



UNIVERSIDAD NACIONAL DE ASUNCIÓN
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Química
Maestría en Físicoquímica

**DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS
HALOGENADOS INICIADA POR
RADICALES OH Y ÁTOMOS DE Cl**

CYNTHIA BEATRIZ RIVELA FRETES

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad Nacional de Asunción, como requisito para la obtención
del Grado de Máster en Físicoquímica con énfasis en Físicoquímica Ambiental

SAN LORENZO – PARAGUAY
JUNIO – 2013



UNIVERSIDAD NACIONAL DE ASUNCIÓN
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Química
Maestría en Físicoquímica

**DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS
HALOGENADOS INICIADA POR
RADICALES OH Y ÁTOMOS DE Cl**

CYNTHIA BEATRIZ RIVELA FRETES

Orientador: **Dr. MARIANO TERUEL**

Co- Orientador: **Dra. NORMA CABALLERO**

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad Nacional de Asunción, como requisito para la obtención
del Grado de Máster en Físicoquímica con énfasis en Físicoquímica Ambiental

SAN LORENZO – PARAGUAY
JUNIO – 2013

Datos Internacionales de Catalogación en la Publicación (CIP)
DE LA BIBLIOTECA DE LA FACEN – UNA

Rivela Fretes, Cynthia Beatriz

Degradación de compuestos halogenados iniciada por radicales OH y átomos de Cl / Cynthia Beatriz Rivela Fretes. - - San Lorenzo: FACEN, 2013.
i-xiv, 97 h.; 30 cm. .

Incluye bibliografía

Tesis (Máster en Físicoquímica con énfasis en Físicoquímica Ambiental). - - UNA. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, 2013.

1. Degradación atmosférica 2. Fotoquímica 3. Cinética 4. Modelos químicos 5. Contaminantes atmosféricos 6. Tesis y disertaciones académicas I. Título.

547.26/R621d

DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS HALOGENADOS INICIADA POR RADICALES OH Y ÁTOMOS DE CI

CYNTHIA BEATRIZ RIVELA FRETES

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción, como requisito para la obtención del Grado de Máster en Fisicoquímica con énfasis en Fisicoquímica Ambiental.

Fecha de defensa: 27 de junio de 2013

MESA EXAMINADORA

MIEMBROS:

Prof. Dr. Mariano A. Teruel

Universidad Nacional de Córdoba, Argentina

Prof. Dr. Luis Alberto Kieffer

Universidad Nacional del Litoral, Argentina

Prof. Dr. Javier Alcides Galeano Sánchez

Universidad Nacional de Asunción, Paraguay

Prof. Dr. Ricardo Garay Arguello

Universidad Nacional de Asunción, Paraguay

Prof. MSc. Hugo Arnulfo Rojas Rojas

Universidad Nacional de Asunción, Paraguay

Aprobado y catalogado por la Dirección de Postgrado de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción, en fecha 09 de agosto del 2013.

Prof. Dr. Javier Alcides Galeano Sánchez

Director de Postgrado, FACEN – UNA

*A mis Padres,
y a mis Hermanos.*

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Norma Caballero, por su iniciativa para la creación, desarrollo y culminación de la Maestría, sus enseñanzas y amistad.

Al Dr. Mariano Teruel, por sus enseñanzas, su profesionalismo, la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación, el desarrollo y la culminación de este trabajo.

A la Dra. María Belén Blanco, por su acompañamiento incondicional y paciencia durante la realización de este trabajo.

Al MSc. Danilo Fernández Ríos, por su disponibilidad e interés para el buen desempeño y culminación de esta Maestría.

A MSc. Rossana Benítez, por su ayuda desinteresada a mí y a mis compañeros para el desarrollo de la Tesis.

A la Lic. Rocío Valenzuela, por su orientación.

Al apoyo Financiero del CONACYT para la creación de la Maestría y en particular por el apoyo financiero para la realización de la parte experimental de mi tesis.

A la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales UNA, por la realización de la Maestría.

A la Facultad de Ciencias Químicas UNC, por el recibimiento y la disponibilidad para realizar los experimentos de mi trabajo de tesis.

Al apoyo Financiero de Postgrado AUGM-UNC.

A mi familia, a mi madre Elena, mi papá Marciano, mis hermanos Sonia, Fátima y Javier por ser mi motivación desde siempre.

A mis compañeros de Maestría por el apoyo y compañía.

A mis amigos de la UNC, Rodrigo Gibilisco, por ofrecerme sus enseñanzas y conocimientos en el área, a Diana Henao por su cariño y amistad, por hacer más agradable la estancia en Córdoba.

DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS HALOGENADOS INICIADA POR RADICALES OH Y ÁTOMOS DE Cl

Autor: CYNTHIA BEATRIZ RIVELA FRETES

Orientador: Dr. MARIANO TERUEL

Co-Orientador: Dra. NORMA CABALLERO

RESUMEN

Una serie de hidrocarburos que contienen cloro son utilizados en la industria solvente intermediaria en reacciones químicas o extracción, desengrasante, removedores de pinturas, etc. Se ha demostrado que estos compuestos causan deterioro en la capa de ozono estratosférico, por lo que se ha prohibido su uso en países como Estados Unidos, Alemania, Suiza, México, etc. Cantidades sustanciales de estos compuestos son introducidos a la atmósfera debido a sus usos antes mencionados sin bien aún no se dispone de información acabada sobre la cinética y la vía de degradación de estos compuestos en la atmósfera. En este trabajo de tesis se estudió la cinética de la reacción de oxidación atmosférica de 3-Cloro-2-metilpropeno con radicales OH y átomos de Cl. Paralelamente se identificó cloropropanona como producto principal formado de las reacciones del compuesto en estudio con el oxidante proponiéndose el mecanismo de degradación atmosférico. Por otro lado el uso de hidrofluoréteres (HFEs) como sustitutos de CFCs y HCFCs ha disparado un gran número de estudios sobre la degradación atmosférica de estos compuestos y más recientemente sobre sus principales productos de oxidación (hidrofluoroésteres). En este trabajo de tesis se realizó el estudio cinético del 2,2,2-Trifluoroetilbutirato (éster de cadena larga), para obtener el tiempo de permanencia de este compuesto en la atmósfera y su reacción con radicales OH y átomos de Cl. Para ello se utilizaron cámaras de simulación colapsables de teflón y a través de diferentes técnicas de detección (CG-FID, CG-MS). Además de los experimentos cinéticos y mecanísticos se han investigado teóricamente las propiedades estructurales y termodinámicas del compuesto clorado y de todos los intermediarios que participan en la reacción en los dos mecanismos propuestos al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df). Con la información cinética y mecanística se evaluó el posible impacto ambiental de los compuestos estudiados.

Palabras claves: Atmósfera, compuestos orgánicos volátiles halogenados, cinética, química computacional.

DEGRADATION OF HALOGENATED COMPOUNDS OH RADICAL INITIATED AND Cl ATOMS

Author: CYNTHIA BEATRIZ RIVELA FRETES

Advisor: Dr. MARIANO TERUEL

Co -Advisor: Dra. NORMA CABALLERO

SUMMARY

Large quantities of chlorine containing hydrocarbons are used in industry like intermediate solvent extraction or chemical reactions, degreaser, paint removers, etc. It has been shown that these compounds cause depletion of the stratospheric ozone layer, so it has been banned use in countries like the U.S., Germany, Switzerland, Mexico, etc. Substantial amounts of these compounds are introduced into the atmosphere because of its uses mentioned above, but not have much information on the kinetics and route of degradation of these compounds in the atmosphere. In this work was studied the kinetics of oxidation reaction of 3-chloro-2-methylpropene with OH radicals and Cl atoms. Futhermore Chloropropanone was identified as the major product formed from the reaction of the compound under study with the oxidant proposing atmospheric degradation mechanism. Moreover using hydrofluoroethers (HFEs) as substitutes for CFCs and HCFCs triggered a large number of studies on the atmospheric degradation of these compounds and more recently on its main oxidation products (hydrofluoroesters). In this thesis a kinetic study of 2,2,2-Trifluoroetilbutirato (long chain ester) was performed to obtain the lifetime of this compound in the atmosphere and its reaction with OH radicals and Cl atoms was studied by simulation collapsible teflon chambers and through different detection techniques (GC-FID and GC-MS). In addition to the kinetic and mechanistic experiment shave investigated theoretically the structural and thermodynamic properties of the chlorinated compound and all intermediaries involved in the reaction in the two mechanisms proposed theory level B3LYP/6-311+G(3df). The environmental impact of the compounds studied was assessed using the kinetic and mechanistic information obtained in this work.

Keywords: atmosphere, halogenated volatile organic compounds, kinetics, computational chemistry.

ÍNDICE

Página

1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Planteamiento del problema	2
1.2 Justificación.....	2
1.3 Objetivos	2
1.3.1 Objetivo General	2
1.3.2 Objetivos Específicos	2
2 MARCO TEÓRICO.....	4
2.1 Antecedentes	4
2.2 Atmósfera Características	6
2.2.1 Descripción General de la Atmósfera.....	6
2.2.2 Fotoquímica de la atmósfera	8
2.2.3 Oxidantes Atmosféricos	10
2.3 Contaminantes atmosféricos	12
2.3.1 Smog fotoquímico	13
2.3.2 Lluvia Ácida	14
2.3.3 Destrucción de la capa de ozono estratosférica.....	15
2.3.4 Cambio Climático.....	16
2.4 Compuestos Orgánicos Volátiles Halogenados	17
2.5 Descripción de la química computacional: fundamentos teóricos.....	20
2.5.1 Introducción a la Química Computacional.....	20
2.5.2 Métodos Ab Initio.....	21
2.5.3 Métodos del Funcional de la Densidad	21
2.5.4 Métodos Semiempíricos	22
2.5.5 Métodos de Mecánica Molecular	23
2.6 Optimización de la Geometría.....	24
2.7 Modelos Químicos	24
2.8 Bases.....	25
2.8.1 Funciones de Base	25
2.8.2 Conjunto de Bases Mínimas.....	26
2.8.3 Bases Triple Zeta (TZ)	26
2.8.4 Bases Extendidas	26
2.8.5 Bases Polarizadas	26
2.8.6 Bases Difusas.....	27
2.8.7 Bases Mayores.....	27
2.9 Métodos de Hartree Fock	27
2.9.1 Métodos Restringidos y No Restringidos de Hartree Fock	29
2.10 Reacciones Isodésmicas	30
2.11 Termodinámica. Propiedades Termoquímicas	31
2.12 Camino de Reacción.....	32
3 METODOLOGÍA	33
3.1 Materiales	33
3.1.1 Sistema de vacío	33

3.1.2	Cámara de simulación	34
3.1.3	Fotólisis y Generación de Radicales.....	35
3.2	Cromatografía Gaseosa	36
3.2.1	Columnas Empaquetadas.....	37
3.2.2	Sistemas de detección por Ionización de llama (FID).....	38
3.2.3	Espectrometría de Masas	39
3.2.4	Técnicas Absolutas	40
3.2.5	Técnicas Relativas	40
3.3	Análisis Cinético. Teoría del Método Relativo.....	41
3.3.1	Análisis del Error.....	42
3.4	Condiciones experimentales en la determinación de productos.....	43
3.4.1	Microextracción en Fase Sólida	43
3.5	Reactivos Utilizados.....	46
3.6	Metodología Computacional	46
3.6.1	Optimización de la Geometría.....	46
3.6.2	Cálculos Termoquímicos.....	47
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	51
4.1	Condiciones Experimentales	51
4.2	Resultados cinéticos obtenidos.....	54
4.2.1	Alqueno Clorado	54
4.2.2	Fluoroéster	56
4.3	Determinación de los Productos de la reacción del 3-Cloro-2metil-1-propeno con radicales OH y 2,2,2-Trifluoroetilbutirato con átomos de Cl	57
4.3.1	Producto Identificado del 3-Cloro-2-metilpropeno	58
4.4	Resultados Computacionales Obtenidos	59
4.4.1	Optimización de la Geometría del 3-Cloro-2-metil propeno	59
4.4.2	Reacciones Isodésmicas	60
4.5	Comparación con datos de la literatura	65
4.6	Cálculos SAR (Relación Estructura Reactividad).....	66
4.7	Tendencias de Reactividad. Relación Reactividad –Estructura	66
4.7.1	Alquenos halogenados- Cloroalqueno.....	67
4.7.1	Tendencias de Reactividad y efectos de sutituyentes del Fluoroéster 68	
4.8	Relaciones de Energía Libre (kOH vs kCl).....	71
4.9	Mecanismos Propuestos para los Compuestos de Interés	73
4.9.1	Alquenos Clorado	73
4.9.2	Fluoroéster	76
4.10	Química Computacional.....	83
4.10.1	Parámetros Estructurales	83
4.10.2	Optimización de la Geometría.....	84
4.10.3	Termoquímica.....	84
4.10.4	Camino de Reacción.....	84
4.11	Implicancias Atmosféricas	85
4.12	Tiempos de vida atmosféricos.....	85
4.12.1	Alquenos halogenados- Cloroalquenos	85
4.12.2	COVs saturados-Fluoroésteres	87
5	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	89

5.1 Conclusiones	89
5.2 Recomendaciones	91
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

LISTA DE FIGURAS

1. Capas de la atmósfera en función a la temperatura y la altitud.....	8
2. Línea de vacío para la carga de reactivos gaseosos.....	34
3. Cámara colapsable de Teflón.....	36
4. Cámara de fotólisis.....	37
5. Columna empaquetada Porapak “Q”.....	38
6. Cromatógrafo de gases.....	39
7. Cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas.....	40
8. Esquema del dispositivo del SPME.....	44
9. Cinética de la reacción de radicales OH y 3-Cloro-2-metil-1-propeno usando Metil Metacrilato y Acetato de alilo como compuestos de referencia en condiciones atmosféricas.....	54
10. Cinética de reacción del 3-Cloro-2-metil-1-propeno y átomos de Cloro con Metil Metacrilato y Propionato de Vinilo como compuestos de referencia en condiciones atmosféricas.....	54
11. Cinética de la reacción de radicales OH y 2,2,2-Trifluoroetilbutirato con Acetato de Etilo y Ciclohexano como compuestos de referencia en condiciones atmosféricas.....	56
12. Cinética de la reacción de radicales Cl y 2,2,2-Trifluoroetilbutirato usando Acetato de Etilo y Acrilonitrilo como compuestos de referencia en condiciones atmosféricas.....	56
13. Fibra de (DVB/CAR/PDMS).....	58
14. Cromatograma, 3-cloro-2metil-1-propenoantes de la reacción con OH y luego de la reacción con OH a un tiempo t de fotólisis.....	58
15. Estructura del 3-Cloro-2-metil-1-propeno.....	59
16. Mecanismo propuesto para la degradación de 3-cloro-2metil-1-propeno con radicales OH (Canal 1).....	61
17. Esquema del cambio de Entalpía durante la reacción de 3-Cloro-2-metil-1-propeno en el Canal 1 calculado usando G03 al nivel de teoría B3LYP/6-311(3df).	62
18. Mecanismo propuesto para la degradación de 3-cloro-2metil-1- propeno con radicales OH en ausencia de NO _x (Canal 2).....	63
Esquema del cambio de Entalpía durante la reacción de 3-Cloro-2-metil-1-propeno en el Canal 2 calculado usando G03 al nivel de teoría B3LYP/6-311(3df).....	64
19. Relación de $\log k_{OH}$ vs. $\log k_{Cl}$ (o) para compuestos halogenados.....	72
20. Mecanismo propuesto para la degradación del 2,2,2-Trifluoro etil butirato con átomos de Cl Canal 1	76
21. Mecanismo propuesto para la degradación del 2,2,2-Trifluoro etil butirato con átomos de Cl Canal 2	77
22. Mecanismo propuesto para la degradación del 2,2,2-Trifluoro etil butirato con átomos de Cl Canal 3	78
23. Mecanismo propuesto para la degradación del 2,2,2-Trifluoro etil butirato con átomos de Cl Canal 4(a)	79

24. Mecanismo propuesto para la degradación del 2,2,2-Trifluoro etil butirato con átomos de Cl Canal 4(b)	80
25. Mecanismo propuesto para la degradación del 2,2,2-Trifluoro etil butirato con átomos de Cl Canal 4(c)	81

LISTA DE TABLAS

1.	Entalpías de formación experimentales estándares.....	50
2.	Constantes de velocidad del 3-cloro-2-metilpropeno obtenidas con distintas referencias para las reacciones con radicales OH y átomos de Cl.....	55
3.	Constantes de velocidad del 2,2,2-Trifluoroetilbutirato obtenidas con distintas referencias para las reacciones con radicales OH y átomos de Cl.....	56
4.	Parámetros estructurales del 3-cloro-2-metil-1-propeno empleando diferentes combinaciones de funcionales y bases comparados con los resultados experimentales	57
5.	Entalpías de reacciones isodésmicas de formación de las especies estudiadas.....	69
6.	Promedio de los valores de entalpías de formación de las especies a 298 K de temperatura.....	61
7.	Constante de velocidad del compuesto de interés.....	67
8.	Comparación de los valores de la constante de velocidad de la reacción de radicales OH y átomos de Cl con una familia de fluoroésteres a 298K.....	69
9.	Tiempos de vida atmosféricos del alqueno clorado en el presente estudio y por NO ₃ y O ₃ considerando los valores de la literatura de las constantes de velocidad para las reacciones de dichos oxidantes con el compuesto de interés.....	86
10.	Tiempos de vida atmosféricos del compuesto fluorado en el presente estudio para las reacciones de dichos oxidantes con el compuesto de interés.....	87

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

AM1	Austin Method 1
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
AOPWIN	The Atmospheric Oxidation Program for Microsoft Windows
BLYP	Becke, Lee, Yang, Parr
CFCs	Compuestos de cloro fluoro carbonos
CI	Interacciones de Configuración
CG	Cromatógrafo gaseoso
CO₂	Dióxido de carbono
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap Approximation
DFT	Teoría del funcional de la densidad
FES	Hidrofluoroéster
FID	Detector por ionización a la llama
HF	Hartree Fock
HFE	Hidrofluoroéteres
HEM	Hidrocarburos excepto metano
HFCs	Hidrofluorocarbonos
H₂O	Molécula de agua
INFIQC	Instituto de investigaciones en fisicoquímica de Córdoba
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap Approximation
k	Constante de velocidad cinética
M	Tercer cuerpo (moléculas de nitrógeno u oxígeno)
MNDO	Modified Neglect of Differential Overlap
MINDO	Versión de INDO modificado
MS	Espectrometría de Masas
Na	Sodio
NO₂	Dióxido de nitrógeno
PVC	Policloruro de Vinilo
PVCD	Policloruro de Vinilideno
O₃	Moléculas de ozono
OH	Radicales Hidroxilo
OM-CLOA	Combinación Lineal de Orbitales atómicos
R	Compuesto de referencia
RHC	Aldehídos
RHF	Restricted Hartree Fock
RCHO	Peróxidos
ROOH	Ácidos
RONO₂	Nitratos orgánicos
S	Compuesto en estudio o sustrato
SAR	Relaciones de Estructura Reactividad
SPME	Microextracción en fase sólida
t	Tiempo de vida o residencia
TFEB	Trifluoroetilbutirato por sus siglas en Inglés, en Español butirato de 2,2,2-trifluoroetilo.
TVZ	Triple Split Valence

UHF	Unrestricted Hartree Fock
UV	Radiación ultravioleta
US EPA	Atmospheric Protection Enviroment United Estatic
X	Especie oxidante
3-CIMP	3-Cloro-2-metil-1-propeno
ΔH_f	Entalpía de formación
ΔH_r	Entalpía de reacción
λ	Longitud de onda

1 INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) halogenados son ampliamente utilizados en la industria. Cantidades sustanciales de estos compuestos, de origen bio y antropogénico, pueden entrar a la atmósfera donde sufren transformaciones químicas. La principal vía de oxidación de estos compuestos en la tropósfera la constituye la reacción con el radical OH, NO₃, O₃, Cl, o la fotólisis solar (International Research School for Cooperation on Oceanic, 2001). La oxidación de los COVs puede contribuir a la formación de ozono o de otros fotooxidantes como dióxido de nitrógeno (NO₂), aldehídos (RCHO), peróxidos (ROOH), nitratos orgánicos (RONO₂, RO₂NO₂) entre otros que son potencialmente tóxicos para el hombre y su medioambiente, tanto en zonas urbanas como rurales (Finlayson Pitts *et al.*, 1999).

Las determinaciones cinéticas y mecanísticas precisas sobre la degradación atmosférica de los COVs halogenados iniciada por reacción con radicales OH, y átomos de Cl en este estudio, permiten determinar los tiempos de vida atmosféricos de los COVs, su potencial para la formación de ozono, así como los rendimientos de formación de otros productos de degradación en la atmósfera. La importancia de estas determinaciones radica en la obtención de los tiempos de vida de estos compuestos para poder estimar el impacto efectivo de la química degradativa de estos compuestos sobre la calidad del aire a escala global, regional y urbana o rural (Figueruelo y Dávila, 2004; The Royal Society of Chemistry (UK), 2005).

1.1 Planteamiento del problema

Numerosos compuestos orgánicos volátiles (COVs) halogenados de origen antropogénico son emitidos a la atmósfera pudiendo reaccionar con los oxidantes presentes en la tropósfera y generar diversos productos, muchos de ellos contaminantes del medio ambiente que serán removidos del aire por procesos físicos y químicos (Finlayson-Pitts y Pitts Jr., 1999). Resulta de gran importancia conocer la velocidad de reacción de dichos compuestos halogenados con los principales oxidantes atmosféricos, así como determinar la distribución de los productos formados para de esa manera estimar su impacto ambiental a escala local, regional y global de los mismos.

1.2 Justificación

Se estudiará la cinética de reacciones de compuestos halogenados con oxidantes atmosféricos, específicamente con radicales OH y átomos de Cl en condiciones atmosféricas y predecir las propiedades de estos compuestos en forma teórica a los fines de correlacionarlos con su reactividad y los rendimientos de los diferentes canales reactivos, para de esta manera contribuir con resultados que aporten al conocimiento de las implicancias que podría acarrear la permanencia de estos compuestos en la atmósfera y el medioambiente en general.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Realizar el estudio de la cinética y mecanismos de las reacciones de átomos de Cl y radicales OH con moléculas halogenadas de interés en la química atmosférica.

1.3.2 Objetivos Específicos

1. Determinar las constantes de velocidad relativa en fase gaseosa de las reacciones de átomos de Cl y el radical OH con un COVs halogenado insaturado clorado 3-cloro-2-metilpropeno y un éster saturado, hidrofluorado

2,2,2-Trifluoroetilbutirato, mediante una cámara de simulación en condiciones atmosféricas.

2. Identificar los productos formados en las reacciones de oxidación de los COVs halogenados estudiados.
3. Postular los mecanismos por los cuales transcurren las reacciones de fotooxidación de los COVs estudiados en la atmósfera y otras vías degradativas de los mismos.
4. Realizar cálculos computacionales a los fines de obtener los parámetros geométricos y las propiedades termoquímicas de las moléculas en estudio buscando de comparar con datos experimentales.
5. Analizar tendencias de reactividad en los compuestos halogenados estudiados frente a la reacción con radicales OH y Cl de acuerdo a su estructura química y a la influencia de distintos sustituyentes y su posición en la molécula pudiendo predecir parámetros cinéticos de reacciones aún no estudiadas.
6. Evaluar el impacto atmosférico de las reacciones en estudio calculando los tiempos de vida atmosféricos y comparando sus distintas vías de degradación en la tropósfera, determinado los potenciales de destrucción de ozono estratosférico, de calentamiento global y de acidificación de la precipitación.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes

Gran cantidad de compuestos halocarbonados son considerados como destructores de la capa de ozono, además, pueden llegar a ser más eficaces en la absorción de energía radiante proveniente de la tierra, que las moléculas de CO₂, siendo así potenciales gases de efecto invernadero (Wan *et al.*, 2009).

Para poder estudiar las consecuencias de los compuestos halogenados en la atmósfera, es necesario conocer sus tiempos de vida atmosféricos y así determinar la región de la atmósfera en que estos compuestos con halógenos en su estructura serán degradados (Finlayson-Pitts y Pitts, 1999). Con el fin de disminuir los efectos dañinos de los compuestos halogenados como los CFC (clorofluoro carbonos) en la capa de ozono de la atmósfera, se han buscado alternativas menos nocivas para el medioambiente buscando reemplazarlos. Para esto se han utilizado Hidrofluoroéteres (HFE) como sustitutos, que a su vez genera grandes emisiones de estos compuestos a la atmosfera (Finlayson-Pitts y Pitts, 1999; Sekiya *et al.*, 2000).

Se ha demostrado que estos compuestos tienen un menor tiempo de residencia en la atmósfera y su destino principal es la reacción con radicales OH en áreas urbanas y átomos de Cl en el medio marino con gran contenido de aerosoles que contienen cloro. En ambos casos las reacciones se llevan a cabo con la abstracción de un átomo de hidrógeno seguido de la adición de O₂ para formar un radical peróxido que reacciona más tarde para dar un Hidrofluoroéster (FES) (Blanco *et al.*, 2010). Para tener una evaluación completa de la química de la atmósfera es necesario estudiar también la química de los FES.

Es sabido que los FES reaccionan con los radicales OH dando como producto principal ácidos trifluoroacéticos y sus derivados. Este ácido es un contaminante persistente en la hidrósfera y la litósfera de regiones remotas como en el polo norte donde diferentes investigaciones sugieren que su origen es netamente antropogénico, proveniente de la degradación y posterior transporte de reemplazantes de CFCs desde zonas urbanas alejadas. Debido a esto se hace crucial el estudio de la degradación en la atmósfera de los reemplazantes así como de sus principales productos de oxidación y su impacto ambiental (Nielsen *et al.*, 2001).

Por otro lado, las sustancias como los cloroetenos COVs halogenados, específicamente son utilizados como solventes, en lavado en seco, desengrasante de metales y decapante. Son empleados también en la extracción de productos químicos y como intermediarios en fabricación de polímeros. Estos compuestos son tóxicos y volátiles y debido a su gran utilización en la industria son constantemente introducidos en la atmósfera (Sidebottom y Franklin, 1996).

El grupo de investigación realizó trabajos relacionados a fluoroacetatos para determinar el tiempo de persistencia de estos compuestos en la atmósfera con radicales OH y átomos de Cl; obteniéndose largos tiempos de vida indicando que los ésteres halogenados podrían ser transportados a zonas alejadas de su fuente de emisión antes de ser degradados teniendo un impacto a nivel regional en la formación de smog fotoquímico, además la distribución de los productos para las reacciones del radical OH con los ésteres halogenados indica que el radical alcoxilo formado puede sufrir un reordenamiento intramolecular α -éster produciendo la formación de ácidos fluorocarboxílicos o reaccionar con O₂ dando así el anhídrido correspondiente.

