



# UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

*Fotólisis láser aplicada a estudios de oxidación en los sistemas*  
 $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$  y  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_3$

por *Jorge Codnia*

Director de Tesis: Dra. María Laura Azcárate

Lugar de Trabajo: Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones (CEILAP),  
CITEFA-CONICET

Trabajo de Tesis para optar por el título de  
Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área de Ciencias Físicas

*Noviembre de 2006*



## Abstract

Desde hace varios años la comunidad científica tomó conciencia de la preocupante situación que implica la disminución de la concentración de ozono en toda la estratosfera y, en particular, en el vórtice polar antártico. El problema es esencialmente interdisciplinario por lo que tanto sus causas como sus efectos son objeto de estudio de físicos, químicos, meteorólogos, biólogos, etc. Respecto de las causas se sabe que la presencia de ciertos radicales, aún en muy bajas concentraciones, contribuye a la destrucción de ozono mediante ciclos catalíticos eficientes.

El presente trabajo está dirigido al estudio de dos procesos de oxidación los cuales producen tres de estos radicales  $\text{CF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}$  y  $\text{ClO}$ .

En particular, en esta Tesis se estudia la fotólisis láser de dos sistemas: el sistema  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$  y el sistema  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_3$ . En el primero de ellos, mediante las técnicas de quimiluminiscencia vibracional IR y de disociación multifotónica IR, se determinó el valor de la velocidad de asociación del radical  $\text{CF}_2\text{Cl}$  con  $\text{O}_2$  y su dependencia de la presión de  $\text{N}_2$ . A su vez se obtuvo evidencia experimental de la existencia de un canal de reacción directo entre dicho radical y  $\text{O}_2$ .

En el segundo estudio se determinó la eficiencia de cada uno de los 4 canales de reacción de la oxidación de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  por el radical  $\text{O}(^1D)$  así también como evidencia experimental de la existencia de dos de dichos canales. Para ello se desarrolló la técnica de fotólisis de destello láser en un sistema de flujos a baja presión con detección por espectrometría de masas.

Una parte importante de esta Tesis radica en el trabajo experimental que incluye tanto el desarrollo de las distintas técnicas de medición como la construcción de uno de los láseres utilizados. Por otra parte es importante recalcar que en ambos estudios se desarrollaron distintos modelos para explicar los resultados obtenidos.

**PALABRAS CLAVE:** *fotólisis de destello, quimiluminiscencia IR, sistemas de flujo en fase gaseosa, oxidación de clorofluorocarbonos.*



## Abstract

In the last years the scientific community has become aware of the alarming implications of the ozone concentration depletion in the stratosphere and, specially, in the Antarctic polar vortex. Since the problem is essentially interdisciplinary its causes and effects are the object of study of physicists, chemists, biologists, etc. With regards to the causes, it is well known that the presence of certain radicals, even at low concentrations, contributes to ozone depletion through efficient catalytic cycles.

The present work aims to the study of two oxidation processes which produce three of these radicals  $\text{CF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}$  and  $\text{ClO}$ . In the first one, the  $\text{CF}_2\text{Cl}$  radical association rate with  $\text{O}_2$  as well as its  $\text{N}_2$  pressure dependence have been determined through the IR vibrational chemiluminescence and the IR multiple photon dissociation techniques. At the same time, experimental evidence of the occurrence of a direct reaction channel of this radical and  $\text{O}_2$  has been obtained.

In the second study, the efficiency of each of the 4 channels of the  $\text{O}(^1D)$  oxidation reaction of  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  has been determined as well as experimental evidence of the occurrence of two of those channels. The laser flash photolysis technique in a low pressure flow system with mass spectrometry detection has been developed for this purpose.

An important part of this Thesis work stems from experimental work that involved the development of the different measurement techniques as well as the building of one of the lasers. It should be stressed that in both studies different models have been developed in order to explain the results.

*Key words: flash photolysis, IR chemiluminescence, gas phase flow systems, chlorofluorocarbons oxidation.*



## Agradecimientos

A lo largo de todos estos años de trabajo fueron muchas las personas que participaron, de una u otra forma, para la realización de esta tesis.

En primer lugar Tomás y Paula, a quienes dedico este trabajo, por ser las excelentes personas en las que se convirtieron en estos años. Chicos, estoy orgulloso de ustedes y Clau, vos tenés mucho que ver en eso.

Laura, quien en su rol de directora supo guiar este trabajo a través de diferentes propuestas, con perseverancia y optimismo constantes permitiendo, a su vez, desarrollarme en absoluta libertad en un clima muy positivo. Laura, muchas gracias!!!.

Francis, con su láser de colorantes, compartiendo largas horas de trabajo puestas en el bendito masas y, fundamentalmente, con las enriquecedoras discusiones sobre el cómo y el porqué de una parte importante de este trabajo (cigarrillos de por medio).

Mariana, por un lado, colaborando en varias etapas del trabajo y por el otro, con su excelente humor (de la broma sutil al chiste fácil) dando ánimo en los momentos difíciles y generando un muy buen clima.

Quiero agradecer también al Dr. Quel por hacer todo lo que estuvo a su alcance para que este trabajo se realice.

A José y Mauricio, por su ayuda en el maquinado de distintas piezas y fundamentalmente, por su buen humor.

A Carlos por sus dibujos y planos muchas veces empapados de ideas.

A Silvina y Mirta por su apoyo desde la secretaría.

Quiero agradecer a todos mis compañeros del CEILAP, al grupete del almuerzo y al grupete del café. Va mi agradecimiento también para las autoridades de CITEFA por posibilitarme la realización de esta tesis.





## Tabla de Contenidos

Resumen	11
<b>Capítulo 1 - Introducción</b>	<b>13</b>
1.1 <b>Atmósfera.</b>	13
1.2 <b>Química de la Troposfera y de la Estratosfera.</b>	15
1.3 <b>Fuentes y sumideros de O<sub>3</sub> estratosférico.</b>	17
1.4 <b>Fuentes y Sumideros de CloroFluoroCarbonos.</b>	20
1.5 <b>Conclusiones.</b>	22
1.6 <b>Referencias.</b>	23
<b>PARTE I – SISTEMA CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub></b>	<b>25</b>
<b>I.1 Introducción.</b>	<b>25</b>
<b>I.2 Referencias.</b>	<b>26</b>
<b>Capítulo 2 – Oxidación del radical CF<sub>2</sub>Cl</b>	<b>28</b>
2.1 <b>Introducción.</b>	28
2.2 <b>Experiencias preliminares.</b>	28
Preparación de las muestras	28
Generación de los radicales CF <sub>2</sub> Cl	29
Identificación de los productos de reacción	30
Recombinación de los radicales CF <sub>2</sub> Cl	32
2.3 <b>Fluorescencia IR.</b>	33
Dispositivo experimental	35
2.4 <b>Experiencias</b>	38
2.5 <b>Resultados</b>	40
2.6 <b>Discusión</b>	45
Simulación Numérica	50
2.7 <b>Conclusiones</b>	55
2.8 <b>Referencias.</b>	58
<b>PARTE II – SISTEMA CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + O<sub>3</sub></b>	<b>61</b>
<b>II.1 Introducción.</b>	<b>61</b>
<b>II.2 Referencias.</b>	<b>64</b>
<b>Capítulo 3 - Fotólisis de destello en Celda Estanca</b>	<b>65</b>
3.1 <b>Introducción.</b>	65
3.2 <b>Desarrollo experimental</b>	65
Preparación de las muestras	65
Generación de los radicales O( <sup>1</sup> D)	66
Identificación de los productos	66
3.3 <b>Resultados</b>	67
3.4 <b>Discusión</b>	71
3.5 <b>Conclusiones</b>	77
3.6 <b>Referencias.</b>	78
<b>Capítulo 4 - Sistema de Flujo</b>	<b>79</b>
4.1 <b>Introducción.</b>	79
4.2 <b>Sistemas de Flujo.</b>	79
Regímenes de Flujos	80
4.3 <b>Espectrometría de Masas.</b>	82
Esquema del espectrómetro	82
Ionizador	84
Detección	90
4.4 <b>Dispositivo Experimental.</b>	90
4.4.1 <b>Generación y Control de Flujos</b>	91
Calibración de los Capilares	92
4.4.2 <b>Celda de reacción o Fotorreactor</b>	97
Calibración de la velocidad de escape	97

