estos compuestos, los que residirán más tiempo en la atmósfera y su contribución negativa al impacto ambiental puede ser más perjudicial que los contaminantes principales.

4. 5. Bibliografía

- 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.; Arley, 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.; Troe, J. (2006). *Evaluated kinetic data for atmospheric chemistry: Volume II e gas phase reactions of organic species*. Atmos. Chem. Phys., 6, 3625.
- Baker, J.; Arey, J.; Atkinson, R. (2004). *Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of OH Radicals with a Series of Hydroxyaldehydes at (296 ± 2) K*. J. Phys. Chem. A, 108, 7032.
- Baker, J.; Arey, J.; Atkinson, R. (2004). *Formation and reaction of hydroxycarbonyls from the reaction of OH radicals with 1,3-butadiene and isoprene*. Environ. Sci. Technol., 39, 4091.
- Cometto, P. M.; Dalmaso, P.; Taccone, R.; Lane, S. I.; Oussar, F.; Daele, 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.
- Dalmaso, P.; Taccone, R.; Nieto, J.; Teruel, M.; Lane, S. (2006). *CH₂OCF₂CHFCl and CHF₂OCF₂CHFCl: Reaction with Cl· atoms. Lifetimes, ozone and global warming potentials*. Atmos. Environ., 40, (38), 7298.
- Ezell, M.; Wang, W.; Ezell, A.; Soskin, G.; Finlayson-Pitts, B. J. (2002). *Kinetics of reactions of chlorine atoms with a series of alkenes at 1 atm and 298 K: structure and reactivity*. Phys. Chem. Chem. Phys., 4, 5813.
- Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Ed Academic Press, Nueva York, Estados Unidos.

- George, C. (2005). *Multiphase Chemistry of Oxygenated Species in the Troposphere*. MOST Final Report EU contract EVK2-CT-2001-00114.
- Kirk, R. E.; Othmer, D. F.; Kroschwitz, J. I. (2007). *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. Fifth ed. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- 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.
- McGillen, M. R.; Percival, C. J.; Shallcross, D. E.; Harvey, J. N. (2007). *Is hydrogen abstraction an important pathway in the reaction of alkenes with the OH radical?*. Phys. Chem. Chem. Phys., 9, 4349.
- 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.
- Ohta, T. (1983). *Rate constants for reactions of diolefins with hydroxyl radicals in the gas phase. Estimate of the rate constants from those for monoolefins*. J. Phys. Chem., 87, (7), 1209.
- Orlando, J.; Tyndall, G.; Apel, E.; Riemer, D.; Paulson, S. (2003). *Rate Coefficients and Mechanisms of the Reaction of Cl-Atoms with a Series of Unsaturated Hydrocarbons Under Atmospheric Conditions*. Int. J. Chem. Kinetic., 35, 334.
- 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.
- Platt, U.; Janssen, C. (1995). *Observation and role of the free radicals NO₃, ClO, BrO and IO in the troposphere*. Faraday Discussions 100, 175.
- Shu, Y.; Atkinson, R. (1995). *Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes*. J. Geo. Res., 100, 7275.
- Sander, R. (1999). *Max-Planck Institute of Chemistry-Air Chemistry Department*. Version 3. <<http://www.mpchinz.mpg.de/wsander/res/henry.html>>

Singleton, D.; Cvetanovic, R. (1976). *Temperature dependence of the reaction of oxygen atoms with olefins*. J. Am. Chem. Soc., 98, 6812.

AneXOS

Anexo I: 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 ($V_1 = 4306$ 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.
- 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:

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad (\text{E.A1.1})$$

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 . El sistema se dispone como se indica en la Figura A1.1.

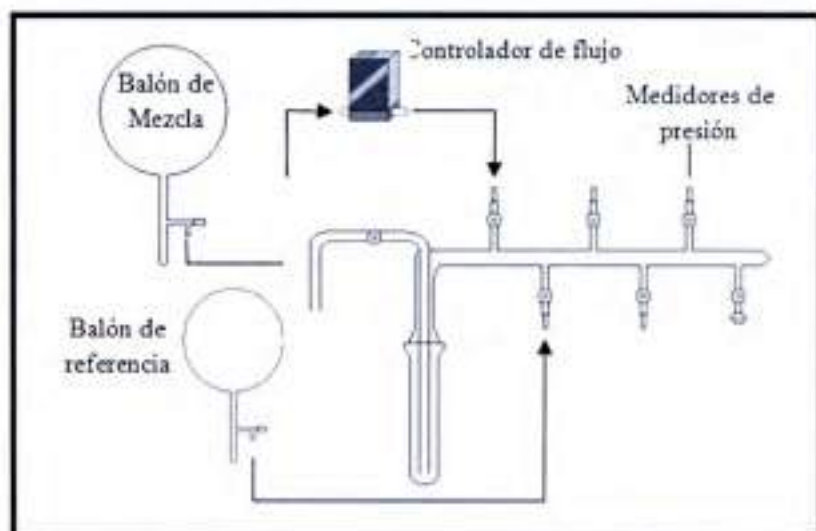


Figura A1.1: Esquema del sistema experimental para el calibrado de un controlador de flujo.

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:

$$F (\text{L s}^{-1}) = \left(\frac{dV}{dt} \right)_{273\text{K}} = \frac{273(\text{K}) R(\text{atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1})}{1 \text{ atm}} \left(\frac{dn(\text{mol})}{dt(\text{s})} \right) \quad (\text{E.A1.2})$$

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:

$$dn(\text{mol}) = \frac{V_2(\text{cm}^3)}{R(\text{atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1}) T(\text{K})} dP(\text{atm}) \quad (\text{E.A1.3})$$

donde V_2 es el volumen calculado anteriormente con la ecuación (E.1.1). Sustituyendo en la expresión recién nombrada, queda:

$$F (\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}) = \frac{273(\text{K}) V_2 (\text{cm}^3)}{1(\text{atm}) T (\text{K})} \left(\frac{dP (\text{atm})}{dt (\text{s})} \right) \quad (\text{E.A1.4})$$

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 minutos. Es, por todo esto, que se incluye el factor de conversión en la ecuación (E.A1.5):

$$F (\text{sccm}) = \frac{273 (\text{K}) V_2 (\text{cm}^3) 60\text{s}}{760 (\text{Torr}) 298 (\text{K}) 1\text{min}} \left(\frac{\Delta P (\text{Torr})}{\Delta t (\text{min})} \right) \quad (\text{E.A1.5})$$

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 A1.2 se representa un ejemplo de recta de calibrado realizada para uno de los reactivos empleados diluido en He.

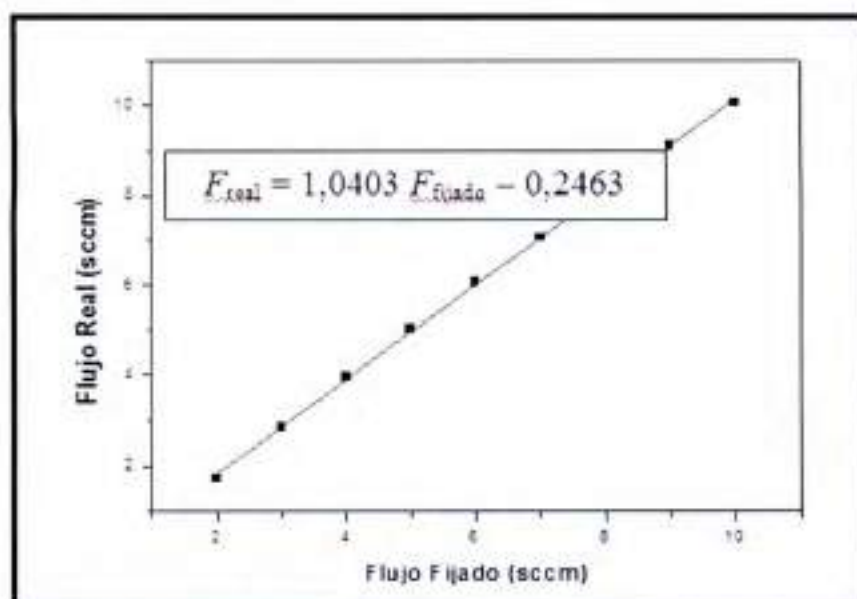


Figura A1.2: Recta de calibrado del controlador Qualiflow (hasta 10 sccm) para nPVE.

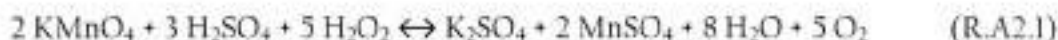
Anexo II: Valoración de H₂O₂.

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).

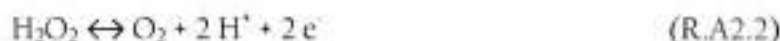
KMnO₄ es, quizás, el agente oxidante más utilizado en valoraciones, pues presenta las siguientes ventajas:

- *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.