Éstos anhídridos y ácidos obtenidos son muy solubles en agua por lo que pueden ser incorporados en las nubes conduciendo a la formación de ácido trifluoroacético y derivados induciendo a la acidificación de la precipitación (lluvia ácida) generando efectos perjudiciales para el hombre y el medioambiente (Blanco y Teruel, 2007). El conocimiento de que gases de origen antropogénico podrían causar

efectos ambientales dañinos, como la destrucción de la capa de ozono y el calentamiento global causa gran preocupación, lo que ha incentivado al análisis en la comunidad científica de los posibles efectos de estas emisiones a la atmósfera. La producción industrial de CFC, halones y nuevos productos industriales en reemplazo de éstos están bajo cuidadosos exámenes (Orkin *et al.*, 2003).

2.2 Atmósfera Características

2.2.1 Descripción General de la Atmósfera

Para realizar una descripción general de la atmósfera, es necesario mencionar que se la considera dividida en regiones llamadas baja y alta atmósfera, que a su vez, se dividen en capas de acuerdo a sus características como temperatura, presión, composición, etc.

La forma más común de clasificar las capas de la atmósfera se realiza teniendo en cuenta el promedio de la temperatura con la altitud. Así se tiene la siguiente clasificación en capas que son:

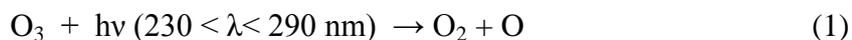
- **Tropósfera**

La más próxima a la superficie terrestre con aproximadamente 10-15 km de espesor. Se dará especial atención a los contaminantes en ésta capa al entrar a la atmósfera; las reacciones ocurridas en la tropósfera se deben principalmente a las interacciones de los componentes presentes en la atmósfera y la radiación. La temperatura generalmente desciende con la altitud (Figueruelo y Dávila, 2004).

- **Estratósfera**

Esta región se extiende desde la tropopausa (fin de la tropósfera) hasta aproximadamente unos 50 km de altitud. En la misma la temperatura aumenta y el mezclado vertical es muy lento dando lugar a que los gases y partículas que se encuentran en esta región permanezcan por largos periodos allí. Además, en esta región se encuentra el O₃estratosférico necesario para la vida humana; la mayoría de los componentes de la atmósfera filtran la radiación UV con longitudes de onda

menores (λ) a 230 nm sobre todo el O_2 . Aunque el O_3 resulta un filtro eficiente entre λ de 230 y 290 nm como se observa en la reacción:



- **Mesósfera**

Se extiende entre los 50 y 80 kilómetros en donde la temperatura disminuye desde unos 0°C a unos -80°C de la mesopausa.

- **Termósfera**

Esta zona está caracterizada por las altas temperaturas debido a la disminución de la concentración de O_3 con la altitud. Alrededor de 85 km de altura la temperatura comienza a incrementarse nuevamente debido a una mayor absorción de la radiación solar con longitudes de onda <200 nm por el N_2 , O_2 así como las especies atómicas con un mezclado vertical rápido.

- **Ionósfera**

Ésta es una región de la termósfera inferior en donde se producen iones por fotoionización.

- **Exósfera**

Es ésta la región más externa de la atmósfera, en donde las moléculas de gas poseen la energía suficiente para poder escapar de la atracción gravitacional de la tierra (Finlayson-Pitts y Pitts Jr., 1999; Figueruelo y Dávila, 2004; Seinfeld y Pandis, 2006).

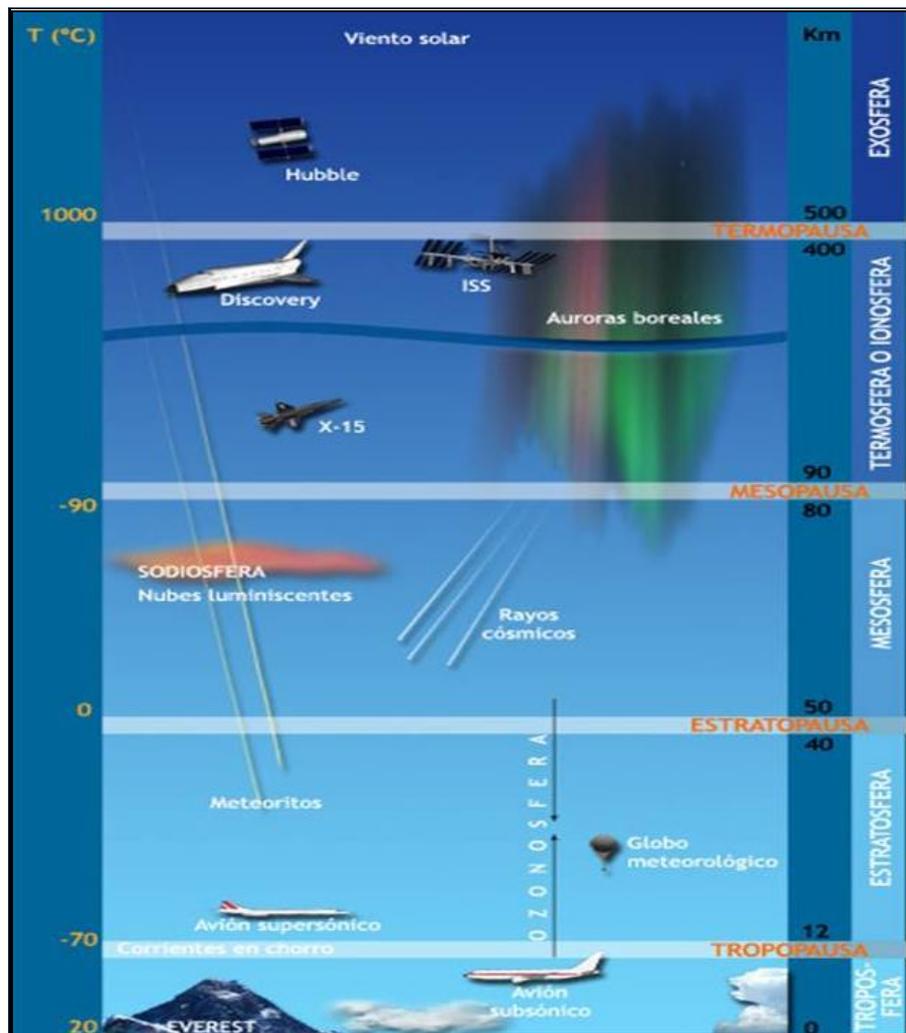


Figura1: Capas de la atmósfera en función a la temperatura y la altitud.

2.2.2 Fotoquímica de la atmósfera

Una de las características más importantes de la atmósfera es la existencia de las reacciones fotoquímicas, producidas por la absorción de fotones de luz por parte de las moléculas designados por $h\nu$, donde h es la constante de Plank y ν es la frecuencia de la luz, que es inversamente proporcional a la longitud de onda. La radiación ultravioleta es más energética que la luz visible por poseer una frecuencia más alta, por esto puede romper los enlaces químicos más fácilmente en las moléculas que los absorben.

La fotoquímica estudia las reacciones inducidas por la luz en sus diferentes modalidades visible y UV. Los diferentes componentes contaminantes de la atmósfera sufren interacciones con la radiación produciéndose transformaciones, permitiendo el estudio de algunos de los contaminantes primarios como NO_x y HEM (Hidrocarburos excepto metano) a lo largo del día en atmósferas urbanas contaminadas.

Es sabido que las fuentes de NO y NO₂ son principalmente los gases de combustión de vehículos automóviles, en donde, la concentración de NO va creciendo gradualmente por la mañana hasta alcanzar el máximo en las horas de mayor afluencia vehicular, luego decae a concentraciones mínimas manteniéndose el resto del día, ya en horas de la noche vuelve a alcanzar altos niveles sobrepasando la concentración de NO₂ como si indica en la reacción de equilibrio:



Por otro lado, la concentración de HEM, luego de alcanzar el máximo en horas de la mañana cuando el tráfico es más pronunciado va decreciendo a lo largo del día.

La concentración máxima de NO se puede vincular al máximo posterior en [NO₂] y a la aparición del contaminante secundario O₃, que alcanza el máximo de su concentración al mediodía, cuando las concentraciones de NO y HEM son mínimas y la intensidad solar es mayor.

En resumen, durante el día ocurren transformaciones químicas que no ocurren en horas de la noche, por lo que se sugiere que estas transformaciones son debidas a la radiación solar, generándose reacciones producidas por la luz o dicho de otro modo, reacciones fotoquímicas resumidas en la siguiente ecuación:



Y la principal fuente de ozono troposférico es la fotólisis de NO₂:



Una de las reacciones más importantes de las reacciones fotoquímicas es aquella que es responsable de la formación de ozono, que se inicia por la absorción de radiación ultravioleta de 135-176 nm y 240-260 nm del O₂ en la estratósfera según la siguiente ecuación:



donde M es un tercer cuerpo que absorbe el exceso de energía de la reacción, como por ejemplo el N₂. El ozono así formado absorbe la radiación ultravioleta de una longitud de onda de 220-230 nm, causante del incremento de la temperatura en la estratósfera. Así el ozono funciona de filtro protector de la radiación ultravioleta proveniente de los rayos solares. Es ésta la radiación que podría causar cáncer de piel u otros daños si alcanzara la superficie terrestre (Manahan, 2000).

2.2.3 Oxidantes Atmosféricos

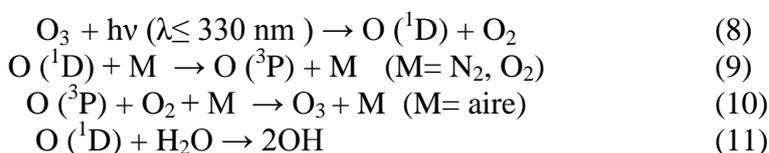
La atmósfera es un gran medio oxidante, muchos de los gases trazas presentes en la atmósfera se eliminan por oxidación. Estudios demuestran que el radical OH es el oxidante principal en la estratósfera, éste reacciona rápidamente reduciendo las especies (Compuestos Orgánicos volátiles) y es especialmente reactivo con el H de las moléculas produciendo su abstracción convirtiéndose así de OH a H₂O.

También se producen reacciones de los alquenos con los radicales OH, ésta reacción es muy rápida generalmente por adición al doble enlace, aunque también se produce la reacción de abstracción de hidrógeno (Figueruelo y Dávila, 2004).

2.2.3.1 Generación de Radical OH

La formación de los radicales OH se debe a la acción de la luz solar, con una gran rapidez de reacción por lo que se lo considera el detergente atmosférico y reacciona con la mayoría de los compuestos presentes en la atmósfera. Su concentración promedio en la atmósfera se estima en 2×10^6 moléculas (cm³)⁻¹ (Hein *et al.*, 1997).

Los radicales OH se forman principalmente a partir del O₃ troposférico según la ecuación:



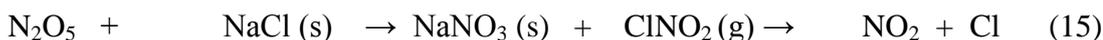
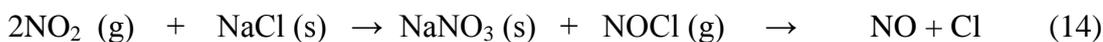
Mientras que en atmósfera contaminada, la principal fuente de OH se debe al ácido nitroso y el peróxido de hidrógeno (Figueruelo y Dávila, 2004):



2.2.3.2 Átomos de Cl

Las reacciones con átomos de cloro se producen generalmente en costas marinas, áreas urbanas contaminadas, y en la tropósfera Ártica en primavera. Es sabido que el coeficiente de reacción de los átomos de Cl con compuestos orgánicos son frecuentemente 10 veces mayor que las reacciones con OH, pero como las concentraciones de dicho radical son mucho mayores que las concentraciones de Cl éstas reacciones son menos significativas (Ceacero Vega *et al.*, 2009).

La principal fuente de átomos de Cloro en la atmósfera se debe a la reacción de sal marina con óxidos de nitrógeno que generan así a los precursores de cloro, que luego se fotolizan para dar cloro atómico:



Los átomos de Cl son generados por fotólisis de NOCl (g) y ClNO₂ (g) (Figueruelo y Dávila, 2004).



2.3 Contaminantes atmosféricos

Es bien conocido el rápido crecimiento de la población, la industrialización, circulación de vehículos, emisión de combustibles, y lo que esto conlleva, una mayor contaminación del aire.

Se puede denominar a la contaminación del aire, como una circunstancia en la que las concentraciones de las sustancias presentes en la atmósfera provenientes de fuentes naturales o de actividades antropogénicas se encuentran por encima de sus niveles normales y en concentraciones suficientemente altas para causar daños a seres humanos, animales, plantas, incluso materiales (Seinfeld y Pandis, 2006).

Los contaminantes químicos que se generan en la tropósfera pueden seguir distintas vías desde su emisión antes de actuar sobre los seres vivos. Por un lado estos compuestos pueden reaccionar en la zona de emisión (procesos estudiados en la química de la tropósfera). Otras de las posibilidades es el transporte de estas especies a la estratósfera, en donde son de gran importancia las reacciones que involucran al ozono. Otras de las posibilidades consisten en que los contaminantes permanezcan un tiempo más o menos prolongado en la tropósfera hasta que se depositen sobre la superficie terrestre por deposición húmeda y seca (Figueruelo y Dávila, 2004).

De modo a poder agrupar a las sustancias contaminantes en la atmósfera, se las ha separado; una de estas clasificaciones consiste en la distinción entre: contaminantes primarios y secundarios.

Los contaminantes primarios son aquellas sustancias que son emitidas directamente a la atmósfera desde sus fuentes. Se pueden asociar según el estado físico en el que se encuentran o porque compartan el mismo elemento químico, ya que su naturaleza y composición puede ser muy variada.

Los contaminantes secundarios no se vierten a la atmósfera desde sus fuentes, pues éstos se forman a partir de los contaminantes primarios a partir de procesos químicos y fotoquímicos. El principal interés de éstos contaminantes se debe a que están asociados a la contaminación fotoquímica, a la lluvia ácida y los agujeros de ozono (Figueruelo y Dávila, 2004).

La contaminación también puede ser clasificada de acuerdo a su distribución; aquellos contaminantes que son eliminados rápidamente de la atmósfera por deposición seca o húmeda afectando la calidad de aire cerca de la fuente, es llamada Contaminación Local. Si los contaminantes son distribuidos a una mayor escala es llamada Contaminación Regional y si la atmósfera global es la afectada es llamada Contaminación Global.

2.3.1 Smog fotoquímico

Efectos derivados de determinadas condiciones atmosféricas y la presencia de ciertos contaminantes, dan lugar a episodios en los que se acrecientan sus efectos nocivos. Mencionaremos algunos de esos episodios, entre ellos el “smog” de Londres y el de Los Ángeles. El significado de la palabra smog proviene de la unión de dos palabras inglesas, “smoke” que significa humo, y “fog” que significa niebla; esta palabra describe la atmósfera londinense de niebla.

Este smog londinense es un fenómeno iniciado ya en el siglo XIII en el que se comenzaba a utilizar carbón como combustible doméstico e industrial en lugar de madera lo que produjo una alteración en la calidad del aire de dicha ciudad que produjo varios episodios del llamado “smog asesino” que produjeron efectos negativos sobre la salud y gran cantidad de defunciones. Este tipo de contaminación está caracterizada por altas concentraciones de SO₂, partículas y presencia de niebla. Además de los episodios de smog en Londres se observó ya en 1944 en los Ángeles efectos dañinos en las cosechas de varios vegetales que no pudieron ser atribuidos a SO₂ ni a compuestos fluorados.

Más adelante en 1951 Haagen Smit y colaboradores reprodujeron los efectos dañinos en las plantas exponiendo las cosechas a atmósferas sintéticas con mezclas de olefinas, ozono, NO₂ e hidrocarburos en presencia de luz, así se demostró que se estaba en presencia de una contaminación oxidante diferente a la contaminación asociada al smog de Londres, como fue identificado por primera vez en la ciudad de los Ángeles se lo denomina smog de Los Ángeles que es frecuente en ciudades muy pobladas especialmente cuando se tiene buen tiempo. Éste smog fotoquímico se produce por la mezcla de gases nocivos y partículas producidas cerca de la superficie terrestre debido a la fotooxidación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) y monóxido de carbono en presencia de NO_x y la cantidad de ozono presente indica la gravedad del episodio.

2.3.2 Lluvia Ácida

La lluvia ácida es causada por la oxidación del SO₂ y NO₂ en la tropósfera para formar ácido sulfúrico y ácido nítrico respectivamente, así como otras especies que luego son depositadas en la superficie de la tierra, ya sea por precipitación (deposición húmeda) o de forma seca (deposición seca), se deben considerar también los procesos de transporte, ya sea de corto o largo alcance, pues los procesos de oxidación y deposición pueden ocurrir a distancias cortas de las fuentes contaminantes o a distancias de hasta 1000 km.

Las reacciones de oxidación tanto del SO₂ como del NO₂ son iniciadas por radicales OH:



Se debe tener en cuenta que el SO₂ se disuelve en la atmósfera en las gotas de agua a partir de la fase gaseosa por lo que se encuentra presente en la atmósfera en forma de aerosol, partículas, nubes y niebla que son oxidadas por especies radicales como, H₂O₂, O₃, O₂ y las especies libres.

Las reacciones del SO₂ pueden darse ya sea en la superficie de los sólidos, presentes en el aire o suspendidas en gotas de agua. Por otro lado, se cree que el HNO₃ es formado primeramente por reacción del NO₂ con radicales OH en fase gaseosa para su posterior disolución en gotas.

2.3.3 Destrucción de la capa de ozono estratosférica

La concentración de ozono en la tropósfera varía según el grado de contaminación desde unas decenas hasta a centenas de ppb mientras en la estratósfera su concentración puede llegar a varios ppm siendo de gran importancia para mantener las condiciones de vida en el planeta ya que actúa como filtro UV, pues es capaz de absorber la longitud de onda comprendida entre 100 y 300 nm en un proceso de destrucción y producción de ozono que mantiene un estado foto-estacionario. Por tanto la reducción en las concentraciones de ozono representa una amenaza a la vida incrementando efectos adversos como el cáncer de piel, daños en las cosechas, etc.



En particular la presencia de compuestos halogenados de origen antropogénico afectan a la capa de ozono estratosférico, como es el caso de los CFCs (utilizados hasta hace poco como propelentes de aerosoles y en circuitos de refrigeración) y otros derivados halogenados como el bromuro de metilo (utilizado en agricultura), los halones (usados en la fabricación de extintores de incendios), el CCl₄ (utilizado como solvente), etc. Cuando una molécula de CFC entra en la estratósfera (como por ejemplo CFCl₂) ocurre lo siguiente:

En la reacción (21) se libera un nuevo átomo de Cl• que atacará a otra molécula de O₃, continuando el ciclo hasta la cifra de 100.000 moléculas de ozono destruidas por cada molécula de CFC. Es por eso que el uso y fabricación de los CFCs (700.000 T/año) han sido prohibidas a partir del protocolo de Montreal de 1987 y las sucesivas enmiendas.

2.3.4 Cambio Climático

La superficie de la tierra y la atmósfera se mantienen templadas debido a la radiación proveniente del sol. La tierra a su vez emite energía como cualquier cuerpo caliente, el espectro emitido corresponde al IR, pero no toda la radiación emitida por la tierra llega al espacio exterior debido a que parte es absorbida por el CO₂, H₂O, CH₄ y partículas atmosféricas y es dispersada en todas las direcciones y vuelve a la superficie terrestre donde es reabsorbida, calentando de nuevo la tierra y el aire, a este proceso de re direccionamiento de la energía IR térmica se llama “Efecto Invernadero”, varios estudios afirman que cambios climáticos como el calentamiento global son derivados del efecto invernadero.

Aparte de los compuestos de origen natural como el O₃, CH₄ y N₂O, existen compuestos halogenados como el CH₃F y el CH₃Br que poseen efecto invernadero; entre los de origen antropogénico como los Clorofluorocarbonos (CFCs) cuyo uso se extendió a mediados del siglo XX. Estos compuestos que contienen cloro y flúor, han sido ampliamente utilizados por sus propiedades para sus usos como refrigerantes, disolventes, propelentes, disolventes de grasas y pegamentos. Estos compuestos poseen tiempos de residencia muy largos por lo llegan a la estratósfera, siendo así potenciales destructores de la capa de ozono, por esto se propuso sustituir a los CFCs por compuestos hidroc fluorocarbonados HCFCs, que contengan al menos un átomo de hidrógeno, éstos son degradados en la tropósfera por medio de la abstracción de sus átomos de hidrógeno por los radicales OH, disminuyendo así los tiempos de residencia y por lo tanto su efecto invernadero.

La expresión Cambio Climático se utiliza para englobar una serie de cambios medioambientales y ecológicos que han sido estudiados y medidos en la tierra. Estos estudios abarcan asuntos respecto a los cambios en el clima, biodiversidad, extinción de especies, usos de la tierra, ciclos de carbono, agua y calidad del aire. La humanidad ha sido responsable del cambio ambiental por las actividades que resultan en cambio climático, aumento industrial, contaminación, desertificación, pérdida de

biodiversidad entre otras consecuencias. Todos los países de Europa Sudoriental forman parte en la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático de 1992, además entre 2004 y 2007 se ratificó el Protocolo de Kyoto de manera a reducir las emisiones, la energía y el uso del carbón e invertir en fuentes de energía renovables como la solar, eólica, biomasa y la hidroeléctrica (Alexandrov *et al.*, 2010).

2.4 Compuestos Orgánicos Volátiles Halogenados

Está bien documentado que gases de origen antropogénico podrían causar efectos ambientales dañinos, como la destrucción de la capa de ozono y el calentamiento global ha despertado interés en la comunidad científica para mitigar los efectos dañinos sobre el medioambiente. Entre ellos los alquenos halogenados son ampliamente utilizados como agentes desengrasantes, industrias de solventes del PVC y PVCD, generando gran cantidad de desechos (Tsang, 1990).

Los compuestos clorados son removidos de la atmósfera por procesos como reacciones de oxidación, hidrólisis en agua de nubes u océanos, deposición por agua de lluvia o reacciones heterogéneas con aerosoles atmosféricos. Los gases que contienen cloro pueden ser clasificados según su reactividad en tres grupos: gases con tiempos de vida atmosféricos de pocos días a un año como reactivos; moderadamente reactivos aquellos con tiempos de vida de 1 a 10 años y los de tiempos de vida mayores a 10 años como compuestos de larga vida (Khalil, 1999).

Las sustancias como los cloroetenos son específicamente muy utilizados como solventes, lavado en seco, desengrasante de metales y decapante. Son empleados también en la extracción de productos químicos y como intermediarios en fabricación de polímeros. Estos compuestos son tóxicos y volátiles y debido a su gran utilización en la industria son constantemente introducidos en la atmósfera (Sidebottom y Franklin, 1996).

En particular el 3-Cloro-2-metil-1-propeno es utilizado como intermediario de síntesis de compuestos orgánicos y pesticidas o como aditivo en las industrias de

perfumería y textil, y en algunos países el 3-cloro-2-metil-1-propeno se lo utiliza como un fumigante insecticida para granos, tabaco, y suelo (*U.S. Department of Health and Human Services Secretary*, 2011).

Por otro lado, compuestos halogenados que contienen flúor como los CFCs son dañinos para la capa de ozono estratosférica por lo que se vienen buscando compuestos alternativos menos dañinos como reemplazantes. Por esto se han estado utilizando COVs como propiedades fisicoquímicas semejantes pero altamente reactivos en la tropósfera debido a la presencia de átomos de hidrógeno abstraibles o insaturaciones en la molécula para favorecer su fotodegradación oxidativa para así evitar que lleguen a alcanzar las altas capas de la atmósfera donde recibirán radiación UV altamente energética capaz de liberar fragmentos que reaccionen con el O₃ como los átomos de Cl, Br o sus radicales oxigenados ClO, BrO (Finlayson- Pitts y J. Jr. Pitts., 2000). Con este fin se han utilizado Hidroclorofluorocarbonos (HCFCs), hidrofluorocarbonos (HFCs) y en los últimos años Hidrofluoroéteres (HFE).

Está comprobado que éstos compuestos tienen un menor tiempo de residencia en la atmósfera, dado por la activación de la función éter (-O-) en la molécula, y reaccionan principalmente con radicales OH y átomos de Cl en medio marino y áreas urbanas con gran cantidad de aerosoles que contienen Cl. En ambas reacciones se forma un radical peróxido que luego produce un Hidrofluoroéster (FES) (María B. Blanco y Teruel, 2007). Para obtener una evaluación completa de la química atmosférica de estos reemplazantes es necesario el estudio de la química de sus principales productos de fotooxidación troposférica, es decir, de los FESs.

Es sabido que los FESs reaccionan con los radicales OH para formar ácido trifluoroacético y sus derivados (Nielsen *et al.*, 2001). Se ha encontrado que este ácido es un componente persistente en la hidrósfera y los datos sugieren que su origen es netamente antropogénico, por lo que es necesario el estudio de su fuente de producción y su impacto en el medio ambiente. En este contexto se encuadra el estudio de la degradación fotooxidativa de un éster halogenado de cadena larga,

2,2,2-Triflouroetilbutirato iniciada por radicales OH y átomos de Cl, para así poder predecir el impacto ambiental de este tipo de compuestos en el medioambiente.

2.5 Descripción de la química computacional: fundamentos teóricos

2.5.1 Introducción a la Química Computacional

La química teórica utiliza métodos matemáticos en combinación con los principios básicos de la física para el estudio de procesos químicos y muchas otras ramas de la ciencia. La química teórica puede ser definida como la descripción matemática de la química, mientras que, en la química computacional se desarrollan métodos matemáticos como una herramienta que puede ser aplicada para la obtención de propiedades químicas de interés (Young, 2001; Jensen, 2007).

Las leyes del movimiento de los objetos macroscópicos son estudiadas mediante la Mecánica Clásica, propuesta por Isaac Newton en el siglo XVI; pero en el siglo XX se observó que la mecánica clásica no puede describir por completo el comportamiento de partículas pequeñas como los electrones y los núcleos de los átomos y moléculas. Para el estudio de estas partículas tan pequeñas se utiliza el conjunto de leyes llamado Mecánica Cuántica.

La mecánica cuántica aplicada a la química, constituye la Química Cuántica, ésta aplicación se puede extender a todas las ramas de la química. Por ejemplo en química física se utiliza la mecánica cuántica junto con la mecánica estadística para el cálculo de propiedades termoquímicas como la entropía, capacidad calorífica, interpretación de espectros moleculares; lo que a su vez permite la determinación experimental de propiedades moleculares como longitud de enlace, ángulos de enlace, momentos dipolares y otros, además se pueden calcular propiedades moleculares teóricamente y propiedades de los estados de transición de las reacciones químicas, y de esa manera estimar las constantes de velocidad, comprender las fuerzas intermoleculares o estudiar el enlace en los sólidos (Levin, 2001).