4.4.3	Generación de Radicales $O(^1D)$	101
4.4.4	Detección	101
	Respuesta temporal del sistema	101
	Sensibilidad del sistema	103
	Mejoras en los sistemas de selección de masas y de adquisición de datos	106
<b>4.5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>108</b>
<b>4.6</b>	<b>Referencias.</b>	<b>109</b>
<b>Capítulo 5 - Fotólisis de Destello en Flujo</b>		<b>110</b>
<b>5.1</b>	<b>Introducción.</b>	<b>110</b>
<b>5.2</b>	<b>Fotólisis de destello en un sistema de flujo de alta presión.</b>	<b>116</b>
	Desarrollo de las Experiencias	117
	Resultados de las Experiencias	120
	Modelo	122
	Discusión	124
	Conclusiones	126
<b>5.3</b>	<b>Fotólisis de destello en un sistema de flujo de baja presión.</b>	<b>127</b>
5.3.1	Sistema $O_3$ puro	127
	Esquema Cinético	128
	Desarrollo de las Experiencias	129
	Modelo	130
	Resultados y Discusión	134
	Conclusiones	139
5.3.2	Sistema $Cl_2 + O_3$	139
	Desarrollo de las Experiencias	140
	Resultados	141
	Discusión	144
5.3.3	Sistema $CF_2Cl_2 + O_3$	151
	Desarrollo de las Experiencias	151
	Resultados	153
	Discusión	156
<b>5.4</b>	<b>Conclusiones.</b>	<b>177</b>
<b>5.5</b>	<b>Referencias.</b>	<b>180</b>
<b>Capítulo 6 - Conclusiones y Perspectivas</b>		<b>182</b>
<b>Apéndice A – Análisis Espectros FTIR</b>		<b>187</b>
	Análisis cuantitativo de un espectro FTIR de una mezcla de gases	187
	Método 1: Método de Cuadrados Mínimos.	187
	Método 2: Método Matricial	188
	Determinación de la incerteza del análisis	189
<b>Apéndice B – Reacciones Termoleculares</b>		<b>191</b>
<b>Apéndice C – Ciclo Catalítico ClO + ClO</b>		<b>197</b>
<b>Apéndice D – Fracción disociada por pulso</b>		<b>200</b>
<b>Apéndice E - Modelo de Estado Estacionario</b>		<b>202</b>
<b>Apéndice F – Calibración de la señal de <math>CF_2O</math></b>		<b>211</b>

## Resumen

En esta Tesis se describe una serie de trabajos, tendientes a clarificar el rol de los CFC's en la estratosfera y su relación con  $O_3$ , los cuales se resumen básicamente en dos estudios: la fotólisis IR del sistema  $CF_2Cl_2 + O_2$  y la fotólisis UV del sistema  $CF_2Cl_2 + O_3$ . A modo de introducción, el Capítulo 1 presenta brevemente una descripción de los distintos procesos fisicoquímicos que ocurren en la atmósfera de forma tal de mostrar los porqué y para qué de estos dos estudios.

En el Capítulo 2 se presentan los resultados del estudio de la fotólisis IR del sistema  $CF_2Cl_2 + O_2$  a partir del cual se determinó la velocidad de asociación del radical clorodifluorometilo,  $CF_2Cl$ , con  $O_2$ . Los radicales se generaron a partir de la fotólisis láser IR de  $CF_2Cl_2$  y la cinética se estudió a partir de la quimiluminiscencia vibracional del fotoproducto excitado  $CF_2O^*$ .

En la segunda parte (Capítulos 3, 4 y 5) se presentan los resultados del estudio de la fotólisis UV del sistema  $CF_2Cl_2 + O_3$  a partir del cual se identificaron los canales de la reacción de oxidación  $O(^1D) + CF_2Cl_2$ , determinando su importancia relativa. En este caso los radicales  $O(^1D)$  se generaron a partir de la fotólisis UV de  $O_3$  y la cinética del proceso se estudió en celda estanca por espectrometría IR (Capítulo 3) y en un sistema de flujos de baja presión con detección por espectrometría de masas (Capítulos 5). En el Capítulo 4 se detalla el sistema de flujos desarrollado para este trabajo.

En el Capítulo 6, Conclusiones y Perspectivas, se hace un balance general de los logros y alcances de los trabajos desarrollados y, como en todo trabajo de investigación, lejos de cerrarse un tema se abrieron varias posibilidades de mejoras, modificaciones, etc... algunas de las cuales se enuncian en ese capítulo. Algunos de los cálculos y calibraciones realizados para esta Tesis se detallan en una serie de 6 Apéndices.

Finalmente, gran parte del tiempo y del esfuerzo se utilizó en el diseño y construcción de diferentes fuentes láser para ser aplicadas en esta Tesis: dos láseres isotópicos de  $CO_2$  TEA [Petillo, 1996][Codnia, 1999], utilizado en la fotólisis IR del sistema  $CF_2Cl_2 + O_2$ , y dos láseres sólidos (Nd:YAG y Nd:YVO<sub>4</sub>) bombeados por diodos [Codnia, 1998][Codnia, 1999][Azcárate, 1999]. Estos últimos iban a ser utilizados en la fotólisis UV del sistema  $CF_2Cl_2 + O_3$ , sin embargo, por limitaciones en la potencia disponible, se terminó utilizando uno comercial y otro desarrollado por otro grupo del laboratorio.

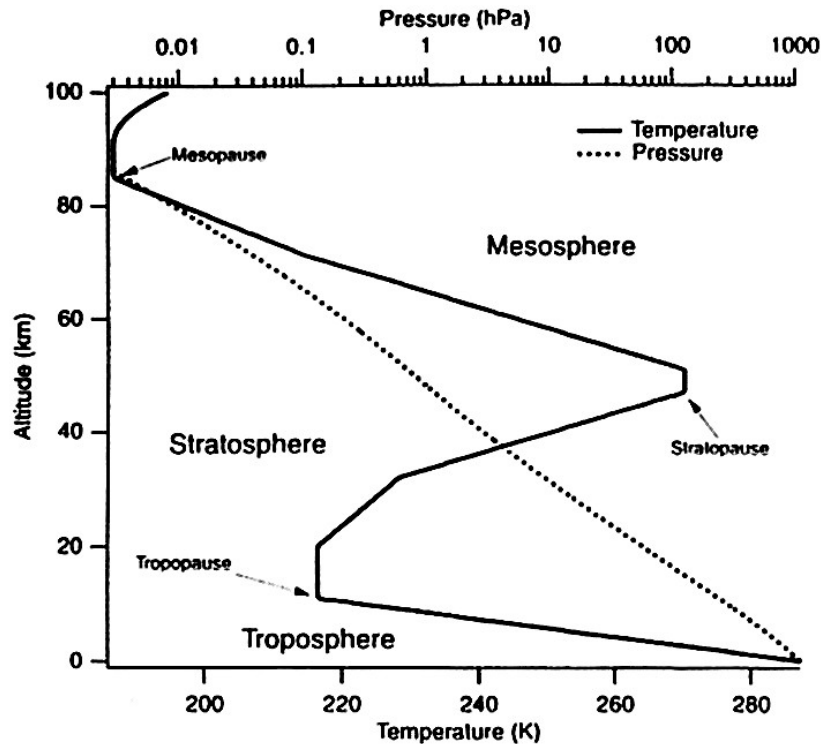


# Capítulo 1 - Introducción

El presente capítulo describe brevemente los procesos más relevantes de la fisicoquímica atmosférica de manera de poder entender la importancia de la presencia de radicales clorados en la estratosfera y de fundamentar la necesidad de su estudio. Los temas a tratar son: la composición de la atmósfera, las reacciones químicas más relevantes en la troposfera y en la estratosfera, las fuentes y los sumideros de ozono, ( $O_3$ ), y de CloroFluoroCarbonos, (CFC's), en particular, de diclorodifluorometano, ( $CF_2Cl_2$ ), así como el estado de conocimiento actual de las fuentes y de los sumideros del radical clorodifluorometilo, ( $CF_2Cl$ ).

## 1.1 Atmósfera.

Convencionalmente, la atmósfera se divide en capas en base a la variación de la temperatura con la altitud. La Figura 1.1 muestra un perfil típico de presión y temperatura [Dressler, 2000, pág. 42]. Mientras la presión sigue una ley cuasi-exponencial debida a la atracción gravitatoria terrestre, la temperatura presenta un perfil tipo *M rotada* con gradientes de ambos signos respecto de la altitud.



**Figura 1.1** Perfiles típicos de Temperatura y Presión.

La capa inferior de la atmósfera, la troposfera, contiene el 90 % de la masa total de la atmósfera y está caracterizada por un gradiente de temperatura negativo, disminuyendo la temperatura al aumentar la altitud. Esta capa contiene también a las nubes y todo el clima ocurre en la misma. El primer vértice en el perfil de temperatura se denomina tropopausa y demarca la separación entre la troposfera y la estratosfera, ubicándose entre los 10 y los 15 km de altura. En la estratosfera la temperatura aumenta con la altitud como consecuencia de la termalización colisional de las moléculas de  $O_3$  excitadas por haber absorbido radiación UV. La estratosfera contiene cerca del 10 % de la masa total de la atmósfera y el 90% del ozono atmosférico. La estratopausa, el segundo vértice del perfil de temperatura, demarca la separación entre la estratosfera y la mesosfera y está ubicada a una altura de 50 km, aproximadamente. En la mesosfera el gradiente de temperatura vuelve a cambiar disminuyendo con la altitud debido al enfriamiento radiativo IR por dióxido de carbono, ( $CO_2$ ), excitado colisionalmente. La parte de la energía térmica absorbida por  $CO_2$  que es reemitida hacia el espacio exterior se pierde del sistema provocando el gradiente de temperatura.

