

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

EVALUACIÓN CINÉTICA TEÓRICA DE ESPECIES DE INTERÉS ATMOSFÉRICO QUE CONTIENEN AZUFRE O SELENIO

Chacón Gil, Claudia

Badenes, María Paula (Dir.), Bracco, Larisa (Codir.)

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA). Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

claudiachacon@quimica.unlp.edu.ar**PALABRAS CLAVE:** Compuestos Azufrados, Ab Initio y DFT, Cinética Química y Fotoquímica.**THEORETICAL KINETIC EVALUATION OF SPECIES OF ATMOSPHERIC INTEREST THAT CONTAIN SULFUR OR SELENIUM****KEYWORDS:** Sulfured Compounds, Ab Initio and DFT, Chemical and Photochemical Kinetics.

Resumen gráfico



Resumen

El ciclo del azufre troposférico es de suma importancia en la química ácido-base de la atmósfera y en la formación de aerosoles. Existe un gran número de compuestos azufrados y en particular los compuestos orgánicos con azufre poseen vidas medias relativamente largas. Esto ha motivado muchas investigaciones en este campo, pero aún existen controversias en algunos de los resultados conocidos.

Una gran fracción del material orgánico azufrado atmosférico es de origen biogénico, especialmente en zonas de vegetación abundante. Se puede mencionar al sulfuro de dimetilo (DMS) y disulfuro de dimetilo (DMDS) como las especies que más contribuyen a las emisiones naturales de compuestos troposféricos con azufre. En cambio, en regiones industrializadas, las emisiones antropogénicas, formadas principalmente por SO₂, superan a las naturales. Las reacciones en las que participan DMS y DMDS han sido muy estudiadas. Se ha propuesto que los intermediarios de la oxidación de DMS juegan un papel importante en la producción de H₂SO₄ gaseoso, responsable tanto de la lluvia ácida como de la formación de aerosoles. A la fecha, se desconoce si puede haber más oxidantes involucrados en esta oxidación y persisten ciertas controversias en las reacciones estudiadas. Por esto, para lograr una completa elucidación del mecanismo de oxidación de DMS y de otros compuestos azufrados, se necesita de estudios cinéticos detallados de las mismas.

Por otra parte, los cálculos de estructura electrónica han avanzado mucho y lograron alcanzar niveles de precisión comparables con resultados

experimentales rigurosos. Por estas razones, se realizará una investigación teórica detallada de diversos procesos elementales y mecanismos por los cuales transcurren reacciones químicas en las que participan especies azufradas de interés ambiental, como DMS, DMDS y SO₂, y los oxidantes atmosféricos más importantes, OH, NO₂, O₃.

También existen en la atmósfera compuestos conteniendo selenio. Se encuentran compuestos orgánicos de selenio volátil, como selenuro de dimetilo y diselenuro de dimetilo; compuestos inorgánicos volátiles (H₂Se, SeO₂) y material particulado. La similitud que presentan entre sí los sistemas que contienen azufre y los de selenio, permitirá que una vez analizados los primeros se tenga experiencia para encarar una investigación detallada de los últimos.

Los estudios cinéticos se basarán en información derivada de métodos de orbitales moleculares ab initio de alto nivel y de funcionales de la densidad (geometrías moleculares, frecuencias vibracionales y energías tanto de especies estables, de intermediarios como de estados de transición) y se realizarán empleando teorías mecano-estadísticas bien establecidas (modelo de canales estadísticamente adiabáticos, teoría del estado de transición y teoría RRKM). Así, se espera obtener resultados de utilidad en futuros modelados atmosféricos, que permitan el entendimiento de esta problemática ambiental y la proposición de posibles soluciones.

Multimedia

<http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/113989>