Los métodos utilizados para los cálculos computacionales están basados en su mayoría en cálculos mecanocuánticos. A continuación se describirán los distintos métodos.

2.5.2 Métodos Ab Initio

Los cálculos del tipo “ab initio” o de primeros principios no utilizan datos experimentales que no sean las constantes físicas fundamentales. Este método computacional proviene directamente de principios teóricos; emplea principios mecanocuánticos utilizando aproximaciones matemáticas para hallar el funcional simple de una función o la solución aproximada de una ecuación diferencial (Young, 2001).

2.5.3 Métodos del Funcional de la Densidad

Estos métodos se utilizan para calcular la energía de un sistema, teniendo en cuenta la correlación electrónica. Esta teoría se basa en el teorema de Hohenberg-Kohn; según este teorema, la energía fundamental del estado electrónico de un sistema puede calcularse si se conoce su densidad electrónica representada por $\rho(\vec{r})$. Es decir, la energía es un funcional de la densidad y se expresa de la siguiente forma:

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{en}(\rho) + E_{ee}(\rho) \quad (24)$$

donde:

$T(\rho)$ es la energía cinética,

$E_{en}(\rho)$ es la energía de interacción electrón-núcleo, y

$E_{ee}(\rho)$ la interacción electrón-electrón (Rusca *et al.*, 2000).

Como se mencionó antes, un funcional de densidad se utiliza para calcular la densidad electrónica. Un *funcional* es así una función de una función, para este caso, la densidad de electrones.

Se tienen una serie de funcionales desarrollados algunos en base a la mecánica cuántica y otras basadas en la parametrización de funciones.

Existen varias clases de funcionales de la densidad que pueden agruparse en tres tipos según sus aproximaciones:

Aproximación de la Densidad local o LDA (Local Density Aproximation), la cual se basa sólo en la aproximación de electrones, ésta es la aproximación más simple.

Método del Gradiente Corregido, éste es un conjunto más complejo de funciones que parten del funcional LDA en los que se añade la corrección del gradiente, dependen no sólo de la densidad sino también del módulo de gradiente de la densidad. Al adicionar las correcciones del gradiente se tienen los llamados métodos de gradiente generalizado o GGA (Generalized Gradient Aproximation).

Un funcional de correlación muy utilizado, que no es una corrección, es el elaborado por Lee, Yang y Parr (LYP). Al combinar un funcional de intercambio como el propuesto por Becke (B) con uno de correlación como el LYP, se tiene BLYP (Rusca *et al.*, 2000).

También están los funcionales llamados Híbridos, que combina funcionales de otros métodos con la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock.

2.5.4 Métodos Semiempíricos

Los métodos denominados como semiempíricos incluyen aproximaciones adicionales con la introducción de parámetros ajustables con datos experimentales o cálculos “ab initio”. Las aproximaciones hechas para la mayoría de estos métodos son las siguientes: únicamente se consideran los electrones de valencia responsables de las propiedades químicas de los elementos, y los electrones internos de cada átomo se integran conjuntamente con el núcleo.

También los orbitales atómicos de valencia de cada átomo se representan por medio de una base mínima. A su vez en los métodos Semiempíricos se pueden distinguir diferentes aspectos, en los primeros métodos como (CNDO e INDO) se

intentaba reproducir los resultados con cálculos Hartree-Fock con una base mínima; décadas después los métodos desarrollados como (AM1, MNDO y MINDO) intentan reproducir los resultados a partir de datos experimentales. Los métodos semiempíricos fueron desarrollados con el objetivo de realizar cálculos con un menor costo computacional en sistemas grandes (Rusca *et al.*, 2000).

2.5.5 Métodos de Mecánica Molecular

El método de mecánica molecular no es un método mecanocuántico, pues no utiliza un Hamiltoniano, una función de onda o densidad electrónica. Éste método utiliza un modelo de una molécula cuyos átomos se mantienen unidos por enlaces y usando parámetros de fuerza de tensión de enlace y de flexión de enlace además de permitir interacciones entre los átomos no enlazados. La mecánica molecular tiene en cuenta los cambios en la energía electrónica de la molécula que son debidos al estiramiento de enlace (V_{ten}), flexión del ángulo de enlace (V_{flex}), flexión fuera del plano (V_{ffp}), rotación interna (torsión) (V_{tor}), interacciones entre estos movimientos (V_{cruz}), atracciones y repulsiones de van der Waals entre átomos no ligados (V_{vdw}), e interacciones electrostáticas entre los átomos (V_{el}), sumando estas contribuciones:

$$V = V_{ten} + V_{flex} + V_{ffp} + V_{tor} + V_{cruz} + V_{vdw} + V_{el} \quad (25)$$

Se tiene la energía potencial de la mecánica molecular para el movimiento de átomos en la molécula o moléculas en el sistema. Cada expresión usada en la ecuación de V define a lo que se nombra como *campo de fuerza* de la mecánica molecular; pues la derivada de la función de energía potencial (V) determina la fuerza sobre los átomos $\frac{dV}{dx} = F$.

Por este método se pueden predecir geometrías de equilibrio y energías relativas y por ser más rápidos que los cálculos mecanocuánticos se los puede utilizar en sistemas grandes con hasta 1000 átomos (Levin, 2001).

2.6 Optimización de la Geometría

Al realizar cálculos de las propiedades de una molécula es necesario crear una estructura bien definida de modo que al calcular la estructura represente un mínimo en la superficie de energía potencial. A éste procedimiento se lo llama Optimización de la Geometría. El análisis energético de una molécula puede ayudar a predecir los procesos capaces de ocurrir, los procedimientos utilizados en la química computacional están orientados a obtener la energía más baja o estable del sistema molecular (Young, 2001; Jensen, 2007).

El término optimización se refiere a la búsqueda de un punto estacionario en una función, o dicho de otro modo, puntos en los que la primera derivada es cero, cualquier punto estacionario en una superficie de energía potencial puede ser un mínimo, un máximo o un punto de ensilladura. Se tiene que para una energía potencial V y las coordenadas cartesianas r_i la coordenada optimizada satisface la siguiente ecuación: $\frac{dV}{dr_i} = 0$ (Levin, 2001).

Los métodos de optimización determinan generalmente el punto más cercano al mínimo de energía, pero en una función multidimensional se pueden tener varios mínimos; es así que al mínimo con el menor valor se le llama mínimo global, y todos los demás mínimos son llamados mínimos locales (Jensen, 2007).

2.7 Modelos Químicos

Un modelo es una representación que puede contener bases matemáticas o teóricas que se utiliza para describir y predecir fenómenos científicos, en química computacional los modelos químicos se utilizan para describir un sistema molecular pero no es una descripción exacta de las moléculas implicadas (Young, 2001).

Los modelos químicos poseen una combinación de un procedimiento teórico para la resolución aproximada de la ecuación de Schrödinger y un conjunto de bases; éste conjunto de bases está relacionado con los orbitales moleculares y pueden

expresarse como combinaciones lineales de un grupo de funciones predefinidas de un electrón, conocidas como funciones de base. Las bases están compuestas por combinaciones lineales de funciones gaussianas, llamadas primitivas. La forma en la que se designa un modelo químico según convención es la siguiente: método_energía/base_energía//método_geometría/base_geometría.

A la izquierda de // se señala el modelo con el que se calcula la energía y a la derecha otro modelo con el que se optimiza la geometría (Foresman, *et al.*, 1996).

Como ejemplo de un modelo químico tenemos:

O3LYP/6-311G(3df,3pd)//O3LYP/6-31G(3df)

Con la utilización de estos modelos se pueden obtener resultados que no se pueden obtener experimentalmente ya sea por la complejidad experimental, el tiempo requerido para el análisis o la generación de residuos.

2.8 Bases

En química computacional una base describe a un orbital molecular en una molécula; estas bases restringen a cada electrón en un lugar específico del espacio, mientras más grande sea la base menos restricciones impone a los electrones, entonces se puede obtener una aproximación más exacta del orbital molecular (Foresman *et al.*, 1996).

2.8.1 Funciones de Base

Las funciones de base son también llamadas funciones contraídas, se forman a partir de una combinación lineal de funciones gaussianas que son llamadas a su vez funciones primitivas.

2.8.2 Conjunto de Bases Mínimas

Se denomina una base mínima a aquella que utiliza el menor número posible de funciones de bases necesarias para representar cada átomo. Por ejemplo en el caso de la molécula del agua esto implicaría usar cinco funciones para el oxígeno ($1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) y una función para cada átomo de hidrógeno ($1s$), es decir, que los orbitales moleculares se expresarían como combinación lineal de siete funciones atómicas de base (Rusca, *et al.*, 2000).

2.8.3 Bases Triple Zeta (TZ)

Estas bases poseen el triple de funciones que una base mínima. Para los elementos del segundo período se tienen seis funciones s y tres funciones p .

Una base TZV (Triple Split Valence), se utiliza para los electrones de valencia y no así para los internos. Como ejemplo de una base TZ tenemos a la base 6-311G.

2.8.4 Bases Extendidas

Para mejorar los resultados se amplía el número de funciones de base y utilizar lo que se denominan bases extendidas. Entre las bases extendidas se tienen las bases cuádruple zeta, quintuple zeta, etcétera, en las que se va añadiendo cada vez una función adicional para representar un orbital atómico (Rusca, *et al.*, 2000).

2.8.5 Bases Polarizadas

Estos conjuntos de bases, posibilitan a los orbitales cambiar de tamaño pero no de forma. Se considera al orbital de momento angular siguiente al que describe el estado fundamental (Foresman-Frisch). Las funciones d agregadas para átomos pesados, p para funciones con átomos de hidrógeno y f generalmente para metales de transición.

Un ejemplo de estas bases son 6-311G* que tiene funciones d agregadas a los átomos pesados, también 6-311G** que tiene funciones d agregadas a los átomos pesados y p a los átomos de hidrógeno.

2.8.6 Bases Difusas

Las bases difusas son funciones del tipo s y p, pero en versiones más grandes. Estas bases son especialmente útiles para sistemas moleculares, porque permiten a los orbitales ocupar una mayor región del espacio. Se las utilizan en cálculos con sistemas en los cuales los electrones se encuentran alejados de los núcleos como moléculas con pares de electrones libres, aniones, estados excitados, estados de transición, etcétera. Algunos ejemplos de estas bases son la 6-311+G (d) que es igual a la 6-311G (d) pero con funciones difusas en los átomos pesados y la 6-311++G (d) que tiene funciones difusas en los átomos pesados y se adicionan también a los átomos de hidrógeno, las funciones difusas sobre los átomos de hidrógeno no agregan diferencias significativas a la exactitud.

2.8.7 Bases Mayores

En este tipo de bases se agregan múltiples funciones de polarización por átomo; estas bases son utilizadas para describir las interacciones entre electrones en los métodos que incluyen correlación electrónica, no son necesarios para los cálculos de Hartree Fock. Ejemplos de estas bases son: 6-311G (2d) que agrega dos funciones d por átomo pesado en vez de solo una. Y la 6-311G (3df, 3pd) que contiene tres grupos de funciones de valencia, funciones difusas en átomos pesados y en los hidrógenos, y funciones de polarización múltiples: 3 funciones d y una función f sobre los átomos pesados, y 3 funciones p y 1 d sobre los hidrógenos.

2.9 Métodos de Hartree Fock

En este método no se considera que los electrones interaccionan uno a uno mediante un potencial de Coulomb, sino que, se supone que los electrones mantienen una interacción promedio con todos los demás electrones del sistema.

El método empleado generalmente para resolver las ecuaciones de Hartree Fock (HF) es iterativo y se denomina de campo autoconsistente o método SCF.

Para el método de HF se tienen en cuenta las siguientes consideraciones:

- Las ecuaciones de HF son ecuaciones de auto valores que determinan los orbitales moleculares, es decir, son ecuaciones mono electrónicas. Esto indica que al resolver la ecuación de Schrödinger con la aproximación de HF es semejante a resolver problemas mono electrónicos.
- Las ecuaciones de HF son ecuaciones diferenciales acopladas, el operador de HF depende de las soluciones de las demás ecuaciones de HF. Esto se puede notar al observar la dependencia de los operadores de Coulomb y de intercambio con los restantes orbitales moleculares. Por esto la resolución de dichas ecuaciones deben realizarse por medio de un procedimiento auto consistente, es decir, se parte de un conjunto de orbitales moleculares, resolviendo las ecuaciones, e iterando hasta no encontrar cambios.
- En la aproximación de HF las interacciones entre electrones están consideradas por las ecuaciones de Coulomb y de intercambio, entonces, la energía total no es igual a la suma de los auto valores de las ecuaciones de HF.
- En este método los orbitales moleculares se expresan como combinación lineal de orbitales atómicos llamado también método OM-CLOA, de esta manera el procedimiento se simplifica, pues sólo es necesario obtener los coeficientes de la combinación lineal. Este cálculo se realiza computacionalmente porque se requiere el cálculo de un gran número de integrales. Para esto se utilizan conjunto de funciones a las que se llama conjunto de base. Algunos ejemplos de estos conjuntos de bases están dados por, STO-3G (SlaterTypeOrbitals).
- El método de HF se basa en la aproximación orbital para resolver la ecuación de Schrödinger.

También en el concepto de configuración electrónica se utiliza la aproximación orbital.

- Se pueden obtener mejores resultados, esto es una energía más baja mejorando la base, o sea aumentando el número de funciones de base por el principio variacional. No obstante, el límite de base infinita llamada límite de HF, no es igual al valor exacto de la energía porque se ha usado la aproximación orbital.
- Para los sistemas en donde la correlación electrónica es importante como cálculos de energía de disociación, energética de reacciones, etc., no es bueno usar este método pues no incluye un tratamiento completo de los efectos de la correlación electrónica.
- El método de HF es bueno para realizar aproximaciones iniciales.

Este método considerables limitaciones en el estudio de sistemas químicos, ya que como se mencionó anteriormente, el movimiento de los electrones no está correlacionado. Aunque existen métodos actuales para introducir la correlación electrónica como los métodos de interacción de configuraciones (CI), los perturbacionales (MPn) y los métodos Coupled-Cluster; éstos introducen la correlación electrónica expandiendo la función de onda en una base de N-partículas, llamados determinantes de Slater generados a partir de excitaciones del determinante HF, aparte de éstos existen los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad el cual introduce la correlación electrónica por medio de un procedimiento alternativo el cual será descrito más adelante.

2.9.1 Métodos Restringidos y No Restringidos de Hartree Fock

Las funciones de onda de Hartree Fock son dos: Restricted Hartree-Fock (RHF), y las Unrestricted Hartree-Fock (UHF).

En las RHF, la restricción se debe a que dos electrones cuyos espines estén apareados ocupan el mismo orbital espacial, o dicho de otro modo cada orbital espacial está ocupado por dos electrones.

La restricción anterior se puede obviar y establecer que, las funciones espaciales sean diferentes para los diferentes espines; éste método no restringido corresponde al UHF. Las funciones RHF se utilizan para estados electrónicos singulete como los estados estables fundamentales de los sistemas moleculares; mientras que las funciones UHF para las multiplicidades mayores a las de singulete (Hypercube Inc, 2002). Ambos métodos suelen dar iguales resultados, aunque los RHF tienen un menor costo computacional.

2.10 Reacciones Isodésmicas

Éstas reacciones son reacciones generalmente formuladas de manera hipotética, en el que cada lado de la reacción (reactivos y productos) posee el mismo número y tipos de enlace tanto en los reactantes como en los productos formados, es decir, los enlaces que se forman en los productos son del mismo tipo que los que se rompen en los reactantes para dar dicho producto, se considera que los cambios entre sus relaciones son mutuas. O dicho de otro modo, el calor de reacción es una medida isodésmica de las desviaciones de la aditividad de las energías de enlace. Las entalpías de reacción calculadas con este tipo de reacciones se pueden predecir con bastante exactitud utilizando métodos teóricos y datos tabulados de las especies de las cuales se conoce su entalpía de formación, además debido a la cancelación de errores a ambos lados de la ecuación este método resulta un instrumento simple y efectivo para estimar de forma cuantitativa las entalpías de formación de especies que participan en ellas.

El éxito de este método no depende sólo de la técnica utilizada para calcular ΔH_f sino también de la exactitud de las demás entalpías de formación disponibles en tablas. Asimismo, con diferentes reacciones Isodésmicas se obtendrán diferentes estimaciones de una misma entalpía de formación, es decir, este método no da un único valor de la entalpía de formación buscada. (Ponomarev yTakhistov, 1997).

La diferencia de energía entre los reactivos y productos se puede comparar con el objeto de predecir la entalpía o calor de formación de una molécula dado el esquema de reacción a 298 K, $\Delta H_{f,298}$. Por ello las reacciones Isodésmicas se pueden usar para predecir los calores de formación de compuestos de interés a través del cálculo de la entalpía de la reacción isodésmica ΔH .

Para calcular el ΔH de cada reacción utilizando este método, se procede de la siguiente manera:

- 1) Se optimizan las estructuras, por ej. : B3LYP/6-31G (d).
- 2) Se le calcula la frecuencia a cada geometría optimizada utilizando el mismo método para obtener las correcciones térmicas y del punto cero.
- 3) Se calcula la energía total, por ej. : B3LYP/6-311+G (3df).

Luego se usan estos valores para calcular E° para cada sistema, y se estima la diferencia entre productos y reactivos para obtener el ΔH .

Con respecto a las especies radicales los datos termoquímicos son escasos debido a las limitaciones experimentales inherentes a la inestabilidad de estos compuestos. Sin embargo la determinación teórica de la termoquímica de radicales no deja de presentar dificultades, es necesaria una cuidadosa evaluación de los procedimientos teóricos.

2.11 Termodinámica. Propiedades Termoquímicas

La termoquímica es una subespecialidad de la termodinámica, y esto es el estudio de los cambios de energía de las reacciones químicas en términos de calor.

Se llama reacción de formación a cualquier reacción que produce 1 mol de un producto usando como reactantes los elementos que forman el producto en sus respectivos estados estándar. El símbolo de ΔH_f simboliza el cambio de energía de formación de una reacción, denominada entalpía de formación. Para poder tabularlos,

la mayoría de los valores de ΔH_f se miden con respecto al estado estándar de los reactivos; así, dichos valores por lo general se indican como ΔH_f° . El motivo por el que las reacciones de formación son importantes es a causa de que son los cambios de entalpía en las reacciones de formación los que se tabulan y se utilizan para determinar los cambios de entalpía de los procesos químicos.

A partir de cálculos computacionales es posible calcular una magnitud como la entalpía de reacción a una temperatura dada. Para esto se debe recurrir a cálculos y aproximaciones experimentales.

2.12 Camino de Reacción

Se llama Camino de Reacción a cualquier trayectoria que conecte dos mínimos de energía potencial correspondientes a los reactivos y productos de una reacción dada.

Este camino de reacción puede definirse desde distintos puntos de vista, de acuerdo a la química cuántica se utiliza la definición de Coordenada Distinguida de Reacción, éste es un método que se utiliza como alternativa para localizar una estructura cercana al estado de transición (Rusca *et al.*, 2000).

3 METODOLOGÍA

3.1 Materiales

3.1.1 Sistema de vacío

Los experimentos fueron realizados utilizando una línea de vacío (Figura 2) hecha de vidrio “pyrex” constituida con balones de distintos tamaños, con llaves con asiento de vitón para el cargado de los reactivos gaseosos al reactor. El balón utilizado en este trabajo consta de un volumen de 0,914 L.

El vacío se logra mediante un bomba mecánica; la presión del sistema se midió con un manómetro de capacitancia electrónico tipo MKS (0-1000 Torr). Luego de hacer vacío en la línea, se procedió a la carga de los reactivos gaseosos al reactor, esto se realiza conectando el dedo (recipiente que contiene a los reactivos en forma de solución líquida) a la línea de vacío y verificando constantemente la presión del sistema por medio del manómetro electrónico.



Figura2: Línea de vacío para la carga de reactivos gaseosos.

3.1.2 Cámara de simulación

Existen distintos tipos de cámaras de simulación, en este trabajo la cámara de simulación utilizada consiste en una cámara de película de Teflón de 80 L, con el que es posible simular las condiciones atmosféricas de una manera cuasi-real. Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Ésta cámara de teflón es de fácil manejo, es transparente a la luz UV, utilizable en condiciones atmosféricas y sus paredes generalmente no reaccionan con los reactivos.

Para el llenado se conectó la cámara a la línea de vacío, luego se realizó vacío a la línea para desgasificarla, se conectó el dedo (recipiente de vidrio en el cual se almacenan los reactivos líquidos) con la solución líquida a la línea de vacío y se llenó el balón de 0,914 L, se cerró las entradas del balón y se desgasificó la línea, se hace pasar N₂ puro por la línea hasta una presión de aproximadamente 400 Torr, para que pueda ser arrastrado cualquier traza de compuesto que quede retenido en el balón. Seguidamente se elevó la presión de la línea hasta unos 800 Torr con N₂ puro y se abrieron las entradas del balón que contiene al reactivo y la cámara para que ésta se llene con dicho reactivo, se mantuvo la presión a unos 760 Torr regulándola con el N₂ por unos minutos para asegurarse de que todo el reactivo pase a la cámara. Se repitió el mismo procedimiento tanto para el sustrato como para la referencia, posteriormente se cargó el precursor del oxidante (radicales OH o átomos de Cl).

En el caso del radical OH se utilizó peróxido de hidrógeno en forma líquida que fue inyectado directamente por una de las entradas de la cámara, asegurándose después que quede completamente volatilizado, esto se logró cargando la cámara con N₂ puro hasta su volatilización total.

Mientras que para obtener los átomos de cloro se cargó directamente el dedo con cloruro de oxalilo (ClC(O)C(O)Cl) y se lo conectó a la línea de vacío realizándose el mismo procedimiento descrito para el cargado del sustrato y del

compuesto de referencia. Por último se desconectó la cámara de la línea de vacío y se la llenó hasta su volumen final con N₂ puro.

La limpieza de la cámara se realizó utilizando N₂ puro, llenando la cámara con éste y vaciándola utilizando una bomba de vacío por lo menos 5 veces para asegurarse de remover cualquier impureza podría haber quedado adherida a las paredes de la cámara.



Figura 3: Cámara colapsable de Teflón.

3.1.3 Fotólisis y Generación de Radicales

La generación de radicales es necesaria para que éstos inicien las reacciones del sustrato y referencia y de ésta manera estudiar la cinética correspondiente al primero.

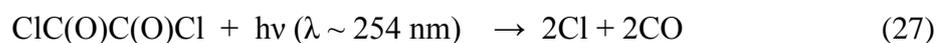
Para la obtención del radicales OH y átomos de Cl se utilizaron 6 lámparas germicidas con una longitud de onda específica (Philips, 30 W, $\lambda_{\text{máx}}= 254\text{nm}$).

La generación de radicales OH se realizó a partir del peróxido de hidrógeno según:



Se realizaron fotólisis de 20 segundos para el compuesto clorado, mientras que para el compuesto florado de 2 a 3 minutos.

Para la generación de radicales Cl se utilizó cloruro de oxalilo según:



Los tiempos de fotólisis fueron de 70 segundos para el compuesto clorado y de 1 a 3 minutos para el compuesto florado.



Figura 4: Cámara de fotólisis.

3.2 Cromatografía Gaseosa

La cromatografía es un método físico de separación, en el cual los componentes a separar se distribuyen en dos fases: la fase estacionaria y la fase móvil. La fase estacionaria puede ser líquida o sólida y la fase móvil es un gas de alta pureza.

En cromatografía gaseosa, el compuesto a analizar es transportado por una columna a través de una fase gaseosa móvil llamada “carrier”.

La muestra gaseosa es inyectada a través de un “septum” o diafragma en un puerto caliente, el vapor es arrastrado en la columna por el gas portador que puede ser He, N₂ o H₂, el flujo de analitos es separado y captado por el detector cuya señal se observa en el ordenador (Harris, 2007).

El seguimiento de la cinética de las reacciones se realizó con un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14B con detección por ionización de llama (FID), con una columna empaquetada Porapak Q (Alltech, 2.30 m), las tomas de muestras gaseosas se realizaron con una jeringa de gases “Hamilton gas tight” de 5 mL.

3.2.1 Columnas Empaquetadas

Estas columnas contienen, partículas finas de un sólido, recubiertas con un líquido no volátil como fase estacionaria o el mismo sólido actúa de fase estacionaria. Con las columnas empaquetadas se puede utilizar una mayor cantidad de muestra, pero dan mayores tiempos de retención, picos más anchos y menor resolución en comparación con las columnas tubulares, con la ventaja de una mejor separación en las sustancias (Harris, 2007).



Figura 5: Columna Empaquetada “Porapak Q”

3.2.2 Sistemas de detección por Ionización de llama (FID)

Los detectores en CG, captan la presencia de un componente diferente al gas portador y convierte esa información en una señal eléctrica. Algunas de las características que debe poseer un detector CG son: alta sensibilidad; buena estabilidad (a cantidades iguales del analito debe dar señales iguales); respuesta continua y reproducible de los cambios de concentraciones del analito; respuesta adecuada al número de respuestas posibles; tiempo de respuesta corto y reactividad nula.

El tipo de detector FID es ampliamente utilizado porque todas las sustancias analizadas por CG son orgánicas, este detector es universal, además posee una alta sensibilidad (10^{-13} g soluto/mL) pero insensible a grupos funcionales como C=O, OH, NH que originan en la llama pocos iones, poco ruidoso, resistente, de fácil manejo además de dar una buena respuesta lineal, es destructivo, o sea, la muestra analizada no puede ser recuperada. La manera en la que opera es la siguiente; los compuestos a analizar son expuestos a pirólisis en una llama de hidrógeno y oxígeno formando así iones.

El efluente de la columna (N_2) se mezcla con H_2 y O_2 y se quema; como en una llama de $H_2 + O_2$ no existen iones no conduce corriente eléctrica, pero cuando un compuesto orgánico eluye, él también se quema y como en su combustión se forman iones, la llama pasa a conducir corriente eléctrica. La corriente producida por el proceso de combustión es registrada por el detector (Skoog *et al.*, 2008).



Figura 6: Cromatógrafo de gases “Shimadzu” utilizado para los experimentos.

3.2.3 Espectrometría de Masas

La identificación de los productos se llevó a cabo por medio de un cromatógrafo gaseoso acoplado a un espectrómetro de masas. La importancia de la utilización del espectrómetro de masas radica en la posibilidad de obtener información acerca de la fórmula molecular y subestructuras a partir de los iones observados. El principio de la espectrometría de masas es la producción de iones a partir de compuestos neutros y la observación de la descomposición de esos iones. En éste análisis se obtienen iones gaseosos por conversión de los componentes de una muestra, éstos se mueven rápidamente y se separan en función de su relación masa-carga, los compuestos fragmentados no sólo son clasificados sino que también se mide la cantidad en que se forman (Skoog *et al.*, 2008). La muestra que fue previamente vaporizada mediante una fuente de calor y alto vacío es bombardeada con una corriente de electrones a alta velocidad:



La intensidad de los picos de la señal registrada, indica la cantidad relativa de iones que poseen dicha relación carga/masa.