El 99 % de la masa de la atmósfera está compuesto por  $N_2$  y  $O_2$ , en las proporciones de 78 % y 21 %, respectivamente, siendo esta composición bastante homogénea hasta los 100 km, muy por arriba de la estratósfera. El 1 % restante está compuesto por varios gases, denominados componentes minoritarios o gases traza, cuya abundancia en la atmósfera es pequeña pero que producen un gran impacto sobre la misma. Muchos de estos gases absorben radiación en el infrarrojo térmico, (longitudes de onda desde unos pocos micrones hasta 20  $\mu m$ ), donde  $N_2$  y  $O_2$  son esencialmente transparentes. Como resultado, estos gases traza, los cuales incluyen  $CO_2$ , vapor de agua, ( $H_2O$ ), y  $O_3$  ejercen una influencia importante en el clima de la tierra.

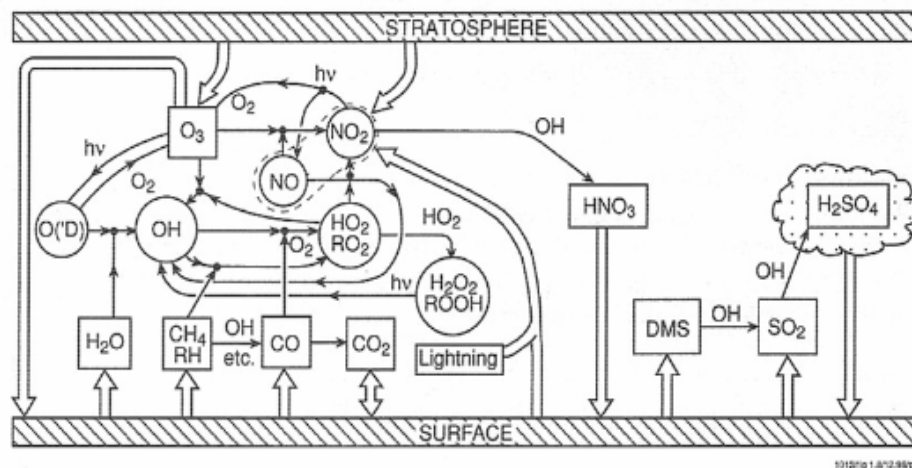
La atmósfera también filtra parte de la radiación solar que llega a la superficie terrestre. La mayor parte de la radiación que incide en la atmósfera posee un rango de longitudes de onda desde 100 nm hasta unos pocos micrones. La radiación con longitudes de onda menores a 200 nm es absorbida en la alta atmósfera, (entre 50 y 150 km), por  $O_2$ ,  $N_2$  y  $O$  mientras que, la de longitudes de onda superiores a 300 nm incide sobre la superficie terrestre con muy poca atenuación. En el rango de longitudes de onda entre 200 y 300 nm la radiación es absorbida fundamentalmente en la estratosfera por  $O_3$ . El rol que juegan las moléculas de  $O_3$  al absorber estos fotones es crucial ya que un fotón de 250 nm posee una energía de 5 eV, suficiente para romper enlaces químicos, en particular de ADN, e interferir así en distintos procesos biológicos. La radiación de esta

energía, dependiendo de su intensidad y del tiempo de exposición a la misma, produce daños en los seres vivos. Estos abarcan desde eritemas a la piel, conjuntivitis y deterioro en el sistema de defensas, hasta llegar a afectar el crecimiento de las plantas y dañar el fito y zooplancton, con las posteriores consecuencias que esto ocasiona para el normal desarrollo de la fauna marina

El estudio de la química atmosférica y, en particular, el estudio de  $O_3$  ha tomado interés público desde que se sabe que algunos de los gases de origen antropogénico podrían ser los causantes de una disminución gradual de la cantidad de  $O_3$  en la estratosfera.

## 1.2 Química de la Troposfera y de la Estratosfera.

En la Figura 1.2 se esquematizan los procesos que afectan a los constituyentes minoritarios de la troposfera [Brasseur, 1999, pág. 12]. Los componentes químicos liberados a la superficie por procesos naturales o antropogénicos son oxidados en la atmósfera antes de ser removidos por la lluvia húmeda o seca



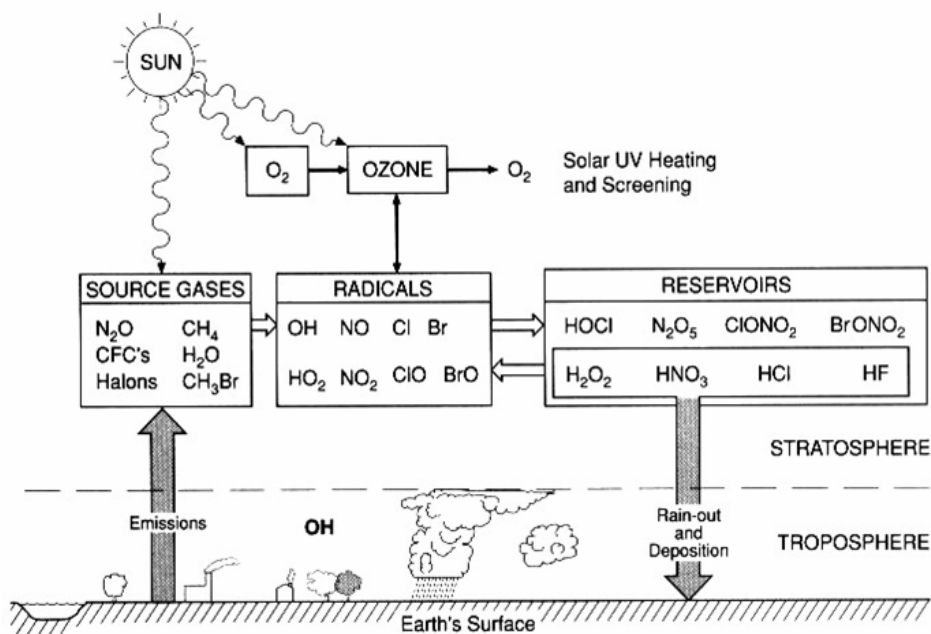
**Figura 1.2** Esquema de la química troposférica

Las especies químicas minoritarias clave en la troposfera incluyen compuestos orgánicos tales como metano, ( $CH_4$ ), e hidrocarburos no-metano, ( $RH$ ), así también como especies orgánicas oxigenadas y monóxido de carbono, ( $CO$ ), óxidos de nitrógeno, ( $NO_x$ ), (los cuales también son generados por las tormentas eléctricas), y otros compuestos nitrogenados como ácido nítrico y peróxi-acetil-nitrato, ( $PAN$ ),

compuestos hidrogenados, (en particular los radicales OH, HO<sub>2</sub> y peróxido de hidrógeno), ozono y compuestos con azufre (dimetil-sulfuro, (DMS), dióxido de azufre, y ácido sulfúrico).

El radical OH juega un papel muy importante en la troposfera debido a su capacidad de destruir muy eficientemente un gran número de especies químicas y de contribuir directamente a la capacidad oxidativa de la atmósfera. El ozono también juega un rol importante en la troposfera ya que junto con vapor de agua es una fuente de radicales OH. La presencia de O<sub>3</sub> en la troposfera se debe no sólo al transporte de masas de aire estratosféricas ricas en O<sub>3</sub> a través de la tropopausa, sino también a la generación fotoquímica a partir de la fotólisis UV de dióxido de nitrógeno. Una de las preguntas fundamentales de la química troposférica es hasta qué punto cambió la capacidad oxidativa de la atmósfera como resultado de la actividad humana.

Finalmente, la liberación de compuestos con azufre a la superficie terrestre y su oxidación en la atmósfera conduce a la formación de pequeñas partículas líquidas o sólidas, denominadas aerosoles, que permanecen en suspensión en la atmósfera. Estos aerosoles afectan directamente el balance radiativo de la atmósfera, por reflexión y absorción solar, e indirectamente, modificando la microfísica de las nubes. Las emisiones de compuestos con azufre se han incrementado dramáticamente, en particular en algunas regiones de Asia, Europa y América del Norte, como resultado de la actividad humana, específicamente por la combustión de carbón.



**Figura 1.3** Esquema de la química estratosférica.



La Figura 1.3 muestra un esquema simplificado de la química estratosférica y su relación con O<sub>3</sub> [Brasseur, 1999, pág. 13]. Los gases que no reaccionaron rápidamente, por ejemplo con el radical OH, o que no fueron removidos de la troposfera por las nubes y la lluvia, son transportados hacia la estratosfera donde luego, son disociados por la radiación UV de longitudes de onda corta produciendo radicales muy reactivos. Los Clorofluorocarbonos, (CFC's), y el óxido nitroso, (N<sub>2</sub>O), son algunos ejemplos de gases de vida media tan larga que, al ser fotolizados en la estratosfera, son una fuente de radicales Cl y óxidos de nitrógeno, (NO<sub>x</sub>), respectivamente. Estos radicales inician ciclos catalíticos que destruyen O<sub>3</sub> antes de convertirse en reservorios químicos y de ser gradualmente sacados de la estratosfera.