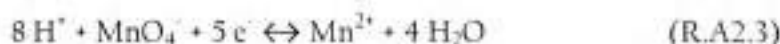
En nuestro caso, KMnO₄ reacciona con H₂O₂ en medio ácido según la reacción de equilibrio (R.2A.1):



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*:

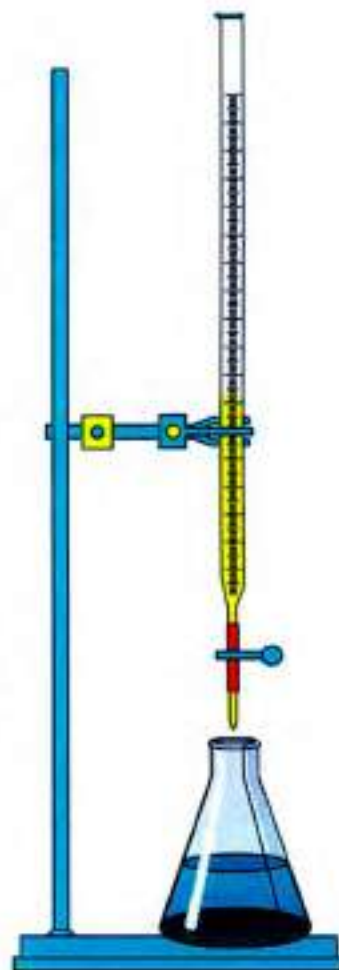


Material necesario:

- Bureta de 50 mL, pipetas de 5 y 10 mL, 2 matraces aforados de 100 mL, matraz Erlenmeyer y vidrio de reloj.
- Disolución de KMnO_4 0,1 M.
- 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, $g(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{pesados}}$, 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 :

$$\text{Moles de H}_2\text{O}_2 = 5/2 \text{ moles consumidos de KMnO}_4 \quad (\text{E.A2.1})$$

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:

$$\text{Moles de H}_2\text{O}_2 = 2,5 (\text{mol L}^{-1}) \times V(\text{KMnO}_4)(\text{L}) \quad (\text{E.A2.2})$$

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:

$$\text{Gramos H}_2\text{O}_2 = 85 (\text{g L}^{-1}) \times V(\text{KMnO}_4) (\text{L}) \quad (\text{E.A2.3})$$

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:

$$\% \text{ H}_2\text{O}_2 = \frac{85 (\text{g L}^{-1}) V(\text{KMnO}_4)(\text{L})}{g(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{pesados}}} \times 100 \quad (\text{E.A2.4})$$

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 III: 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:

$$n = PV / RT \quad (\text{E.A3.1})$$

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:

$$n_{\text{mezcla}} = (P_{\text{mezcla}} V_{\text{balón}}) / (RT) \quad (\text{E.A3.2})$$

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:

$$N_{\text{mezcla}} = N_{AV} (P_{\text{mezcla}} V_{\text{balón}}) / (RT) \quad (\text{E.A3.3})$$

donde N_{AV} es el número de Avogadro.

Así, la concentración de cada gas en el reactor será:

$$[C] \text{ (moléculas cm}^{-3}\text{)} = N_{AV} (P_{\text{mezcla}} V_{\text{balón}}) / ((V_{\text{reactor}}) RT \times 10^{-3}) \quad (\text{E.A3.4})$$

donde V_{reactor} es el volumen del reactor.

Anexo IV: Síntesis de etil nitrito.

Etil nitrito fue sintetizado, (R.A4.1), de acuerdo al método descrito en bibliografía (Atkinson y col., 1981). El procedimiento seguido consistió en el agregado gota a gota de 30 mL de H₂SO₄ 50%, desde una ampolla de decantación, a un balón conteniendo una solución formada por 30 mL CH₃CH₂OH y 20 mL H₂O, saturada de NaNO₂.



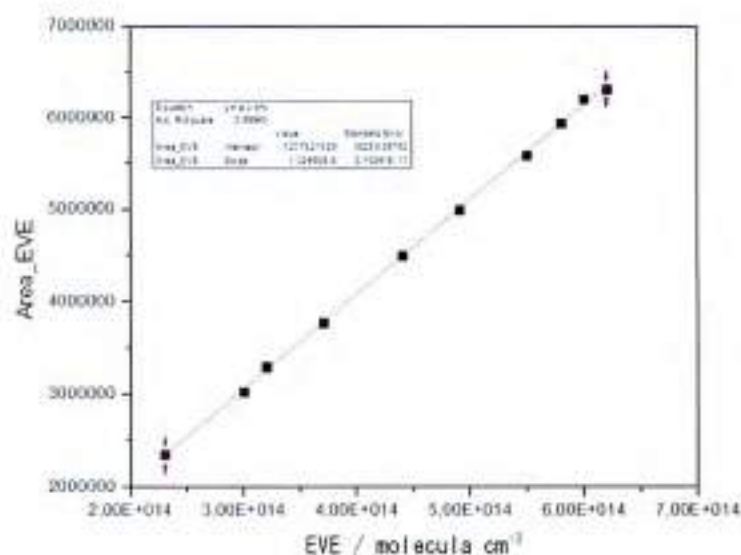
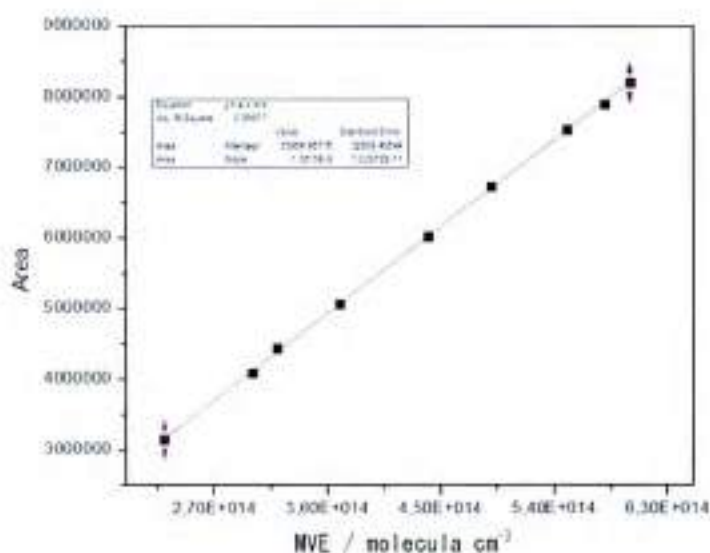
El CH₃CH₂OH producido es arrastrado por una corriente de nitrógeno ultra-puro, haciéndolo pasar a través de una serie de trampas, la primera, conteniendo una solución saturada de NaOH, para eliminar el H₂SO₄, la segunda, CaCl₂ anhidro, y finalmente, la última, es una trampa sumergida en nitrógeno líquido, en la cual se recolecta el CH₃CH₂ONO producido.

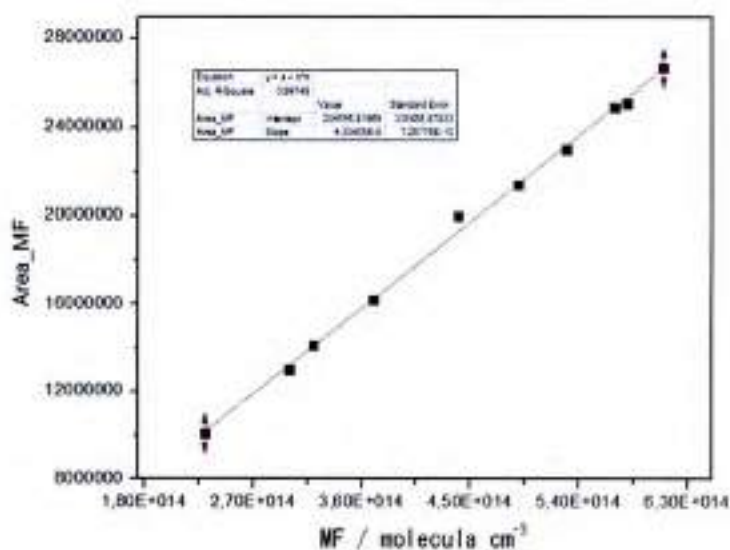
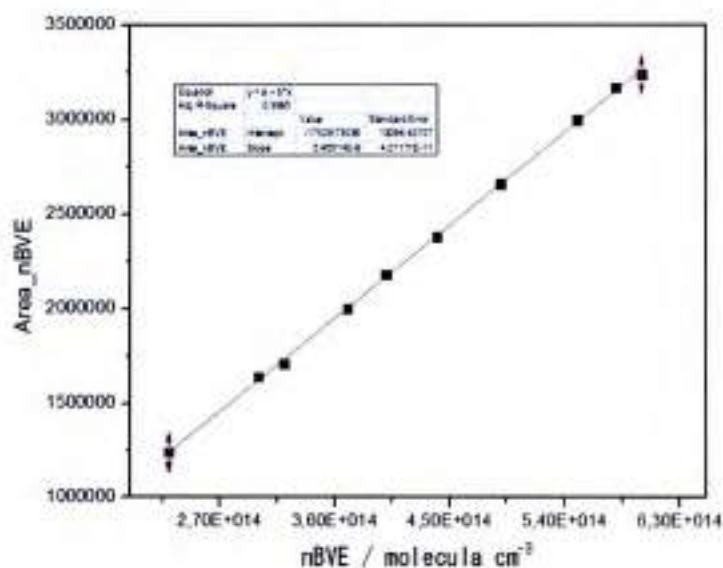
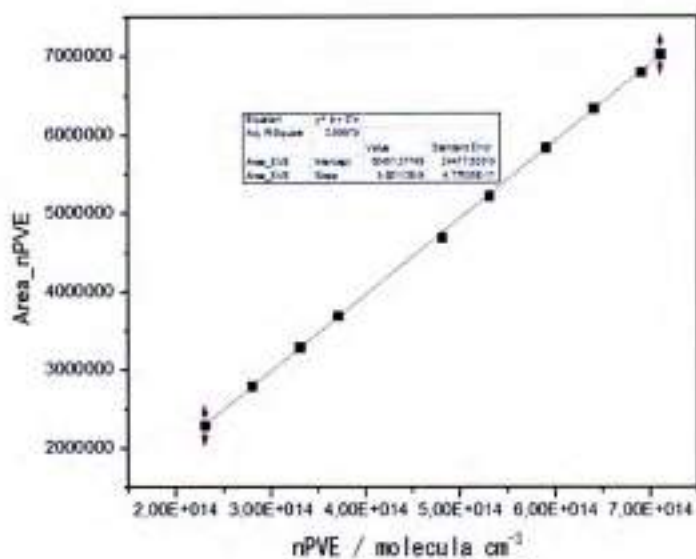
El etil nitrito, a continuación, es desgasificado, destilado al vacío, y almacenado en nitrógeno líquido, en oscuridad.