Figura 7: Cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas.

Para el estudio cinético de los compuestos gaseosos existen distintas técnicas experimentales, las cuales se pueden agrupar en dos grupos:

3.2.4 Técnicas Absolutas

Con estas técnicas se determinan de forma directa las constantes de velocidad de reacciones químicas; entre las que se pueden mencionar los métodos de fotólisis de láser pulsada, descarga en flujo, técnicas de reactor estático y técnicas de flujo retenido; entre estas las más utilizadas son la fotólisis de láser pulsada y la descarga en flujo.

3.2.5 Técnicas Relativas

Estas técnicas se utilizan en sistemas estáticos para la determinación de la constante de velocidad de un compuesto de interés de forma indirecta a partir de su relación con la constante de velocidad de una reacción bien conocida.

En este trabajo se utilizó el método de velocidades relativas para la determinación de constante de velocidad de los compuestos de interés atmosférico y de esta manera obtener los tiempos de permanencia de estos compuestos en la atmósfera, que nos indicará su impacto medioambiental.

Algunas de las ventajas por las que se utilizó estas técnicas son las siguientes: no necesitan sistemas de detección muy rápidos; los experimentos se pueden realizar con bajas concentraciones de los reactivos; la determinación de la constante de velocidad no se ve afectada por la reacción de los radicales con otras especies, pues se monitorea la disminución de concentración del compuesto de interés y del referencia, además las reacciones con las paredes son poco probables porque el material con el que están hechas las cámaras es relativamente inerte (Blanco y Teruel, 2007; Teruel *et al.*, 2009).

3.3 Análisis Cinético. Teoría del Método Relativo

El análisis cinético se realizó mediante el método relativo; este método consiste en la determinación de la constante de velocidad de una especie reactiva (X) con un sustrato (S) en relación con una constante de velocidad conocida de esta misma especie reactiva con otro compuesto de referencia (R) midiendo la disminución de concentraciones de S y R en el tiempo por su reacción con la especie (X).

Algunas de las condiciones que debe poseer el compuesto de referencia son: debe eluir del resto de los compuestos o dicho de otra manera, se debe separar de los demás compuestos, la señal que produce debe ser intensa y reproducible con el sistema de detección utilizado su constante de velocidad debe ser bien conocida, pues de este valor depende el resultado obtenido y el correspondiente error de la constante a determinar.

Además se debe tener en cuenta que la referencia elegida debe tener el mismo orden de magnitud del compuesto en estudio de manera que se cumpla la siguiente relación $0,2 \leq k_s/k_r \leq 5$ y prestando atención de que no aparezcan señales cromatográficas superpuestas de los productos formados en las reacciones del oxidante con el sustrato.

Teniendo en cuenta las condiciones experimentales antes mencionadas, se tienen las siguientes reacciones competitivas:



Teniendo en cuenta las condiciones de pseudo primer orden, en donde, $[S] \ll [X]$ y $[R] \ll [X]$ y los cambios en las concentraciones de la especie S y el compuesto de referencia R durante el experimento se deben a las reacciones directas con la especie reactiva, entonces:

$$d \ln [S]/dt = - k_s [X] \quad (32)$$

$$d \ln [R]/dt = - k_r [X] \quad (33)$$

Integrando estas dos ecuaciones entre $t = 0$ y un tiempo t ,

$$\ln[S]_t = -k_s \int_0^t [X] dt + \ln[S]_0 \quad (34)$$

$$\ln[R]_t = -k_R \int_0^t [X] dt + \ln[R]_0 \quad (35)$$

donde $[S]_0$, $[S]_t$, $[R]_0$ y $[R]_t$ son las concentraciones del sustrato y del compuesto de referencia a tiempo 0 y a tiempo t , respectivamente.

Reordenando,

$$\ln([S]_0/[S]_t) = k_s \int_0^t [X] dt \quad (36)$$

$$\ln([R]_0/[R]_t) = k_R \int_0^t [X] dt \quad (37)$$

Dividiendo miembro a miembro la ecuación (36) entre la ecuación (37) se obtiene:

$$\ln([S]_0/[S]_t) = (k_s/k_R) \ln([R]_0/[R]_t) \quad (38)$$

Representando $\ln([S]_0/[S]_t)$ en función de $\ln([R]_0/[R]_t)$ se obtiene una línea recta cuya pendiente es la relación entre constantes de velocidad k_s/k_R . Como se conoce el valor de k_R , se puede obtener el valor de k_s en términos absolutos.

3.3.1 Análisis del Error

Para el cálculo del error en las determinaciones se utilizó la siguiente ecuación:

$$\Delta k_s = \left(\frac{\Delta \text{pendiente}}{\text{pendiente}} + \frac{\Delta k_{\text{referencia}}}{k_{\text{referencia}}} \right) \times k_s \quad (39)$$

En la cual, Δ pendiente representa al error obtenido a través del ajuste por análisis de mínimos cuadrados en la representación de la ecuación $\ln([S]_0/[S]_t) =$

$(k_s/k_r) \ln([R]_0/[R]_t)$ y $\Delta k_{\text{referencia}}$ corresponde al error en la constante de velocidad del compuesto de referencia. El error final está dado por $\Delta k_{\text{reactante}}$ sumado al error en las constantes de velocidad de los compuestos de referencia. El error total en las determinaciones es del orden de un 20 a 30%.

3.4 Condiciones experimentales en la determinación de productos

3.4.1 Microextracción en Fase Sólida

El estudio de los productos de la reacción del compuesto en estudio con el radical OH fue realizado con técnicas experimentales complementarias como cámaras de simulación en condiciones atmosféricas y microextracción en fase sólida (SPME) acoplada a espectrometría de masas para la identificación de productos de las reacciones.

La SPME está basada en la extracción de los analitos de una matriz de la muestra por medio de una fibra de sílice fundida cubierta de un sorbente generalmente polimérico, seguida de la desorción de los analitos mediante temperatura. La fibra viene incorporada dentro de una jeringa de manera a facilitar su manipulación y protegerla cuando no se utiliza, pues ésta permanece dentro de la aguja de la jeringa. El tipo de fibra a utilizar se escoge de acuerdo a la necesidad, generalmente se usan recubrimientos polares como PA o carboxen (CW) para analitos polares y recubrimientos apolares como PDSM para analitos apolares.

Algunas de las ventajas que posee esta técnica como método de pre concentración son el manejo simple, bajo costo y se pueden utilizar pequeños volúmenes de muestra, incluso trazas.

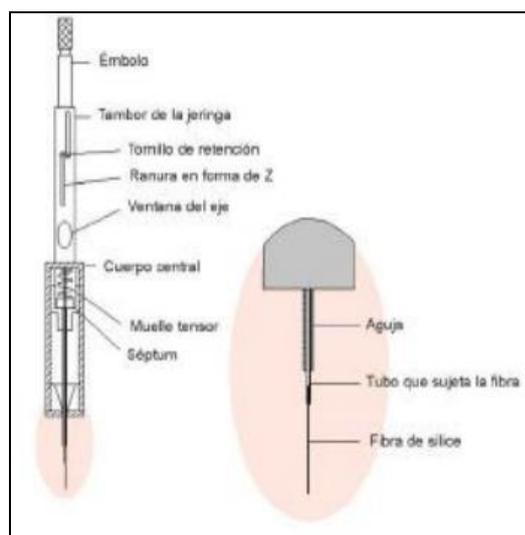


Figura8: Esquema del dispositivo de SPME.

La identificación de los productos se realizó con un cromatógrafo de gases con detección de masas GC-MS Shimadzu (CGMS-QP5050A) con una columna VF-5MS (5% fenil, 95% dimetilpolisiloxano) de 30m-0,25mm.

Las reacciones se realizaron en una cámara de simulación colapsable de teflón de 80 L en donde se introdujo el compuesto en estudio con la ayuda de la línea de vacío, también nitrógeno y aire sintético a presión atmosférica y temperatura ambiente de manera a simular las condiciones en que las mismas ocurren en la baja tropósfera. Se utilizó H₂O₂ (peróxido de hidrógeno) como precursor de radical OH y para los átomos de ClC(O)C(O)Cl (Cloruro de Oxalilo). Para la fotólisis se utilizó lámparas UV, los tiempos de fotólisis para el compuesto clorado fueron de 20 segundos.

Para la toma de muestras se utilizó una jeringa de SPME con un tiempo de exposición a la muestra de 15 minutos; esta técnica posee la ventaja de poderla utilizar de manera sencilla en un solo paso, además de poseer alta eficiencia, ser de bajo costo y con una buena selectividad; se sabe que esta metodología es especialmente utilizada para sistemas atmosféricos (Association of Official Analytical Chemists (AOAC), 1995; Liu, 1999).

La fibra utilizada en este trabajo fue la que combina tres tipos de polímeros: [divinilbenceno/carboxen/polidimetilsiloxano] (DVB/CAR/PDMS) de 530 μm , se utilizó esta fibra porque con ella se obtuvieron los mejores resultados, pues es en general la más sensible a todos los compuestos.

Luego de la fotólisis ocurre la reacción entre el compuesto en estudio y el radical formando los productos, se observa que el área del pico del compuesto de interés disminuye de tamaño, al mismo tiempo se observan nuevos picos que aumentan de tamaño; estos nuevos picos corresponderían a los productos formados de la reacción.

Las condiciones utilizadas en este equipo son las siguientes; la temperatura del inyector fue de 200 °C, con un “split” de 40. Al hablar de Split, nos referimos a que la muestra se hace pasar de la válvula de gases a la cámara caliente donde se evapora, de forma que a través del Split sólo una parte de la muestra evaporada entra a la columna. Con este tipo de inyección se pueden conseguir bandas de espectros más estrechas.

La identificación de las bandas se realiza con la ayuda del software (CLASS 5000), programa instalado en el equipo; este software emplea un método denominado Similary Search para identificar un compuesto desconocido; utiliza la información espectral de la banda para compararla con las bandas en las librerías de software que son las siguientes: NIST107 y NIST21.

Con el índice de similitud se puede conocer la confiabilidad en la identificación del compuesto; este índice es una expresión cuantitativa que mide la diferencia entre el espectro de una sustancia desconocida y el espectro de la sustancia presente en la base de datos. Se realiza un cálculo de las diferencias de intensidades de cada uno de los picos a una relación m/z , entonces el índice de similitud aumenta cuando la diferencia entre los valores disminuye; por ejemplo dos espectros con índice de similitud de igual a 100% son iguales. Un índice de similitud mayor que 90% es considerado aceptable.

3.5 Reactivos Utilizados

A continuación se nombran los reactivos utilizados, su procedencia y su grado de pureza:

- Metacrilato de metilo ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$): Aldrich, 99%.
- Acetato de alilo ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$): Aldrich, 99%
- Propionato de Vinilo ($\text{CH}_2=\text{CHOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$): Aldrich, 98%
- 3-Cloro-2-metil-1-propeno ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$): Merck, 97%
- Nitrógeno (N_2) : AGA, 99.999%
- Aire sintético: AGA, 99.999%
- Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2): Cicarelli, 100 vol.
- Cloruro de oxalilo ($\text{ClC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{Cl}$): Aldrich, 99%
- 2,2,2-Trifluoroetilbutirato ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$): Aldrich, 98%
- Acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$): Aldrich, 99%
- Ciclohexano (C_6H_{12}): Merck, 99%
- Acrilonitrilo ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$): Baker, 99,5%.

3.6 Metodología Computacional

3.6.1 Optimización de la Geometría

Se realizaron cálculos computacionales mecanocúanticos, todos disponibles en el paquete Gaussian 03 (M. J. Frisch *et al.*, 2004), para el cálculo de geometría, energía, frecuencias de las moléculas de interés.

Primeramente se realizó una optimización de geometría para encontrar la estructura más estable que se caracteriza por poseer un mínimo de energía potencial. Para una primera optimización e identificación de la geometría más estable se empleó la teoría del funcional de la densidad (DFT) y un funcional híbrido B3LYP combinado con la base 6-311+G(d,p). Una vez obtenida la geometría más estable se

procedió al cálculo de la energía y la frecuencia al nivel de teoría B3LYP/6-311+G (3df).

3.6.2 Cálculos Termoquímicos

Para el cálculo de las entalpías de formación se utilizó el esquema de reacciones isodésmicas. Todos los cálculos se realizaron con el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df). Para un grupo dado de moléculas son posibles muchas opciones diferentes de reacciones. La entalpía de reacción $\Delta_r H_{298}^\circ$ se calcula sumando a la energía total de cada molécula, la energía del punto cero y la corrección térmica de la energía interna (298 K, 1 atm).

Luego se calcula la entalpía de formación de la molécula de interés, $\Delta_f H^\circ$ empleando para las otras moléculas que forman la reacción, valores experimentales de entalpías de formación bien conocidos. Se han seleccionado las reacciones presentadas a continuación y las siguientes entalpías de formación experimentales estándares presentadas en la Tabla 1 para analizarlas:

Reacciones Isodésmicas Planteadas para los radicales de estudio

✓ $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$

1. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_4$
2. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{Cl} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7\text{Cl} + 2 \text{CH}_4$
3. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7\text{Cl} + 2 \text{CH}_4$

✓ $(\text{OH})(\text{CH}_2)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$

1. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot \rightarrow \cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{OCl} + 2 \text{CH}_4$
2. $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \cdot\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{OCl} + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{Cl} + \cdot\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{OCl} + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH} + \cdot\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{OCl} + \text{H}_2\text{O}$

✓ **CH₂(OH)C(CH₃)(OO•)CH₂Cl**

1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH}) \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)(\text{O}_2\bullet)\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\bullet + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OO}\bullet)\text{CH}_2\text{Cl} + 2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\bullet + \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OO}\bullet)\text{CH}_2\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$

✓ **CH₂(OH)C(CH₃)(O•)CH₂Cl**

1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\bullet + \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH}) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)(\text{O}\bullet)\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\bullet + \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH}) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)(\text{O}\bullet)\text{CH}_2\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\bullet + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)(\text{O}\bullet)\text{CH}_2\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{Cl}$

✓ **C₃H₅OCl**

1. $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5\text{OCl} + \text{C}_2\text{H}_6$
2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{H} + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5\text{OCl} + \text{CH}_4$
3. $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5\text{OCl} + \text{CH}_4$

✓ **(•OO)(CH₂)C(CH₃)(OH)CH₂Cl**

1. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\bullet + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH} \rightarrow \bullet\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\bullet + \text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH} \rightarrow \bullet\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl} + \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
3. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\bullet + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \bullet\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl} + 2\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

✓ **•OCH₂(C)(CH₂)(OH)CH₂Cl**

1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\bullet + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \bullet\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl} + 2\text{CH}_4$
2. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\bullet + \text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH} \rightarrow \bullet\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl} + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\bullet + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH} \rightarrow \bullet\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$

✓ **•C₃H₆OCl**

1. $C_2H_5OH + CH_3Cl + \cdot CH_3CH_2 \rightarrow \cdot C_3H_6OCl + 2CH_4$
2. $CH_3OH + CH_3CH_2Cl + \cdot CH_3CH_2 \rightarrow \cdot C_3H_6OCl + 2CH_4$
3. $C_2H_5OH + CH_3CH_2Cl + \cdot CH_3CH_2 \rightarrow \cdot C_3H_6OCl + C_2H_6 + CH_4$

✓ **•C₃H₆O₃Cl**

1. $H_2O_2 + C_2H_5OH + CH_3CH_2O\cdot + CH_3Cl \rightarrow \cdot C_3H_6O_3Cl + 2CH_4 + H_2O$
2. $H_2O_2 + CH_3OH + CH_3CH_2O\cdot + CH_3CH_2Cl \rightarrow \cdot C_3H_6O_3Cl + 2CH_4 + H_2O$
3. $H_2O_2 + C_2H_5OH + CH_3CH_2O\cdot + CH_3CH_2Cl \rightarrow \cdot C_3H_6O_3Cl + C_2H_6 + CH_4 + H_2O$

✓ **•C₃H₆O₂Cl**

1. $CH_3CH_2O\cdot + C_2H_5OH + CH_3Cl \rightarrow \cdot C_3H_6O_2Cl + 2CH_4$
2. $CH_3CH_2O\cdot + CH_3OH + CH_3CH_2Cl \rightarrow \cdot C_3H_6O_2Cl + 2CH_4$
3. $CH_3CH_2O\cdot + C_2H_5OH + CH_3CH_2Cl \rightarrow \cdot C_3H_6O_2Cl + C_2H_6 + CH_4$

Tabla 1: Entalpías de formación experimentales estándares.

Especie	$\Delta H_{f(298k)}$ kJmol ⁻¹
CH ₃ CH ₂ Cl	-112,1 ± 0,7
CH ₃ Cl	-81,9 ± 0,6
C ₂ H ₆	-83,85 ± 0,29
CH ₄	-74,54 ± 0,06
CH ₂ (OH)CH ₂ (OH)	-392,2 ± 4,0
C ₂ H ₅ OH	-234,8 ± 0,5
H ₂ O	-241,82 ± 0,04
H ₂ O ₂	-135,9 ± 0,2
CH ₃ CH ₂ O•	-13,6 ± 0,4
CH ₃ CH ₂ •	120,9 ± 1,7

Las entalpías experimentales para el cálculo de las reacciones isodésmicas fueron obtenidas en las tablas de la Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, 2011. Para el caso del 3-cloro-2-metil-1-propeno se calcularon las entalpías de formación de todas las moléculas y radicales propuestos en el mecanismo de reacción del mismo con el radical OH, utilizando el nivel de

teoría descrito más arriba. Este método resulta muy útil para el estudio de especies de las que no se disponen datos experimentales o los mismos posean resultados dudosos.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizó el estudio cinético de reacción del 3-Cloro-2-metil-1-propeno y del 2,2,2-Trifluoroetilbutirato con radicales OH y átomos de Cl de la siguiente manera:

Se utilizaron Cámaras de simulación atmosféricas colapsables de 80 L con la técnica de cromatografía gaseosa con detección FID, los experimentos se llevaron a cabo en el INFIQC, Dpto. de Fisicoquímica, Facultad de Cs. Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba.

La técnica descrita anteriormente se utilizó para las siguientes reacciones a 298 K y presión atmosférica.

- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ (3-Cloro-2-metil-1-propeno) + OH \rightarrow Productos
- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ (3-Cloro-2-metil-1-propeno) + Cl \rightarrow Productos
- $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2,2,2-Trifluoroetilbutirato) + OH \rightarrow Productos
- $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2,2,2-Trifluoroetilbutirato) + Cl \rightarrow Productos

4.1 Condiciones Experimentales

El método utilizado para los experimentos cinéticos fue el relativo con cámaras de simulación para determinar las constantes de velocidad de las reacciones del 3-cloro-2-metil-1-propeno y 2,2,2-Trifluoroetilbutirato con radicales OH y átomos de

Cl. Primeramente se utilizó una línea de vacío para introducir los gases en estudio a la cámara de simulación, el cual utiliza un manómetro de capacitancia electrónico tipo MKS (0-1000) Torr. Para la generación de radicales OH y átomos de Cl se utilizaron lámparas germicidas con longitud una onda específica de 254 nm; con peróxido de hidrógeno como precursor de radicales OH y cloruro de oxalilo como precursor de átomos de Cl. El seguimiento de la cinética de las reacciones se realizó con un cromatógrafo gaseoso con detección por ionización de llama (FID).

Los compuestos utilizados como referencia para determinar la constante de velocidad del 3-cloro-2-metil-1-propeno con el OH fueron el metacrilato de metilo y el acetato de alilo con constantes de velocidad de $(4,15 \pm 0,32) \times 10^{-11}$ ($\text{cm}^3 \text{moleculas}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Blanco *et al.*, 2006) y $(2,46 \pm 0,02) \times 10^{-11}$ ($\text{cm}^3 \text{moleculas}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Ferrari *et al.*, 1996) respectivamente. Por otro lado las referencias usadas para las mediciones con Cl fueron metacrilato de metilo y propionato de vinilo con constantes de velocidad de $(2,82 \pm 0,93) \times 10^{-10}$ ($\text{cm}^3 \text{moleculas}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Blanco *et al.*, 2009) y $(2,06 \pm 0,36) \times 10^{-10}$ ($\text{cm}^3 \text{moleculas}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Teruel *et al.*, 2009) respectivamente. Las reacciones de los compuestos de referencia con los radicales OH y átomos de Cl son las siguientes:

- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ (Metacrilato de metilo) + OH \rightarrow Productos
- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ (Acetato de alilo) + OH \rightarrow Productos
- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ (Metacrilato de metilo) + Cl \rightarrow Productos
- $\text{CH}_2=\text{CHOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ (Propionato de vinilo) + Cl \rightarrow Productos

Para el compuesto fluorado se utilizaron las siguientes referencias, acetato de etilo con una constante de velocidad de con radicales OH con acetato de etilo con una constante de velocidad de $(1,79 \pm 0,16) \times 10^{-12}$ $\text{cm}^3 \text{moleculas}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Picquet *et al.*, 1998) y ciclohexano $(6,71 \pm 0,86) \times 10^{-12}$ $\text{cm}^3 \text{moleculas}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Saunders *et al.*, 1994),

mientras que con átomos de Cl las referencias utilizadas fueron acetato de etilo con una constante de velocidad de $(1,98 \pm 0,25) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Notario *et al.*, 1998) y acrilonitrilo con una constante de velocidad de $(1,1 \pm 0,2) \times 10^{-10}$ (Teruel *et al.*, 2007). Las reacciones de los compuestos de referencia con los radicales OH y átomos de Cl son las siguientes:

- $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (Acetato de Etilo) + OH \rightarrow Productos
- C_6H_{12} (Ciclohexano) + OH \rightarrow Productos
- $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (Acetato de Etilo) + Cl \rightarrow Productos
- $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (Acrilonitrilo) + Cl \rightarrow Productos

El análisis cinético de los datos experimentales obtenidos se realizó teniendo en cuenta la ecuación: $\ln([S]_0/[S]_t) = (k_s/k_r) \ln([R]_0/[R]_t)$.

Haciendo una grafica de representacion de $\ln([S]_0/[S]_t)$ vs $\ln([R]_0/[R]_t)$; se tiene una linea recta, en donde la pendiente obtenida representa la relación de constantes de velocidad k_s/k_r . Como se conoce el valor de la constante de velocidad de la referencia, se puede obtener la constante de velocidad del compuesto en estudio. Los valores obtenidos son un promedio de cuatro experimentos para cada reacción en estudio. Si bien las rectas deberían pasar por el origen, los pequeños valores de las ordenadas en el origen estarían representando el error experimental. En todos los casos se observa una buena correlación y reproductibilidad en los resultados obtenidos con distintas referencias; las rectas obtenidas poseen una buena linealidad.

4.2 Resultados cinéticos obtenidos

4.2.1 Alqueno Clorado

A continuación se presentan los gráficos correspondientes a la reacción del 3-Cloro-2-metil-1-propeno con radicales OH y átomos de Cl.

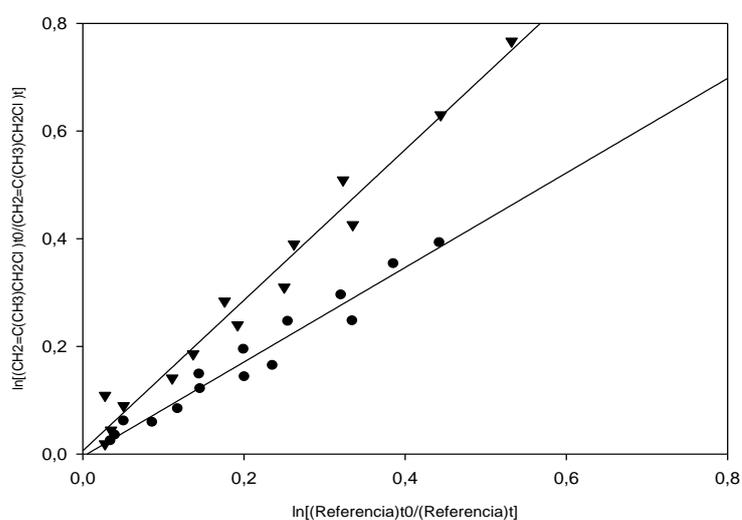


Figura 9: Cinética de la reacción de radicales OH y 3-Cloro-2-metil-1-propeno usando Metil Metacrilato (●) y Acetato de alilo (▼) como compuestos de referencia en condiciones atmosféricas.

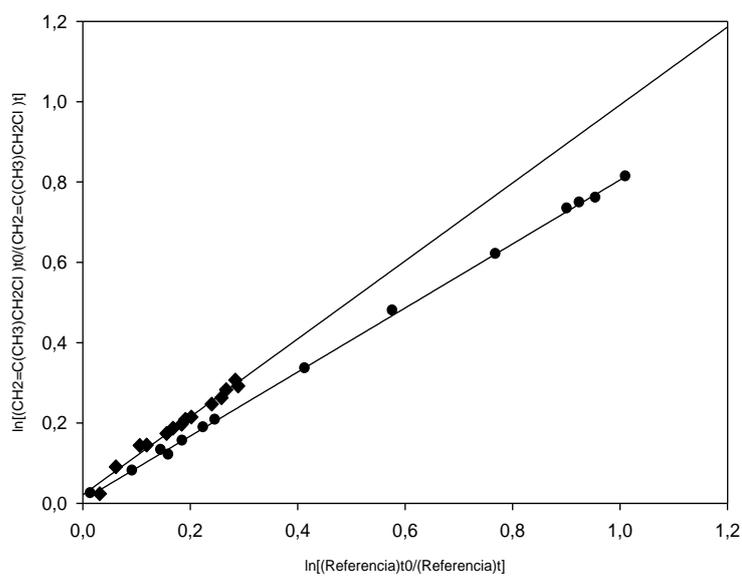


Figura 10: Cinética de reacción del 3-Cloro-2-metil-1-propeno y átomos de Cloro con Metil Metacrilato (●) y Propionato de Vinilo (◆) como compuestos de referencia en condiciones atmosféricas.

Tabla 2: Constantes de velocidad del 3-cloro-2-metilpropeno y $k_{\text{reactante}}/k_{\text{referencia}}$ obtenidas con distintas referencias para las reacciones con radicales OH y átomos de Cl.

