



Universidad  
Nacional  
de Córdoba



FCQ  
Facultad de  
Ciencias Químicas

CONICET



I N F I Q C

Universidad Nacional de Córdoba

Dpto. de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas

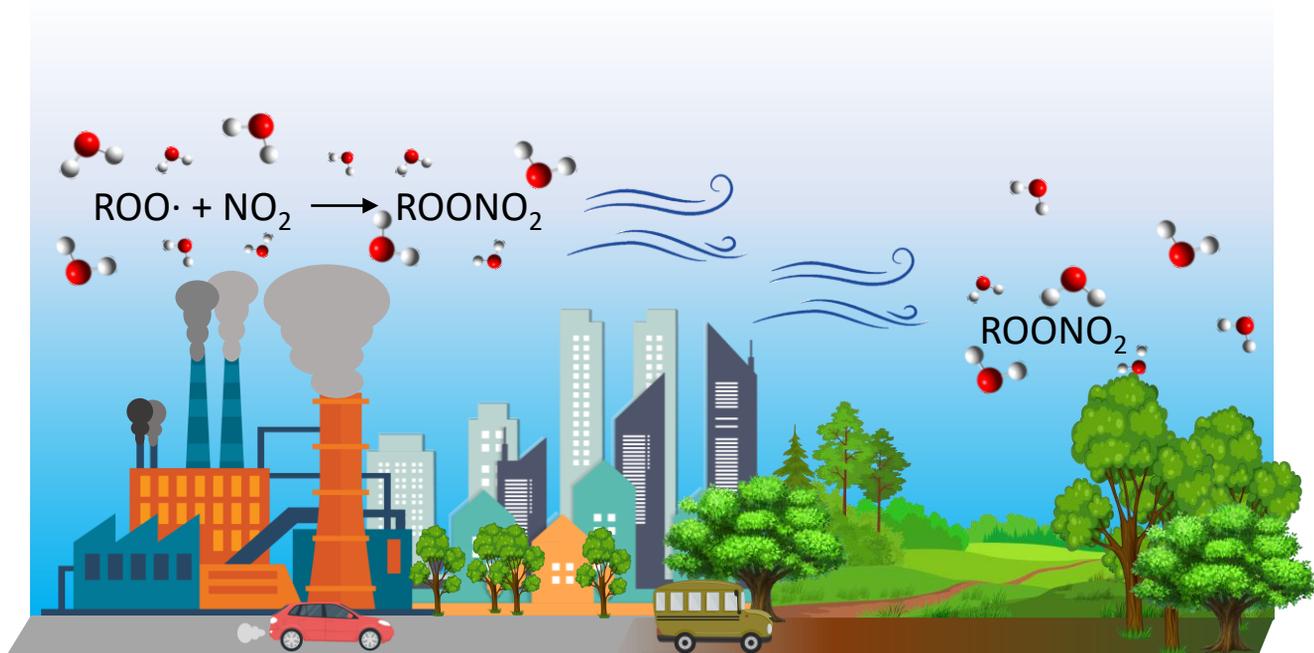
Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC) - CONICET

# Determinaciones cinéticas y reactividad de peroxinitratos y radicales peróxido de importancia en química atmosférica en presencia de agua

Tesis Doctoral

**Lic. Salas, Juana**

**- Córdoba 2022 -**





Universidad  
Nacional  
de Córdoba



**FCQ**  
Facultad de  
Ciencias Químicas

CONICET



I N F I Q C

# Determinaciones cinéticas y reactividad de peroxinitratos y radicales peróxido de importancia en química atmosférica en presencia de agua

Director

**Dr. Malanca, Fabio E.**

Co-Director

**Dr. Burgos Paci, Maxi A.**

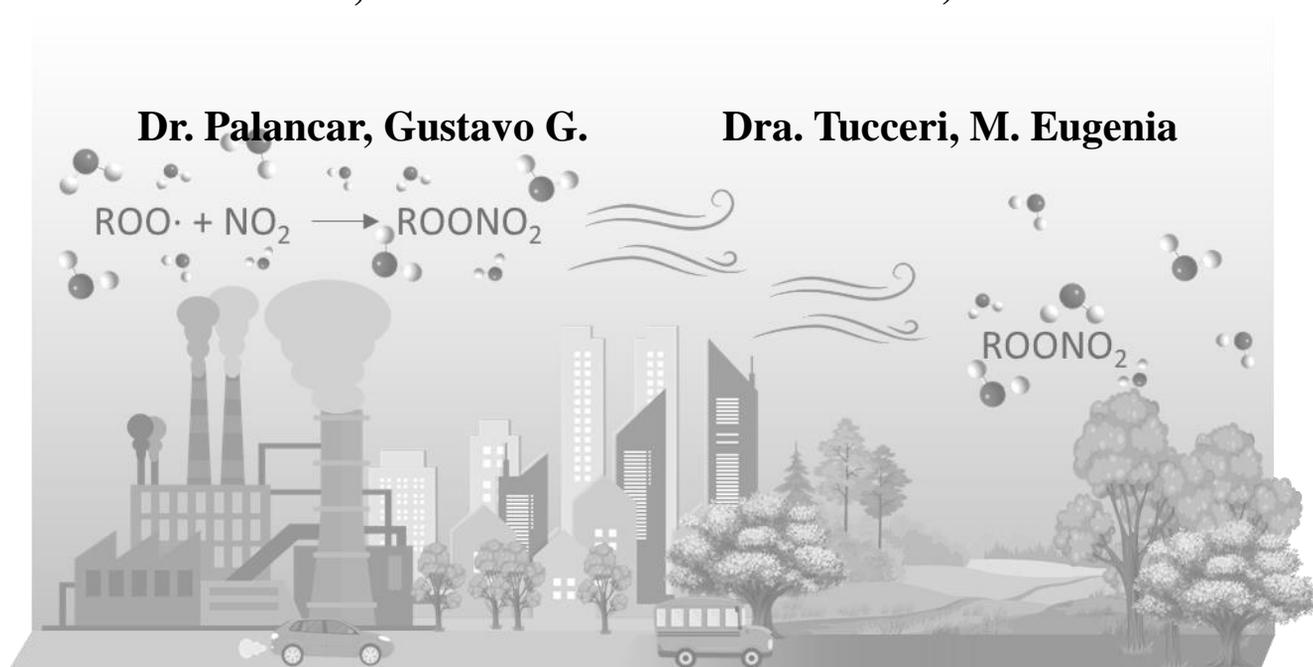
Comisión Evaluadora

**Dra. Schmidt, Luciana C.**

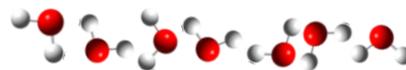
**Dr. Montich, Guillermo**

**Dr. Palancar, Gustavo G.**

**Dra. Tuccheri, M. Eugenia**



## Resumen del trabajo de investigación



Los estudios de degradación de contaminantes atmosféricos describen mayoritariamente a los procesos que tienen lugar en una atmósfera carente de agua: degradación térmica, fotoquímica y reacciones radicalarias. En las últimas décadas, la evidencia experimental de la existencia del complejo de Van der Waals entre el radical hidropéroxilo  $\text{HO}_2\cdot$  y el agua,  $\text{HO}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})$ , ha motivado a la comunidad científica a estudiar la participación del agua en la degradación de contaminantes en la atmósfera. La mayoría de estos estudios han sido realizados mediante cálculos teóricos debido al creciente desarrollo computacional durante los últimos años. A pesar de esto, los resultados experimentales reportados sobre el estudio de contaminantes en atmósferas húmedas son minoritarios.

Los peroxinitratos ( $\text{RO}_2\text{NO}_2$ ) son contaminantes atmosféricos secundarios formados a partir de la reacción de radicales peróxido,  $\text{RO}_2\cdot$ , (producto de la degradación de los compuestos orgánicos volátiles) con dióxido de nitrógeno en atmósferas contaminadas. Como consecuencia de su estabilidad, pueden recorrer largas distancias antes de degradarse, contaminando regiones remotas.

Al presente se han reportado estudios de estabilidad térmica y fotoquímica de peroxinitratos en atmósferas secas. Sólo se registran estudios de reactividad del peroxinitrato más abundante en la atmósfera, el peroxiacetil nitrato ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ , PAN), con el agua en fase condensada, y un único trabajo teórico que describe su interacción con agua a partir de la formación de complejos de Van der Waals. El presente trabajo de tesis se focalizó, precisamente, en el estudio de la estabilidad del PAN, el trifluoroacetil ( $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ ) y el trifluorometil ( $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ ) peroxinitratos en presencia de agua en fase gaseosa. Teniendo en cuenta que todas estas especies son reservorios de  $\text{NO}_2$ , se profundizó además en la interacción entre éste y el agua.

Todos los compuestos fueron estudiados en atmósferas secas y húmedas para poder establecer si su estabilidad se ve modificada por la presencia de agua. Los estudios se desarrollaron en balones de vidrio de gran tamaño y celdas de infrarrojo de menor volumen para identificar la presencia o ausencia de procesos heterogéneos en los diferentes sistemas. La identificación y el monitoreo de la concentración de las especies se realizó mediante espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier. Complementariamente, se realizó el modelado cinético del mecanismo de reacción propuesto, para determinar el valor de las constantes de velocidad de las reacciones con agua. Además, se desarrollaron cálculos teóricos para profundizar en la interacción de los peroxinitratos y radicales peróxido con el agua.

Los resultados demostraron la multiplicidad de procesos químicos que el agua puede originar al interactuar con una determinada especie: formar complejos de Van der Waals, reaccionar directamente incrementando la velocidad de degradación del contaminante o promoviendo procesos heterogéneos.





## Abstract

Studies about the atmospheric pollutants include degradations processes as photochemical reactions, thermal decomposition and reactions mediated by radicals present in the atmosphere. In general, they have been performed in dry atmosphere. In the last decades, the role of water in atmospheric processes has gained great importance since the experimental evidence about the existence of the Van der Waals complex between hydroperoxyl radical and water in gas phase,  $\text{HO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ , was discovered. Although the researchers have focused on the water participation in the in gas phase reactions, theoretical calculation predominate over experimental data reported.

Peroxynitrates,  $\text{RO}_2\text{NO}_2$ , are secondary atmospheric pollutants formed by reaction between peroxyradicals,  $\text{RO}_2 \cdot$ , (product of the degradations of volatile organic compounds) and nitrogen dioxide in polluted areas. Due to its relative stability, peroxynitrates can travel long distances and contaminate unpolluted regions. Peroxyacetyl nitrate,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ , is the most abundant hydrogenated peroxyacetyl nitrate, it was identified for the first time as a constituent of photochemical smog in Los Ángeles (USA) in 1943. Also, others hydrogenated peroxyacetyl nitrates had been identified and quantified in atmosphere. In addition, halogenated peroxyacetyl nitrates have been synthesized and characterized in laboratory essay.

All studies about peroxyacetyl nitrates describes its thermal stability, photochemical processes and reactions with important atmospheric species like  $\text{NO}$ ,  $\cdot\text{OH}$  and  $\text{Cl}\cdot$  in dry conditions. For this reason, the objective of the present Thesis work consisted in the study about interactions or reaction between peroxyacetyl nitrates and water in gas phase. This project, focus on in the peroxyacetyl nitrate, fluorinated peroxyacetyl nitrates ( $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ ) and  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 \cdot$ ,  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 \cdot$ ,  $\text{CF}_3\text{O}_2 \cdot$  peroxy radicals. Because peroxyacetyl nitrates act as  $\text{NO}_2$  reservoir, its interaction with water were re-evaluated.

To understand the water participation, the stability of peroxyacetyl nitrates were studied in dry and wet atmosphere by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). All experiments were carried out in standard glass cells and glass flasks to identify heterogeneous processes that could affect the peroxyacetyl nitrates stability. Kinetic mechanisms were proposed and modelled to explain the experimental data and to determine the kinetic constants for the reactions with water. On the other hand, theoretical calculations were performed to explore the interactions between peroxyacetyl nitrates and water.

Results obtained described the multiplicity of chemical processes that water allow: formation of Van der Waals complexes, promotion of heterogeneous processes and reactions to form others products.



# Índice de contenidos

<b>Objetivos</b>	-13-
<b>Capítulo 1:</b>	
<b>La atmósfera terrestre. Contaminantes atmosféricos</b>	
<b>Participación del agua en los procesos de degradación</b>	
<b>La atmósfera terrestre</b>	-15-
El agua en la atmósfera	-16-
<b>Contaminantes atmosféricos</b>	-18-
Óxidos de nitrógeno: NO y NO <sub>2</sub>	-19-
Compuestos Orgánicos Volátiles y su participación en la formación de contaminantes secundarios	-21-
Peroxiacetil nitrato y otros peroxinitratos de interés	-22-
Nitratos hidrogenados y fluorados	-26-
<b>Participación del agua en los procesos atmosféricos</b>	-27-
Interacción entre los peroxinitratos y radicales peróxido con el agua	-28-
<b>Contribución al conocimiento de los procesos atmosféricos</b>	-29-
<b>Bibliografía</b>	-30-
<b>Capítulo 2:</b>	
<b>Reactivos y metodología empleada en la investigación</b>	
<b>Síntesis y purificación de los peroxinitratos</b>	
<b>Manipulación de los sistemas gaseosos</b>	-33-
Línea de alto vacío	-33-
Seguimiento del sistema gaseoso: Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier	-35-
Identificación y cuantificación de los productos empleando FTIR	-35-
<b>Síntesis de los peroxinitratos</b>	-36-
Síntesis de Cl <sub>2</sub>	-37-
Síntesis del NO <sub>2</sub>	-38-
Síntesis del CH <sub>3</sub> C(O)O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	-39-
Síntesis del CF <sub>3</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> y CF <sub>3</sub> C(O)O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	-41-



<b>Purificación de los peroxinitratos</b>	-45-
Destilación del $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$	-46-
Destilación del $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$	-49-
<b>Estudio de la estabilidad de los peroxinitratos en presencia de agua</b>	-51-
<b>Modelado cinético de los resultados experimentales</b>	-53-
<b>Cálculos ab-initio sobre los complejos <math>\text{ROO}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n</math> y <math>\text{ROONO}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_n</math></b>	-54-
<b>Bibliografía</b>	-57-

**Capítulo 3:**

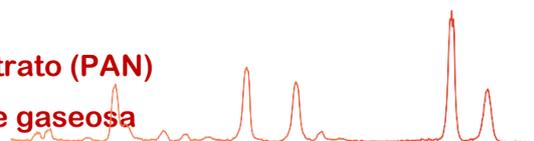
**Los óxidos de nitrógeno (NO y  $\text{NO}_2$ )  
y su interacción con el agua**



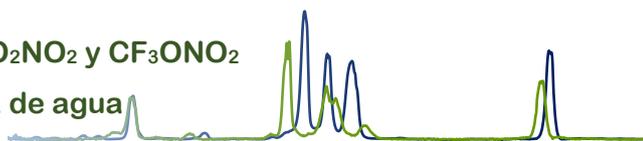
<b>Metodología empleada</b>	-61-
<b>Resultados experimentales</b>	-62-
Monóxido de nitrógeno y agua	-64-
Dióxido de nitrógeno y agua	-65-
Dióxido de nitrógeno y agua en el balón	-67-
Discusión de los productos observados en los experimentos en la celda	-68-
<b>Mecanismo de reacción y modelado cinético</b>	-71-
<b>Conclusiones</b>	-72-
<b>Bibliografía</b>	-73-

**Capítulo 4:**

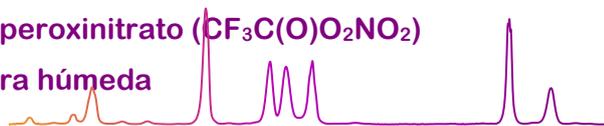
**Estabilidad del peroxiacetil nitrato (PAN)  
en presencia de agua en fase gaseosa**



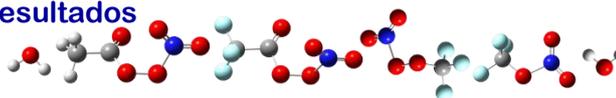
<b>Metodología experimental</b>	-76-
<b>Resultados experimentales</b>	-79-
Identificación de los productos en el sistema PAN + $\text{H}_2\text{O}$	-79-
Estabilidad de PAN en presencia de agua	-79-
Influencia de la superficie del reactor en la estabilidad del PAN	-83-
<b>Cálculos teóricos</b>	-84-
<b>Modelado cinético del mecanismo de reacción</b>	-88-
<b>Conclusiones</b>	-92-
<b>Bibliografía</b>	-94-

**Capítulo 5:****Degradación de  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  y  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$   
en presencia de agua**

<b>Metodología empleada</b>	-97-
<b>Resultados experimentales</b>	-99-
Identificación de productos en los sistemas estudiados	-102-
Evolución temporal de la concentración de peroxinitrato y nitrato en presencia y ausencia de agua	-106-
<b>Modelado cinético</b>	-109-
<b>Cálculos teóricos desarrollados</b>	-112-
<b>Conclusiones</b>	-114-
<b>Bibliografía</b>	-115-

**Capítulo 6:****Estabilidad del trifluoro acetil peroxinitrato ( $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ )  
en atmósfera húmeda**

<b>Metodología empleada</b>	-117-
<b>Resultados experimentales</b>	-119-
Estabilidad del FPAN en presencia de agua en la celda de reacción	-119-
Interacción del FPAN con el agua en el balón de vidrio	-121-
Discusión de los resultados experimentales obtenidos	-124-
<b>Modelado cinético</b>	-125-
<b>Cálculos teóricos</b>	-126-
<b>Conclusiones</b>	-129-
<b>Bibliografía</b>	-130-

**Capítulo 7:****Resumen y discusión de los resultados****Conclusiones finales**

<b>Resumen y comparación de todos los sistemas estudiados</b>	-133-
Influencia del agua en los procesos atmosféricos	-139-
<b>Conclusiones finales</b>	-140-
<b>Bibliografía</b>	-141-
<b>Anexo</b>	-143-
<b>Producción científica y actividades de extensión realizadas</b>	-145-



## Objetivo general

Contribuir al conocimiento sobre la participación del agua en los procesos de degradación de contaminantes atmosféricos, a partir del estudio de los mecanismos de reacción de dióxido de nitrógeno, peroxinitratos y radicales peróxido en presencia de agua en fase gaseosa.

## Objetivos específicos

 Estudiar los mecanismos de reacción de peroxinitratos hidrogenados y fluorados ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$  y  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ ) con agua en fase gaseosa utilizando espectroscopía infrarroja. Analizar la reactividad con agua de los radicales  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2^\bullet$ ,  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2^\bullet$ ,  $\text{CF}_3\text{O}_2^\bullet$  y dióxido de nitrógeno, productos de la descomposición térmica de los peroxinitratos estudiados.

 Determinar los parámetros termodinámicos y estructurales en la formación de complejos de Van der Waals entre los peroxinitratos y el agua mediante cálculos teóricos. Establecer similitudes y diferencias entre los mecanismos de formación de los complejos.

 Realizar estudios cinéticos de la reactividad del agua con peroxinitratos, radicales peróxido y dióxido de nitrógeno en fase gaseosa y determinar los valores de sus constantes de velocidad.

 Comparar los resultados experimentales con los obtenidos mediante cálculos teóricos y el estudio cinético, e identificar los distintos procesos de reacción del agua con peroxinitratos en atmósferas húmedas.



## Capítulo 1:

### La atmósfera terrestre

### Contaminantes atmosféricos

### Participación del agua en los procesos de degradación



La atmósfera se define estrictamente como la capa de gas que rodea a un cuerpo celeste. La composición de la atmósfera terrestre se ha ido modificando como consecuencia de la evolución de los diferentes organismos a lo largo de millones de años. Por ejemplo, la atmósfera primitiva hace 4500 millones de años contenía importantes cantidades de agua, metano, amoníaco, compuestos azufrados y óxidos de nitrógeno producto de la actividad volcánica, mientras que el oxígeno comenzó a habitar la atmósfera 1000 millones de años más tarde a partir de la actividad de las primeras especies fotosintéticas. Posteriormente, la radiación solar en presencia de oxígeno condujo a la formación de la capa ozono, permitiendo la colonización de la superficie por otras especies.

Actualmente, la atmósfera se extiende desde el medio interplanetario hasta la superficie terrestre, aproximadamente 600 km. Su composición y temperatura varían con la altura, por lo que a partir de esto es posible reconocer zonas o “capas”. La capa más externa se denomina *exósfera* (se extiende desde el medio interplanetario hasta 580 km de altura), su composición es similar a la del espacio exterior y en ella se encuentran los satélites que aportan valiosa información a las investigaciones atmosféricas. A 580 km de altura inicia la *termósfera*, allí se encuentra la mayor concentración de iones y es donde se produce la transmisión de las señales de radio y televisión debido a su propiedad de reflejar las ondas electromagnéticas. A 90 km de la superficie terrestre comienza una de las capas más frías de la atmósfera, la *mesósfera*, la temperatura en esta región se encuentra comprendida entre  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Continuando el descenso, a 50 km se encuentra la *estratósfera*. Allí la radiación ultravioleta del Sol rompe las moléculas de oxígeno dando lugar a la formación del Ozono ( $\text{O}_3$ ). En esta región

la concentración de ozono alcanza un valor máximo aproximadamente entre los 22 y 25 km de altura en lo que denominamos “Capa de Ozono”, figura 1. Debido al espectro de absorción característico del ozono, esta capa tiene la capacidad de absorber la radiación ultravioleta de mayor energía proveniente del Sol (UV-C y UV-B).

La **tropopausa**, es el límite entre la estratósfera y tropósfera (la capa más cercana a la superficie terrestre). Esta región de la atmósfera cumple la función de “trampa fría” ya que es donde se presenta una inversión térmica. Es decir, la

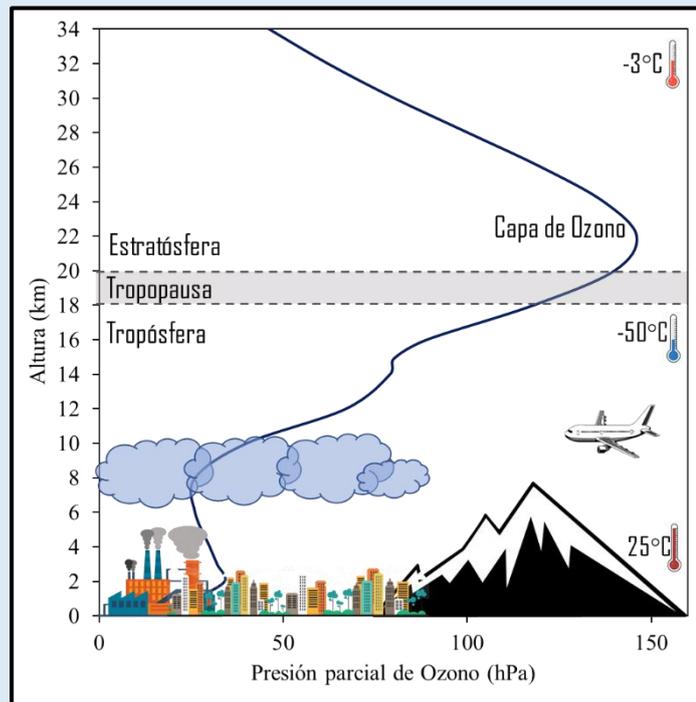


Figura 1: Esquema ilustrativo de las características de las capas inferiores de la atmósfera terrestre. Perfil de ozono tomado de Tarasick et al. (2015)

temperatura disminuye con el aumento de la altura en la tropósfera, en tanto en la estratósfera el comportamiento es inverso. Finalmente, arribamos a la **tropósfera**, la capa que se encuentra en contacto con la superficie terrestre. Los fenómenos meteorológicos, como las tormentas, se originan en esta región; y además es donde se encuentra el “aire” que respiramos. La tropósfera comprende el 75% de la atmósfera terrestre, compuesta por un 78% de nitrógeno (N<sub>2</sub>), 21% de oxígeno (O<sub>2</sub>), 0,93% de argón (Ar) y 0,03% de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), vapor de agua en cantidades variables y partículas sólidas y líquidas en suspensión.

## El agua en la atmósfera

La mayor concentración de agua en la atmósfera terrestre se encuentra en la tropósfera. La figura 2 muestra el perfil de concentración de vapor de agua en función de la altura. Se observa que su concentración disminuye con el aumento de la altura hasta llegar a la tropopausa. El mínimo observado en la figura, se corresponde con el cambio de temperatura que se experimenta en la tropopausa, que actúa como una trampa fría,

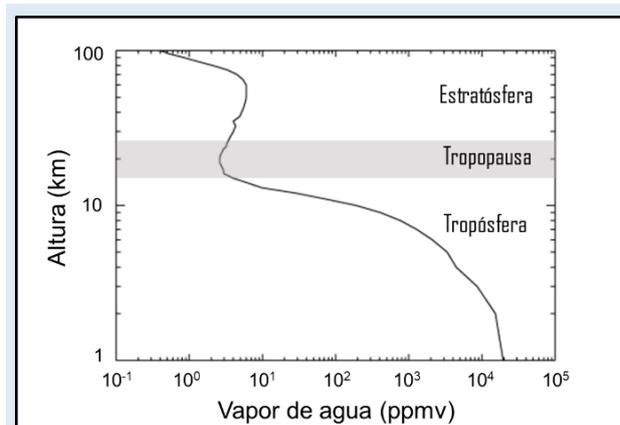
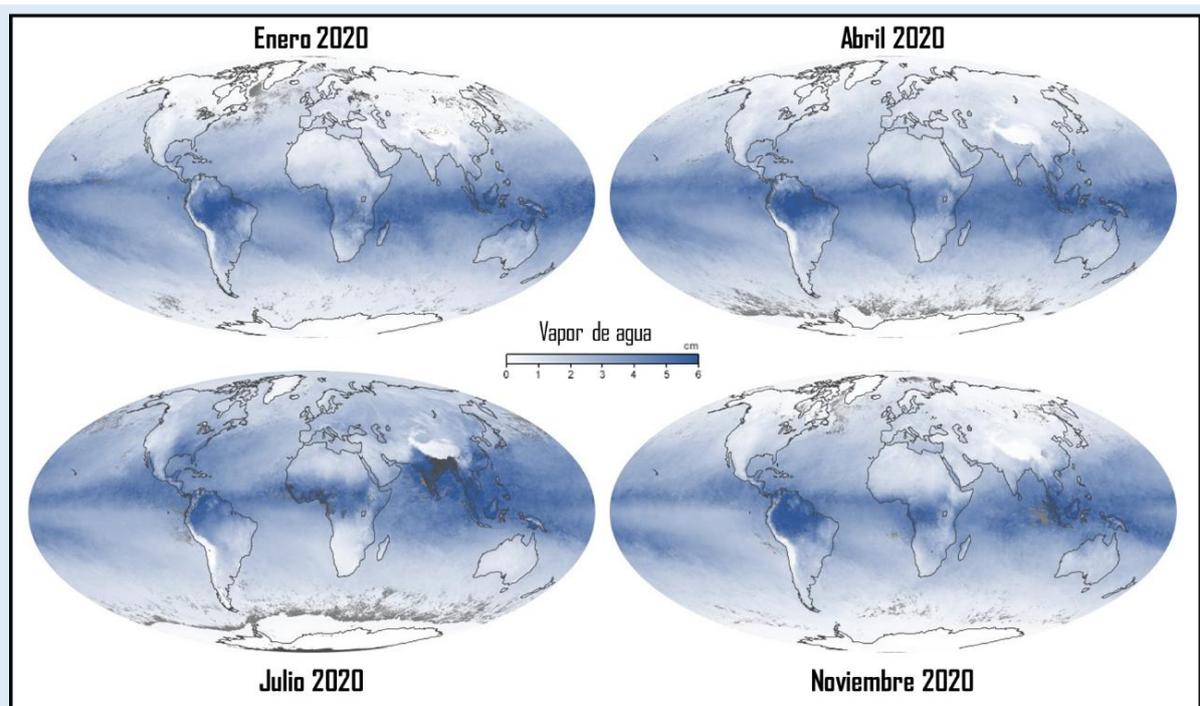


Figura 2: Perfil de concentración de vapor de agua en función de la altura de la atmósfera. Ambos ejes de la figura se presentan en escala logarítmica. Imagen modificada del trabajo de Kindel et al. (2014)

ocasionando que la concentración de agua en la estratósfera sea menor que en la tropósfera.

El agua permanentemente circula en la tropósfera, las corrientes calientes ascendentes elevan el vapor de agua de la superficie, para luego ser condensada en las nubes o bien formar aerosoles.

La concentración de vapor de agua está fuertemente relacionada con la radiación solar y la temperatura (NASA, [https://earthobservatory.nasa.gov/global-maps/MYDAL2\\_M\\_SKY\\_WV](https://earthobservatory.nasa.gov/global-maps/MYDAL2_M_SKY_WV)). En la figura 3, se muestran los mapas globales correspondientes al año 2020 con la cantidad promedio de vapor de agua en una columna de atmósfera obtenidos por el sensor espectroradiómetro de resolución moderada (MODIS) ubicado en el satélite Aqua de la NASA para los meses representativos de las estaciones anuales en cada uno de los hemisferios.



*Figura 3: Mapas globales correspondientes a la concentración de vapor de agua para los meses de enero, abril, julio y noviembre de 2020. La cantidad de agua en cada punto del planeta se encuentra expresada en cm, lo cual es el equivalente al agua que se obtendría si se condensara el vapor de agua para la columna de aire sobre cada punto de la superficie. Tomados de NASA, [https://earthobservatory.nasa.gov/global-maps/MYDAL2\\_M\\_SKY\\_WV](https://earthobservatory.nasa.gov/global-maps/MYDAL2_M_SKY_WV).*

Se puede observar una banda extremadamente húmeda a bajas latitudes lo cual está directamente relacionado con la mayor temperatura que se registra en estas regiones. También se puede señalar que, en el mes de enero, el hemisferio sur presenta mayor concentración de vapor de agua que en julio debido a que la temperatura estacional es mayor, ya que se encuentra en verano; situación contraria a la que ocurre con el hemisferio norte. Otro aspecto importante para resaltar, es que como las superficies terrestres son más frías que las superficies oceánicas, la concentración de vapor de agua es menor en las áreas terrestres debido a que allí el grado de condensación del agua es mayor.

Considerando el perfil de concentración de agua en la atmósfera (figura 2) y su distribución global (figura 3), se puede advertir que el transporte de agua desde la tropósfera hacia la estratósfera

se produce principalmente en la región comprendida entre los trópicos (NASA Earth Observations, NEO). Trabajos recientes indican que los cambios en la concentración de vapor de agua impactan en la climatología, dinámica y procesos químicos de las capas inferiores de la atmósfera (Fueglistaler, et al., 2009; Kindel et al., 2015). Como resultado, los procesos químicos que involucran al agua en algunos de sus estados tendrán mayor protagonismo en la tropósfera, y en menor medida en la estratósfera.

Es importante mencionar que la mayoría de los estudios atmosféricos realizados sobre contaminantes y sus procesos químicos se han llevado adelante en una “atmósfera seca”. Sin embargo, en la actualidad el estudio de la participación del agua en los procesos atmosféricos ha cobrado importancia desde que existe evidencia experimental de la formación de complejos de Van der Waals formados entre algunos contaminantes (X) y el agua del tipo  $X \cdot H_2O$ . Éstos podrían extender el tiempo de vida media del contaminante en la atmósfera o modificar sus procesos degradativos o fotoquímicos, impactando en la composición y procesos químicos que se desarrollan principalmente en las capas inferiores de la atmósfera (Kirchner y Sander, 1984; Aloisio y Francisco, 2000).

## Contaminantes atmosféricos

Los procesos biogénicos y las principales actividades antropogénicas (procesos industriales, desarrollo del transporte y uso de los combustibles) han incrementado la concentración de  $CO_2$  y otros gases contaminantes, como los óxidos de nitrógeno ( $NO_x = NO + NO_2$ ) y compuestos orgánicos volátiles (COVs). Estos gases han impactado en la composición química de la atmósfera provocando riesgos ambientales.

En la estratósfera, la intensidad y energía de la radiación solar favorece la ruptura de enlaces (procesos fotoquímicos), mientras que en la tropósfera dominan los procesos oxidativos mediados principalmente por los radicales hidroxilo ( $HO \cdot$ ), nitrato ( $NO_3 \cdot$ ) y cloro ( $Cl \cdot$ ), en tanto que la temperatura promueve los procesos de descomposición térmica de algunos compuestos.

Debido a que los compuestos gaseosos emitidos son variados y sufren transformaciones durante su permanencia en la atmósfera, se los clasifica en dos grupos: **primarios**, aquellos que son emitidos directamente por una fuente antropogénica o biogénica; y **secundarios**, generados a partir de la interacción entre contaminantes primarios o por reacciones entre sustancias emitidas a la atmósfera con los propios componentes de la misma. Por ejemplo, los COVs emitidos a la atmósfera sufren transformaciones que conducen a la formación de radicales peróxido ( $RO_2 \cdot$ ), que en presencia de  $NO_x$  llevan a la formación de moléculas de mayor tamaño como los peroxinitratos ( $RO_2NO_2$ ) y nitratos ( $RONO_2$ ), entre otros. A partir de esto, los peroxinitratos y nitratos son considerados contaminantes secundarios.

## Óxidos de Nitrógeno: NO y NO<sub>2</sub>

Estos óxidos son emitidos en erupciones volcánicas, incendios forestales y actividad bacteriana; pero el mayor porcentaje de emisiones es consecuencia de la quema de combustible en el motor de los automóviles y la actividad industrial. En 1943, el NO<sub>2</sub> fue protagonista en el smog fotoquímico de la ciudad de Los Ángeles (EE.UU.). Las emisiones masivas de NO<sub>x</sub>, acompañado de un fenómeno



meteorológico de inversión térmica, y la presencia de la luz solar, ocasionaron la formación de ozono y otros contaminantes secundarios generando una atmósfera altamente contaminada que se extendió por varios días y ocasionó daños en la salud de la población del lugar (Stephens et al., 1956).

El NO<sub>2</sub> forma parte de los contaminantes que dan origen a la formación de ozono troposférico, debido a que la radiación UV-A proveniente del Sol (320 – 400 nm) fotoliza la molécula de dióxido de nitrógeno, y el átomo de oxígeno generado se combina con una molécula de oxígeno originando ozono (ecuaciones 1 y 2):



Además, estos óxidos participan de otros procesos atmosféricos importantes, como por ejemplo el fenómeno de la lluvia ácida. En este fenómeno, el NO<sub>2</sub> se solubiliza en el agua para dar lugar a los ácidos nítrico y nitroso (HNO<sub>3</sub> y HNO<sub>2</sub>), y sumado a la participación de los óxidos de azufre que también generan los respectivos ácidos, produce una disminución notable del pH de la lluvia. La deposición ácida resultante produce un desbalance en el pH natural de los ecosistemas acuáticos y terrestres.

En la figura 4 se muestra la distribución global de NO<sub>2</sub> troposférico para los meses de enero, abril, julio y noviembre del año 2019. Los datos son obtenidos del sitio oficial de la NASA, provenientes de las mediciones realizadas por el satélite Aura.

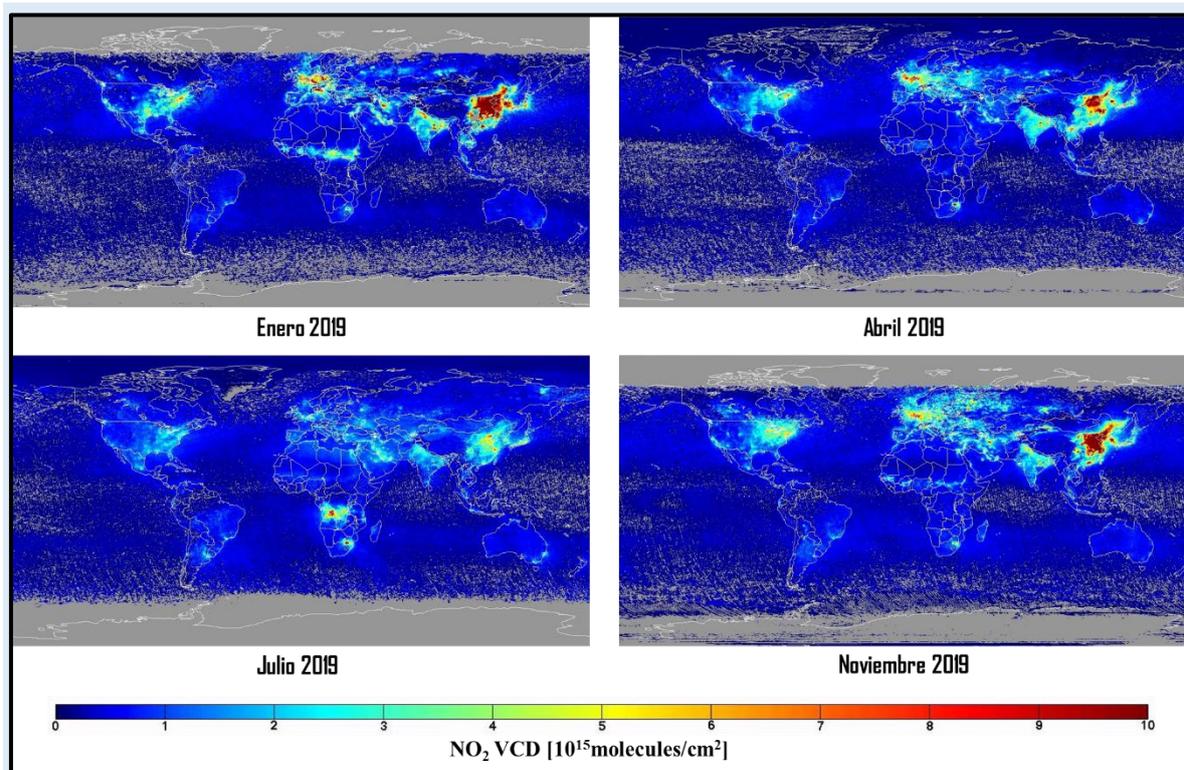


Figura 4: Mapas globales correspondiente a la concentración de  $\text{NO}_2$  troposférico correspondientes a los meses de enero, abril, julio y noviembre del año 2019. Tomado de NASA, <https://gs614-avdc1-pz.gsfc.nasa.gov>

Se puede observar que China presenta los mayores niveles de concentración de  $\text{NO}_2$ . Investigadores de diferentes institutos de este país reportaron que desde 1970 China sufre el fenómeno de la lluvia ácida (Thorjörn et al., 2006), consecuencia de la quema de combustibles fósiles y el incremento del parque automotor. Estados Unidos y Europa también presentan niveles notables de contaminación durante todo el año, reportándose allí también este fenómeno (Menz y Seip, 2004). En América del Sur, Argentina y Brasil son los países con mayor nivel de emisiones de  $\text{NO}_2$  originadas por la quema de biomasa (Castellanos et al. 2014). Por otro lado, es importante mencionar que, durante las estaciones frías (enero para el hemisferio norte y julio para el hemisferio sur) se registran las máximas concentraciones de dióxido de nitrógeno, ya que la luz solar incidente es débil y por ende la fotólisis de este contaminante se encuentra disminuida.

Con respecto a la formación de ozono troposférico, hasta el momento no hay tecnología satelital que permita realizar mediciones de su concentración de manera directa, aunque ésta puede inferirse a partir de la comparación de las mediciones de columna total de ozono con los perfiles atmosféricos de ozono (NASA, [https://acd-ext.gsfc.nasa.gov/Data\\_services/cloud\\_slice](https://acd-ext.gsfc.nasa.gov/Data_services/cloud_slice)). La concentración de  $\text{NO}_x$  y COVs también contribuyen en la estimación de la concentración de ozono troposférico, debido a que los sitios con niveles importantes de  $\text{NO}_2$ , como los mencionados, pueden presentar formación de ozono en el aire que respira la población.

Además de las problemáticas ambientales mencionadas, el  $\text{NO}_2$  puede reaccionar con otras especies químicas presentes en la atmósfera y originar moléculas estables que pueden desplazarse grandes distancias antes de degradarse, contaminando sitios que no presentan emisiones de  $\text{NO}_x$ .

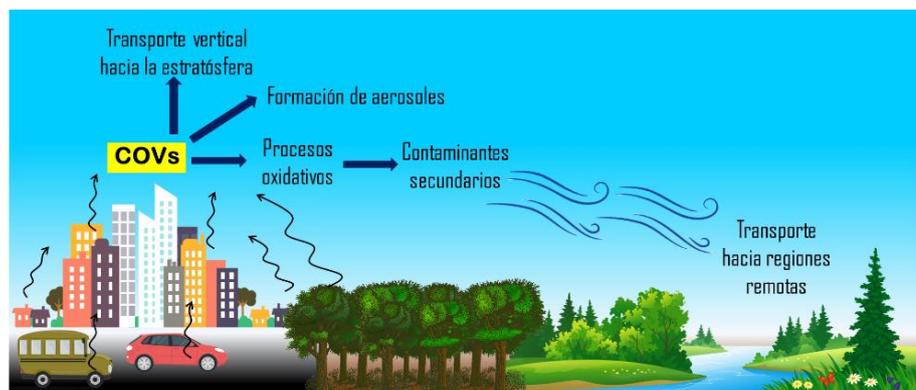
A raíz de los impactos generados por estos óxidos principalmente en la salud de la población, la Organización Mundial de la Salud (OMS) los incluyó dentro de las guías de calidad de aire. Para la concentración de  $\text{NO}_2$  se recomienda una concentración media anual que no supere los  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y una concentración media en 24 horas menor a  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Estos valores máximos propuestos se encuentran por debajo de los límites de toxicidad. Estas guías no son una reglamentación, sino que tienen el objetivo de orientar a los tomadores de decisiones para evitar consecuencias mayores. Achakulwisut et al. (2019) informaron que anualmente, a escala global, se determinan alrededor de 4 millones de casos de asma pediátrico como consecuencia de la exposición a los  $\text{NO}_x$  emitidos por el tránsito vehicular. Estos óxidos ingresan absorbidos en el material particulado de menor tamaño ( $\text{PM}_{2.5}$ ) y causan lesiones oxidativas en las vías respiratorias. Los autores concluyen que el 65% de los casos corresponden a niños que habitan centros urbanos y que la infección se genera en presencia de valores de concentración de  $\text{NO}_2$  menores a los mencionados en las guías de calidad de aire.

## Compuestos Orgánicos Volátiles y su participación en la formación de contaminantes secundarios

Los COVs comprenden una gran familia de sustancias orgánicas, con un número de átomos de carbono inferior a 15. Son gaseosos a temperatura ambiente o bien presentan una elevada presión de vapor a  $25^\circ\text{C}$ . Entre ellas se encuentran los hidrocarburos (alcanos, alquenos y compuestos aromáticos), los compuestos halogenados como los clorofluorocarbonados (CFCs), hidroclorofluorocarbonados (HCFCs), hidrofluorocarbonados (HFCs) e hidrofluoroéteres (HFEs) y otros oxigenados como los alcoholes y compuestos carbonílicos (aldehídos, cetonas, entre otros).

La vegetación es la principal fuente de emisión biogénica de COVs, mientras que la explotación de combustibles fósiles y las actividades industriales contribuyen a las emisiones antropogénicas.

La emisión de estas sustancias orgánicas puede tener impacto en la tropósfera. Mediante procesos de nucleación pueden



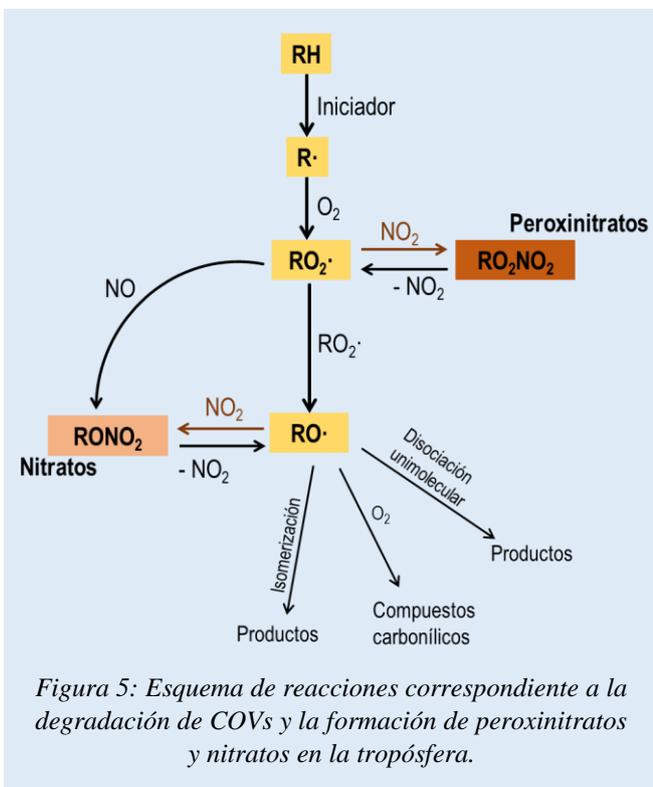
originar los aerosoles o también protagonizar procesos oxidativos que den lugar a contaminantes secundarios estables que pueden ser transportados hacia regiones remotas. Además, pueden continuar su ascenso hasta la estratósfera y participar de procesos fotoquímicos.

Dentro de los procesos químicos que protagonizan los COVs en la tropósfera se pueden mencionar los detallados en el esquema de la figura 5. La especie química emitida, **RH** (donde R representa a la cadena carbonada) puede reaccionar con especies atmosféricas, como los denominados “iniciadores” ( $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{NO}_3\cdot$ ), que abstraen un hidrógeno y dan lugar a la formación de una especie radicalaria. La adición de oxígeno al radical es un proceso extremadamente rápido que origina un radical peróxido,  $\text{RO}_2\cdot$ , el cual finalmente podrá participar en diferentes mecanismos atmosféricos.

En regiones que presentan altas concentraciones de dióxido de nitrógeno, los radicales peróxidos forman los *peroxinitratos*. La particularidad de estas moléculas es que son reservorios de sus fragmentos constituyentes, radicales peróxidos y  $\text{NO}_2$ , y relativamente estables, por lo que pueden recorrer largas distancias y degradarse en sitios remotos no contaminados.

Por otro lado, los radicales peróxido pueden continuar reaccionando con otras especies que darán lugar a los radicales  $\text{RO}\cdot$ , precursores de los *nitratos* en atmósferas contaminadas con óxidos de nitrógeno.

Finalmente, tanto los peroxinitratos como los nitratos y los radicales continúan con otras reacciones en la atmósfera hasta degradarse en especies químicas más pequeñas.



### Peroxiacetil nitrato y otros peroxinitratos de interés

El peroxiacetil nitrato,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$  o PAN (por sus siglas) es el peroxinitrato más estudiado en la familia de estos compuestos. Fue identificado por primera vez en el fenómeno de smog fotoquímico ocurrido en Los Ángeles en 1943 (Stephens et al. 1956). Si bien el PAN es el peroxinitrato más abundante en la atmósfera, la comunidad científica ha detectado, identificado y caracterizado otros peroxinitratos presentes en menor concentración como el peroxipropionil (PPN,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ ), el peroxibenzoil (PBzN,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ ), el peroxin-butyl (PnBN,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ ), peroximetacriloil (MPAN,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ ) y peroxiacriloil (APAN,  $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ ) nitratos (Lafranchi et al., 2009; Zheng et al., 2011).

Los peroxinitratos se forman a partir de reacciones químicas en las cuales participan radicales peróxido, producto de la oxidación de compuestos orgánicos volátiles y óxidos de nitrógeno:



Por ejemplo, las principales fuentes de radicales  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot$  que dan origen al PAN son la oxidación del acetaldehído, la acetona y el metilglioxal. Los peroxinitratos son reservorios de  $\text{NO}_2$ , promueven la formación de ozono troposférico e impactan en la salud de la población generando irritación de las vías respiratorias y disminución pulmonar (Smith, 1965). También son compuestos fitotóxicos (Taylor, 1969) y pueden modificar las etapas de crecimiento normal de la vegetación.

Los peroxinitratos son moléculas de relativa estabilidad que pueden permanecer en la atmósfera desde horas hasta meses. En la tropósfera, su descomposición térmica origina los radicales peróxido y dióxido de nitrógeno (ecuación -3, reacción inversa a la reacción 3)



La constante de descomposición térmica del PAN (ecuación 4) ha sido medida por varios autores (e.g. Hendry y Kenly, 1977; Bridier et al., 1991; Kabir et al., 2014),



Su tiempo de vida en la tropósfera está comprendido entre 2 horas a 5 días a temperatura ambiente, lo que permite que recorra grandes distancias antes de degradarse (Kirchner et al. 1990).

En las capas superiores de la atmósfera, las bajas temperaturas favorecen la estabilidad de estas moléculas, por lo que su degradación se encuentra controlada por los procesos fotoquímicos.

Como consecuencia de su estabilidad, el PAN participa en la distribución global de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_3$  troposférico. Fischer et al. (2014) estudiaron la distribución global de PAN comparando datos satelitales, mediciones de campo y modelados atmosféricos. La figura 6 muestra su distribución global para las diferentes estaciones del año determinada a diferentes alturas de la atmósfera. Los colores rojo y naranja indican aquellas regiones donde su concentración es relativamente alta.

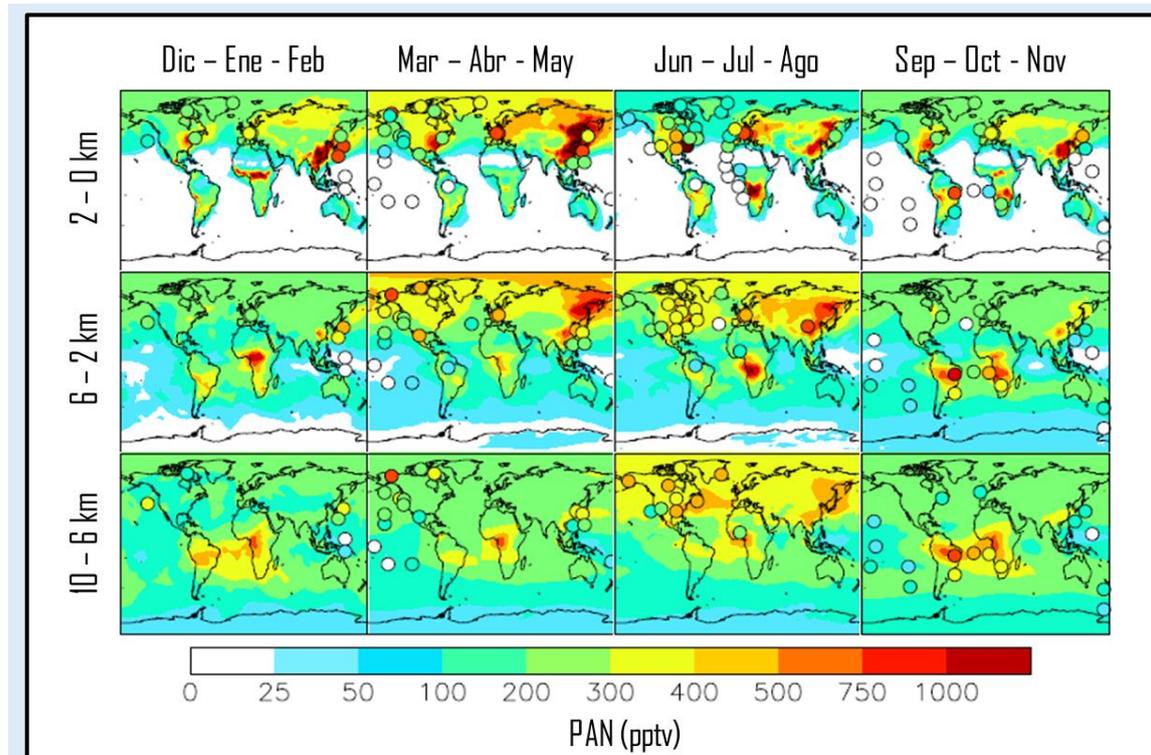


Figura 6: Distribución global de PAN. Tomado de Fischer et al. 2014

Si enfocamos el análisis en la región comprendida entre 0 a 2 km de altura, los resultados indican que la formación de PAN se produce sobre el territorio continental lo cual es consecuencia principalmente de la presencia de actividad antropogénica. Además, en el hemisferio norte la concentración es mayor que en el hemisferio sur. China presenta altas concentraciones de PAN a lo largo de todo el año, lo cual puede atribuirse a que es una región con altos niveles de óxidos de nitrógeno, como se mencionó en el apartado anterior.