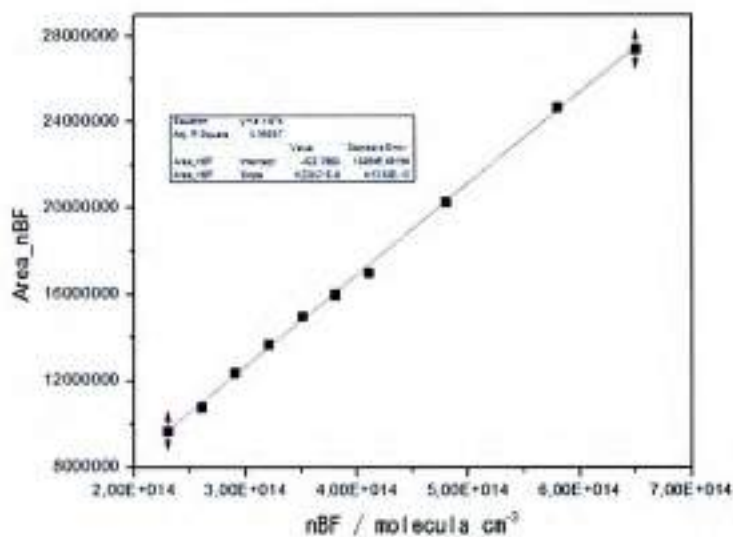
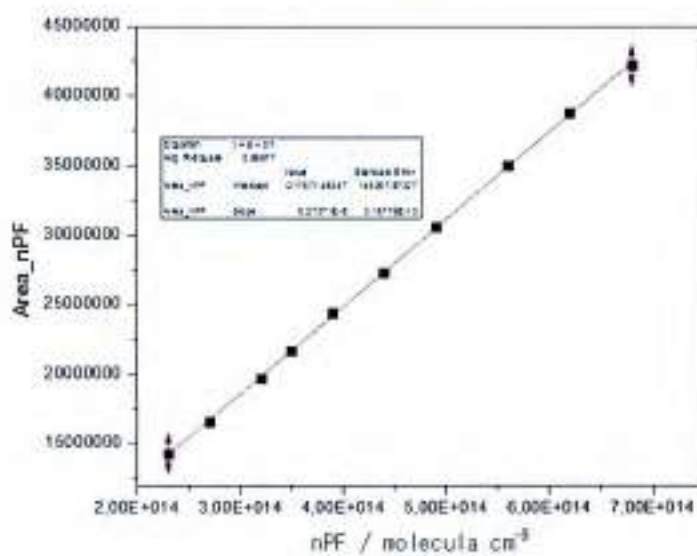
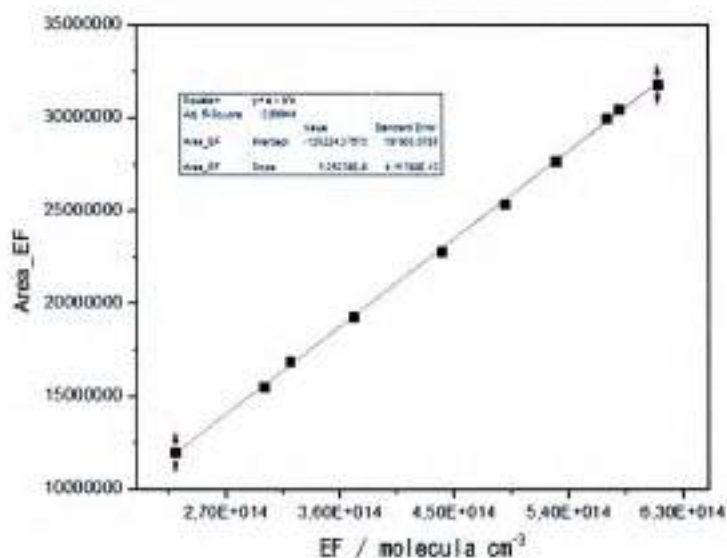
Atkinson R., William C., Winer A., Pitts J. Jr. (1981). "An Experimental Protocol for the determination of OH Radical Rate Constants with Organics Using Methyl Nitrite Photolysis as an OH Radical Source". Journal of the Air Pollution Control Association , 31, 1090.

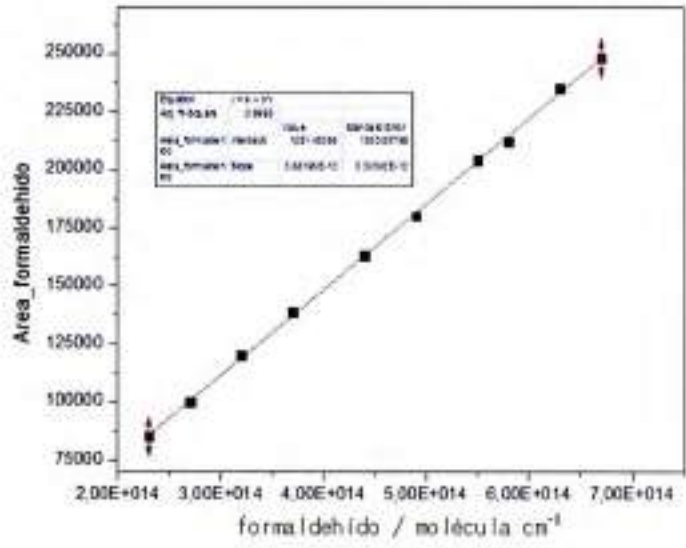
Anexo V: Curva de calibración para la cuantificación de los productos de reacción.

A continuación se muestran las curvas de calibración de los reactivos y los formiatos identificados de las reacciones entre el radical $\cdot\text{OH}$ y la serie de éteres vinílicos. Las curvas de calibración del formaldehído, uno de los productos principales de todas las reacciones estudiadas, fueron realizadas para cada uno de los éteres. En este anexo, por fines prácticos, solo se muestra uno de ellos.









Anexo VI: Curva de saturación de la fibra CAR/PDMS.

A continuación se muestran, Figura A6.1, las curvas de saturación de la fibra empleada para la técnica de SPME, en la identificación y cuantificación de los productos de las reacciones entre el radical $\cdot\text{OH}$ y la serie de éteres vinílicos. Esta curva se realizó para cada éter estudiado, mostrando todas la misma tendencia. En la Figura A6.1 se muestra la curva de saturación para MVE. Del mismo modo se realizó la curva de saturación de la cantidad de derivatizante absorbido, Figura A6.2.

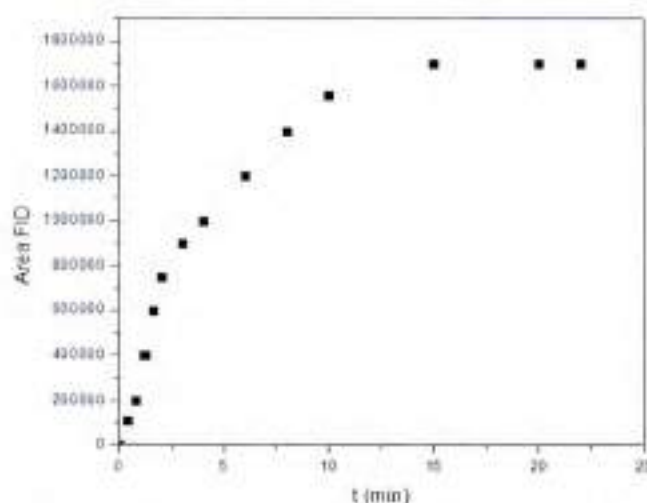


Figura A6.1: Curva experimental de la cantidad de MVE absorbido en función del tiempo de exposición de la fibra.