Reacción	Referencia	$k_{3\text{-CIMP}}/k_{\text{referencia}}$	$k_{3\text{-CIMP}}$ $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}$	Metacrilato de Metilo	$0,72 \pm 0,03$	$(3,0 \pm 0,4) \times 10^{-11}$
	Metacrilato de Metilo	$0,85 \pm 0,02$	$(3,5 \pm 0,4) \times 10^{-11}$
	Acetato de Alilo	$0,80 \pm 0,05$	$(3,1 \pm 0,1) \times 10^{-11}$
	Acetato de Alilo	$0,74 \pm 0,06$	$(3,3 \pm 0,2) \times 10^{-11}$
	Promedio		$(3,2 \pm 0,4) \times 10^{-11}$
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Cl}$	Metacrilato de Metilo	$0,81 \pm 0,01$	$(2,3 \pm 0,8) \times 10^{-10}$
	Metacrilato de Metilo	$0,79 \pm 0,02$	$(2,2 \pm 0,8) \times 10^{-10}$
	Propionato de vinilo	$1,01 \pm 0,08$	$(2,1 \pm 0,5) \times 10^{-10}$
	Propionato de vinilo	$0,91 \pm 0,02$	$(1,9 \pm 0,4) \times 10^{-10}$
	Promedio		$(2,1 \pm 0,8) \times 10^{-10}$

Los valores informados en la Tabla 2 son un promedio de 4 experimentos realizados para cada reacción en estudio. En todos los casos se observa muy buena relación y reproducibilidad en los resultados obtenidos utilizando diferentes compuestos de referencia, con radicales OH y átomos de Cl.

4.2.2 Fluoroéster

A continuación se presentan los gráficos correspondientes a la reacción del 2,2,2-Trifluoroetilbutirato con radicales OH y átomos de Cl.

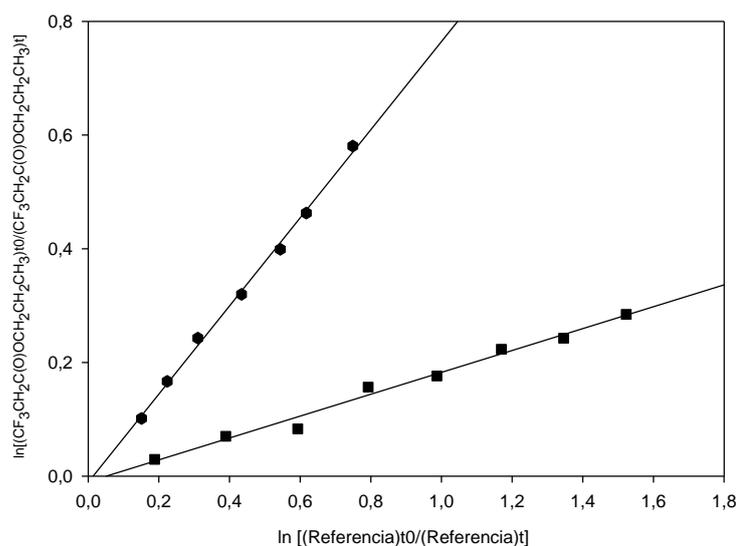


Figura 11: Cinética de la reacción de radicales OH y 2,2,2-Trifluoroetilbutirato usando Acetato de Etilo (●) y Ciclohexano (■) como compuestos de referencia en condiciones atmosféricas.

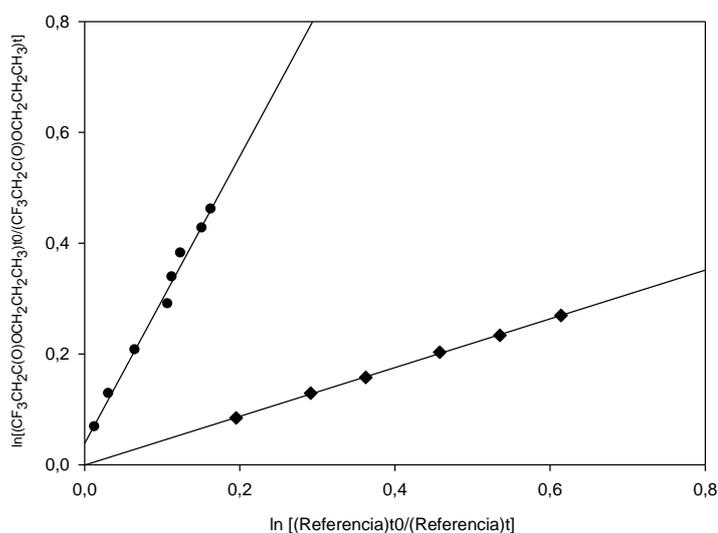


Figura 12: Cinética de la reacción de radicales Cl y 2,2,2-Trifluoroetilbutirato usando Acetato de Etilo (●) y Acrilonitrilo (◆) como compuestos de referencia en condiciones atmosféricas.

Tabla 3: Constantes de velocidad del 2,2,2-Trifluoroetilbutirato y $k_{\text{reactante}}/k_{\text{referencia}}$ obtenidas con distintas referencias para las reacciones con radicales OH y átomos de Cl.

Reacción	Referencia	$k_{\text{TFEB}}/k_{\text{referencia}}$	k_{TFEB} $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3+\text{OH}$	Acetato de Etilo	$0,78 \pm 0,02$	$(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-12}$
	Acetato de Etilo	$0,78 \pm 0,05$	$(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-12}$
	Ciclohexano	$0,21 \pm 0,02$	$(1,4 \pm 0,3) \times 10^{-12}$
	Ciclohexano	$0,19 \pm 0,01$	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^{-12}$
	Promedio		$(1,3 \pm 0,3) \times 10^{-12}$
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3+\text{Cl}$	Acetato de Etilo	$2,58 \pm 0,10$	$(5,1 \pm 0,9) \times 10^{-11}$
	Acetato de Etilo	$2,73 \pm 0,16$	$(5,4 \pm 1,0) \times 10^{-11}$
	Acilonitrilo	$0,45 \pm 0,01$	$(4,9 \pm 1,1) \times 10^{-11}$
	Acilonitrilo	$0,42 \pm 0,01$	$(4,7 \pm 1,1) \times 10^{-11}$
	Promedio		$(4,7 \pm 1,1) \times 10^{-11}$

También en estos experimentos los valores informados en la Tabla 3 son un promedio de 4 experimentos realizados para cada reacción en estudio. Además en todos los casos se observa también muy buena relación y reproducibilidad en los resultados obtenidos utilizando diferentes compuestos de referencia, con radicales OH y átomos de Cl.

4.3 Determinación de los Productos de la reacción del 3-Cloro-2metil-1-propeno con radicales OH y 2,2,2-Trifluoroetilbutirato con átomos de Cl

El estudio de los productos de la reacción de ambos compuestos en estudio fue realizado con técnicas experimentales complementarias como cámaras de simulación en condiciones atmosféricas y microextracción en fase sólida (SPME) acoplada a espectrometría de masas para la identificación de productos de las reacciones.

A continuación se describirán los resultados obtenidos de las siguientes reacciones:

- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ (3-Cloro-2-metil-1-propeno) + $\text{OH} \rightarrow$ Productos
- $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2,2,2-Trifluoroetilbutirato) + $\text{Cl} \rightarrow$ Productos



Figura 13: Fibra de (DVB/CAR/PDMS).

4.3.1 Producto Identificado del 3-Cloro-2-metilpropeno

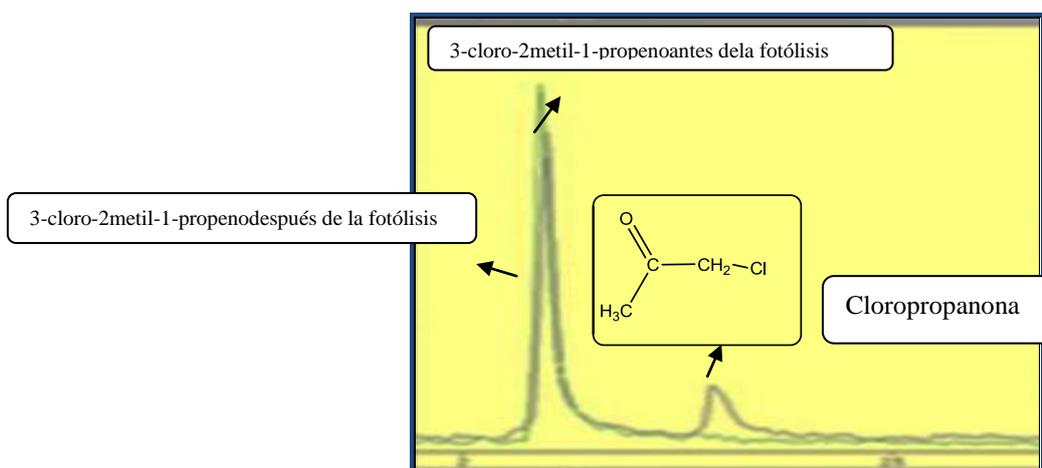


Figura 14: En el cromatograma se observa 3-cloro-2metil-1-propenoantes de la reacción con OH en verde y luego de la reacción con OH a un tiempo t de fotólisis en azul; identificándose cloropropanona como único producto de reacción.

4.4 Resultados Computacionales Obtenidos

4.4.1 Optimización de la Geometría del 3-Cloro-2-metil propeno

A continuación se presentan los datos estructurales de la molécula del 3-Cloro-2-metil-1-propeno calculado con métodos mecánico cuánticos. No se impusieron restricciones para obtener las estructuras optimizadas.

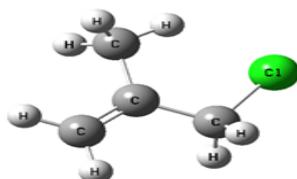


Figura 15: Estructura del 3-Cloro-2-metil-1-propeno.

Se optimizó la geometría de la molécula empleando la teoría del funcional de la densidad con los funcionales: B3LYP, B3PW91 y BH&HLYP con diferentes bases, además del método Ab initio MP2-FC con los que se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 4: Parámetros estructurales del 3-cloro-2-metil-1-propeno empleando diferentes combinaciones de funcionales y bases comparados con los resultados experimentales de (Schei ,1983).

Método Base	Experimental	B3LYP 6-311G(d,p)	B3LYP 6-311+G(d,p)	B3PW91 6-311G(d,p)	B3PW91 6-311G+(d,p)	BH&HLYP 6-311G(d,p)	MP2-FC 6-311G(d,p)
Longitud de Enlace (Å)							
r (C = C)	1,340	1,334	1,335	1,333	1,334	1,323	1,342
r (C – CH ₂ Cl)	1,492	1,498	1,499	1,496	1,496	1,493	1,499
r (C – Cl)	1,791	1,841	1,839	1,820	1,8189	1,814	1,797
Desviación Media		0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,002
Ángulo de Enlace (°)							
< (C=C –CH ₂ Cl)	121,5°	119,798°	119,81°	119,75°	119,75°	119,87°	120,03°
< (C – C –Cl)	112,8°	112,22°	112,18°	112,24°	112,19°	112,15°	111,46°
Desviación Media	0,60	0,50	0,60	0,55	0,50	0,50	0,60
Momento Dipolar		2,2548	2,1312	2,1650	2,0513	2,2322	1,9541
Energía (Hartree)		-616,8946	-616,8969	-616,7772	-616,7797	-616,7685	-615,7985

4.4.2 Reacciones Isodésmicas

A continuación se presentan en la Tabla 5 los resultados de las entalpías de formación calculadas a partir de las reacciones isodésmicas propuestas, estas especies estudiadas están presentes en el mecanismo de reacción propuesto de la reacción del 3-Cloro-2-metil-1-propeno con radicales OH:

Tabla 5: En la siguiente tabla se observa las Entalpías de reacciones isodésmicas de formación de las especies estudiadas.

Especie	ΔH_{f298k} (kcal mol ⁻¹)	ΔH_{f298k} (kcal mol ⁻¹)
H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ Cl	-6,9	-8,3
	-10,9	-7,4
	-8,5	-7,2
(OH)(CH ₂) •C(CH ₃)CH ₂ Cl	-7,2	-25,6
	-12,2	-25,9
	-9,4	-24,8
CH ₂ (OH)C(CH ₃)(OO•)CH ₂ Cl	-7,9	-24,6
	-37,9	-53,5
	-29,2	-54,4
CH ₂ (OH)C(CH ₃)(O•)CH ₂ Cl	-34,5	-55,1
	-95,1	-136,1
	-91,1	-137,0
C ₃ H ₅ OCl	-81,8	-137,3
	-3,5	-54,6
	-7,5	-53,6
(•OO)(CH ₂)C(CH ₃)(OH)CH ₂ Cl	0,1	-53,8
	-33,8	-54,3
	-37,8	-53,3
•OCH ₂ (C)(CH ₂)(OH)CH ₂ Cl	-28,8	-53,9
	-5,8	-56,3
	-14,8	-55,6
•C ₃ H ₆ OCl	-10,8	-56,7
	-21,1	-90,0
	-22,0	-90,1
•C ₃ H ₆ O ₃ Cl	-17,0	-91,0
	-38,9	-56,8
	-39,9	-56,9
•C ₃ H ₆ O ₂ Cl	-34,9	-57,8
	-15,2	-58,5
	-16,1	-58,6
•CH ₂ (CH ₃)C(OH)CH ₂ Cl	-11,2	-59,5
	-12,6	-26,4
	-16,6	-25,4
	-15,1	-25,2

Se obtuvieron los siguientes valores de entalpías de formación de las especies a 298 k de temperatura, se informa el promedio de 3 reacciones propuestas con su respectiva desviación:

Tabla 6: Promedio de los valores de entalpías de formación de las especies a 298 K de temperatura.

Especie	ΔH_r (298k) kcal mol ⁻¹	ΔH_f (298k) Kcal mol ⁻¹
H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ Cl	-8,8	-7,7 ± 1,0
(OH)(CH ₂) •C(CH ₃)CH ₂ Cl	-9,2	-25,3 ± 1,0
CH ₂ (OH)C(CH ₃)(OO•)CH ₂ Cl	-33,8	- 54,3 ± 1,0
CH ₂ (OH)C(CH ₃)(O•)CH ₂ Cl	-89,3	-136,8 ± 1,0
C ₃ H ₅ OCl	-3,5	- 54,1 ± 1,0
(•OO)(CH ₂)C(CH ₃)(OH)CH ₂ Cl	-33,5	-53,9 ± 1,0
•OCH ₂ (C)(CH ₂)(OH)CH ₂ Cl	-10,5	-56,3 ± 1,0
•C ₃ H ₆ OCl	-20,0	-90,4 ± 1,0
•C ₃ H ₆ O ₃ Cl	-37,9	-57,2 ± 1,0
•C ₃ H ₆ O ₂ Cl	-14,2	-58,9 ± 1,0
•CH ₂ (CH ₃) C (OH) CH ₂ Cl	-14,7	-25, 6 ± 1,0

Teniendo en cuenta los mecanismos de reacción propuestos para el 3-Cloro-2-metil-1-propeno con OH se realizaron diagramas de cambios de entalpía durante la reacción:

Canal 1 Formación de un radical terciario

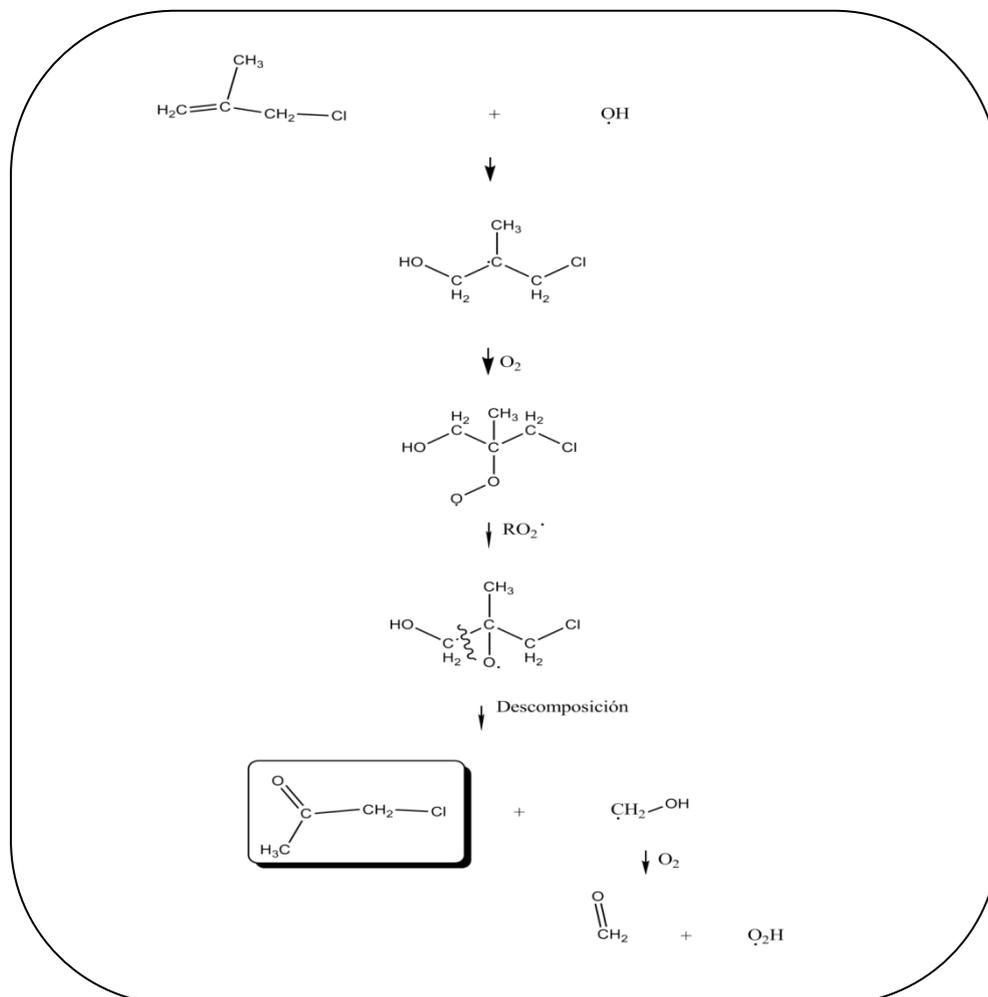


Figura 16: Mecanismo propuesto para la reacción de 3-Cloro-2-metil-propeno con radicales OH en ausencia de NOx (Canal 1).

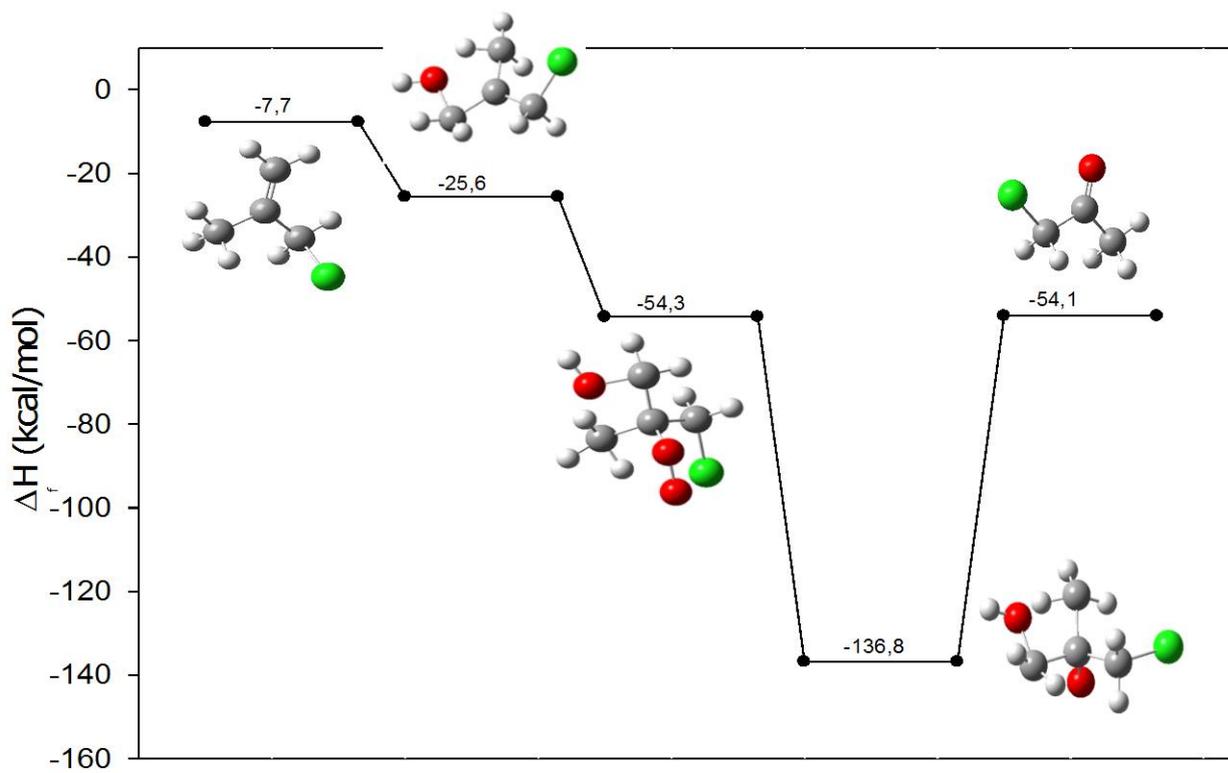


Figura 17: Entalpías de formación de reactivo, producto e intermediarios del mecanismo de reacción correspondiente al canal 1 de la reacción de 3-Cloro-2-metil-1-propeno con OH, calculado al nivel de teoría B3LYP/6-311(3df).

Canal 2: Formación de un radical primario

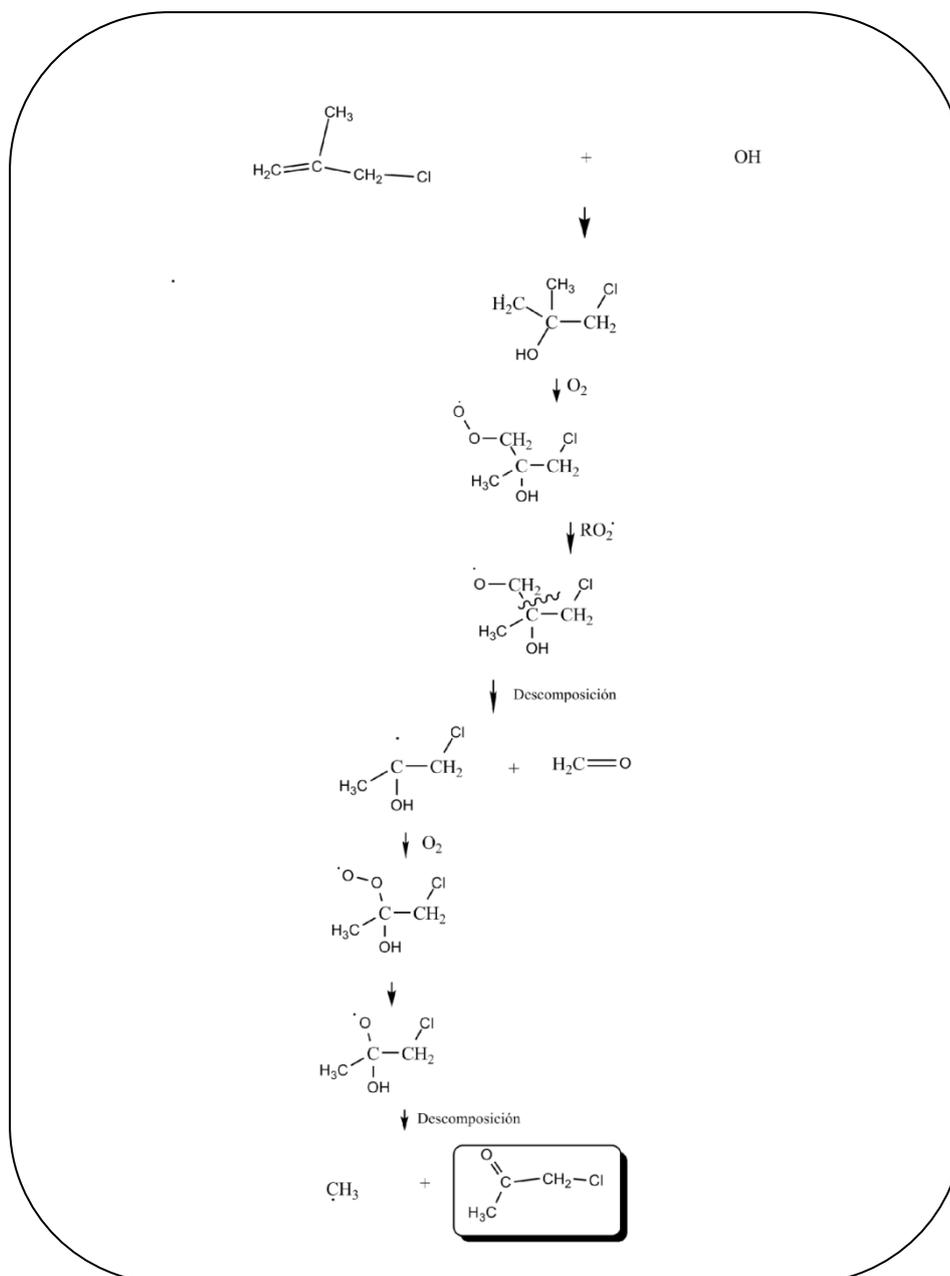


Figura 18: Mecanismo propuesto para la degradación de 3-cloro-2metil-1- propeno con radicales OH en ausencia de NO_x (Canal 2).

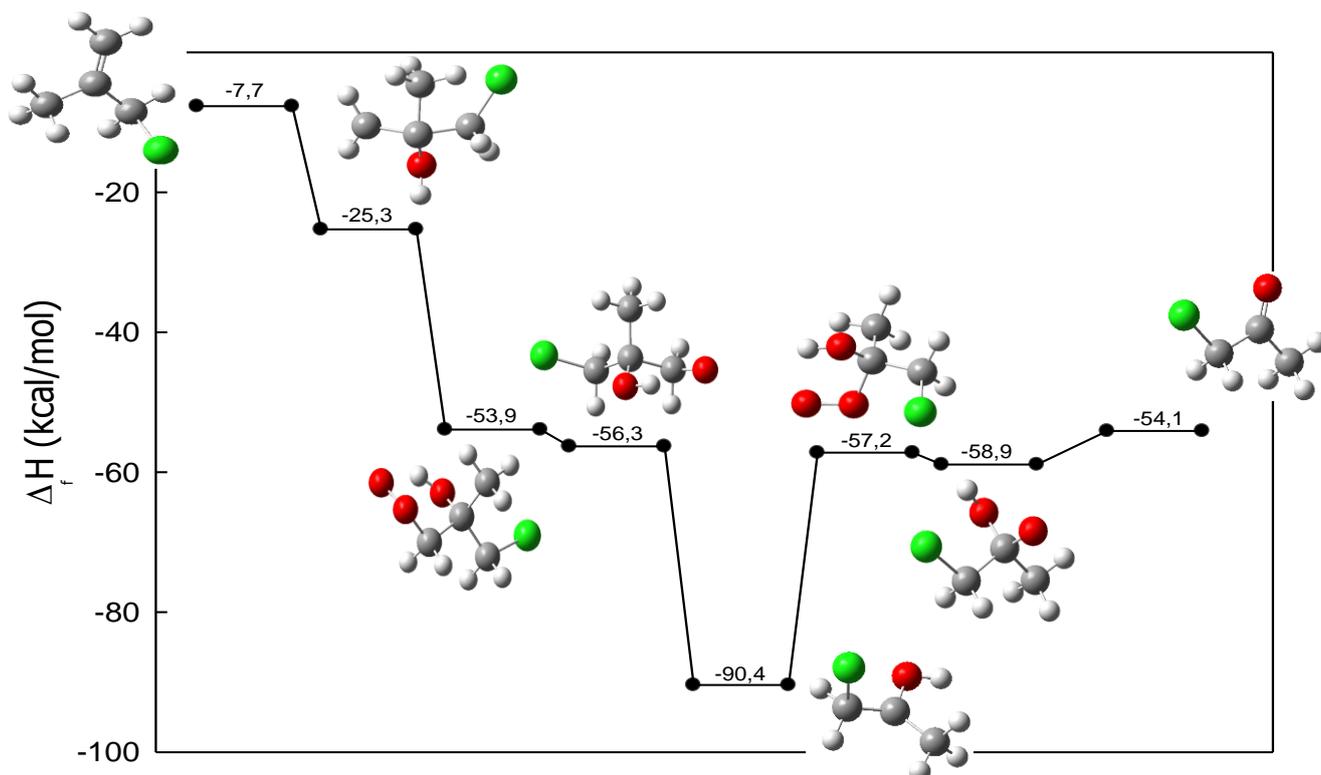


Figura 19: Entalpías de formación de reactivo, producto e intermediarios del mecanismo de reacción correspondiente al canal 2 de la reacción de 3-Cloro-2-metil-1-propeno con OH, calculado al nivel de teoría B3LYP/6-311(3df).