### 1.3 Fuentes y sumideros de O<sub>3</sub> estratosférico.

En 1930, Chapman dio el primer paso cuantitativo hacia el entendimiento de la fotoquímica del ozono estratosférico [Chapman, 1930]. Él propuso que la fuente principal de O<sub>3</sub> proviene de la fotólisis de O<sub>2</sub> generando O atómico seguida de la reacción termolecular entre O y O<sub>2</sub> según el esquema:



La mayor parte de la fotólisis de O<sub>2</sub> ocurre en el rango de longitudes de onda de la banda de Schumann–Runge (175–200 nm) y del continuo de Herzberg (extendiéndose hasta 242 nm) [Okabe, 1978, pág. 177-184].

Por otro lado, el sumidero principal de O<sub>3</sub> es la fotólisis UV.

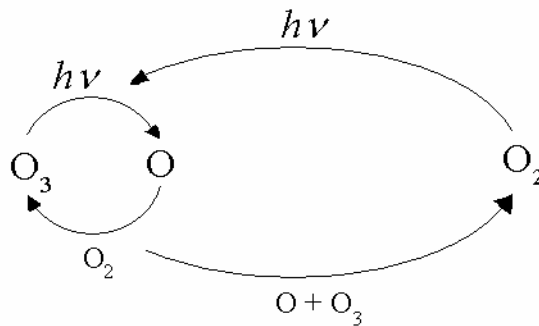


donde O(<sup>1</sup>D) y O(<sup>3</sup>P) son dos estados electrónicos de O. El oxígeno singlete, O(<sup>1</sup>D), es un estado electrónico excitado y se produce cuando la radiación incidente posee longitudes de onda menores que 300 nm. Para longitudes de onda mayores que 325 nm, O es producido en el estado triplete, O(<sup>3</sup>P). Para fotones incidentes en el rango entre 300 y 325 nm, se generan ambos estados electrónicos con eficiencias cuánticas

dependientes de la longitud de onda [Okabe, 1978, pág. 237-249]. El radical  $O(^1D)$  es notablemente más reactivo que  $O(^3P)$  debido a su mayor energía interna.

El estado excitado  $O(^1D)$  relaja colisionalmente de manera muy eficiente al estado  $O(^3P)$  (típicamente en procesos de una colisión), por lo que su concentración de estado estacionario en la estratosfera es  $10^{-6}$  a  $10^{-7}$  veces la de  $O(^3P)$ . Por simplicidad en la notación, a partir de aquí me referiré al estado triplete como O y, cuando hable del estado singlete, lo especificaré como  $O(^1D)$ .

Otro sumidero de  $O_3$  en el esquema de Chapman, aunque menos importante, es la descomposición directa de  $O_3$  por O:



**Figura 1.4** Esquema del ciclo de Chapman

La Figura 1.4 esquematiza las fuentes y los sumideros de  $O_3$  según el sistema de Chapman. Una definición útil es la de *Oxígeno Impar*,  $O_x$ , definido como la suma de O y  $O_3$  y, corresponde a todo el oxígeno que no está en la forma de  $O_2$ .

La velocidad de producción de  $O_3$  está dada por la reacción 1.2, con una constante de velocidad  $k_{O+O_2}(M)$ , y su principal sumidero se debe a la fotólisis descrita por las reacciones 1.3 (a y b) con una velocidad de destrucción neta  $J_{O_3}$ . En el estado estacionario vale:

$$\frac{[O]}{[O_3]} = \frac{J_{O_3}}{k_{O+O_2}[O_2]} \quad (1.5)$$

Valores típicos de las irradiancias obtenidos en la literatura [Brasseur, 1999, pág. 93] son  $J_{O_3} \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  en la baja estratosfera, (entre 20 y 40 km), y  $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  en la alta estratosfera, por encima de los 40 km. Por otro lado, a latitudes medias y en la baja estratosfera, se cumple que  $k_{O+O_2}(M)[O_2] \approx 500 \text{ s}^{-1}$  [Dressler, 2000, pág 42] lo que

indica que casi todo oxígeno impar está en la forma de  $O_3$  y una fracción muy pequeña, ( $10^{-6}$  a  $6 \cdot 10^{-5}$  aproximadamente), en la forma  $O$ . Además, debido a la baja concentración de  $O$  y al valor relativamente bajo de la constante de velocidad  $k_{O+O_3}$ , ( $\sim 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), [Atkinson, 2001], la reacción 1.4 es poco importante en la destrucción de  $O_3$  como se supuso para obtener la proporción de  $O$  a  $O_3$  en la expresión (1.5).

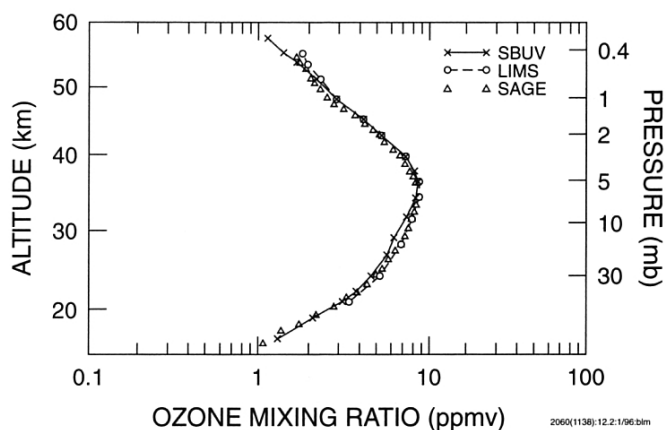
Es importante notar que en este esquema simplificado el equilibrio es absolutamente dinámico y, en exceso de  $O_2$ , el oxígeno está en la forma de  $O$  ó en la forma de  $O_3$ . La proporción de cada especie,  $O$  y  $O_3$ , varía, pero existiendo  $O$ , siempre se generará  $O_3$ . Por otro lado la disminución de ambas especies, o lo que es lo mismo, la disminución de  $O_x$  por otras reacciones dará como resultado neto una disminución en la concentración de equilibrio de  $O_3$ .

En el esquema de Chapman se consideró que los únicos sumideros de  $O_3$  son la fotólisis y, en menor medida, la reacción con  $O$ . En la estratosfera existen ciertas especies minoritarias ( $H$ ,  $OH$ ,  $NO$ ,  $Cl$  y  $Br$ ), gases traza, que pueden destruirlo catalíticamente. Un catalizador se define como la sustancia que, usada en pequeñas cantidades respecto de la concentración de un reactivo, incrementa notablemente la velocidad de la reacción sin ser consumido en el proceso. Para que la catálisis de  $O_3$  vía dichos gases traza sea importante la velocidad neta de la reacción debe ser mayor que la de  $O$  con  $O_3$  directamente, (reacción (1.4)), de forma tal que exista conversión neta de  $O_x$  a  $O_2$ . A partir del monitoreo de la concentración de  $O_x$  se ve que la catálisis es importante ya que las predicciones de los valores de equilibrio de  $O$  y  $O_3$  deducidos a partir del esquema de Chapman son notablemente superiores a los obtenidos experimentalmente.

Por ejemplo, a partir de dicho esquema el valor teórico de la concentración de estado estacionario de  $O_3$  es:

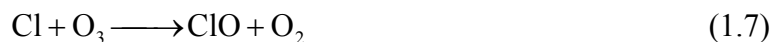
$$\frac{[O_3]}{[O_2]} \approx \sqrt{\frac{J_{O_2} k_{O+O_2}}{J_{O_3} k_{O+O_3}}} \quad (1.6)$$

Considerando los valores numéricos  $J_{O_2} = 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ ,  $J_{O_3} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{O+O_2} = 1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{O+O_3} = 8,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y, teniendo en cuenta que la proporción de  $O_2$  es de sólo el 20 %, el modelo de Chapman predice más de 40 ppmv. Como se observa en la Figura 1.5 este valor para la relación de mezcla de  $O_3$  es muy superior a los valores medidos aún a una altitud de 35 km.



**Figura 1.5** Relación de mezcla de O<sub>3</sub> a diferentes alturas en la estratosfera.

Stolarski y Cicerone [Stolarski, 1974] fueron los primeros en sugerir un ciclo catalítico de destrucción de O<sub>3</sub> estratosférico:



En este ciclo el átomo de Cl actúa como catalizador facilitando la conversión de O<sub>x</sub> a O<sub>2</sub> sin ser consumido. El resultado neto es equivalente al de la reacción 1.4 y, por lo tanto, dos O<sub>x</sub> son destruidos. A partir del trabajo de Stolarski y Cicerone se han propuesto varios ciclos catalíticos en los que intervienen Cl, Br, H, ClO, BrO, NO, OClO, etc, con eficiencias dependientes de la altura de la estratosfera ya sea por la presión, la temperatura y/o la intensidad de la radiación solar.

## 1.4 Fuentes y Sumideros de CloroFluoroCarbonos.

A principios de la década del 70 comenzó el interés en estudiar la química de los compuestos halogenados en la atmósfera debido a que la química de cloro en la estratosfera podría disminuir la capa de ozono [Stolarski, 1974] y a que la fuente de cloro serían los CFC's [Molina, 1974].

