

“ESTUDIO CINÉTICO E IMPLICANCIAS ATMOSFÉRICAS DE LAS REACCIONES DE FOTOOXIDACION DE HIDROCLOROÉTERES INICIADAS POR EL RADICAL OH”.

Barrera Javier; Cometto Pablo; Taccone Raúl; Lane Silvia¹.

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

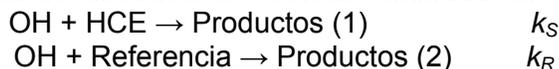
Introducción: Un gran número de compuestos orgánicos volátiles (COVs) son emitidos a la atmósfera tanto biogénica como antropogénicamente. Por este motivo, en los últimos años, ha crecido la demanda de parámetros cinéticos de las reacciones más importantes que ocurren en la atmósfera, principalmente por el rol que juegan en la contaminación en ambientes cerrados y la formación de aerosoles secundarios.

Es ampliamente conocido que la principal vía de remoción de los COVs en la troposfera durante las horas del día es la reacción con el radical OH. La obtención de las constantes de velocidad de las reacciones de este radical con los diferentes compuestos emitidos a la atmósfera es de crucial importancia para estimar el tiempo de residencia de los compuestos en la misma y consecuentemente calcular índices de su impacto ambiental.

Objetivos: * Determinar la constante de velocidad en fase gaseosa para las siguientes reacciones: (1) OH + CH₃OCHCl₂ y (2) OH + CH₃OCH₂CH₂Cl, a fin de ampliar la escasa base de datos cinéticos existente de reacciones del radical OH con hidrocloroéteres (HCEs) y determinar el impacto atmosférico de estos compuestos.

* Evaluar la tendencia de reactividad de los HCEs.

Metodología: Las constantes de velocidad de las reacciones son determinadas mediante el método relativo:



El principio de este método consiste en medir la velocidad de decaimiento de la concentración del HCE, debido a la oxidación inducida por el radical OH, relativa a un compuesto de referencia, cuya constante de velocidad de reacción con el radical OH (k_R) es bien conocida [1].

La constante de velocidad se determinó a (298±2) K y a presión atmosférica (750 torr), utilizando aire sintético como gas baño. El dispositivo experimental utilizado para realizar el estudio cinético consiste en un sistema de vacío convencional, una bolsa colapsable de Teflón de 200L y un cromatógrafo de gas (Claurus 500-Perkin Elemer).

Resultados parciales: Los valores de las constantes de velocidad determinadas son, en unidades de cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, (9,8±1,7) x10⁻¹², y (0,8±0,1) x10⁻¹² para la reacción del radical OH con CH₃OCHCl₂ y CH₃OCH₂CH₂Cl, respectivamente.

Por otro lado, a partir de los resultados obtenidos se calcularon parámetros que indican sus posibles impacto ambiental [1]. Se evaluó el tiempo de vida troposférico (τ), el potencial de disminución de la capa de ozono (ODP) y el potencial de calentamiento global (GWP). Estos fueron comparados con los valores correspondientes a compuestos similares [2].

Referencias:

[1] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts, Jr., *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic Press, N.Y., 2000.

[2] P.R. Dalmasso, R.A. Taccone, P.M. Cometto and S.I. Lane. *J. Phys. Org. Chem.* 21,393-396,2008.