4.5 Comparación con datos de la literatura

En relación al 3-CIMP (3-Cloro-2-metil-1-propeno) no se registran en la literatura otras mediciones cinéticas realizadas con radicales OH y átomos de Cl, en cambio sí se disponen de datos cinéticos del mencionado compuesto con radicales NO_3 y moléculas de O_3 . Por tanto los presentes resultados de esta tesis son los primeros valores de constantes de velocidad de las reacciones con radicales OH y átomos de Cl con 3-CIMP. En cuanto al TFEB (2,2,2-Trifluoroetilbutirato) no se disponen de mediciones previas de la constante de velocidad con radicales OH y átomos de Cl, según nuestro conocimiento. El presente estudio representa las primeras medidas de la constante de velocidad con radicales OH y átomos de Cl, por lo tanto, no se pudo realizar una comparación directa de las constantes de velocidad de estas reacciones con la literatura existente.

4.6 Cálculos SAR (Relación Estructura Reactividad)

Resulta interesante además poder comparar los valores determinados experimentalmente con aquellos estimados a través de cálculos de estructura – reactividad (SAR) (Kwok *et al.*, 1995). Estos métodos han sido empleados en la fisicoquímica orgánica para dilucidar mecanismos de reacción o estimar la reactividad de un compuesto mediante sus propiedades fisicoquímicas conocidas.

El coeficiente de velocidad de la reacción de OH con el 3-CIMP también fue estimado utilizando el programa US EPA AOPWIN (Manion *et al.*, 2008) que está basado en las relaciones estructura reactividad (SAR) por sus siglas en inglés, método descrito en Kwok y Atkinson (1995). De esta manera se obtuvo un coeficiente de velocidad estimado para la reacción de 3-CIMP con OH de $3,955 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en muy buen acuerdo con el valor determinado experimentalmente en este trabajo $(3,2 \pm 0,4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

El coeficiente de velocidad de la reacción de OH con el TFEB fue además estimado utilizando el programa US EPA AOPWIN que está basado en las relaciones estructura reactividad (SAR) por sus siglas en inglés, método descrito en Kwok y Atkinson (1995). El coeficiente de velocidad estimado de la reacción de TFEB con radicales OH de $1,778 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ presenta un buen acuerdo, dentro del límite de error informado, con el valor experimental determinado en este trabajo $(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

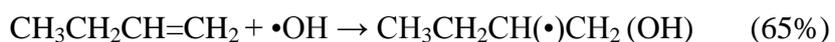
4.7 Tendencias de Reactividad. Relación Reactividad –Estructura

Por otro lado es interesante relacionar la estructura del COV con la reactividad hacia el oxidante (OH o Cl). Numerosos trabajos correlacionan de manera cualitativa y cuantitativa la constante de velocidad de una reacción con la estructura del COV y sus sustituyentes (tipo, número y ubicación en la molécula) (Kwok, *et al.*, 1995). Es decir sustituyentes donores o aceptores de densidad electrónica (si consideramos a la zona de ataque como un centro nucleofílico) con la facilidad de abstraer átomos de H

por parte de los radicales OH y Cl o para adicionarse a los dobles enlaces en COVs insaturados.

4.7.1 Alquenos halogenados- Cloroalqueno

En el análisis estructural del alqueno clorado, podemos decir que los enlaces σ son más fuertes que los enlaces π por lo que se requiere más fuerza para romperlos entonces, la vía principal de reacción la constituye la adición electrofílica de radical OH al doble enlace, de esta forma se pierde el enlace π y se forma un nuevo enlace σ . Este ataque electrofílico puede realizarse en cualquiera de los dos carbonos que forman el doble enlace, en general, la reacción ocurre de manera que el electrófilo se adiciona mayoritariamente al extremo menos sustituido del doble enlace para así generar el radical más estable. Por ejemplo en la reacción del 1-buteno que reacciona con radicales OH para dar los distintos radicales con los siguientes rendimientos (Figueruelo y Dávila, 2004):



En la Tabla 7 se observan las constantes de velocidad de radicales OH y átomos de Cl con una serie de alquenos halogenados en comparación con los datos cinéticos obtenidos en este trabajo con el 3-CIMP:

Tabla 7 : Se observan la constante de velocidad del compuesto de interés

Compuesto	$k_{\text{OH}} (\text{cm}^3 \text{moléculas}^{-1} \text{s}^{-1})$	$k_{\text{Cl}} (\text{cm}^3 \text{moléculas}^{-1} \text{s}^{-1})$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	$8,52 \times 10^{-11\text{a}}$	$2,64 \times 10^{-10\text{b}}$
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$	$3,2 \times 10^{-11\text{c}}$	$2,1 \times 10^{-10\text{c}}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	$1,69 \times 10^{-11\text{d}}$	$2,49 \times 10^{-10\text{e}}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	$1,66 \times 10^{-11\text{f}}$	$1,23 \times 10^{-10\text{g}}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{F}$	$1,64 \times 10^{-11\text{f}}$	$4,92 \times 10^{-11\text{g}}$

^a Atkinson *et al.*, 1989

^b Ezell *et al.*, 2002

^c Este trabajo

^d Tuazon, *et al.*, 1990

^e Grosjean, y Williams, 1992

^fAlbaladejo(a), J. *et al.*, 2003

^gAlbaladejo(b), J. *et al.*, 2003

En cuanto a la presencia de distintos sustituyentes de los átomos de H de la olefina, se observa que con la adición del sustituyente -CH₃ al doble enlace en la cadena carbonada, aumenta la reactividad en relación al radical OH debido al efecto inductivo donador de electrones tal que: $k_{\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2}$ ($3,01 \times 10^{-11}$ Atkinson *et al.*, 1989) $> k_{\text{CH}_2=\text{CH}_2}$ ($8,52 \times 10^{-12}$ Atkinson y Arey, 2003) en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$. Esto puede explicarse debido a que la energía requerida para remover un electrón π es más baja en los alquenos que tienen sustituidos un hidrógeno por un grupo alquilo, mientras que la densidad del electrón del doble enlace se incrementa, lo que produce un aumento en las velocidades de reacción.

Por otro lado, se observa que la presencia átomos de halógeno presentes como sustituyentes de H en la cadena carbonada disminuye la constante de velocidad de reacción por su efecto inductivo atractor de electrones (efecto inductivo negativo tomador de electrones).

El efecto de los sustituyentes en el caso de las reacciones de Cl con olefinas no es tan marcado como para las reacciones de OH debido a que son reacciones menos selectivas y están en el límite de la teoría de las colisiones simple.

4.7.1 Tendencias de Reactividad y efectos de sutituyentes del Fluoroéster

Es interesante comparar las constantes de velocidad del compuesto fluorado estudiado con diferentes fluoroésteres (FES) para evaluar el efecto de los sustituyentes en el FES sobre la reactividad frente a diferentes oxidantes troposféricos.

El efecto inductivo de los grupos fluorados se observa si se compara el coeficiente de velocidad del OH con el TFEB con el coeficiente de velocidad del OH con el éster totalmente hidrogenado ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$), donde $k_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3} = 4,37 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Ferrari *et al.*, 1996) $> k_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3} = 1,3 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ (este trabajo).

La misma tendencia es observada para otros ésteres, en donde un aumento en la sustitución de átomos de H por átomos de F en ésteres supera el efecto de activación de la función éster en las reacciones con el radical OH conducen a la reducción de las constantes de velocidad de modo que: $k_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3}$ ($3,5 \times 10^{-13}$ (El Boudali *et al.*, 1996)) $> k_{\text{CF}_2\text{HCOOCH}_3}$ ($1,5 \times 10^{-13}$ (Blanco y Teruel, 2007)) $> k_{\text{CF}_3\text{COOCH}_3}$ ($5,0 \times 10^{-14}$ (Blanco y Teruel, 2007)) y $k_{\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3}$ ($2,6 \times 10^{-13}$ (Blanco y Teruel, 2007)) $> k_{\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_3}$ ($1,1 \times 10^{-13}$ (Blanco y Teruel, 2007)) en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$.

En trabajos anteriores del grupo de investigación ((Blanco y Teruel, 2007- Blanco *et al.*, 2008) se compararon coeficientes de velocidad para las reacciones de los radicales OH y átomos de Cl con una familia de ésteres fluorados. En la Tabla 8 se muestra las constantes de velocidad de estas reacciones en comparación con los resultados cinéticos obtenidos para el TFEB en este trabajo.

Tabla 8: Comparación de los valores de la constante de velocidad de la reacción de radicales OH y átomos de Cl con una familia de fluoroésteres a 298K.

Fluoroésteres	k_{OH} ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$k_{\text{Cl}} \times 10^{10}$ ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)
$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$	$4.97 \times 10^{-14\text{a}}$	$9.00 \times 10^{-14\text{c}}$
$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$2.64 \times 10^{-13\text{a}}$	$1.79 \times 10^{-12\text{c}}$
$\text{CF}_2\text{HC}(\text{O})\text{OCH}_3$	$1.48 \times 10^{-13\text{a}}$	$2.03 \times 10^{-13\text{c}}$
$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$	$1.05 \times 10^{-13\text{a}}$	$1.18 \times 10^{-15\text{c}}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_3$	$1.40 \times 10^{-12\text{b}}$	$5.00 \times 10^{-11\text{b}}$

^aBlanco y Teruel, 2007.

^b Este trabajo.

^cBlanco *et al.*, 2008.

En la Tabla 8 se observa que la constante de velocidad del OH con TFEB, es al menos un orden de magnitud mayor que las constantes de velocidad para otros fluoroésteres.

Blanco et al., 2007 han descrito que en general, el enlace éster, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, activa los enlaces vecinos de C-H, ya que las velocidades de reacción para los ésteres son mayores que para los halocarbonos correspondientes.

Si bien, las reacciones de los radicales OH con alcanos y ésteres se producen a través de una vía similar a la abstracción de H (Kambanis *et al.*, 1998), se ha sugerido que las reacciones de OH con ésteres también implican complejos con átomos de H enlazados (Smith y Ravishankara, 2002) en lugar de una vía de abstracción directa de un átomo de H.

Por lo tanto, el efecto inductivo de desactivación del grupo carbonilo en los ésteres es compensada por el efecto estabilizador del enlace de hidrógeno.

En contraste dicha estabilización del estado de transición del enlace de hidrógeno no debería ser posible en la reacción del TFEB con los radicales OH debido a la presencia de un grupo $-\text{CH}_2-$ entre el átomo de H del ataque por el radical OH y el átomo de O del grupo carbonilo, si la abstracción de H se produce en la posición 5 ($-\text{CH}_2-$) como se explicó anteriormente. En este caso la reactividad de los grupos $-\text{C}(\text{O})\text{OR}$ en el éster debe ser inferior a la reactividad del correspondiente alquilo (R) en el grupo alcano.

Desafortunadamente no existen datos cinéticos experimentales para compararlos con el TFEB, además la constante de velocidad de reacción del OH con el alcano análogo (1-Trifluoropentano $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$) no está disponible. Sin embargo, utilizando el método SAR descrito por Kwok y Atkinson (Kwok y Atkinson, 1995) para la reacción del 1-Trifluoropentano con OH, el valor estimado de k es $2,81 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, que es 1,6 veces más rápido que la constante de velocidad del OH + TFEB estimado por el método SAR ($1,778 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

La constante de velocidad de la reacción de átomos de Cl con TFEB determinada en este trabajo $(4.7 \pm 1.1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ es mayor que las constantes de velocidad obtenidas en el grupo de investigación en trabajos anteriores para las reacciones de Cl con fluoroésteres similares (Ver Tabla 8). Se puede explicar esta diferencia suponiendo que la principal abstracción de H estará en la posición 5 (-CH₂-) que se ve favorecida por los sustituyentes donadores de electrones, tales como grupos alquilo -CH₃ y -CH₂- que no se observan en los fluoroésteres de la Tabla 8.

No se cuentan con datos cinéticos para la reacción correspondiente al fluoroalcano (1-Trifluoropentano) con átomos de Cl, pero se espera que la constante de velocidad del haloalcano sea mayor que la constante de velocidad del TFEB con átomos de Cl, puesto que la estabilización del estado de transición mediante enlace de hidrógeno no es posible en esta reacción.

4.8 Relaciones de Energía Libre (kOH vs kCl)

Diversos autores proponen correlaciones entre constantes de velocidad de un dado compuesto con diferentes especies oxidantes (Atkinson, 1997) para series homólogas de COVs cuando dichas reacciones transcurren con el mismo mecanismo.

El radical OH posee carácter electrofílico al igual que el átomo de Cl, por lo tanto es de esperar que exista un grado de correlación entre las constantes de velocidad de las relaciones de COVs halogenados con radicales OH y átomos de Cl.

De ésta manera las constantes del tipo obtenidas en este trabajo y las constantes de velocidad obtenidas para la reacción con los fluoroésteres con OH y Cl escritas en la Tabla 8 se incorporaron a la relación de correlación entre la constante de velocidad de reacción del OH al reaccionar con un compuesto orgánico volátil insaturado (COV) y la constante de velocidad medida para los átomos de Cl al reaccionar con los mismos compuestos orgánicos volátiles (COV) insaturados obtenidos previamente (Blanco y Teruel, 2007).

Ésta correlación obtenida para un número de diferentes compuestos (cloroalcanos, fluoroalcanos, clorofluoroalcanos, éteres fluorados, cloroéteres, clorofluoroéteres y clorofluoroésteres) se presenta en la Figura 20 del ajuste con mínimos cuadrados de la recta se obtuvo la siguiente ecuación:

$$\log k_{\text{OH}} = 0.485 \log k_{\text{Cl}} - 7.00 \quad (40)$$

A esta sección se ha agregado los valores experimentales de k_{OH} vs k_{Cl} para las reacciones de OH y Cl con una serie de fluoroésteres estudiados anteriormente (Blanco y Teruel 2007-Blanco *et al.*, 2008) listados en Tabla 8 y los coeficientes del tipo obtenido en este trabajo para la reacción del TFEB con OH y Cl, obteniéndose así una nueva relación que se representa en la Figura 20:

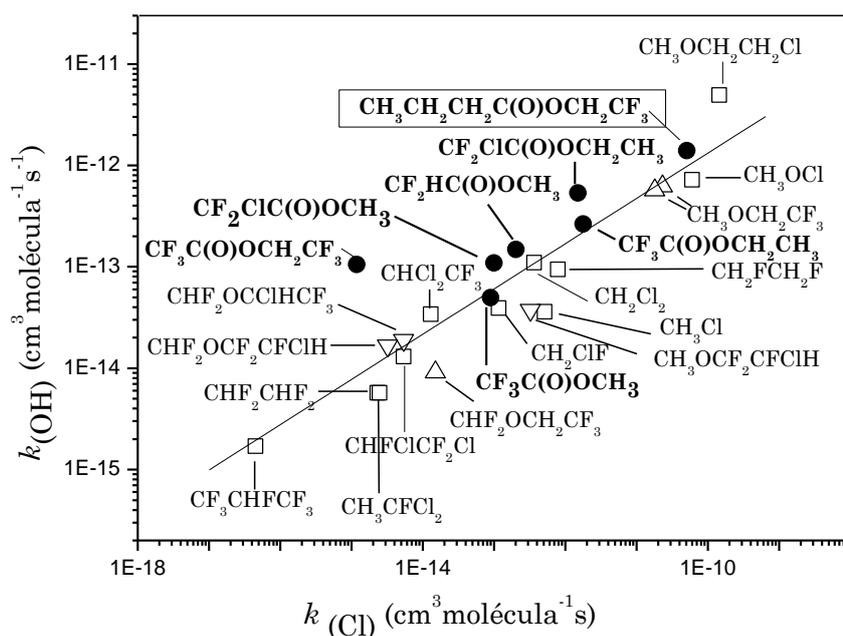


Figura 20: Relación de $\log k_{\text{OH}}$ vs. $\log k_{\text{Cl}}$ (○) cloroalcanos, fluoroalcanos y clorofluoroalcanos, (Δ) fluoroéteres, (□) cloroéteres, (▽) clorofluoroéteres y (●) clorofluoroésteres, fluoroésteres y TFEB.

Utilizando un arreglo de mínimos cuadrados en los datos de la Figura 20 se obtiene en este trabajo la siguiente expresión:

$$\log k_{\text{OH}} = 0.447 \log k_{\text{Cl}} - 7.41 \quad (41)$$

con las constantes de velocidad en unidades de $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$. La buena correlación entre las constantes de velocidad de reacción de los radicales OH y átomos de Cl es tal que se podría estimar la constante de velocidad para reacciones de distintos fluoroésteres con radicales OH o Cl que aún no han sido determinadas experimentalmente.

4.9 Mecanismos Propuestos para los Compuestos de Interés

4.9.1 Alquenos Clorado

A través de los resultados obtenidos con la identificación a través del CG-Masas se propuso el siguiente mecanismo de degradación por radicales OH en ausencia de NOx.

Mecanismo de reacción Propuesto para el 3-Cloro-2-metil-1-propeno

Para la reacción de adición del radical OH al doble enlace existen dos canales alternativos que se describen a continuación:

Canal 1: Formación de un radical terciario

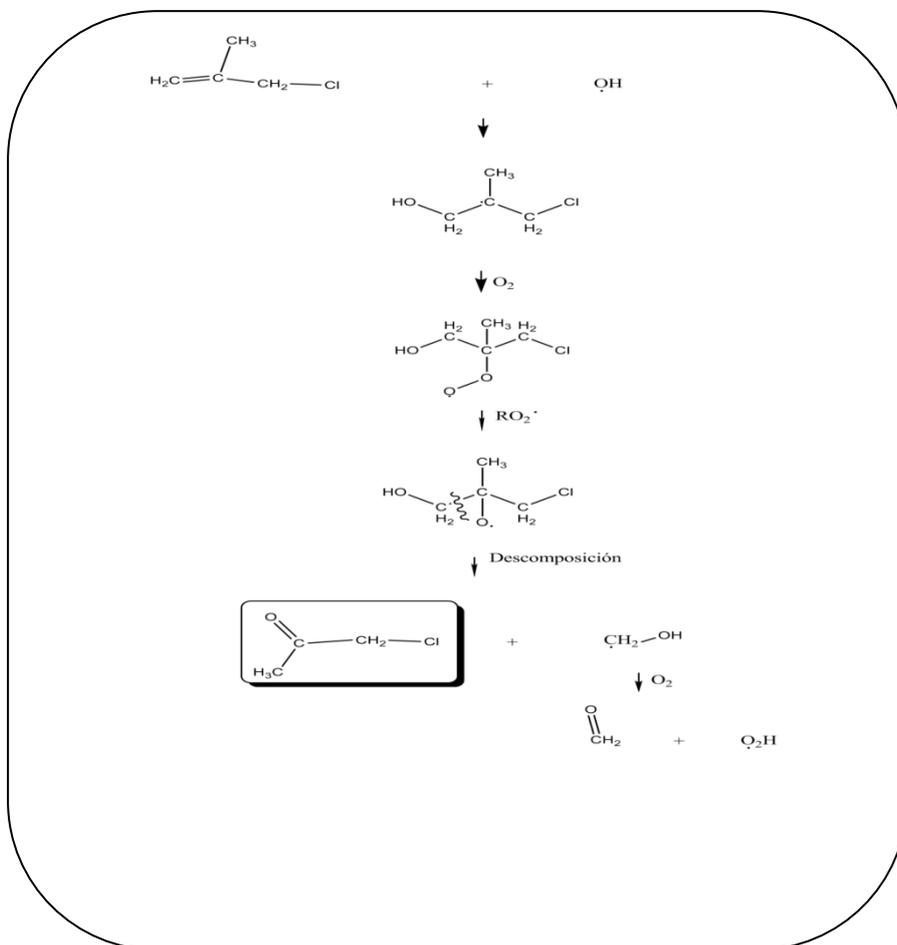


Figura 16: Mecanismo de reacción del 3-Cloro-2-metil-1-propeno con radicales OH Canal 1.

Canal 2 : Formación de un radical primario

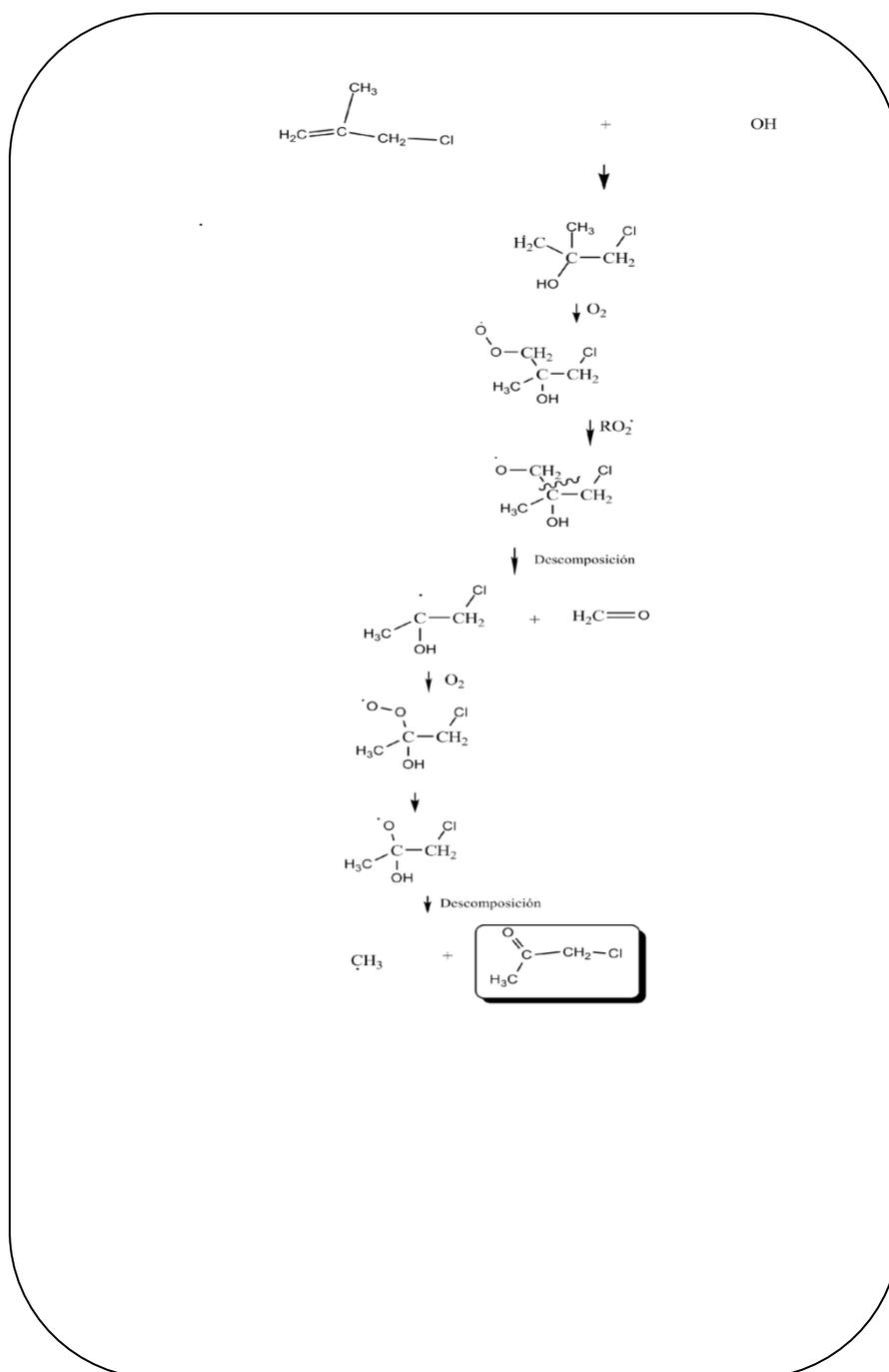


Figura 18: Mecanismo propuesto para la degradación de 3-cloro-2metil-1-propeno con radicales OH en ausencia de NO_x.