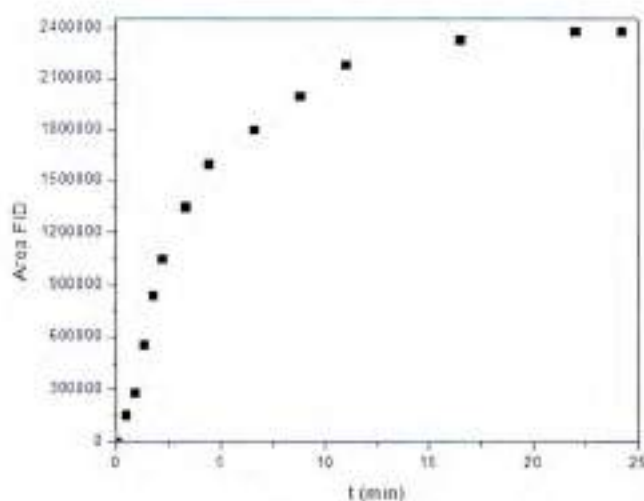


Figura A6.2: Curva experimental de la cantidad de derivatizante absorbido en función del tiempo de exposición de la fibra.

Anexo VII: 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 para la base más grande.

Los números de los átomos, que se respeta en las coordenadas de cada uno de los puntos estacionarios, se muestran en la Figura A8.1:

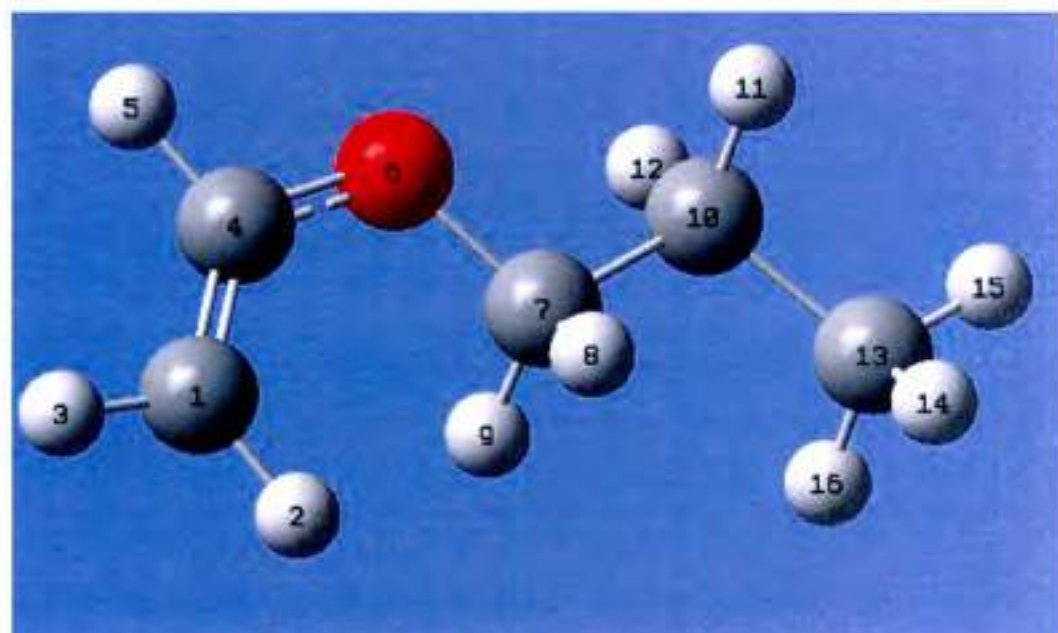


Figura A8.1: Conformero más estable, conformero uno, del nPVE, a nivel BHandHLYP/cc-aug-pVD.

Confórmero 1.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.380120	0.878744	-0.001488
2	1	0	1.884763	1.446070	-0.006030
3	1	0	3.391040	1.172856	0.000577
4	6	0	2.029792	-0.406489	0.000797
5	1	0	2.791843	-1.184869	0.004343
6	8	0	0.754483	-0.841731	-0.000490
7	6	0	-0.240237	0.159954	0.002217
8	1	0	-0.130444	0.793907	0.001324
9	1	0	-0.128128	0.800958	-0.002132
10	6	0	-1.891762	-0.516043	-0.002228
11	1	0	-1.454960	-1.170691	0.072552
12	1	0	-1.662395	-1.163279	-0.002662
13	6	0	-2.726004	0.494894	0.000621
14	1	0	-2.704034	1.126951	0.007347
15	1	0	-3.702366	-0.026331	-0.002820
16	1	0	-2.702550	1.134716	-0.000230

Arriba: Coordenadas cartesianas para el confórmero uno.

Derecha: frecuencias vibracionales (cm^{-1}) del confórmero.

Energía electrónica: -271,60717 hartrees

1	101.07
2	109.01
3	160.81
4	243.95
5	256.01
6	350.90
7	421.41
8	623.25
9	741.18
10	790.35
11	894.37
12	931.79
13	941.10
14	995.33
15	1037.67
16	1067.79
17	1102.78
18	1190.25
19	1222.77
20	1294.52
21	1307.16
22	1357.92
23	1369.55
24	1398.81
25	1452.23
26	1468.54
27	1494.28
28	1523.12
29	1528.10
30	1540.58
31	1553.30
32	1754.55
33	3094.46
34	3115.82
35	3134.31
36	3135.31
37	3167.77
38	3191.55
39	3197.04
40	3268.76
41	3292.54
42	3364.73

π -PC para el conformero I.

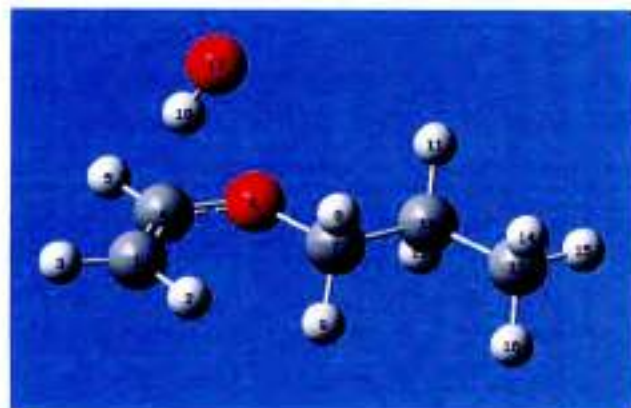
Center Number	Atom Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	1	0	0.000000	0.000000	1.082768
3	1	0	0.986812	0.000000	-2.607099
4	6	0	-1.113094	0.043058	-5.732876
5	1	0	-1.086500	0.093435	-1.518379
6	0	0	-2.381984	0.093435	-0.524180
7	6	0	-2.494592	0.022345	1.076019
8	1	0	-2.214094	-0.837124	1.469557
9	1	0	-2.341667	0.877913	1.666791
10	6	0	-4.128638	0.093810	1.276016
11	1	0	-4.002034	-0.753751	0.739026
12	1	0	-4.518127	1.002510	0.629571
13	6	0	-4.308030	0.021492	2.788860
14	1	0	-4.142693	-0.901132	3.211364
15	1	0	-5.889700	0.058710	2.878035
16	1	0	-4.089403	0.848193	3.308826
17	0	0	-0.912497	-2.593077	0.914139
18	1	0	-0.584024	-2.289792	0.092233

1	24.31		
2	33.78		
3	92.22		
4	113.32		
5	130.01		
6	159.64		
7	240.81		
8	253.92		
9	300.82		
10	348.51		
11	420.25		
12	440.42	36	1551.18
13	622.77	37	1742.42
14	758.27	38	3103.36
15	791.44	39	3117.96
16	895.28	40	3136.99
17	931.95	41	3148.38
18	941.15	42	3171.21
19	995.82	43	3194.38
20	1049.99	44	3199.31
21	1061.89	45	3265.09
22	1100.48	46	3295.14
23	1190.90	47	3363.14
24	1222.98	48	3743.63
25	1298.92		
26	1309.85		
27	1361.86		
28	1370.33		
29	1387.60		
30	1451.50		
31	1465.48		
32	1496.28		
33	1523.13		
34	1527.52		
35	1539.84		

Arriba: Coordenadas cartesianas para el pre-complejo.

Derecha: frecuencias vibracionales (cm^{-1}) PC.

Energía electrónica: -347,33008 hartrees



ET, carbono 1.