El origen de los CFC's es absolutamente antropogénico, utilizándose en solventes, refrigerantes, en la fabricación de espumas sintéticas y, menos frecuentemente, como propelentes de aerosoles. Estos compuestos son muy estables en la atmósfera con vidas medias entre 50 y 500 años. No se conoce ningún mecanismo por el cual sean

destruidos o removidos en la troposfera, por lo que, lentamente son transportados a la estratosfera donde son destruidos fotoquímicamente. Los CFC's además son gases de efecto invernadero debido a sus vidas medias muy largas y a que poseen bandas de absorción muy intensas en el infrarrojo. Una de las propiedades que condujeron al uso masivo de los CFC's fue la de ser químicamente inertes. Esta propiedad, positiva desde el punto de vista de su utilización industrial, es fuertemente negativa ambientalmente. Hidrofluorocarbonos, (HFC's), e hidroclorofluorocarbonos (HCFC's), son actualmente sustitutos industriales de los CFC's dado que son mucho menos estables y se descomponen en la troposfera al reaccionar con OH.

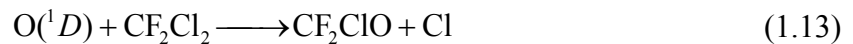
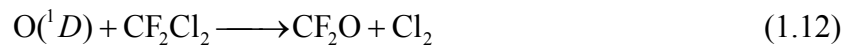
Existen dos sumideros de CFC's: la fotólisis UV y la oxidación por parte de  $O(^1D)$ , con eficiencias muy diferentes dependiendo del CFC en particular y de la altura de la estratosfera. Por ejemplo, alrededor del 1 % de la descomposición del CFC  $CFCl_3$  corresponde a la oxidación mientras que este porcentaje aumenta a 30 % para el caso de  $CF_2Cl_2$ .

En particular, la fotólisis UV de  $CF_2Cl_2$  genera los radicales Cl y  $CF_2Cl$ :



El radical Cl destruirá  $O_3$  según la reacción (1.7) ya mencionada.

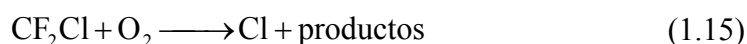
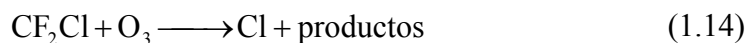
La oxidación de los compuestos halocarbonados del tipo  $CX_4$  puede producir:  $CX_3O + X$ ,  $CX_3 + XO$ ,  $CX_2O + X_2$  ó  $2X$ , con  $X = H, F, Cl$  ó  $Br$  en todas sus combinaciones. En particular, la oxidación del  $CF_2Cl_2$  se puede describir por el siguiente esquema:



Además de la desexcitación colisional de oxígeno singlete por parte de  $CF_2Cl_2$  (ec. (1.11)), (quenching físico), se espera la ocurrencia de 3 canales distintos (reacciones (1.10), (1.12) y (1.13)), debido a que la energía del enlace C-F es muy superior a la de los otros halógenos y, en consecuencia, la rotura de este enlace es menos probable.

## 1.5 Conclusiones.

A partir de la fotólisis UV de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (reacción 1.9) cabe preguntarse cuál es el rol del radical  $\text{CF}_2\text{Cl}$  en la estratósfera. Éste puede reaccionar con  $\text{O}_3$  y con  $\text{O}_2$ :



En ambas reacciones se libera Cl que, a su vez, reacciona posteriormente con  $\text{O}_3$ . La cinética de la reacción del radical  $\text{CF}_2\text{Cl}$  con el  $\text{O}_3$  fue estudiada por Ralph y Wayne quienes reportaron una cota inferior de la velocidad de reacción y resultó ser bastante lenta ( $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$  @ 298 K) [Ralph, 1982].

Forst y Caralp dieron una predicción teórica de la velocidad de la reacción (1.15) basados en el modelado de la serie completa  $\text{CX}_3 + \text{O}_2 + \text{M}$ , con  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$  [Forst, 1991]. A su vez Caralp y Lesclaux [Caralp, 1983] midieron la velocidad de reacción de  $\text{O}_2$  con el radical  $\text{CFCl}_2$  encontrando una buena correlación con la predicción teórica; sin embargo, el valor obtenido se modificaba en un factor 20 dependiendo del gas buffer utilizado. A partir de este resultado y del límite inferior de velocidad encontrado por Ralph y Wayne la reacción (1.14) parecería ser poco importante en la estratosfera ya que, considerando que las velocidades de asociación de los radicales  $\text{CFCl}_2$  y  $\text{CF}_2\text{Cl}$  con  $\text{O}_2$  son del mismo orden, el cociente de las mismas sería  $k_{\text{CF}_2\text{Cl}+\text{O}_3}/k_{\text{CF}_2\text{Cl}+\text{O}_2} \approx 10^{-3}$  y, a su vez, las relaciones de mezcla (mixing ratio) de  $\text{O}_2$  y  $\text{O}_3$  son 20 % y pocos ppmv, respectivamente.

En la oxidación del CFC  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  los canales (1.12) y (1.13) no han sido confirmados aún [Brasseur, 1999, pág. 299] y existen diferencias significativas en la importancia relativa de cada canal estimada por distintos autores. Force et al. [Force, 1981] midieron la velocidad de reacción total incluido el quenching físico sin proveer ninguna información sobre los productos. Donovan y Gillespie [Gillespie, 1976], observando la aparición de  $\text{O}(^3\text{P})$  y de ClO adjudicaron alrededor de un 60 % al canal (1.10) y un 40 % al (1.11). Por otro lado, en los datos cinéticos y fotoquímicos recomendados para su utilización en los modelos de química atmosférica [Atkinson, 1992] se proponen los productos CFClO y FCl en vez del canal (1.13).

## 1.6 Referencias.

Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, J.N. Crowley, R.F. Hampson, J.A. Kerr, M.J. Rossi and J. Troe, 2001, **Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical data for Atmospheric Chemistry**, <http://kinetics.nist.gov>.

Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, J.A. Kerr and J. Troe, 1992, **Kinetic and Photochemical data for Atmospheric Chemistry**, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol 21, n<sup>o</sup> 6, 1401.

Azcárate, M.L., J. Codnia, F.P. Diodati, a.a. Hnilo, M.A. Larotonda, 1999, **Development of all-solid state laser technology**, *Proceedings – SPIE the International Society for Optical Engineering*, 1999, vol 3572, n<sup>o</sup> 63, 370.

Brasseur, Guy. P., John J. Orlando and Geoffrey S. Tyndall, 1999, **Atmospheric Chemistry and Global Change**, Edited by Guy. P. Brasseur, John J. Orlando and Geoffrey S. Tyndall, Oxford University Press, New York, Cap 3.

Caralp, F. and R. Lesclaux, 1983, **Rate Constant for the Reaction of the CFCl<sub>2</sub> Radical with Oxygen in the Pressure Range 0.2-12 Torr at 298 K**, *Chem. Phys. Lett.*, vol 102, n<sup>o</sup> 1, 54-58.

Chapman, S., 1930, **A theory of upper-atmospheric ozone**, *Mem R. Meteorol. Soc.*, 3, 103-125.

Codnia, J., M.L. Azcárate, 1998, **Active Q-switched diode pumped Nd:YAG laser**, *Proceedings-III Encuentro Iberoamericano de Óptica [III RIAO] / VI Encuentro Latinoamericano de Óptica, Láseres y sus aplicaciones [OPTILAS'98]*, Edición electrónica: Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 1998. Santa Fé de Bogotá, Colombia.

Codnia, J., M.L. Azcárate, 1999, **Generación de segunda armónica en un láser Nd:YAG bombeado por diodos**, *Anales AFA*, vol 11, 80-83.

Codnia, J., J.J. Merino, M.L. Azcárate, 1999, **Fuente de emisión en 11 μm**, *Anales AFA*, vol 11, 84-88.

Dressler, Andrew E., 2000, **The Chemistry and Physics of Stratospheric Ozone**, Edited by R. Dmowska, J. R. Holton and H. T. Rossby, International Geophysics Series, Academic Press, London, UK.

Force, A.P. and J.R. Wiesenfeld, 1981, **Collisional Deactivation of O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) by the Halomethanes. Direct Determination of Reaction Efficiency**, *J. Phys. Chem*, 85, 782-785.

Forst, W. and F. Caralp, 1991, **Microcanonical variational theory of radical recombination by inversion of interpolated partition function. Part 2 – CX<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> (X = H, F, Cl)**, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 87, 2307-2315.

Gillespie, H.M. and R.J. Donovan, 1976, **Reaction of O(<sup>2</sup><sup>1</sup>D<sub>2</sub>) atoms with Chlorofluoromethanes: formation of ClO**, *Chem. Phys. Lett.*, 37(3), 468-470.

Molina, M.J. and F.S. Rowland, 1974, **Stratospheric sink for chlorofluoro-methanes: Chlorine atom catalysed destruction of ozone**, *Nature* 249, 810.