4.9.2 Fluoroéster

Mecanismo de reacción Propuesto para el 2,2,2-Trifluoroetil butirato

A continuación se plantea los mecanismos de reacción del 2,2,2-Trifluoroetil butirato con átomos de Cl en sus distintas vías de reacción:

Canal 1

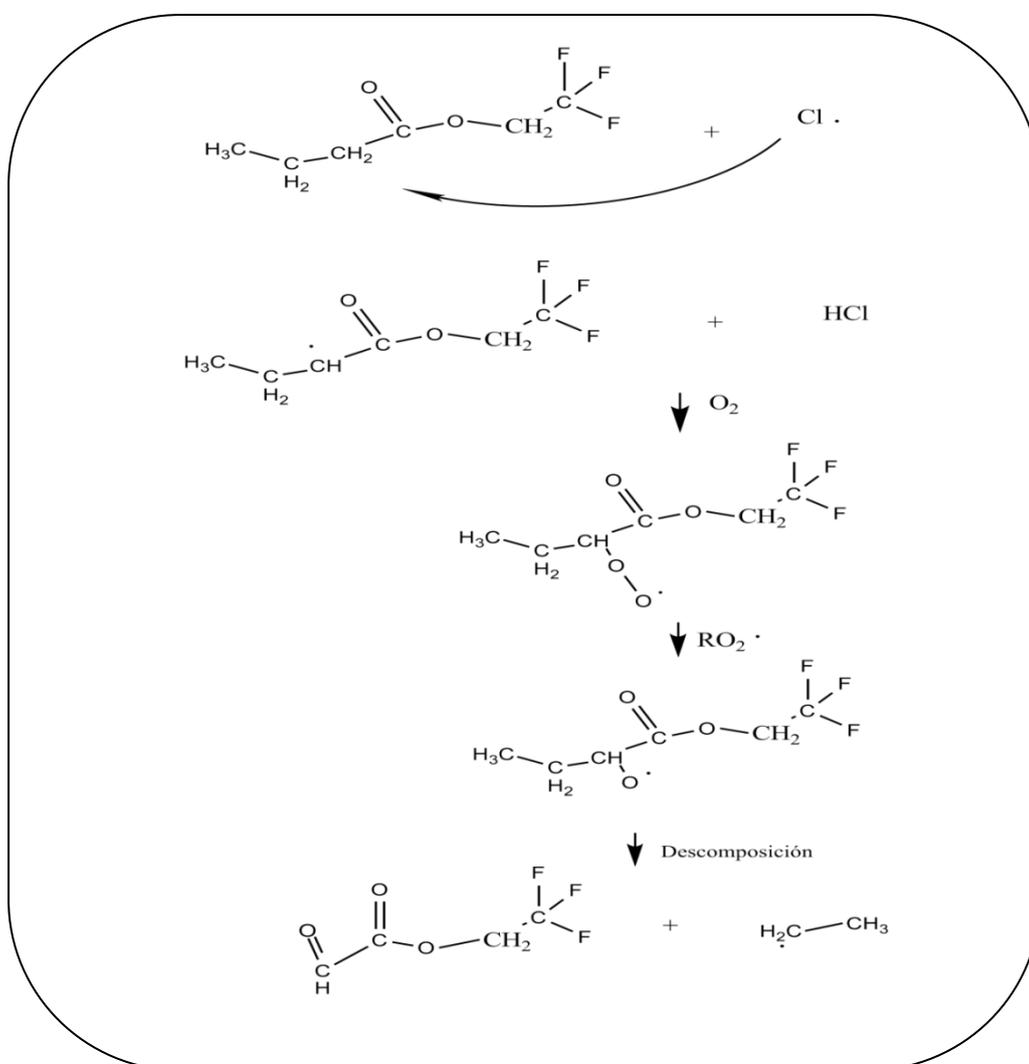


Figura 20: Mecanismo de degradación propuesto para el 2,2,2-Trifluoroetilbutirato con átomos de Cl Canal 1.

Canal 2

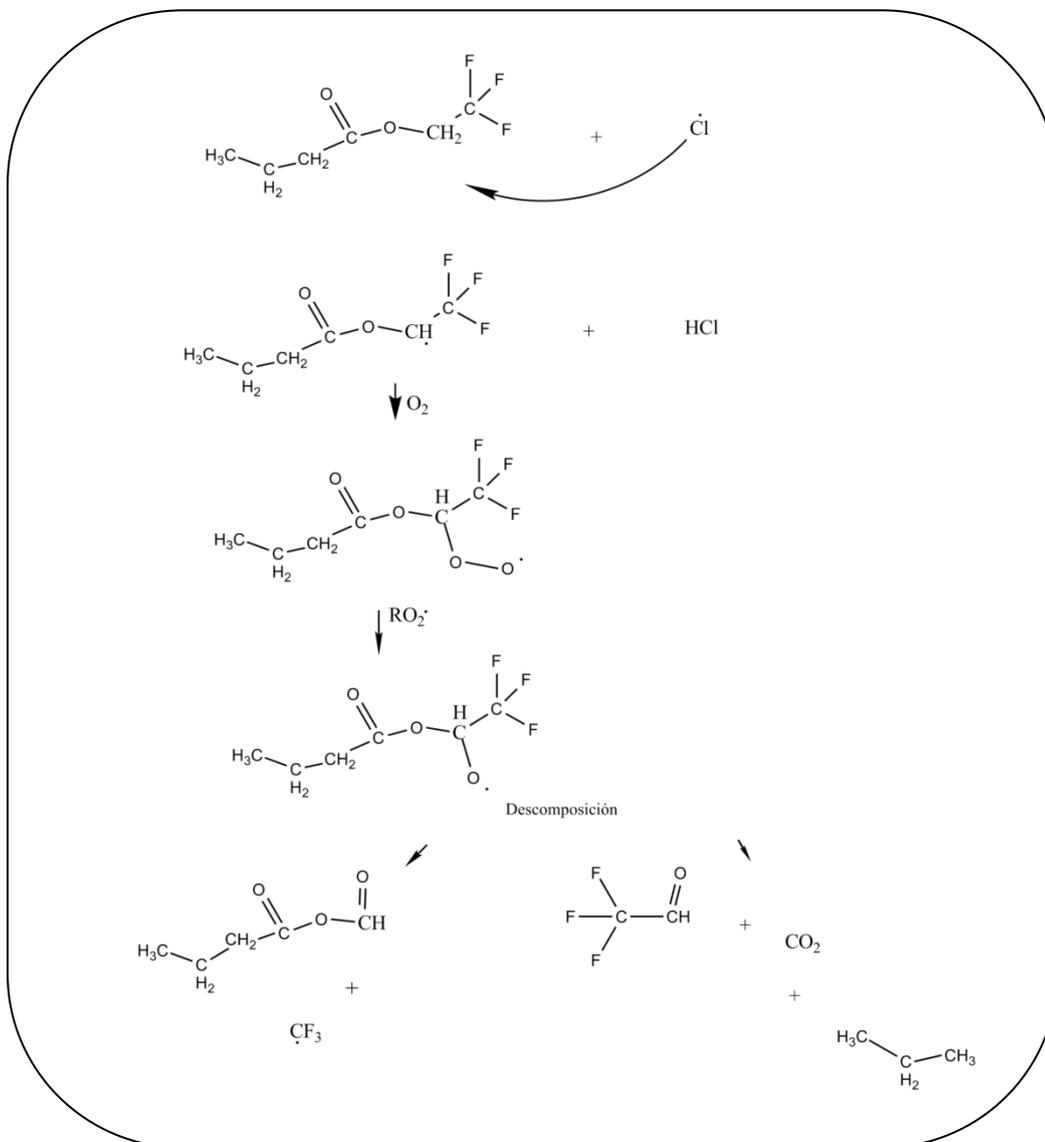


Figura 21: Mecanismo de degradación propuesto para el 2,2,2-Trifluoroetilbutirato con átomos de Cl Canal 2.

Canal 3

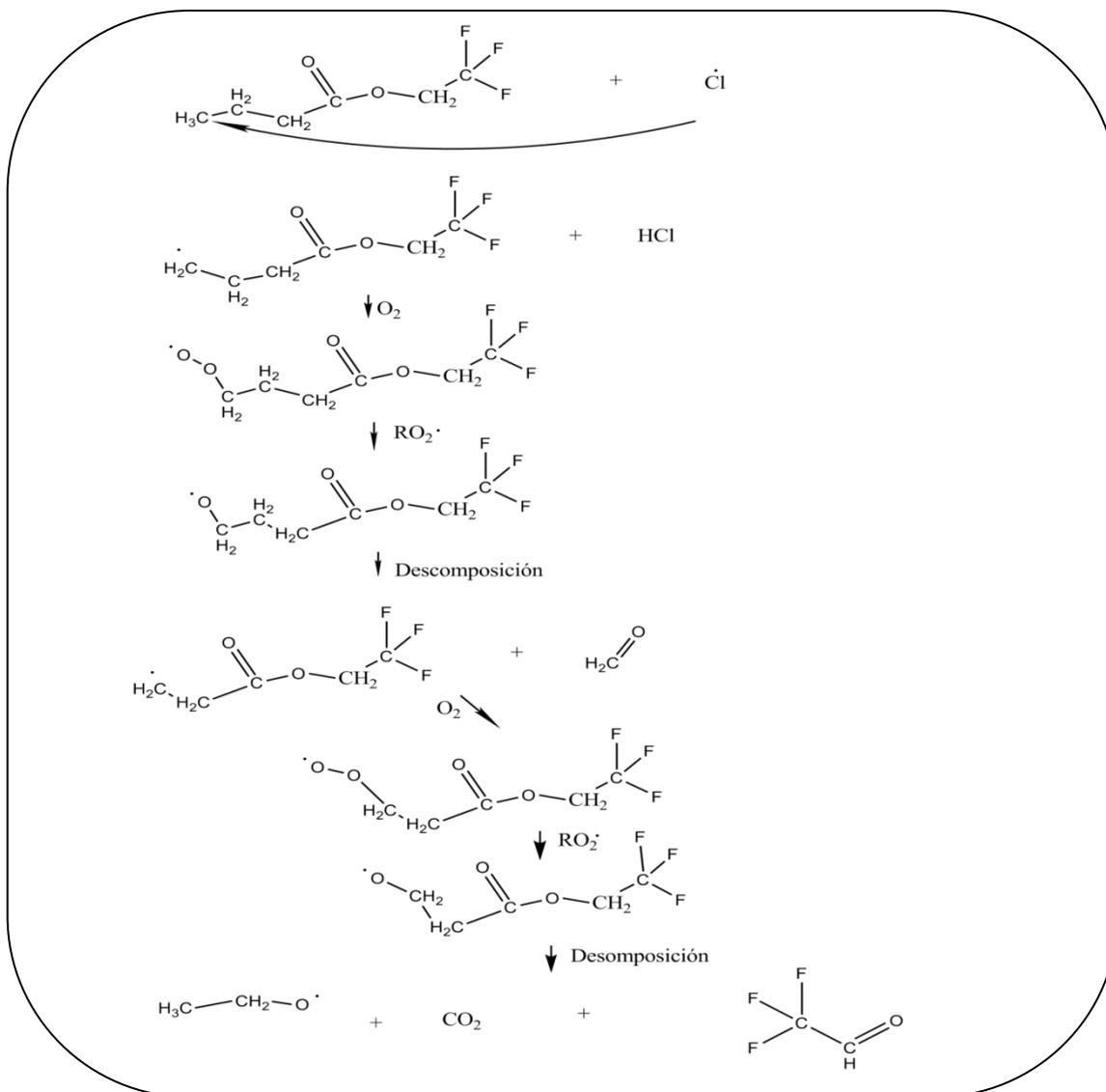


Figura 22: Mecanismo de degradación propuesto para el 2,2-Trifluoroetilbutirato con átomos de Cl (Canal 3).

Canal 4

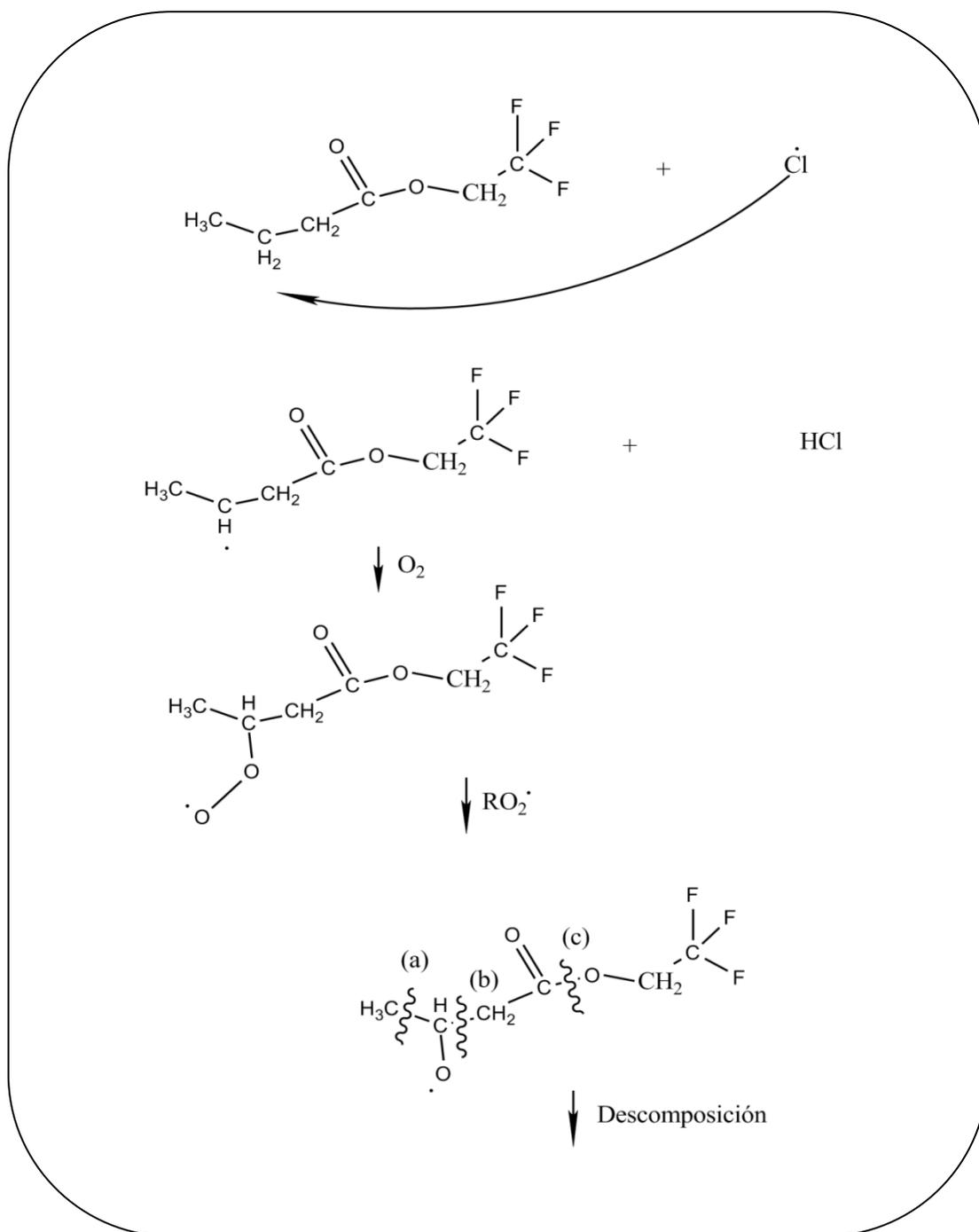


Figura 23: Mecanismo de degradación propuesto para el 2,2,2-Trifluoroetilbutirato con átomos de Cl Canal 4.

Canal 4

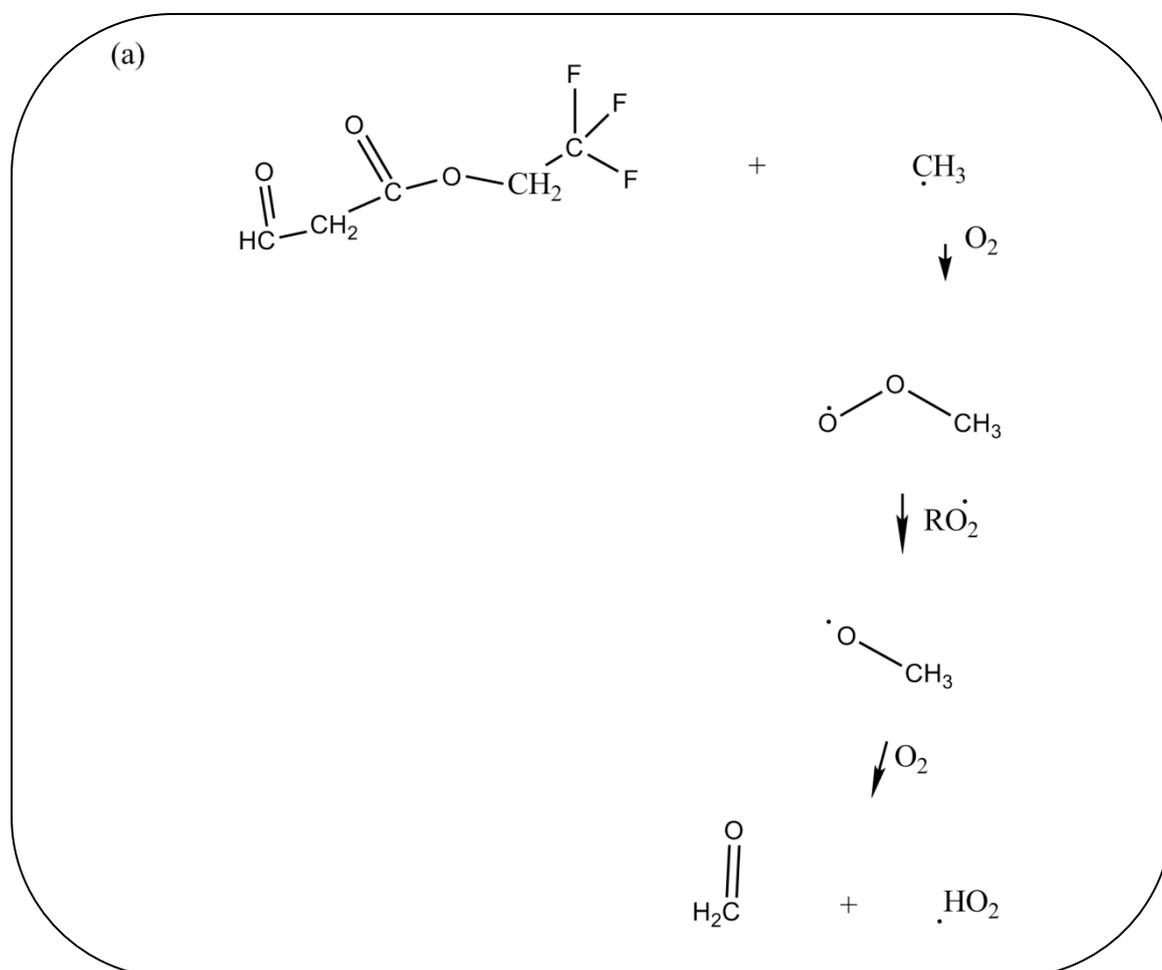


Figura 24: Mecanismo de degradación propuesto para el 2, 2,2-Trifluoroetilbutirato con átomos de Cl Canal 4(a).

Canal 4

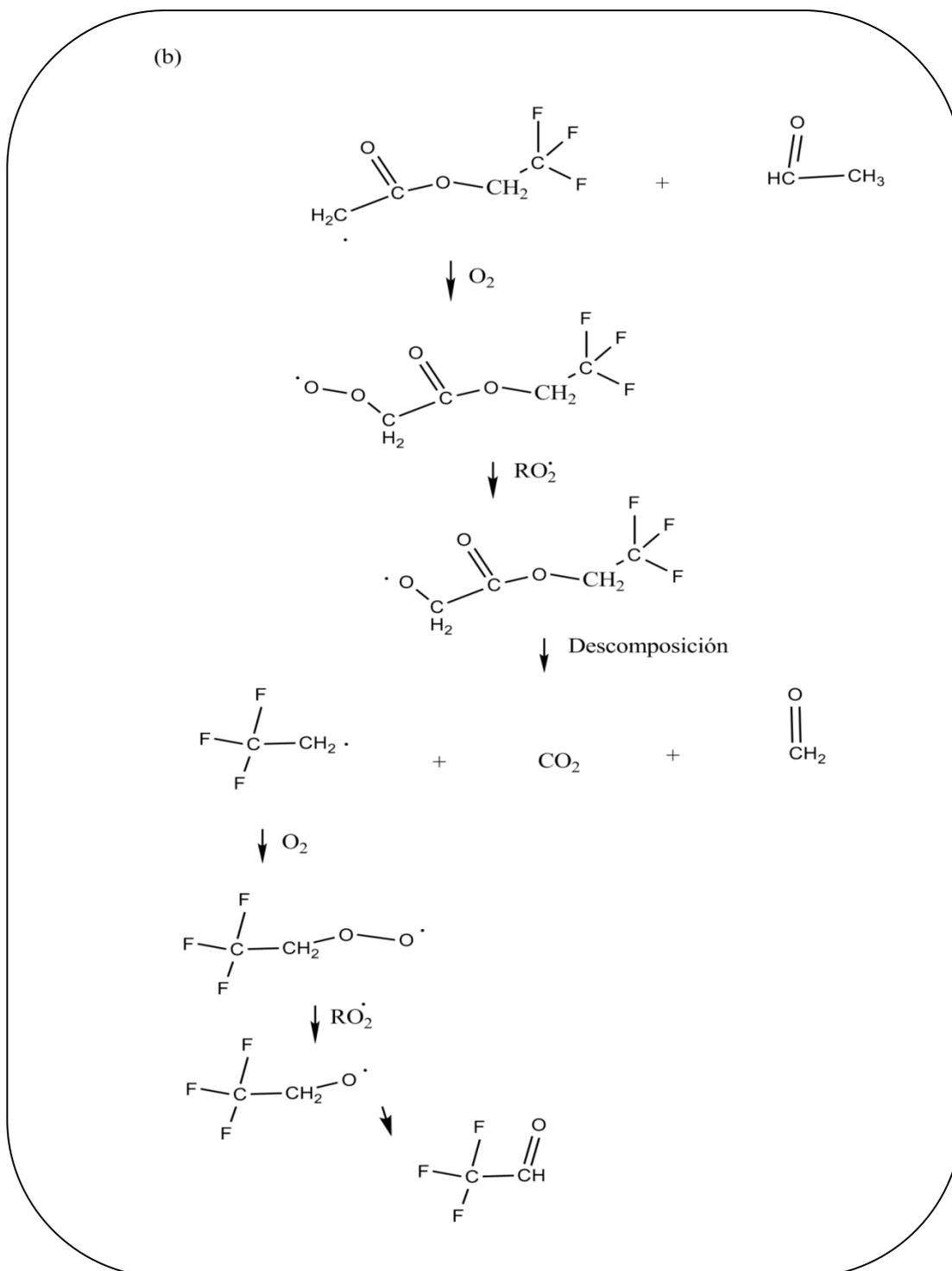


Figura 25: Mecanismo de degradación propuesto para el 2,2,2-Trifluoroetilbutirato con átomos de Cl Canal 4(b).

Canal 4

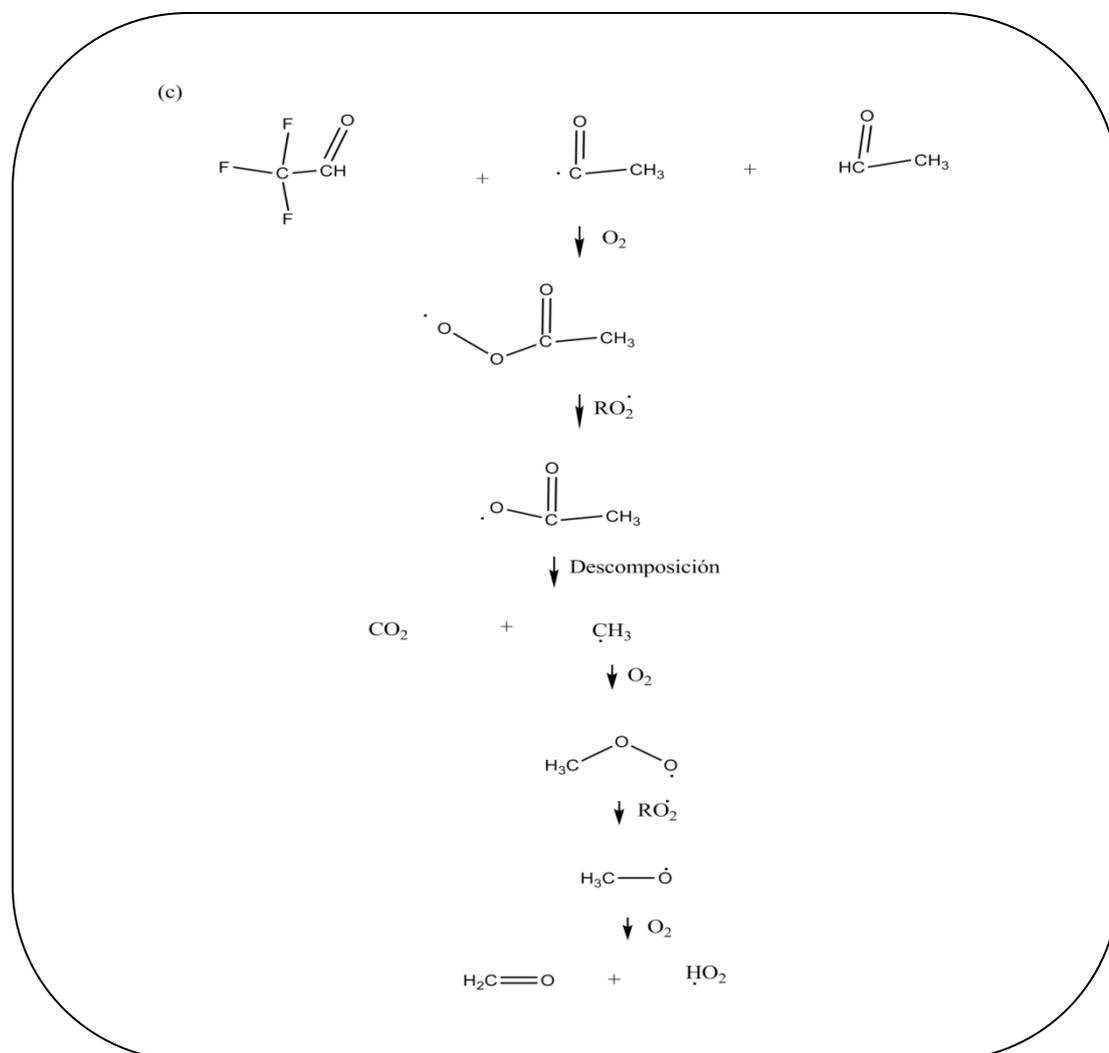


Figura 26: Mecanismo de degradación propuesto para el 2,2,2-Trifluoroetilbutirato con átomos de Cl Canal 4(c).

De acuerdo a las predicciones hechas a través del programa US EPA AOPWIN (Kwok y Atkinson, 1995) basado en las relaciones estructura reactividad (SAR) se propone el Canal 4 como vía más favorable de reacción debido a la presencia de grupos alquilo como $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$ donadores de densidad electrónica.

4.9.2.1 Mecanismos de reacción de TFEB + OH- Cálculos SARs

Se realizaron estudios de los productos experimentalmente utilizando un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de Masas, pero no se pudieron observar los productos formados en la reacción del TFEB con radicales OH, esto puede deberse a que los productos esperados no se observan con las condiciones de la técnica analítica utilizada o a que las condiciones experimentales no fueron las adecuadas.

Sin embargo se realizaron cálculos SAR para postular el probable mecanismo de estas reacciones descriptas más abajo.