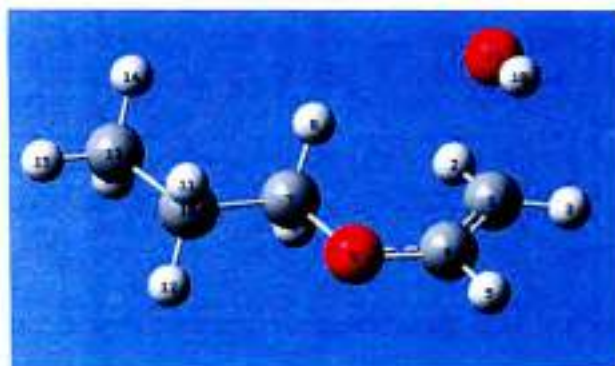
Center Number	Atom Number	Atom Type	Coordinates (Angstrom)		
			X	Y	Z
1	8	0	-2.321824	-0.148242	0.742733
2	1	0	-1.888073	0.448948	1.487138
3	1	0	-3.189287	-0.252868	0.880038
4	8	0	-1.809001	-1.025541	-0.082707
5	1	0	-2.040108	-1.788788	-0.878182
6	8	0	-0.196124	-1.105082	-0.246180
7	8	0	0.656143	-0.131413	0.240821
8	1	0	0.248931	-0.880976	0.028178
9	1	0	0.475256	-0.271913	1.328224
10	8	0	1.038282	-0.307438	-0.284834
11	1	0	1.873823	-0.198247	-1.431748
12	1	0	2.270246	-1.592452	-0.144737
13	8	0	3.025642	0.490295	0.230240
14	1	0	4.714244	1.720933	0.098172
15	1	0	4.018571	0.566721	-0.210736
16	1	0	3.100573	0.373038	1.314418
17	8	0	-2.328328	1.892782	-0.410128
18	1	0	-2.340173	1.181866	-1.288767

1	-177.14		
2	58.75		
3	85.44		
4	113.75		
5	157.26		
6	163.27		
7	188.16		
8	243.85		
9	339.55	26	1005.91
10	354.68	27	1680.67
11	420.32	28	3110.37
12	618.90	29	3117.84
13	675.98	30	3134.90
14	772.85	31	3162.25
15	794.72	32	3176.56
16	924.06	33	3195.55
17	934.31	34	3198.57
18	940.46	35	3283.23
19	991.87	36	3295.43
20	1008.27	37	3394.83
21	1056.04	38	3917.73
22	1099.44		
23	1189.94		
24	1223.61		
25	1291.47		
26	1309.99		
27	1362.16		
28	1368.01		
29	1388.50		
30	1451.36		
31	1469.32		
32	1501.78		
33	1523.72		
34	1527.54		
35	1542.81		

Arriba: Coordenadas cartesianas para el ET.

Derecha: frecuencias vibracionales (cm^{-1}) del ET.

Energía electrónica: -347,32921 hartrees



ET, carbono 2.

Center Number	Atomio Number	Atomio Type	Coordinates (Angstroms)					
			X	Y	Z			
1	6	0	2.079364	-0.355906	-0.663636			
2	1	0	1.432678	-1.214839	-1.489444			
3	1	0	3.147164	-1.097801	-0.789068			
4	6	0	1.611684	-0.404788	0.490889			
5	1	0	2.279301	-0.262289	1.382342			
6	3	0	0.340586	-0.302876	0.887774			
7	6	0	-0.648002	-0.290077	-0.144663	1	-336.17	
8	1	0	-0.346347	0.428981	-0.912614	2	63.06	
9	1	0	-0.726768	-1.284814	-0.602699	3	87.75	
10	6	0	-1.868118	0.107138	0.498197	4	131.54	
11	1	0	-1.922866	1.090912	0.861824	5	195.44	
12	1	0	-2.129449	-0.596241	1.303036	6	166.26	
13	6	0	-3.097209	0.134441	-0.614429	7	238.11	
14	1	0	-2.897905	0.862644	-1.324931	8	258.36	
15	1	0	-4.036329	0.430409	-0.048131	9	329.88	36
16	1	0	-3.252893	-0.849414	-0.871592	10	360.31	37
17	3	0	1.918638	1.487209	-0.162957	11	420.90	38
18	1	0	2.421628	1.439292	-0.984540	12	622.41	39
						13	636.08	40
						14	763.56	41
						15	789.83	42
						16	815.70	43
						17	931.30	44
						18	940.57	45
						19	989.82	46
						20	1016.73	47
						21	1059.55	48
						22	1100.39	
						23	1188.56	
						24	1232.50	
						25	1293.66	
						26	1307.44	
						27	1357.75	
						28	1361.03	
						29	1380.60	
						30	1451.36	
						31	1467.51	
						32	1496.58	
						33	1523.69	
						34	1527.50	
						35	1541.20	

Arriba: Coordenadas cartesianas para el confórmero uno.

Derecha: frecuencias vibracionales (cm^{-1}) del confórmero.

Energía electrónica: -271,60717 hartrees

Anexo VIII: Determinaciones absolutas de los coeficientes de velocidad.

A continuación, Tabla A10.1, A10.2 y A10.3, se muestran los datos en detalles de las determinaciones experimentales que dieron lugar a los gráficos de Arrhenius para 2CIEVE, AE y AEE (ver Figura 4.5, capítulo 4).

Tabla A10.1: Condiciones de presión y temperatura para cada determinación absoluta de los coeficientes de velocidad entre el radical \cdot y AE.

T °C	1/T*1000 K ⁻¹	P Torr	k _{OH} cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹	k _{OH} promedio
-10	3,800	50	7,35 x 10 ⁻¹¹	7,15 x 10 ⁻¹¹
-10	3,800	500	6,94 x 10 ⁻¹¹	
5	3,595	50	6,66 x 10 ⁻¹¹	6,68 x 10 ⁻¹¹
5	3,595	120	6,70 x 10 ⁻¹¹	
25	3,354	50	6,25 x 10 ⁻¹¹	5,86 x 10 ⁻¹¹
25	3,354	120	5,93 x 10 ⁻¹¹	
25	3,354	300	5,83 x 10 ⁻¹¹	
25	3,354	500	5,44 x 10 ⁻¹¹	
55	3,047	50	5,32 x 10 ⁻¹¹	5,19 x 10 ⁻¹¹
55	3,047	120	5,06 x 10 ⁻¹¹	
85	2,792	50	4,70 x 10 ⁻¹¹	4,61 x 10 ⁻¹¹
85	2,792	120	4,51 x 10 ⁻¹¹	

Tabla A10.2: Condiciones de presión y temperatura para las determinaciones absolutas de las reacciones entre el radical $\cdot\text{OH}$ y AEE

T °C	1/T*1000 K ⁻¹	P Torr	k _{OH} cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹	k _{OH} promedio
-10	3,800	50	5,10 x 10 ⁻¹¹	5,05 x 10 ⁻¹¹
-10	3,800	500	5,00 x 10 ⁻¹¹	
5	3,595	50	4,63 x 10 ⁻¹¹	4,62 x 10 ⁻¹¹
5	3,595	120	4,60 x 10 ⁻¹¹	
25	3,354	50	4,00 x 10 ⁻¹¹	4,08 x 10 ⁻¹¹
25	3,354	120	4,00 x 10 ⁻¹¹	
25	3,354	300	4,19 x 10 ⁻¹¹	
25	3,354	500	4,12 x 10 ⁻¹¹	
55	3,047	50	3,60 x 10 ⁻¹¹	3,59 x 10 ⁻¹¹
55	3,047	120	3,57 x 10 ⁻¹¹	
85	2,792	50	3,00 x 10 ⁻¹¹	3,05 x 10 ⁻¹¹
85	2,792	120	3,10 x 10 ⁻¹¹	

Tabla A10.3: Condiciones de presión y temperatura para las determinaciones absolutas de las reacciones entre el radical $\cdot\text{OH}$ y 2CIEVE

T °C	1/T*1000 K ⁻¹	P Torr	k _{OH} cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹	k _{OH} promedio
-10	3,800	50	1,22 x 10 ⁻¹⁰	1,21 x 10 ⁻¹⁰
-10	3,800	500	1,20 x 10 ⁻¹⁰	
5	3,595	50	1,00 x 10 ⁻¹⁰	9,96 x 10 ⁻¹¹
5	3,595	120	9,92 x 10 ⁻¹¹	
25	3,354	50	8,25 x 10 ⁻¹¹	8,76 x 10 ⁻¹¹
25	3,354	120	8,69 x 10 ⁻¹¹	
25	3,354	300	9,10 x 10 ⁻¹¹	
25	3,354	500	9,01 x 10 ⁻¹¹	
55	3,047	50	7,00 x 10 ⁻¹¹	7,10 x 10 ⁻¹¹
55	3,047	120	7,20 x 10 ⁻¹¹	
85	2,792	50	5,70 x 10 ⁻¹¹	5,71 x 10 ⁻¹¹
85	2,792	120	5,71 x 10 ⁻¹¹	

Anexo IX: Fin del montaje de la técnica de PLP-LIF.

Uno de los objetivos específicos de esta tesis, fue la finalización del montaje de un reactor de flujo lento de PLP-LIF. La técnica se describió en detalle en el apartado 2.1.2.1 del capítulo 2. La única diferencia importante es que el precursor del radical $\cdot\text{OH}$ es H_2O_2 , que es fotolizado con longitud de onda de 266 nm (4^a armónico de un Nd-YAG) para generar la especie oxidante.