A mayores alturas se puede observar una dispersión de la concentración de PAN hacia regiones oceánicas, esto es consecuencia de los movimientos de transporte horizontal y vertical en la atmósfera.

Para complementar el análisis, en la figura 7 (Fischer et al., 2014) se detalla la distribución global de COVs provenientes de distintas fuentes y su contribución a la formación de PAN. En las figuras 6 y 7 es posible notar que la formación de PAN en el hemisferio norte es producto principalmente de las emisiones primarias generadas por la actividad antropogénica, mientras que en el hemisferio sur la mayor contribución está dada por las emisiones biogénicas. Puede notarse además que los procesos fotoquímicos se centran en la región del ecuador, donde la radiación solar alcanza la superficie con mayor intensidad.

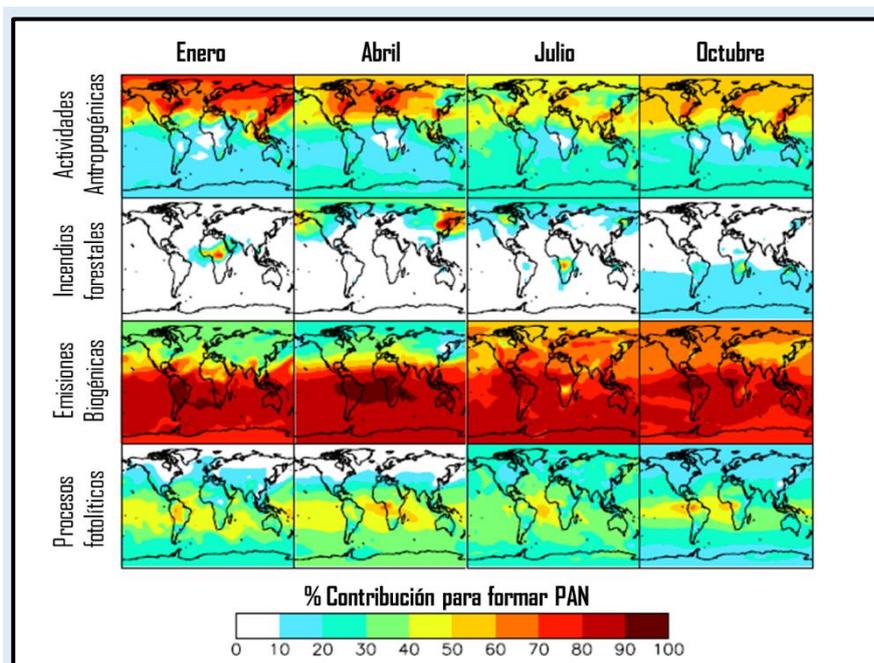


Figura 7: Distribución global de emisiones de COVs que favorecen la formación de PAN. Tomado de Fischer et al. 2014

El peroxiacetil nitrato es un tema de investigación permanente debido a su impacto en la distribución global de O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> y COVs. Otros peroxinitratos hidrogenados de la familia del PAN como PPN, PBzN, PnBZ, también han sido ampliamente estudiados. Además, se han sintetizado y caracterizado en el laboratorio peroxinitratos halogenados. Por ejemplo, el trifluoroacetil peroxinitrato (CF<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, FPAN), tiene una estructura similar al PAN, pero los átomos de flúor reemplazan a los hidrógenos del grupo metilo (Zabel et al., 1994). El trifluorometil peroxinitrato (CF<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>) es similar al anterior, pero su molécula no contiene el grupo carbonilo (Horost y DesMarteau 1974). Tanto el CF<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> como el CF<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> han sido propuestos como intermediarios en la degradación de compuestos orgánicos volátiles halogenados como los compuestos clorofluorocarbonados (CFCs) y sus sustituyentes hidrogenados HCFCs y HCFs, ya que su degradación conduce a la formación de radicales CF<sub>3</sub>C(O)· y CF<sub>3</sub>·, que en presencia de oxígeno y de altos niveles de óxidos de nitrógeno formarían los peroxinitratos mencionados. Hasta el momento, no se ha reportado la detección de peroxinitratos halogenados en la atmósfera, pero es de esperar que se encuentren presentes debido a la cantidad de compuestos halogenados que se emitieron con el descubrimiento de las propiedades de los CFCs y los que se continúan emitiendo como reemplazo de éstos.

Zabel et al. (1994) y Wallington et al. (1994) han medido experimentalmente la constante de descomposición térmica del FPAN (ecuación 5)



y determinaron que este peroxinitrato puede permanecer hasta 7 días en la atmósfera, lo que favorece su transporte hacia regiones distantes de su fuente de formación. Además, pueden continuar su ascenso por la atmósfera hasta degradarse fotoquímicamente, proceso que puede extenderse de 4 a 6 meses. Estos resultados, enfatizan la capacidad de permanencia de los peroxinitratos en la atmósfera.

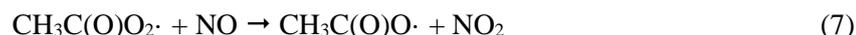
A diferencia de los peroxinitratos carbonílicos, los peroxinitratos alquílicos como el  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  son más inestables y descomponen rápidamente para dar lugar a sus fragmentos constituyentes (ecuación 6):



Varios autores (e.g. Destriau y Troe, 1990; Caralp et al., 1988; Mayer – Figge et al., 1996) han estudiado la descomposición térmica de este peroxinitrato determinando que la velocidad de degradación es dos órdenes de magnitud mayor a la hallada para su análogo carbonílico, tal como puede observarse si se comparan los valores de  $k_5$  y  $k_6$ .

### Nitratos hidrogenados y fluorados

Los nitratos, son contaminantes secundarios, que se originan a partir de la reacción entre los radicales  $\text{RO}\cdot$  y el dióxido de nitrógeno. La mayor fuente de estos radicales proviene de la degradación de los COVs, como se indica en el esquema de la figura 5. El metil nitrato,  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$ , por ejemplo, puede formarse de acuerdo al siguiente esquema de reacciones (ecuaciones 7 - 11) (Bridier et al. 1991):



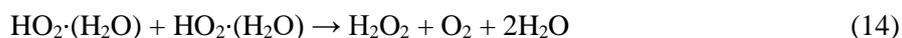
Los nitratos hidrogenados han sido profundamente caracterizados (Roberts, 1989) por ser especies más estables que los peroxinitratos. En la atmósfera se han detectado nitratos de cadena menor a dos carbonos, siendo el más abundante el metil nitrato (Flocke et al., 1990). Por otra parte, los nitratos fluorados han recibido menor atención, reportándose hasta el momento sólo algunos mecanismos de síntesis y caracterización estructural (Willner et al., 2000; Nishida et al., 2004; Chiappero et al., 2004).

## Participación del agua en los procesos atmosféricos de contaminantes

El estudio de la participación del agua en los procesos atmosféricos comenzó con Kirchner y Sander (1984) quienes estudiaron la reacción de desproporción bimolecular del radical hidroperoxilo  $\text{HO}_2\cdot$  (ecuación 12) en presencia y ausencia de vapor de agua. Este radical es una fuente primaria de peróxido de hidrógeno en la atmósfera.



Los resultados mostraron que la constante cinética de la reacción 12 aumenta con el incremento de la concentración de agua, por lo que los autores propusieron la formación de un complejo de Van der Waals entre el radical hidroperoxilo y el agua, que actúa como intermediario en el mecanismo de reacción (ecuaciones 13, -13 y 14):



La propuesta de la formación del complejo  $\text{HO}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})$  fue reforzada a partir de observar la disminución de la constante cinética del proceso con el aumento de la temperatura del sistema. Estos resultados indican que al aumentar la concentración de agua y disminuir la temperatura del sistema, se favorece la interacción entre el radical y el agua (formación del complejo) y por lo tanto se acelera la reacción.

Posteriormente Nelander (1997) empleando espectroscopía infrarroja en matrices, confirmó que, el radical hidroperoxilo forma un complejo de Van der Waals con el agua y describió las bandas infrarrojas características.

A partir de los resultados, Aloisio y Francisco (1998, 2000) iniciaron una exploración teórica de la participación del agua en los procesos atmosféricos enfocándose en la capacidad del agua para formar puente hidrógeno consigo misma y con otras moléculas o radicales presentes en la atmósfera (X), formando complejos de Van der Waals del tipo  $\text{X}\cdot(\text{H}_2\text{O})$ . Las ecuaciones 15, -15 y 16 muestran las reacciones que surgen como consecuencia de la interacción entre una molécula o radical (X) y el agua:



El complejo formado puede dar origen nuevamente a los reactivos, originando un equilibrio químico (ecuación -15) o actuar como un complejo intermediario para dar lugar a la formación de productos (ecuación 16). Como consecuencia de estas reacciones, la formación del complejo puede cambiar la reactividad de la especie en estudio.

Empleando espectroscopía infrarroja y mezclas gaseosas de diferentes concentraciones de radical HO<sub>2</sub>· y H<sub>2</sub>O, Aloisio et al. (2000) obtuvieron la primera evidencia experimental del complejo HO<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O) en fase gaseosa, y confirmaron los resultados obtenidos por Kirchner y Sander (1984). Además, determinaron las constantes de equilibrio para la formación del complejo (K<sub>c</sub>), hallando que a 298 K la constante es  $\leq 4 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1}$  mientras que a menores temperaturas el valor asciende a  $4 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1}$  a 250 K y  $1,7 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1}$  a 230 K.

Desde entonces, los estudios computacionales avanzaron rápidamente enfocándose en la capacidad del agua para actuar como especie dadora y aceptora de puente hidrógeno en complejos con especies de interés atmosférico. Por ejemplo, se ha explorado la formación del complejo O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (Anglada et al., 2013), la interacción entre el ácido sulfuroso, ácido fórmico y agua (Tusar et al., 2016) y la contribución del agua en la reacción entre el ácido sulfuroso y el NO<sub>2</sub> (Lesar et al., 2016). Además, se ha profundizado en la capacidad del agua para formar clústeres (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n ≤ 8 moléculas) que pueden albergar en su interior especies atmosféricas reactivas y así comprender cómo dichas especies se incorporan en nubes o forman los aerosoles (Belair et al., 2005).

Dentro de los pocos trabajos experimentales reportados sobre reacciones con el agua en fase gaseosa, se encuentra la reacción entre el radical HO· y el CH<sub>3</sub>C(O)H en presencia de vapor de agua estudiada por Vohringer-Martinez et al. (2007). En sus resultados, los autores indican que la constante de velocidad aumenta al incrementar la concentración de agua y disminuir la temperatura del sistema. Por otra parte, los autores demostraron que el complejo formado entre HO·, CH<sub>3</sub>C(O)H y el agua, CH<sub>3</sub>C(O)H·OH·H<sub>2</sub>O, se encuentra energéticamente favorecido y el agua coopera en el proceso de abstracción de hidrógeno.

## Interacción entre los peroxinitratos y radicales peróxido con el agua

Los estudios sobre la interacción entre los peroxinitratos y el agua en fase gaseosa son escasos. Li y Francisco (2005) proponen en su trabajo teórico un mecanismo de reacción en el cual el PAN forma complejos estables con el agua (ecuaciones 17 y 18) y que éstos pueden originar ácido acético como producto (ecuación 19):



Pate et al. (1976) reportaron que la velocidad de degradación del PAN en fase gaseosa aumenta en presencia de agua, pero no indicaron los productos formados. Por otro lado, la mayoría de los estudios experimentales previos tienen lugar en fase acuosa. Holdren et al. (1986) estudiaron la solubilidad del PAN en solución ácida y en agua de lluvia, y determinaron que el peroxinitrato permanecía 99 minutos y que el producto principal era el anión nitrato, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Villalta et al. (1996) estudiaron la

estabilidad del peroxinitrato en la niebla e indicaron que el agua promueve procesos heterogéneos que incrementan su velocidad de descomposición, pero no observaron la formación de ácido acético en sus experimentos.

En relación a los peroxinitratos fluorados, hasta el presente no se reportaron estudios sobre su interacción con el agua, sólo se registran estudios de las reacciones del  $\text{CF}_3\text{OH}$  y el radical  $\text{CF}_3\text{O}\cdot$  con el agua en fase gaseosa. Wallington et al. (1993) y Turnispeed et al. (1995), reportaron la formación de trifluorometanol ( $\text{CF}_3\text{OH}$ ) a partir de la reacción entre  $\text{CF}_3\text{O}\cdot$  y el agua. Además, se ha postulado que el agua forma un complejo estable con el trifluorometanol catalizando su descomposición a  $\text{CF}_2\text{O}$  y HF (Long et al., 2011).

Una exploración teórica realizada por Clark et al. (2008) sobre la interacción entre radicales hidrogenados y fluorados con el agua, destaca que la energía de estabilización para el complejo de Van der Waals  $\text{X}\cdot(\text{H}_2\text{O})$  (donde X es un radical con un grupo carbonilo), es mayor que para un radical alquílico. El aumento de temperatura disminuye el tiempo de vida de estos complejos, por lo tanto, existe mayor probabilidad de hallar estos complejos a mayor altura en la atmósfera.

## Contribución al conocimiento de los procesos atmosféricos

Hasta el presente la mayoría de los estudios de contaminantes y procesos atmosféricos han sido desarrollados en atmósferas en ausencia de agua. Actualmente, el avance de la tecnología y principalmente los métodos de cálculos cuánticos, han permitido explorar los sistemas con agua reportando información valiosa sobre su participación en la atmósfera. Si bien se han realizado experimentos de laboratorio con sistemas en fase gaseosa en presencia de agua, éstos siguen siendo minoritarios comparados con las exploraciones teóricas. Esto demuestra la importancia de realizar estudios experimentales sobre la interacción entre el agua y diferentes contaminantes que permitan validar, demostrar y apoyar los cálculos teóricos propuestos.

Particularmente, los peroxinitratos y nitratos orgánicos han sido escasamente estudiados en presencia de agua, a pesar de que son especies de interés atmosférico. Es importante destacar, que, si bien se conoce que los óxidos de nitrógeno modifican el pH de la lluvia, no se conoce el mecanismo por el cual se produce la formación de los respectivos ácidos en fase gaseosa.

Finalmente, comprender la participación del agua en los procesos atmosféricos establece un puente para entender la formación de los aerosoles atmosféricos y las reacciones que ocurren tanto en fase gaseosa como en las nubes y en el agua de lluvia.

## Bibliografía

- Achakulwisut, P.; Brauer, M.; Hystad, P.; Anenberg, S. C. (2019) Global, national, and urban burdens of paediatric asthma incidence attributable to ambient NO<sub>x</sub> pollution: estimates from global datasets. *Lancet Planet Health*, 3, e166–e178.
- Aloisio, S.; Francisco, J. S. (1998) Existence of a hydroperoxy and water (HO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) radical complex. *Journal of Physical Chemistry A*, 102 (11), 1899–1902.
- Aloisio, S.; Francisco, J. S. (2000) Radical – water complexes in earth’s atmosphere. *Accounts of Chemical Research*, 33, 825–830.
- Aloisio, S.; Francisco, J. S.; Friedl, R. R. (2000) Experimental evidence for the existence of the HO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O complex. *Journal of Physical Chemistry A*, 104 (28), 6597–6601.
- Anglada, J. M.; Hoffman, J. G.; Slipchenko, L. V.; Costa, M. M.; Ruiz-López, M. F.; Francisco, J. S. (2013) Atmospheric significance of water clusters and ozone - water complexes. *Journal of Physical Chemistry A*, 117, 10381–10396.
- Belair, S. D.; Francisco, J. S.; Singer, S. J. (2005) Hydrogen bonding in cubic (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> and OH·(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> cluster. *Physical Review A*, 71, 013204(1)–013204(10).
- Bridier, I.; Caralp, F.; Loirat, H.; Lesclaux, R.; Veyret, B.; Becker, K. H.; Reimer, A.; Zabel, F. (1991) Kinetic and theoretical studies of the reactions CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> + M ⇌ CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> + M between 248 and 39 K between 30 and 760 Torr. *Journal of Physical Chemistry*, 95, 359–3600.
- Caralp, F.; Lesclaux, R.; Rayez, M-T.; Rayez, J-C.; Forst, W. (1988) Kinetics of the combination reactions of chlorofluoromethylperoxy radicals with NO<sub>2</sub> in the temperature range 233 – 373 K. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, 84(5), 569–585.
- Castellanos, P.; Boersma, K. F.; Van der Werf, G. R. (2014) Satellite observations indicate substantial spatiotemporal variability in biomass burning NO<sub>x</sub> emission factors for South America. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 3929–3943.
- Chiappero, M. S.; Burgos Paci, M. A.; Arguello, G. A.; Wallington, T. J. (2004) Novel synthesis of trifluoromethylnitrate CF<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub>. *Inorganic Chemistry*, 43 (8), 2714–2716.
- Clark, J.; English, A. M.; Hansen, J.; Francisco, J. S. (2008) Computational study on the existence of organic peroxy radical – water complexes (RO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O). *Journal of Physical Chemistry A*, 112, 1587–1595.
- Destriau, M.; Troe, J. (1990) Thermal dissociation and recombination of alkyl and haloalkyl peroxy nitrates: An SACM modelling study. *International Journal of Chemical Kinetics*, 22, 915–934.
- Fischer, E. V.; Jacob, D. J.; Yantosca, R. M.; Sulprizio, M. P.; Millet, D. B.; Mao, J.; Paulot, F.; Singh, H. B.; Roiger, A.; Ries, L.; Talbot, R. W.; Dzepina, K.; Pandey Deolal, S. (2014) Atmospheric peroxyacetyl nitrate (PAN): a global budget and source. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 2679–2698.
- Flocke, F.; Volz-Thomas, A.; Kley, D. (1991) Measurements of alkyl nitrates in rural and polluted air masses. *Atmospheric Environment*, 25A(9), 1951–1960.
- Fueglistaler, S.; Dessler, A. E.; Dunkerton, T. J.; Folkins, I.; Fu, Q.; Mote, P. W. (2009) Tropical tropopause layer. *Reviews of Geophysics*, 47, RG1004.
- Hendry, D. G.; Kenley, R. A. (1977) Generation of peroxy radicals from peroxy nitrates (RO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>). decomposition of peroxyacyl nitrates. *Journal of the American Chemical Society*, 99 (9), 3198–3199.
- Holdren, M. W.; Spicer, C. W.; Hales, J. M. (1984) Peroxyacetyl nitrate solubility and decomposition rate in acidic water. *Atmospheric Environment*, 18 (6), 1171–1173.

- Horost, F. A.; DesMarteu D. D. (1974) Some reactions of  $\text{CF}_3\text{OO}$  derivatives with nitrogen compounds. Synthesis and vibrational spectrum of trifluoromethyl peroxyxynitrate. *Inorganic Chemistry*, 13 (3), 715–719.
- Kabir, M.; Jagiella, S.; Zabel, F. (2014) Thermal stability of n-acyl peroxyxynitrates. *International Journal of Chemical Kinetics*, 46(8), 462–469.
- Kindel, B. C.; Pilewski, P.; Schimidt, K. S.; Thornberry, T.; Rollins, A.; Buis, T. (2015) Upper-troposphere and lower-stratosphere water vapor retrievals from the 1400 and 1900 nm water vapor bands. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8, 1147–1156.
- Kirchner, C. C.; Sander, S. P. (1984) Kinetics and mechanism of  $\text{HO}_2$  and  $\text{DO}_2$  disproportionations. *Journal of Physical Chemistry*, 88 (10), 2082–2091.
- Kirchner, F.; Zabel, F.; Becker, K. H. (1990) Determination of the rate constant ratio for the reactions of the acetylperoxy radical with  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$ . *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 94, 1379–1382.
- Koppmann, R. (2007) Volatile organic compounds in the atmosphere. *Editorial Blackwell Publishing Ltd. John Wiley & Sons Ltd.*
- Lafranchi, B. W.; Wolfe, G. M.; Thornton, J. A.; Browne, E. C.; Min, K. E.; Wooldridge, P. J.; McKay, M.; Goldstein, A. H.; Gilman, J. B.; Welsh-Bon, D.; Kuster, W. C.; Degouw, J. A.; Mao, J.; Chen, Z.; Ren, X.; Brune, W. H.; Cohen, R. C. (2009). Closing the peroxy acetyl (PA) radical budget: Observations of acyl peroxy nitrates (PAN, PPN and MPAN) during BEARPEX 2009. In *American Chemical Society - 237th National Meeting and Exposition, ACS 2009, Abstracts of Scientific Papers* (ACS National Meeting Book of Abstracts).
- Lesar, A.; Tusar, S. (2016) Water mediated hydrogen abstraction mechanism in the radical reaction between  $\text{HOSO}$  and  $\text{NO}_2$ . *Chemical Physical Letters*, 651, 209–215.
- Li, Y.; Francisco, J. S. (2005) An ab initio molecular orbital study of the mechanism for the gas-phase water mediated decomposition and the formation of hydrates of peroxyacetyl nitrate (PAN). *Journal of American Chemistry Society*, 127, 12144–12146.
- Long, B.; Tan, X.; Long, Z.; Ren, D.; Zhang, W. (2011) Theoretical study on decomposition of  $\text{CF}_3\text{OH}$  catalyzed by water dimer and ammonia. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 24 (1), 16–21.
- Mayer-Figge, A.; Zabel, F.; Becker, K. H. (1996) Thermal Decomposition of  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ . *Journal of Physical Chemistry*, 100, 6587–6593.
- Menz, F. C.; Seip, H. M., (2004) Acid rain in Europe and the United States: an update. *Environmental Science and Policy*, 7, 253–265.
- NASA, [https://earthobservatory.nasa.gov/global-maps/MYDAL2\\_M\\_SKY\\_WV](https://earthobservatory.nasa.gov/global-maps/MYDAL2_M_SKY_WV)
- NASA, <https://gs614-avdc1-pz.gsfc.nasa.gov>
- NASA, [https://acd-ext.gsfc.nasa.gov/Data\\_services/cloud\\_slice](https://acd-ext.gsfc.nasa.gov/Data_services/cloud_slice)
- NASA Earth Observations, NEO, [https://neo.sci.gsfc.nasa.gov/view.php?datasetId=MYDAL2\\_M\\_SKY\\_WV](https://neo.sci.gsfc.nasa.gov/view.php?datasetId=MYDAL2_M_SKY_WV)
- Nelander, B. (1997) The peroxy radical as hydrogen bond donor and hydrogen bond acceptor. A matrix isolation study. *Journal of Physical Chemistry A*, 101 (48), 9092–9096.
- Nishida, S.; Takahashi, K.; Matsumi, Y.; Chiappero, M. S.; Arguello G. A.; Wallington, T. J.; Hurley, M. D.; Ball, J. C. (2004)  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$  yield in the gas phase reaction of  $\text{CF}_3\text{O}_2$  radicals with  $\text{NO}$ . *Chemical Physics Letters*, 388, 242–247.

- Pate, C. T.; Atkinson, R.; Jr Pitts, J. N. (1976) Rate constants for the gas phase reaction of peroxyacetyl nitrate with selected atmospheric constituents. *Journal of Environmental Science and Health, Part A.*, 11 (1), 19–31.
- Roberts, J. M. (1989) The atmospheric chemistry of organic nitrates. Review article. *Atmospheric Environment*, 24A (2), 243–187.
- Smith, L. E. (1965) Peroxyacetyl nitrate inhalation. *Archives of Environmental Health: An International Journal*, 10(2), 161–164.
- Stephens, E. R.; Hanst, P. L.; Doerr, R. C.; Scott, W. E. (1956) Reactions of nitrogen dioxide and organic compounds in air. *Industrial and Engineering Chemistry*, 48, 1498.
- Tarasick, D. W.; Davies, J.; Smit, H. G. J.; Oltmans, J. (2015) A re-evaluated canadian ozone sonde record: measurements of the vertical distribution of ozone over Canada from 1966 to 2013. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8, 5215–5264.
- Taylor, O. C. (1969) Importance of peroxyacetyl nitrate (PAN) as a phytotoxic air pollutant. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 19(5), 347–351.
- Thorjörn, L. (2006) Acid rain in China. *Environmental Science and Technology*.  
<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es0626133>
- Turnispeed, A. A.; Barone, S. B.; Jensen, N. R.; Hanson, D. R.; Howard, C. J.; Raivshankara, A. R. Kinetics of the reactions of  $\text{CF}_3\text{O}$  radicals with CO and  $\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Physical Chemistry*, 99, 6000–6009.
- Tusar, S.; Lesar, A. (2016) Hydrogen bonding in the hydroxysulfinyl radical – formic acid – water system: A theoretical study. *Journal of Computational Chemistry*, 37, 161–1625.
- Villalta, P. W.; Lovejoy, E. R.; Hanson, D. R. (1996) Reaction probability of peroxyacetyl radical on aqueous surfaces. *Geophysical Research Letters*, 23(14), 1765–1768.
- Vohringer-Martinez, E.; Hasmann, B.; Hernandez, H.; Francisco, J. S.; Troe, J.; Abel, B. (2007) Water catalysis of a radical-molecule gas-phase reaction. *Science*, 315, 491–501.
- Wallington, T. J.; Hurley, M. D.; Schneider, W. F.; Sehested, J.; Nielsen, O. J. (1993) Atmospheric chemistry of  $\text{CF}_3\text{O}$  radicals: Reaction with  $\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Physical Chemistry*, 97, 7606–7611.
- Wallington, T. J.; Sehested, J.; Nielsen, O. J. (1994) Atmospheric chemistry of  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$  radicals. Kinetics of their reaction with  $\text{NO}_2$  and kinetics of the thermal decomposition of the product  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ . *Chemical Physics Letters*, 226, 563–569.
- Willner, H.; Sander, S.; Oberhammer, H.; Arguello, G. A. (2001) Trifluoromethylnitrat,  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$ . *Journal of Inorganic and General Chemistry*, 627, 655–661.
- Zabel, F.; Kirchner, F.; Becker, K.H. (1994) Thermal decomposition of  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ ,  $\text{CCl}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ . *International Journal of Chemical Kinetics*, 26, 827–845.
- Zheng, W.; Flocke, F. M.; Tyndall, G. S.; Swanson, A.; Orlando, J. J.; Roberts, J. M.; Huey, L. G.; Tanner, D. J. (2011) Characterization of a thermal decomposition chemical ionization mass spectrometer for the measurement of peroxy acyl nitrates (PANs) in the atmosphere. *Atmospheric Chemistry Physics*, 11, 6529–6547.

## Capítulo 2:

### Reactivos y metodología empleada durante la investigación.

### Síntesis y purificación de los peroxinitratos.



**E**n este capítulo se presentan los materiales y la metodología empleada para la manipulación de los sistemas gaseosos y se describe en detalle el procedimiento de síntesis y purificación de los peroxinitratos abordados en este estudio.

Por otra parte, se indica cómo se realizó el estudio de la estabilidad de los peroxinitratos en presencia de agua: detalles experimentales, modelado cinético de los resultados y metodología de cálculo empleada para ampliar la exploración de los sistemas de interés.

## Manipulación de los sistemas gaseosos

### Línea de alto vacío

La manipulación de los compuestos gaseosos se realizó en un sistema de alto vacío o “línea de trabajo” que se encuentra equipado con diferentes llaves que permiten, tanto el ingreso de los compuestos a la línea o su salida a las celdas de trabajo y balones, como así también su manipulación dentro del sistema. La figura 1 presenta un esquema general del sistema de alto vacío utilizado.

La presión de trabajo se controló empleando medidores de presión conectados al sistema de alto de vacío. La línea cuenta con dos medidores de presión, uno de ellos permite monitorear el rango de 0 a 1000 mbar, manómetro SETRA, mientras que el otro ofrece mayor precisión en un rango de 0 a 100 mbar, manómetro PFEIFFER.

El sistema se completa con una bomba de vacío que permite la evacuación de la línea y un colector de gases, ubicado entre la bomba y la entrada a la línea de trabajo, para la recolección final de los gases y su posterior eliminación, y para evitar el ingreso de vapores desde la bomba de vacío a la línea de trabajo que pudieran contaminar las muestras con las que se trabaja.

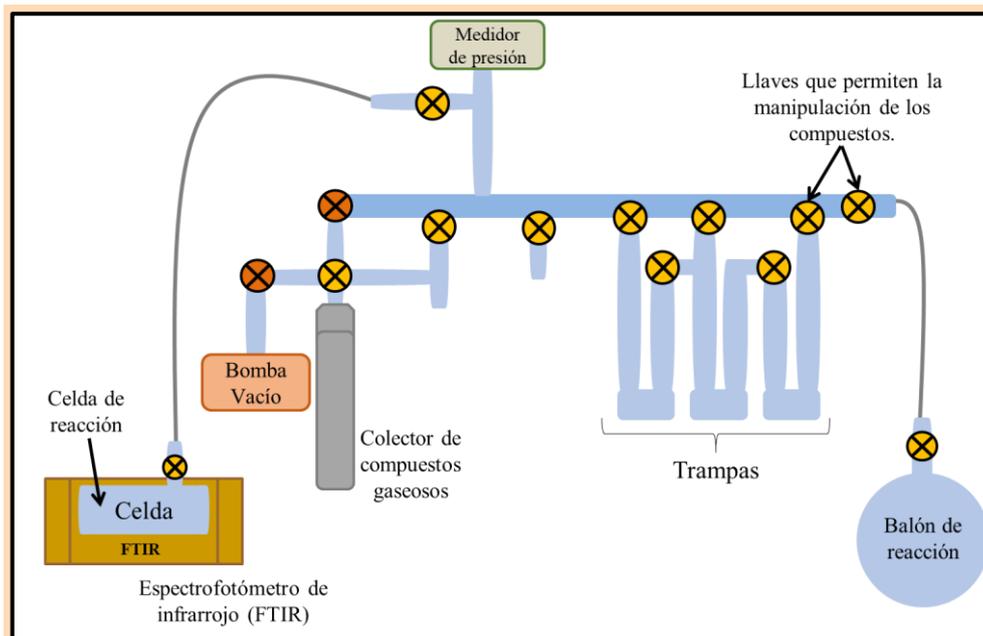


Figura 1: Esquema general de la línea de alto vacío en la cual se han señalado sus componentes principales que permiten la manipulación de los compuestos gaseosos.

Además, se dispone de balones de vidrio de 1 a 12 L, como se ilustra en la figura 2a. Para el almacenamiento temporario y transporte de muestras gaseosas se utilizaron “dedos”, recipientes cilíndricos con llaves tal como se muestran en la figura 2b. El almacenamiento prolongado de compuestos gaseosos se realizó en ampollas de vidrio, las cuales son selladas mientras están conectadas a la línea (una vez colocado el compuesto en su interior) y guardadas en un termo a  $-196^{\circ}\text{C}$  (figura 2c).

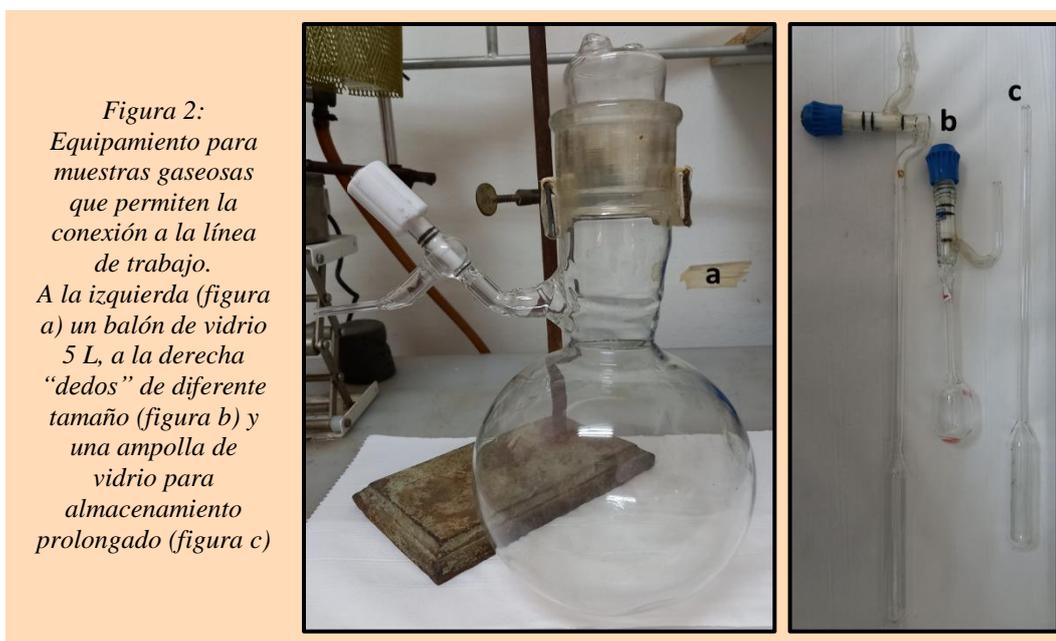


Figura 2:  
Equipamiento para  
muestras gaseosas  
que permiten la  
conexión a la línea  
de trabajo.  
A la izquierda (figura  
a) un balón de vidrio  
5 L, a la derecha  
“dedos” de diferente  
tamaño (figura b) y  
una ampolla de  
vidrio para  
almacenamiento  
prolongado (figura c)

## **Seguimiento del sistema gaseoso: Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier**

El monitoreo, identificación y cuantificación de los compuestos gaseosos se realizó mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Las celdas de trabajo poseen ventanas de Silicio o NaCl ya que son transparentes a la radiación infrarroja. Su volumen y forma están diseñados especialmente para ubicarse en el interior del espectrofotómetro y así realizar un monitoreo constante del experimento. Para los experimentos desarrollados en un balón, el monitoreo de la mezcla gaseosa se realizó tomando a distintos tiempos pequeñas alícuotas que se cargan en la celda mediante una conexión directa desde el balón o a través de la línea de trabajo.

El equipo de espectroscopía FTIR disponible en el laboratorio es un espectrofotómetro Bruker IF66V. Se encuentra equipado con un detector DTGS (sulfato de triglicina deuterada) y un MCT (Mercurio - Cadmio -Telurio). Este equipo opera en el rango de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Para aumentar la relación señal/ruido de los espectros, se realizaron varios barridos de la muestra o scans (por ejemplo 8 o 12). La elección del detector y el número de barridos se controlan mediante el software del equipo (OPUS). El software permite controlar las variables del equipo y operar con los espectros infrarrojos. Con él es posible comparar espectros, realizar operaciones matemáticas con los espectros tales como sumas o restas, corregir la línea de base de un espectro, cuantificar el área de una determinada señal y mejorar la relación señal/ruido, entre otras funciones comunes a los software de este tipo de equipos.

## **Identificación y cuantificación de los productos empleando FTIR**

La espectroscopia infrarroja estudia la interacción de la radiación infrarroja con la materia. Los espectros infrarrojos muestran señales ubicadas a determinados números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) (energía) que corresponden a la absorción de la radiación infrarroja por parte de la vibración de los diferentes enlaces que forman la estructura del compuesto, por lo tanto, la posición de estas bandas permite determinar la identidad de diferentes compuestos. A partir de esto, la identificación de las especies presentes en las mezclas gaseosas se realizó comparando el número de onda e intensidad de las bandas infrarrojas del espectro con las señales presentes en espectros de referencia, espectros reportados en bibliografía u obtenidos mediante alguna metodología de cálculo computacional. La mayoría de los espectros de referencia empleados forman parte de la base de datos espectrales del grupo de investigación, mientras que otros fueron obtenidos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) (Shen et al., 2021).

La intensidad o absorbancia de las bandas infrarrojas, a un determinado número de onda, para un compuesto en fase gaseosa depende de su presión parcial (P) expresada en mbar, de la temperatura absoluta (T), de su sección eficaz de absorción infrarroja ( $\sigma$ ) y del paso óptico de la celda (po) de acuerdo a la siguiente relación:

$$Abs_{\lambda} = \frac{P(\text{mbar}) \cdot \sigma(\text{cm}^2 \text{molécula}^{-1}) \cdot po(\text{cm})}{T(\text{K}) \cdot 31,79 \cdot 10^{-20} (\text{mbar cm}^3 \text{K}^{-1} \text{molécula}^{-1})}$$

La sección eficaz de absorción es un parámetro que indica la probabilidad de absorción y se la puede interpretar como el área efectiva de la molécula que interaccionará con la radiación. Por lo tanto, a mayor sección eficaz se obtiene mayor absorción de la radiación y mayor intensidad de la señal. El entorno químico en el cual se encuentra el compuesto puede perturbar la interacción entre la molécula y la radiación ocasionando cambios en este parámetro. En el caso de los compuestos gaseosos, la presión total de trabajo puede modificar el valor de la sección eficaz de absorción, lo que se observa experimentalmente como cambios en la intensidad o en el ensanchamiento en una banda infrarroja al alcanzar diferentes presiones (Barangel, 1958). A raíz de esto, en bibliografía los valores de  $\sigma$  se encuentran informados para determinadas presiones de trabajo.

Para aquellos compuestos gaseosos que presentaban bandas infrarrojas que no se superponían con señales de otros reactivos o productos presentes en la mezcla, y cuyos coeficientes de absorción eficaz se encontraban reportados en bibliografía, la cuantificación se realizó determinando la presión a partir de reordenar la relación matemática previamente mencionada:

$$P(\text{mbar}) = \frac{Abs \cdot T(\text{K}) \cdot 31,79 \cdot 10^{-20} (\text{mbar cm}^3 \text{K}^{-1} \text{molécula}^{-1})}{\sigma(\text{cm}^2 \text{molécula}^{-1}) \cdot po(\text{cm})}$$

Los compuestos cuyas secciones eficaces de absorción no se encontraban informadas o los espectros presentaban superposición de numerosas bandas infrarrojas, se cuantificaron a través de un factor de substracción. Este factor relaciona el espectro de interés ( $Abs_t$ ) con un espectro de referencia ( $Abs_{ref}$ ) a través de la siguiente relación:

$$f_s = \frac{Abs_t}{Abs_{ref}} \rightarrow f_s \cdot Abs_{ref} = Abs_t$$

El valor de absorbancia es proporcional a la concentración de compuesto en la mezcla, por lo tanto, a partir de la concentración del espectro de referencia fue posible determinar la concentración de la especie de interés en el espectro a tiempo “t”.

Para el procesamiento de los datos experimentales se construyeron tablas y gráficos con la variación de concentración de las especies (absorbancia, presión o factor de substracción) en función del tiempo.

## Síntesis de los peroxinitratos

Los peroxinitratos sintetizados en este trabajo fueron: el peroxiacetilnitrato (PAN,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ ), el trifluorometil peroxinitrato ( $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ ) y el trifluoroacetil peroxinitrato (FPAN,  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ ). Todas las síntesis se desarrollaron en un balón de 12 L conectado a una

celda de infrarrojo situada en el paso óptico del FTIR. La celda permitió obtener espectros infrarrojos de alícuotas de la mezcla producto a distintos tiempos de síntesis.

El PAN se sintetizó a partir de un mecanismo de reacción radicalario que permite obtener el fragmento  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$  a partir de acetaldehído, cloro, oxígeno y dióxido de nitrógeno. En cambio, para la síntesis de los peroxinitratos fluorados se empleó como precursor el anhídrido trifluoroacético ( $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ , APFA). Tanto el acetaldehído como el APFA son reactivos comerciales, mientras que el  $\text{Cl}_2$  (fuente de átomos de cloro) y el  $\text{NO}_2$  (necesario para formar los peroxinitratos) se sintetizaron en nuestro laboratorio.

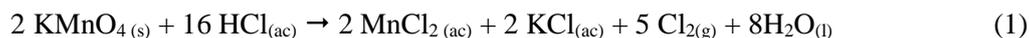
Los mecanismos de síntesis propuestos requieren iluminar el balón reactor con radiación: en el caso del PAN para romper la molécula  $\text{Cl}_2$  se requieren lámparas negras que emiten a longitudes de onda mayores a 355 nm, mientras que para romper el anhídrido fluorado se requiere una longitud de onda menor. Para el APFA se empleó radiación de 254 nm obtenida mediante una lámpara de mercurio de baja presión. Como consecuencia de la radiación empleada en cada uno de los mecanismos, se debió utilizar un balón específico para cada una de las síntesis, tal como se detallará más adelante. En todos los casos, se determinó el tiempo de exposición óptimo de la mezcla gaseosa a la radiación, requerido para lograr la máxima formación de peroxinitrato.

Por otro lado, para favorecer la estabilidad de los peroxinitratos, el balón de síntesis debió enfriarse a temperaturas comprendidas entre  $0^\circ\text{C}$  y  $-30^\circ\text{C}$ . Para termostatar el balón a  $0^\circ\text{C}$  se utilizó un baño de agua con hielo, y para temperaturas inferiores a  $0^\circ\text{C}$  se utilizó un baño de etanol<sup>1</sup>. Éstos se ubicaron en un depósito plástico aislante en el cual se sumergió el balón reactor.

A continuación, se describe la síntesis de cloro gaseoso, dióxido de nitrógeno y de los peroxinitratos detallando las variables optimizadas para alcanzar el máximo rendimiento.

## Síntesis de $\text{Cl}_2$

La síntesis de cloro gaseoso se realizó mediante la reacción entre permanganato de potasio y ácido clorhídrico de acuerdo a la ecuación 1:




---

### <sup>1</sup> Baños de etanol

Los baños de etanol se preparan a partir de la mezcla de alcohol etílico medicinal (96% v/v) y nitrógeno líquido. El  $\text{N}_{2(\text{l})}$  se agrega lentamente mientras se agita cuidadosamente la mezcla resultante. La temperatura del baño se monitorea permanentemente hasta alcanzar el valor deseado. Con esta metodología es posible obtener temperaturas tan bajas como  $-130^\circ\text{C}$  si se utiliza alcohol puro.

En un balón pequeño se colocó el permanganato de potasio (2 espátulas completas) y se conectó a una trampa del sistema de vacío sumergida en nitrógeno líquido ( $-196^{\circ}\text{C}$ ). El balón posee un septum por donde se introdujo ácido clorhídrico en su interior utilizando una jeringa. La reacción genera el gas cloro que es condensado en la trampa. Luego, el contenido de la trampa se trasvasó a un balón, para su posterior uso en las síntesis de peroxinitratos.

## Síntesis del $\text{NO}_2$

El dióxido de nitrógeno se obtuvo a partir de la descomposición térmica del nitrato de plomo,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Se colocaron aproximadamente 3 g de nitrato de plomo en un tubo de ensayo, el cual posteriormente se conectó al sistema de vacío. En la figura 3 se muestra el tubo de ensayo conteniendo nitrato de plomo conectado mediante un tubo de cobre al sistema de alto vacío. Posteriormente, se realizó vacío en el tubo y se procedió a calentarlo empleando un soplete hasta observar la aparición de un gas de color marrón que corresponde a la formación de dióxido de nitrógeno (responsable del color) y monóxido de nitrógeno. La mezcla gaseosa generada se condensó en trampas colocadas en nitrógeno líquido ( $-196^{\circ}\text{C}$ ). Finalizada la síntesis, los óxidos se almacenaron en un balón con  $\text{O}_2$  a presión atmosférica, para favorecer que todo el NO generado se convierta a  $\text{NO}_2$ . El balón de almacenamiento se encuentra recubierto con papel aluminio para evitar la fotólisis del  $\text{NO}_2$ , ya que absorbe en la región del espectro visible.

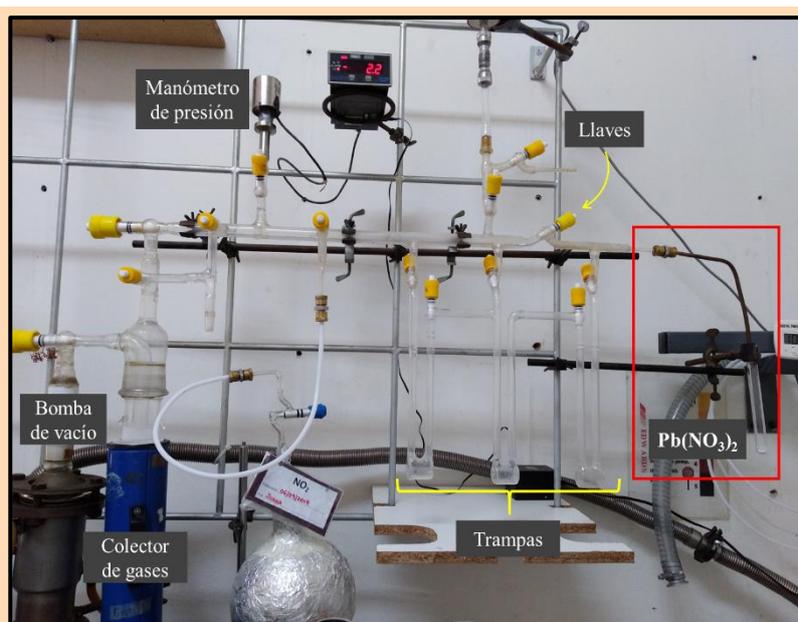


Figura 3: Sistema de alto vacío preparado para la síntesis de dióxido de nitrógeno. En la imagen se detallan los componentes de la línea de trabajo.

Para utilizar el  $\text{NO}_2$  en la síntesis de los peroxinitratos y experimentos, la mezcla del balón conteniendo  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_2$  se hizo fluir por una “trampa fría” termostatazada a una temperatura aproximada de  $-80^{\circ}\text{C}$ , para retener únicamente el  $\text{NO}_2$  y descartar tanto el  $\text{O}_2$  como trazas de NO que pudiesen haber quedado sin reaccionar.

## Síntesis del $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$

La síntesis del PAN se realizó utilizando la metodología descrita por Bruckmann et al. 1983, Kirchner et al. 1990 y Bridier et al. 1991, empleando acetaldehído,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$ , como precursor de radicales peroxiacetilo  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\cdot$ , átomos de cloro para la abstracción del hidrógeno del aldehído, oxígeno para dar lugar a la formación de los radicales peróxido y dióxido de nitrógeno para dar origen al peroxinitrato. En la figura 4 se presentan las reacciones que llevan a la formación del peroxinitrato.

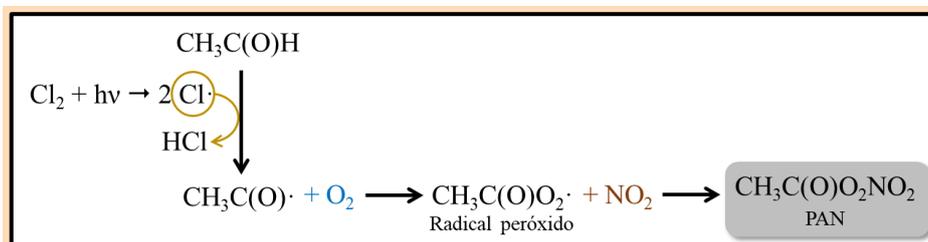


Figura 4: Esquema de reacciones químicas empleadas en la síntesis de PAN.

La síntesis se inició cargando en un balón de vidrio de 12 L: 3,0 mbar de acetaldehído, 2,0 mbar de  $\text{NO}_2$ , 2,0 mbar de  $\text{Cl}_2$ , completando hasta presión atmosférica (1013,0 mbar) con  $\text{O}_2$ . La mezcla gaseosa se irradió con lámparas negras ( $\lambda > 355 \text{ nm}$ ) para producir la ruptura homolítica de la molécula de cloro y la consiguiente formación de átomos de cloro que inician el mecanismo de formación del PAN.

El balón se refrigeró a  $0^\circ\text{C}$ , para evitar la descomposición térmica del PAN formado. Para mantener la temperatura constante se empleó un baño de agua con hielo. El balón de reacción se colocó dentro de un recipiente de plástico que contiene el baño frío rodeado de telgopor para mantener la temperatura del sistema (figura 5).



Figura 5: A la izquierda, balón de 12 L empleado en la síntesis en el interior del recipiente aislante, en la parte superior el "techo de madera" con las lámparas negras empleadas. A la derecha, sistema en funcionamiento. Se puede observar la conexión del balón al sistema de vacío mediante una manguera de teflón como se indicó en el esquema de la figura 1.

Debido a los requerimientos de la síntesis: baja temperatura (alcanzada con un baño de hielo) y radiación (que implica la necesidad de un juego de lámparas conectadas al sistema eléctrico) se

diseñó un soporte de madera a modo de “techo” para evitar la proximidad del sistema eléctrico y el baño frío (figura 5).

En este soporte se colocaron 6 lámparas negras y el cableado eléctrico. El sistema experimental construido permitió la mecanización de la síntesis, por lo que se pudo desarrollar hasta 3 síntesis consecutivas diarias preservando las normas de seguridad.

Realizada la carga de los reactivos en el balón termostatzado, se encendieron las lámparas negras, iniciando así la síntesis del PAN. La figura 6 muestra los espectros infrarrojos obtenidos en función del tiempo durante la síntesis del PAN. En la parte superior se muestra el espectro referencia del PAN y las trazas inferiores corresponden a los espectros obtenidos a distintos tiempos de fotólisis.

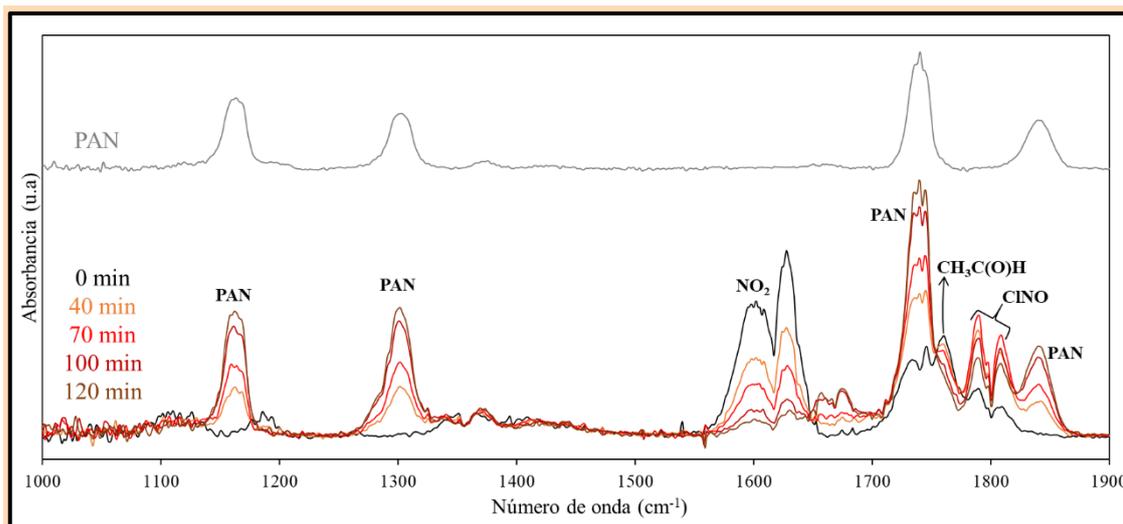


Figura 6: Espectros correspondientes a la síntesis de PAN. El espectro negro corresponde a la mezcla inicial de reactivos, mientras que las curvas de color corresponden a los diferentes tiempos de síntesis.