Se estimaron las contribuciones de todas las reacciones posibles de abstracción de H de los enlaces C-H del radical OH con el TFEB en las posiciones 2 (C(O)OCH₂-), 4 (-CH₂-C(O)O), 5 (-CH₂-) y 6 (CH₃-) (en cm³ molécula⁻¹ s⁻¹) con el programa US EPA AOPWIN (Kwok y Atkinson 1995) obteniendo valores de 0,106 × 10⁻¹², 0,356 × 10⁻¹², 1,149 × 10⁻¹² y 0,167 × 10⁻¹², respectivamente. Los coeficientes de velocidad para la abstracción de H de los siguientes grupos: (-C(O)OCH₂-), (-CH₂-C(O)O-), (-CH₂-) y (CH₃-) dependen de la identidad del sustituyente unido a ese grupo. Estas constantes de velocidad estimadas sugieren lo que también intuitivamente se podría esperar, la abstracción de H sería del (65% aproximadamente) en la posición 5 (-CH₂-), debido a los grupos sustituyentes alquilo -CH₃ y -CH₂- donadores de electrones. La menor abstracción de H (alrededor del 6%) sería en la posición 2 (-C(O)O-CH₂-CF₃), esto refleja que aumenta el efecto inductivo negativo (tomador de electrones) principalmente del grupo -CF₃ que fortalece el enlace C-H.

4.10 Química Computacional

4.10.1 Parámetros Estructurales

La molécula del 3-Cloro-2-metil-1-propeno presenta dos isómeros estructurales, 87% del isómero gauche y 13% del isómero Syn, los valores obtenidos

mediante los cálculos computacionales se compararon con los obtenidos experimentalmente (Schei, 1983) con los que se tuvo buen acuerdo, no se encontraron otros estudios teóricos de ésta molécula.

4.10.2 Optimización de la Geometría

De los resultados obtenidos, se observó que la molécula más estable, que presenta menor energía total es la que se obtiene con el funcional B3LYP y la base 6-311+G(d,p) debido a esto se tomó este criterio para la elección del método con el que se hicieron los demás cálculos a pesar de que otros métodos dan menores desviaciones con respecto a los datos experimentales conocidos.

4.10.3 Termoquímica

Las moléculas estudiadas forman parte del mecanismo de reacción propuesto para la reacción del 3-Cloro-2-metil propeno con el radical OH, estos resultados representan los primeros datos estudiados para éstos radicales.

4.10.4 Camino de Reacción

Con las entalpías calculadas usando reacciones isodésmicas se evalúa la estabilidad de las especies participantes del mecanismo de reacción propuesto para el 3-Cloro-2-metil-1-propeno, observándose que la reacción de adición al doble enlace de la cadena carbonada (Calvert J. G. *et al.*, 2000) con la formación de un radical terciario, energéticamente es el canal más favorable para dicha reacción.

4.11 Implicancias Atmosféricas

4.12 Tiempos de vida atmosféricos

El tiempo de vida (τ) de un compuesto frente a un compuesto reactivo dado, se define como el tiempo para que su concentración se reduzca un factor e.

Cuando $[A]_t = 1/e [A]_0$, $t = \tau =$ tiempo de vida, vendrá dado por:

$$\tau = \frac{1}{[R]k_2} \quad (41)$$

En donde R corresponde a la concentración del radical y k_2 es el valor de la constante cinética obtenida del compuesto en estudio.

Así mediante los datos de la constante de cinética a temperatura y de concentración media troposférica cada una de las especies oxidantes, se pueden estimar los tiempos de vida del compuesto con respecto a las reacciones con moléculas de O_3 , radicales OH, NO_3 y Cl.

4.12.1 Alquenos halogenados- Cloroalquenos

En la siguiente tabla se observan los tiempos de vida del 3-Cloro-2-metilpropeno con los con respecto a los oxidantes anteriormente mencionados, calculados a partir de la ecuación (41). Se utilizaron las siguientes concentraciones de los oxidantes:

$$[OH\bullet] = 2 \times 10^6 \text{ molécula cm}^{-3} \text{ (Hein } et al., 1997).$$

$$[Cl\bullet] = 1 \times 10^4 \text{ radical cm}^{-3} \text{ (Ezell } et al., 2002b).$$

$$[O_3] = 7 \times 10^{11} \text{ molécula cm}^{-3} \text{ (Logan, 1985).}$$

$$[NO_3] = 5 \times 10^8 \text{ radical cm}^{-3} \text{ (Shu y Atkinson, 1995).}$$

Tabla 9: Se presentan los tiempos de vida atmosféricos del alqueno clorado en el presente estudio y por NO₃ y O₃ considerando los valores de la literatura de las constantes de velocidad para las reacciones de dichos oxidantes con el compuesto de interés.

Compuesto	3-Cloro-2-metil-1-propeno
k _{OH} (cm ³ moleculas ⁻¹ s ⁻¹) (este trabajo)	(3,2 ± 0,4) × 10 ⁻¹¹
τ _{OH}	9 horas
k _{Cl} (cm ³ moleculas ⁻¹ s ⁻¹) (este trabajo)	(2,1 ± 0,8) × 10 ⁻¹⁰
τ _{Cl}	5 días
k _{NO₃} (cm ³ moleculas ⁻¹ s ⁻¹)	(2,33 ± 0,47) × 10 ⁻¹⁴
τ _{NO₃}	1 día
k _{O₃} (cm ³ moleculas ⁻¹ s ⁻¹)	(3,71 ± 0,49) × 10 ⁻¹⁸
τ _{O₃}	4 días

Los tiempos de vida atmosféricos de 3-Cloro-2-metil-1-propeno, son de 9 horas con el radical OH y 5 días con los átomos de Cl calculados a partir de los datos cinéticos obtenidos en este estudio y se comparó con los tiempos de vida de otros oxidantes como O₃ y NO₃ presentes en la literatura.

Con respecto al compuesto clorado podemos concluir que está determinada por su oxidación con radicales OH como principal vía de degradación con una corta duración en la atmósfera. Pero durante la noche cuando la concentración de OH es mínima será el radical nitrato el principal sumidero del compuesto en estudio y podría colaborar a la formación de ozono en la tropósfera. Además en zonas marinas en donde la concentración de cloro puede llegar a 10⁵ átomos/cm³, podría competir o dominar la química degradativa sobre el radical OH.

Entre otros procesos de degradación de estos compuestos en la atmósfera podría ser la deposición seca y húmeda, además numerosos estudios se han llevado a cabo para investigar la formación de aerosoles en las foto oxidaciones de los alquenos (Kanakidou *et al.*, 2005).

Los tiempos de vida cortos calculados para éste compuesto indica que el mismo puede ser degradado en zonas próximas a su fuente de emisión, causando un

impacto a nivel local contribuyendo a la formación de fotooxidantes en la atmósfera pudiendo generar smog fotoquímico.

4.12.2 COVs saturados-Fluoroésteres

Aquí se presentan los tiempos de vida calculados de los compuestos en estudio en la Tabla 10.

Tabla 10: Se presentan los tiempos de vida atmosféricos del compuesto fluorado en el presente estudio para las reacciones de dichos oxidantes con el compuesto de interés.

Compuesto	2,2,2-Trifluoroetilbutirato
$k_{OH}(\text{cm}^3 \text{moleculas}^{-1} \text{s}^{-1})$ (este trabajo)	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^{-12}$
τ_{OH}	4 días
$k_{Cl}(\text{cm}^3 \text{moleculas}^{-1} \text{s}^{-1})$	$(4,7 \pm 1,0) \times 10^{-11}$
τ_{Cl}	22 días

Los tiempos de vida atmosféricos para el 2,2,2-Trifluoroetilbutirato (TFEB) son de 4 días con el radical OH y 22 días con el Cl, desafortunadamente no se cuentan con datos cinéticos disponibles de éste compuesto de su reacción con radicales NO₃ y moléculas de O₃, sin embargo, se espera que las reacciones de ésteres saturados con radicales NO₃ y moléculas de O₃ sean significativas (Spicer *et al.*, 1998). Los coeficientes de partición de Henry para los ésteres son de KH < 10 M atm⁻¹ a 298 K probablemente impide la deposición húmeda como mecanismo importante de pérdida atmosférica (Kutsuna *et al.*, 2004) han sugerido que la disolución en nubes no representa gran importancia como lavado atmosférico de algunos fluoroésteres, mientras que, su disolución en agua de mar puede ser importante. La volatilidad de estos compuestos hace que la deposición seca sea un mecanismo improbable para su remoción.

La pérdida fotolítica de los haloésteres será insignificante, pues son fotolíticamente estables en la región actínica del espectro (M. B. Blanco y Teruel, 2007).

Se puede concluir que el tiempo de vida atmosférico de TFEB está determinado por su reacción con el radical OH, aunque en zonas marinas y en horas tempranas de la mañana las reacciones pueden iniciarse por átomos de Cl que podría llegar a competir con el OH (Blanco *et al.*, 2008).

Esta especie sobrevive el tiempo suficiente para transportarse a escala regional, por lo tanto es poco probable que las emisiones urbanas de este compuesto contribuyan a la formación de ozono local y la formación de fotooxidantes.

Se espera que la reacción del radical OH con le TFEB resulte en la formación de ácidos, principalmente aldehídos y compuestos dicarbonílicos que sufrirán una reacción adicional con OH y también fotólisis. En particular los ácidos de peso molecular bajo son compuestos altamente solubles por lo que se pueden incorporar rápidamente a las gotas de nubes, lo que contribuiría a la acidez en la precipitación. Además el estudio de este fluoroéster nos ayudaría a aportar evidencia que avale la teoría que la presencia de ácido fluoroacético en zonas árticas remotas (lagos, ríos, etc.) provendría de la degradación troposférica de hidrofluoroéteres y sus productos de reacción hidrofluoroésteres reemplazantes de los CFCs y HCFCs.

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

En este trabajo se han estudiado la cinética y los mecanismos de reacción de los compuestos halogenados 3-Cloro-2-metil-1-propeno y 2,2,2-Trifluoroetilbutirato con los radicales OH y átomos de Cl pudiendo extraer conclusiones sobre su degradación en la atmósfera e impacto ambiental.

Se determinaron las constantes de velocidad de las reacciones de dos compuestos halogenados 3-Cloro-2-metil-1-propeno y 2,2,2-Trifluoroetilbutirato, estudiando la cinética de estos compuestos y sus mecanismos de reacción con radicales OH y átomos de Cl a 298K y 1 atm.

En el caso de la reacción del 3-Cloro-2-metil-1-propeno con radicales OH, se observó que la adición del sustituyente CH₃ en los carbonos olefínicos aumenta su reactividad en comparación a la molécula sin sustituir, aunque la presencia del halógeno en la cadena carbonada disminuye el valor de la constante de velocidad por su efecto inductivo atractor de electrones (inductivo negativo, I).

Con respecto al 2,2,2-Trifluoroetilbutirato se observó que la constante de velocidad del OH con éste compuesto, es al menos un orden de magnitud mayor que las constantes de velocidad de otros fluoroésteres (fluoroacetatos). Esto fue racionalizado debido a que la presencia del grupo funcional éster, -C(O)O-, desactiva los enlaces vecinos de C-H, ya que las velocidades de reacción para los ésteres son mayores que para los halocarbonos correspondientes.

Las mediciones cinéticas realizadas para ambos compuestos representan las primeras determinaciones de estos compuestos con los oxidantes antes mencionados.

Se realizaron relaciones de energía libre correlacionando las reactividades de distintos COVs-Halogenados para sus reacciones con OH y Cl pudiendo predecir k de velocidad que aún no han sido determinadas experimentalmente.

Se identificó el producto de la reacción del 3-Cloro-2-metil-1-propeno con radicales OH en ausencia de NO_x, observándose la presencia de la Cloropropanona como producto principal. Si bien para la reacción del 2,2,2-Trifluoroetilbutirato con el oxidante no se pudieron identificar productos debido a las dificultades experimentales, mediante cálculos SAR pudieron determinarse los sitios de abstracción más favorable correspondiente a la posición del carbono 5 (-CH₂-).

Mediante cálculos mecanocuánticos se obtuvieron parámetros geométricos para el 3-Cloro-2-metil-1-propeno, además propiedades termoquímicas de moléculas intermediarias propuestas en la reacción del 3-Cloro-2-metil-1-propeno con radicales OH, estos resultados se pueden relacionar con los obtenidos experimentalmente con buen acuerdo. Del estudio de productos (energética de las reacciones) se concluye que la adición del OH al carbono 2 del doble enlace como vía más favorable de reacción en concordancia con los resultados experimentales obtenidos.

Se determinaron los tiempos de vida en la atmósfera de los compuestos halogenados, a partir de las constantes de velocidad obtenidas.

Para el 3-Cloro-2-metil-1-propeno los tiempos de vida obtenidos son de 9 horas con el OH y 5 días con el Cl los tiempos de vida cortos calculados para este compuestos indican puede ser degradado en zonas próximas a su fuente de emisión, causando un impacto a nivel local pudiendo generar fotooxidantes en la atmósfera responsables en la formación de “smog” fotoquímico. Con respecto al 2,2,2-Trifluoroetilbutirato, los tiempos de vida de este compuesto son 4 días para el OH y 22 días para el Cl. Esta especie sobrevive el tiempo suficiente para transportarse a

escala regional, por lo tanto es poco probable que las emisiones urbanas de este compuesto contribuyan a la formación de ozono local, otros experimentos, para estudiar la distribución de productos de las reacciones de diferentes fluoroésteres sería deseable para obtener una mejor comprensión de las implicaciones atmosféricas asociadas a su degradación y su relación con la formación de contaminantes orgánicos persistentes (COPs) como ácidos perfluorocarboxílicos y derivados en zonas remotas como consecuencia de la degradación y transporte de HFEs, reemplazantes de última generación de CFCs.

5.2 Recomendaciones

Como manera a proyectar este trabajo de tesis para posteriores investigaciones, se podrían tener en cuenta realizar estudios experimentales de identificación de productos de la reacción del 2,2,2-Trifluoroetilbutirato con radicales OH probando diferentes condiciones experimentales u otras técnicas de identificación.

Por otro lado, se podría realizar también el estudio teórico como la obtención de la geometría optimizada, parámetros geométricos y propiedades termoquímicas del compuestos fluorado de manera a completar el estudio cinético de dicho compuesto.

Además el estudio cinético, mecanístico y computacional se podría extender a otra familia de compuestos como los cloroacetatos para así aportar datos que se utilizarían para concluir posibles impactos ambientales de estos compuestos en la atmósfera.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBALADEJO, J.; BALLESTEROS, B.; JIMENEZ, E.; DÍAZ DE MERA; MARTINEZ, E. 2003. Gas-Phase OH Radical-Initiated Oxidation of the 3-halopropenes Studied by PLP-LIF in the Temperature Range. 228-388 K. 37:2919 – 2926.
- ALEXANDROV V; GAJDUSEK M; KNIGHT C; YOTOVA A. 2010. Global Environmental Change: Challenges to Science and Society in Southeastern Europe: Selected Papers presented in the International Conference held 19-21 May 2008 in Sofia Bulgaria. Springer.
- ANON. 2011. U.S. Department of Health and Human Services Secretary Kathleen Sebelius released the 12th Report on Carcinogens. Available from: <http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/twelfth/roc12.pdf>.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). 1995. Official Methods of Analysis. 16th Ed.
- ATKINSON R; BAULCH, D.L.; COX, R.A, HAMPSON Jr.; KERR RF., J.A.; TROE. 1989. Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement III. 18:881 – 1097.
- ATKINSON R.; 1997. Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes. Journal of Physical and Chemical Reference Data 26:215–290.
- BLANCO M; BEJAN I; BARNES I; WIESEN P; TERUEL M. 2009. The Cl-initiated oxidation of CH₃ C(O)OCH=CH₂, CH₃C(O) OCH₂CH=CH₂, and CH₂=CHC(O)O(CH₂)₃CH₃ in the troposphere. Environmental Science and Pollution Research 16:641–648.
- BLANCO M; TACCONE R; LANE S; TERUEL M. 2006. On the OH-initiated degradation of methacrylates in the troposphere: Gas-phase kinetics and formation of pyruvates. Chemical Physics Letters 429:389–394.
- BLANCO MB; BARNES I; TERUEL MA. 2010. Product distribution in the Cl-initiated photooxidation of CF₃C(O)OCH₂CF₃. J. Phys. Org. Chem. 23:950–954.
- BLANCO MB; BEJAN I; BARNES I; WIESEN P; TERUEL M. 2010. Atmospheric Photooxidation of Fluoroacetates as a Source of Fluorocarboxylic Acids. Environ. Sci. Technol. 44:2354–2359.
- BLANCO MB; BEJAN I; BARNES I; WIESEN P; TERUEL MA. 2008. Kinetics of the reactions of chlorine atoms with selected fluoroacetates at atmospheric pressure and 298 K. Chemical Physics Letters 453:18–23.

- BLANCO MB; BEJAN I; BARNES I; WIESEN P; TERUEL MA. 2009. OH-Initiated Degradation of Unsaturated Esters in the Atmosphere: Kinetics in the Temperature Range of 287–313 K. *J. Phys. Chem. A* 113:5958–5965.
- BLANCO MB; TERUEL M. 2007. Rate constants of the reactions of CF₂ClC(O)OCH₃ and CF₂ClC(O)OCH₂CH₃ with OH radicals and Cl atoms at atmospheric pressure. *Chemical Physics Letters* 441:1–6.
- BLANCO MB; TERUEL MA. 2007. Atmospheric degradation of fluoroesters (FESs): Gas-phase reactivity study towards OH radicals at 298 K. *Atmospheric Environment* 41:7330–7338.
- CALVERT J. G.; ATKINSON R.; KERR J. A; MADRONICH S; MOORTGAT G. K.; WALLINGTON T. J; YARWOOD G. 2000. *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes*. Oxford University Press: New York.
- CEACERO-VEGA A; BALLESTEROS B; ALBALADEJO J; BEJAN I; BARNES I. 2009. Temperature dependence of the gas-phase reactions of Cl atoms with propene and 1-butene between 285 < T < 313 K. *Chemical Physics Letters* 484:10–13.
- EL BOUDALI A; LE CALVÉ; LE BRAS G; MELLOUKI A. 1996. Kinetic Studies of OH Reactions with a Series of Acetates. *J. Phys. Chem.* 100:12364–12368.
- EZELL MJ; WANG W; EZELL AA; SOSKIN G; FINLAYSON-PITTS BJ. 2002a. Kinetics of reactions of chlorine atoms with a series of alkenes at 1 atm and 298 K: structure and reactivity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4:5813–5820.
- EZELL MJ; WANG W; EZELL AA; SOSKIN G; FINLAYSON-PITTS BJ. 2002b. Kinetics of reactions of chlorine atoms with a series of alkenes at 1 atm and 298 K: structure and reactivity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4:5813–5820.
- FERRARI C; ROCHE A; JACOB V; FOSTER P; BAUSSAND P. 1996. Kinetics of the reaction of OH radicals with a series of esters under simulated conditions at 295 K. *International Journal of Chemical Kinetics* 28:609–614.
- FIGUERUELO J; DÁVILA M. 2004. *Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales*. Reverte.
- FINLAYSON-PITTS BJ; PITTS Jr. JN. 1999. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Academic Press.
- FORESMAN JB; FRISCH A; INC G. 1996. *Exploring chemistry with electronic structure methods*. Gaussian, Inc.

- GROSJEAN D.; WILLIAMS, E.L. 1992. Environmental persistence of organic compounds estimated from structure-reactivity and linear free-energy relationships. *Atmos. Environ. Part A* 26:1395 – 1405.
- HARRIS D. 2007. *Quantitative Chemical Analysis 7th Edition. Séptima.* USA: W. H. Freeman and Company. Available from: /content/ABAAAfEUQAI/daniel-c-harris-quantitative-chemical-analysis-7th-edition.
- HEIN R; CRUTZEN PJ; HEIMANN M. 1997. An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle. *Global Biogeochemical Cycles* 11:43–76.
- HYPERCUBE, INC. 2002. *HyperChem computational chemistry.* Hypercube, Inc.
- INTERNATIONAL RESEARCH SCHOOL FOR COOPERATION ON OCEANIC A and CCS, MOORTGAT G. 2001. *Chemical, Physical and Biogenic Processes in the Atmosphere: Notes from the 3rd COACH International School, 5 Tot 16 March 2001, Obernai, France.* Max-Planck Institut für Chemie. Available from: <http://books.google.com.py/books>.
- JENSEN F. 2007. *Introduction to Computational Chemistry.* John Wiley & Sons.
- KAMBANIS K; LAZAROU Y; PAPAGIANNAKOPOULOS P. 1998. Kinetic Study for the Reactions of Chlorine Atoms with a Series of Hydrofluoroethers. *J. Phys. Chem. A* 102:8620–8625.
- KANAKIDOU B; SEINFELD J; PANDIS S; BARNES I; DENTENER F; FACCHINI C. 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmos. Chem. Phys* 5:1053–1123.
- KHALIL MAK. 1999. *Reactive Chlorine Compounds in the Atmosphere.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg Vol. 4:45–75.
- KUTSUNA S; CHEN L; OHNO K; TOKUHASHI K.; SEKIYA A. 2004. Henry's law constants and hydrolysis rate constants of 2,2,2-trifluoroethyl acetate and methyl trifluoroacetate. *Atmospheric Environment* 38:725–732(8).
- KWOK E; ATKINSON R. 1995. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure–reactivity relationship. *Atmos. Environ* 29:1685–1695.
- LEVIN IN. 2001. *Química cuántica.* 5° ed. Pearson Educación.
- LILLIAN D; SINGH HB; APPLEBY A; LOBBAN L; ARNTS R; GUMPERT R; HAGUE R; TOOMEY J; KAZAZIS J. 1975. Atmospheric fates of halogenated compounds. *Environmental Science & Technology* 9:1042–1048.

- LIU X. 1999. Study of atmospheric photooxidation products and mechanisms for 1,4-unsaturated dicarbonyls and dienes [microform] /. Available from: <http://worldcat.org/oclc/43400212>.
- LOGAN J. 1985. Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 90:10463–10482.
- M. J. FRISCH; G. W. TRUCKS; H. B. SCHLEGEL; G. E. SCUSERIA; M. A. ROBB; J. R. CHEESEMAN; J. A. MONTGOMERY; Jr., T. VREVEN; K. N. KUDIN; J. C. BURANT; J. M. Millam, et al. 2004. Gaussian 03, Revision D.01.
- MANAHAN SE. 2000. *Environmental Chemistry, Seventh Edition*. Taylor & Francis Group.
- MANION J; HUIE R; LEVIN R; BURGESS Jr. D; ORKIN V; TSANG W; MCGIVERN W; HUDGENS J; KNYAZEVA V; ATKINSON D et al., 2008. NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version). Gaithersburg, Maryland: National Institute of Standards and Technology. Available from: <http://kinetics.nist.gov/>.
- NIELSEN OJ; SCOTT B; SPENCER C; WALLINGTON T; BALL JC. 2001. Trifluoroacetic acid in ancient freshwater. *Atmospheric Environment* 35:2799–2801.
- NOTARIO A; LE BRAS G; MELLOUKI A. 1998. Absolute rate constants for the reactions of Cl atoms with a series of esters. *J. Phys. Chem.* 102:3112–3117.
- ORKIN V; GUSCHIN A; LARIN I; HUIE R; KURYLO M. 2003. Measurements of the infrared absorption cross-sections of haloalkanes and their use in a simplified calculational approach for estimating direct global warming potentials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157:211–222.
- PICQUET B; HEROUX S; CHEBBI A; DOUSSIN JF; DURAND-JOLIBOIS R; MONOD A; LOIRAT H; CARLIER P. 1998. Kinetics of the reactions of OH radicals with some oxygenated volatile organic compounds under simulated atmospheric conditions. *International Journal of Chemical Kinetics* 30:839–847.
- PONOMAREV DA; TAKHISTOV VV. 1997. What are Isodesmic Reactions? *Journal of Chemical Education* 74:201.
- RUSCA JB; Gallo VB; FERRER MM. 2000. *Química cuántica. Síntesis*.
- SAUNDERS SM; BAULCH DL; COOKE KM; PILLING MJ; SMURTHWAITE PI. 1994. Kinetics and mechanisms of the reactions of OH with some oxygenated compounds of importance in tropospheric chemistry. *International Journal of Chemical Kinetics* 26:113–130.

- SCHEI SH. 1983. 3-Chloro-2-methyl-1-propene. Molecular Structure and Conformation in the Gas phase as Determined by Electron Diffraction and Molecular Mechanics Calculation. *Acta Chemica Scandinavica A* 37:671–677.
- SEINFELD JH; PANDIS SN. 2006. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. Wiley.
- SEKIYA A; MISAKI S. 2000. The potential of hydrofluoroethers to replace CFCs, HCFCs and PFCs. *Journal of Fluorine Chemistry* 101:215–221.
- SHU Y; ATKINSON R. 1995. Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 100:7275–7281.
- SIDEBOTTOM H; FRANKLIN J. 1996. The atmospheric fate and impact of hydrochlorofluorocarbons and chlorinated solvents. *Pure & Appl. Chem. Vol. 68*:1757–1769.
- SKOOG D; CROUCH S; HOLLER F. 2008. *Principios de Análisis Instrumental. Sexta.* Cengage Learning Editores.
- SMITH I; RAVISHANKARA AR. 2002. Role of Hydrogen-Bonded Intermediates in the Bimolecular Reactions of the Hydroxyl Radical. *J. Phys. Chem. A* 106:4798–4807.
- SPICER CW; CHAPMAN EG; FINLAYSON-PITTS BJ; PLASTRIDGE RA; HUBBE JM; FAST JD. 1998. Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air. *Nature* 394:353–356.
- STEINFELD J; FRANCISCO S; HASE W. 1989. *Chemical kinetics and dynamics.* Prentice Hall.
- TERUEL M; ACHAD M.; BLANCO M. 2009. Kinetic study of the reactions of Cl atoms with α,β -unsaturated carbonyl compounds at atmospheric pressure and structure activity relations (SARs). *Chemical Physics Letters* 479:25–29.
- TERUEL M; ACHAD M; BLANCO MB. 2009. Kinetic study of the reactions of Cl atoms with α,β -unsaturated carbonyl compounds at atmospheric pressure and structure activity relations (SARs). *Chemical Physics Letters* 479:25–29.
- TERUEL M; BLANCO MB; LUQUE G. 2007. Atmospheric fate of acrylic acid and acrylonitrile: Rate constants with Cl atoms and OH radicals in the gas phase. *Atmospheric Environment* 41:5769–5777.
- THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY (UK). 2005. Faraday Discussions Discussion summary and research papers, in physical chemistry, chemical physics and biophysical chemistry. *Faraday Discussions* 130:1–538.

- TSANG W. 1990. Mechanisms for the Formation and Destruction of Chlorinated Organic Products of Incomplete Combustion. *Combustion Science and Technology* 74:99–116.
- TUAZON, E.C.; ATKINSON, R.; ASCHMANN, S.M. 1990. Kinetics and products of the gas-phase reactions of the OH radical and O₃ with allyl chloride and benzyl chloride at room. *Int. J. Chem. Kinet.* 22.
- WAN D; XU J; ZHANG J; TONG X; HU J. 2009. Historical and projected emissions of major halocarbons in China. *Atmospheric Environment* 43:5822–5829.
- YOUNG D. 2001. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*. John Wiley & Sons.