A continuación, algunas imágenes del dispositivo experimental: Figura AII.1, la celda de reacción, diseñada en la estancia post-doctoral por el Dr. Cometto; el láser Nd-Yag usado para la fotólisis del precursor y el láser utilizado para la excitación del radical $\cdot\text{OH}$.



Figura AII.1: A la izquierda: la celda de fotólisis. Derecha arriba: láser de Nd-Yag utilizado para la fotólisis del H_2O_2 . Derecha abajo: Láser de excitación, láser de colorante (Dye) marca Syrah Cobra Stech bombeado con un Nd-Yag marca Brillant B

Para confirmar que la señal obtenida era del radical $\cdot\text{OH}$, primero se obtuvo un espectro LIF de excitación, Figura AII.2, la cual confirmó que efectivamente se estaba generando y detectando radical $\cdot\text{OH}$.

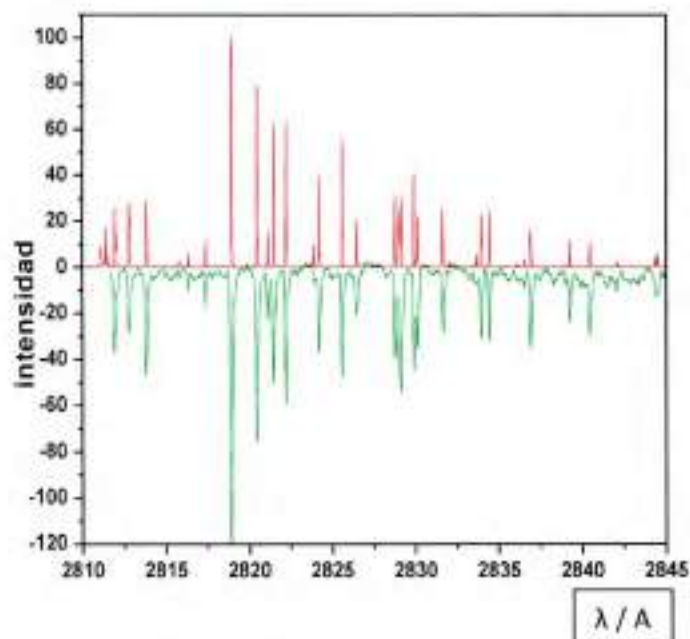
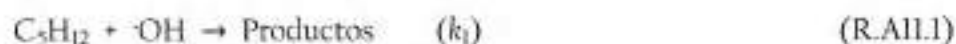


Figura AII.2: Espectro LIF de excitación del radical OH experimental (verde) y simulado mediante el programa LIF Base (rojo).

Se realizó la determinación del coeficiente de velocidad a 298 K y 80 Torr, de n-pentano:



En la Tabla AII.1, se detallan las condiciones de flujos y concentraciones de los reactantes para esta determinación. En la Figura AII.3, el gráfico de $k' - k_0$ en función de la concentración del COV, cuya pendiente del gráfico, como ya se ha explicado, es k_1 .

Tabla A11.1: Flujos reales (fue necesaria una calibración de los detectores), factores de dilución, y concentraciones del COV, para la determinación a 298 K y 100 Torr del coeficiente de velocidad del radical ·OH y pentano

Fecha		03/11/2015											3,24E+16
Experimento		Peroxido-pentano											
Medición (298 K)	Flujos Medidos			Flujos reales			Flujo Total	Factor de dilución	Presión (Torr)			Conc. COV (moléc/cm ³)	Presión COV (mTorr)
	He	HONO	COV	He	HONO	COV			Inicial	Final	Promedio		
702	1	8	661,0598	0,684	0	661,7438	0,028571429	109,2	108,8	108,9	0,00E+00	0,00	
702	1	11	661,0598	0,684	2,45344	664,19724	0,028571429	108,6	108,6	108,7	3,72E+14	11,47	
702	1	21	661,0598	0,684	4,55754	666,30334	0,028571429	108,5	108,5	108,5	6,67E+14	21,20	
702	1	32	661,0598	0,684	8,07285	669,63585	0,028571429	108,6	108,6	108,6	1,03E+15	31,89	
702	1	41	661,0598	0,684	8,76574	670,58954	0,028571429	108,7	108,6	108,65	1,31E+15	40,58	
702	1	51	661,0598	0,684	10,86984	672,60364	0,028571429	108,7	108,7	108,7	1,63E+15	50,19	
702	1	61	661,0598	0,684	12,97594	674,71774	0,028571429	108,7	108,7	108,7	1,91E+15	59,72	
702	1	73	661,0598	0,684	15,49086	677,24286	0,028571429	108,5	108,5	108,5	2,31E+15	71,21	
702	1		1340,3038	0,684	0,07492	1341,06172	0,028571429				0	0,00E+00	0,00
702	1		1340,3038	0,684	0,07492	1341,06172	0,028571429				0	0,00E+00	0,00
702	1		1340,3038	0,684	0,07492	1341,06172	0,028571429				0	0,00E+00	0,00
										Presión Promedio	79,05909		

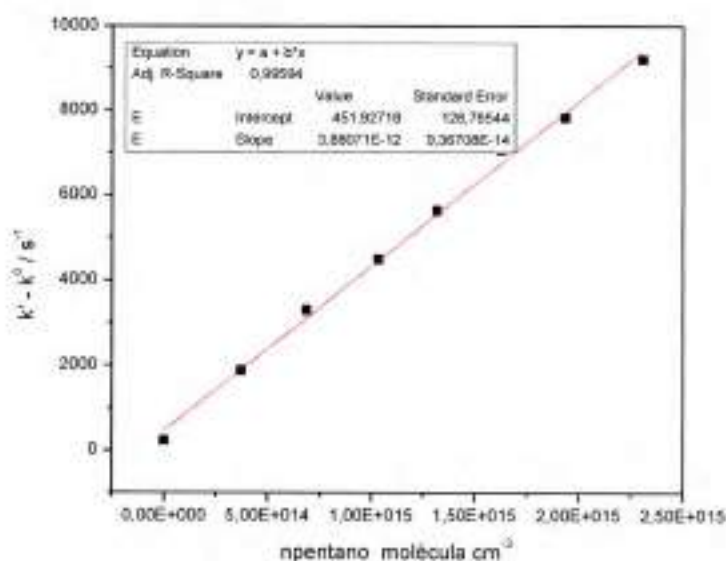


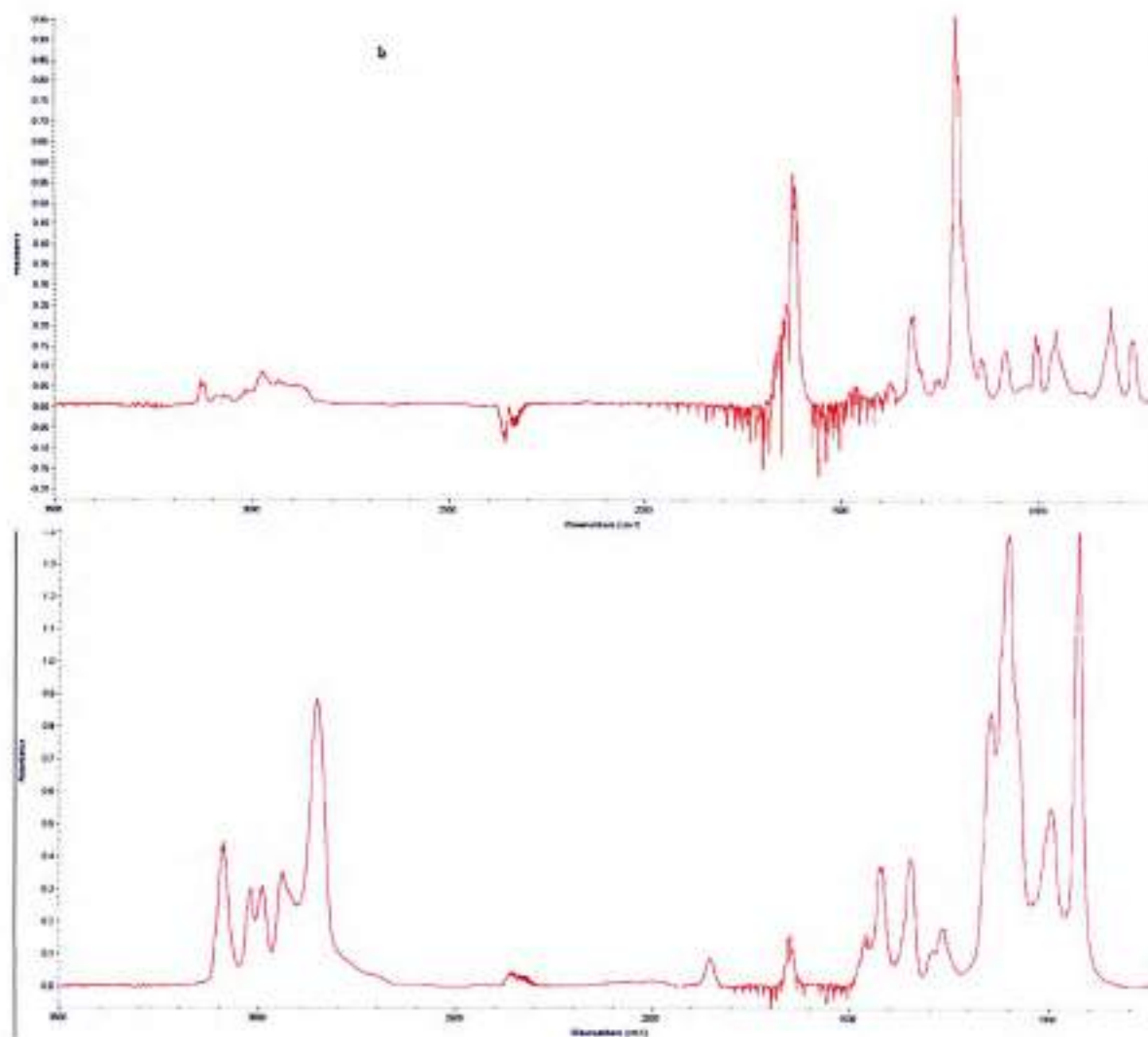
Figura A11.3: Gráfico de segundo orden para la reacción del radical ·OH con pentano a 298 K y 100 Torr.