La traza de color negro corresponde al espectro infrarrojo de la mezcla gaseosa en el balón antes de encender las lámparas,  $t = 0$  min. En ella, se puede observar la señal correspondiente al dióxido de nitrógeno ( $1602\text{ cm}^{-1}$  y  $1628\text{ cm}^{-1}$ ) y al acetaldehído ( $1733\text{ cm}^{-1}$ ,  $1745\text{ cm}^{-1}$ ,  $1760\text{ cm}^{-1}$ ). También se puede observar una señal a  $1797\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al cloruro de nitrosilo, CINO, una impureza propia de mezclas que contienen cloro y óxidos de nitrógeno. Los espectros infrarrojos, color naranja, rojo, bordó y marrón, corresponden a diferentes tiempos de síntesis 40, 70, 100 y 120 minutos respectivamente. En los espectros se observa el crecimiento de las señales a  $1162\text{ cm}^{-1}$ ,  $1300\text{ cm}^{-1}$ ,  $1740\text{ cm}^{-1}$  y  $1841\text{ cm}^{-1}$  que corresponden al PAN, acompañadas de una disminución de las señales de  $\text{NO}_2$  y el aldehído. Además, se observa la aparición de un producto a  $1666\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al nitrato de metilo,  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$ , y un incremento de la señal de CINO.

La mezcla gaseosa se irradió hasta que el acetaldehído o el dióxido de nitrógeno se consumieran completamente. Para las cantidades empleadas se requirieron 120 minutos de radiación. La mezcla resultante de la síntesis contiene: PAN, nitrato de metilo, HCl,  $\text{CINO}_2$ , CINO,  $\text{CO}_2$  y reactivos remanentes.

Finalmente, la mezcla gaseosa se hizo fluir a través de una trampa del sistema de vacío para su posterior destilación. Esto permite eliminar el oxígeno presente en la mezcla. Para la obtención de una cantidad suficiente de peroxinitrato que permitiese su adecuada purificación, se realizaron varias síntesis antes de iniciar la destilación del peroxinitrato.

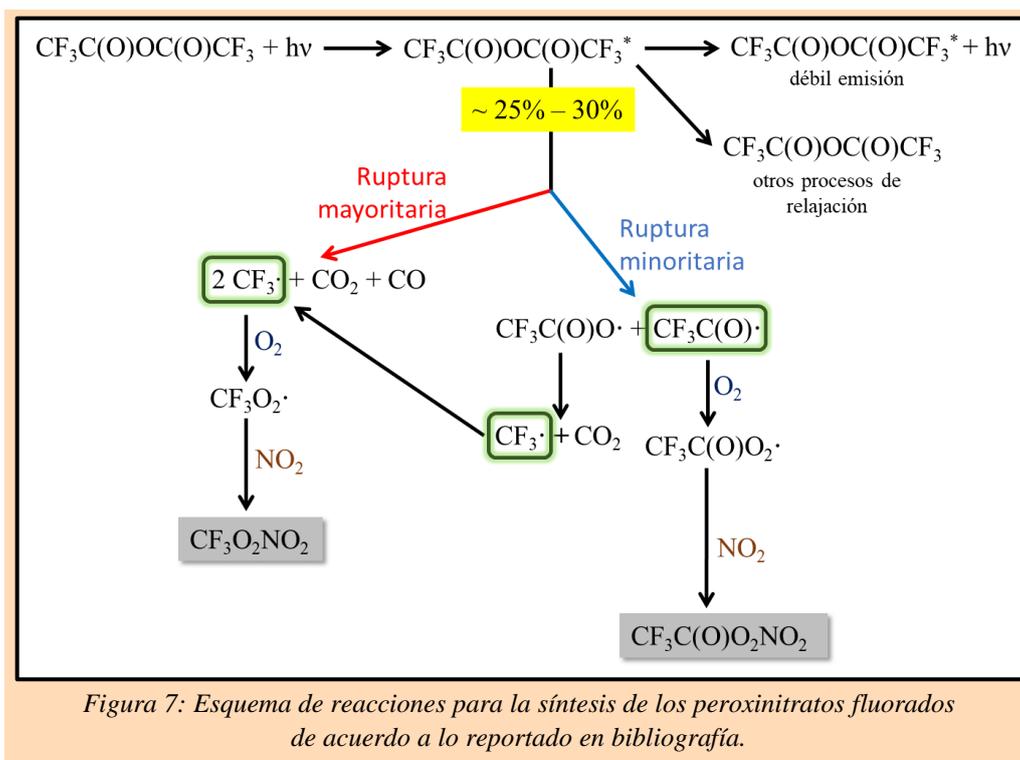
### Síntesis del $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ y $\text{CF}_3\text{C(O)O}_2\text{NO}_2$

Para la síntesis del  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  y  $\text{CF}_3\text{C(O)O}_2\text{NO}_2$  se requirió un reactivo orgánico que permita obtener los radicales  $\text{CF}_3\cdot$  y  $\text{CF}_3\text{C(O)}\cdot$  como punto de partida. Chamberlain et al. (1971, 1975) estudiaron la fotólisis del anhídrido trifluoro acético  $\text{CF}_3\text{C(O)OC(O)CF}_3$  en el rango de 254 nm - 265 nm, a diferentes presiones y temperaturas. Los resultados indicaron que, entre un 25% y 30% del compuesto excitado generado por la absorción de la luz UV, origina radicales  $\text{CF}_3\cdot$ , monóxido y dióxido de carbono (ecuaciones 2 a 6).



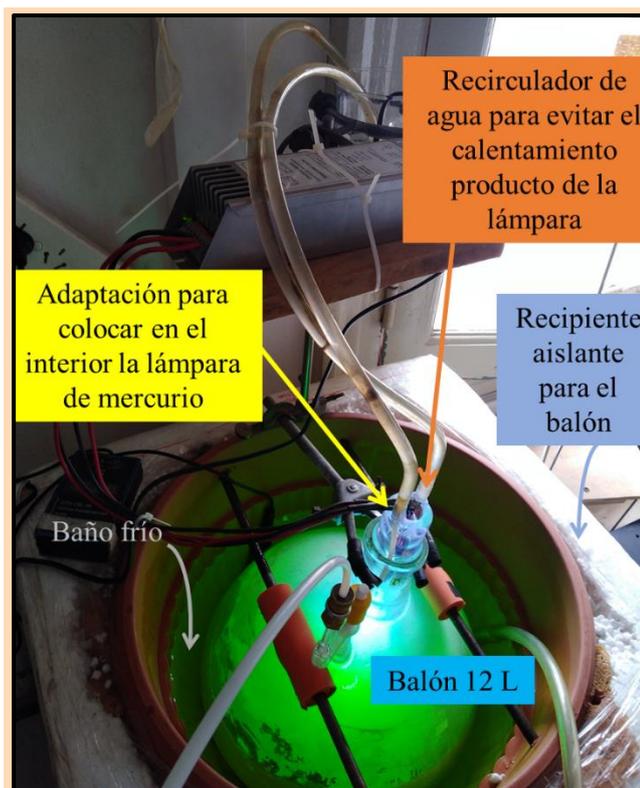
Los autores indican que la radiación incidente es suficientemente energética para que la ruptura presentada en la ecuación 3 predomine sobre la formación de los radicales fluorados (ecuación 4).

La figura 7 presenta un esquema del mecanismo de reacción de fotólisis del APFA en presencia de  $\text{O}_2$  y  $\text{NO}_2$ . Tal como se mencionó, iluminando el compuesto con radiación UV de 254 nm, aproximadamente entre 25% y 30% de las moléculas que absorben la radiación se rompen originando los radicales fluorados, mayoritariamente  $\text{CF}_3\cdot$ , mientras que el resto de las moléculas excitadas presentan una débil emisión o experimentan otros procesos de relajación.



En bibliografía se encuentra reportada la síntesis de  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  a partir del APFA (Malanca et al., 2005), sin embargo, debieron optimizarse las variables experimentales (tiempo de fotólisis, temperatura de baño frío y concentración de reactivos) para maximizar la estabilidad de los radicales en el sistema y la formación de los peroxinitratos de interés.

Para la síntesis se empleó un balón de 12 L y una mezcla gaseosa compuesta por 3,7 mbar APFA, 1,5 mbar de  $\text{NO}_2$  y oxígeno hasta completar presión atmosférica (1013 mbar). La mezcla gaseosa se irradió con 254 nm empleando una lámpara de mercurio de baja presión. El balón de vidrio utilizado posee una adaptación especial para colocar en su interior la lámpara UV, y que además permite la circulación permanente de agua para evitar el calentamiento y destrucción del soporte de la lámpara. La figura 8 presenta fotos del sistema experimental empleado durante el proceso de síntesis.



*Figura 8: Fotos correspondientes al sistema experimental para la síntesis del  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  y  $\text{CF}_3\text{C(O)O}_2\text{NO}_2$  una vez encendida la lámpara de mercurio.*

Al igual que en la síntesis del PAN, el balón se encuentra ubicado dentro de un recipiente aislado térmicamente, en el cual se coloca el baño frío necesario para mantener la baja temperatura y evitar la degradación térmica de los peroxinitratos formados.

Preparada la mezcla gaseosa en el balón, se encendió la lámpara y se determinó el tiempo máximo de exposición a la radiación ultravioleta. En la figura 9 se detallan los espectros infrarrojos correspondientes a diferentes tiempos de fotólisis. Los espectros se muestran entre  $1500\text{ cm}^{-1}$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$  ya que allí se ubican las bandas que permiten identificar claramente los reactivos y los peroxinitratos. En la parte superior de la figura se muestran las trazas de referencia correspondientes al APFA (color marrón) y los productos de interés FPAN (color violeta) y  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  (color azul) y en la parte inferior los espectros a 20, 60, 90 y 120 minutos de fotólisis.

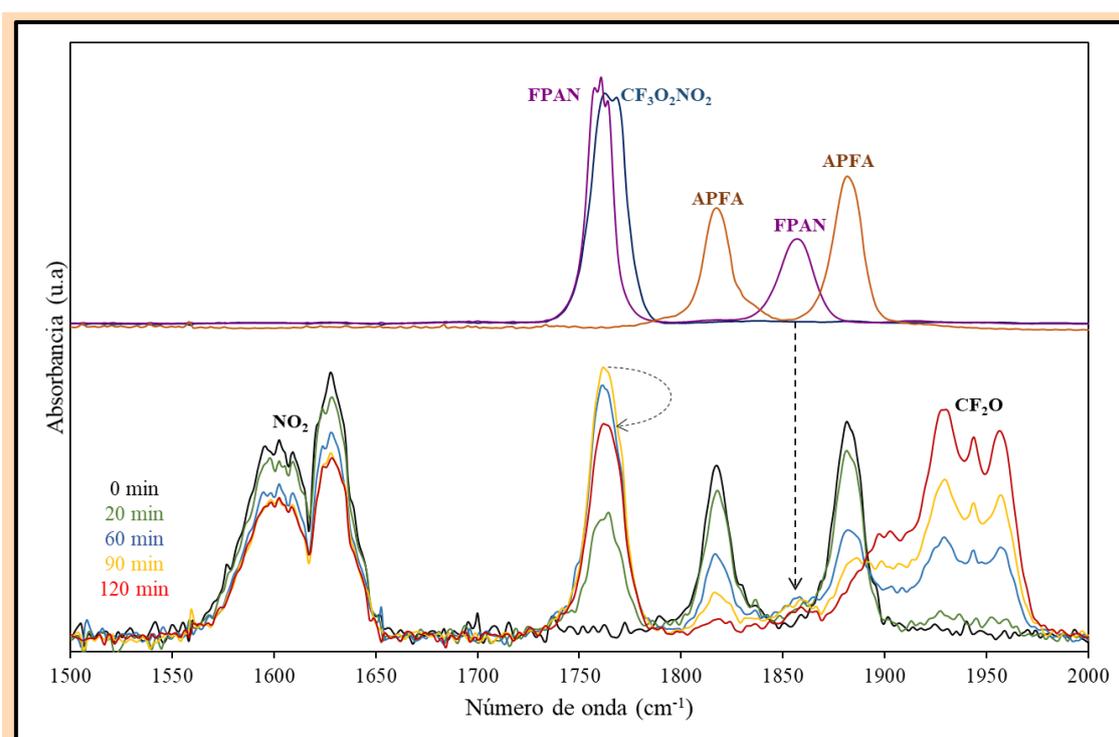


Figura 9: Espectros infrarrojos correspondientes a: espectros de referencia del reactivo orgánico y los peroxinitratos  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ ; espectros obtenidos a diferentes tiempos de la síntesis.

En la figura 9 se puede observar que las bandas infrarrojas correspondientes al APFA disminuyen su intensidad con el avance de la síntesis, mientras que la señal de  $\text{NO}_2$  entre 90 y 120 minutos ya no presenta cambios en su intensidad.

A  $1860\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda infrarroja débil que indica la formación de FPAN mientras que el aumento de intensidad de la señal a  $1760\text{ cm}^{-1}$  indica que el  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  también se está formando en el sistema. La absorbancia de esta señal es consecuencia de la superposición de las bandas de ambos peroxinitratos.

Respecto a la señal a  $1760\text{ cm}^{-1}$  es importante apreciar que la traza roja que corresponde a 120 minutos de fotólisis de la mezcla gaseosa presenta menor intensidad que a 90 minutos (traza

amarilla), lo que significa que superados los 90 minutos de exposición a la radiación la concentración de peroxinitratos comienza a decaer. Esta tendencia es consecuencia de que a 90 minutos se forman a una velocidad menor que a la que se destruyen. En la mezcla gaseosa también se forma  $\text{CF}_2\text{O}$  como producto de la lenta descomposición térmica y la fotólisis de los peroxinitratos.

Para determinar la temperatura óptima del baño a la cual conviene realizar la síntesis de los peroxinitratos para maximizar su formación, se desarrollaron tres síntesis a diferentes temperaturas, empleando 3,7 mbar de APFA, 6,0 mbar de  $\text{NO}_2$ , y completando con  $\text{O}_2$  hasta 1013,0 mbar. Las temperaturas del baño evaluadas fueron:  $-20^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$ , y  $15^\circ\text{C}$ . En la figura 10 se compara la absorbancia de la banda a  $1760\text{ cm}^{-1}$  en función del tiempo para cada temperatura.

El análisis de los valores de absorbancia obtenidos indican que la temperatura adecuada para obtener mayor cantidad de peroxinitrato es  $-20^\circ\text{C}$ .

En esta figura se puede observar nuevamente el comportamiento

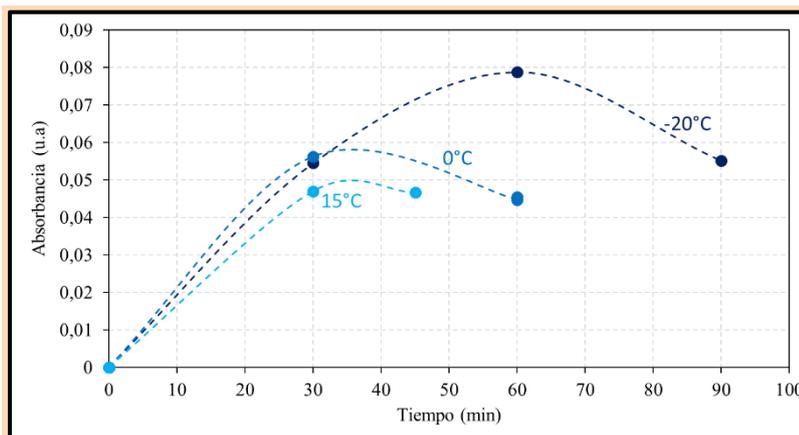


Figura 10: Variación de la absorbancia de los peroxinitratos a un determinado tiempo y temperatura de reacción.

descrito en la figura anterior donde la concentración de peroxinitratos alcanza un máximo y luego comienza a disminuir como consecuencia de la exposición prolongada a la radiación UV. Además, al trabajar a bajas temperaturas, el  $\text{NO}_2$  no se encuentra completamente disponible ya que otros óxidos de nitrógeno ganan estabilidad.

El tiempo de la exposición a la radiación depende de la concentración de reactivos en la mezcla gaseosa, por lo que se estudiaron diferentes mezclas de APFA y  $\text{NO}_2$  para determinar las presiones óptimas que permiten alcanzar la mayor formación de peroxinitratos. La mezcla gaseosa con mayor rendimiento se obtuvo cuando la concentración de APFA duplica la concentración de dióxido de nitrógeno.

La mezcla resultante de la síntesis contiene remanente de reactivos, los peroxinitratos de interés, una alta concentración de  $\text{CF}_2\text{O}$ , trifluorometil nitrato  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$ ,  $\text{SiF}_4$  y  $\text{CO}_2$ . Es importante resaltar que la concentración de  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  obtenida es mucho mayor que la de FPAN debido a que la radiación empleada favorece la formación del radical  $\text{CF}_3$ , frente al radical  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\cdot$ .

Debido a la baja concentración de FPAN que se produce mediante la síntesis a partir de APFA, se procedió a evaluar la síntesis empleando como reactivo el aldehído fluorado  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$  (Amphlett y Whittle, 1996). Esta síntesis, al igual que la de PAN se inicia a partir de la ruptura

homolítica del cloro molecular. A diferencia de la síntesis de PAN, los resultados no fueron exitosos para la síntesis de FPAN, ya que la abstracción del hidrógeno del aldehído fluorado por parte del cloro es un proceso muy lento,  $k = 2,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , comparado con la abstracción del hidrógeno del acetaldehído que es un proceso de mayor velocidad,  $k \approx 6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson et al., 2001). Esto conduce a que los tiempos de fotólisis de la mezcla reactiva para sintetizar el FPAN deban ser mayores, lo cual favorece su degradación.

## Purificación de los peroxinitratos

Finalizada la síntesis, la mezcla gaseosa resultante se condensó en las trampas colocadas en nitrógeno líquido. Posteriormente se realizó la purificación de los peroxinitratos mediante destilación.

La destilación consiste en condensar de manera selectiva los compuestos gaseosos de acuerdo a sus presiones de vapor, para lo que se emplea un gradiente de temperatura adecuado, obtenido mediante baños de etanol a diferentes temperaturas en los cuales son sumergidas las trampas. En la figura 11 se muestran cada una de las trampas del sistema de vacío (T1, T2 y T3). Cada trampa se termostata a una temperatura determinada. Si se abren las llaves que conectan a las tres trampas, los compuestos gaseosos que inicialmente se encuentran en la trampa (T1) a mayor temperatura podrán condensarse en las trampas T2 y T3 o quedar retenidos en T1 de acuerdo a su presión de vapor.

Los compuestos menos volátiles permanecerán condensados en T1, en tanto que los más volátiles atravesarán la trampa T2 y quedarán retenidos en la trampa T3. En T2 quedarán atrapados aquellos de volatilidad intermedia, es decir, aquellos compuestos que tienen una presión de vapor suficiente para escapar de T1, pero que a la temperatura de la trampa T2 tienen una presión de vapor muy baja.

A partir de esto, previo a la destilación se debe realizar una búsqueda bibliográfica de las presiones de vapor de los compuestos presentes en la mezcla gaseosa. Por ejemplo, los valores de las presiones de algunos compuestos (cloro y dióxido de nitrógeno, entre otros) se obtuvieron de la base de datos del NIST (Shen et al., 2021). Esta base provee, para muchos de los compuestos, los coeficientes de la Ecuación de Antoine, una ecuación deducida de la relación de Clausius Clapeyron que relaciona la temperatura con la presión de vapor de una sustancia pura:

$$\log(P) = A - \frac{B}{T + C}$$

*P* corresponde a la presión en unidades de bar, *T* corresponde a la temperatura expresada en Kelvin, en tanto que *A*, *B* y *C* son parámetros empíricos específicos para cada sustancia.

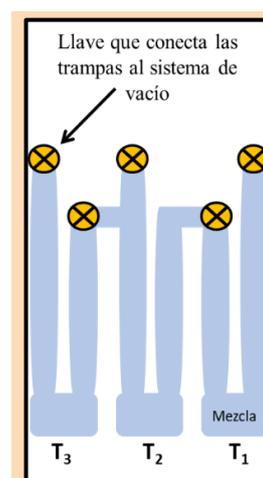


Figura 11: Esquema de las trampas numeradas para la etapa de destilación

Esta ecuación permite describir el comportamiento de la presión de una sustancia pura hasta el punto de ebullición normal.

Los valores de la presión de vapor en función de la temperatura para los peroxinitratos se obtuvieron de caracterizaciones reportadas en bibliografía. Mientras que, para los compuestos cuya presión de vapor no ha sido reportada previamente, el análisis detallado de las fracciones condensadas a cada temperatura ofrece información sobre su volatilidad.

Los valores de presión de vapor a diferentes temperaturas se organizaron en una tabla que permitió su análisis para el posterior diseño de una estrategia que permitiese separar a los peroxinitratos del resto de los componentes de la mezcla empleando baños fríos a diferentes temperaturas. Debe aclararse que, para purificar un compuesto, a veces fue necesario probar varias estrategias e ir optimizando el procedimiento a partir de los resultados obtenidos.

### Destilación del $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$

Tal como se mencionó previamente, para la destilación se recopilamos datos de bibliografía de las presiones de vapor a distintas temperaturas de los componentes de la mezcla obtenida en la síntesis:  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$ ,  $\text{NO}_2$ , PAN,  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$ , HCl, CINO y  $\text{CO}_2$ . En la tabla 1 se presentan los datos recopilados.

Tabla 1: Presiones de vapor a distintas temperaturas de las especies gaseosas presentes en la mezcla resultante de la síntesis del PAN.

Compuesto	Presión (mbar) a diferentes temperaturas					Ref.
	-196°C	-100°C	-80°C	-70°C	-50°C	
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$	0	≈ 0,65	≈ 3,89	≈ 8,46	≈ 33,04	Coles et. y Popper (1950) Bull et. al. (1963)
$\text{NO}_2$	0	0	0	≈ 0,06	≈ 2,67	Stull (1947)
CINO	0	≈ 1,64	≈ 11,51	≈ 26	≈ 105	Stull (1947)
HCl	0	≈ 391	>1000	>1000	>1000	Stull (1947)
$\text{CO}_2$	0	≈ 138	≈ 889	>1000	>1000	Giauque y Egan (1937)
PAN	0	0	≈ 0,01	≈ 0,03	≈ 0,22	Bruckmann y Willner (1983)

Como puede observarse, todos estos compuestos son condensables a la temperatura de nitrógeno líquido (-196°C). Los compuestos clorados y el  $\text{CO}_2$  son las especies con mayor presión de vapor, por lo tanto, son las primeras en ser extraídas en la destilación.

El PAN es el compuesto menos volátil de la mezcla, y debido a su muy baja presión de vapor a  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , queda retenido a temperaturas iguales o inferiores a este valor. A esa temperatura es posible separar el PAN del  $\text{NO}_2$ , ya que el peroxinitrato permanece condensado en la trampa, en tanto que el dióxido de nitrógeno tiene la presión de vapor suficiente para que una pequeña fracción permanezca en fase gaseosa, la cual puede desplazarse para condensarse en una trampa a menor temperatura (por ejemplo  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

La figura 12 muestra el esquema de las temperaturas empleadas en cada etapa de la destilación, los espectros infrarrojos de las fracciones extraídas y fotos de la coloración de la mezcla luego de realizar cada etapa de purificación.

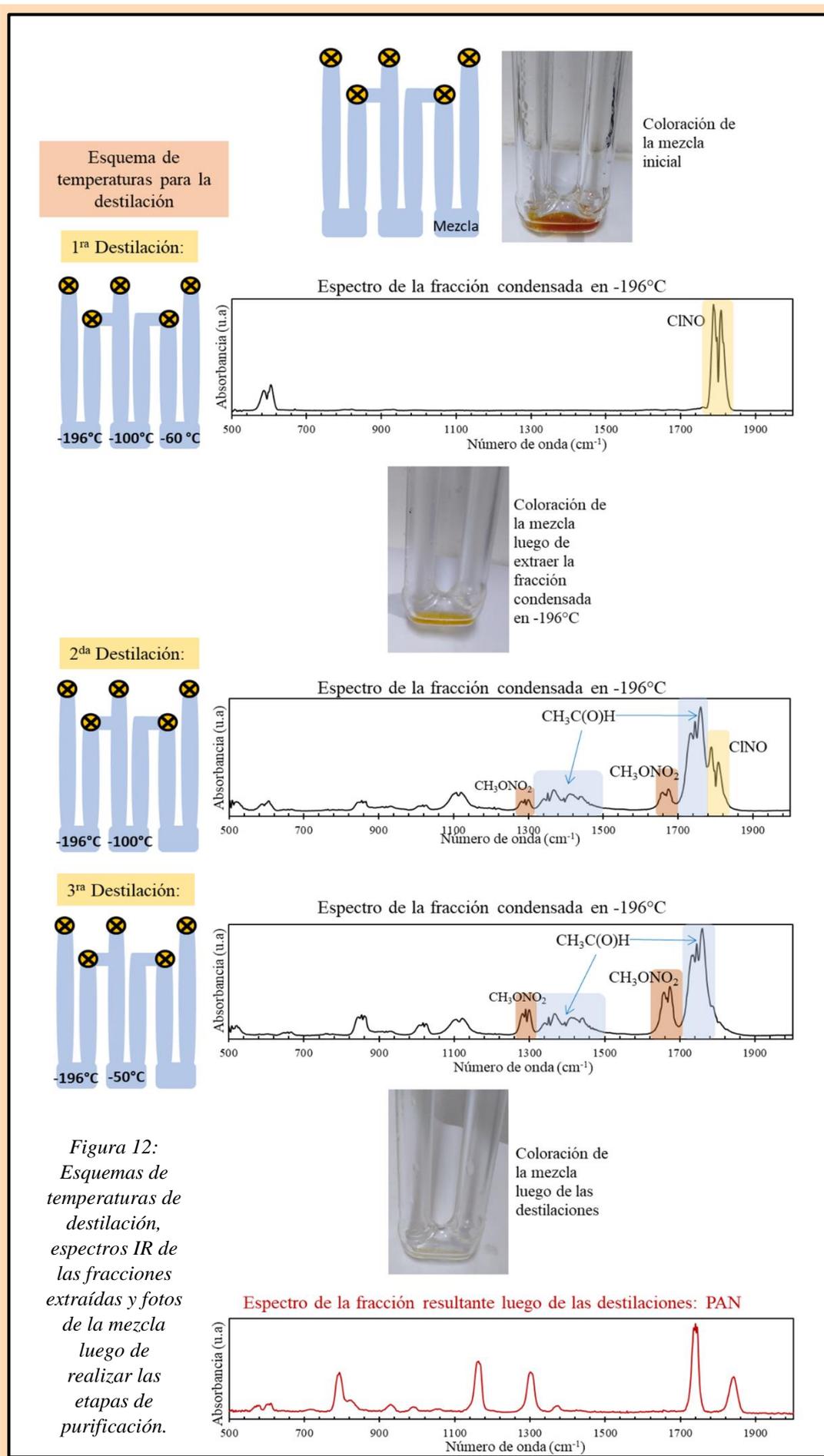


Figura 12:  
Esquemas de temperaturas de destilación, espectros IR de las fracciones extraídas y fotos de la mezcla luego de realizar las etapas de purificación.

La imagen superior de la figura 12 muestra una foto de la mezcla gaseosa resultante de la síntesis inmediatamente antes de ser colocada en T1 para su destilación. Como se observa, la mezcla presenta una coloración marrón oscuro consecuencia de la combinación del color marrón del dióxido de nitrógeno y la coloración amarilla/naranja del ClNO presentes en la mezcla.

La primera etapa de destilación se realizó mediante el siguiente gradiente de temperatura: T1,  $-60^{\circ}\text{C}$ ; T2,  $-100^{\circ}\text{C}$  y T3,  $-196^{\circ}\text{C}$ . Colocadas las trampas en los diferentes baños a las temperaturas mencionadas, se procedió a abrir las llaves que las conectan para permitir que los compuestos gaseosos se condensen de acuerdo a su presión de vapor y temperatura.

Luego de 30 minutos se cerraron las llaves y se obtuvo un espectro de la fracción condensada a  $-196^{\circ}\text{C}$ . Como se puede observar en el espectro infrarrojo, la fracción extraída contiene principalmente ClNO. La foto en la parte inferior corresponde a la mezcla luego de esta etapa de purificación. Se puede apreciar una disminución en la intensidad del color consecuencia de la extracción principalmente de los compuestos clorados. Posteriormente se juntaron las mezclas de T1 y T2 (que contienen principalmente PAN,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$ , reactivos y trazas de ClNO) condensándolas con aire líquido en la primera trampa.

En la segunda destilación se permitió que la mezcla resultante contenida en T1 alcanzara temperatura ambiente. Luego, se abrieron las llaves que conectan las trampas T1, T2 y T3, permitiendo que los compuestos se condensaran de acuerdo a su presión de vapor en las trampas T2 ( $-100^{\circ}\text{C}$ ) y T3 ( $-196^{\circ}\text{C}$ ). Finalizada esta destilación, el espectro infrarrojo de la fracción alojada en  $-196^{\circ}\text{C}$  muestra que se ha extraído nuevamente ClNO, pero también acetaldehído y nitrato de metilo. Esta fracción fue descartada.

Posteriormente, se realizó una tercera destilación repitiendo el procedimiento descrito anteriormente, incrementando la temperatura de T2 a  $-50^{\circ}\text{C}$ . El espectro infrarrojo correspondiente a la fracción condensada a  $-196^{\circ}\text{C}$  muestra que se extrajo mayor cantidad de  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$  y nitrato de metilo. Este tercer procedimiento de destilación se repitió dos a tres veces más hasta conseguir la decoloración completa de la mezcla como se muestra en la foto inferior de la figura 12. La fracción obtenida corresponde al compuesto de interés: el PAN.

El peroxinitrato destilado se almacenó en una ampolla de vidrio y se conservó en un termo a  $-196^{\circ}\text{C}$  hasta su uso.

### **Destilación del $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$**

Para la purificación de los peroxinitratos fluorados, se utilizó un procedimiento similar al empleado para purificar el PAN. Se recopilaron los valores de presiones de vapor a diferentes temperaturas reportados en bibliografía para los componentes de la mezcla gaseosa resultante de la síntesis: APFA, FPAN,  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{O}$ ,  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$ ,  $\text{SiF}_4$  y  $\text{CO}_2$ . Los valores de presión de vapor a diferentes temperaturas se detallan en la tabla 2.

Tabla 2: Presiones de vapor a distintas temperaturas para las especies gaseosas presentes en la mezcla resultante de la síntesis de los peroxinitratos fluorados.

Compuesto	Presión (mbar) a una temperatura determinada						Ref.
	-196°C	-120°C	-100°C	-80°C	-60°C	-50°C	
APFA	0	0	0	≈ 0,01	≈ 0,10	≈ 0,31	Kreglewski (1962)
NO <sub>2</sub>	0	0	0	0	≈ 0,06	≈ 2,67	Stull (1947)
CF <sub>2</sub> O	0	≈ 49,95	≈ 335, 23	>1000	>1000	>1000	Pace y Reno (1968)
CO <sub>2</sub>	0	≈ 13,02	≈ 138	≈ 889	>1000	>1000	Giauque y Egan (1937)
CF <sub>3</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	0	≈ 0,20	≈ 1,88	≈ 11,82	≈ 46,36	≈ 86,32	Hohorst y DesMarteu (1974)
CF <sub>3</sub> C(O)O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	0	0	≈ 0,03	≈ 0,31	≈ 2,21	≈ 5,17	Kopitzky et. al. (1996)

Como se especifica en la tabla 2, a diferencia del PAN, los peroxinitratos fluorados presentan mayor presión de vapor que los reactivos (APFA y NO<sub>2</sub>), por lo tanto, se debió utilizar una estrategia diferente para separar los componentes de la mezcla.

A partir de este análisis de los valores presentados en la tabla 2, se realizó la primera destilación empleando el esquema de temperatura mostrado en la figura 13: T1 (donde se ubica la muestra), -90°C; T2, -120°C y T3, -196°C.

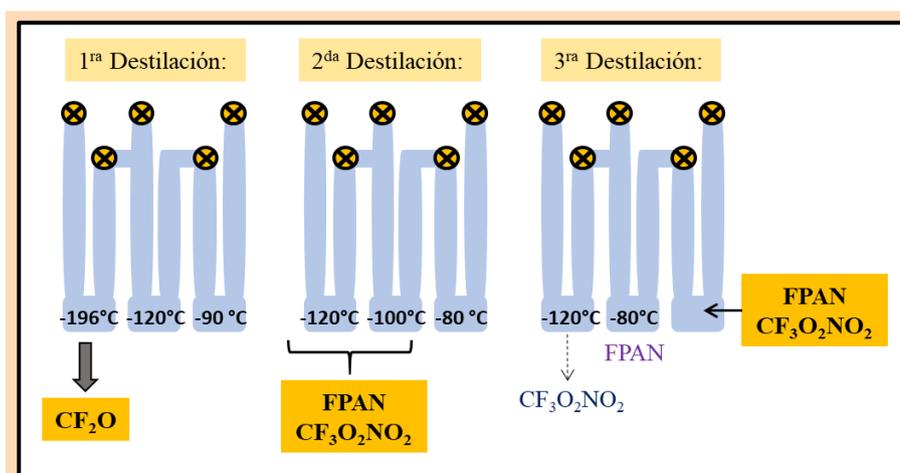


Figura 13: Esquema de temperaturas para la destilación de los peroxinitratos fluorados.

Posteriormente se abrieron las llaves que conectan las trampas entre sí y se mantuvieron abiertas durante 20 minutos para permitir la condensación selectiva de los compuestos de la mezcla. La fracción colectada en el baño a -196°C contenía únicamente CF<sub>2</sub>O. Este esquema de destilación se repitió varias veces hasta extraer en su totalidad el CF<sub>2</sub>O.

Posteriormente se realizó un segundo esquema con temperaturas mayores a las utilizadas en la primera destilación (T1, -80 °C; T2, -100 °C y T3, -120 °C). En las trampas 2 y 3 se recolectaron las fracciones de las mezclas enriquecidas con los peroxinitratos de interés, en tanto que los reactivos (menor volatilidad) quedaron condensados en la trampa a -80°C y fueron descartados. Luego se trasvasaron las fracciones contenidas en T2 y T3 a T1 para su destilación final.

Finalmente, para separar los peroxinitratos  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  y  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$  entre sí, se expandió la mezcla contenida en T1. Luego se permitió que la mezcla interaccionara con los baños a -80°C (T2) y -120 °C (T3). El  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  se condensó en la trampa a menor temperatura (-120°C) debido a que presenta mayor presión de vapor, mientras que el FPAN se condensó en la trampa a -80°C. Los peroxinitratos fueron almacenados en ampollas de vidrio a -196°C hasta su utilización en los ensayos.

## Estudio de la estabilidad de los peroxinitratos en presencia de agua

En esta sección se detallarán algunas generalidades de los sistemas experimentales estudiados. Los detalles específicos de cada uno de los ensayos se presentarán en los capítulos correspondientes.

La reacción entre los peroxinitratos y el agua se estudió empleando diferentes mezclas gaseosas contenidas en una celda de reacción estándar (po: 24 cm). Ensayos similares a los realizados en la celda se llevaron a cabo en un balón reactor de mayor tamaño. Los ensayos en la celda permitieron el seguimiento continuo de la cinética de la reacción ya que ésta se encuentra ubicada en el paso óptico del espectrofotómetro. Esta ventaja se contrapone con el reducido volumen de la celda de IR, lo que permite el encuentro de los reactivos con las paredes de la celda promoviendo procesos heterogéneos. Por otra parte, el balón reactor de 12 L, disminuye la probabilidad de que ocurran procesos heterogéneos debido a la menor relación superficie/volumen, pero demanda mayor cantidad de muestra para realizar los experimentos. Como consecuencia de las ventajas y desventajas que presentan el uso de la celda y el balón, y de la diferente información que brinda cada uno, se emplearon ambos para el estudio de todos los sistemas de interés.

Los experimentos se realizaron añadiendo entre 1 y 3 mbar de peroxinitrato tanto en la celda infrarroja como en el balón de reacción todos a temperatura ambiente. Los límites para el cargado de la presión estuvieron dados por la necesidad de lograr la mayor absorbancia posible de la muestra (y de esta forma disminuir la relación señal/ruido) y evitar que su absorbancia supere el valor de 1,1 para disminuir el error espectrofotométrico.

En los experimentos con atmósfera húmeda, se utilizó agua calidad Milli-Q previamente desgasificada. Su cargado se realizó a partir de un recipiente de vidrio con forma de T. La Figura 14 a muestra una foto del recipiente y la figura 14 b un esquema del mismo. El gas inerte se hizo ingresar al recipiente tal como lo muestran las flechas en la figura 14 b. Éste empuja el agua en fase gaseosa hacia el interior de la celda o balón. Los experimentos se realizaron cargando en el sistema experimental la presión de vapor de agua a 25°C (23 mbar).

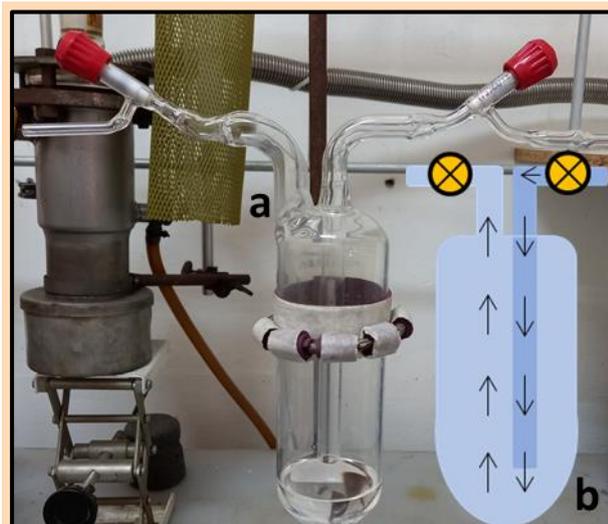


Figura 14: "T" de vidrio empleada para el cargado de agua: a) foto, b) esquema.

Para los experimentos, se empleó nitrógeno o helio como gas inerte. La presión total a la cual se realizó el experimento estuvo comprendida entre 400 y 1013 mbar.

En el estudio de la estabilidad de los peroxinitratos en presencia de agua es importante recordar que estas especies son reservorios de dióxido de nitrógeno, por lo que se debió estudiar previamente *la interacción del NO<sub>2</sub> con el agua*. Los experimentos se llevaron a cabo empleando mezclas de NO<sub>2</sub> y agua.

**Estabilidad del CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> en presencia de agua.** La estabilidad del PAN en atmósfera húmeda fue evaluada en una primera instancia en el balón reactor de 12 L en el cual se monitoreó una mezcla PAN/H<sub>2</sub>O durante varios días para identificar los productos de la reacción. En una segunda etapa, para profundizar en el estudio de la participación del agua en el proceso, se realizó el seguimiento de seis sistemas experimentales: PAN, PAN/H<sub>2</sub>O, PAN/NO<sub>2</sub>, PAN/NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, PAN/NO y PAN/NO/H<sub>2</sub>O empleando la celda de reacción. Las razones por la cual se seleccionaron tales sistemas experimentales se explicarán en el capítulo 4.

Posteriormente para evaluar la posible participación de procesos heterogéneos en la degradación del PAN, se estudiaron los sistemas PAN y PAN/H<sub>2</sub>O en una celda de acero inoxidable, en condiciones similares a las desarrolladas en la celda de vidrio.

**Estabilidad del CF<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> en presencia de agua.** La estabilidad del trifluorometil peroxinitrato fue estudiada empleando la celda de reacción y en un balón de 12 L. Al realizar la carga de los reactivos en la celda se produce la degradación del peroxinitrato y la formación del

trifluorometil nitrato  $CF_3ONO_2$ , motivo por el cual se estudió adicionalmente la estabilidad del  $CF_3ONO_2$  empleando el mismo set-up experimental.

**Estabilidad del  $CF_3C(O)O_2NO_2$  en presencia de agua.** El FPAN fue estudiado en presencia de agua en la celda de reacción y a partir de una mezcla conteniendo FPAN/ $CF_3O_2NO_2/H_2O$  en el balón de 12 L.

### Modelado cinético de los resultados experimentales

Para todos los sistemas estudiados se propuso un mecanismo de reacción que explica la degradación de los reactivos y la aparición de los productos en presencia y ausencia de agua. Para comprender la participación de cada una de las reacciones químicas, y principalmente la participación del agua en el sistema experimental, las variaciones temporales de las especies presentes se modelaron con el programa KINTECUS (Ianni, 2003). La ventaja que ofrece el modelado es poder estimar la constante de velocidad de reacciones químicas desconocidas propuestas a partir de las reacciones reportadas en bibliografía y los datos experimentales obtenidos.

#	Species	Residence Time in CSTR(s)	Initial Conc.	Display Output (Y/N) ?	External Conc.	Species Special Directives ? (N)	Constant File? (Filename/#No)
4	CH3COO2NO2	0	2.25E16	YES		0 No	No
5	CH3COO2	0	0	NO		0 No	No
6	NO2	0	0	yes		0 No	No
7	NO	0	0	yes		0 No	No
8	CH3COO	0	0	NO		0 No	No
9	CH3	0	0	NO		0 No	No
10	CO2	0	0	NO		0 No	No
11	O2	0	1.0E16	no		0 No	No
12	CH3O2	0	0	NO		0 No	No
13	CH3O	0	0	NO		0 No	No
14	CH3ONO2	0	0	YES		0 No	No
15	H2O	0	1.5E17	yes		0 No	No
16	HNO3	0	0	NO		0 No	No
17	HONO	0	0	yes		0 No	No
18	CH3COO2NO2H2O	0	0	yes		0 No	No
19	H2NO3	0	0	no		0 no	no
20	HO	0	0	NO		0 No	No
21	HO2	0	0	NO		0 No	No
22	CH2O	0	0	NO		0 No	NO
23	END						

Figura 15: Hojas de trabajo que corresponden al archivo de Excel de Kintecus. A la izquierda, la hoja de trabajo que presenta las reacciones con sus constantes cinéticas; y a la derecha la hoja de trabajo con las concentraciones iniciales de las especies.

El programa KINTECUS consiste en un documento de Excel con diferentes hojas de trabajo (figura 15). En una de ellas se listan las reacciones del mecanismo con su correspondiente constante cinética, en otra se colocan las especies químicas (teniendo presente que, en las reacciones cargadas debe respetarse el balance de masa de reactivos y productos) y la concentración de cada una de ellas. Además, el programa permite indicar el tiempo de duración del experimento, las unidades de concentración y la temperatura, entre otros parámetros. Éste resuelve las ecuaciones de velocidad empleando un algoritmo adecuado y devuelve un archivo que presenta la variación temporal de la concentración de reactivos y productos.

Para ajustar la constante cinética de aquellas reacciones desconocidas incorporadas al mecanismo se compararon las concentraciones obtenidas del modelado con las concentraciones experimentales, y se ajustó el valor de la constante cinética de acuerdo a la respuesta del sistema. A partir de la respuesta del modelo a la inclusión de nuevas reacciones químicas en el mecanismo de

reacción, es posible explorar cómo influye el valor de la constante de velocidad de cada reacción analizando los cambios que esto ocasiona en la variación temporal de las concentraciones de reactivos y productos. De esta forma es posible identificar aquellas reacciones que tienen más “protagonismo” en el mecanismo de reacción, es decir aquellas que al modificar su constante de velocidad originan cambios importantes en la variación temporal de las especies químicas involucradas.

### Cálculos ab-initio sobre los complejos $\text{ROO}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ y $\text{ROONO}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$

Los cálculos computacionales son una herramienta útil ya que ofrecen una mirada sub-microscópica del sistema experimental. Permiten explorar posibles interacciones entre átomos, predecir propiedades, obtener datos para comparaciones y complementar los resultados experimentales.

Con el objetivo de comprender la interacción entre los peroxinitratos y el agua en fase gaseosa, se desarrollaron cálculos teóricos empleando el programa GAUSSIAN 16 (Frisch et al., 2019) a través de los recursos computacionales que ofrece el Centro de Cómputos de Alto Desempeño de la Universidad Nacional de Córdoba. Este software, ampliamente utilizado en el campo de la Química, opera planteando la ecuación de Schrodinger para un determinado arreglo de átomos y la resuelve de manera iterativa hasta alcanzar la convergencia del cálculo. El programa permite la optimización de estructuras moleculares, el cálculo de las frecuencias de un arreglo molecular para determinar si es un compuesto estable o una especie de transición, informa sobre parámetros termoquímicos de la especie (energía electrónica, energía libre de Gibbs, entalpía) y otros parámetros fisicoquímicos del sistema. Esta información puede ser empleada para conocer parámetros de reacciones químicas y complementar con la evidencia experimental.

En una interfaz amigable para el usuario, el programa requiere como datos de entrada:

- ▶ un arreglo de átomos o núcleos, es decir, indicar qué átomos están presentes y su posición en el espacio mediante distancias de enlaces, ángulos, conectividad, entre otros parámetros;

- ▶ un método de cálculo que indique cómo se van a resolver las ecuaciones pudiendo ser: *ab initio*, si emplea constantes atómicas fundamentales; *funcional de densidad (DFT)*, si además de emplear las constantes atómicas, incorpora la correlación electrónica en el cálculo; o *semi-empíricos*, si algunas constantes son parámetros experimentales establecidos.

- ▶ un conjunto base que consiste en una combinación lineal de un grupo de funciones que describe a los orbitales moleculares que se utilizarán para el cálculo. Estos conjuntos pueden optimizarse de acuerdo a la naturaleza de los átomos involucrados.

Como puede advertirse, el software ofrece una gran variedad de combinaciones entre método y base, lo que ocasiona que deban evaluarse numerosas combinaciones hasta hallar la que mejor refleja los datos experimentales.

El estudio de la interacción entre los peroxinitratos y el agua se estudió considerando la formación de complejos de Van der Waals del tipo  $X \cdot (H_2O)_n$  a partir de añadir las moléculas de agua ( $n H_2O$ ) de forma independiente en el complejo (ecuación A), y a partir del clúster de agua ya formado  $(H_2O)_n$  (ecuación B).



La ecuación A fue propuesta en el trabajo de Li y Francisco (2005), mientras que la ecuación B, que considera al agua como un cluster, fue propuesta en este trabajo a partir de estudios previos que indican que el agua en la atmósfera no se encuentra como moléculas aisladas, sino que interactúan entre sí formando distintas estructuras de acuerdo al tamaño de los aglomerados (Hamad et al., 2002; Belair et al., 2003, 2005).

En la reacción A, las moléculas se van añadiendo de a una en el complejo. Para el PAN, esta reacción fue propuesta por los investigadores Li y Francisco (2005) para  $n = 1$  y  $2$ . Los autores emplearon para el cálculo de las geometrías y frecuencias de los compuestos el método *ab initio* MP2 y la base 6-311+G(d,p); en tanto que, para el cálculo de la energía, emplearon el método Couple Cluster (CCSD) utilizando la misma base.

En el presente trabajo de tesis, para continuar la exploración de este tipo de complejos, se estudiaron las ecuaciones A y B, para todos los peroxinitratos estudiados, con  $n = 6$  u  $8$ , empleando los mismos niveles de teoría (mismo método y base) que utilizaron Li y Francisco.

La elección del método y la base empleada para trabajar se fundamenta tanto en el trabajo de los autores mencionados, como en otras investigaciones reportadas. Por ejemplo, Miller et al. (1999) estudiaron la termoquímica de la disociación unimolecular del PAN en fase gaseosa evaluando los métodos MP2 y B3LYP (método DFT) y las bases 6-311++G(3df, 3pd) y cc-PVDZ (bases de mayor tamaño que la empleada en esta tesis). Tal como lo mencionan los autores, los cálculos teóricos suponen un desafío en la química computacional debido a la presencia del grupo  $-O_2NO_2$  que reúne a cinco átomos electronegativos.

Por otra parte, la bibliografía sobre cálculos teóricos para los peroxinitratos fluorados reportada es menor. Hermann et al. (2000) estudiaron de manera teórica la estructura del PAN y el FPAN y la compararon con resultados estructurales obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X. En su trabajo exploraron las metodologías *ab initio*, entre ellas la MP2 con bases de diferente tamaño 6-31G, 6-311+G, hallando buena concordancia en los parámetros geométricos.

Con el objetivo de estudiar las reacciones A y B se optimizaron todas las estructuras de reactivos y productos ( $RO_2NO_2$ ,  $H_2O$ ,  $(H_2O)_n$ ,  $RO_2NO_2 \cdot (H_2O)_n$ ) empleando la metodología MP2/6-311+G(d,p). Adicionalmente se calcularon los valores de frecuencia para las estructuras halladas con el fin de confirmar que no presenten valores negativos que indiquen que la estructura no corresponde

a un mínimo en la curva de energía potencial. Posteriormente se determinó la energía de la estructura empleando la metodología CCSD/6-311+G(d,p).

A partir de la energía electrónica ( $E_{\text{elec}}$ ) obtenida en el cálculo se determinó la energía de estabilización ( $E_{\text{Est}}$ ) que adquieren las especies al formar el complejo, considerando la diferencia entre la sumatoria de la energía electrónica de las especies y la energía electrónica del complejo para las reacciones A y B:

$$E_{\text{Est(A)}} = (E_{\text{elec}} \text{RO}_2\text{NO}_2 + n \times E_{\text{elec}} \text{H}_2\text{O}) - E_{\text{elec}} \text{RO}_2\text{NO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$$

$$E_{\text{Est(B)}} = (E_{\text{elec}} \text{RO}_2\text{NO}_2 + E_{\text{elec}} (\text{H}_2\text{O})_n) - E_{\text{elec}} \text{RO}_2\text{NO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$$

A partir de esto, cuanto mayor es el valor obtenido de energía, mayor es la estabilidad alcanzada por el complejo.