Okabe, H., 1978, **PhotoChemistry of Triatomic Molecules, PhotoChemistry of Small Molecules**, Edited by Wiley-Interscience Publications, John Wiley & Sons, New York.

Petillo, D., J. Codnia, M.L. Azcárate, 1996, **Construcción de un láser de CO<sub>2</sub> TEA**, *Anales AFA*, vol 8, 34-36.

Ralph, D.G. and R.P. Wayne, 1982, **Reactions of the Chlorodifluoromethyl Radical Formed in the Photolysis of Halogenocarbon + Ozone Mixtures.**, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 78, 1815-1823.

Stolarski, R.S. and R.J. Cicerone, 1974, **Stratospheric chlorine: a possible sink for ozone.** *Can. J. Chem*, vol 52, 1610-1615.



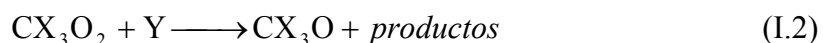
# Parte I – Sistema CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>

## I.1 Introducción.

Como se mencionó en la introducción (Capítulo 1) los compuestos halocarbonados funcionan como reservorios de Cl el cual puede ser liberado en la estratosfera a partir dos procesos físicoquímicos: fotólisis y oxidación. Los procesos de oxidación de los CFC's han sido ampliamente estudiados [Gillespie, 1976] [Davidson, 1978] [Force, 1981] y en muchos de los casos se conocen los mecanismos de reacción.

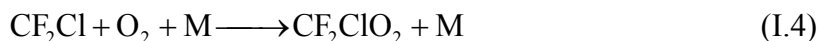
La oxidación de los radicales halometilos también ha sido estudiada tanto desde un punto de vista teórico [Forst, 1991] como experimental. Entre varias de las técnicas experimentales utilizadas en estos trabajos se pueden mencionar: fotólisis de destello [Carr, 1986] [Moore, 1990] y fotólisis inducida por láser [Lesclaux, 1984] [Caralp, 1986] [Francisco, 1989] [Awadhesh Kumar, 1993] para iniciar estas reacciones y las de espectrometría de masas resuelta en el tiempo [Lesclaux, 1984] [Caralp, 1986] [Moore, 1990], absorción UV [Carr, 1986] y fluorescencia IR resuelta en el tiempo [Francisco, 1989] [Awadhesh Kumar, 1993] para la detección de los productos. Sin embargo, los complicados mecanismos propuestos involucran varias reacciones de las cuales, en algunos casos, se tiene sólo un valor estimado de las velocidades de reacción. En particular, la constante de velocidad para la asociación del radical halometilo con oxígeno ha sido determinada en un régimen de alta presión (cerca de una atmósfera) para CCl<sub>3</sub> [Cooper, 1981] y CF<sub>3</sub> [Cooper, 1981] [Kaiser, 1995] y en un rango de 0,2 a 12 Torr para el radical CFC<sub>2</sub> [Caralp, 1983].

Un mecanismo ampliamente aceptado para explicar la oxidación del radical halometilo es a través la formación del peróxido [Lesclaux, 1984] [Tuckerman, 1985] [Wu, 1992] [Ryan, 1984], y se describe como sigue:



con  $X = \text{F}, \text{Cl}$  o  $\text{Br}$ , donde  $Y$  puede ser algún halógeno o el peróxido  $\text{CX}_3\text{O}_2$ .

En particular, el mecanismo usualmente propuesto para el radical halometilo  $\text{CF}_2\text{Cl}$  es [Wu, 1992]:



Las reacciones (I.5) y (I.6) han sido bastante estudiadas y sus velocidades de reacción medidas por Carr et al. [Carr, 1986] [Wu, 1992]. Por otro lado, no se poseen datos cinéticos de la reacción termolecular (I.4). Este esquema cinético les permite explicar a Wu et al. la evolución temporal del peróxido,  $\text{CF}_2\text{ClO}_2$ , y del fluoruro de carbonilo,  $\text{CF}_2\text{O}$ , seguidos por espectrometría de masas.

No se conoce la entalpía de formación de  $\text{CF}_2\text{ClO}$ , pero el rápido decaimiento unimolecular del monóxido (reacción (I.7)) indicaría que la reacción es exotérmica y que muy probablemente el producto  $\text{CF}_2\text{O}$  se forma en un estado vibracional excitado. En ese caso la reacción (I.7) se transforma en las reacciones:



Bajo ciertas condiciones, la evolución temporal de la fluorescencia de  $\text{CF}_2\text{O}$  daría información sobre la cinética del proceso y en particular sobre la reacción (I.4).

En el capítulo siguiente se detallan los trabajos realizados sobre la oxidación del radical halometilo  $\text{CF}_2\text{Cl}$  a partir del estudio de la fotólisis IR del sistema  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ .

## I.2 Referencias.

Awadhesh Kumar, R.K. Vatsa, P.D. Naik, K.V.S. Rama Rao and J.P. Mittal, 1993, **Infrared fluorescence from nascent  $\text{CO}_2$  and  $\text{COF}_2$  photoproducts in IR multiphoton dissociation of trifluoroacetic acid.**, *Chem. Phys. Lett.*, **208**(5-6), 385-391.

Caralp, F. and R. Lesclaux, 1983, **Rate Constant for the Reaction of the  $\text{CFCl}_2$  Radical with Oxygen in the Pressure Range 0.2-12 Torr at 298 K**, *Chem. Phys. Lett.*, vol **102**, n<sup>o</sup> 1, 54-58.

- Caralp, F., R. Lesclaux and A.M. Dognon, 1986, **Kinetics of the reaction of  $\text{CF}_3$  with  $\text{O}_2$  over the temperature range 233-273 K**, *Chem. Phys. Lett.*, vol 129, 433.
- Carr, R.W. Jr., D.G. Peterson and F.K. Smith, 1986, **Flash Photolysis of 1,3 – Dichlorotetrafluoroacetone in the Presence of Oxygen. Kinetics and Mechanism of the Oxidation of the Chlorodifluoromethyl Radicals**, *J. Phys. Chem*, 90, 607-614.
- Cooper, R., J.B. Cumming, S. Gordon and W.A. Mulac, 1980, **The reactions of the halomethyl radicals  $\text{CCl}_3$  and  $\text{CF}_3$  with oxygen**, *Radiat. Phys. Chem.*, vol 16, 169.
- Davidson, J.A. and H.I Schiff, 1978, **Temperature dependence of the rate constants for reactions of  $\text{O}(^1D)$  atoms with a number of halocarbons**, *J. Chem. Phys.*, 69(9), 4277-4279.
- Force, A.P. and J.R. Wiesenfeld, 1981, **Collisional Deactivation of  $\text{O}(^1D_2)$  by the Halomethanes. Direct Determination of Reaction Efficiency**, *J. Phys. Chem*, 85, 782-785.
- Forst, W. and F. Caralp, 1991, **Microcanonical variational theory of radical recombination by inversion of interpolated partition function. Part 2 –  $\text{CX}_3 + \text{O}_2$  (X = H, F, Cl)**, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 87, 2307-2315.
- Francisco, J. and Z. Li, 1989, **Rate measurement of reactions of trifluoromethyl radicals with nitrogen dioxide**, *Chem. Phys. Lett.*, 162, 528-534.
- Gillespie, H.M. and R.J. Donovan, 1976, **Reaction of  $\text{O}(2^1D_2)$  atoms with Chlorofluoromethanes: formation of  $\text{ClO}$** , *Chem. Phys. Lett.*, vol 37, n<sup>o</sup> 3, 468-470.
- Kaiser, E.W., T.J. Wallington and M.D. Hurley, 1995, **Kinetics study of the reaction of chlorine atoms with  $\text{CF}_3\text{I}$  and the reactions of  $\text{CF}_3$  radicals with  $\text{O}_2$  and  $\text{NO}$  at 296 K**, *Int. J. Chem. Kinet.*, vol 27, 205-218.
- Lesclaux, R. and F. Caralp, 1984, **Determination of the Rate Constants for the Reactions of  $\text{CFCl}_2\text{O}_2$  Radical with  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$  by Laser Photolysis and Time Resolved Mass Spectrometry**, *Int. J. Chem. Kinet.*, vol 16, 1117-1128.
- Moore, S.B. and R.W. Carr, 1990, **Kinetics of the Reactions of  $\text{CF}_2\text{ClO}_2$  Radicals with Nitrogen Dioxide**, *J. Phys. Chem*, 94, 1393-1400.
- Ryan, K.R. and I.C. Plumb, 1984, **Kinetics of the reactions of  $\text{CCl}_3$  with  $\text{O}$  and  $\text{O}_2$  and of  $\text{CCl}_3\text{O}_2$  with  $\text{NO}$  at 295 K.**, *Int. J. Chem Kinet*, 16.
- Tuckerman, R.T. and E. Whittle, 1985, **Photo-oxidation of  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  and competitive reactions of  $\text{CF}_2\text{Cl}$  radicals with  $\text{O}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  and  $\text{HBr}$** , *J. PhotoChem*, 31, 7-19.
- Wu, F. and R.W. Carr, 1992, **Time Resolved Observation of the Formation of  $\text{CF}_2\text{O}$  and  $\text{CFCIO}$  in the  $\text{CF}_2\text{Cl}+\text{O}_2$  and  $\text{CFCl}_2+\text{O}_2$  Reactions. The Unimolecular Elimination of  $\text{Cl}$  Atoms from  $\text{CF}_2\text{ClO}$  and  $\text{CFCl}_2\text{O}$  Radicals**, *J. Phys. Chem*, 96, 1743-1748.