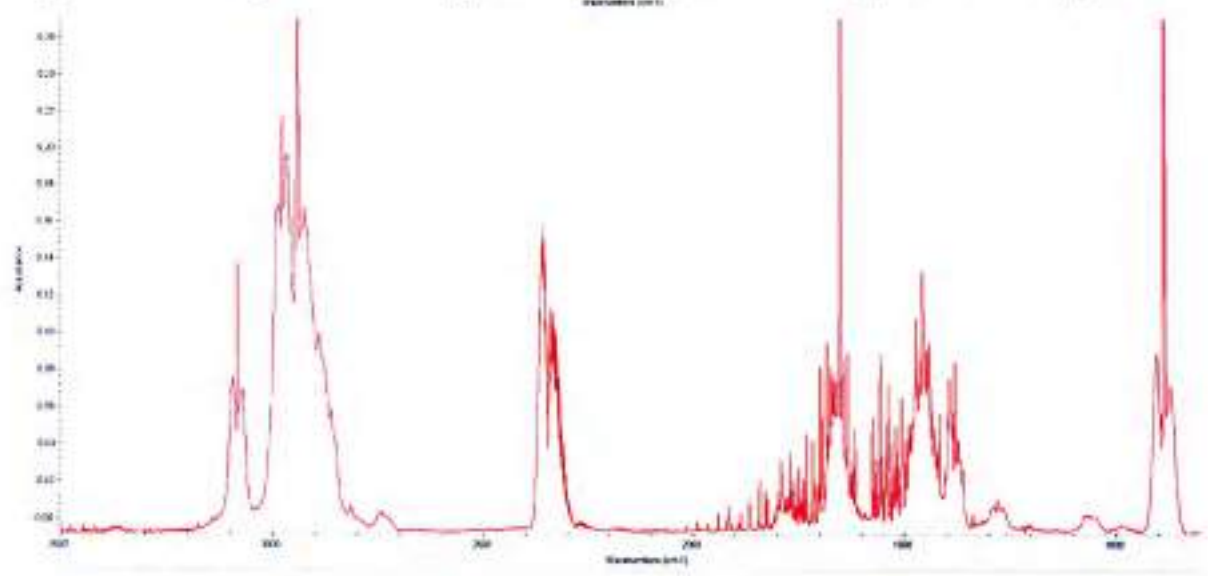
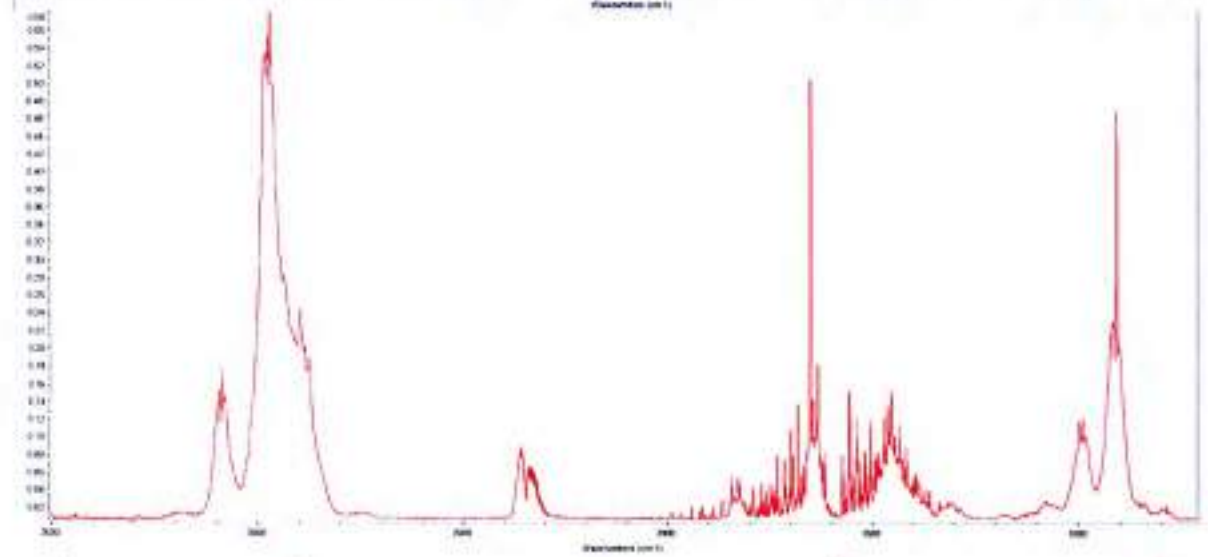
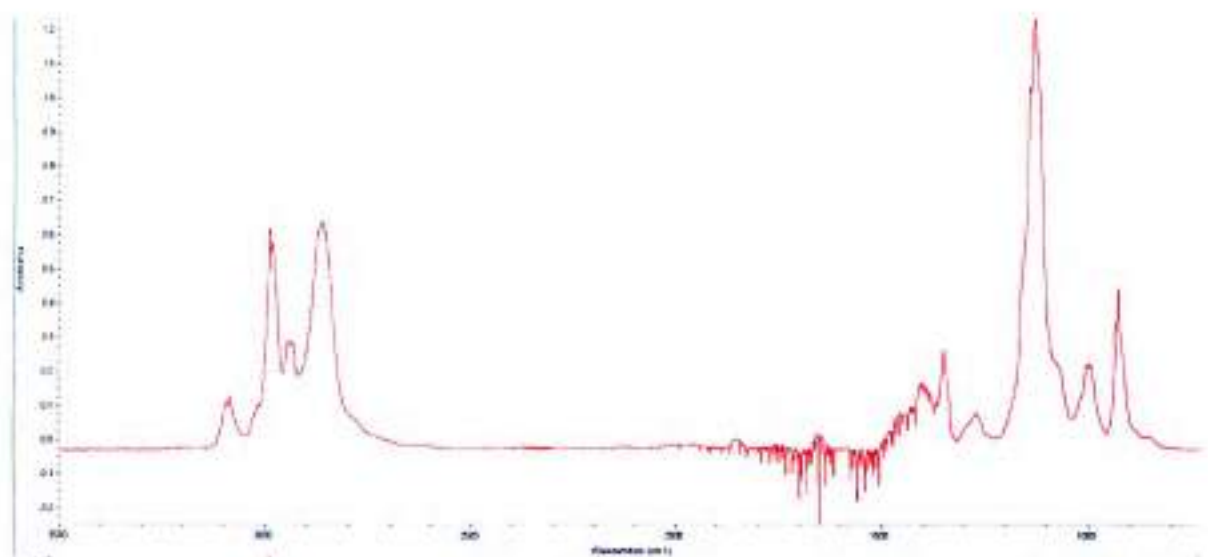
El coeficiente k_t medido fue de $(3,88 \pm 0,09) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, en muy buen acuerdo con lo reportado en bibliografía (Atkinson, 2003) de $(3,84 \pm 0,11) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