Además, se comparó la energía libre de Gibbs para la formación de los complejos considerando las ecuaciones A y B. Como la optimización de las estructuras y el cálculo de su energía se realizaron con diferentes metodologías, el valor de la energía calculado debió corregirse con los parámetros de corrección obtenidos durante los cálculos de optimización y frecuencia como indica Ochterski (2000). A partir de la corrección se obtuvo la energía libre de Gibbs ( $G$ ), la energía interna ( $U$ ) y la entalpía para cada una de las estructuras ( $H$ ). La energía libre de Gibbs se determinó a partir de la diferencia de la energía de los productos y los reactivos para ambas reacciones:

$$\Delta G_{(A)} = \Delta G \text{RO}_2\text{NO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n - (\Delta G \text{RO}_2\text{NO}_2 + n \times \Delta G \text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta G_{(B)} = \Delta G \text{RO}_2\text{NO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n - (\Delta G \text{RO}_2\text{NO}_2 + \Delta G (\text{H}_2\text{O})_n)$$

## Bibliografía

- Ahsen, S.; Willner, H.; Francisco, J. S. (2004) Thermal decomposition of peroxy acetyl nitrate  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ . *Journal of Chemical Physics*, 121(5), 2048–2057.
- Amphlett, J. C.; Whittle, E. (1967) Photolysis of halogens in presence of trifluoroacetaldehyde, some reactions of the trifluoroacetyl radical. *Transactions of Faraday Society*, **63**, 80–90.
- Anglada, J. M.; Hoffman, J. G.; Slipchenko, L. V.; Costa, M. M.; Ruiz-López, M. F.; Francisco, J. S. (2013) Atmospheric significance of water clusters and ozone-water complexes. *Journal of Physical Chemistry A*, 117, 10381–10396.
- Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F., Jr.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. (2001) *Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry*, 1–56.
- Barangel, M. (1958) General Impact Theory of Pressure Broadening. *Physical Review*, 112(3), 855–865.
- Belair, S. D.; Hernandez, H.; Francisco, J. S. (2003) The origin of sticking between a hydroperoxyl radical and water surface. *Journal American Chemical Society*, 123, 3024–3025.
- Belair, S. D.; Francisco, J. S.; Singer, S. S. (2005) Hydrogen bonding in cubic  $(\text{H}_2\text{O})_8$  and  $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_7$  cluster. *Physical Review A*, 71, 013204(1)–013204(10).
- Bridier, I.; Caralp, F.; Loirat, H. Lesclaux, R.; Veyret, B.; Becker, K. H.; Reimer, A.; Zabel, F. (1991) Kinetic and theoretical studies of the reactions  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2 + \text{M}$  between 248 and 39 K between 30 and 760 Torr. *Journal of Physical Chemistry*, 95, 359–3600.
- Bruckmann, P. W.; Willner, H. (1983) Infrared spectroscopic study of peroxyacetyl nitrate (PAN) and its decomposition products. *Environmental Science and Technology*, 17(6), 352–357.
- Bull, S. Sh.; Seregrennaja, I. I.; Tsherbakora, P. R. (1963) Isothermic equilibrium of liquid-steam in system water-acetaldehyde, *Khim. Prom. (Moscow)*, 7, 507–509.
- Centro de Cálculo de Alto Desempeño (CCAD), Universidad Nacional de Córdoba (<https://ccad.unc.edu.ar/>), que forma parte del SNCAD del MinCyT de la República Argentina.
- Chamberlain G.; Whittle, E. (1971) Photolyses of perfluoroacetic anhydride and perfluoropropionic anhydride vapours. New sources of  $\text{CF}_3$  and  $\text{C}_2\text{F}_5$  radicals. *Chemical Communication. Journal Chemical Society D*, 396–396.
- Chamberlain G.; Whittle, E. (1975) Photochemistry of anhydrides. Part 3. Primary processes in the photolyses of  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  and  $(\text{C}_2\text{F}_5\text{CO})_2\text{O}$  and the use of  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  and  $(\text{C}_2\text{F}_5\text{CO})_2\text{O}$  as gas phase actinometers. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, 1(71), 1978–1990.
- Clark, J.; English, A. M.; Hansen, J.; Francisco, J. S. (2008) Computational study on the existence of organic peroxy radical – water complexes ( $\text{RO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). *Journal of Physical Chemistry A*, 112, 1587–1595.
- Coles, K. F.; Popper, F. (1950) Vapor-liquid equilibria. Ethylene oxide - acetaldehyde and ethylene oxide - water systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42(7), 1434–1438.
- Foresman, J. B.; Frisch, M. J. (1995) Exploring chemistry with electronic structure methods. Second Edition. Gaussian Inc.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson,

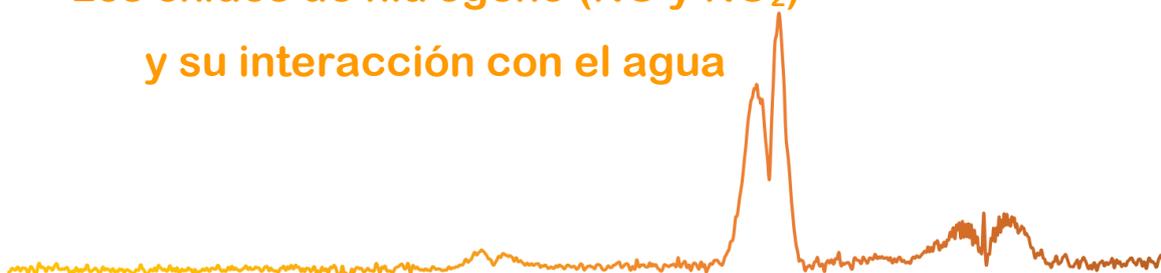
- T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Jr., M. J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; D. J. Fox. (2019) Gaussian 16, revision C. 01.
- Giauque, W. F.; Egan, C. J. (1937) Carbon dioxide. The heat capacity and vapor pressure of the solid. The heat of sublimation. Thermodynamic and spectroscopic values of the entropy. *Journal Chemical Physics*, 5(1), 45.
- Hamad, S.; Lago, S.; Mejías, J. A. (2002) A computational study of the hydration of the OH radical. *Journal of Physical Chemistry A*, 106, 9104–9113.
- Hermann, A.; Niemeyer, J.; Hans-Georg, M.; Kopitzky, R.; Beuleke, M.; Willner, H.; Christen, D.; Schafer, M.; Bauder, A.; Oberhammer, H. (2001) Gas-phase structures of acetyl peroxyacetyl nitrate and trifluoroacetyl peroxyacetyl nitrate. *Inorganic Chemistry*, 40, 1672–1676.
- Horost, F. A.; DesMarteu D. D. (1974) Some reactions of  $\text{CF}_3\text{OO}$  derivatives with nitrogen compounds. Synthesis and vibrational spectrum of trifluoromethyl peroxyacetyl nitrate. *Inorganic Chemistry*, 13(3), 715–719.
- Ianni, J. C. (2003) A Comparison of the Bader-Deuflhard and the Cash-Karp Runge-Kutta integrators for the GRI-MECH3.0 Model Base on the Chemical Kinetics Code Kintecus. Computational Fluid and Solid Mechanics. K.J. Bathe Ed. Elsevier Science Ltd. Oxford, UK., 1368–1372.
- Kirchner, F.; Zabel, F.; Becker, K. H. (1990) Determination of the rate constant ratio for the reactions of acetoxyperoxy radical with NO and  $\text{NO}_2$ . *Physical Chemistry*, 94, 1379–1382.
- Kreglewski, A. (1962) Vapour pressures and molar volumes of liquid perfluoro-n-octane trifluoroacetic acid, and its anhydride. *Bulletin L'Académie Polonaise des Science, Série des Sciences Mathématiques, Astronomiques et Physiques (BAPMAM)*, 10, 629–633.
- Kopitzky, R.; Beuleke, M.; Balzer, G.; Willner, H. (1997) Properties of trifluoroacetyl peroxyacetyl nitrate,  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ . *Inorganic Chemistry*, 36, 1994–1997.
- Malanca, F. E.; Chiappero, M. S.; Argüello, G. A.; Wallington, T. J. (2005) Trifluoromethyl peroxyacetyl nitrate ( $\text{CF}_3\text{OONO}_2$ ): Temperature dependence of the UV absorption spectrum and atmospheric implications. *Atmospheric Environment*, 39(28), 5051–5057.
- Miller, C. E.; Lynton, J. I.; Keevil, D. M.; Francisco, J. S. (1999) Dissociation pathways of peroxyacetyl nitrate (PAN). *Journal of Physical Chemistry A*, 103, 11451–11459.
- Li, Y.; Francisco, J. S. (2005) An ab initio molecular orbital study of the mechanism for the gas-phase water-mediated decomposition and the formation of hydrates of peroxyacetyl nitrate (PAN). *Journal of American Chemical Society*, 127, 12144–12146.
- Ochterski, J. W. (2000) Thermochemistry in Gaussian. Gaussian Inc.
- Pace, E. L.; Reno, M. A. (1968) Thermodynamic properties of carbonyl fluoride from 12 K to its boiling point. The entropy from molecular and spectroscopic data. *Journal of Chemical Physics*, 48(3), 1231–1235.

- Shen, V. K.; Siderius, D. W.; Krekelberg, W. P.; Hatch, H. W.; Eds., NIST Standard Reference Simulation Website, NIST Standard Reference Database Number 173, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.
- Stull, D. R. (1974) Vapor pressure of pure substances. Organic and inorganic compounds. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39(4), 517–540.
- White, J. U. (1942) Long Optical Paths of Large Aperture. *Journal of the Optical Society of America*, 32, 285-288.



## Capítulo 3:

### Los óxidos de nitrógeno (NO y NO<sub>2</sub>) y su interacción con el agua



Los óxidos de nitrógeno, NO y NO<sub>2</sub>, son masivamente emitidos por la actividad antropogénica. Ambos forman parte del smog fotoquímico y dan origen a la formación de contaminantes secundarios como el ozono troposférico y los ácidos nítrico y nitroso que participan del fenómeno de lluvia ácida.

El principal proceso de remoción de estos óxidos de la atmósfera ocurre a través de la fase acuosa, lo que implica la interacción heterogénea gas-líquido. Al presente, los trabajos de laboratorio reportados sobre la reacción entre el NO, NO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O en fase gaseosa y líquida no describen un mecanismo de reacción que conduzca a comprender el proceso químico completo de formación de sus correspondientes ácidos, por lo que este capítulo se centra precisamente en el estudio de la interacción del NO y NO<sub>2</sub> con el agua en fase gaseosa. Por otro lado, comprender la interacción del agua con el dióxido de nitrógeno, brindará herramientas para el estudio de la interacción del agua con moléculas reservorias de NO<sub>2</sub> de mayor tamaño.

#### Metodología experimental

##### *Estudio de la interacción de los NO<sub>x</sub> con el agua en la celda de reacción*

Con el objetivo de comprender la interacción entre los óxidos de nitrógeno y el agua se realizó el estudio de sus comportamientos en atmósferas húmeda y seca. Para los experimentos en atmósfera húmeda se empleó agua calidad Milli-Q desgasificada cargada como se describe en la sección experimental.

Se comenzó por el estudio del NO en presencia de agua. En la celda de reacción se introdujeron 5,0 mbar de NO y se completó a presión total de 400,0 mbar con una mezcla de agua (23,0 mbar) y N<sub>2</sub> (372,0 mbar).

A los fines comparativos, se realizó un experimento en ausencia de agua. En la celda se colocaron 5,0 mbar de NO y 395,0 mbar de N<sub>2</sub>.

Para completar los resultados se realizó un estudio similar empleando dióxido de nitrógeno, en atmósfera seca y atmósfera húmeda. En la celda de reacción se cargaron 5,0 mbar de NO<sub>2</sub>

(previamente destilado), 23,0 mbar de agua y 372,0 mbar de gas inerte. Para el experimento en atmósfera seca se colocaron en la celda 5,0 mbar de NO<sub>2</sub> y 395,0 mbar de N<sub>2</sub>.

En todos los casos se monitoreó la variación de productos y reactivos mediante espectroscopía infrarroja durante 40 minutos. Se obtuvieron espectros infrarrojos a cada minuto del experimento.

#### ***Estudio de la interacción de los NO<sub>x</sub> con el agua en el balón de reacción***

Para evaluar la participación de procesos heterogéneos en el sistema en estudio, se sustituyó la celda de reacción por un balón de vidrio de volumen 5 L y se compararon los resultados obtenidos.

En el balón se introdujeron 9,6 mbar de NO<sub>2</sub> (previamente destilado para eliminar posibles trazas de NO), y se completó hasta presión atmosférica (1013 mbar) con una mezcla gaseosa húmeda: 23,0 mbar de agua y 980,4 mbar de N<sub>2</sub>. La evolución de las concentraciones de las especies presentes se siguió mediante espectroscopía infrarroja obteniendo espectros de diferentes alícuotas cargadas en la celda de análisis durante un tiempo total de 5 días.

#### ***Modelado cinético***

Para comprender los procesos involucrados en la interacción de los óxidos de nitrógeno con el agua se modeló la variación temporal de las concentraciones de reactivos y productos (NO<sub>2</sub>, NO, HONO, HNO<sub>3</sub>) empleando el programa KINTECUS.

## **Resultados experimentales**

Para favorecer la interpretación de los espectros presentados en este capítulo, en la figura 1 se muestran los espectros infrarrojos de referencia correspondientes al agua (color celeste), óxidos de nitrógeno (NO<sub>2</sub>, color marrón; NO, color naranja), y sus ácidos correspondientes (ácido nítrico, HNO<sub>3</sub>, color azul y ácido nitroso, HONO, color violeta). En los espectros se han señalado los números de onda de las bandas infrarrojas características de cada una de las especies.

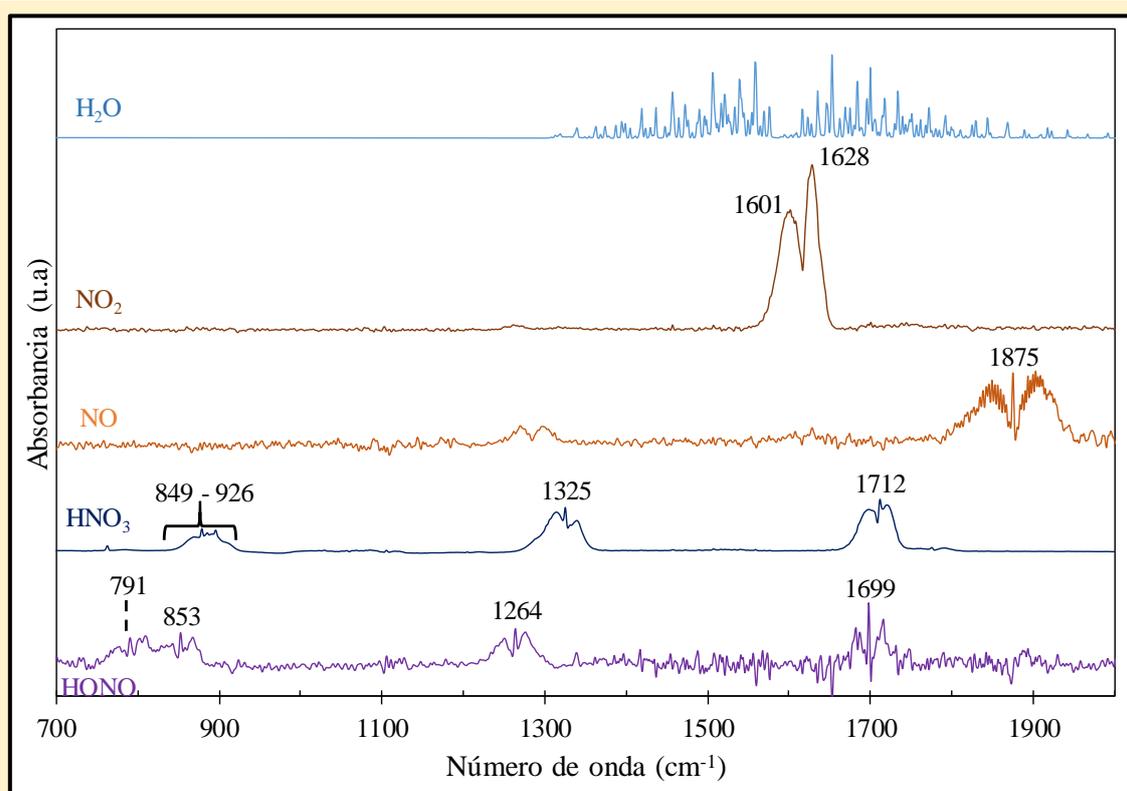


Figura 1: Espectros infrarrojos de referencia correspondientes al agua, dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno, ácido nítrico y ácido nitroso. Se indica el número de onda de las señales características cada una de las especies.

El espectro correspondiente al ácido nitroso presenta baja relación señal/ruido debido a que este espectro no está disponible en bibliografía en formato digital, y se lo obtuvo como resultado del tratamiento espectral de los datos registrados durante el experimento NO/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> en la celda. Para ser empleado como espectro de referencia, las bandas infrarrojas obtenidas se compararon con las reportadas por Svensson et al. (1986). Las señales demostraron buena concordancia en intensidad y en número de onda, por lo que este espectro pudo ser utilizado para identificar a este ácido en los distintos experimentos.

El ácido nítrico y el ácido nitroso pueden diferenciarse a partir de sus espectros infrarrojos. Particularmente, las señales a 1325 cm<sup>-1</sup> (para HNO<sub>3</sub>) y 1264 cm<sup>-1</sup> (para HONO) son relativamente intensas y no se superponen con las señales del agua (1350 – 1950 cm<sup>-1</sup>), por lo que fueron elegidas para la identificación y cuantificación de estos ácidos. Las señales a 791 cm<sup>-1</sup> y 853 cm<sup>-1</sup> correspondientes al ácido nitroso son débiles, por lo que su identificación a bajas concentraciones es difícil.

Es importante destacar que las secciones eficaces de absorción del NO<sub>2</sub> son dependientes de la presión total del sistema. Por este motivo se realizó una curva de trabajo de esta especie a la presión total del sistema. En la figura se muestra el espectro correspondiente a 1,6 mbar de NO<sub>2</sub> a una presión total de 400 mbar de N<sub>2</sub>.

Por otro lado, el monóxido de nitrógeno presenta valores de secciones eficaces de absorción infrarrojos bajos, por lo que para apreciar cambios en la intensidad de la señal a 1875 cm<sup>-1</sup> se requieren grandes cambios en la concentración de esta especie (Svensson et al., 1986).

### Monóxido de nitrógeno y agua

El estudio de la interacción de los óxidos de nitrógeno con el agua comenzó con el estudio de la mezcla gaseosa NO/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> en la celda de reacción. La figura 2 muestra los espectros infrarrojos obtenidos a 0, 10, 30 y 40 minutos posteriores a la preparación de la mezcla.

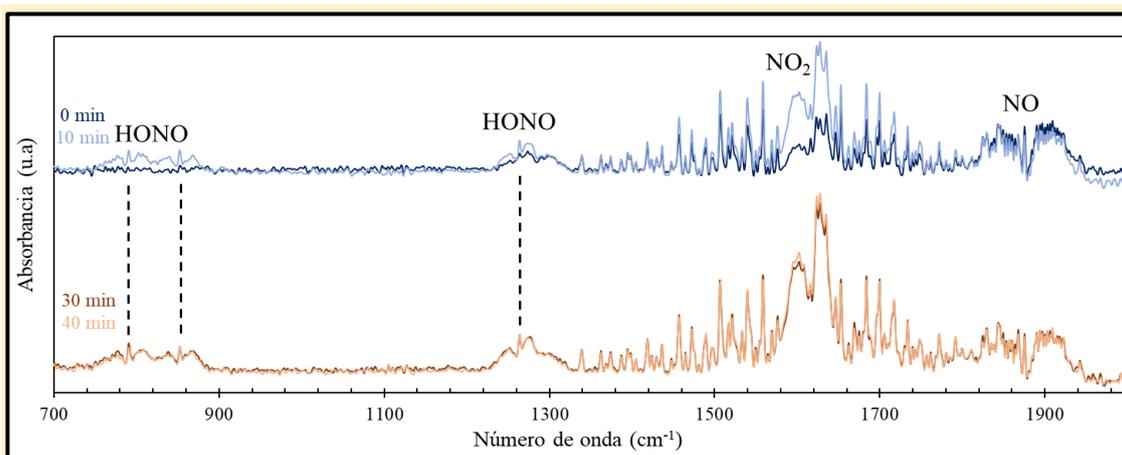


Figura 2: Espectros infrarrojos correspondientes al experimento NO/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> obtenidos a 0, 10, 30 y 40 minutos.

El espectro de color azul corresponde a la mezcla gaseosa en la celda a tiempo inicial (0 min). En la traza es posible identificar la presencia de las señales correspondientes a NO (cargado en la celda), NO<sub>2</sub> y HONO (a partir de la banda infrarroja de baja intensidad localizada a 1264 cm<sup>-1</sup>). Esto indica, que al introducir la mezcla gaseosa húmeda (H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>) para alcanzar la presión total del sistema ocurren reacciones químicas en la celda: el NO reacciona con el O<sub>2</sub> presente como impureza en el nitrógeno originando NO<sub>2</sub> y también se produce la formación de HONO, lo cual se discutirá posteriormente.

El espectro de color celeste muestra las especies presentes en el sistema después de 10 minutos. Comparando este espectro con la traza inicial se aprecia el incremento de las bandas infrarrojas a 1264 cm<sup>-1</sup>, 791 cm<sup>-1</sup> y 853 cm<sup>-1</sup> correspondientes a HONO. Además, se observa un aumento de la intensidad en las señales de NO<sub>2</sub>.

Los espectros marrón y naranja corresponden al experimento transcurridos 30 y 40 minutos, respectivamente. Al igual que la traza celeste (t = 10 minutos), estas trazas muestran claramente las señales de HONO. Además, es posible notar que la concentración de este ácido no varía de manera apreciable durante los diez minutos de diferencia existente entre ambos espectros.

Por otra parte, cuando se comparan los espectros obtenidos a 30 y 40 minutos, se observa un pequeño incremento en la concentración de NO<sub>2</sub> comparado con el cambio observado en los primeros

diez minutos del experimento, en tanto que la banda correspondiente al monóxido de nitrógeno no manifiesta cambios cuantificables.

Durante el experimento no se observaron las señales correspondientes al ácido nítrico.

El experimento realizado en ausencia de agua, al igual que el realizado en su presencia, muestra la aparición de NO<sub>2</sub> a  $t = 0$ . Esto sugiere que la formación de dióxido de nitrógeno en ambos casos es consecuencia de la reacción entre NO y del O<sub>2</sub> presente como impureza en el nitrógeno adicionado para su presurización.

En la figura 3 se muestra el aumento de la concentración de dióxido de nitrógeno en función del tiempo. La reacción entre el monóxido de nitrógeno y el oxígeno se encuentra reportada en bibliografía y corresponde a una reacción de tercer orden cuya constante cinética tiene un valor de  $(1,6 - 5,3) \times 10^{-38} \text{ cm}^6 \text{ molécula}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (Greig y Hall, 1967; Atkinson et al. 2004).

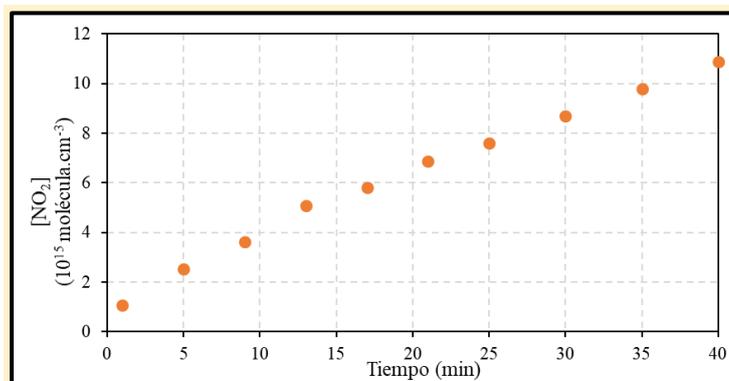


Figura 3: Variación temporal de la concentración de NO<sub>2</sub> en el experimento NO/N<sub>2</sub>.

### Dióxido de nitrógeno y agua

Para completar los estudios se procedió a estudiar la interacción del dióxido de nitrógeno con el agua a partir de la mezcla gaseosa NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> en la celda de reacción. La figura 4a muestra los espectros infrarrojos obtenidos durante el experimento a diferentes tiempos de reacción: 0 minutos (traza superior), 30 (traza media) y 40 minutos (traza inferior). La figura 4b presenta una ampliación de los espectros en la región 700 cm<sup>-1</sup> a 1350 cm<sup>-1</sup>.

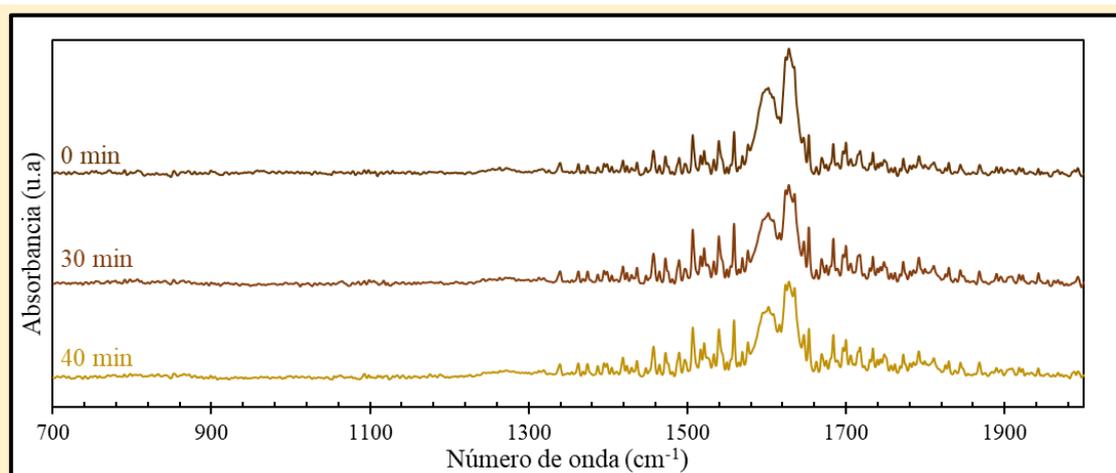


Figura 4a: Espectros infrarrojos correspondientes a la variación temporal de la mezcla gaseosa NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> a tiempo 0, 30 y 40 minutos.

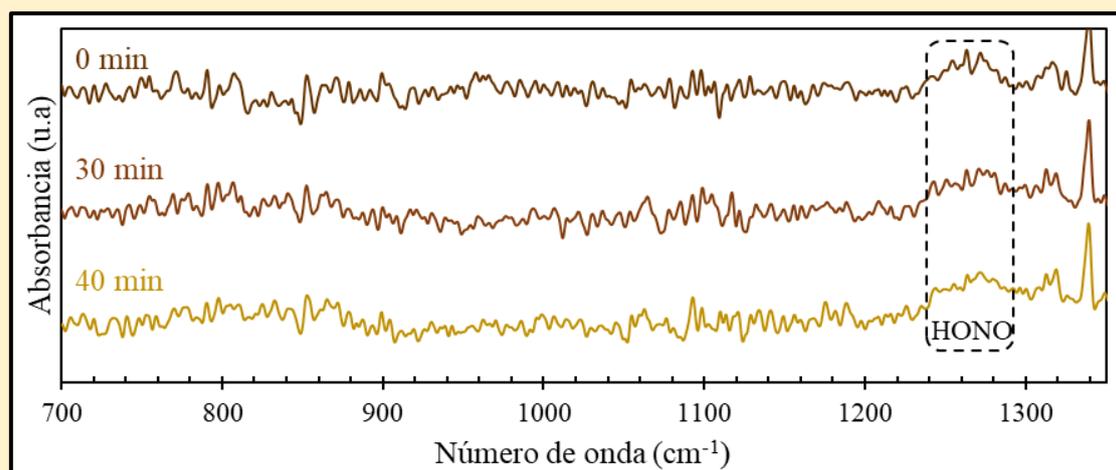


Figura 4b: Espectros infrarrojos en la región 700 cm<sup>-1</sup> a 1300 cm<sup>-1</sup> correspondientes a la variación temporal de la mezcla gaseosa NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> a tiempos 0, 30 y 40 minutos.

Las trazas presentadas en la figura 4a muestran la variación de la concentración de NO<sub>2</sub> durante el experimento. Comparando los espectros a tiempo inicial y 30 minutos se observa que la concentración de NO<sub>2</sub> disminuye. Luego, entre 30 y 40 minutos, las señales no presentan cambios apreciables.

Por otra parte, en la traza superior en la figura 4b correspondiente al espectro t = 0 minutos es posible observar la banda infrarroja a 1264 cm<sup>-1</sup> que corresponde al HONO. Esto indica nuevamente que al ingresar en la celda la mezcla gaseosa húmeda (H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>) se promueven reacciones que dan lugar a la formación de este ácido.

La concentración de dióxido de nitrógeno en este experimento se cuantificó empleando el espectro de referencia mostrado en la figura 1. La figura 5 muestra la variación temporal de la concentración de NO<sub>2</sub> en la celda de reacción.

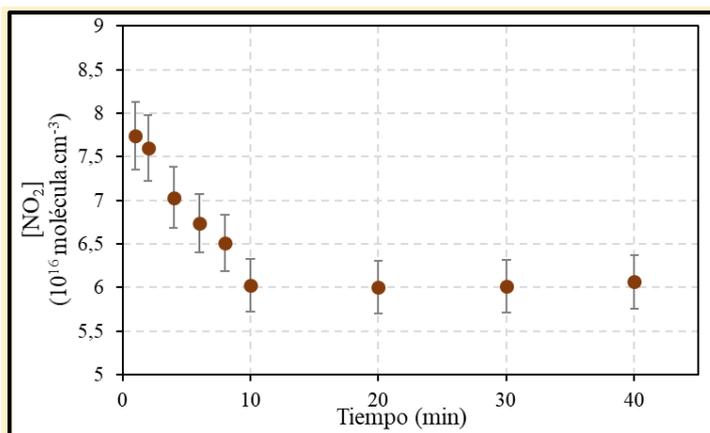


Figura 5: Variación temporal de la concentración de NO<sub>2</sub> en el experimento NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>

Como se puede observar, los valores obtenidos para la concentración de NO<sub>2</sub> disminuyen

durante los primeros diez minutos de reacción y luego su concentración permanece constante.

En contraste con el cambio de concentración observado en atmósfera húmeda, el ensayo en atmósfera seca, NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, demostró que el dióxido de nitrógeno no cambia su concentración durante el tiempo de experimento (40 minutos).

### Dióxido de nitrógeno y agua en el balón

En un balón de mayor volumen (5 L) se introdujeron 9,6 mbar de NO<sub>2</sub> y se presurizó el sistema hasta presión atmosférica con una mezcla gaseosa húmeda (H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>). El sistema experimental fue monitoreado durante 5 días a través de alícuotas que fueron cargadas en una celda de reacción con ventanas de cloruro de sodio<sup>2</sup>. La figura 6a detalla los espectros infrarrojos obtenidos para el experimento: la curva A corresponde al tiempo inicial (t = 0); la curva B a la situación luego de 30 minutos (lo cual permite analizar procesos inmediatos que tengan lugar); las curvas C, D y E corresponden a 24 h, 48 h y 120 h de experimento, respectivamente. Las figuras 6b y 6c corresponden a regiones específicas de los espectros mostrados en la figura 6a.

Se observa que, desde el comienzo del experimento, se produce la formación de HONO. Esta observación demuestra nuevamente que durante el proceso de cargado de la mezcla gaseosa húmeda se favorece la reacción del NO<sub>2</sub> con el agua para dar origen a HONO.

La figura 6c permite identificar la presencia de NO desde el comienzo del experimento. Como el NO<sub>2</sub> fue previamente destilado, asegurándose la pureza del mismo, el NO identificado proviene únicamente de las reacciones que ocurren en el interior del balón durante el cargado de la muestra gaseosa húmeda.

<sup>2</sup> La desventaja de las ventanas de cloruro de sodio es que generan la presencia de ClNO como impureza (banda infrarroja ubicada a 1800 cm<sup>-1</sup>). Las ventanas se encuentran adheridas a la celda con cera especial para sistemas de vacío la cual interfiere en el espectro en la región señalada como “imp”.

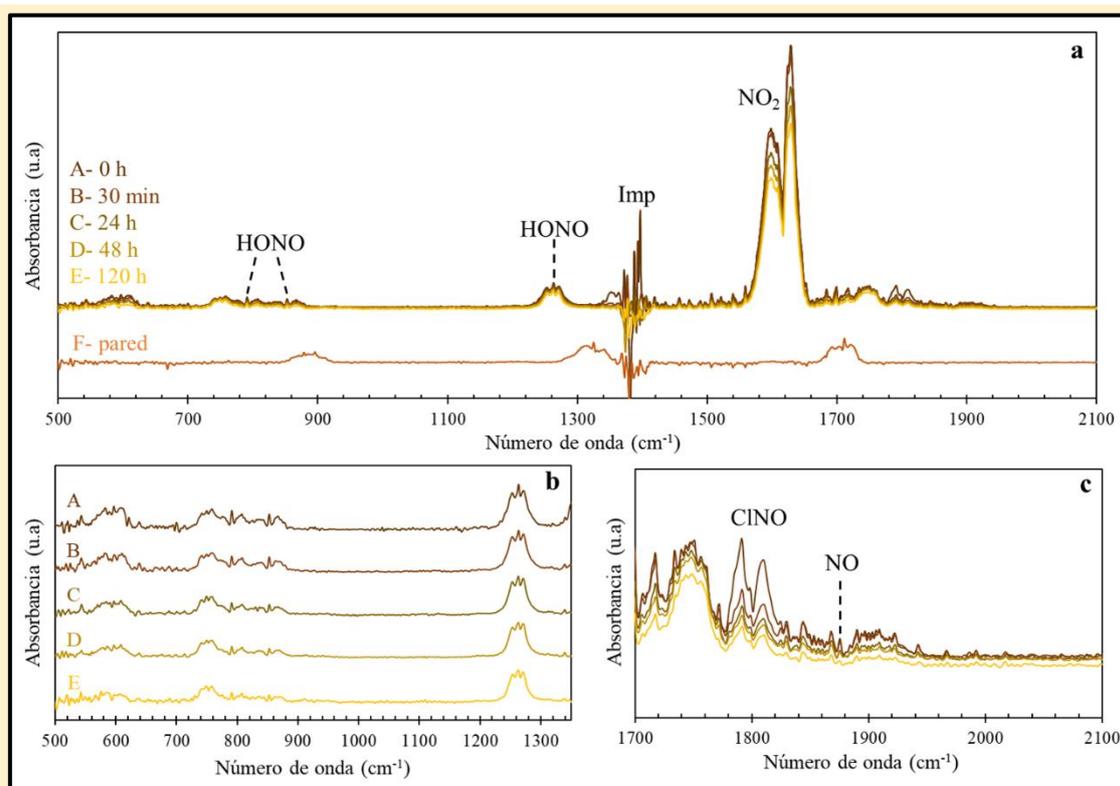


Figura 6: Espectros infrarrojos correspondientes al experimento  $\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  en el balón de reacción. La figura "a" muestra los espectros obtenidos en el rango de 500 a 2100  $\text{cm}^{-1}$ , en tanto que las figuras "b" y "c" desglosan los espectros A - E en el rango de 500 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  y 1700 a 2100  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

Continuando con el análisis de la figura 6c, es posible observar que la señal de  $\text{NO}$  disminuye con el paso del tiempo, lo cual se puede atribuir a la reacción con oxígeno (impureza presente en el nitrógeno) para dar lugar a la formación de dióxido de nitrógeno.

Por otro lado, la figura 6b muestra que las señales de  $\text{HONO}$  disminuyen lentamente con el avance temporal del experimento.

A diferencia del experimento en la celda, el uso del balón como reactor permitió observar la formación de gotas líquidas en su superficie. Al evacuar la fase gaseosa del balón, se permitió la evaporación de las gotas y su expansión en la celda de reacción. El espectro obtenido en este ensayo se muestra en la traza F de la figura 6a, y revela la presencia de ácido nítrico como producto.

### Discusión de los productos observados en los experimentos en la celda

En la tabla 1 se resumen el comportamiento de las especies nitrogenadas presentes en los ensayos realizados en atmósfera húmeda.

Tabla 1: Análisis de las especies presentes en cada uno de los sistemas estudiados.

Especie analizada	Ensayos en celda		Ensayo en balón
	NO/H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>
NO	Presente	No se observa	Está presente desde el comienzo, su concentración disminuye.
NO <sub>2</sub>	Aumenta la concentración hasta permanecer constante.	Disminuye hasta permanecer constante.	Disminuye durante el experimento.
HONO	Aumenta durante los primeros 30 minutos del experimento, luego se mantiene constante.	Presente desde el inicio del experimento.	Presente desde el inicio, y su concentración disminuye durante el experimento.
HNO <sub>3</sub>	No se observa	No se observa	Se forma adherido en las paredes del balón

La mezcla gaseosa NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>, tanto en la celda como en el balón, presenta la formación de ácido nitroso en fase gaseosa desde el inicio del experimento. Esto indica que su formación se produce cuando la mezcla gaseosa húmeda (H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>) ingresa en la celda/balón. Por otro lado, el experimento con monóxido de nitrógeno (NO/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>) presenta NO<sub>2</sub> (producto de la reacción con oxígeno) y una pequeña concentración de HONO inicial, la cual incrementa durante los 30 minutos posteriores. Las observaciones realizadas en los ensayos sugieren que la reacción del dióxido de nitrógeno con el agua conlleva a la formación de HONO.

Caudle y Denbigh (1953) estudiaron la interacción entre el NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en solución acuosa determinando que, en la interfaz gas-líquido, tienen lugar la formación HONO y HNO<sub>3</sub> (ecuación 1):



y concluyeron que el ácido nitroso origina los óxidos de nitrógeno (ecuación 2)



Por otra parte, Jenkin et al. (1988) reportaron la formación del ácido nitroso a partir de dióxido de nitrógeno y vapor de agua tal como se indica en la ecuación 1. Los resultados obtenidos

por Jenkin et al. (1988) indicaron que la reacción ocurre a través de un mecanismo heterogéneo entre el agua adsorbida en las paredes del reactor y el NO<sub>2</sub>. El HONO formado es liberado a la fase gaseosa mientras que el HNO<sub>3</sub> permanece adherido a la superficie.

A partir de estos datos bibliográficos, la presencia de HONO en las mezclas gaseosas es consecuencia de la reacción entre el dióxido de nitrógeno y el agua tal como se indica en la ecuación 1. Además, la formación de este compuesto ocurre cuando la mezcla gaseosa húmeda ingresa en el sistema y se favorecen los procesos heterogéneos en las paredes del reactor. La presencia de HNO<sub>3</sub> en la superficie del balón es evidencia de la heterogeneidad de la interacción entre NO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

England y Corcorán (1974) profundizaron en el estudio de la interacción entre el NO<sub>2</sub> y el agua en fase gaseosa a diferentes temperaturas y concentraciones de agua. Estos autores indicaron que la concentración de NO<sub>2</sub> decae rápidamente hacia una posición de equilibrio. Además, determinaron que, al añadir NO al sistema se favorece la formación de HONO, y que éste reacciona con el NO<sub>2</sub> para dar lugar a la formación de HNO<sub>3</sub> y NO (ecuación -2 y 3). Los autores no observaron HNO<sub>3</sub> en fase gaseosa, lo que justificaron teniendo presente la capacidad de este ácido para permanecer condensado en la superficie.



En base a las observaciones de England y Corcorán (1974), el incremento en la concentración de HONO observada en el sistema experimental NO/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> se atribuye a la reacción descrita en la ecuación -2.

Svensson et al. (1986), basado en las observaciones previas y con el objetivo de elucidar las constantes cinéticas de este sistema, propusieron la formación de un complejo de Van der Waals entre el agua y el NO<sub>2</sub> que origina los ácidos (ecuación 4 y 5). Posteriormente el ácido nitroso regenera una molécula de dióxido de nitrógeno y origina una molécula de NO (ecuación 2).



Este mecanismo, que involucra a un complejo de Van der Waals como intermediario de reacción, fue propuesto por Svensson et al. (1986) a partir de observar que la velocidad de reacción se incrementaba al disminuir la temperatura del sistema, ya que se favorece la interacción que origina el complejo NO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Svensson et al. (1986) no observaron la formación ácido nítrico entre los productos de reacción, posiblemente como consecuencia de que éste se encuentra condensado en las paredes del reactor.

A partir de los trabajos bibliográficos referenciados es posible concluir que la presencia de HONO es producto de la reacción entre el NO<sub>2</sub> y el agua de acuerdo a la ecuación 1 y la presencia de NO favorece la formación de HONO (ecuación -2).

La ausencia de ácido nítrico en fase gaseosa y su presencia en la superficie del balón demuestra la capacidad de nucleación de este compuesto como indican todos los autores. Esta observación es indicativa de que, en los experimentos en la celda el HNO<sub>3</sub> se forma pero no se observa (a pesar que la relación superficie/volumen es mayor que la del balón) posiblemente como consecuencia de que la cantidad de reactivos utilizado es menor y a que el tiempo de reacción empleado también lo es.

Como se puede constatar, el sistema NO<sub>x</sub> y agua involucra un ciclo de reacciones donde permanentemente las especies se encuentran pasando de una a otra hasta alcanzar un estado estacionario. Esto corrobora los resultados obtenidos por los autores referenciados.

### Mecanismo de reacción y modelado cinético

Para completar el estudio del comportamiento de los óxidos de nitrógeno en presencia de agua se modeló el mecanismo de reacción propuesto para el sistema experimental NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> utilizando el programa KINTECUS. Esto, además de evaluar por primera vez el mecanismo completo de reacción, permite determinar el valor de la constante de velocidad entre el dióxido de nitrógeno y el agua en fase gaseosa, a pesar de que esta reacción ya ha sido propuesta por otros autores hace tiempo. La tabla 2 detalla el mecanismo de reacción propuesto y las constantes de velocidad de cada reacción, donde se incluyen las reacciones presentadas en la discusión de los resultados experimentales y se focaliza en la determinación de las constantes cinéticas para las reacciones 4, -4 y 5.

Tabla 2: Mecanismo de reacción propuesto para la variación de la concentración de dióxido de nitrógeno en presencia de agua.

	Mecanismo de reacción	Constante de velocidad	Ref.
(4)	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$7,0 \times 10^{-22}$	Este trabajo
(-4)	$\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,0 \times 10^{-3}$	
(5)	$\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HONO}$	$1,0 \times 10^{-19}$	
(2)	$2 \text{HONO} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \times 10^{-19}$	Chan et al. (1976) Kaiser et al. (1977)
(6)	$\text{HONO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO}$	$1,0 \times 10^{-22}$	Streita et al. (1979)
(7)	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{HO} + \text{NO}_2$	$2,0 \times 10^{-3}$	Johnston et al. (1951)
(8)	$\text{O}_2 + 2 \text{NO} \rightarrow 2 \text{NO}_2$	$3,0 \times 10^{-38}$	Greig Hall (1967); Atkinson et al. (2004)

Unidades: Reacciones unimoleculares ( $s^{-1}$ ), Reacciones bimoleculares ( $\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} s^{-1}$ ), Reacciones termoleculares ( $\text{cm}^6 \text{molecula}^{-2} s^{-1}$ )

En la Figura 8 se muestra el resultado obtenido en el modelado cinético (línea continua) y su comparación con los resultados experimentales (círculos).

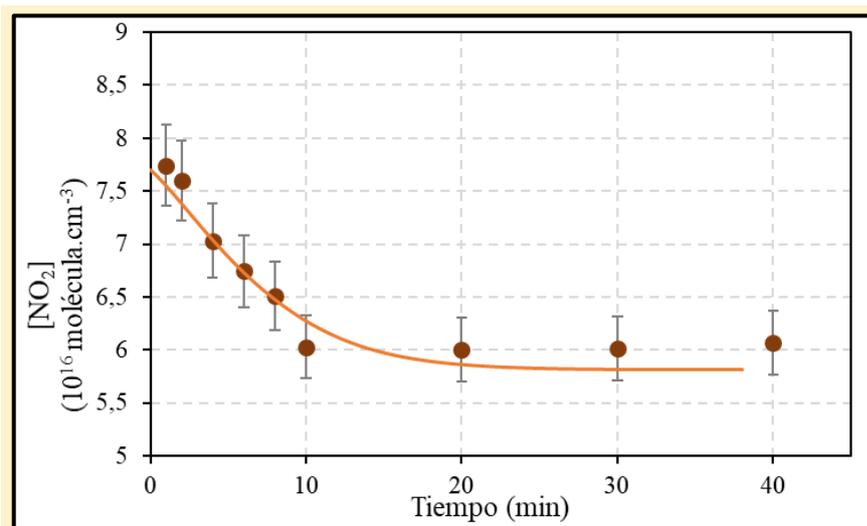


Figura 8: Variación de la concentración de NO<sub>2</sub> en función del tiempo para el sistema NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>. En línea continua se muestra el modelado cinético obtenido para el sistema experimental NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>.

El resultado obtenido mediante el modelado es congruente con las concentraciones de NO<sub>2</sub> registradas experimentalmente, lo que indica que las constantes propuestas en el mecanismo son óptimas. Además, la constante de velocidad determinada para la reacción de formación del complejo de Van der Waals (ecuación 4) es de magnitud similar a la determinada experimentalmente por Jenkins et al. (1987):  $3,2 \times 10^{-22} \text{ s}^{-1}$ .

## Conclusiones

Los ensayos experimentales, complementados por el modelado realizado con KINTECUS, indican que el NO<sub>2</sub> reacciona con el agua para dar lugar a los ácido nítrico y nitroso. El ácido nítrico se condensa en las paredes de la celda donde se lleva a cabo la reacción, mientras que el ácido nitroso es detectado en fase gaseosa. La formación de HONO conduce a la formación de NO en el sistema. Además, las reacciones químicas que se desencadenan alcanzan una condición estacionaria en la cual permanentemente se regenera el NO<sub>2</sub>.

## Bibliografía

- 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 O<sub>x</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> species. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 1461–1738
- Chan, W. H.; Nordstrom, R. J.; Calvert, J. G.; Shaw, J. H. (1976). An IRFTS spectroscopic study of the kinetics and the mechanism of the reactions in the gaseous system, HONO, NO, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. *Chemical Physical Letters*, 37, 441–446.
- England, C.; Corcoran, W. H. (1974) Kinetics and mechanisms of the gas-phase reaction of water vapor and nitrogen dioxide. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 13(4), 373–384.
- Greig, J. D.; Hall, P. G. (1967). Thermal oxidation of nitric oxide at low concentrations. *Transaction of Faraday Society*, 63, 655–661.
- Jekins, M. E.; Cox, R. A.; Williams, D. J. (1987) Laboratory studies of the kinetics of formation of nitrous acid from the thermal reaction of nitrogen and water vapour. *Atmospheric Environment*, 22(3), 487–498.
- Kaiser, E. W.; Wu, C. H. (1977). A kinetic study of the gas phase formation and decomposition reactions of nitrous acid. *Journal of Physical Chemistry*, 81(18), 1701–1706.
- Streita, G. E.; Wells, J. S.; Fehsenfeld, F. C.; Howard, C. J. (1979) A tuneable diode laser study of the reactions of nitric and nitrous acids: HNO<sub>3</sub> + NO and HNO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>. *Journal of Chemical Physics*, 70(7), 3439–3443.
- Svensson, R.; Ljungstrom, E.; Lindqvist, O. (1986) Kinetics of the reaction between nitrogen dioxide and water vapour. *Atmospheric Environment*, 2(7), 1529–1539.



## Capítulo 4:

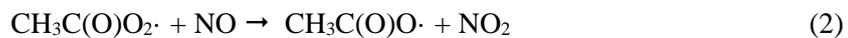
### Estabilidad del peroxiacetil nitrato (PAN) en presencia de agua en fase gaseosa



El peroxiacetil nitrato, PAN, es el peroxinitrato más estudiado y medido en la atmósfera por formar parte del smog fotoquímico y por ser un compuesto fitotóxico que puede afectar la salud humana. Es un contaminante secundario formado en ciudades que presentan una atmósfera altamente contaminada con dióxido de nitrógeno. Su formación proviene de la reacción entre  $\text{NO}_2$  y radicales peroxiacetilo  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot$  (ecuación 1), producidos en la degradación de compuestos orgánicos volátiles.



En la tropósfera, la degradación del PAN inicia con su descomposición térmica que origina el radical  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot$  y dióxido de nitrógeno (ecuación -1). Este radical puede reaccionar con  $\text{NO}$  para dar lugar a la formación del radical  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$  (ecuación 2).



Inmediatamente el radical  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$  decarboxila para formar el radical metilo (ecuación 3), el cual en presencia de oxígeno forma nuevamente un radical peróxido  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ , seguido de la formación del radical metóxido,  $\text{CH}_3\text{O}\cdot$  (ecuaciones 4 y 5, respectivamente). La reacción entre el radical metóxido y el dióxido de nitrógeno origina el nitrato de metilo (ecuación 6). Este nitrato, junto con el dióxido de carbono, han sido identificados como los principales productos en la degradación de PAN (Cox y Roffey 1977; Senum et al., 1985; Bridier et al., 1991; Orlando et al., 1992, Roumelis y Glavas 1992).

La mayoría de los estudios de degradación del PAN han sido desarrollados simulando condiciones de atmósferas libres de agua. Hasta el desarrollo de esta tesis, los escasos estudios sobre la interacción PAN - H<sub>2</sub>O en fase gaseosa han sido realizados a partir de cálculos computacionales únicamente (Li y Francisco, 2005), sin sustento de datos experimentales. Li y Francisco (2005) proponen que la reacción entre PAN y agua en fase gaseosa da lugar a la formación de ácido acético y ácido peroxinitrico (HOONO<sub>2</sub>) mediada por la formación de complejos de Van der Waals entre PAN y agua. Además, no descartaron la posibilidad de que estos complejos sean promotores de otros procesos heterogéneos. Hasta el presente, los trabajos experimentales reportados involucran la participación del agua en estado líquido. En ellos se observa un cambio en el pH del sistema, lo que atribuyen a la formación de HNO<sub>3</sub> y HONO ya que no observan la formación de ácido acético como producto de la interacción (Holdren et al., 1986; Villalta et al., 1996).

Como puede observarse, a la fecha quedan muchos interrogantes que no permiten tener un conocimiento acabado de la reactividad del PAN con el agua en fase gaseosa, lo cual es motivo del presente estudio.

En el presente capítulo se describe el estudio de la estabilidad del peroxiacetil nitrato en presencia de agua en fase gaseosa. Se inicia esta sección describiendo la metodología específica empleada para los ensayos realizados y posteriormente se describen los resultados obtenidos. Complementariamente a la presentación de los resultados se realiza la discusión de los datos obtenidos para dar continuidad a la elaboración de los conceptos, hipótesis y conclusiones que fueron consolidándose a medida que se avanzó en la investigación de este sistema.

## Metodología experimental

La identificación y cuantificación del PAN en los diferentes ensayos se realizó utilizando un espectro obtenido a partir de su síntesis. En la figura 1 se muestra el espectro obtenido en el cual se señalan las bandas de mayor intensidad y su correspondiente asignación. Las secciones eficaces de absorción obtenidas experimentalmente están en buena concordancia con las reportadas en bibliografía por Allen et al. (2005).

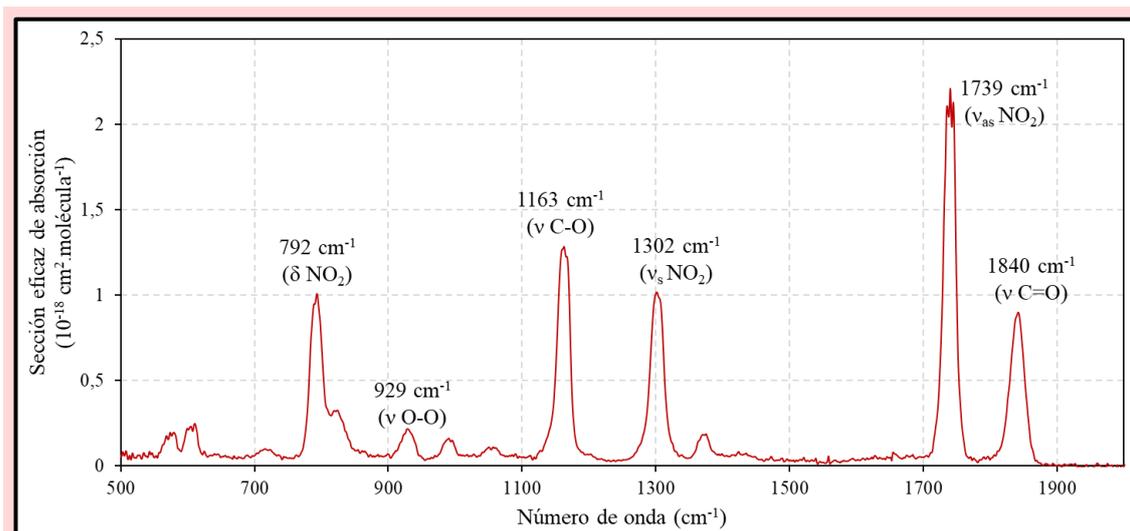


Figura 1: Secciones eficaces de absorción infrarrojo correspondiente al PAN.