## Capítulo 2 – Oxidación del radical CF<sub>2</sub>Cl

### 2.1 Introducción.

Se estudió de la reacción de los radicales CF<sub>2</sub>Cl con O<sub>2</sub> en presencia de N<sub>2</sub>. Para ello se utilizó la técnica de disociación multifotónica infrarroja, (DMFIR), para la generación de los radicales CF<sub>2</sub>Cl y la de fluorescencia infrarroja resuelta en el tiempo, (FIR), para medir la velocidad de desaparición de los radicales y, por lo tanto, determinar la velocidad de oxidación de los mismos.

Inicialmente se realizaron una serie de experiencias preliminares a fin de determinar la cantidad de radicales generados por pulso y su posible variabilidad al agregarle el gas aceptor O<sub>2</sub>. Estas experiencias permitieron realizar un análisis cuali y cuantitativo de los reactivos y la identificación de los productos por espectrometría IR a la vez de optimizar la técnica de detección de la señal de fluorescencia.

Con esta información, luego se realizaron una serie de mediciones donde se obtuvo la señal de fluorescencia IR parametrizada en las presiones de los gases CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>.

En este capítulo se describen los aspectos experimentales más relevantes, se presentan y analizan los resultados obtenidos y se los compara con un modelo y con resultados y estimaciones obtenidas por otros investigadores.

### 2.2 Experiencias preliminares.

#### **Preparación de las muestras**

Todas las experiencias se realizaron en celda estanca. Para ello se utilizó una celda de 10 cm de longitud y 3 cm de diámetro, construida de vidrio Pyrex con ventanas de KCl selladas con araldite. Otra ventana ubicada lateralmente en la celda, también de KCl, permitía captar la emisión de fluorescencia en una dirección ortogonal al eje de la misma. Esto posibilitaba reducir el enmascaramiento de la señal por el pulso del láser que era varios órdenes de magnitud superior a la misma. La celda poseía un *dedo frío* que permitía optimizar el procedimiento de carga. Los gases utilizados fueron provistos

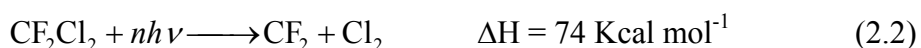
por: MATHESON de 99,9 % de pureza (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Freón 12)), AGA 99,8 % (N<sub>2</sub>) y L'Air Liquide 99,998 % (O<sub>2</sub>). Antes de comenzar las experiencias se purificó el Freón 12 mediante ciclos de condensación y expansión en un baño de N<sub>2</sub> líquido. Antes y después de cada experiencia se realizaba un espectro infrarrojo con el fin de evaluar la correcta operación en la carga de los reactivos.

## Generación de los radicales CF<sub>2</sub>Cl

Existen diversas formas de generar los radicales CF<sub>2</sub>Cl: por fotólisis UV de CF<sub>2</sub>ClBr [Tuckerman, 1985] [Wu, 1992] o de Diclorotetrafluoroacetona [Majer, 1969] [Soung, 1982] [Carr, 1986], o por fotólisis IR de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> utilizando un láser de CO<sub>2</sub> continuo [Zitter, 1990] o pulsado TEA [Codnia, 1995]. También se pueden generar por reacciones químicas como ser, por ataque de O(<sup>1</sup>D) a CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [Ralph, 1982] o por reacción de F con CHF<sub>2</sub>Cl [Tsai, 1989]. Cada método tiene sus ventajas y sus dificultades las cuales son muy dependientes de la técnica de análisis y de lo que se quiere determinar. En este trabajo se buscó que el método fuera eficiente, generándose una gran cantidad de radicales, y lo suficientemente específico de forma tal de minimizar la generación de otros radicales que interfirieran y complicasen el esquema cinético.

Los radicales se generaron a partir de la DMFIR de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Para ello se utilizó un láser de CO<sub>2</sub> TEA, pulsado, sintonizable, (1 J por pulso, 180 ns de ancho de pulso), construido en el laboratorio, sintonizado en la línea 10P(42) resonante con el modo ν<sub>6</sub> de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (923 cm<sup>-1</sup>).

La DMFIR de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> debida a la absorción secuencial de alrededor de 25 fotones resonantes con el modo vibracional ν<sub>6</sub> correspondiente al enlace C-F presenta dos canales alternativos:



En las condiciones de este trabajo más del 90 % del reactivo disociado ocurre a través del canal (2.1) [Nip, 1981].

La eficiencia de la disociación depende de la fluencia del láser, de la presión de reactivo y de la presión total de la muestra. En un trabajo anterior [Codnia, 1995] se

caracterizó la cantidad de radicales generados por pulso en función de la fluencia y la presión. Dicha cantidad se puede describir mediante la expresión:

$$\Delta[\text{CF}_2\text{Cl}] = 2,83 \cdot 10^{12} (P_0 + 0,4) P_0 \Phi^{2,73} \quad \text{cm}^{-3} \text{ molec} \quad (2.3)$$

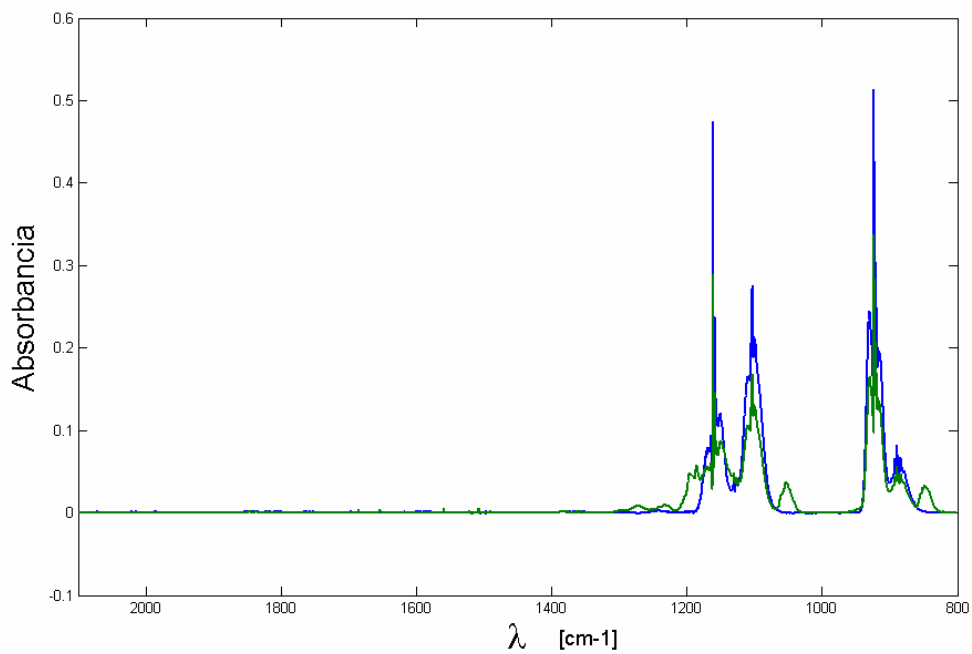
siendo  $P_0$  la presión inicial de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, en Torr, y  $\Phi$  la fluencia en J cm<sup>-2</sup>. Esta expresión fenomenológica para la concentración de radicales se obtuvo al caracterizar la disociación de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro en un rango de presiones de 0,25–14 Torr de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y de fluencias desde el umbral de disociación hasta 3,2 J cm<sup>-2</sup>.

