

MONTAJE Y CARACTERIZACIÓN DE UN REACTOR DE FLUJO LENTO CON GENERACIÓN DE RADICALES OH POR FOTÓLISIS DE LÁSER PULSADA Y DETECCIÓN POR FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LÁSER.

Aranguren, J.P.; Hernández, F.J.; Cometto, P. M.; Pino, G.; Lane, S.I.

I.N.F.I.Q.C., Depto. de Físicoquímica- Facultad de Ciencias Químicas, U.N.C. - C.P. 5000, Córdoba, Argentina. E-mail: s-lane@fcq.unc.edu.ar

El objetivo general de este trabajo es realizar el montaje y la caracterización de un reactor de flujo lento con generación de radicales OH por fotólisis láser pulsada y detección por fluorescencia inducida por láser (PLP-LIF) para el estudio de la dependencia con la temperatura y la presión de las constantes de velocidad absolutas de segundo orden de las reacciones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) de naturaleza diversa con OH. Los experimentos realizados mediante esta técnica serán las primeras por esta metodología en el país.

En líneas generales, para la determinación de constantes de velocidad de reacciones químicas en fase gaseosas, se han desarrollado dos tipos diferentes de técnicas experimentales: las que permiten realizar determinaciones absolutas y las relativas [1]. Las técnicas para determinaciones absolutas pueden clasificarse considerando el régimen de los gases en el sistema experimental como estático y dinámico [2]. Dentro de las técnicas dinámicas (en flujo) para la determinación de las constantes de velocidad de las reacciones del radical OH con COVs de naturaleza diversa se destacan los reactores con PLP-LIF por presentar, entre otras, las siguientes ventajas: La fotólisis pulsada permite reducir la zona de reacción al centro de una celda, lejos de la paredes, evitando las reacciones heterogéneas. La alta sensibilidad de detección de OH por LIF permite el uso de bajas concentraciones de radicales, pudiendo reproducir así, las concentraciones atmosféricas. Esta técnica, también permite el control de la temperatura y la presión, de este modo se pueden hacer estudios modificando estas variables. Además, en comparación con otros sistemas, con PLP-LIF se pueden estudiar procesos muy rápidos, con tiempos de reacción que pueden ser tan cortos como lo permita la duración de los pulsos láseres.

Con esta técnica, los radicales OH fueron generados por fotólisis de HONO a $\lambda = 355$ nm (tercer armónico de láser Nd:YAG marca Brillant B. El decaimiento de la señal de OH por reacción con el reactante orgánico será detectado en tiempo real por la señal de fluorescencia inducida (LIF) por el láser de excitación. La concentración de los radicales OH será monitoreada entre 100 y 10000 ns. Un laser de colorantes marca Sirah (Cobra Stretch) con un doblador de frecuencias, bombeado por un laser de Nd:YAG, excitará a los radicales OH a $\lambda = 282$ nm. La señal de fluorescencia inducida es detectada a 90 grados del plano generado por el haz de ambos láseres, pasará a través de un filtro de banda angosta centrado en 309 nm que permitirá el paso de la radiación de 308 y 314 nm correspondiente a la fluorescencia del radical OH, evitando el paso de radiación espúrea y será detectada por un tubo fotomultiplicador y convenientemente filtrada y digitalizada.

El montaje de esta técnica está en las últimas etapas, y lo las tareas que se realizaron fueron las siguientes: Se montó el sistema de generación e introducción de HONO (precursor del radical OH) en la celda, sintetizándolo a partir de NaNO_2 y H_2SO_4 . Se calibró e instaló controladores de flujo másico digitales y medidores de presión para calcular las concentraciones de reactantes dentro de la celda. Se montaron los elementos ópticos para alinear los haces del láser de fotólisis y de excitación en el reactor, y se optimizó esta posición para la detección de la señal de fluorescencia. Se generaron los radicales OH dentro del reactor y se obtuvo el espectro LIF de excitación del radical OH.

Bibliografía.

[1] M. J. Pilling, P. W. Seakings, *Reaction Kinetics*, Oxford Scientific Publication. UK (1995).

[2] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts Jr., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press. San Diego, USA (2000).