Con el objetivo de identificar los productos de la degradación del PAN en atmósfera húmeda, se colocó 1,0 mbar de PAN en un balón de vidrio de 12 L y se completó hasta presión atmosférica con una mezcla de agua y nitrógeno, H<sub>2</sub>O (23,0 mbar)/N<sub>2</sub> (989,0 mbar). La mezcla gaseosa se monitoreó durante 6 días, analizando mediante espectroscopía infrarroja alícuotas de la mezcla de reacción cada 24 h, empleando una celda de paso óptico largo (9,0 m). Esta celda permite observar especies que se encuentran en muy baja concentración debido al sistema de reflexión de la radiación infrarroja en su interior, obtenido por la ubicación de los espejos de acuerdo al arreglo de White (White, 1942).

El estudio cinético de la estabilidad del PAN en presencia de agua se realizó en una celda de vidrio de 24 cm de paso óptico con ventanas de silicio, cargando los reactivos correspondientes y completando con nitrógeno hasta una presión total de 400,0 mbar.

Considerando que los trabajos publicados al presente postulan que la estabilidad del PAN se incrementa al formar complejos de Van der Waals con el agua en fase gaseosa (Li y Francisco, 2005) y que su descomposición térmica en presencia de agua líquida conduce a la formación del radical CH<sub>3</sub>C(O)O· y de los ácidos nitrogenados (Holdren et al., 1986; Villalta et al., 1996), se decidió estudiar su estabilidad en condiciones en las cuales la descomposición térmica del PAN se encontrase reprimida (presencia de NO<sub>2</sub>, ecuación -1) y en condiciones en las cuales se encuentre favorecida (presencia de NO, ecuación 2). A partir de esto, se estudió la estabilidad del PAN en seis mezclas gaseosas con la siguiente composición utilizando la celda de vidrio (paso óptico 24 cm):

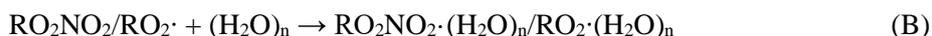
- ✕ PAN (1,0 mbar) + N<sub>2</sub> (399,0 mbar)
- PAN (0,9 mbar) + H<sub>2</sub>O (23,0 mbar) + N<sub>2</sub> (376,0 mbar)
- ✕ PAN (1,0 mbar) + NO<sub>2</sub> (5,0 mbar) + N<sub>2</sub> (394,0 mbar)
- ◆ PAN (1,7 mbar) + NO<sub>2</sub> (5,0 mbar) + H<sub>2</sub>O (23,0 mbar) + N<sub>2</sub> (370,3 mbar)
- ✕ PAN (1,0 mbar) + NO (5,0 mbar) + N<sub>2</sub> (394,0 mbar)
- ▲ PAN (1,0 mbar) + NO (5,0 mbar) + H<sub>2</sub>O (23,0 mbar) + N<sub>2</sub> (371,0 mbar)

Los tiempos de monitoreo de las mezclas gaseosas estuvieron comprendidos entre 20 y 120 minutos. El seguimiento de la variación de la concentración de PAN se realizó monitoreando la absorción de sus bandas infrarrojas a  $1163\text{ cm}^{-1}$  y  $792\text{ cm}^{-1}$  ya que ambas no se solapan con las bandas del agua.

Para evaluar si la estabilidad del PAN se encuentra afectada por la participación de reacciones heterogéneas, se realizaron ensayos empleando una celda de vidrio y una de acero inoxidable. Modificar la superficie del reactor equivale a modificar la superficie de reacción, lo que permite explorar la presencia de reacciones en el sistema en estudio que dependan de la superficie.

En una celda de acero inoxidable se introdujeron 1,0 mbar de peroxinitrato, 23,0 mbar de agua y se llevó el sistema hasta 400,0 mbar empleando nitrógeno. El experimento fue monitoreado durante 2 h y se compararon los resultados con los obtenidos en la celda de vidrio. Posteriormente se desarrolló el experimento en atmósfera seca, es decir, utilizando la misma presión de PAN y completando con nitrógeno hasta alcanzar una presión total de 400,0 mbar.

Para complementar los estudios experimentales se realizaron cálculos teóricos sobre la posible formación de complejos de Van der Waals entre PAN y agua, y el radical peroxiacetilo y el agua. Para la formación de los complejos se plantearon las vías A y B descritas en la metodología (Capítulo 2) donde la formación del complejo se produce a partir de las moléculas independientes y a partir del clúster de agua, con  $n = 1, 2, 4, 6$  y  $8$ .



Nuestro estudio extiende la exploración teórica realizado por Li y Francico (2005) quienes estudiaron la formación de los complejos con solamente 1 y 2 moléculas de agua.

La optimización de las estructuras de los complejos se realizó empleando la metodología MP2/6-311G+(d,p). Durante la misma se analizaron las frecuencias obtenidas con el fin de determinar que las estructuras halladas corresponden efectivamente a un mínimo en la curva de energía potencial. La energía de las estructuras fue calculada empleando la metodología CCSD aplicada a la misma base. Posteriormente, se determinó la energía de estabilización de la formación del complejo. Se realizó el análisis de las variables termodinámicas ( $\Delta G$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ) comparando ambas vías de formación del complejo, unificando las metodologías como especifica Ochterski (2000). Este análisis se reprodujo para los radicales peroxiacetilo.

La variación de la concentración de PAN en los experimentos realizados en atmósfera húmeda se modeló empleando el programa KINTECUS.

## Resultados experimentales

### Identificación de los productos en el sistema PAN + H<sub>2</sub>O

El estudio de la estabilidad de PAN en atmósfera húmeda comenzó por la identificación de los productos de la reacción en un balón reactor durante 6 días. La figura 2 muestra los espectros infrarrojos obtenidos para el tiempo inicial (traza roja) y luego de 6 días (traza marrón). En los espectros presentados se sustrajo la absorción del agua para poder identificar los productos con mayor claridad.

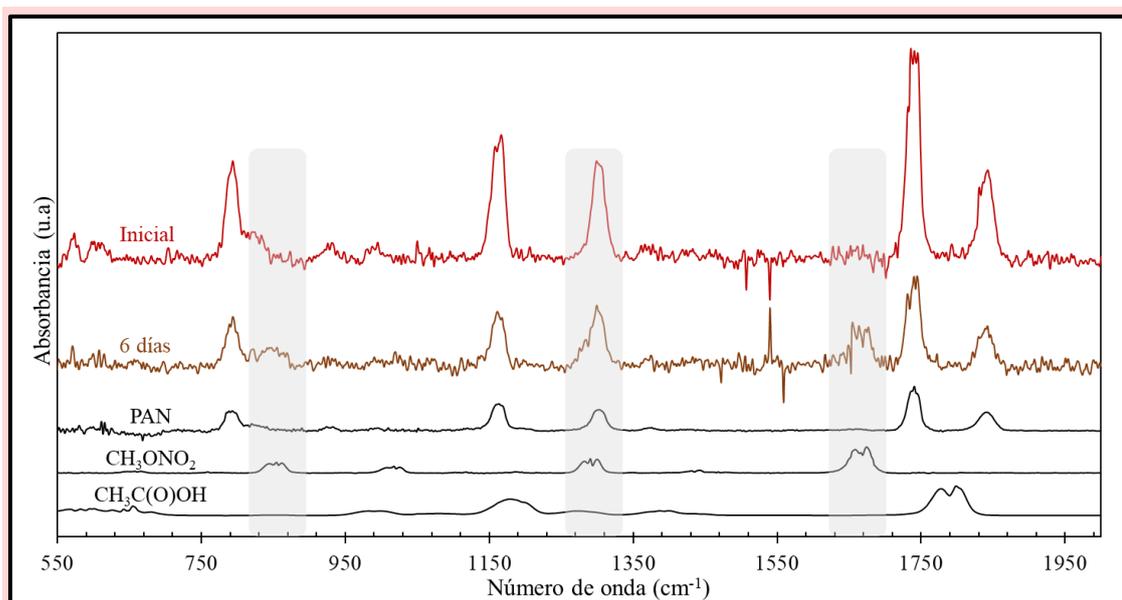


Figura 2: Espectros infrarrojos correspondientes al experimento PAN/H<sub>2</sub>O en el balón reactor. En color rojo y marrón se presentan las trazas correspondientes al tiempo inicial y luego de seis días, respectivamente. En color negro se muestran los espectros de referencia de PAN, CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>C(O)OH.

Al comparar los espectros a tiempo inicial y final se puede apreciar una disminución en la intensidad de las señales de PAN y la aparición de bandas infrarrojas a 854 cm<sup>-1</sup>, 1291 cm<sup>-1</sup> y 1666 cm<sup>-1</sup> que indican la formación de CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub> (Stanton et al., 2008). No se observaron las bandas características del ácido acético, por lo que se descarta su formación.

### Estabilidad de PAN en presencia de agua

El estudio de la evolución temporal de las seis mezclas gaseosas preparadas (A – F), permitieron profundizar en la comprensión de cómo se comporta el PAN en una atmósfera húmeda. La figura 3 muestra los espectros infrarrojos correspondientes al tiempo final de los ensayos PAN/NO/H<sub>2</sub>O (color verde), PAN/NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (color azul) y PAN/H<sub>2</sub>O (color rojo). En los espectros presentados se han sustraído las bandas correspondientes al peroxinitrato. Debe mencionarse que, la diferencia en la intensidad de la señal del agua observada en los espectros, tiene su origen en los cambios que se producen en el agua ambiente mientras se realizan los experimentos.

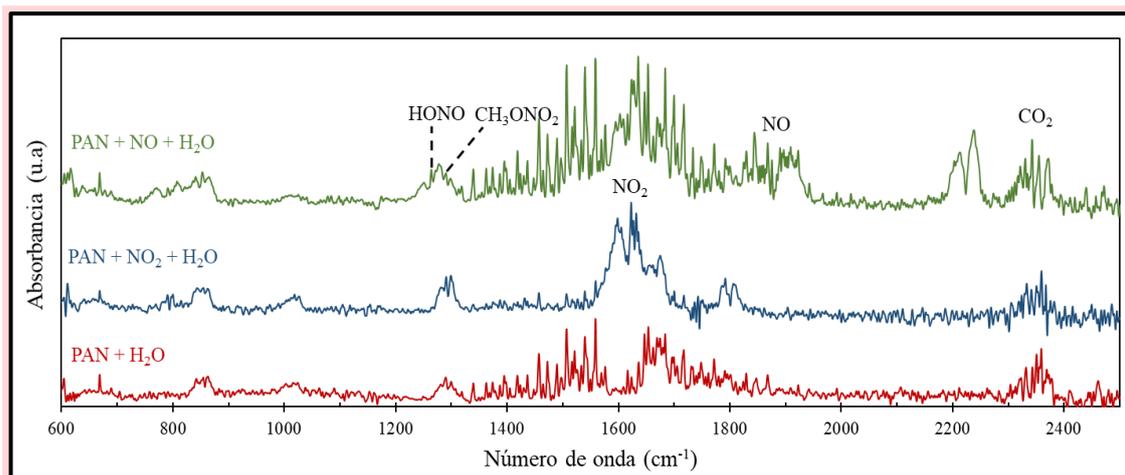


Figura 3: Espectros infrarrojos obtenidos luego de 2 h de reacción para los ensayos: PAN/NO/H<sub>2</sub>O (color verde), PAN/NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (color azul) y PAN/H<sub>2</sub>O (color rojo).

En el sistema PAN/H<sub>2</sub>O se puede observar la ausencia de las bandas infrarrojas de dióxido de nitrógeno y la presencia de la señal a 1291 cm<sup>-1</sup> de nitrato de metilo. Este resultado concuerda con lo observado en el experimento en el balón mencionado anteriormente. La formación de nitrato de metilo se observa además en el espectro obtenido luego de dejar reaccionar 38 minutos a la mezcla PAN/NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. En este ensayo se observó que la concentración de dióxido de nitrógeno disminuye durante el experimento.

También en la traza color verde, correspondiente al sistema PAN/NO/H<sub>2</sub>O luego de 18 minutos de experimento, se puede observar la presencia de la señal de nitrato de metilo solapada con la banda a 1264 cm<sup>-1</sup> que corresponde al ácido nitroso y la formación de NO<sub>2</sub>. La formación de este último es consecuencia de la reacción del NO con oxígeno que se encuentra presente como impureza del gas inerte, en tanto que la formación de HONO es producto de la reacción entre el NO<sub>2</sub>, NO y agua como se demostró en el capítulo anterior.

Por otro lado, en todos los ensayos, además de nitrato de metilo se observó la formación de dióxido de carbono como producto. Esto indica que la interacción entre PAN y agua no origina nuevos productos a los ya reportados a partir de la descomposición térmica del PAN.

En la tabla 1 se muestra el cambio en la presión para el peroxinitrato, el nitrato de metilo y el dióxido de carbono en cada uno de los sistemas estudiados. Para cuantificar el PAN se empleó el espectro de referencia presentado en la figura 1 mientras que la cuantificación de CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub> se realizó a partir del área de la señal infrarroja a 1291 cm<sup>-1</sup>. La determinación de dióxido de carbono se realizó considerando su banda infrarroja a 2280 – 2400 cm<sup>-1</sup>.

Tabla 1: Cambios en las presiones observados en los sistemas experimentales analizados.

Sistema experimental	$\Delta[\text{PAN}]$	$\Delta[\text{CH}_3\text{ONO}_2]$	$\Delta[\text{CO}_2]$
PAN (120 min)	0 mbar	0 mbar	0 mbar
PAN/H <sub>2</sub> O (120 min)	- 0,12 mbar	+ 0,12 mbar	+ 0,13 mbar
PAN/NO <sub>2</sub> (38 min)	0 mbar	0 mbar	0 mbar
PAN/NO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O (38 min)	- 0,26 mbar	+ 0,27 mbar	+ 0,24 mbar
PAN/NO (18 min)	- 0,15 mbar	+ 0,06 mbar	-
PAN/NO/H <sub>2</sub> O (18 min)	- 0,21 mbar	+ 0,19 mbar	-

Como se muestra en la tabla, en los sistemas PAN/H<sub>2</sub>O y PAN/NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, el cambio en las presiones de PAN, nitrato de metilo y dióxido de carbono son equivalentes, lo cual indica que por cada molécula de peroxinitrato que se degrada se origina una molécula de nitrato de metilo y dióxido de carbono.

En el sistema con monóxido de nitrógeno en exceso, el NO captura eficientemente los radicales peróxido y habilita otros caminos reactivos por lo que el cambio en la presión de peroxinitrato y nitrato no es equivalente. En este experimento, no fue posible la determinación de CO<sub>2</sub>.

Además, se determinó la velocidad de degradación del peroxinitrato en cada uno de los sistemas estudiados. La figura 4 muestra la variación temporal de la concentración de PAN respecto de su concentración inicial ( $\frac{[\text{PAN}]_t}{[\text{PAN}]_0}$ ) para los seis sistemas en estudio.

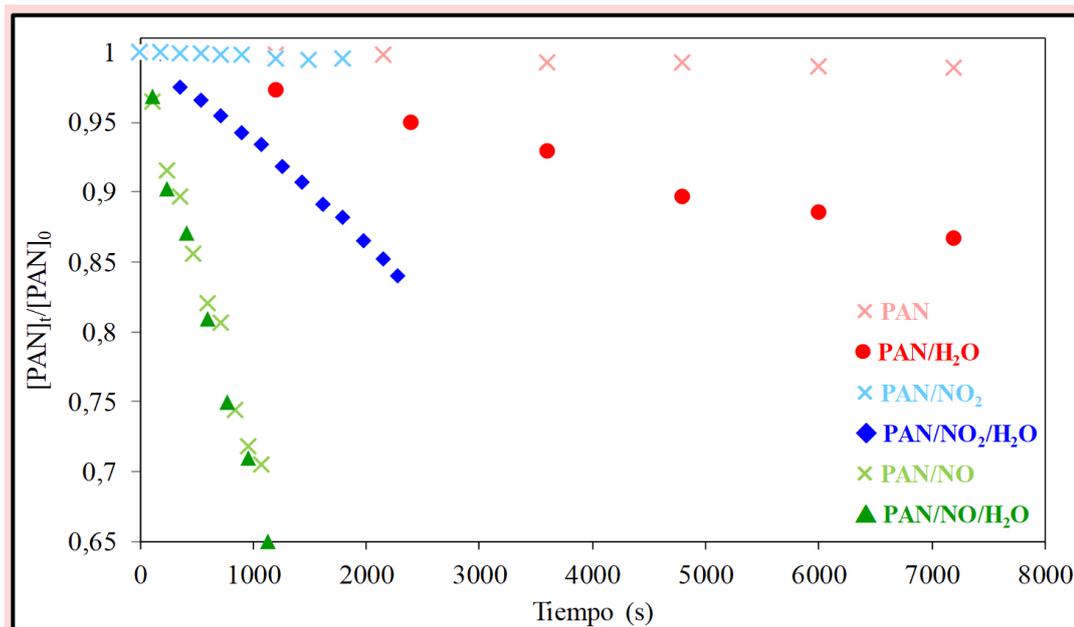


Figura 4: Variación temporal de la concentración de PAN en cada uno de los sistemas experimentales estudiados.

Las cruces en color rosa correspondientes a la variación temporal de la concentración de PAN cuando este se encuentra en ausencia de otro gas en la celda de reacción, muestran que su concentración no varía a lo largo del experimento. Esto demuestra la estabilidad del peroxinitrato. Sin embargo, en presencia de agua (PAN/H<sub>2</sub>O, círculos rojos) su velocidad de degradación se incrementa.

En el sistema PAN/NO<sub>2</sub> (cruces de color celeste) no se observan cambios en la concentración como consecuencia de que el equilibrio de descomposición térmica del PAN se encuentra reprimido debido al exceso de dióxido de nitrógeno en el sistema (ecuación 1); mientras que al añadir agua (PAN/NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, rombos azules) la degradación del peroxinitrato se incrementa considerablemente. Incluso se puede observar que la velocidad de desaparición del PAN en este sistema es mayor que en el sistema PAN/H<sub>2</sub>O, a pesar de que el equilibrio de descomposición de PAN se encuentra reprimido por la presencia de NO<sub>2</sub>. Este resultado puede explicarse considerando que el dióxido de nitrógeno en presencia de agua conduce a la formación de monóxido de nitrógeno, el cual captura eficazmente los radicales peróxidos formados en la descomposición del PAN.

Los datos experimentales indicados en cruces y triángulos de color verde corresponden a los sistemas PAN/NO y PAN/NO/H<sub>2</sub>O respectivamente. Como se puede observar, la variación temporal de la concentración de PAN es similar en ambos ensayos, y superior a los otros sistemas analizados.

La variación temporal de la concentración de PAN en los seis ensayos se puede interpretar considerando los resultados de la interacción entre los óxidos de nitrógeno y el agua descritos en el capítulo 3. Para comprender este sistema, se debe tener presente que la reacción del NO<sub>2</sub> con el agua origina los ácidos nítrico y nitroso de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



A su vez, el ácido nitroso puede reaccionar consigo mismo para dar origen al NO y regenerar NO<sub>2</sub> como se muestra en la ecuación 9:



A partir de las ecuaciones mencionadas, la estabilidad del peroxinitrato en el ensayo PAN/NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O se puede explicar considerando que el NO<sub>2</sub> en presencia de agua inicia el ciclo de reacciones donde se origina HONO y su degradación conduce a la formación de trazas de NO, que aceleran la degradación del compuesto en estudio.

Por otro lado, para explicar el cambio en el sistema PAN/H<sub>2</sub>O, donde la concentración de NO<sub>2</sub> es menor, ya que se forma a partir de la descomposición térmica del peroxinitrato, se propuso como hipótesis la formación de un complejo de tipo Van der Waals entre el agua y el peroxinitrato que favorece procesos heterogéneos en las paredes de la celda. De esta forma el PAN queda retenido por la interacción con el agua en la superficie favoreciendo la reacción entre el NO<sub>2</sub> y el agua para dar lugar a NO que acelera el proceso degradativo.

### **Influencia de la superficie del reactor en la estabilidad del PAN**

Con el objetivo de complementar los resultados, se exploró la heterogeneidad del sistema PAN/H<sub>2</sub>O empleando una celda de acero inoxidable. La figura 5 muestra de manera comparativa los resultados obtenidos para la degradación del peroxinitrato en la celda de acero inoxidable (celda ai) en ausencia de agua y en presencia de agua, en conjunto con los resultados obtenidos para el experimento en las mismas condiciones realizado en la celda de vidrio.

Los datos experimentales muestran un cambio importante en la velocidad de degradación del peroxinitrato al modificar la superficie, ya que la degradación de PAN se incrementa considerablemente en la celda de acero. Al igual que en la celda de vidrio, se observa un incremento en la velocidad de degradación del PAN en el sistema húmedo, respecto del sistema en ausencia de agua. Este resultado advierte que las paredes del reactor tienen influencia sobre la degradación del PAN y que la presencia de agua incrementa los procesos que involucran la superficie.

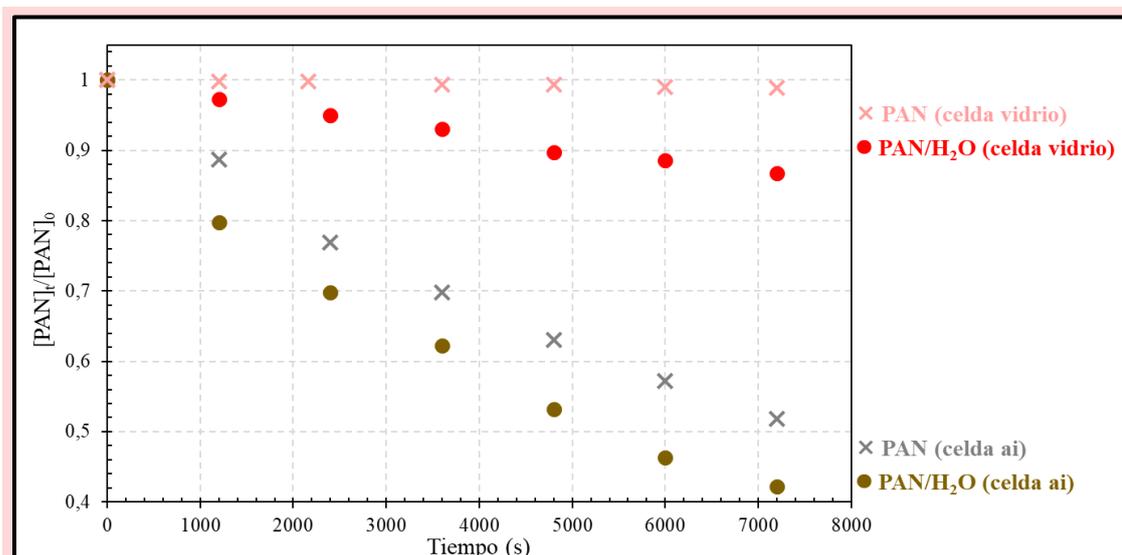


Figura 5: Variación temporal de la concentración de PAN en la celda de acero inoxidable en presencia (color marrón) y ausencia de agua (color gris). Se incluyen los datos del PAN en presencia y ausencia de agua en la celda de vidrio (círculo rojo y cruz rosa, respectivamente).

Los resultados experimentales indican que la presencia de agua incrementa el proceso de degradación del PAN. Para consolidar la hipótesis propuesta sobre la formación de complejos de Van der Waals entre el agua y el peroxinitrato, se construyó un mecanismo de reacción y se modeló la variación de reactivos y productos en todos los sistemas utilizando el programa KINTECUS. Complementariamente se realizaron cálculos teóricos para apoyar la teoría sobre formación de los complejos. Estos resultados se discuten a continuación.

## Cálculos teóricos

Para profundizar en el estudio de la interacción entre el PAN y agua se obtuvieron parámetros termodinámicos mediante cálculos teóricos. La evaluación de los parámetros termodinámicos se realizó a partir de dos vías de reacción tanto para el peroxinitrato como para el radical peroxiacetilo (ecuaciones A – D). En las ecuaciones A y C se considera la interacción de la especie de interés con las moléculas de agua independientes, mientras que en las ecuaciones B y D se tiene en cuenta la formación del complejo de Van der Waals a partir del clúster de agua.



La figura 6 muestra las estructuras determinadas mediante cálculo computacional para los complejos de Van der Waals con 4, 6 y 8 moléculas de agua. En la imagen se ha señalado en línea discontinua las interacciones entre el agua y el peroxinitrato. También se indican las distancias correspondientes a la interacción en unidades de Angstroms. En las estructuras mostradas, el PAN presenta una distancia de enlace O–O del grupo peróxido similar a la del enlace entre el oxígeno y el grupo carbonilo O–C=O de aproximadamente 1,40 Å, mientras que, la distancia de enlace entre el grupo carbonilo y el metilo (O=C–CH<sub>3</sub>) es de 1,49 Å.

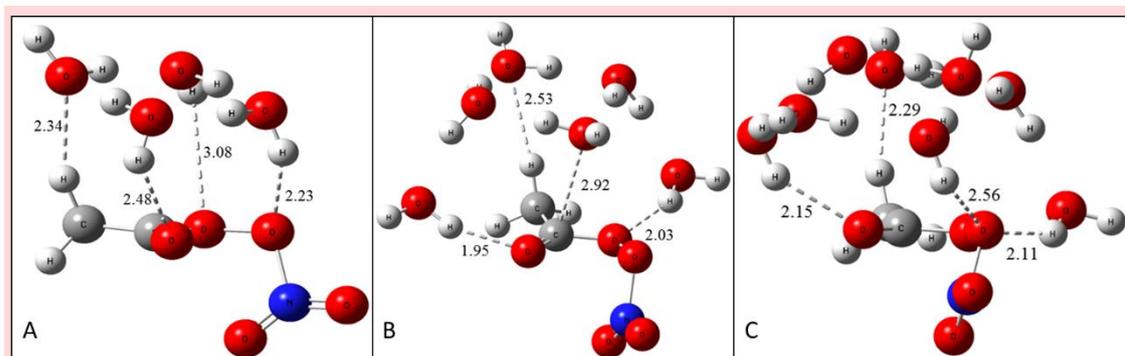


Figura 6: Estructura de los complejos de Van der Waals formados por el PAN y 4, 6 y 8 moléculas de agua. Las distancias señaladas se encuentran expresadas en Angstroms.

Las moléculas de agua interactúan entre sí mediante enlaces puente hidrógeno, lo que les permite ubicarse alrededor del peroxinitrato.

Las interacciones señaladas entre el agua y el peroxinitrato presentan distancias comprendidas entre 1,90 Å y 3,00 Å, que corresponden a distancias propias de las interacciones de tipo Van der Waals. Las distancias halladas se encuentran en concordancia con las reportadas por Anglada et al. (2013) y Clark et al. (2008) en el estudio de este tipo de complejos.

Respecto a los átomos que participan en las interacciones, es posible notar que las moléculas de agua se encuentran ubicadas en el lado opuesto al grupo NO<sub>2</sub>, y que las interacciones con el peroxinitrato se establecen a través de los átomos de oxígeno del grupo peróxido y el grupo carbonilo. En esta interacción, el agua actúa como donador de protones y los oxígenos como aceptor de ellos. También se produce la interacción entre el oxígeno del agua, que actúa como aceptor de un hidrógeno, y el grupo CH<sub>3</sub> del peroxinitrato. En el complejo con n = 6 (Figura 6 B) se observa además la interacción entre el oxígeno del agua y el carbono del grupo carbonilo, lo cual se justifica considerando la diferencia de electronegatividades entre estas especies.

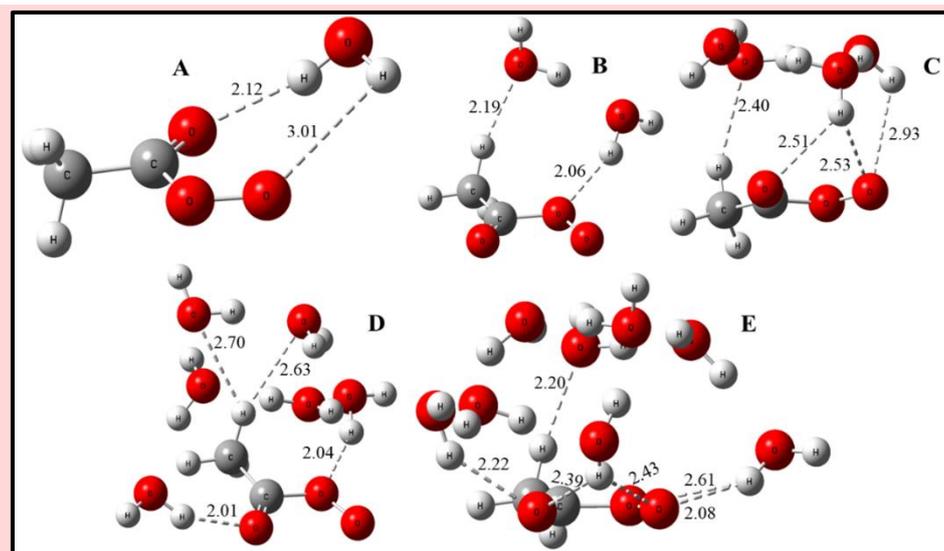


Figura 7: Complejos de Van der Waals optimizados para el radical peroxiacetilo con  $n = 1, 2, 4, 6$  y  $8$  moléculas de agua.

Por otra parte, en la figura 7 se muestran los complejos optimizados para el radical peroxiacetilo y el agua. Las interacciones se han señalado en línea discontinua y las distancias observadas corresponden a interacciones de tipo Van der Waals como las mencionadas anteriormente. La salida del grupo  $\text{NO}_2$  produce una disminución de la distancia de enlace del grupo peróxido a  $1,30 \text{ \AA}$  mientras que la distancia entre el oxígeno y el grupo carbonilo ( $\text{O-C=O}$ ) incrementa a  $1,45 \text{ \AA}$ . La distancia entre el grupo carbonilo y el metilo no presenta modificaciones.

A partir de las estructuras optimizadas se procedió a calcular los parámetros energéticos que permiten el análisis de las propiedades termodinámicas. Debido a que la optimización y el cálculo de energía se realizaron empleando diferentes metodologías, se procedió a corregir los valores de energía para unificar ambas metodologías de acuerdo a lo indicado en el trabajo de Ochterski (2000). A continuación, se presentan en las tablas 2 y 3 los resultados para la energía de estabilización, energía libre de Gibbs, entalpía y energía interna hallados para la formación de los complejos de Van der Waals de PAN con agua considerando las reacciones A y B.

Tabla 2: Parámetros termodinámicos calculados para la reacción A.

$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$				
n	Estabilización (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta U$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
1	5,90	2,63	-4,55	-3,96
2	16,76	2,23	-13,60	-12,41
4	39,48	4,39	-32,11	-29,74
6	58,55	7,64	-47,52	-43,96
8	78,59	10,16	-17,77	-59,05

Tabla 3: Parámetros termodinámicos calculados para la reacción B.

$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2 + (\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$				
n	Estabilización (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta U$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
1	5,90	2,63	-4,55	-3,96
2	11,43	-1,09	-10,05	-9,45
4	12,90	-0,77	-12,63	-10,87
6	20,32	-6,03	-18,11	-17,52
8	19,78	-6,07	-17,77	-17,17

Para la reacción A (tabla 2), los resultados de la energía de estabilización muestran que cada molécula de agua que se añade al sistema estabiliza al complejo en  $\sim 10$  kcal mol<sup>-1</sup>, lo cual indica que, a mayor cantidad de agua disponible en el sistema, más estable es el complejo. Esta tendencia ya había sido observada por Li y Francisco (2005) quienes estudiaron el PAN con 1 y 2 moléculas de agua.

Se observa que la energía libre de Gibbs para la reacción es positiva y aumenta con el número de moléculas de agua, lo que sugiere que la formación de estos complejos mediante la reacción A, no se encuentra favorecida.

Por otro lado, para la reacción B (tabla 3), donde el punto de partida es el clúster de agua, la energía de estabilización hallada es menor. Para clústeres de 2 y 4 moléculas de agua, la estabilización es de  $\sim 10$  kcal mol<sup>-1</sup>, mientras que para 6 y 8 moléculas de agua es  $\sim 20$  kcal mol<sup>-1</sup>. En contraste con la reacción A, los valores hallados para la energía libre de Gibbs son negativos y disminuyen con el aumento de moléculas de agua en el clúster. Además, se puede observar nuevamente una tendencia de acuerdo al tamaño del clúster de agua: para 2 y 4 moléculas  $\Delta G \sim -1$  kcal/mol y para 6 y 8 moléculas de agua  $\Delta G \sim -6$  kcal/mol.

Las discrepancias encontradas en la energía de estabilización de los complejos y la energía libre de Gibbs para las reacciones A y B son consecuencia de cómo se consideran a las moléculas de agua en cada una de las reacciones. En el caso de la reacción A, las moléculas de agua que se incorporan deben formar puente hidrógeno con las otras moléculas de agua e interactuar con el PAN. El conjunto de interacciones formadas libera energía estabilizando al complejo en relación a sus constituyentes, pero el cambio entrópico es lo suficientemente grande para impactar en un proceso no espontáneo. Mientras que, al considerar el clúster de agua previamente formado, la energía de estabilización hallada corresponde propiamente a las interacciones de Van der Waals del agua con el PAN, lo que favorece un menor cambio entrópico y por lo tanto la energía libre de Gibbs predice un comportamiento espontáneo.

Es importante mencionar que las diferencias observadas en la entalpía y la energía interna entre las reacciones A y B también son consecuencia de que en el primer caso se están considerando

todas las interacciones, mientras que en la segunda reacción se evalúan de manera específica las interacciones entre el PAN y el agua.

Si se extiende el análisis realizado para las reacciones C y D que corresponden al radical peroxiacetilo (tablas 4 y 5), es posible apreciar que la formación de los complejos también presenta la misma diferencia cuando se consideran las moléculas de agua de forma independiente a cuando éstas forman un clúster.

Tabla 4: Parámetros termodinámicos calculados para la reacción C.

$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$				
n	Estabilización (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta U$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
1	4,39	3,31	-2,96	-2,35
2	12,68	6,60	-9,54	-8,32
4	35,82	8,10	-28,52	-26,07
6	54,07	12,90	-43,17	-39,50
8	75,56	14,41	-60,59	-55,70

Tabla 5: Parámetros termodinámicos calculados para la reacción D.

$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + (\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$				
n	Estabilización (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta U$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
1	4,39	3,31	-2,96	-2,35
2	7,39	3,30	-5,98	-5,39
4	8,87	2,74	-7,54	-6,95
6	15,63	-0,49	-13,42	-12,83
8	16,53	-2,30	-14,34	-55,70

En comparación con el peroxinitrato se puede notar que la formación del complejo se encuentra menos favorecida ya que los valores de energía libre de Gibbs son negativos para clusters de agua de mayor tamaño (n = 6 y 8). Además, la energía de estabilidad calculada es levemente menor a la encontrada para el PAN.

## Modelado cinético del mecanismo de reacción

Considerando que el agua incrementa la velocidad de degradación del PAN, que en el sistema se encuentra presente un efecto heterogéneo y que los cálculos teóricos predicen que es posible la formación de complejos de Van der Waals del tipo  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$  y  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ , se evaluó la participación del agua en la degradación del PAN considerando un mecanismo de

reacción que explica las variaciones de las concentraciones de PAN, NO, NO<sub>2</sub>, y los productos de reacción observados experimentalmente en todos los sistemas estudiados. En la tabla 6 se detalla el conjunto de ecuaciones químicas empleadas en la construcción del mecanismo con sus respectivas constantes cinéticas obtenidas de bibliografía. A partir del mecanismo se modeló la concentración de PAN en los diferentes ensayos en atmósfera húmeda con el objetivo de comprender las diferencias observadas a cuando se trabaja en atmósfera seca.

Tabla 6: Mecanismo empleado en el modelado de la concentración de PAN en cada uno de los sistemas experimentales.

Reacciones		Constante de velocidad	Ref.
(1)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{NO}_2$	$4,12 \times 10^{-4}$	Hendry et al. (1977)
(-1)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$	$9,5 \times 10^{-12}$	Bridier et al. (1991)
(11)	$2 \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot + \text{O}_2$	$1,5 \times 10^{-11}$	Atkinson et al. (2006)
(2)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot + \text{NO}_2$	$1,5 \times 10^{-11}$	Moise et al. (1999)
(3)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{CO}_2$	Instantánea	
(4)	$\text{CH}_3\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\cdot$	Instantánea	Bridier et al. (1991)
(12)	$2 \text{CH}_3\text{O}_2\cdot \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{O}_2$	$1,0 \times 10^{-11}$	
(5)	$\text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{NO}_2$	$7,7 \times 10^{-12}$	Orlando et al. (1992)
(13)	$\text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}_2$	$1,05 \times 10^{-11}$	Butkosvskaya et al. (2012)
(6)	$\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}_2$	$4,0 \times 10^{-11}$	Martinez et al. (2000)
(14)	$\text{CH}_3\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{NO}$	$2,3 \times 10^{-11}$	Biggset el. (1993)
<b>(15)</b>	<b><math>\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b><math>\sim 10^{-22}</math></b>	<b>Este trabajo</b>
(7)	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	$7,0 \times 10^{-22}$	England et al. (1974)
(-7)	$\text{NO}_2\cdot\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,0 \times 10^{-3}$	Svensson et al. (1987)
(8)	$\text{NO}_2\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO} + \text{HNO}_3$	$1,0 \times 10^{-19}$	Este trabajo - capítulo 3
(9)	$2 \text{HONO} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \times 10^{-19}$	Chan et al. (1976)
(10)	$\text{O}_2 + 2 \text{NO} \rightarrow 2 \text{NO}_2$	$3,0 \times 10^{-38}$	Kaiser et al. (1977)
			Butkosvskaya et al. (2012)
(16)	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$2,0 \times 10^{-3}$	
(17)	$\text{HONO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO}$	$1,0 \times 10^{-22}$	Martinez et al. (2000)
(18)	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}$	$2,0 \times 10^{-3}$	
<p>Unidades:                      Reacciones unimoleculares (<math>s^{-1}</math>)                      Reacciones bimoleculares (<math>\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} s^{-1}</math>)                      Reacciones termoleculares (<math>\text{cm}^6 \text{molecula}^{-2} s^{-1}</math>)</p>			

El mecanismo de reacción comprende las ecuaciones que describen la degradación del peroxinitrato en ausencia de agua: la descomposición térmica de PAN (ecuación 1), la recombinación del radical  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot$  con  $\text{NO}_2$  (ecuación -1), la formación de radicales  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$  a partir de radicales peróxidos (ecuación 11) y la decarboxilación instantánea de los radicales peróxidos (ecuación 3) para formar un radical metilo. Este radical metilo participará de reacciones sucesivas para dar lugar al nitrato de metilo (ecuaciones 4, 5, 6, 12, 13, 14).

Por otro lado, debido a la presencia de óxidos de nitrógeno en el sistema, y como consecuencia de que el PAN es un reservorio de  $\text{NO}_2$ , se incorporaron al mecanismo las reacciones modeladas para los óxidos de nitrógeno y el agua desarrolladas en el capítulo anterior (ecuaciones 7 a 10, destacadas en color amarillo en la tabla).

Por último, se sumó al mecanismo la ecuación 15 que propone la formación de complejos de Van der Waals entre el PAN y el agua.



Esta ecuación química representa los procesos heterogéneos observados en los resultados experimentales y afianzados a partir de los cálculos teóricos. La constante cinética de esta ecuación no se encuentra reportada en bibliografía por lo tanto el modelado del mecanismo y su comparación con los datos experimentales permite aproximar un valor de velocidad para el proceso.

Las figuras 8, 9 y 10 muestran los resultados obtenidos para el modelado de la concentración de PAN en cada uno de los sistemas. En línea continua se grafica el resultado obtenido al incluir la ecuación de formación del complejo y en línea discontinua el modelado obtenido al excluir la ecuación mencionada.

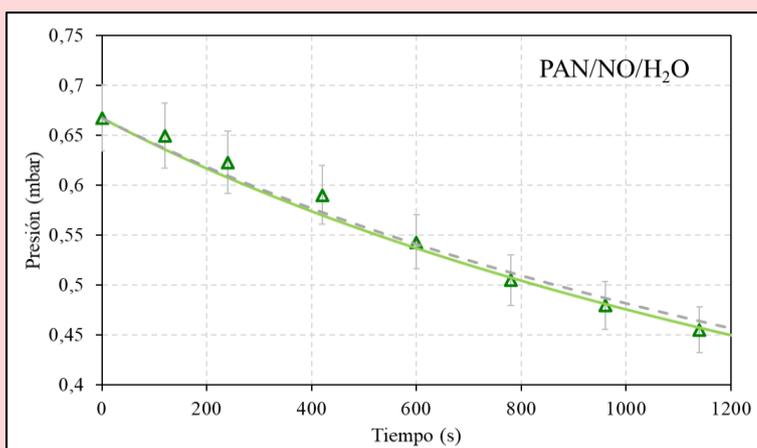


Figura 8: modelado del sistema PAN/NO/H<sub>2</sub>O. Traza discontinua modelado en ausencia de la ecuación 15, traza continua modelado en presencia de la ecuación 15.

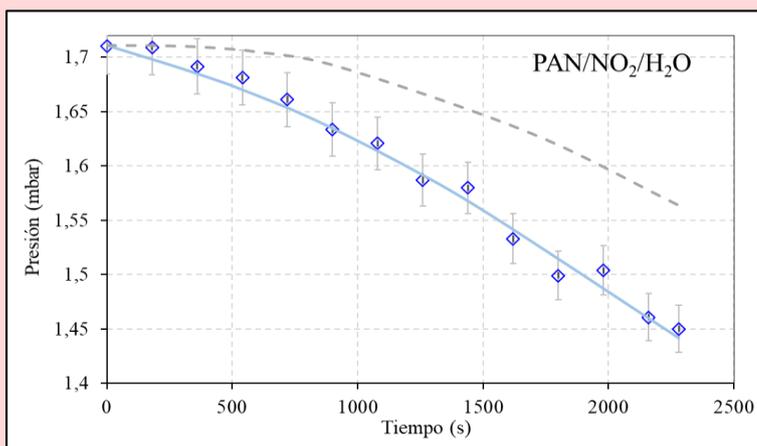


Figura 9: modelado del sistema PAN/NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Traza discontinua modelado en ausencia de la ecuación 15, traza continua modelado en presencia de la ecuación 15.

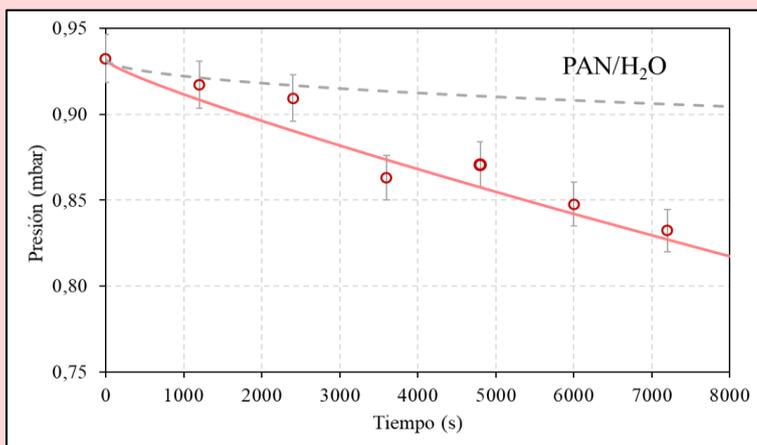


Figura 10: modelado del sistema PAN/H<sub>2</sub>O. Traza discontinua modelado en ausencia de la ecuación 15, traza continua modelado en presencia de la ecuación 15.

La figura 8, correspondiente al sistema PAN/NO/H<sub>2</sub>O, muestra que la línea continua de color verde ajusta los resultados experimentales encontrados. Además, la línea discontinua resultante de no considerar la ecuación 15 muestra un perfil similar. Este resultado demuestra que en este sistema el mecanismo de degradación de PAN está dominado por la captura eficiente de los radicales por parte del NO. La pequeña variación observada entre los modelos se atribuye a que la presencia de agua favorece los procesos heterogéneos que tienen lugar en las paredes del reactor.

Para el sistema PAN/NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (figura 9), en ausencia de la ecuación 15, el modelo subestima la presión parcial de PAN. En este modelo la degradación de PAN es consecuencia de la presencia

de NO que se origina a partir de las reacciones del NO<sub>2</sub> con el agua. Por lo que la diferencia observada entre el modelo y los datos experimentales indican que en el sistema actúa además otro mecanismo que degrada el PAN. Al modelar el sistema incluyendo la formación del complejo, el modelo reproduce los datos experimentales, lo que indica que en este ensayo la disminución de la concentración de PAN es el resultado de procesos heterogéneos en presencia de agua sumado a la participación de NO en la degradación.

Por último, la figura 10 muestra los resultados del modelado para el sistema PAN/H<sub>2</sub>O. Se puede observar que, en ausencia de la formación del complejo, el perfil presenta una leve disminución que es producto de las reacciones de NO<sub>2</sub> originado a partir de la descomposición térmica del PAN y el agua. En cambio, al añadir la ecuación 15, el perfil obtenido es coherente con los datos experimentales. Esta observación indica que en el sistema PAN/H<sub>2</sub>O predomina la interacción heterogénea entre el PAN y el agua como proceso protagonista de la degradación observada.

El modelado permitió comprender la participación del agua en la estabilidad del peroxinitrato y estimar la constante cinética del proceso de formación de complejo PAN·H<sub>2</sub>O. La constante hallada es del orden de 10<sup>-22</sup> cm<sup>3</sup> molecu<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, un valor aceptable considerando que la constante hallada para el complejo NO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O presenta el mismo orden de magnitud.

## Conclusiones

A partir de los resultados experimentales obtenidos en el ensayo en el balón de 12 L en la celda de reacción se determinó que el agua no reacciona directamente con el PAN para formar ácido acético. Los productos observados, nitrato de metilo y dióxido de carbono, indican que el PAN en presencia de agua se degrada originando el radical peroxiacetilo CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>·. No obstante, la presencia de agua afecta la velocidad de degradación de PAN ya que intensifica procesos heterogéneos. Por otro lado, en atmósferas húmedas contaminadas por dióxido de nitrógeno, la velocidad de degradación del peroxinitrato se incrementa como consecuencia de la formación de NO producto de las reacciones entre NO<sub>2</sub> y agua.

El análisis de las funciones termodinámicas para la formación de los complejos CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> sugiere que la reacción puede ocurrir, lo que sustenta la hipótesis evaluada en el mecanismo cinético sobre los procesos heterogéneos promovidos por el H<sub>2</sub>O. Además, los ensayos realizados en la celda de acero inoxidable, permiten reafirmar la influencia de procesos heterogéneos en la degradación de PAN y la influencia del agua en estos procesos.

Finalmente, se puede establecer un orden en las velocidades de degradación de PAN en diferentes atmósferas:



que es el resultado de los procesos químicos que ocurren en cada una de las mezclas gaseosas. Estos procesos involucran por un lado la reacción del dióxido de nitrógeno con el agua que promueve la formación de NO, que captura efectivamente los radicales peróxidos desplazando el equilibrio de PAN hacia su descomposición; y por el otro lado procesos heterogéneos que son favorecidos por la presencia de agua en el sistema.

## Bibliografía

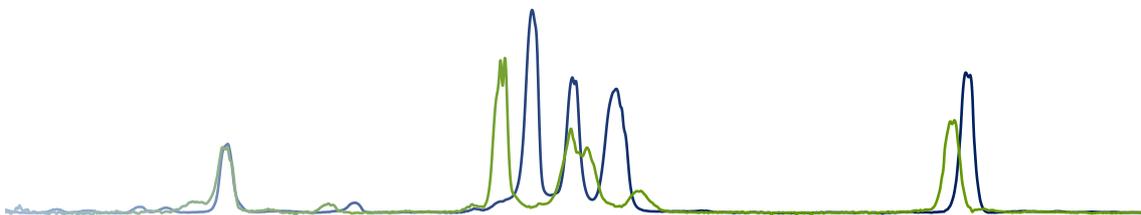
- Allen, G.; Remedios, J. J.; Newham, D. A.; Smith, K. M.; Monks, P. S. (2005) Improved mid-infrared cross-sections for peroxyacetyl nitrate (PAN) vapour. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 47–56.
- Anglada, J. M.; Hoffman, J. G.; Slipchenko, L. V.; Costa, M. M.; Ruiz-López, M. F.; Francisco, J. S. (2013) Atmospheric significance of water clusters and ozone - water complexes. *Journal of Physical Chemistry A*, 117, 10381–10396.
- Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F. Jr.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. (2006) Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. *IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry*.
- Biggs, P.; Canosa-Mas, C. E.; Fracheboud, J-M; Parr, A. D.; Shallcross, D. E.; Wayne, R. P. (1993) Investigation into the pressure dependence between 1 and 10 Torr of the Reactions of NO<sub>2</sub> with CH<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>O. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89, 4163–4169.
- Bridier, I.; Caralp, F.; Loirat, H.; Lesclaux, R.; Veyret, B.; Becker, K. H.; Reimer, A.; Zabel, F. (1991) Kinetic and theoretical studies of the reactions CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> + M ⇌ CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> + M between 248 and 398 K between 30 and 760 Torr. *Journal of Physical Chemistry*, 95, 3594–3600.
- Butkosvskaya, N.; Kukui, A.; Le Bras, G. (2012) Pressure and temperature dependence of methyl nitrate formation in the CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + NO reaction. *Journal of Physical Chemistry A*, 116, 5972–5980.
- Clark, J.; English, A. M.; Hansen, J.; Francisco, J. S. (2008) Computational study on the existence of organic peroxy radical – water complexes (RO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O). *Journal of Physical Chemistry A*, 112, 1587–1595.
- Chan, W. H.; Nordstrom, R. J.; Calvert, J.G.; Shaw, J. H. (1976). An IRFTS spectroscopic study of the kinetics and the mechanism of the reactions in the gaseous system, HONO, NO, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. *Chemical Physical Letters*, 37, 441–446.
- Cox, R. A.; Roffey, M. J. (1977) Thermal decomposition of peroxyacetyl nitrate in presence of nitric oxide. *Environmental Science and Technology*, 11(9), 900–906.
- England, C.; Corcoran, W. H. (1974) Kinetics and mechanisms of the gas-phase reaction of water vapor and nitrogen dioxide. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 13(4), 373–384.
- Hamad, S.; Lago, S.; Mejías, J. A. (2002) A computational study of the hydration of the OH radical. *Journal of Physical Chemistry A*, 106, 9104–9113.
- Hendry, D. G.; Kenley, R. A. (1977) Generation of peroxy radicals from peroxy nitrates (RO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>). Decomposition of peroxyacyl nitrates. *Journal of American Chemistry Society*, 99, 3198–3199.
- Holdren, M. W.; Spicer, C. W.; Hales, J. M. (1984) Peroxyacetyl nitrate solubility and decomposition rate in acidic water. *Atmospheric Environment*, 18(6), 1171–1173.
- Kaisser, E.W.; Wu, C.H. (1977). A kinetic study of the gas phase formation and decomposition reactions of nitrous acid. *Journal of Physical Chemistry*, 81(18), 1701–1706.
- Li, Y.; Francisco, J. S. (2005) An ab initio molecular orbital study of the mechanism for the gas-phase Water-mediated decomposition and the formation of hydrates of peroxyacetyl nitrate (PAN). *Journal of American Chemistry Society*, 127, 12144–12146.

