

ESTUDIO CINÉTICO DE LAS REACCIONES DEL RADICAL OH Y ÁTOMOS DE Cl CON (E/Z)-CFCl=CFCl A 298 K Y PRESIÓN ATMOSFÉRICA

Javier A. Barrera, Pablo R. Dalmasso, Juan P. Aranguren Abrate, Silvina A. Peirone, Jorge D. Nieto, Raúl A. Taccone, Silvia I. Lane.

Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET, Centro Láser de Ciencias Moleculares, Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, Pabellón Argentina, Ala 1, 5000 Córdoba, Argentina. E-mail: jbarrera@fcq.unc.edu.ar.

Introducción: Los aumentos significativos en las emisiones industriales de compuestos orgánicos volátiles (COVs) antropogénicos en la atmósfera, han tenido un papel importante en la conformación de la química troposférica mundial, en la formación regional de oxidantes fotoquímicos, en la contribución a la destrucción del ozono estratosférico, y en la intensificación del efecto invernadero global [1,2]. Por este motivo, es necesario contar con una información detallada y precisa sobre la cinética y el mecanismo de reacciones en fase gaseosa de estas especies antropogénicas, con los principales fotooxidantes troposféricos (radical OH y NO₃, átomos de Cl y molécula de O₃) [3].

Entre los compuestos antropogénicos emitidos a la atmósfera se encuentran los alquenos halogenados, que han sido ampliamente utilizados como refrigerantes, agentes desengrasantes y en solventes industriales, utilizados principalmente en el proceso de síntesis industrial del policloruro de vinilo (PVC) [4].

Es ampliamente conocido que la principal vía de remoción de los alquenos halogenados (HE) en la troposfera durante las horas del día, es la reacción química con el radical OH, mientras que las reacciones con átomos de Cl se vuelven más importantes en las regiones costeras [2]. En este trabajo, se informa la primera determinación experimental de la constante de velocidad de las reacciones:



La obtención de las constantes de velocidad de las reacciones de los alquenos halogenados con el radical OH y átomos de Cl, es de crucial importancia para estimar el tiempo de residencia de estas especies en la tropósfera y consecuentemente calcular los índices de sus impactos ambientales.

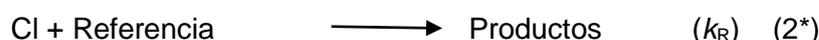
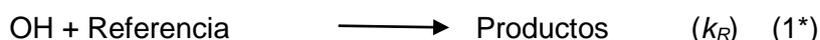
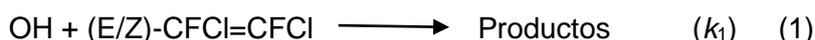
Objetivos:

1-Determinar la constante de velocidad en fase gaseosa para las siguientes reacciones: (1) OH + (E/Z)-CFCl=CFCl y (2) Cl + (E/Z)-CFCl=CFCl, a fin de ampliar la escasa base de datos cinéticos existente de reacciones del radical OH y átomos de Cl con etenos halogenados.

2- Determinar su implicancia atmosférica, mediante cálculos del potencial de destrucción de ozono estratosférico (ODP), y el potencial del calentamiento global (HGWP).

3- Evaluar la tendencia de reactividad de los etenos halogenados.

Metodología: Las constantes de velocidad de las reacciones (1) y (2) son determinadas utilizando el método de velocidad relativo. El principio de este método consiste en medir la velocidad de decaimiento de la concentración del eteno halogenado, debido a la oxidación inducida por el radical OH o por átomos de Cl, relativo a un compuesto de referencia, cuya constante de velocidad de reacción con el radical OH (k_R) o átomos de Cl (k_R), es bien conocida [2].



La constante de velocidad se determinaron a (298 ± 2) K y a presión atmosférica (750 torr), utilizando aire sintético como gas baño. El dispositivo experimental utilizado para el estudio cinético, consiste en un sistema de vacío convencional, una bolsa de colapsable de Teflón de 80L, una Jeringa de gases Hamilton y un cromatógrafo de gas con detector por FID (Claurus 500-Perkin Elemer).

Resultados: Los valores de las constantes de velocidad determinadas para las reacciones (1) y (2), en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, son: $K_1 = (1,6 \pm 0,2) \times 10^{-12}$, y $K_2 = (5,9 \pm 0,1) \times 10^{-11}$ para la reacción del radical OH y átomos de Cl con (E/Z)-CFCl=CFCl, respectivamente. Los valores de ODP y GWP fueron calculados, y las tendencias de reactividad fueron analizadas.

Referencias:

- [1] P.S. Monks, C. Granier, S. Fuzzi, A. Stohl, M.L. Williams, *et al.* Atmos. Environ. 43 (2009) 5268.
- [2] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts Jr. Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic Press, N.Y., 2000.
- [3] R. Atkinson, J. Arey. Chem. Rev. 103 (2003) 4605.
- [4] A.A. Pszenny, W.C. Keene, D.J. Jacob, S. Fan, J.R. Maben, *et al.* Geophys. Res. Lett. 20 (1993) 699.