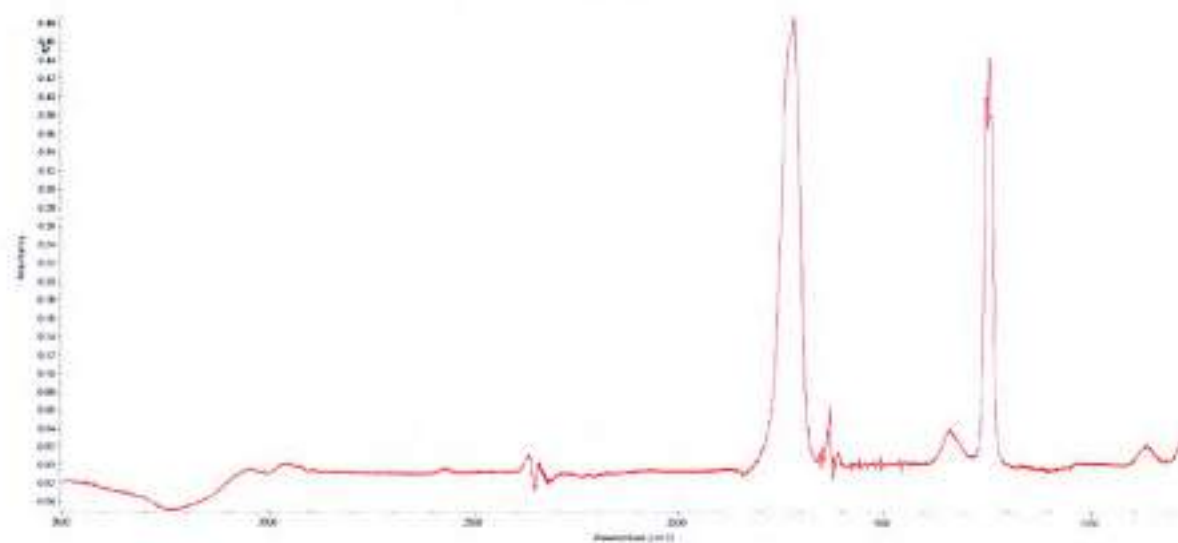
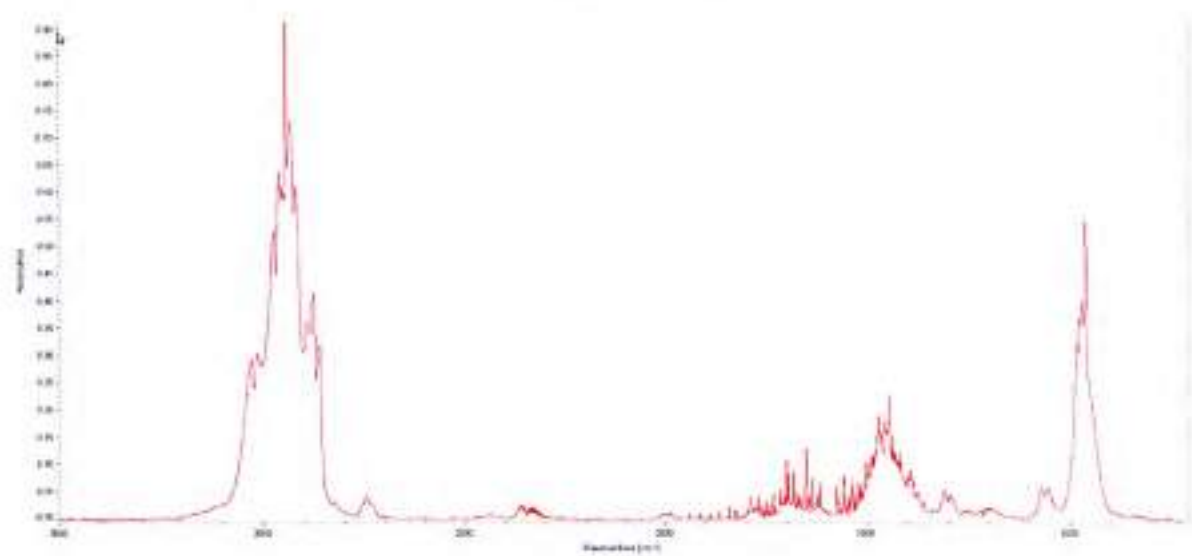
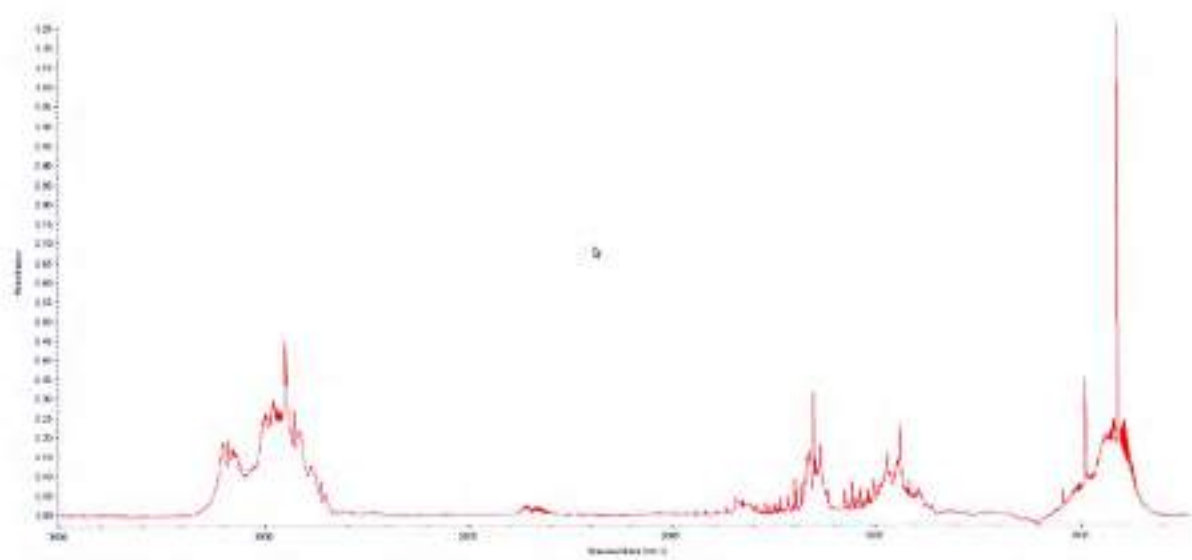
Las determinaciones a distintas temperaturas no se alcanzaron a realizar previo a la escritura de la tesis, se estaba trabajando en el montaje del sistema de control de esta variable.

Anexo X: Espectros IR.

Para las determinaciones del tipo relativas de las reacciones de COVs con Cl⁻ y NO₃⁻ se utilizó FT-IR para seguir el avance de reacción, a continuación se muestran los espectros de los COVs estudiados y de los compuestos de referencias utilizados.







De arriba abajo, los espectros corresponden a: 2-CIEVE, AE, AEE, 1-buteno, 2-metilpropeno, propeno, t-2-buteno y pentóxido de dinitrógeno.

Anexo XI: Calibración de la lámpara de Hg/Ar.

Debido a que el espectro registrado por la celda CCD se encuentra en función de *pixels* en lugar de longitud de onda, es necesario llevar a cabo una calibración previa a las medidas para relacionar ambos términos. Para ello, se recoge el espectro de una lámpara de Hg/Ar tipo lápiz (*pen-ray*), cuyas líneas de emisión son perfectamente conocidas y se establece una ecuación a partir de la cual se determina λ para cada *pixel*. La curva se muestra en la Figura A13.1.

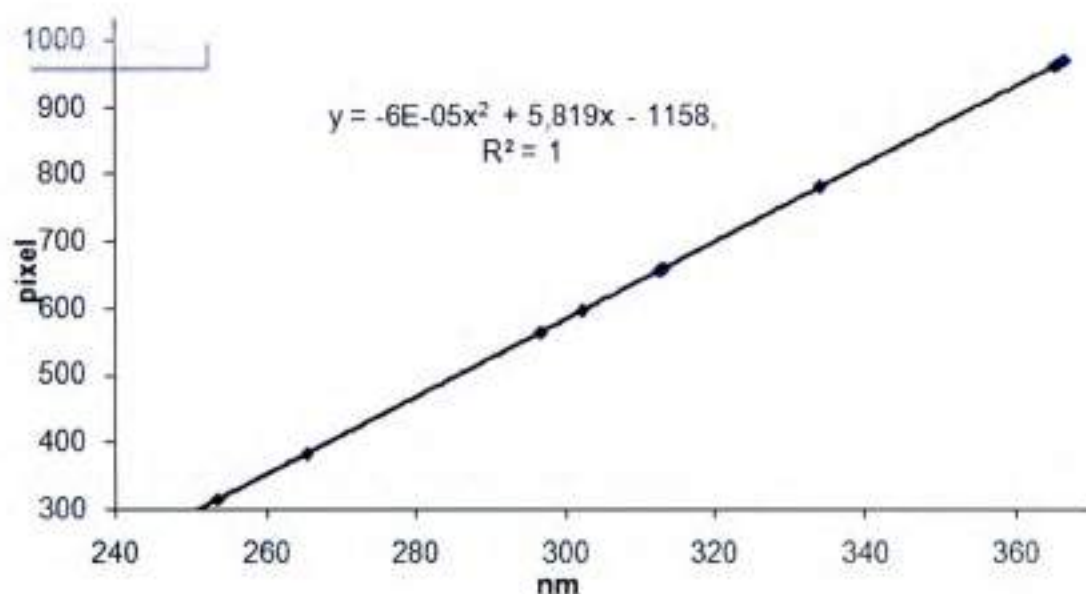


Figura A13.1: Curva de calibración de la lámpara de Hg/Ar.