- Martinez, E.; Albaladejo, J.; Jimenez, E.; Notario, A.; Diaz de Mera, Y. (2000) Temperature dependence of the limiting low- and high-pressure rate constants for the  $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 + \text{He}$  reaction over the 250–390 K temperature range. *Chemical Physical Letters*, 329, 191–199.
- Moise, T.; Denzer, W.; Rudich, Y. (1999) Direct kinetics study of the reaction of peroxyacetyl radical with NO between 218 and 370 K. *Journal of Physical Chemistry A*, 103, 6766–6771.
- Orlando J. J.; Tyndall G. S.; Calvert, J. G. (1992) Thermal decomposition pathways for peroxyacetyl nitrate (PAN): implications for atmospheric methyl nitrate levels. *Atmospheric Environment*, 26A(17), 3111–3118.
- Roumelis, N.; Glavas, S. (1992) Thermal decomposition of peroxyacetyl nitrate in the presence of  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$  and NO. *Monatshefte fur Chemie*, 123, 63–72.
- Senum, G. I.; Fajer, R.; Gaffney, J. S. (1986) Fourier transform infrared spectroscopy study of the thermal stability of peroxyacetyl nitrate. *Journal of Physical Chemistry*, 90(1), 152–156.
- Stanton, J. F.; Flowers, B. A.; Matthews, D. A.; Ware, A. F.; Ellison, G. B. (2008) Gas-phase infrared spectrum of methyl nitrate. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 251, 384–393.
- Stephens, E. R.; Hanst, P. L.; Doerr, R. C.; Scott, W. E. (1956) Reactions of nitrogen dioxide and organic compounds in air. *Industrial and Engineering Chemistry*, 48, 1498.
- Svensson, R.; Ljungstrom, E.; Lindqvist, O. (1986) Kinetics of the reaction between nitrogen dioxide and water vapour. *Atmospheric Environment*, 2(7), 1529–1539.
- Ochterski, J. W. (2000) Thermochemistry in Gaussian. Gaussian Inc.
- Villalta, P. W.; Lovejoy, E. R.; Hanson, D. R. (1996) Reaction probability of peroxyacetyl radical on aqueous surfaces. *Geophysical Research Letters*, 23(14), 1765–1768.



## Capítulo 5:

### Degradación de $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ y $\text{CF}_3\text{ONO}_2$ en presencia de agua



Los peroxinitratos fluorados han recibido menor atención que sus análogos hidrogenados debido a que hasta el momento no han sido detectados en la atmósfera. Estudios de laboratorio proponen su formación a partir de compuestos halogenados, como los CFCs, HCFCs, HFCs y HFEs, entre otros.

Por ejemplo, aquellos compuestos que contienen el fragmento  $\text{CF}_3$  en su molécula, en su degradación, dan origen a los radicales  $\text{CF}_3\text{O}_2\cdot$  y  $\text{CF}_3\text{O}\cdot$ . La formación de éstos en regiones con elevados niveles de concentración de  $\text{NO}_2$  puede dar origen a la formación del peroxinitrato ( $\text{CF}_2\text{O}_2\text{NO}_2$ ) y nitrato ( $\text{CF}_3\text{ONO}_2$ ) fluorado, respectivamente. Los estudios realizados indican que el tiempo de vida de este peroxinitrato es semejante al de los peroxiacil nitratos hidrogenados, por lo que una vez formado, puede ser transportado en la atmósfera a regiones remotas o mayores alturas, contaminando sitios donde no se registra actividad antropogénica.

A diferencia de PAN, no se han reportado estudios sobre la participación del agua en la degradación de los peroxinitratos y nitratos fluorados.

En este capítulo se presentan los resultados del estudio experimental de la interacción entre el agua y el  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  y  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$ . Los ensayos fueron realizados tanto en atmósfera seca como en atmósfera húmeda, a fin de poder establecer comparaciones que permitan comprender si el agua participa en sus procesos de degradación.

#### Metodología empleada

Las especies fluoradas fueron identificadas considerando los espectros de referencia detallados en la figura 1. En la figura, en color azul, se muestra el espectro del  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ , y en color verde el espectro del  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$ . Se han resaltado las bandas infrarrojas que permiten diferenciar ambas especies.

La cuantificación del peroxinitrato en los ensayos cinéticos se realizó utilizando principalmente la banda a  $1192\text{ cm}^{-1}$ , en tanto que para el nitrato se empleó la señal a  $1153\text{ cm}^{-1}$ .

Las bandas ubicadas a mayor número de onda,  $1766\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ ) y  $1744\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_3\text{ONO}_2$ ) no fueron utilizadas debido a que se superponen entre sí.

Para validar los espectros de referencia obtenidos en el laboratorio se utilizaron los coeficientes de absorptividad para las

bandas de mayor intensidad reportados en bibliografía:  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  Kopitzky et al. (1998) y  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$  Sander et al. (2001).

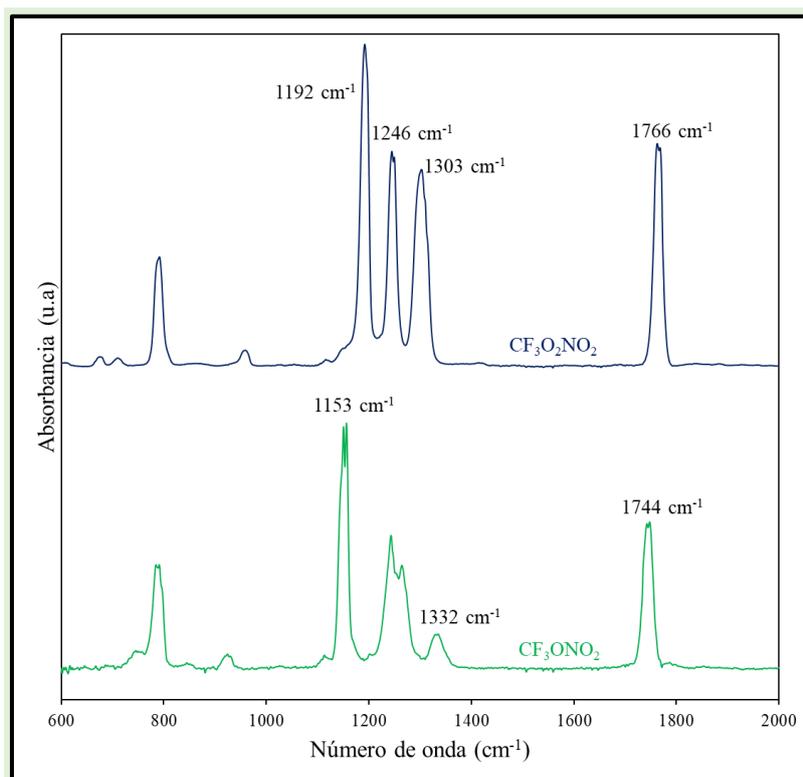


Figura 1: Espectros infrarrojos de referencia correspondiente a  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  (color azul) y  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$  (color verde)

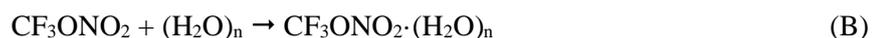
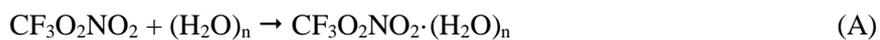
Para estudiar la degradación del  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  en atmósfera húmeda se consideraron cuatro sistemas experimentales:

- A)  $1,5\text{ mbar CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2 + \text{N}_2$  (395,5 mbar)
- B)  $1,5\text{ mbar CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (23,0 mbar) +  $\text{N}_2$  (375,5 mbar)
- C)  $1,5\text{ mbar CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2 + \text{He}$  (395,5 mbar)
- D)  $1,5\text{ mbar CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (23,0 mbar) +  $\text{He}$  (375,5 mbar).

La evolución temporal de los sistemas se monitoreó durante 40 minutos empleando FTIR. La identificación y cuantificación de reactivos y productos fue realizada empleando espectros de referencia y coeficientes de absorptividad reportados en la bibliografía. La variación de la concentración de reactivos y productos fue modelada empleando el programa KINTECUS.

#### ***Cálculos teóricos sobre complejos de Van der Waals entre el $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ y el $\text{CF}_3\text{ONO}_2$ con el agua. Coordenadas de reacción para la degradación del nitrato en presencia de agua***

Para complementar los resultados experimentales y el análisis cinético, se calculó la estabilidad de los complejos de tipo Van der Waals  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  y  $\text{CF}_3\text{ONO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  utilizando el programa GAUSSIAN. La estabilidad de los complejos se exploró a partir de las ecuaciones A y B que tienen como reactivo los clusteres de agua.



La optimización de las estructuras se realizó empleando la metodología MP2/6-311+G(d,p), corroborando que la estructura hallada corresponde a un mínimo en la curva de energía potencial a través de la ausencia de frecuencias negativas. Para el cálculo de la energía se empleó la metodología CCSD aplicada a la misma base.

Además, el estudio se complementó con el análisis termodinámico de diferentes coordenadas de reacción para la degradación del nitrato en presencia de una y dos moléculas de agua, en colaboración con el Dr. Alejandro Cardona. Para la exploración de las coordenadas de reacción se empleó la metodología M06-2X/GD3/cc-pVTZ.

## Resultados experimentales

El estudio de la estabilidad del  $CF_3O_2NO_2$  se inició con el estudio de su degradación en atmósfera seca y en atmósfera húmeda. La figura 2 muestra los espectros infrarrojos obtenidos en las condiciones mencionadas anteriormente. La traza azul corresponde al peroxinitrato en la celda de reacción y la traza verde muestra el espectro infrarrojo de la mezcla gaseosa resultante luego de alcanzar la presión final de trabajo con el gas inerte y con la mezcla húmeda.

La traza verde muestra que, en ambos ensayos, al alcanzar la presión final aparece la señal a  $1153\text{ cm}^{-1}$  que indica la formación de  $CF_3ONO_2$  en el sistema. Esta banda presenta mayor intensidad en el ensayo en atmósfera húmeda. Por otro lado, en ambos casos, se observa la disminución en la intensidad de las bandas correspondientes al peroxinitrato.

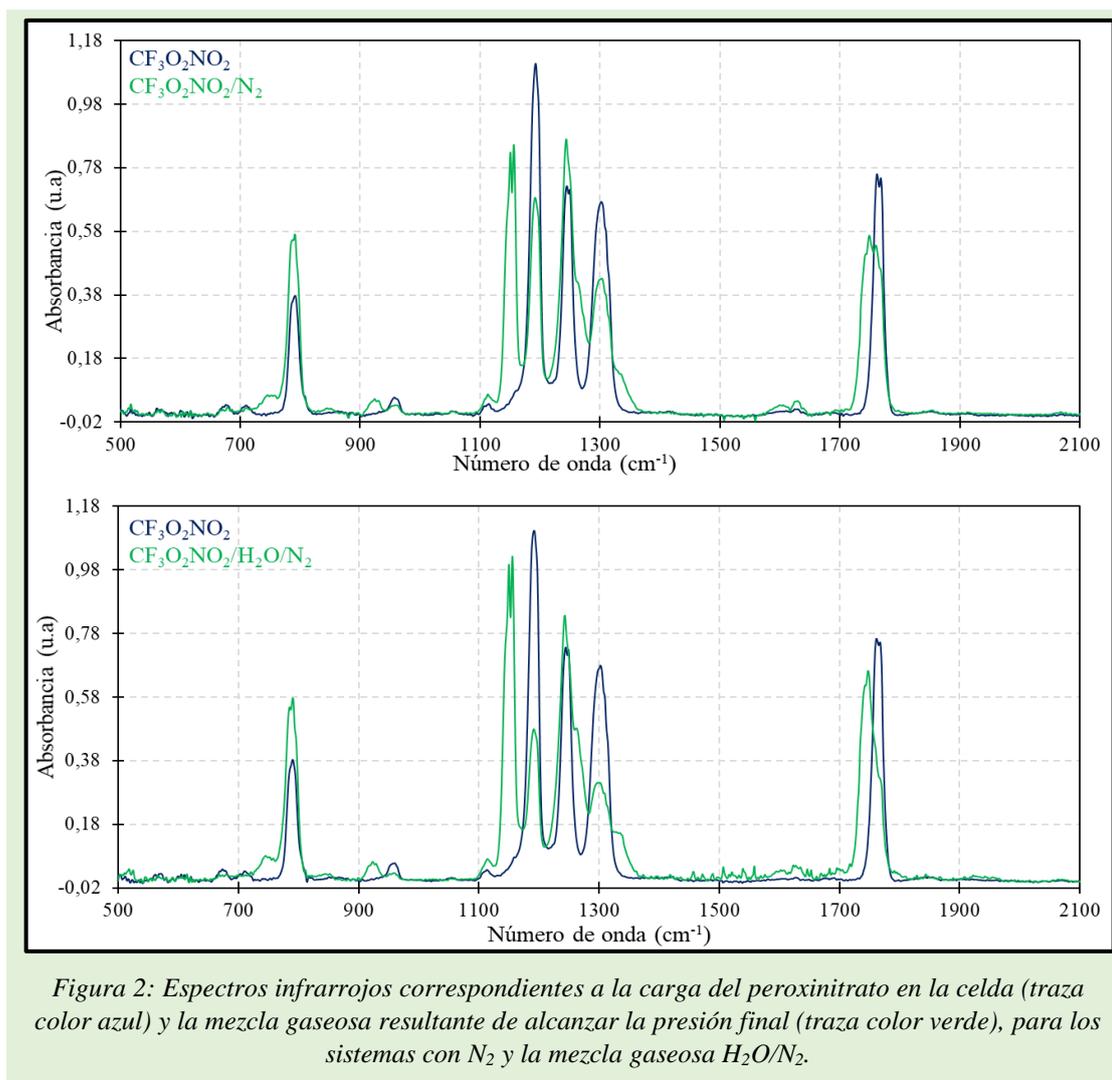


Figura 2: Espectros infrarrojos correspondientes a la carga del peroxinitrato en la celda (traza color azul) y la mezcla gaseosa resultante de alcanzar la presión final (traza color verde), para los sistemas con  $\text{N}_2$  y la mezcla gaseosa  $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ .

Este resultado indica que durante el ingreso del gas inerte y de la mezcla gaseosa húmeda se favorecen procesos reactivos, principalmente heterogéneos, que conducen a la formación del nitrato fluorado a partir del peroxinitrato.

Con el fin de determinar si la modificación del gas inerte utilizado para presurizar el sistema tiene algún efecto sobre las reacciones heterogéneas, se procedió a estudiar la degradación del peroxinitrato en atmósferas de helio (C) y de la mezcla húmeda  $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$  (D). La figura 3 muestra de manera comparativa los espectros infrarrojos obtenidos al cargar el peroxinitrato en la celda (traza color azul) y luego de completar la presión final con He y con la mezcla gaseosa húmeda (traza verde).

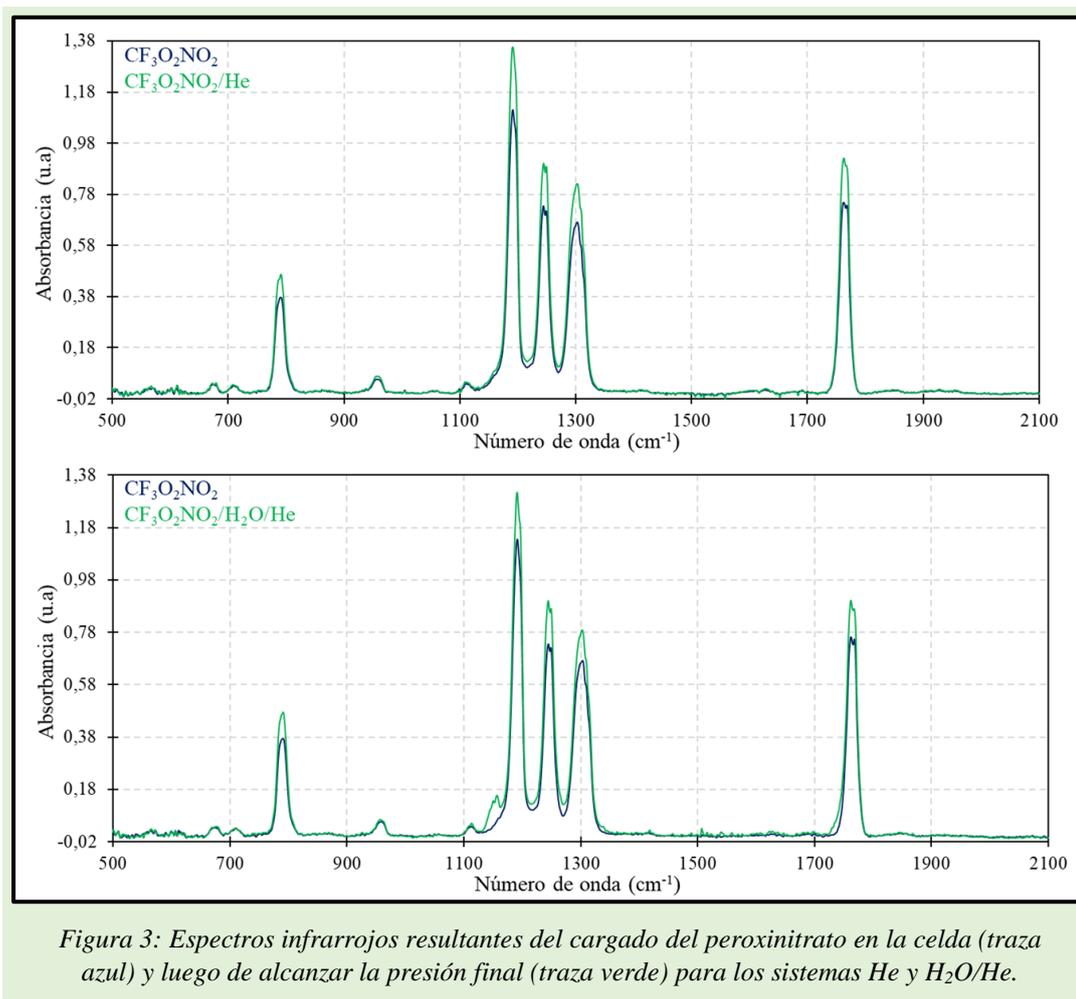


Figura 3: Espectros infrarrojos resultantes del cargado del peroxinitrato en la celda (traza azul) y luego de alcanzar la presión final (traza verde) para los sistemas He y  $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ .

En el experimento con helio,  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2/\text{He}$ , no se observa la banda ubicada a  $1153\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al nitrato, lo que sugiere que el tamaño de los átomos del gas inerte ocasiona menor perturbación al ingresar a la celda y por lo tanto los procesos reactivos se encuentran disminuidos.

En contraste, en el ensayo con atmósfera húmeda,  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ , se observa la banda infrarroja ubicada a  $1153\text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia del nitrato fluorado. No obstante, la intensidad de esta señal es menor a la obtenida en los experimentos con nitrógeno.

Estos resultados son indicativos de que, al ingresar el gas inerte o la mezcla húmeda, las colisiones generadas entre las especies conducen a procesos reactivos que promueven en mayor o menor grado la degradación del peroxinitrato y la formación del nitrato.

Por otra parte, los espectros del ensayo  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2/\text{He}$  evidencian un efecto de la presión en las señales del peroxinitrato al alcanzar la presión total, ya que la intensidad de las mismas aumenta. El efecto de presión observado y la ausencia de nitrato permitió el uso de este espectro como referencia para cuantificar el peroxinitrato en los sistemas experimentales restantes.

Para comprender la formación de nitrato luego de alcanzar la presión total en los experimentos con  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ , se determinó la frecuencia de colisiones entre dos partículas de gas inerte, es decir, entre He-He y  $\text{N}_2\text{-N}_2$  empleando la expresión matemática correspondiente

(EM 1). Dicha expresión tiene en cuenta el tamaño de las especies involucradas ( $d$ ), su masa molecular ( $M$ ) y la presión ( $P$ ).

$$z_{(b)b} \approx 2^{1/2} \pi d_b^2 \left( \frac{8RT}{\pi M_b} \right)^{1/2} \frac{P_b N_A}{RT} \quad (\text{EM 1})$$

$$z_{(\text{He})\text{He}} = 2,1 \times 10^8 \text{ colisiones/s}$$

$$z_{(\text{N}_2)\text{N}_2} = 16,1 \times 10^8 \text{ colisiones/s}$$

El resultado obtenido para las colisiones por segundo que experimentan los gases inertes empleados indica que las colisiones en el sistema  $N_2$ - $N_2$  son 7,7 veces mayores que las experimentadas por el helio. Esta diferencia es consecuencia del mayor tamaño de la molécula de nitrógeno respecto al helio. Si se incorpora la participación del agua, aumenta el tamaño de la partícula considerada en el cálculo y por lo tanto se incrementa el número de colisiones. A partir de lo analizado se puede indicar que la frecuencia de colisiones incrementa en el siguiente orden:  $\text{He} < \text{He}/\text{H}_2\text{O} < \text{N}_2 < \text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ . El orden propuesto es coherente con lo observado en los cuatro experimentos, ya que al aumentar la frecuencia de colisiones incrementa la probabilidad de colisionar con una molécula de peroxinitrato y promover el proceso reactivo que permite la formación del nitrato.

Luego de alcanzar la presión final de trabajo, las mezclas resultantes presentaron la siguiente composición:

A:  $CF_3O_2NO_2$  (0,6 mbar) /  $CF_3ONO_2$  (0,8 mbar) /  $N_2$  (395,5 mbar)

B:  $CF_3O_2NO_2$  (0,42 mbar) /  $CF_3ONO_2$  (1,0 mbar) /  $H_2O$  (23,0 mbar) /  $N_2$  (375,5 mbar)

C:  $CF_3O_2NO_2$  (1,24 mbar) / He (395,5 mbar)

D:  $CF_3O_2NO_2$  (1,20 mbar) /  $CF_3ONO_2$  (0,08 mbar) /  $H_2O$  (23,0 mbar) / He (375,5 mbar)

## Identificación de productos en los sistemas estudiados

Las mezclas gaseosas resultantes luego de alcanzar la presión final de trabajo fueron monitoreadas durante 40 minutos mediante FTIR. A continuación, se presentan los espectros finales obtenidos en cada uno de los ensayos indicando los productos observados. En todas las figuras el espectro a tiempo inicial ( $t = 0$ ) corresponde a la traza color gris, mientras que en color marrón claro se presenta el espectro a 40 minutos. Además, se han incluido espectros de referencia que permiten la interpretación de los resultados.

La figura 4 muestra los espectros a tiempo 0 y 40 minutos obtenidos en el experimento con helio. En este ensayo se observa la disminución de las señales correspondientes al peroxinitrato y un aumento de la señal a  $1153 \text{ cm}^{-1}$  que indica la formación de  $CF_3ONO_2$ .

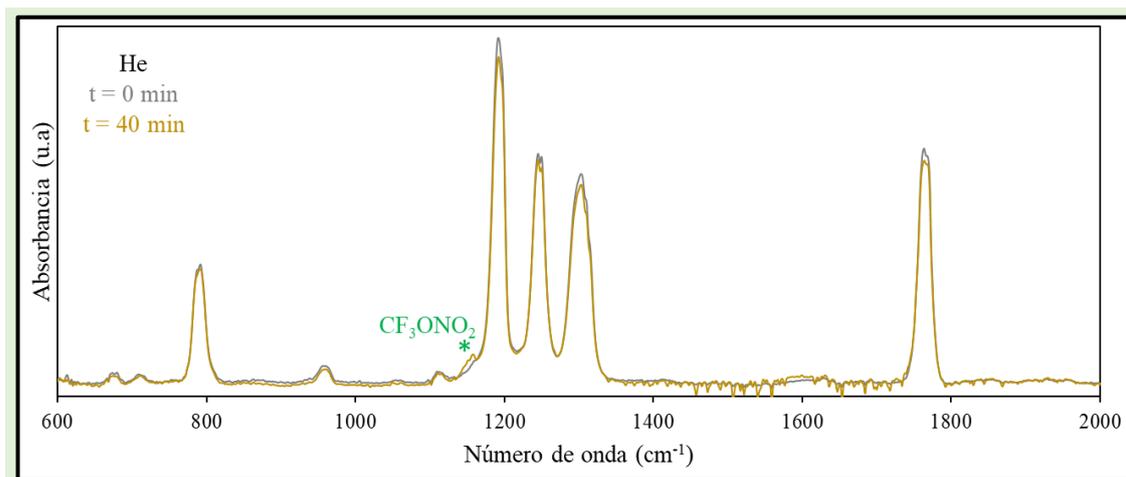


Figura 4: Espectros infrarrojos correspondientes al experimento  $CF_3O_2NO_2/He$  a 0 y 40 minutos.

La formación del nitrato en este ensayo se puede explicar considerando la degradación en atmósfera seca del peroxinitrato reportada en bibliografía (Caralp et al., 1988; Caralp et al., 1997; Destriau y Troe, 1990; Mayer-Figge et al., 1996; Atkinson et al., 1997; 2001)



La figura 5 muestra los espectros infrarrojos obtenidos a tiempo 0 y 40 minutos en el experimento  $CF_3O_2NO_2/CF_3ONO_2/N_2$ . Se puede observar que las señales correspondientes al peroxinitrato ( $1246\text{ cm}^{-1}$  y  $1766\text{ cm}^{-1}$ ) no presentan cambios en su intensidad, mientras que las señales correspondientes al nitrato,  $1153\text{ cm}^{-1}$  y  $1744\text{ cm}^{-1}$  disminuyen su absorbancia.

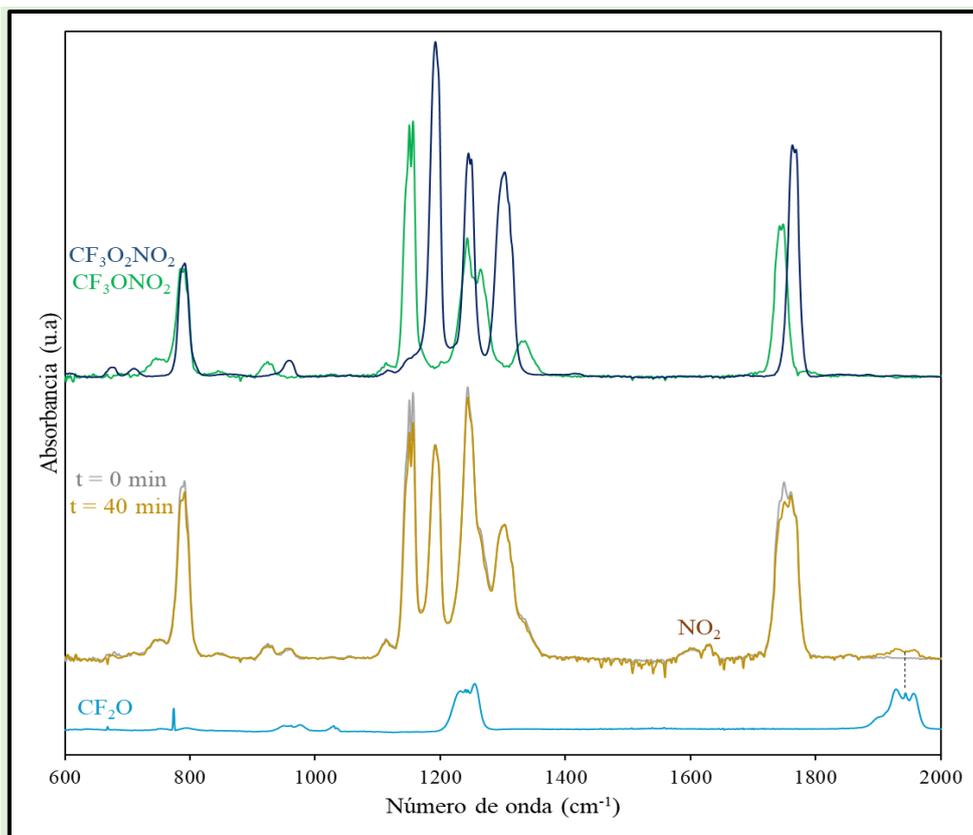


Figura 5: Espectros infrarrojos correspondientes a 0 y 40 minutos del experimento  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2/\text{N}_2$ . Además, se muestran los espectros de referencia para el peroxinitrato, el nitrato y el  $\text{CF}_2\text{O}$ .

La concentración de peroxinitrato en el experimento se mantiene constante debido a la presencia de  $\text{NO}_2$  como impureza en la mezcla gaseosa, que reprime el equilibrio de descomposición térmica de este compuesto (ecuación 1 y -1).

En la traza a 40 minutos, además de disminuir la concentración de nitrato, es posible notar un incremento de la señal correspondiente a  $\text{CF}_2\text{O}$ . Esto sugiere que la degradación del nitrato conduce a la formación de  $\text{CF}_2\text{O}$ . Esta observación concuerda con el trabajo realizado por Sander et al. (2001) quienes propusieron la formación de  $\text{CF}_2\text{O}$  y  $\text{FNO}_2$  como productos de la ecuación 4:



La figura 6 muestra, con el mismo código de color, los espectros para el sistema  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2/\text{CF}_3\text{ONO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ , a 0 y 40 minutos.

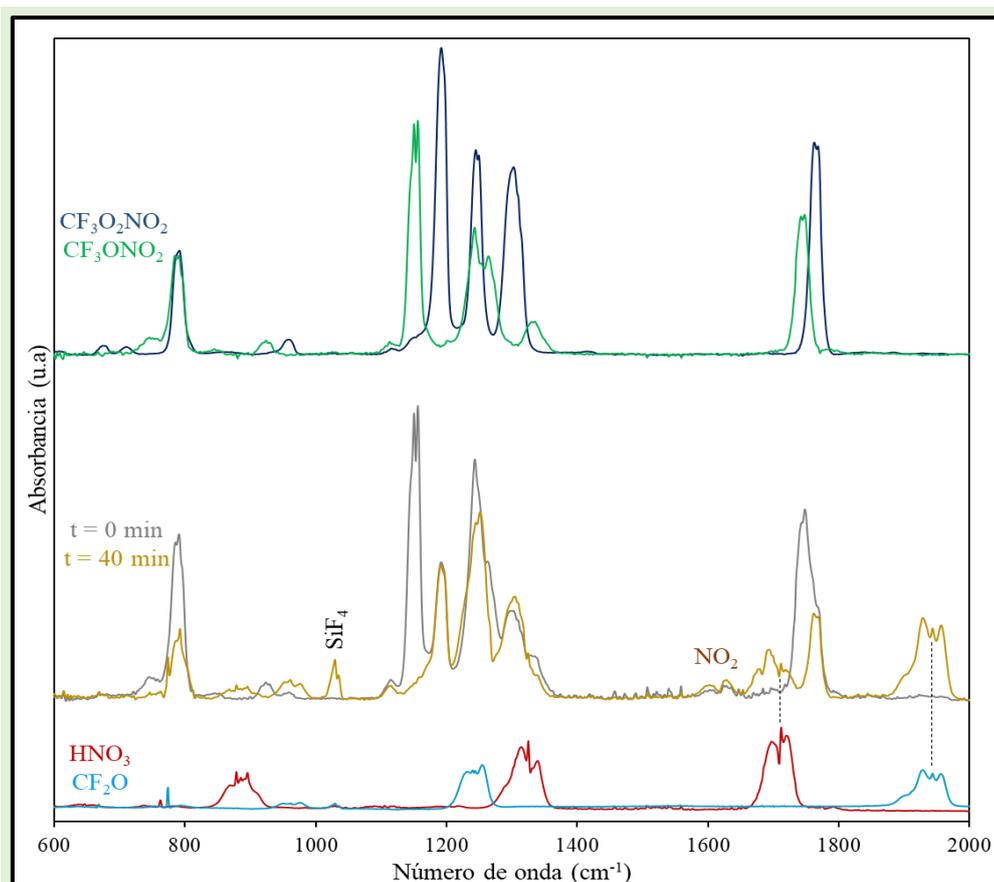


Figura 6: Espectros infrarrojos correspondientes a 0 y 40 minutos del experimento  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Además, se muestran los espectros de referencia para el peroxinitrato, el nitrato,  $\text{CF}_2\text{O}$  y  $\text{HNO}_3$ .

En el espectro a 40 minutos se observa que la banda ubicada a  $1153\text{ cm}^{-1}$  ha disminuido completamente su intensidad, lo que indica que el nitrato se consume en su totalidad en presencia de agua. En tanto, las señales del peroxinitrato permanecen sin cambios apreciables.

Se puede observar un leve incremento de la señal de dióxido de nitrógeno mientras que la concentración de  $\text{CF}_2\text{O}$  aumenta de manera considerable. Además, se observa la formación de ácido nítrico como producto, lo cual es una diferencia significativa con respecto al experimento sin agua.

A  $1030\text{ cm}^{-1}$  se encuentra presente la señal correspondiente al tetrafluoruro de silicio,  $\text{SiF}_4$ . La presencia de este compuesto indica que alguno de los compuestos fluorados en el sistema está reaccionando con las paredes de la celda.

Por último, en la figura 7 se muestran los espectros correspondientes al ensayo  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2/\text{CF}_3\text{ONO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ . En la parte superior se presentan los espectros a 0 y 40 minutos, mientras que en la parte inferior se muestra la traza correspondiente a los productos obtenidos.

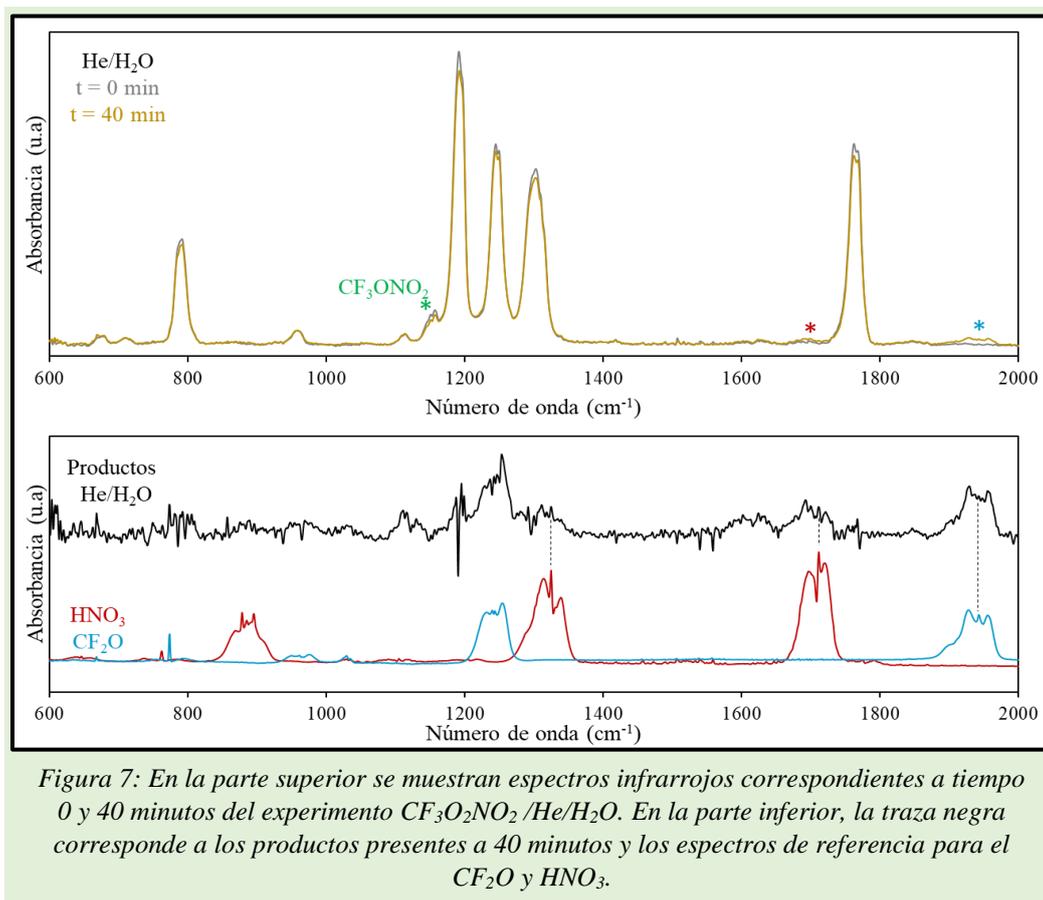


Figura 7: En la parte superior se muestran espectros infrarrojos correspondientes a tiempo 0 y 40 minutos del experimento  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2/\text{He}/\text{H}_2\text{O}$ . En la parte inferior, la traza negra corresponde a los productos presentes a 40 minutos y los espectros de referencia para el  $\text{CF}_2\text{O}$  y  $\text{HNO}_3$ .

En la traza obtenida a 40 minutos se observa una leve disminución de las señales correspondientes al peroxinitrato y al nitrato. Esto indica que en este sistema ambas especies se están degradando.

La traza de color negro corresponde al espectro a 40 minutos, al cual se le substrajeron los espectros de peroxinitrato y nitrato para determinar los productos de reacción. En la traza resultante se pueden identificar las señales correspondientes al  $\text{CF}_2\text{O}$  y al ácido nítrico. Los productos en este experimento concuerdan con los observados en el experimento análogo con nitrógeno, sumado a una leve degradación del peroxinitrato.

Los espectros infrarrojos analizados para cada uno de los sistemas indican que, en los experimentos en presencia de agua la señal del nitrato disminuye y se observa la presencia de  $\text{CF}_2\text{O}$  y ácido nítrico como productos, mientras que en ausencia de agua el nitrato se degrada originando  $\text{CF}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_2$ .

### Evolución temporal de la concentración de peroxinitrato y nitrato en presencia y ausencia de agua

La evolución temporal de la concentración de  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{HNO}_3$  fue cuantificada en cada experimento a partir de los espectros de referencia. En las figuras 8, 9, 10 y 11 que se presentan a continuación se muestra la variación de la presión de las especies presentes en

cada uno de los ensayos. En las cuatro figuras se emplea el mismo código de color: círculo azul corresponde al peroxinitrato, círculo verde al nitrato, triángulo amarillo y rojo representan al dióxido de nitrógeno y ácido nítrico respectivamente.

En el experimento con atmósfera de He (figura 8), en concordancia con lo analizado en los espectros infrarrojos, la concentración de peroxinitrato disminuye a la vez que la concentración de nitrato incrementa.

A los 15 minutos comienza a detectarse la formación de dióxido de nitrógeno. Si se considera la variación temporal de la

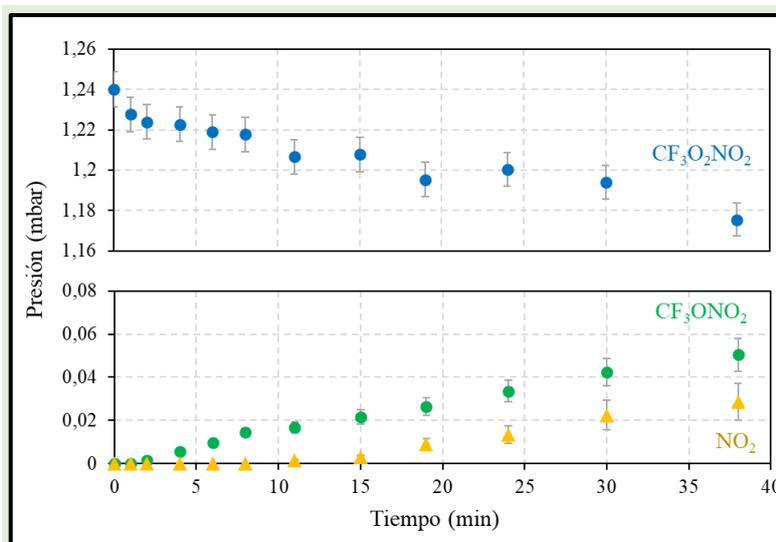


Figura 8: variación temporal de la presión de peroxinitrato, nitrato y  $NO_2$  en el experimento con He.

presión de las especies presentes en este ensayo, se puede concluir que el peroxinitrato genera nitrato, y éste se degrada originando  $NO_2$ .

La figura 9 muestra la variación de presión en el ensayo con atmósfera de nitrógeno. Se puede observar que la concentración de peroxinitrato no experimenta cambios apreciables, lo cual se atribuye a la presencia de dióxido de nitrógeno presente en el sistema.

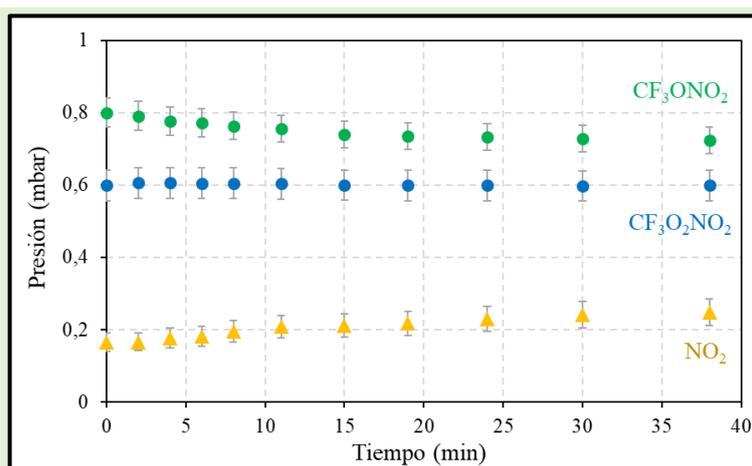


Figura 9: variación temporal de la presión de peroxinitrato, nitrato y  $NO_2$  en el experimento con  $N_2$ .

La variación temporal de la presión del  $CF_3ONO_2$  muestra que éste se degrada formando  $NO_2$ .

En atmósfera húmeda, sistema  $H_2O/N_2$  (figura 10), la concentración inicial de nitrato duplica a la concentración de peroxinitrato debido a los procesos reactivos que tuvieron lugar en el momento de ingreso de los reactivos a la celda.

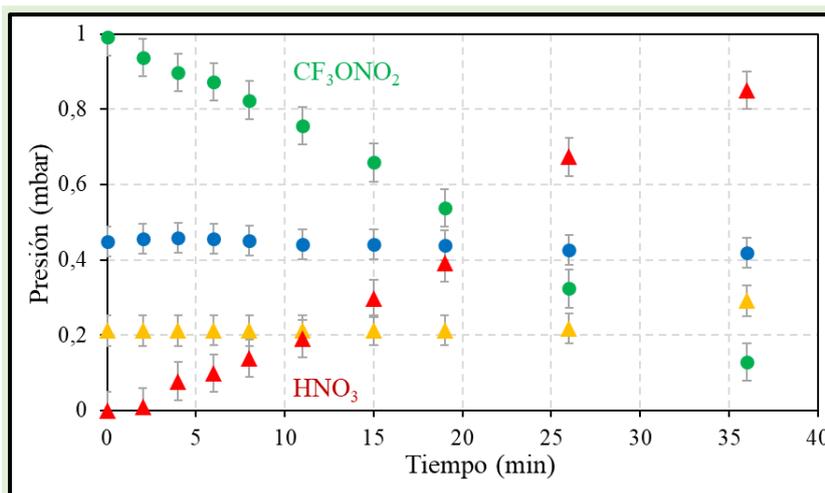


Figura 10: Variación temporal de la presión de peroxinitrato, nitrato,  $NO_2$  y  $HNO_3$  en el experimento con  $N_2/H_2O$ .

Durante el experimento la presión del  $CF_3ONO_2$  disminuye rápidamente, mientras que la concentración de ácido nítrico se incrementa a la par.

El análisis de la variación de presión que experimentan el nitrato y el ácido nítrico demuestran que el ácido es producto de la interacción del nitrato con el agua.

Al igual que en el caso anterior, la concentración de peroxinitrato no muestra cambios significativos consecuencia de la presencia de dióxido de nitrógeno en el sistema.

Por último, en la figura 11 se muestran los resultados del experimento en atmósfera húmeda con helio,  $H_2O/He$ . En este caso, es posible apreciar que la concentración de  $CF_3O_2NO_2$  disminuye en el tiempo.

Por otro lado, se observa una disminución leve del nitrato y un significativo aumento del ácido nítrico.

Si se compara la variación de la concentración del peroxinitrato, nitrato y ácido

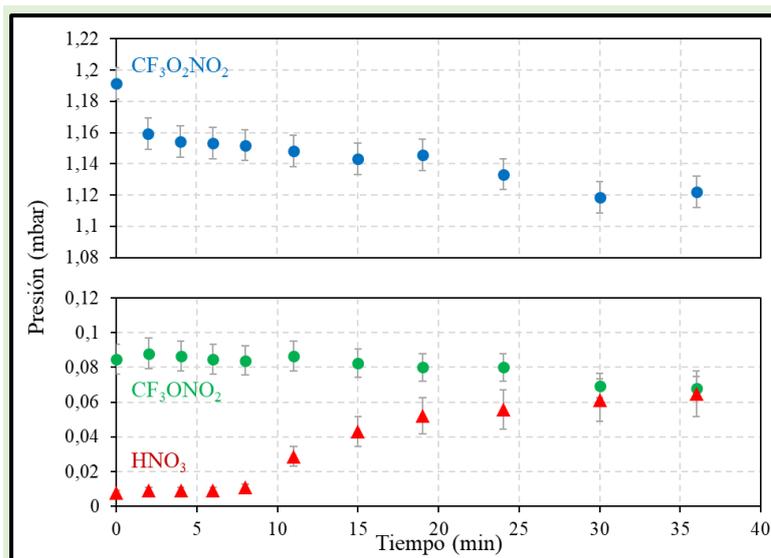


Figura 11: Variación temporal de la presión de peroxinitrato, nitrato y  $HNO_3$  en el experimento con  $He/H_2O$ .

nítrico en el sistema se puede concluir que el peroxinitrato está formando nitrato, y éste al interaccionar con el agua origina el ácido nítrico. Este sistema muestra el comportamiento combinado del experimento que sólo contiene helio, donde se degrada el peroxinitrato para originar nitrato, y el experimento  $N_2/H_2O$ , donde el nitrato se degrada para originar el ácido. De esta forma, la leve

variación observada en la presión de nitrato es consecuencia de que a medida que el peroxinitrato produce nitrato, el nitrato reacciona con el agua para dar lugar a los productos.

A partir del análisis realizado se puede concluir que, la presencia de agua no afecta la degradación del peroxinitrato, en tanto que si lo hace con el nitrato que se degrada con mayor velocidad y origina ácido nítrico como producto.

## Modelado cinético de los resultados experimentales

Debido a la influencia del agua en la degradación de  $CF_3ONO_2$  observada en los ensayos experimentales, se procedió a construir un mecanismo de reacciones para explicar los procesos que ocurren en la celda y conducen a la rápida degradación de este compuesto. Las reacciones fueron modeladas con el programa KINTECUS con el objetivo de comparar el modelo con los datos experimentales y así determinar las constantes cinéticas de aquellas reacciones incorporadas para explicar lo observado. En la tabla 1 se presentan las reacciones que forman parte del mecanismo propuesto para este estudio.

Tabla 1: Reacciones que participan del mecanismo propuesto

Reacciones		Constante de velocidad	Ref.
(1)	$CF_3O_2NO_2 \rightarrow CF_3O_2\cdot + NO_2$	$4,2 \times 10^{-2}$	Caralp et al. (1988), Destriau and Troe (1990), Mayer – Figge et al. (1996)
(-1)	$CF_3O_2\cdot + NO_2 \rightarrow CF_3O_2NO_2$	$6,8 \times 10^{-11}$	
(2)	$2 CF_3O_2\cdot \rightarrow 2 CF_3O\cdot + O_2$	$2,0 \times 10^{-12}$	Atkinson et al. (1997, 2001)
(19)	$CF_3O_2\cdot + CF_3O\cdot \rightarrow CF_3O_3CF_3$	$2,5 \times 10^{-12}$	Nielsen y Sehested (1993)
(3)	$CF_3O\cdot + NO_2 \rightarrow CF_3ONO_2$	$3,0 \times 10^{-11}$	Caralp et al. (1997)
<b>(6)</b>	<b><math>CF_3ONO_2 + H_2O \rightarrow CF_2O + HNO_3 + HF</math></b>	<b><math>\sim 4,5 \times 10^{-22}</math></b>	<b>Este trabajo</b>
(4)	$CF_3ONO_2 \rightarrow CF_2O + FNO_2$	$7,5 \times 10^{-5}$	Sander et al. (2001)
(5)	$CF_3ONO_2 + HF \rightarrow CF_2O + FNO_2 + HF$	$5,0 \times 10^{-19}$	Manetti et al. (2008)
(7)	$CF_3O\cdot + H_2O \rightarrow CF_3OH + HO\cdot$	$4,0 \times 10^{-16}$	Wallington et al. (1993) Turnispseed et al. (1995)
(8)	$CF_3OH \rightarrow CF_2O + HF$	$6,0 \times 10^{-4}$ Reacción heterogénea	Bednarek et al. (1995)
(9)	$FNO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HF$	$\sim 1,0 \times 10^{-1}$ Reacción heterogénea	Este trabajo

		$\sim 4,5 \times 10^{-21}$	
		Reacción homogénea	
(10)	$FNO_2 \rightarrow NO_2 + F$	Instantánea	Manetti et al. (2008)
(11)	$NO_2 + HO\cdot \rightarrow HNO_3$	$5,0 \times 10^{-11}$	DeMore et al. (1997)
(12)	$NO_2 + H_2O \rightarrow NO_2 \cdot H_2O$	$1,0 \times 10^{-22}$	England et al. (1974) Svensson et al. (1987) Este trabajo - Capítulo 3
(13)	$NO_2 \cdot H_2O \rightarrow NO_2 + H_2O$	$1,0 \times 10^{-1}$	
(14)	$NO_2 + NO_2 \cdot H_2O \rightarrow HONO + HNO_3$	$1,1 \times 10^{-19}$	
(15)	$2 HONO \rightarrow NO_2 + NO + H_2O$	$1,1 \times 10^{-19}$	
(16)	$HONO + NO_2 \rightarrow NO + HNO_3$	$1,0 \times 10^{-22}$	
(17)	$2 NO + O_2 \rightarrow 2 NO_2$	$3,0 \times 10^{-38}$	Greig y Hall (1967); Atkinson et al. (2004)
(18)	$F + paredes \rightarrow SiF_4$	Instantánea	
Unidades: Reacciones unimoleculares ( $s^{-1}$ ) Reacciones bimoleculares ( $cm^3 \text{ molecula}^{-1} s^{-1}$ ) Reacciones termoleculares ( $cm^6 \text{ molecula}^{-2} s^{-1}$ )			

El mecanismo involucra el equilibrio de descomposición térmica del peroxinitrato para dar lugar a la formación del nitrato en una atmósfera seca (ecuaciones 1, -1, 2, y 3).

Las ecuaciones 4 y 5 corresponden a la degradación del nitrato en ausencia de agua, de acuerdo a los estudios realizados por Sander et al. (2001) y Manetti et al. (2008). La degradación del nitrato en presencia de agua se representa en la ecuación 6. Esta reacción no ha sido reportada hasta el momento.



Además, se incluyeron las ecuaciones 7 y 8 que presentan la formación y degradación del trifluorometanol,  $CF_3OH$ . Este compuesto fue incluido debido a que estudios previos proponen la formación de  $CF_3OH$  en reacciones de compuestos fluorados con el agua (Wallington et al., 1993; Turnispseed et al., 1995; Schneider et al., 1996; Buszek y Francisco, 2009).

Por último, se contempla la degradación del  $FNO_2$  (ecuaciones 9 y 10) y las reacciones del  $NO_2$  con el agua discutidas en el capítulo 3 (ecuaciones 12 a 17).

El mecanismo de reacción se evaluó para cada uno de los sistemas considerando la variación de la concentración de las especies presentes, mostradas en las figuras 8 a 11. Las constantes cinéticas de la ecuación 6 se obtuvieron resolviendo de manera iterativa el mecanismo hasta reproducir con el modelo la variación de presión hallada de manera experimental.

En la figura 12 se presentan las simulaciones obtenidas para cada sistema experimental. El perfil modelado se presenta en traza continua, empleando el mismo código de color utilizado en las figuras anteriores.

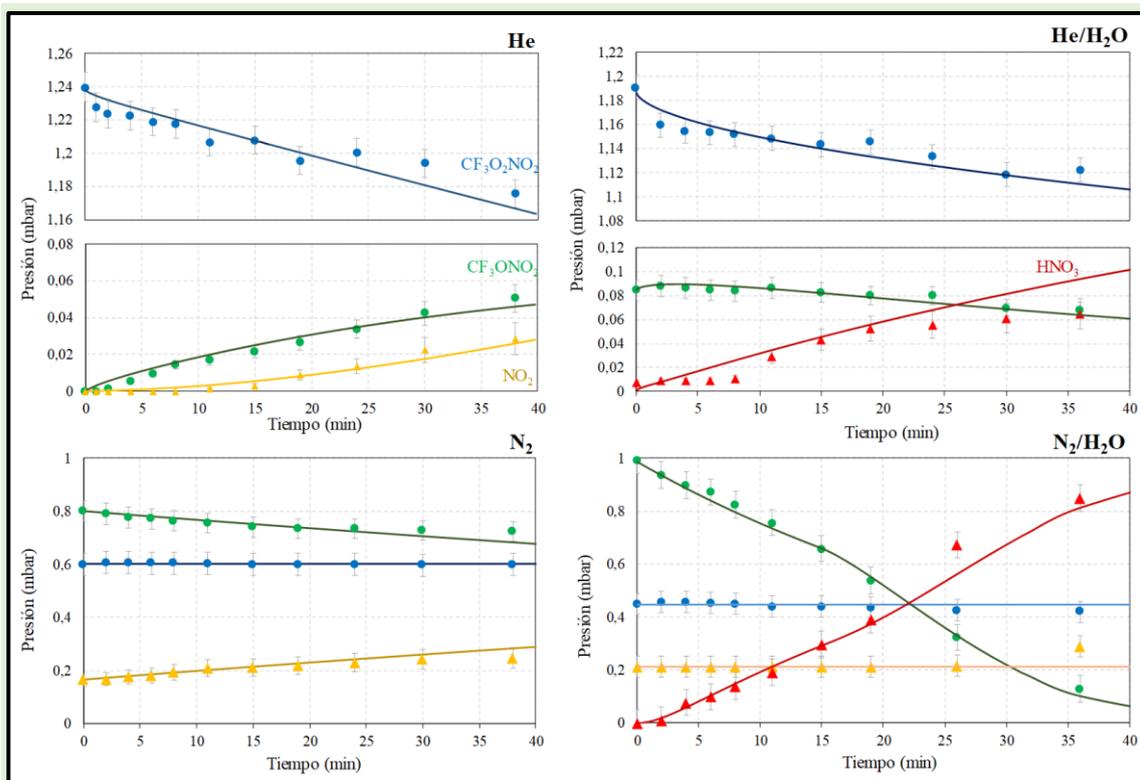


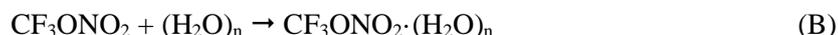
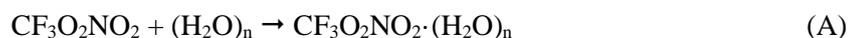
Figura 12: modelado cinético de los datos experimentales empleando el esquema de reacciones propuesto en la Tabla 1 para cada uno de los sistemas en estudio. El color azul corresponde a la variación de presión del peroxinitrato, en color verde se muestran los datos para el nitrato, y en color rojo y amarillo los resultados para  $HNO_3$  y  $NO_2$  respectivamente.

Para los sistemas con helio en ausencia y presencia de agua se puede observar que, a pesar de que la variación de presión de reactivos y productos es pequeña, el modelado reproduce con buena precisión los resultados experimentales. Además, para los sistemas  $N_2$  y  $N_2/H_2O$  (donde la concentración de nitrato y ácido nítrico presenta la mayor variación), el modelo obtenido es coherente con los datos experimentales.

Mediante el modelo cinético se obtuvo que la constante cinética para la reacción entre el  $CF_3ONO_2$  y el agua es de  $\sim 4,5 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ molecula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . La concordancia de los resultados obtenidos mediante el modelado con los datos experimentales de los sistemas estudiados permite reafirmar que el  $CF_3ONO_2$  en atmósferas carentes de agua se degrada formando  $NO_2$ , mientras que en atmósferas húmedas origina  $HNO_3$ .

## Cálculos teóricos

Con el objetivo de comprender la participación del agua en la estabilidad de los compuestos fluorados en estudio, se analizó mediante metodologías ab initio la estabilidad de los complejos de Van der Waals formados a partir del cluster de agua de acuerdo a las ecuaciones A y B.



En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos para la energía de estabilización y la energía libre de Gibbs para la formación de cada uno de los complejos.

Tabla 2: Energía de estabilización y Energía libre de Gibbs para la ecuación A y B obtenidas con la metodología CCSD/6-311+G(d,p).

n	$CF_3O_2NO_2 + (H_2O)_n \rightarrow CF_3O_2NO_2 \cdot (H_2O)_n$		$CF_3ONO_2 + (H_2O)_n \rightarrow CF_3ONO_2 \cdot (H_2O)_n$	
	Estabilización (kcal mol <sup>-1</sup> )	ΔG (kcal mol <sup>-1</sup> )	Estabilización (kcal mol <sup>-1</sup> )	ΔG (kcal mol <sup>-1</sup> )
1	3,99	2,64	1,10	2,60
2	6,50	2,50	3,29	1,41
4	4,71	3,84	10,31	12,48
6	11,19	6,79	7,56	5,15

Los resultados indican que ambos complejos son estables y la energía de estabilización aumenta con el tamaño del clúster considerado. Sin embargo, los valores de energía de Gibbs son positivos en todos los casos, lo que significa que el proceso de formación de estos complejos no se encuentra favorecido.

Este resultado indica que los complejos pueden formarse y actuar como especie pre-reactiva, es decir, una especie que una vez formada conduce a productos, o pueden no formarse en el sistema.

Complementando los resultados experimentales con los resultados teóricos, se refuerza la hipótesis de que la degradación del peroxinitrato no se encuentra influenciada por el agua, en tanto que, para la degradación del nitrato se puede considerar la formación del complejo como una especie pre-reactiva que conduce a la formación de productos.

Debido a que los complejos  $CF_3ONO_2 \cdot (H_2O)_n$  se pueden considerar una especie pre-reactiva y que la reacción entre el nitrato y el agua conduce a la formación de ácido nítrico y  $CF_2O$ , se procedió a evaluar las coordenadas de reacción para la degradación del nitrato en presencia de una y dos moléculas de agua. Para evaluar las coordenadas de reacción se consideraron las ecuaciones presentes en el modelado cinético presentado en la tabla 1.

La figura 13 muestra un esquema con las vías reactivas para la degradación del nitrato en presencia y ausencia de agua. Considerando este esquema, la figura 14 especifica la energía libre de Gibbs calculada para cada una de las vías empleando la metodología M06-2X/GD3/cc-pVTZ. Los valores de energía presentados en el gráfico son relativos al valor hallado para la energía del  $CF_3ONO_2$ .

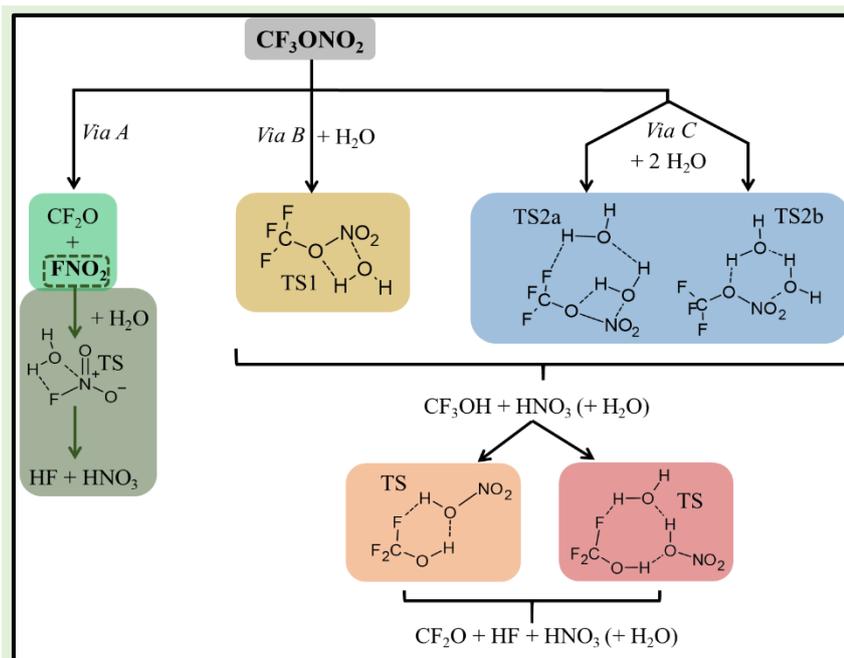


Figura 13: Esquema de reacciones para la degradación del nitrato en presencia y ausencia de agua, evaluado mediante metodología ab-initio.

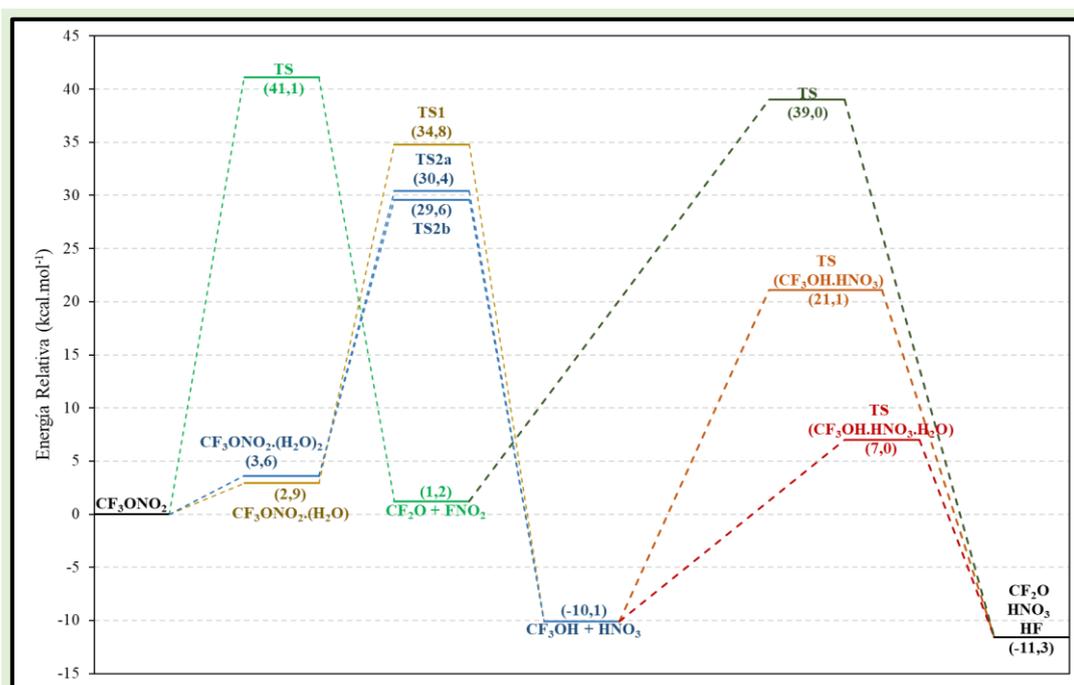


Figura 14: Energía libre de Gibbs obtenida para cada una de las etapas en la degradación del nitrato en presencia y ausencia de agua empleando la metodología M06-2X/GD3/cc-pVTZ.

Los resultados indican que la degradación del nitrato en ausencia de agua, tal como se muestra en la vía A (ecuación 4), para formar  $CF_2O$  y  $FNO_2$  presenta la mayor barrera de energía de activación: 41,1 kcal.mol<sup>-1</sup>. Posteriormente, se propone que el  $FNO_2$  puede reaccionar con una

molécula de agua para dar lugar a la formación de  $HNO_3$  y  $HF$  (ecuación 10). Sin embargo, la energía de activación para esta etapa también es elevada ( $39,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Como consecuencia, es baja la probabilidad de que el  $FNO_2$  reaccione con agua como se plantea en la ecuación 9.

Para una y dos moléculas de agua se presenta la formación de un complejo pre-reactivo de Van der Waals. Con dos moléculas de agua, *vía C*, se favorece la formación de dos estados de transición que presentan menor energía libre de formación que la hallada en presencia de una molécula de agua (*vía B*). Ambas *vías* conducen a la formación de  $CF_3OH$  y  $HNO_3$ .

Schneider et al. (1996) y Buszek y Francisco (2009) indicaron que la energía de activación para la degradación del  $CF_3OH$  es elevada ( $45,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) pero su degradación se incrementa en presencia de agua debido a que se favorecen los procesos heterogéneos. Considerando lo mencionado, y que en los resultados experimentales no se observa la formación de  $CF_3OH$ , se propone que el alcohol fluorado se degrada rápidamente en el sistema. Esta degradación puede ser mediante la reacción con ácido nítrico (color naranja) o bien con ácido nítrico y agua (color rojo). Tanto el agua como el ácido nítrico participan en la transferencia de hidrógeno favoreciendo la degradación del  $CF_3OH$  para finalmente originar  $CF_2O$  y  $HF$ . La energía obtenida para estos procesos es menor a lo postulado por lo que puede estar presente en el sistema.

Por último, los productos generados en las *vías* en presencia de agua ( $CF_2O$ ,  $HNO_3$  y  $HF$ ) se encuentran energéticamente favorecidos y por lo tanto permite afianzar el mecanismo cinético propuesto para el modelado.

## Conclusiones

Los resultados experimentales permitieron determinar que el agua no influye en la estabilidad del  $CF_3O_2NO_2$ , y que además las colisiones que se producen en el interior de la celda conducen a la degradación de esta especie y la formación de  $CF_3ONO_2$ .

Por otra parte, los ensayos realizados, el modelado cinético obtenido y los cálculos ab-initio desarrollados, confirmaron que el agua participa en la degradación del  $CF_3ONO_2$  incrementando su velocidad de degradación originando  $HNO_3$  como producto. De acuerdo a los cálculos desarrollados, la presencia de agua favorece la formación de  $CF_3OH$  el cual se degrada rápidamente debido a la presencia de especies que permiten la transferencia de hidrógeno, para dar lugar a  $CF_2O$  y  $HF$ . Además, la presencia de agua disminuye la barrera de activación de las reacciones favoreciendo la formación de los productos observados.

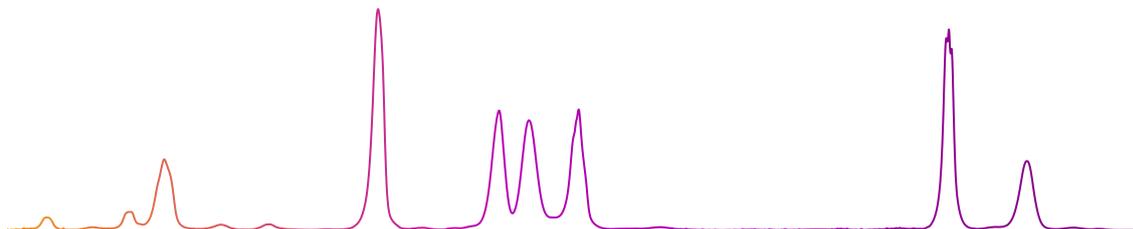
## Bibliografía

- Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F., Jr.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. (1997). Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: Supplement V, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. *Journal of Physical Chemistry*, 26, 521–1011.
- Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F., Jr.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. (2001). Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry.
- 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 Ox, HOx, NOx and SOx species. *Atmospheric Chemistry Physics*, 4, 1461–173
- Bednarek, G.; Kohlmann, J. P.; Saathoff, H.; Zellner, R. 1995. Temperature dependence and product distribution for the reaction of  $CF_3O$  radicals with methane. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 188, 1–15.
- Buszek, R. J.; Francisco, J. S. (2009) The gas-phase decomposition  $CF_3OH$  with water: a radical-catalyzed mechanism. *Journal of Physical Chemistry A*, 113, 5333–5337.
- Caralp, F.; Lesclaux, R.; Rayez, M.; Rayez, J.; Forst, W. (1988) Kinetics of the combination reactions of chlorofluoromethylperoxy radicals with NO, in the temperature range 233 – 373K. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 84(5), 569–585.
- Caralp F.; Rayez M.; Forst W.; Bourbon C.; Brioukov M.; Devolder P. (1997) Kinetics study of the pressure dependence of the reaction  $CF_3O + NO_2$  at 298K, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93, 3751–3756.
- Chan, W. H.; Nordstrom, R. J.; Calvert, J. G.; Shaw, J. H. (1976). An IRFTS spectroscopic study of the kinetics and the mechanism of the reactions in the gaseous system, HONO, NO,  $NO_2$ ,  $H_2O$ . *Chemical Physical Letters*, 37, 441–446.
- DeMore, W. B.; Sander, S. P.; Golden, D. M.; Hampson, R. F.; Kurylo, M. J.; Howard, C. J.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J. (1997) Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12. JPL Publication 97(4), 1–266.
- Destriau, M.; Troe, J. (1990) Thermal dissociation and recombination of alkyl and haloalkyl peroxy nitrates: an SACM modelling study. *International Journal of Chemical Kinetics*, 22, 915–934.
- England, C.; Corcoran, W. H. (1974) Kinetics and mechanisms of the gas-phase reaction of water vapor and nitrogen dioxide. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 13(4), 373–384.
- Greig, J. D.; Hall, P. G. (1967). Thermal oxidation of nitric oxide at low concentrations. *Transaction of Faraday Society*, 63, 655–661.
- Kaiser, E. W.; Wu, C. H. (1977) A kinetic study of the gas phase formation and decomposition reactions of nitrous acid. *Journal of Physical Chemistry*, 81(18), 1701–1706.
- Kopitzky, R.; Willner, H.; Mack, H-G.; Pfeiffer, A.; Oberhammer, H. (1998) IR and UV absorption cross sections, vibrational analysis and the molecular structure of trifluoromethyl peroxy nitrate  $CF_3OONO_2$ . *Inorganic Chemistry*, 37, 6208–6213.

- Manetti, M.; Malanca, F. E.; Arguello, G. A. (2008) Thermal decomposition of trifluoromethoxycarbonyl peroxy nitrate,  $CF_3OC(O)O_2NO$ . *International Journal of Chemical Kinetics*, 40, 831–838.
- Mayer-Figge, A., Zabel, F., Becker, K. H. (1996) Thermal decomposition of  $CF_3O_2NO_2$ . *Journal of Physical Chemistry*, 100, 6587–6593.
- Nielsen, O. J.; Sehested, J. (1993) Upper limits for the rate constants of the reactions of  $CF_3O_2$  and  $CF_3O$  radicals with ozone at 295 K. *Chemical Physical Letters*, 213, 433–441.
- Sander, S.; Willner, H.; Oberhammer, A.; Arguello, G. A. (2001) Trifluoromethyl nitrate  $CF_3ONO_2$ . *Journal of Inorganic and General Chemistry*, 627, 655–661.
- Schneider, W. F.; Wallington, T. J.; Huie, R. E. (1996) Energetics and Mechanism of decomposition of  $CF_3OH$ . *Journal of Physical Chemistry*, 100, 6097–6103.
- Streita, G. E.; Wells, J. S.; Fehsenfeld, F. C.; Howard, C. J. (1979) A tuneable diode laser study of the reactions of nitric and nitrous acids:  $HNO_3 + NO$  and  $HNO_2 + O_3$ . *Journal of Chemical Physics*, 70 (7), 3439–3443.
- Svensson, R.; Ljungstrom, E.; Lindqvist, O. (1986) Kinetics of the reaction between nitrogen dioxide and water vapour. *Atmospheric Environment*, 2(7), 1529–1539.
- Turnispeed, A. A.; Barone, S. B.; Jensen, N. R.; Hanson, D. R.; Howard, C. J.; Raivshankara, A. R. Kinetics of the reactions of  $CF_3O$  radicals with CO and  $H_2O$ . *Journal of Physical Chemistry*, 99, 6000–6009.
- Wallington, T. J.; Hurley, M. D.; Schneider, W. F.; Sehested, J.; Nielsen, O. J. (1993) Atmospheric Chemistry of  $CF_3O$  radicals: Reaction with  $H_2O$ . *Journal of Physical Chemistry*, 97, 7606–7611.

## Capítulo 6:

### Estabilidad del trifluoro acetil peroxinitrato (CF<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>) en atmósfera húmeda



El trifluoro acetil peroxinitrato, CF<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (FPAN) puede formarse como producto en la degradación de los compuestos halogenados como los CFC y HCFC. Sin embargo, ha recibido menor atención que el PAN, su análogo hidrogenado. Hasta el momento, el FPAN ha sido sintetizado y caracterizado en estudios de laboratorio, pero no se registran mediciones atmosféricas de este compuesto.

Zabel et al. (1994) y Wallington et al. (1994) reportaron la descomposición térmica de FPAN (ecuación 1) indicando que la permanencia de esta especie en la tropósfera puede extenderse hasta 7 días.



Por otro lado, la estructura del FPAN ha sido caracterizada mediante ensayos experimentales y cálculos teóricos, en los que se determinaron sus parámetros moleculares, su conformero más estable (Hermann et al., 2000; Chung-Ping Ma et al., 2007) y sus bandas infrarrojas y ultravioletas características (Zabel et al., 1994; Kopitzky et al., 1997).

El presente capítulo describe los resultados obtenidos para la reacción entre el FPAN y el agua en fase gaseosa.

#### Metodología experimental

La identificación y cuantificación de FPAN en los diferentes ensayos se realizó empleando el espectro infrarrojo de referencia presentado en la figura 1. El espectro corresponde a una presión conocida (1,99 mbar) de CF<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>. Las bandas presentes en el espectro se encuentran en concordancia con las bandas reportadas por Kopitzky et al. (1997).

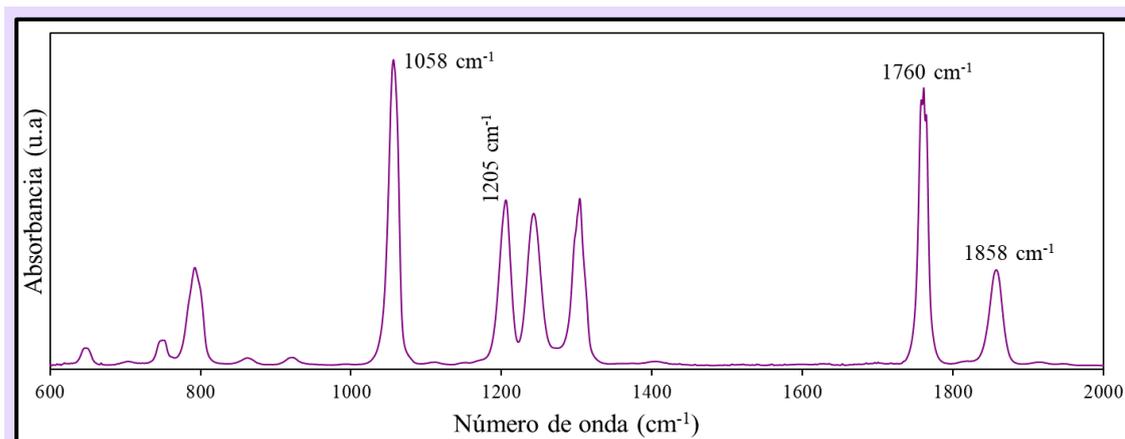


Figura 1: Espectro de referencia empleado para la identificación y cuantificación de FPAN.

En la figura se han señalado las bandas infrarrojas características de este compuesto que, además de permitir su identificación, permiten diferenciarlo de las otras especies fluoradas abordadas en este trabajo ( $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  y  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$ ).

Para determinar la estabilidad del  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$  en atmósfera húmeda e identificar sus productos de reacción, se estudió el comportamiento de la mezcla FPAN/ $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  en una celda de reacción durante 96 horas. En la celda se colocaron 1,8 mbar de una mezcla que contenía FPAN y dióxido de nitrógeno como impureza, y se completó hasta una presión total de 950 mbar con una mezcla húmeda compuesta por  $\text{H}_2\text{O}$  (23,0 mbar) y  $\text{N}_2$  (925,2 mbar). La mezcla gaseosa resultante fue monitoreada adquiriendo espectros infrarrojos a diferentes tiempos del experimento.

Durante el ensayo se observó que, sobre las ventanas de la celda se formaba una impureza que absorbe en la región de  $1380\text{ cm}^{-1}$ . El origen de esta impureza se atribuye a la presencia de la cera de vacío empleada para adherir las ventanas a la celda. Por lo tanto, a pesar de la correcta limpieza de las ventanas y del cuidado al adherirlas en el proceso de construcción de la celda, no fue posible evitar esta interferencia.

Para conocer la participación del agua en los procesos heterogéneos en el sistema, se procedió a realizar un estudio similar al realizado en la celda, pero en un balón de vidrio de 12 L. Dentro del balón se introdujeron 6,8 mbar de una mezcla gaseosa conteniendo FPAN y  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ , y se completó hasta presión atmosférica (1013 mbar) con una mezcla de  $\text{H}_2\text{O}$  (23,0 mbar) y  $\text{N}_2$  (983,2 mbar). La evolución de reactivos y productos se monitoreó mediante FTIR durante 7 días. La obtención de los espectros a diferentes tiempos se realizó a través de alícuotas de la mezcla gaseosa resultante que fueron cargadas y analizadas en una celda infrarroja. Este ensayo, al contener una mezcla de ambos peroxinitratos fluorados, permite evaluar además la participación de procesos heterogéneos presentes en el sistema  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ .

Con el objetivo de explorar la participación de las reacciones químicas involucradas en el sistema FPAN/ $\text{H}_2\text{O}$ , también con este peroxinitrato se procedió a evaluar un mecanismo de reacción empleando el programa KINTECUS.

Complementariamente, se desarrollaron cálculos teóricos que expanden el estudio de los complejos de tipo Van der Waals entre el peroxinitrato y el agua, considerando *vías* de reacción similares a las propuestas para el PAN, donde se propone la formación del complejo a partir de la incorporación de las moléculas de agua de manera independiente (ecuación A) y a partir del clúster de agua (ecuación B)



La optimización de las estructuras se realizó empleando la misma metodología de trabajo empleada para su análogo hidrogenado (MP2/6-311G+(d,p)). Durante la optimización se analizaron las frecuencias obtenidas con el fin de determinar que las estructuras halladas correspondan efectivamente a un mínimo en la curva de energía potencial. La energía de las estructuras fue calculada empleando la metodología CCSD aplicada a la misma base.

## Resultados experimentales

### Estabilidad del FPAN en presencia de agua en la celda de reacción

El ensayo FPAN/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> en la celda durante 96 h permitió identificar los productos que se forman en la reacción del peroxinitrato con el agua. La figura 2 muestra en color negro los espectros infrarrojos obtenidos para el ensayo a tiempo 0, 3, 24 y 96 horas. En la parte superior de la figura, para facilitar el análisis, se presentan los espectros de referencia para el FPAN (color violeta) y ácido trifluoroacético, CF<sub>3</sub>C(O)OH (color naranja). La señal aguda a aproximadamente 1350 cm<sup>-1</sup> corresponde a la impureza a la que se hizo referencia en la sección metodología.

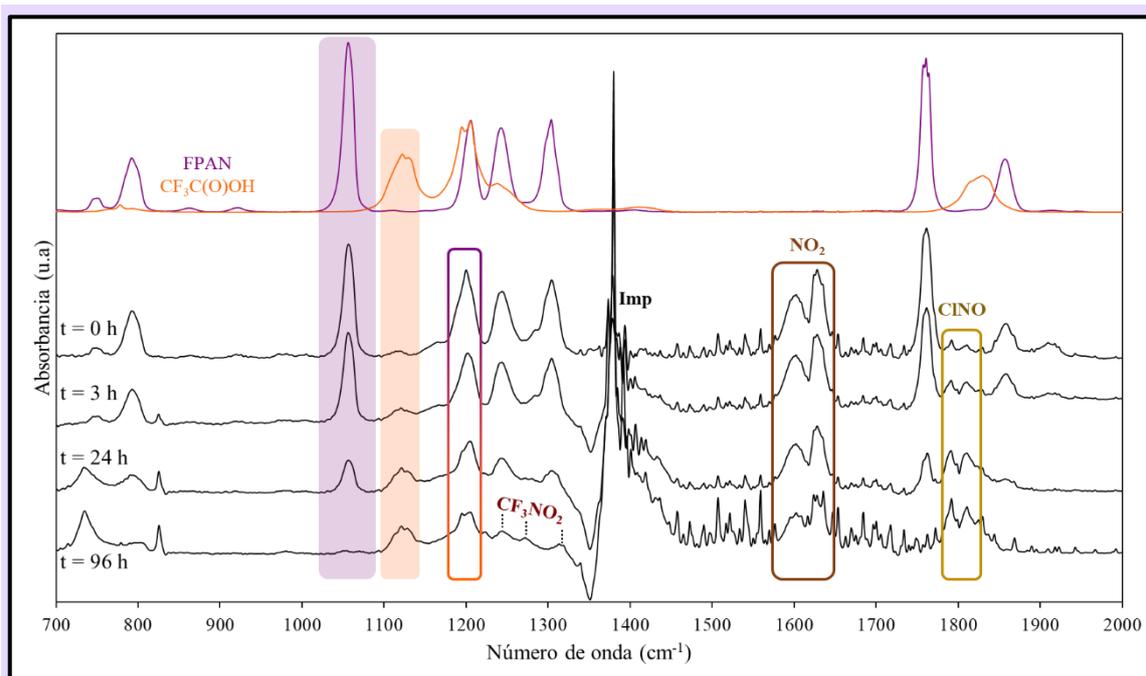


Figura 2: Espectros infrarrojos obtenidos en el ensayo FPAN/ $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  en la celda de reacción. En color violeta y naranja se muestran los espectros de referencia correspondiente a FPAN y ácido trifluoroacético respectivamente. En color negro se presentan los espectros obtenidos a diferentes tiempos del experimento.

En la figura se observa que la señal del peroxinitrato a  $1058\text{ cm}^{-1}$  disminuye su intensidad durante el avance temporal del experimento, mientras que se incrementa la intensidad de la señal ubicada a  $1124\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al ácido trifluoroacético. Además, se aprecia un cambio en la forma de la señal de FPAN ubicada a  $1205\text{ cm}^{-1}$  como consecuencia del aumento de intensidad de la señal a  $1200\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ .

Por otro lado, a 96 horas, se observan tres señales ubicadas a 1223, 1275 y  $1315\text{ cm}^{-1}$  que fueron identificadas como  $\text{CF}_3\text{NO}_2$  (Castelli et al., 1992; Lu y Thrasher, 2002).

Se observa además que la concentración de  $\text{NO}_2$  disminuye como consecuencia de su interacción con el agua y la formación de ClNO producto de la reacción entre el dióxido de nitrógeno con el cloruro de sodio de las ventanas de la celda.

La formación de ácido trifluoroacético y la ausencia de  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$  durante el experimento indica que el agua reacciona con el FPAN de acuerdo a la siguiente ecuación:



Además, no se registró la presencia de  $\text{HNO}_3$  y HONO entre los productos, lo que permite proponer que el fragmento nitrogenado de la molécula está originando ácido peroxinitrico  $\text{HOONO}_2$ , el cual se degrada rápidamente para dar  $\text{NO}_2$  (Atkinson et al., 2004).

Empleando espectros de referencia de  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  y  $\text{CF}_3\text{NO}_2$ , se procedió a determinar el cambio en la concentración para las especies fluoradas en el ensayo en la celda. En la figura 3 se muestra la variación temporal de la presión de reactivos y productos. La línea continua que acompaña

los datos experimentales corresponde al modelado cinético realizado, el cual se discutirá más adelante.

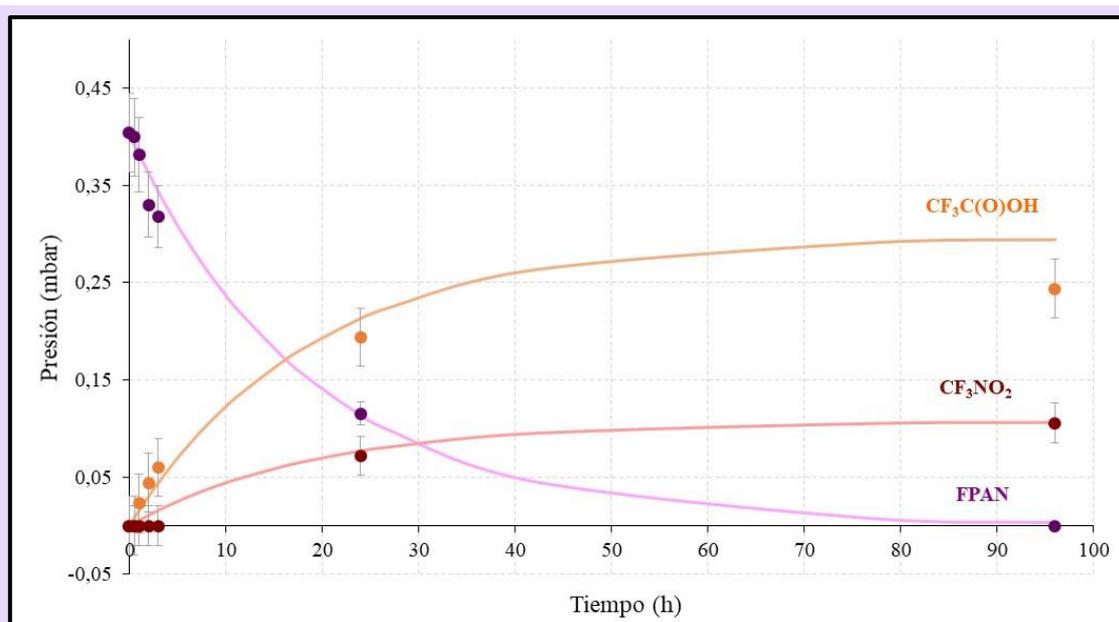


Figura 3: Variación de la concentración para FPAN,  $CF_3C(O)OH$  y  $CF_3NO_2$  en el ensayo en la celda. En línea continua se muestra el resultado del modelado cinético realizado con el programa KINTECUS.

A partir de los datos obtenidos se puede inferir que el FPAN reacciona con el agua formando ácido trifluoroacético. A tiempos largos, 24 h en adelante, la formación de  $CF_3NO_2$  permite considerar la presencia de reacciones heterogéneas en el sistema.

### Interacción del FPAN con el agua en el balón de vidrio

Con el objetivo de comprender si la formación de  $CF_3C(O)OH$  y  $CF_3NO_2$  ocurre a través de mecanismo homogéneo o heterogéneo, se estudió el comportamiento de la mezcla FPAN/ $H_2O/N_2$  en un balón de vidrio. La figura 4 muestra los espectros infrarrojos correspondientes a alícuotas de la mezcla gaseosa obtenidas a tiempo inicial, 2 y 24 h. Debido a que la mezcla gaseosa contiene  $CF_3O_2NO_2$ , en la traza superior de la figura se presentan los espectros infrarrojos de ambos peroxinitratos con el fin de poder identificarlos.

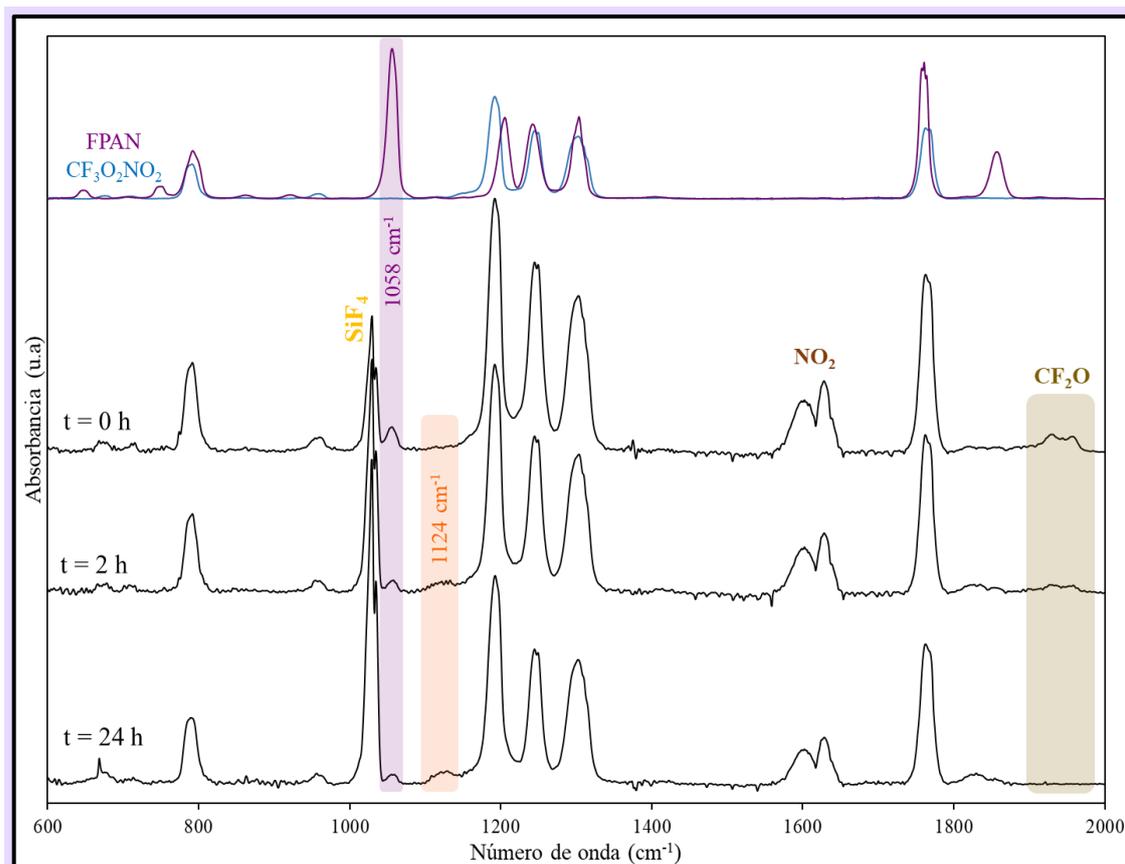


Figura 4: Espectros infrarrojos correspondientes al ensayo FPAN/ $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  en el balón de vidrio. Las trazas de color violeta y azul corresponden a los espectros de referencia de FPAN y  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  respectivamente. En color negro se presentan las trazas correspondientes a alícuotas tomadas a distintos tiempos.

El espectro inicial (0 h) muestra que la mezcla gaseosa además de contener  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  presenta como impurezas  $\text{NO}_2$  y  $\text{CF}_2\text{O}$ .

La traza correspondiente a la alícuota obtenida a 2 h muestra una disminución en la señal a  $1058\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al FPAN y un leve incremento de la señal a  $1124\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al ácido fluorado. Esta observación es coherente con el experimento realizado en la celda.

Por otro lado, se observa la disminución de la señal de  $\text{CF}_2\text{O}$  y el incremento de la banda correspondiente al  $\text{SiF}_4$ . El  $\text{NO}_2$  presente también muestra una disminución en su concentración debido a la interacción con el agua.

A 24 h, la señal del ácido trifluoroacético presenta mayor intensidad mientras que la señal a  $1058\text{ cm}^{-1}$  (FPAN) se debilita. La intensidad de las bandas restantes permanece sin cambios apreciables debido a la presencia de  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  cuya estabilidad no se modifica en presencia de agua. La concentración de  $\text{SiF}_4$  continúa incrementando y ya no se observa la señal correspondiente al  $\text{CF}_2\text{O}$ . Esta observación experimental concuerda con Zachariah et al. (1995) quienes estudiaron la degradación del  $\text{CF}_2\text{O}$  en presencia de agua mediante cálculos teóricos, y postularon la formación de  $\text{CO}_2$  y HF. En el experimento, la ausencia de HF es consecuencia de su reacción con las paredes del balón que origina  $\text{SiF}_4$ . La formación de  $\text{CO}_2$  es difícil de determinar debido a la interferencia del dióxido de carbono ambiente que se modifica a lo largo del experimento.

En la figura 5 se muestran los espectros obtenidos en las alícuotas correspondientes a 48 h, 72 h, 96 h y 7 días. Estas alícuotas muestran la evolución de la mezcla gaseosa a tiempos largos de experimento.

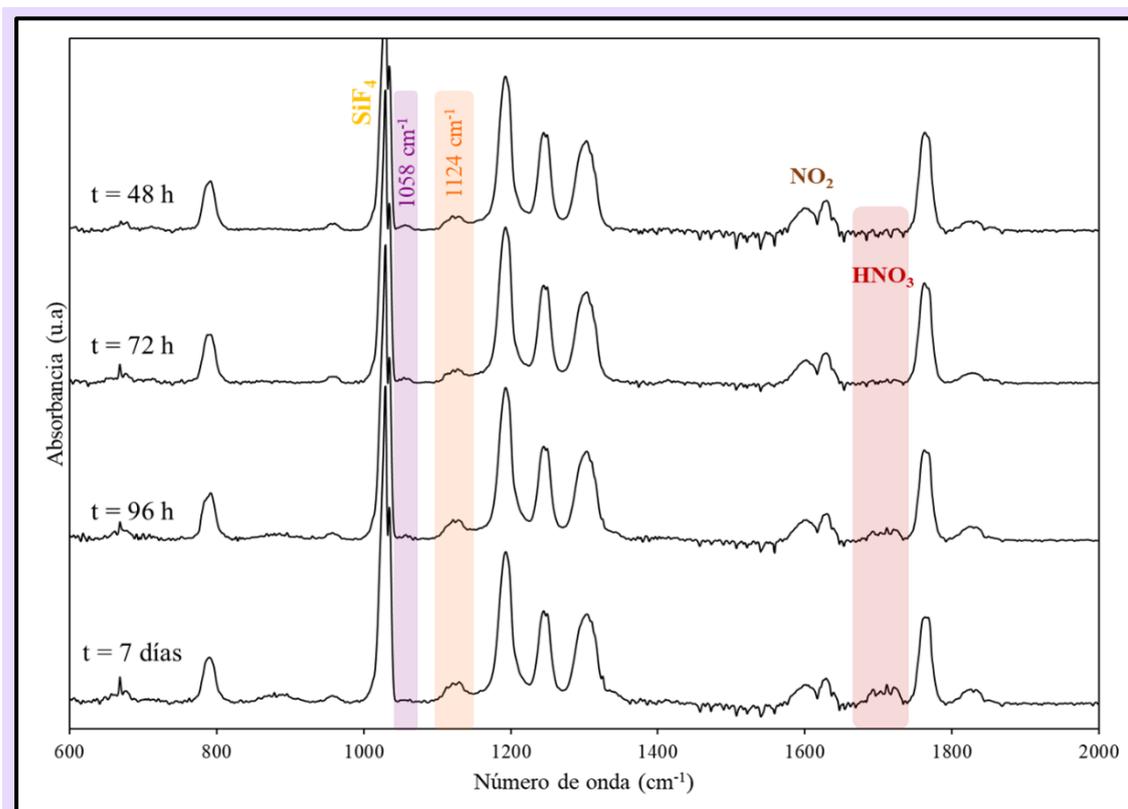


Figura 5: Espectros infrarrojos correspondientes al ensayo FPAN/ $H_2O/N_2$  en el balón de vidrio. Trazas correspondientes a alícuotas obtenidas a 48, 72, 96 h y 7 días.

Se puede observar que, con el avance temporal, la señal del peroxinitrato carbonílico ( $1058\text{ cm}^{-1}$ ) disminuye hasta no ser detectable por el equipo y la señal del  $CF_3C(O)OH$  ( $1124\text{ cm}^{-1}$ ) incrementa su intensidad.

La figura 6 muestra el espectro obtenido luego de la sustracción de los espectros correspondientes al FPAN,  $CF_3O_2NO_2$ ,  $CF_3C(O)OH$  y  $NO_2$  al espectro obtenido 96 h después de iniciada la reacción.

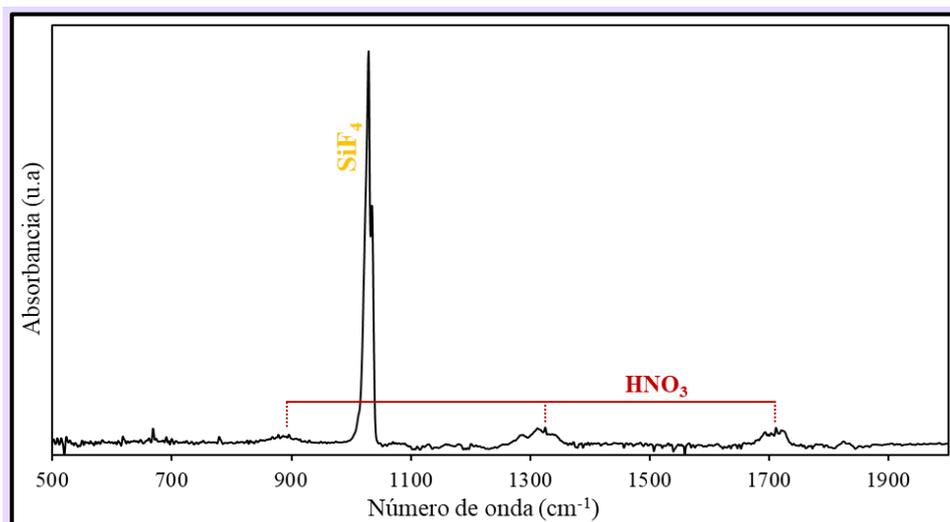


Figura 6: Trazo de productos correspondiente a la alícuota obtenida a 96 h.

Se puede apreciar que las señales presentes corresponden a  $\text{SiF}_4$  y  $\text{HNO}_3$ . La ausencia de las señales correspondientes al  $\text{CF}_3\text{NO}_2$  indica que este compuesto se forma a través de reacciones heterogéneas que ocurren en la celda de reacción y por lo tanto confirma que el único producto de la interacción entre el FPAN y el agua es el ácido trifluoroacético.

La señal de  $\text{HNO}_3$  que comienza a apreciarse en este espectro (luego de 96 h de experimento) es producto de la reacción entre el  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$  y agua tal como se explicó en el capítulo anterior. Como la mezcla gaseosa inicial contiene  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ , su descomposición térmica que conduce a la formación de radicales peróxidos y  $\text{NO}_2$  a lo largo de los días es la fuente de nitrato que al reaccionar con el agua origina el ácido nítrico observado.

Es importante mencionar que la formación del  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  observada desde las primeras horas de experimento, y la formación de  $\text{HNO}_3$  a tiempos largos, demuestra la reactividad de los peroxinitratos frente al agua. El FPAN reacciona rápidamente con el agua, mientras que la degradación del  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  depende de su descomposición térmica para formar el  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$  quien reaccionará con el agua para dar ácido nítrico.

Por otra parte, la disminución de la señal de  $\text{NO}_2$  es menor que la observada en la celda debido a la menor relación superficie/volumen que presenta el balón.

## Discusión de los resultados experimentales obtenidos

Los ensayos realizados en la celda y en el balón muestran que el FPAN presenta una importante reactividad frente al agua dando lugar a la formación de ácido trifluoroacético. La formación de este ácido se puede explicar mediante la ecuación 2:



El  $HOONO_2$  formado se degrada rápidamente para originar dióxido de nitrógeno de acuerdo a la ecuación 3, razón por la cual no se observan señales infrarrojas de esta especie. La ausencia de  $HNO_3$  y  $HONO$ , especies observadas en el estudio del PAN y del  $CF_3ONO_2$  con agua, también son un indicio de que el fragmento nitrogenado del FPAN experimenta otro camino reactivo a los ya analizados.

## Modelado cinético

Para comprender el fenómeno químico de formación del ácido trifluoroacético a partir de la reacción entre el FPAN y el agua, se elaboró un mecanismo de reacción que fue evaluado mediante el programa KINTECUS. El resultado del modelo se comparó con los datos experimentales de la variación temporal de la concentración de FPAN,  $CF_3C(O)OH$  y  $CF_3NO_2$  determinado en la celda de reacción. En la tabla 1 se muestra el mecanismo desarrollado con las constantes reportadas en bibliografía y las halladas mediante la optimización del modelo empleando los datos experimentales.

Tabla 1: Mecanismo de reacción empleado para el modelado realizado en KINTECUS.

Reacciones	Constante de velocidad	Ref.
(1) $CF_3C(O)O_2NO_2 \rightarrow CF_3C(O)O_2\cdot + NO_2$	$1,0 \times 10^{-4}$	Wallington et al. (1994)
(-1) $CF_3C(O)O_2\cdot + NO_2 \rightarrow CF_3C(O)O_2NO_2$	$6,6 \times 10^{-12}$	Zabel et al. (1994)
(6) $2 CF_3C(O)O_2\cdot \rightarrow 2 CF_3C(O)O\cdot + O_2$	$9,1 \times 10^{-12}$	Maricq et al. (1996)
(7) $CF_3C(O)O\cdot \rightarrow CF_3\cdot + CO_2$	Instantánea	
(8) $CF_3\cdot + O_2 \rightarrow CF_3O_2\cdot$	$1,0 \times 10^{-11}$	Atkinson et al. (1992)
(9) $2 CF_3O_2\cdot \rightarrow 2 CF_3O\cdot + O_2$	$2,0 \times 10^{-12}$	Atkinson et al. (1997, 2001)
(10) $CF_3O + NO_2 \rightarrow CF_3ONO_2$	$3,0 \times 10^{-11}$	Caralp et al. (1997)
(11) $CF_3C(O)O_2 + NO \rightarrow CF_3C(O)O\cdot + NO_2$	$2,7 \times 10^{-11}$	Maricq et al. (1996)
(12) $CF_3\cdot + NO_2 \rightarrow CF_3NO_2$	$3,0 \times 10^{-11}$	Sehested et al. (1996)
<b>(2) <math>CF_3C(O)O_2NO_2 + H_2O \rightarrow CF_3C(O)OH + HOONO_2</math></b>	<b><math>5,5 \times 10^{-23}</math></b>	<b>Este trabajo</b>
(3) $HOONO_2 \rightarrow HO_2 + NO_2$	$2,0 \times 10^{-2}$	Atkinson et al. (2004)
<b>(4) <math>CF_3C(O)O_2NO_2 + H_2O \rightarrow CF_3C(O)O_2NO_2 \cdot H_2O</math></b>	<b>Heterogénea <math>2,0 \times 10^{-23}</math></b>	<b>Este trabajo</b>
<b>(5) <math>CF_3C(O)O_2NO_2 \cdot H_2O \rightarrow CF_3NO_2 + CO_2 + O \cdot H_2O</math></b>	<b>Heterogénea <math>1,0 \times 10^{-3}</math></b>	<b>Este trabajo</b>
(13) $CF_3C(O)OH + HO\cdot \rightarrow H_2O + CF_3C(O)O\cdot$	$9,0 \times 10^{-14}$	Mogelberg et al. (1994)
(14) $NO_2 + H_2O \rightarrow NO_2 \cdot H_2O$	$1,0 \times 10^{-22}$	England et al. (1974)
(15) $NO_2 \cdot H_2O \rightarrow NO_2 + H_2O$	$1,0 \times 10^{-1}$	Svensson et al.
(16) $NO_2 + NO_2 \cdot H_2O \rightarrow HONO + HNO_3$	$1,1 \times 10^{-19}$	(1987)

(17)	$2 \text{ HONO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,1 \times 10^{-19}$	Este trabajo - capítulo 3 Chan et al. (1976) Kaiser et al. (1977) Streita et al. (1979) Greig Hall (1967); Atkinson et al. (2004) Simonaitis et al. (1976)
(18)	$\text{HONO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{HNO}_3$	$1,0 \times 10^{-22}$	
(19)	$2 \text{ NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ NO}_2$	$3,0 \times 10^{-38}$	
(20)	$\text{HO}_2\cdot + \text{NO} \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{NO}_2$	$1,0 \times 10^{-13}$	
Unidades: Reacciones unimoleculares ( $s^{-1}$ ) Reacciones bimoleculares ( $\text{cm}^3 \text{ molecula}^{-1} s^{-1}$ ) Reacciones termoleculares ( $\text{cm}^6 \text{ molecula}^{-2} s^{-1}$ )			

El modelo desarrollado incluye las reacciones de degradación del FPAN en atmósfera seca que forman el nitrato fluorado (ecuaciones 1, -1 y 6 a 12). Debido a la presencia de  $\text{NO}_2$  en el sistema se incorporó el ciclo de reacciones desarrollado en el capítulo 3 para esta especie en presencia de agua (ecuaciones 14 a 19).

La formación de  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  se propuso a partir de la reacción directa entre el FPAN y el agua (ecuación 2), la cual ocurre en fase homogénea, mientras que para la formación de  $\text{CF}_3\text{NO}_2$  se propone un mecanismo heterogéneo que involucra el agua absorbida en las paredes del reactor (ecuaciones 4 y 5). Esta diferencia en el mecanismo de reacción surge de considerar que en la celda, donde las reacciones heterogéneas tienen mayor probabilidad de ocurrir, se observan ambos productos; mientras que en el balón al disminuir la relación superficie/volumen sólo se observa el ácido.

La figura 3 compara los datos experimentales con los obtenidos empleando el modelo a partir de este mecanismo. Se observa una buena correlación entre los datos. Esto indica que el mecanismo de reacción propuesto es coherente.

## Cálculos teóricos

Se exploró la posibilidad de formación de complejos de Van Der Waals entre el FPAN y el agua considerando la inclusión de las moléculas de agua de forma independiente (*vía A*) o a partir de un clúster de agua (*vía B*).

En la figura 7 se muestran las estructuras correspondientes a los complejos  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  obtenidos con  $n = 2, 4, 6$ .

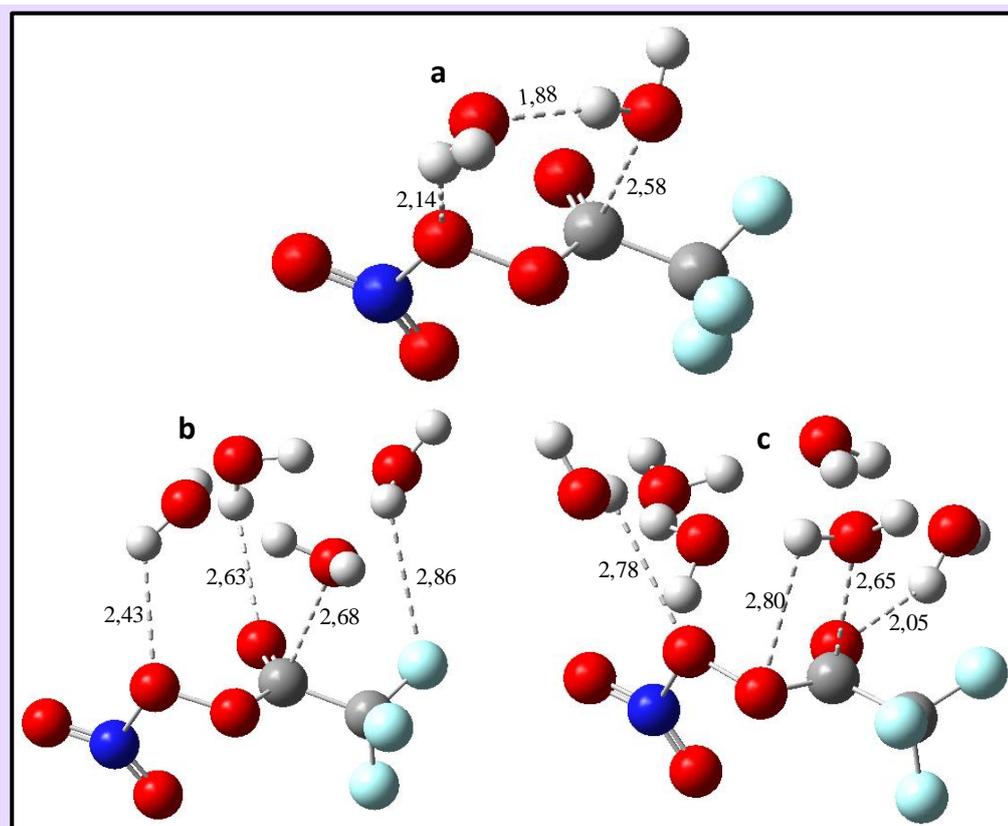


Figura 7: Estructuras de los complejos de Van der Waals hallados para 2, 4 y 6 moléculas de agua.

Todos los complejos fueron optimizados a partir del conformero más estable en donde el grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) se encuentra en la misma dirección que el grupo peróxido ( $\text{O}-\text{O}$ ) (conformero *syn*) y además el grupo carbonilo y el  $\text{CF}_3$  se encuentran eclipsados (Hermann et al. 2000). La interacción entre el peroxinitrato y el agua ocurre principalmente a través de interacciones de Van der Waals entre un átomo de hidrógeno del agua y un átomo de oxígeno del FPAN. También se observa una interacción entre el oxígeno del agua y el carbono del grupo carbonilo como consecuencia de la menor electronegatividad que experimenta este átomo en la estructura.

Las distancias entre el FPAN y las moléculas de agua se encuentran comprendidas entre 2,00 y 3,00 Å, distancias propias de los complejos de este tipo (Clark et al., 2008; Anglada et al., 2013)

En la tabla 2 se presentan los valores para la energía de estabilización alcanzada al formar los complejos con  $n = 1, 2, 4$  y 6 moléculas de agua en relación a los reactivos de partida. Se puede observar que en la *vía A*, al considerar la inclusión de las moléculas de agua de forma independiente, el complejo adquiere  $\sim 10 \text{ kcal.mol}^{-1}$  de estabilidad por molécula añadida, mientras que si se considera como punto de partida el clúster de agua (*vía B*), la energía de estabilización ganada es significativamente menor.

Tabla 2: Energía de estabilización para los complejos formados de acuerdo a las reacciones A y B.

	$CF_3C(O)O_2NO_2 + n H_2O \rightarrow CF_3C(O)O_2NO_2 \cdot (H_2O)_n$	$CF_3C(O)O_2NO_2 + (H_2O)_n \rightarrow CF_3C(O)O_2NO_2 \cdot (H_2O)_n$
<b>n</b>	<b>Estabilización (kcal.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Estabilización (kcal.mol<sup>-1</sup>)</b>
<b>1</b>	6,29	2,63
<b>2</b>	14,64	2,23
<b>4</b>	36,50	4,39
<b>6</b>	56,37	7,64

De manera similar a como se discutió en el capítulo del PAN, esta observación se puede explicar considerando que en el primer caso se está considerando la interacción del agua con el peroxinitrato y las moléculas de agua entre sí, mientras que al considerar el clúster de agua no se incluyen las interacciones de agua entre sí, sino más bien la interacción con el peroxinitrato.

Extendiendo el análisis para la energía libre de Gibbs de formación de los complejos, la figura 8 a y b muestra los diagramas de energía para la vía A y B respectivamente. Se puede observar que el valor de  $\Delta G$  para la formación de los complejos a partir de las moléculas de agua se incrementa con el número de moléculas, lo cual es consecuencia del cambio entrópico desfavorable al ordenar 6 moléculas en un complejo.

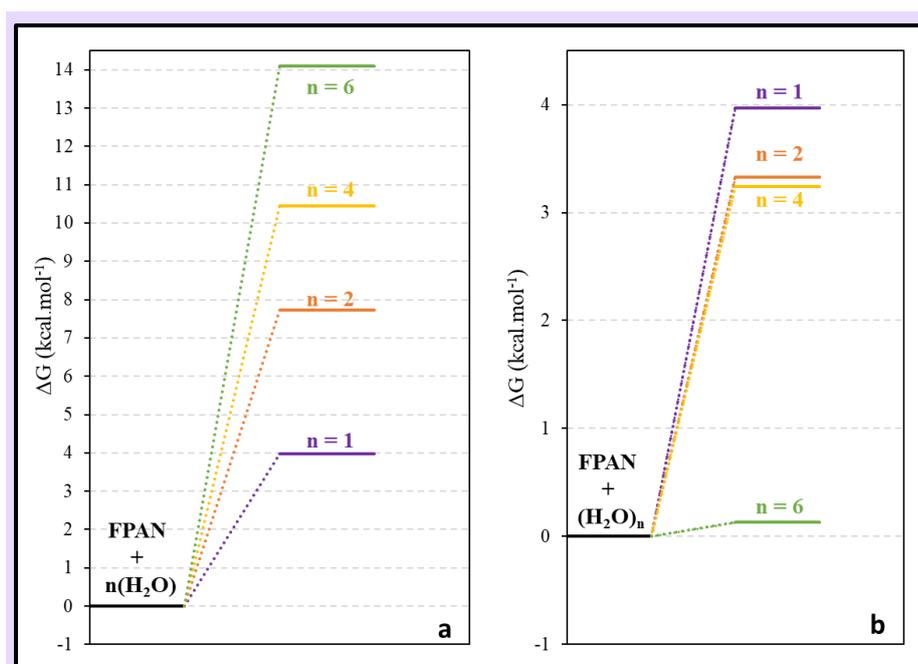


Figura 8: Energía libre de Gibbs determinada para la formación del complejo a partir de las moléculas de agua independientes (8a) y a partir del cluster de agua (8b)

Al considerar el cluster de agua la tendencia es contraria,  $\Delta G$  disminuye con el número de moléculas de agua llegando a tomar valores cercanos a cero con  $n = 6$ . Esto se puede explicar

teniendo en cuenta que el cambio entrópico experimentado al formar las interacciones entre el agua y el peroxinitrato es menor al que se produce en la *vía A*.

Los resultados experimentales demuestran que el FPAN reacciona con el agua. A partir de los resultados teóricos, se puede indicar que la formación de los complejos entre FPAN y agua se encontraría favorecida a altas concentraciones de agua en el sistema ( $\Delta G \approx 0$ ,  $n = 6$ ). Se propone que los complejos FPAN-H<sub>2</sub>O pueden participar en el mecanismo como una especie que prepara a los reactivos para dar lugar a la formación de productos, es decir, una especie pre-reactiva.

## Conclusiones

A partir de los ensayos experimentales y el modelado cinético realizado se puede concluir que el FPAN, a diferencia de su análogo hidrogenado, reacciona con el agua generando el ácido trifluoroacético. Para el fragmento nitrogenado se propone la formación del HOONO<sub>2</sub> que se descompone rápidamente para dar lugar a la formación de NO<sub>2</sub> y el radical HO<sub>2</sub>.

## Bibliografía

- Anglada, J. M.; Hoffman, J. G.; Slipchenko, L. V.; Costa, M. M.; Ruiz-López, M. F.; Francisco, J. S. (2013) Atmospheric significance of water clusters and ozone - water complexes. *Journal of Physical Chemistry A*, 117, 10381–10396.
- Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson Jr.; R. F., Kerr, J. A.; Troe, J. (1992) Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Supplement IV, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for atmospheric chemistry. *Journal of Physical Chemistry*, 21, 1125–1568.
- Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F., Jr.; Kerr, J. A.; Rossi, M.J.; Troe, J. (1997) Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: supplement V, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for atmospheric chemistry. *Journal of Physical Chemistry*, 26, 521–1011.
- Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F., Jr.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. (2001) Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. IUPAC Subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry.
- 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 Ox, HOx, NOx and SOx species. *Atmospheric Chemistry Physics*, 4, 1461–173
- Caralp, F.; Rayez, M.; Forst, W.; Bourbon, C.; Brioukov, M.; Devolder, P. (1997) Kinetics study of the pressure dependence of the reaction  $CF_3O + NO_2$  at 298 K. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93, 3751–3756.
- Castelli, A.; Palm, A.; Chester A. Jr. (1966) Valence force field of  $CX_3YZ_2$  and the vibrational spectra of  $CF_3NO_2$ ,  $CCl_3NO_2$ , and  $CBr_3NO_2$ . *Journal of Chemical Physics*, 44, 1577–1584.
- Chan, W. H.; Nordstrom, R. J.; Calvert, J. G.; Shaw, J. H. (1976). An IRFTS spectroscopic study of the kinetics and the mechanism of the reactions in the gaseous system, HONO, NO,  $NO_2$ ,  $H_2O$ . *Chemical Physical Letters*, 37, 441–446.
- Chun-Ping, M.; Wei-Gang, W.; Xiao-Qing, Z.; Mao-Fa, G. (2008) Trifluoroacetyl peroxinitrato (FPAN): a HeI PES-PIMS study. *Journal of Molecular Structure*, 876, 9–14.
- Clark, J.; English, A. M.; Hansen, J.; Francisco, J. S. (2008) Computational study on the existence of organic peroxy radical – water complexes ( $RO_2 \cdot H_2O$ ). *Journal of Physical Chemistry A*, 112, 1587–1595.
- England, C.; Corcoran, W. H. (1974) Kinetics and mechanisms of the gas-phase reaction of water vapor and nitrogen dioxide. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 13(4), 373–384.
- Greig, J. D.; Hall, P. G. (1967). Thermal oxidation of nitric oxide at low concentrations. *Transaction of Faraday Society*, 63, 655–661.
- Hermann, A.; Niemeyer, J.; Hans-Georg, M.; Kopitzky, R.; Beuleke, M.; Willner, H.; Christen, D.; Schafer, M.; Bauder, A.; Oberhammer, H. (2001) Gas-phase structures of acetyl peroxyxynitrate and trifluoroacetyl peroxyxynitrate. *Inorganic Chemistry*, 40, 1672–1676.
- Kaiser, E. W.; Wu, C. H. (1977) A kinetic study of the gas phase formation and decomposition reactions of nitrous acid. *Journal of Physical Chemistry*, 81(18), 1701–1706.

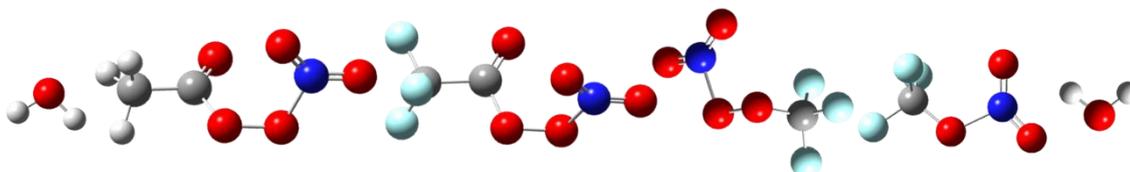
- Kopitzky, R.; Beuleke, M.; Balzer, G.; Willner, H. (1997) Properties of trifluoroacetyl peroxyxynitrate,  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ . *Inorganic Chemistry*, 36, 1994–1997.
- Li, Y.; Francisco, J. S. (2005) An ab initio molecular orbital study of the mechanism for the gas-phase water mediated decomposition and the formation of hydrates of peroxyacetyl nitrate (PAN). *Journal of American Chemistry Society*, 127, 12144–12146.
- Lu, N.; Thrasher, J. S. (2002) The direct synthesis of trifluoronitromethane,  $\text{CF}_3\text{NO}_2$ . *Journal of Fluorine Chemistry*, 117, 181–184.
- Maricq, M. M.; Szente, J. J.; Khitrov, G. A.; Francisco, J.S. (1996) The  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$  radical. Its UV spectrum, self-reaction kinetics, and reaction with NO. *Journal of Physical Chemistry*, 100, 4514–4520.
- Mogelberg, T. E.; Nielsen, O. J.; Sehested, J.; Wallington, T. J.; Hurley, M.D. (1994) Atmospheric chemistry of  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . Kinetics of the reaction with OH radicals. *Chemical Physics Letters*, 226, 171–177.
- Sehested, J.; Nielsen, O. J.; Rinaldi, C. A.; Lane, S. I.; Ferrero, J. C. (1996) Kinetics and mechanism of the reaction of  $\text{CF}_3$  radicals with  $\text{NO}_2$ . *International Journal Chemistry Kinetics*, 28, 579–588.
- Simonaitis, R.; Heicklen, J. (1976) Reactions of  $\text{HO}_2$  with NO and  $\text{NO}_2$  and of OH with NO. *Journal of Physical Chemistry*, 80.
- Streita, G. E.; Wells, J. S.; Fehsenfeld, F. C.; Howard, C. J. (1979) A tuneable diode laser study of the reactions of nitric and nitrous acids:  $\text{HNO}_3 + \text{NO}$  and  $\text{HNO}_2 + \text{O}_3$ . *Journal of Chemical Physics*, 70 (7), 3439–3443.
- Svensson, R.; Ljungstrom, E.; Lindqvist, O. (1986) Kinetics of the reaction between nitrogen dioxide and water vapour. *Atmospheric Environment*, 2(7), 1529–1539.
- Wallington, T. J.; Sehested, J.; Nielsen, O. J. (1994) Atmospheric chemistry of  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$  radicals. Kinetics of their reaction with  $\text{NO}_2$  and kinetics of the thermal decomposition of the product  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ . *Chemical Physics Letters*, 226, 563–569.
- Zabel, F.; Kirchner, F.; Becker, K. H. (1994) Thermal decomposition of  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ ,  $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ ,  $\text{CCl}_2\text{FC}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ , and  $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ . *International Journal of Chemical Kinetics*, 26, 827–845.
- Zachariah, M. R.; Tsang, W.; Westmoreland, P. R.; Burgess Jr, D. R. F. (1995) Theoretical prediction of thermochemistry and kinetics of reactions of  $\text{CF}_2\text{O}$  with hydrogen atom and water. *Journal of Physical Chemistry*, 99, 12512–12519.



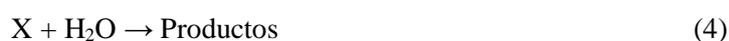
## Capítulo 7:

### Resumen y discusión de los resultados.

#### Conclusiones finales



**E**n la introducción de este estudio se mencionó que tanto estudios teóricos (Aloisio y Francisco 1998, 2000; Anglada et al., 2013; Belair et al., 2005; Li y Francisco (2005); Clark et al., 2008) como ensayos experimentales (Nelander, 1997; Vohringer-Martinez et al., 2007) indicaban que el agua, debido a su capacidad de ser dador y aceptor de protones simultáneamente, puede interactuar con especies en estado gaseoso formando complejos de tipo Van der Waals (ecuación 1.15) que pueden actuar como un reservorio de la especie X (ecuación 1.16) o bien formar una especie pre-reactiva que conduzca a la formación de productos (ecuación 1.17). A estos posibles canales reactivos se debe adicionar la posibilidad del agua de reaccionar directamente con la especie gaseosa generando nuevas especies (ecuación 1) (Zachariah et al., 1995)



Estas observaciones previas evidencian la multiplicidad de procesos químicos que el agua puede originar al interactuar con una especie. Frente a esto surge la necesidad de estudiar la participación del agua en procesos químicos atmosféricos con contaminantes.

En este capítulo se presenta un resumen de los principales resultados obtenidos en el estudio de la interacción de peroxinitratos y radicales peróxidos con agua en fase gaseosa. Además, se presentan las conclusiones obtenidas durante el estudio, indicando perspectivas a futuro en relación al estudio iniciado sobre la participación del agua en los mecanismos atmosféricos.

#### Resumen y comparación de todos los sistemas estudiados

Debido a la variedad de sistemas estudiados en presencia de agua en este trabajo ( $NO_2$ , PAN, FPAN,  $CF_3O_2NO_2$  y  $CF_3ONO_2$ ), en la tabla 1 se resumen los principales resultados sobre la participación del agua en los procesos, los productos observados, la posibilidad de formar complejos de Van der Waals y otras observaciones realizadas.

Tabla 1: Resultados obtenidos en los sistemas estudiados en presencia de agua.

	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> C(O)O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> C(O)O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> ONO <sub>2</sub>
<b>Participación/ influencia del agua en la degradación</b>	Reacciona con el agua.	Promueve procesos heterogéneos que aceleran la degradación del PAN.	Reacciona con el agua en fase gaseosa.	El agua no modifica la degradación del peroxinitrato.	Reacciona con el agua rápidamente en fase gaseosa.
<b>Productos observados en el estudio con agua</b>	En fase gaseosa se observa HONO y NO, en fase condensada se detectó HNO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> ONO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> C(O)OH + HOONO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> ONO <sub>2</sub>	CF <sub>2</sub> O + HNO <sub>3</sub> + HF (SiF <sub>4</sub> )
<b>Posibilidad de formar complejos X·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> estables</b>	Resultados previos proponen su formación y el modelo cinético realizado concuerda	ΔG < 0 Los cálculos predicen una reacción espontánea con los clusters de agua (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ; n ≥ 2	ΔG < 0 Los cálculos predicen una reacción espontánea para el clusters de agua (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ; n = 6	ΔG > 0 No se propone la formación de complejos.	ΔG > 0 La formación del complejo se propone como una etapa pre-reactiva del mecanismo
<b>Otras observaciones</b>	--	--	--	Aumenta la intensidad de las bandas con el incremento de la presión.	El CF <sub>2</sub> O se degrada en presencia de agua formando HF y CO <sub>2</sub> .

En concordancia con los resultados reportados previamente se observó que el **NO<sub>2</sub>** reacciona con el agua formando HONO, el cual se detecta en fase gaseosa, y HNO<sub>3</sub> que se condensa en las paredes del reactor.

Para el mecanismo de reacción de NO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O se propuso la formación de un complejo de Van der Waals, el cual ya había sido reportado (Svensson et al., 1986). El análisis cinético del mecanismo indicó que este complejo puede actuar como reservorio de NO<sub>2</sub>, pero que también conduce a la formación de HONO y HNO<sub>3</sub>





La formación de HONO es un resultado importante debido a que tiende a formar NO (ecuación 8).



Conocer la posible formación de NO en sistemas que contienen peroxinitratos es fundamental, ya que esta especie captura de manera efectiva los radicales peróxidos promoviendo la degradación de los peroxinitratos.

El estudio de los peroxinitratos comenzó por el **PAN**. Se estudiaron seis sistemas experimentales: PAN sólo en la celda y con agua, PAN con NO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, PAN en presencia de NO y de NO/H<sub>2</sub>O y se determinó que la velocidad de degradación del peroxinitrato en cada una de las condiciones es:



El ensayo de PAN en la celda no presentó cambios, lo que demuestra la estabilidad de este compuesto. En presencia de NO<sub>2</sub> se obtuvo un resultado similar debido a que el equilibrio térmico se encuentra reprimido. Al añadir NO al sistema (PAN/NO) el equilibrio térmico se desplaza hacia la formación de productos como consecuencia de la captura de los radicales peróxido y por lo tanto la velocidad de degradación se incrementa considerablemente.

Al añadir agua en los distintos sistemas no se observó la formación de otros productos diferentes a CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, lo que indica que el agua no reacciona directamente con el PAN como fue propuesto por Li y Francisco (2005). Se determinó que la interacción NO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O tiene una participación importante en el sistema PAN/NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, ya que el NO<sub>2</sub> reacciona con el agua formando HONO y posteriormente NO que acelera la reacción de degradación del PAN. En tanto que en el sistema PAN/H<sub>2</sub>O la concentración NO<sub>2</sub> es muy baja, ya que proviene de la descomposición térmica del PAN, por lo tanto, el aumento en la velocidad de degradación registrado se atribuye a procesos heterogéneos promovidos por la interacción del peroxinitrato con el agua en las paredes de la celda que favorece la descomposición del PAN. Por último, en el sistema PAN/NO/H<sub>2</sub>O el canal reactivo predominante es la captura de los radicales por parte del monóxido de nitrógeno por lo que la pequeña variación observada con respecto al experimento sin agua es la pérdida del PAN como consecuencia de la interacción con el agua en las paredes del reactor.

A diferencia del PAN, el **FPAN** reacciona rápidamente con el agua en fase gaseosa formando ácido trifluoroacético (CF<sub>3</sub>C(O)OH) y ácido peroxinitrico HOONO<sub>2</sub>. El CF<sub>3</sub>C(O)OH se observa en fase gaseosa mientras que la fracción nitrogenada se degrada rápidamente para dar lugar a NO<sub>2</sub> y el radical HO<sub>2</sub>·. La formación de HOONO<sub>2</sub> como destino del fragmento nitrogenado de la molécula de

FPAN se sustenta en la ausencia de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HONO}$  en este sistema experimental. La ausencia de  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$  entre los productos es evidencia de que el FPAN está reaccionando directamente con el agua y que esta reacción predomina frente a la descomposición térmica. Además, se determinó que si se favorecen condiciones heterogéneas, como las que se alcanzan en la celda de reacción a tiempos largos, se produce la formación de  $\text{CF}_3\text{NO}_2$ .

Respecto al  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ , los experimentos desarrollados tanto en la celda como en el balón no demostraron que el agua interaccione con esta especie incrementando la velocidad de degradación o reaccionando para dar lugar a nuevos productos. El único producto que se forma es el  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$ , que en la celda se origina al ingresar el  $\text{N}_2$  o las mezclas húmedas ( $\text{He}/\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) que arrastran al peroxinitrato hacia las paredes de la celda promoviendo su degradación. En el balón este fenómeno no se observa debido a su mayor volumen.

Por último, el nitrato fluorado ( $\text{CF}_3\text{ONO}_2$ ), cuya formación es producto de la degradación del  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  al realizar la carga de los reactivos en la celda o a partir de su descomposición térmica en el balón, demostró que reacciona de manera directa con el agua para formar  $\text{CF}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HF}$  (este último observado a través de  $\text{SiF}_4$ ). La observación de ácido nítrico en fase gaseosa es evidencia experimental de que la reacción ocurre en fase gaseosa (reacción homogénea), de lo contrario si tuviera lugar en fase heterogénea (interaccionando con el agua en las paredes del reactor) no se observaría ácido nítrico ya que tiende a permanecer condensando en las paredes del reactor como se demostró en este trabajo y lo reportan varios autores (Jenkin et al., 1988; England y Corcorán, 1974; Svensson et al., 1986).

Por otro lado, la degradación del  $\text{CF}_2\text{O}$  en atmósfera húmeda para dar lugar al  $\text{CO}_2$  y  $\text{HF}$  demuestra que lo propuesto por Zachariah et al. (1995) es válido para esta especie.

Los resultados experimentales demuestran la multiplicidad de caminos reactivos que puede promover la presencia de agua en el sistema: favoreciendo condiciones de reacción heterogénea como en el PAN; reaccionando directamente en fase gaseosa como ocurre con el FPAN y  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$ ; promoviendo fenómenos homogéneos y heterogéneos como en el sistema  $\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Sin embargo, en otros casos, el agua puede estar presente sin modificar la degradación de la especie como en el caso del  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ .

En relación a los cálculos teóricos desarrollados, la formación de los complejos de Van der Waals fue evaluada considerando la formación del complejo tanto desde el agregado de las moléculas independientes (ecuación A), como a partir del cluster de agua ya formado (ecuación B).



Como se describió en todos los capítulos, la formación de complejos ocurre principalmente a partir de interacciones de Van der Waals entre los oxígenos de la especie  $\text{RO}_2\text{NO}_2$  y los hidrógenos de las moléculas de agua. Los resultados demostraron que la energía de estabilización que predice la

ecuación A indica que por cada molécula de agua que añade el complejo se estabiliza aproximadamente en  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$  mientras que si se considera la ecuación B la energía de estabilización es menor. Esta diferencia se atribuye a que, en la primera ecuación se está considerando la estabilidad dada por la interacción entre  $\text{RO}_2\text{NO}_2$  y el agua, y entre las moléculas de agua; en tanto que la ecuación B considera principalmente la energía de estabilización dada por  $\text{RO}_2\text{NO}_2$  y el agua.

En la tabla 2 se presentan las energías de estabilización de los complejos  $\text{RO}_2\text{NO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  considerando su formación a partir del clúster de agua, para el PAN, FPAN,  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  y  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$ .

Tabla 2: Energía de estabilización obtenida para la formación de los complejos considerando la ecuación B.

$(\text{H}_2\text{O})_n$	Energía de estabilización ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )			
	PAN	FPAN	$\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$	$\text{CF}_3\text{ONO}_2$
n = 1	5,90	2,63	3,99	1,10
n = 2	11,43	2,23	6,50	3,29
n = 4	12,90	4,39	4,71	10,31
n = 6	20,32	7,64	11,19	7,56

En todos los casos se puede observar que cuanto mayor es el número de moléculas de agua que conforman al clúster, mayor es la energía de estabilidad adquirida en la formación del complejo. Esto es consecuencia del aumento de interacciones que se establecen entre el  $\text{RO}_2\text{NO}_2$  y el agua y que estabilizan al complejo. Además, se observa una diferencia energética importante entre el PAN y las especies fluoradas. Esta diferencia se puede comprender considerando el estudio teórico realizado por Clark et al. (2008) donde se discute que la presencia de átomos electronegativos, como el flúor, ocasiona que la densidad electrónica de los átomos de oxígeno y carbono presentes en la molécula sea menor, disminuyendo su capacidad para actuar como aceptores de protones, debilitando la interacción.

En relación a la variación de la energía libre de Gibbs al considerar la formación de los complejos a partir de las ecuaciones A y B, se concluyó que la ecuación A en todos los casos predice valores positivos de  $\Delta G$  que se incrementan con el número de moléculas de agua, mientras que para la ecuación B los valores de  $\Delta G$  pueden ser positivos o negativos dependiendo de la especie y el número de moléculas de agua que conforman el cluster. Esta diferencia se explica considerando que el cambio entrópico entre el producto y los reactivos en la ecuación A es importante y por lo tanto conduce a un proceso no espontáneo. En cambio, a partir de los clusters de agua (ecuación B) el cambio entrópico es menor y por lo tanto el cambio entálpico determina el resultado final, pudiendo ser los valores hallados positivos o negativos.

La tabla 3 compara los valores de energía libre de Gibbs para las diferentes especies estudiadas en este trabajo considerando la ecuación B.

Tabla 3: Energía Libre Gibbs para la formación de los complejos considerando la ecuación B.

$(\text{H}_2\text{O})_n$	$\Delta G$ (kcal mol <sup>-1</sup> )			
	PAN	FPAN	CF <sub>3</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> ONO <sub>2</sub>
n = 1	2,63	3,97	2,64	2,60
n = 2	-1,09	3,33	2,50	1,41
n = 4	-0,77	3,24	3,84	12,48
n = 6	-6,03	0,13	6,79	5,15

Al analizar los valores presentados en la tabla es posible observar que al aumentar el número de moléculas de agua en el cluster, el valor de energía libre disminuye para los peroxinitratos carbonílicos (PAN y FPAN), mientras que para las especies restantes CF<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> y CF<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub> se observa la tendencia contraria. Esta diferencia se atribuye a la presencia del grupo carbonilo que posee un átomo de oxígeno que puede interaccionar con las moléculas de agua (Clark et al., 2008). Comparando el PAN y el FPAN, la interacción de las moléculas de agua con los átomos de H del grupo CH<sub>3</sub> es más favorable que la presentada por el flúor del grupo CF<sub>3</sub>. Además, la presencia del flúor influye en la densidad electronegativa del resto de los átomos, disminuyendo la fuerza de las interacciones, por este motivo los valores de energía libre de Gibbs son principalmente negativos para el PAN mientras que el FPAN demanda de clusteres de mayor tamaño para alcanzar un valor negativo.

La exploración teórica realizada aportó información significativa para la construcción de los mecanismos de reacción que representan los fenómenos químicos observados en cada sistema. En el caso del PAN se propuso en el mecanismo la formación del complejo:



Esta reacción representa los procesos heterogéneos que tienen lugar entre el PAN y el agua en las paredes de la celda.

El modelo cinético para el FPAN con el agua consideró la reacción directa entre el agua y el peroxinitrato (ecuación 10)



En el caso del CF<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub>, se propuso la formación de un complejo de Van der Waals que es una especie pre-reactiva que tiende a conducir a la formación de los productos:



Las constantes de velocidad para cada una de las reacciones permiten ajustar el modelo a los datos experimentales, lo que indica que los valores hallados son coherentes con lo observado experimentalmente.

Al comparar las reacciones planteadas se puede observar la multiplicidad de caminos reactivos que permite la presencia de agua.

### Influencia del agua en los procesos atmosféricos

Considerando que en la atmósfera la temperatura disminuye al aumentar la altitud, Clark et al. (2008) indican que los complejos  $\text{X} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  se estabilizan a mayor altura y, por ejemplo, el 30% de los radicales  $\text{HO}_2 \cdot$  presentes en la atmósfera se encuentran formando el complejo  $\text{HO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  entre 12 y 14 km de altura. Esta observación podría extenderse a los complejos mencionados en este trabajo, y por lo tanto a estas alturas podría favorecerse su formación e intensificarse las reacciones con el agua.

Por otra parte, Zhao et al. (2017) demostraron que el PAN puede absorberse en partículas de hollín promoviendo reacciones heterogéneas. Los autores realizaron el estudio en atmósfera seca y húmeda reportando que la presencia de agua en el sistema intensifica las reacciones heterogéneas que ocurren en la partícula. A raíz de los resultados postulados por Zhao et. al (2017) y los sistemas experimentales analizados en este trabajo es posible afianzar la hipótesis de que la presencia de agua favorece procesos heterogéneos en material particulado de distinto tamaño suspendido en el aire. Esto genera un riesgo para la salud ya que distintos contaminantes como PAN, FPAN,  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ , HONO,  $\text{NO}_2$ , pueden absorberse en el material particulado y al respirar se incorporarían en las vías respiratorias pequeños reactores químicos con especies perjudiciales para la salud.

Comprender la interacción del agua con el PAN y el  $\text{NO}_2$  permite profundizar en el estudio de la degradación de este compuesto en atmósferas húmedas y con altas concentraciones de  $\text{NO}_2$ .

Finalmente, conocer la reactividad de especies aún no detectadas en la atmósfera, como el FPAN, puede contribuir su posterior identificación y detección. Por ejemplo, la hidrólisis del FPAN, como se demostró, es una fuente de ácido trifluoroacético, por lo que, la presencia de este ácido en sitios húmedos y con alta concentración de  $\text{NO}_2$  podría provenir en parte de la degradación del peroxinitrato mencionado o de especies carbonílicas fluoradas similares (Francisco, 1992; Kotamarthi et.al, 1998).

## Conclusiones finales

La presencia de agua en cada uno de los sistemas estudiados participa de diferentes maneras. En atmósferas contaminadas con  $\text{NO}_x$ , el agua reacciona con el  $\text{NO}_2$  para formar los respectivos ácidos nitroso y nítrico. El HONO permanece en fase gaseosa mientras que el  $\text{HNO}_3$  tenderá a nuclearse y condensar en la superficie disponible. La importancia de la formación de HONO es que conduce a la formación de NO, una especie que promueve eficientemente la descomposición térmica de  $\text{RO}_2\text{NO}_2$  mediante la captura de los radicales peróxidos.

En el caso del  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ , el agua promueve procesos heterogéneos que favorecen su degradación para formar  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\cdot$  y  $\text{NO}_2$ , pudiendo también formarse los ácidos  $\text{HNO}_3$  y HONO.

Por otro lado, el  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$  reacciona con el agua en fase gaseosa para formar los ácidos  $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$  y  $\text{HOONO}_2$ . La hidrólisis de FPAN modifica el tiempo de vida de este compuesto y puede ser considerada un proceso de remoción de esta especie.

De los peroxinitratos estudiados, el  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  puede permanecer en ambientes húmedos, ya que el agua no promueve canales reactivos en este compuesto.

Por último, el agua afecta la degradación del  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$  conduciendo a la formación de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{O}$  y HF como productos. En este caso la formación de ácido nítrico se registró en fase gaseosa, lo que es evidencia de que el mecanismo de reacción es homogéneo.

Los cálculos teóricos desarrollados contribuyeron a la comprensión de los fenómenos que tienen lugar en cada uno de los sistemas y demostraron que las interacciones de Van der Waals que se generan con el agua estabilizan a las especies.

El estudio realizado sobre la interacción entre especies  $\text{RO}_2\text{NO}_2$ ,  $\text{RONO}_2$  y  $\text{RO}_x$  y el agua, permitió expandir el conocimiento sobre la participación del agua en la degradación de estos compuestos. Además, se demostró que el agua modifica el tiempo de vida del PAN, FPAN y  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$ , por lo que, como perspectiva a futuro, este estudio debería extenderse a otras especies de la familia de los peroxinitratos e incluir el efecto del cambio de la temperatura para explorar la estabilidad de los complejos formados con el agua. Asimismo, considerando la multiplicidad de caminos reactivos que posibilita el agua, sería importante explorar su influencia en otras especies que se encuentren en la atmósfera.

## Bibliografía

- Aloisio, S.; Francisco, J. S. (1998) Existence of a hydroperoxy and water ( $\text{HO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) radical complex. *Journal of Physical Chemistry A*, 102(11), 1899–1902.
- Aloisio, S.; Francisco, J. S. (2000) Radical – water complexes in earth’s atmosphere. *Accounts of Chemical Research*, 33, 825–830.
- Aloisio, S.; Francisco, J. S.; Friedl, R. R. (2000) Experimental evidence for the existence of the  $\text{HO}_2\text{-H}_2\text{O}$  complex. *Journal of Physical Chemistry A*, 104 (28), 6597–6601.
- Anglada, J. M.; Hoffman, J. G.; Slipchenko, L. V.; Costa, M. M.; Ruiz-López, M. F.; Francisco, J. S. (2013) Atmospheric significance of water clusters and ozone - water complexes. *Journal of Physical Chemistry A*, 117, 10381–10396.
- Belair, S. D.; Francisco, J. S.; Singer, S. J. (2005) Hydrogen bonding in cubic  $(\text{H}_2\text{O})_n$  and  $\text{OH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_7$  cluster. *Physical Review A*, 71, 013204(1)–013204(10).
- Clark, J.; English, A. M.; Hansen, J.; Francisco, J. S. (2008) Computational study on the existence of organic peroxy radical – water complexes ( $\text{RO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ). *Journal of Physical Chemistry A*, 112, 1587–1595.
- England, C.; Corcoran, W. H. (1974) Kinetics and mechanisms of the gas-phase reaction of water vapor and nitrogen dioxide. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 13(4), 373–384.
- Francisco, J. S. (1992) Gas-phase hydrolysis Trifluoromethyl carbonyl halides to trifluoroacetic acid. *Journal of Physical Chemistry*, 96, 4894–4899.
- Jenkins, M. E.; Cox, R. A.; Williams, D. J. (1987) Laboratory studies of the kinetics of formation of nitrous acid from the thermal reaction of nitrogen and water vapour. *Atmospheric Environment*, 22(3), 487–498.
- Kotamarthi, V. R.; Rodriguez, J. M.; Ko, M. K. W.; Tromp, T. K.; Sze, N. D.; Prather, M. J. (1998) Trifluoroacetic acid from degradation of HCFCs and HFCs: a three-dimensional modeling study. *Journal of Geophysical Research*, 103, 5747–5758.
- Li, Y.; Francisco, J. S. (2005) An ab initio molecular orbital study of the mechanism for the gas-phase water mediated decomposition and the formation of hydrates of peroxyacetyl nitrate (PAN). *Journal of American Chemistry Society*, 127, 12144–12146.
- Nelander, B. (1997) The peroxy radical as hydrogen bond donor and hydrogen bond acceptor. A matrix isolation study. *Journal of Physical Chemistry A*, 101(48), 9092–9096.
- Svensson, R.; Ljungstrom, E.; Lindqvist, O. (1986) Kinetics of the reaction between nitrogen dioxide and water vapour. *Atmospheric Environment*, 2(7), 1529–1539.
- Vohringer-Martinez, E., Hasmann, B.; Hernandez, H., Francisco, J. S., Troe, J., Abel, B. (2007) Water catalysis of a radical-molecule gas-phase reaction. *Science*, 315, 491-501.
- Zachariah, M. R.; Tsang, W.; Westmoreland, P. R.; Burgess Jr, D. R. F. (1995) Theoretical prediction of thermochemistry and kinetics of reactions of  $\text{CF}_2\text{O}$  with hydrogen atom and water. *Journal of Physical Chemistry*, 99, 12512–12519.
- Zhao, X.; Gao, T.; Zhang, J. (2017) Heterogeneous reaction of peroxyacetyl nitrate (PAN) on soot. *Chemosphere*, 177, 339–346.



## Anexo

## Constantes y Ecuaciones empleadas para el cálculo de la presión de vapor de los compuestos.

Compuesto	Coeficientes Ecuación de Antoine				Ref.
	A	B	C	Rango de temperatura (K)	
CH <sub>3</sub> C(O)H	5,1883	1637,08	22,317	272,9 – 307,6	Coles y Popper. (1950)
	3,68639	822,894	-69,899	293,4 – 377,5	Bull et. al. (1963)
NO <sub>2</sub>	3,35248	540,635	-131,93	217,6 – 294,0	Stull (1947)
CINO	4,63068	1151,544	-17,863	213,0 – 266,8	Stull (1947)
HCl	3,60765	535,172	-39,847	122,3 – 188,3	Stull (1947)
CO <sub>2</sub>	6,81228	1301,679	-3,494	154,26 – 195,89	Giauque y Egan (1937)
CF <sub>2</sub> O	3,996	572,866	-45,011	163,60 – 189,17	Pace y Reno (1968)
(CF <sub>3</sub> C(O)) <sub>2</sub> O	3,17534	987,921	-75,417	271,32 – 312,02	Kreglewski (1962)

PAN	$\ln P(\text{Torr}) = -\frac{4587}{T} + 18,76$ T expresada en K y P en Torr.	Bruckmann y Willner (1983)
CF <sub>3</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	$\log P(\text{Torr}) = -\frac{1284,4}{T} + 7,567$ T expresada en K y P en Torr.	Hohorst y DesMarteu (1974)
CF <sub>3</sub> C(O)O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	$\ln P(\text{mbar}) = -\frac{4045}{T} + 19,77$ T expresada en K y P en mbar.	Kopitzky et. al. (1996)



## Producción científica y actividades de extensión realizadas

El desarrollo de esta tesis doctoral permitió la realización de las siguientes publicaciones en revistas científicas internacionales y la participación en congresos de ciencia:

### Publicaciones:

Lesniak, L.; **Salas, J.**; Burner, J.; Diedhiou, M.; Burgos Paci, M. A.; Bodi, A.; Mayer, P. M. (2019) Trifluoroacetic Acid and Trifluoroacetic Anhydride Radical Cations Dissociate near the Ionization Limit. *Journal of Physical Chemistry A*, 123, 6313-6318. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b04883.

**Salas, J.**; Burgos Paci, M. A.; Malanca, F. E. (2020) Water vapour influence over the PAN stability: Homogeneous and heterogeneous processes between PAN-NO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Atmospheric Environment*, 232, 117537. DOI 10.1016/j.atmosenv.2020.117537

**Salas, J.**; Cardona, A.; Burgos Paci, M. A.; Malanca, F. E. (2022) Gas phase degradation of trifluoromethyl peroxyxynitrate and trifluoromethyl nitrate in presence of water vapour. *Atmospheric Environment*, 279, 119097. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2022.119097.

### Congresos:

→ *Estabilidad del Peroxiacetil nitrato en atmósfera húmeda*. Juana Salas, Maxi Burgos Paci, Fabio E. Malanca. XXXII Congreso Argentino de Química. 12 al 15 de Marzo de 2019. Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

→ *“Estabilidad del Peroxiacetil nitrato en la atmósfera real”*. Juana Salas, Maxi Burgos Paci, Fabio E. Malanca. XXI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. 14 al 17 de Abril de 2019. Ciudad de San Miguel de Tucumán, Argentina.

Los trabajos presentados en el XXXII Congreso Argentino de Química, organizado por la Asociación Química Argentina, y XXI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, organizado por la Asociación Argentina de Investigación en Fisicoquímica, recibieron las distinciones de **“Mejor trabajo en el área de Fisicoquímica”** y **“Mejor trabajo en el área de Mecanismos de reacciones químicas y fotoquímicas (Reacciones homogéneas gaseosas y en solución)”** respectivamente.

→ *“Estudio cinético de la estabilidad del peroxiacetil nitrato en presencia de agua”*. Juana Salas, Maxi, Burgos Paci, Fabio E. Malanca. 3er Encuentro Interdisciplinario de Investigadores en Problemáticas Ambientales. 26 y 27 de Junio de 2019. Ciudad de Córdoba, Argentina.

→ “*Estudio experimental de la degradación del  $CF_3O_2NO_2$  en atmósfera húmeda*” (Ponencia oral).

Juana Salas, Alejandro Cardona, Maxi Burgos Paci, Fabio Malanca. XXII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica (XXII CAFQI). Modalidad virtual. Abril 2021.

Como etapa de formación complementaria se realizó una pasantía en el Instituto “Paul Scherrer” (Villigen, Suiza) con el objetivo de emplear la técnica “Imaging photoelectron photoion coincidence spectroscopy” para estudiar la ionización del ácido trifluoroacético y el anhídrido trifluoroacético. Estas actividades fueron desarrolladas desde el 11 hasta el 21 de Junio de 2018.

Por otro lado, se iniciaron actividades experimentales en el Instituto “CEQUINOR” para estudiar la formación de los complejos entre el PAN y el agua, empleando la técnica experimental de matrices en gases inertes a temperatura criogénicas con seguimientos por espectroscopía FTIR.

*Enseñar es aprender  
dos veces*

*(Joseph Joubert)*

Como miembros de una Institución Educativa, consideramos que la Educación tiene un papel protagónico en incentivar la vocación científica en los estudiantes que se están preparando para su futuro como así también proponer herramientas que permitan mejorar la enseñanza de las Ciencias en las Escuelas. A partir de esto, se llevaron adelante actividades de articulación entre la Facultad de Ciencias Químicas (UNC) y Escuelas de capital e interior de la Provincia:



**Año 2017:** “Semana de la Ciencia” llevada a cabo durante los días 25 al 29 de Septiembre en la Facultad de Ciencias Químicas, UNC. Res. HCD. 1355/2017. Actividades realizadas: Docente en talleres dirigidos a estudiantes de Nivel Secundario: “Un viaje hacia el mundo de lo pequeño. ¿Cómo es la materia?”.

**Año 2018:** Integrante del proyecto de articulación “Construyendo puentes entre niveles educativos. La actividad experimental como herramienta fundamental para la formación docente y la motivación de los estudiantes en química.” (Director: Dr. Fabio E. Malanca, Co-Director: Dr. Walter Peláez)

financiado por la Facultad de Ciencias Químicas, UNC, en el marco del “Programa de Articulación de la Facultad de Ciencias Químicas con Escuelas”. Aprobado por Res. HCD.528/2018, 90/2019.

**Año 2019:** Co-directora del proyecto de articulación “La actividad experimental como herramienta fundamental para la construcción del conocimiento y la motivación de los estudiantes en química” (Director: Dr. Fabio E. Malanca, Co-Directora: Lic. Juana Salas) financiado por la Facultad de Ciencias Químicas, UNC, en el marco del “Programa de Articulación de la Facultad de Ciencias Químicas con Escuelas”. Aprobado por Res. HCD.707/2019.

**Año 2020 – 2021:** Co-directora del proyecto de articulación “Químicamente Conectados” (Director: Dra. Mónica García, Co-Directora: Lic. Juana Salas) financiado por la Facultad de Ciencias Químicas, UNC, en el marco del “Programa de Articulación de la Facultad de Ciencias Químicas con Escuelas”. Aprobado por Res. HCD.29 /2021.

Además, se desarrollaron actividades destinadas a la capacitación de Docentes en la Enseñanza de las Ciencias Naturales:

**Noviembre de 2020:** Docente del taller: “*Aprender Química ¡la alacena al rescate!*”. Desarrollado en las VI Jornadas de Investigación Educativa y V Jornadas de Práctica de la Enseñanza del Profesorado en Ciencias Biológicas de la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, UNC. Modalidad virtual.

**Febrero a Diciembre de 2021:** Docente, co-autora y responsable de contenidos del taller teórico - experimental: “*Manos a la ciencia. El Laboratorio escolar*” desarrollado en conjunto con el Instituto Superior de Estudios Pedagógicos (ISEP). Modalidad virtual.



## Antes de cerrar este trabajo...

*- Soy la que enseña a sus hijos*

*A venerar la bandera*

*De este país generoso*

*Del corazón para afuera -*

*(Campana de Palo - María Elena Walsh)*

*- Me puse a mirar*

*Llegué a comprender*

*Que todo hasta hoy*

*Fue lo más bueno que probé.*

*Labrar, coser*

*La tela que al final*

*Es lo que uno es -*

*(Canción para uno – La Vela Puerca)*

*- Día a día aprendiendo a ser*

*Miro hacia atrás todo el camino hecho*

*Lo que pudo ser y lo que fue*

*Mi oportunidad de comenzar de nuevo -*

*(Chance – Ateque 77)*

*-Tengo una banda amiga que siempre me*

*aguanta el corazón,*

*Qué siempre está conmigo tenga o no tenga*

*razón -*

*(Por la ciudad – La Vela Puerca)*

*- Celebra la vida, celebra la vida,*

*Que nada se guarda*

*Que todo te brinda.*

*Celebra la vida, celebra la vida,*

*Segundo a segundo y todos los días -*

*(Celebra la Vida - Axel)*

Gracias **Fabio y Maxi** por guiarme en este trabajo. Gracias por ser paciente frente a mi intensidad diaria, gracias por los consejos, por el espacio y la oportunidad de seguir creciendo en el mundo de la Ciencia.

Gracias **Mamá y Vale** por escuchar, con intención de entender, ¡tantas lecciones de Química! Gracias por estar y acompañarme en este camino.

Gracias a **mí misma** por no bajar nunca los brazos, por ser resiliente, por trabajar con voluntad y compromiso permanente.

Gracias **Andre** por tu hermandad incondicional. Gracias **Nani, Dal, Guada y Vicky** por su amistad incondicional. Gracias **Colo, Sol, Nacho y Pablo** por las juntadas que nos llenan de historias para contar.

Gracias **Dani** por tu compañía ¡SIEMPRE! Gracias **Moni** por el espacio que creamos juntas de amistad, trabajo y sabiduría.

Mi querida **Ro**, gracias por dejarme ser tu guía. Gracias **Wal** por las charlas eternas sobre Química y la Vida.

Gracias **Mati “Berasategui Acción”** por el apoyo constante en este camino de ciencia.

Gracias a todo el **Dpto. de Físicoquímica e INFIQC** por su confianza absoluta y apoyo en cada una de mis iniciativas.

Gracias a todos los que estuvieron presentes durante esta etapa de formación, no voy a nombrarlos porque son un montón, pero sepan que soy muy feliz de que estén en mi camino.