## Identificación de los productos de reacción

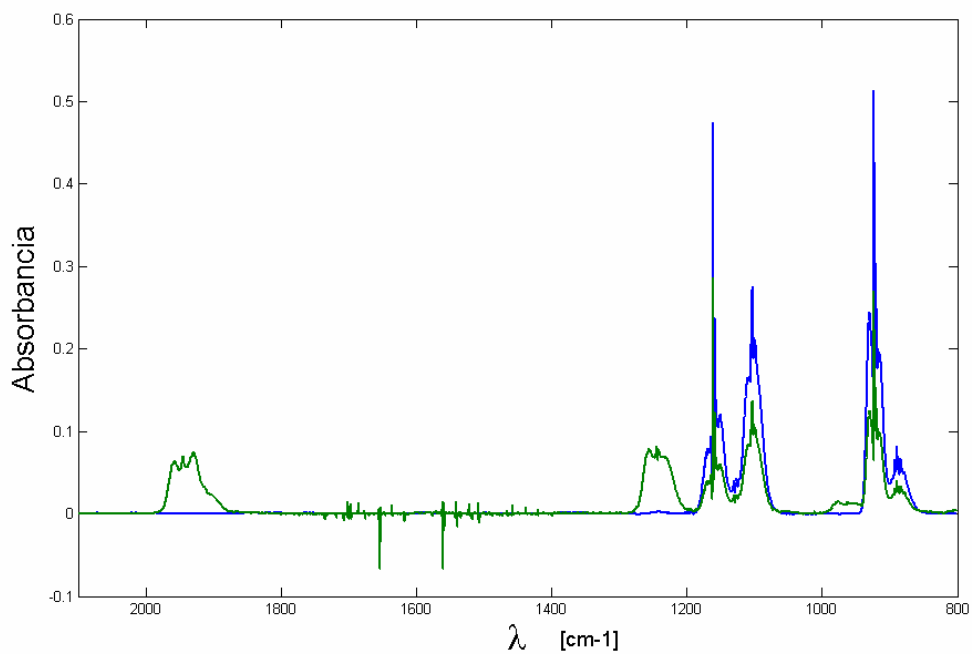
La identificación y cuantificación tanto de productos como de reactivos se realizó por espectrometría IR con un espectrofotómetro de transformada de Fourier Perkin Elmer FTIR System 2000. Para ello se desarrolló un programa que, mediante técnicas de regresión multi-lineal, determina la proporción de los distintos componentes de una muestra incógnita a partir de espectros patrón previamente calibrados. En el **Apéndice A – Análisis de espectros FTIR** se detalla el método desarrollado para la evaluación de las concentraciones, y de sus incertezas, a partir de los espectros IR medidos.

En ausencia de O<sub>2</sub> se identificó al isómero 1,2-Dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano CF<sub>2</sub>Cl-CF<sub>2</sub>Cl (Freón 114) como único producto de reacción. La Figura 2.1 muestra un espectro de 1 Torr de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sin irradiar (en color azul) e irradiado (en color verde) en el cual se observa una disminución de cerca del 40 % de la cantidad de reactivo y la aparición de 0,2 Torr del producto CF<sub>2</sub>Cl-CF<sub>2</sub>Cl.

En presencia de O<sub>2</sub> se identificó a CF<sub>2</sub>O, (Fluoruro de Carbonilo), como único producto de reacción activo en el IR. La Figura 2.2 muestra un espectro de una muestra de 1 Torr de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y 1 Torr de O<sub>2</sub>, sin irradiar (en color azul) e irradiada (en color verde) en el cual se observa la disminución de cerca del 50 % de la cantidad de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> inicial y la aparición de 0,5 Torr del producto CF<sub>2</sub>O. Este último se distingue claramente por las bandas asociadas al modo de estiramiento CO en 1928 cm<sup>-1</sup>, típico del grupo carbonilo, y los modos de estiramiento CCl<sub>2</sub> antisimétrico y simétrico, en 1249 cm<sup>-1</sup> y 965 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.



**Figura 2.1:** Muestra con 1 Torr de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  puro, sin irradiar (Azul) e irradiada (Verde).



**Figura 2.2:** Muestra con 1 Torr de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  + 1 Torr de  $\text{O}_2$ , sin irradiar (Azul) e irradiada (Verde).

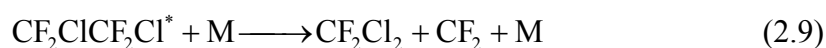
## Recombinación de los radicales CF<sub>2</sub>Cl

A partir del trabajo de Majer et al [Majer, 1969] se sabe que, en un régimen de alta presión (80 Torr), los radicales pueden recombinarse mediante el siguiente esquema:



Las eficiencias de cada canal son 83 % y 17 % para las reacciones (2.4) y (2.5), respectivamente [Jones, 1990]. Este fenómeno de regeneración de reactivo a partir de la recombinación de radicales daría una eficiencia de disociación menor que la real producida por el láser. A diferencia de lo que ocurre con la DMFIR de otras moléculas, en particular para SiF<sub>4</sub> [Alcaráz, 2004], donde la recombinación de radicales es muy eficiente, en este caso sólo un 17 % de la recombinación de dos radicales CF<sub>2</sub>Cl regeneraría producto.

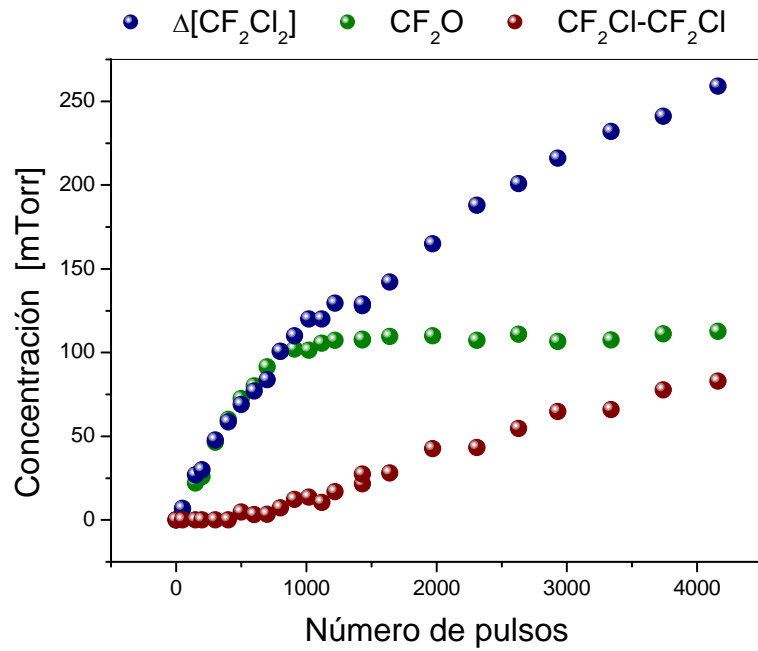
Por otro lado, considerando que la estabilización de los productos depende de la termalización colisional, un esquema más realista es:



Las reacciones (2.6) y (2.9) indican que únicamente en un régimen de alta presión la especie excitada se termaliza y se regenera reactivo. Esto se verificó [Codnia, 2003] mediante una serie de experiencias utilizando mezclas CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + Ar + O<sub>2</sub> con una baja proporción de éste último e irradiada con muchos pulsos hasta consumir totalmente el oxígeno molecular. La Figura 2.3 muestra la evolución pulso a pulso de las cantidades de reactivo disociada y de producto generada. Como se observa en la figura, luego de los primeros 1000 pulsos se consumió todo O<sub>2</sub> (se detuvo la producción de CF<sub>2</sub>O) y recién ahí comienza a ser importante la generación de CF<sub>2</sub>ClCF<sub>2</sub>Cl.

A partir de estas experiencias se puede concluir que habiendo oxígeno en la muestra, aún en pequeñas cantidades, las reacciones de recombinación (2.6) a (2.9) se ven fuertemente inhibidas.





**Figura 2.3:** Evolución pulso a pulso de las cantidades de reactivo disociado y de productos generada.

## 2.3 Fluorescencia IR.

En una reacción química como la descrita por el esquema simple (2.10) – (2.12), los reactivos A y B generan una molécula C excitada vibracionalmente. Luego, ésta puede decaer radiativamente emitiendo fluorescencia (reacción (2.11)) ó no radiativamente (reacción (2.12)), con eficiencias dependientes del tiempo de vida media de fluorescencia,  $\beta^1$ , y de la presión de la muestra, [M].



Si las velocidades de los procesos (2.10), (2.11) y (2.12) son  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma(\text{M})$ , respectivamente, la intensidad de la señal de fluorescencia emitida, la cual es proporcional a la concentración de la especie excitada  $\text{C}^*$ , puede escribirse como:

$$I(t) = A_0 \frac{\alpha[\text{B}]\beta}{\alpha[\text{B}] - \beta - \gamma(\text{M})} (-e^{-\alpha[\text{B}]t} + e^{-(\beta+\gamma(\text{M}))t}) \quad (2.13)$$

donde A<sub>0</sub> es la concentración inicial de moléculas del tipo A y considerando que B está en exceso respecto de A de forma tal de estar en el régimen de pseudo primer orden. Con este esquema tan simple la señal biexponencial (2.13) tiene en cuenta la velocidad de desaparición del reactivo A y las velocidades de desexcitación radiativa y no radiativa.

En la realidad la situación es bastante más compleja ya que la entalpía de formación de C\* podría ser tal que el grado de excitación fuera muy superior al primer nivel correspondiente a algún modo de vibración. Por lo tanto, la desexcitación radiativa podría ocurrir en forma de una cascada desde los niveles altos con una emisión de fluorescencia cuyo espectro de emisión evolucionaría en el tiempo. Dicho espectro estaría caracterizado inicialmente por un corrimiento hacia el rojo, desplazándose luego hacia el azul, debido a la anarmonicidad de los niveles vibracionales [Oum, 1997]. A modo de ejemplo, para el esquema descrito por las reacciones (I.1) – (I.3) no se conocen las entalpías de formación del peróxido y del monóxido, CF<sub>2</sub>ClO<sub>2</sub> y CF<sub>2</sub>ClO, respectivamente, para las reacciones del radical CF<sub>2</sub>Cl pero si se conocen las del radical CCl<sub>3</sub>. El mecanismo de asociación propuesto para el mismo es:

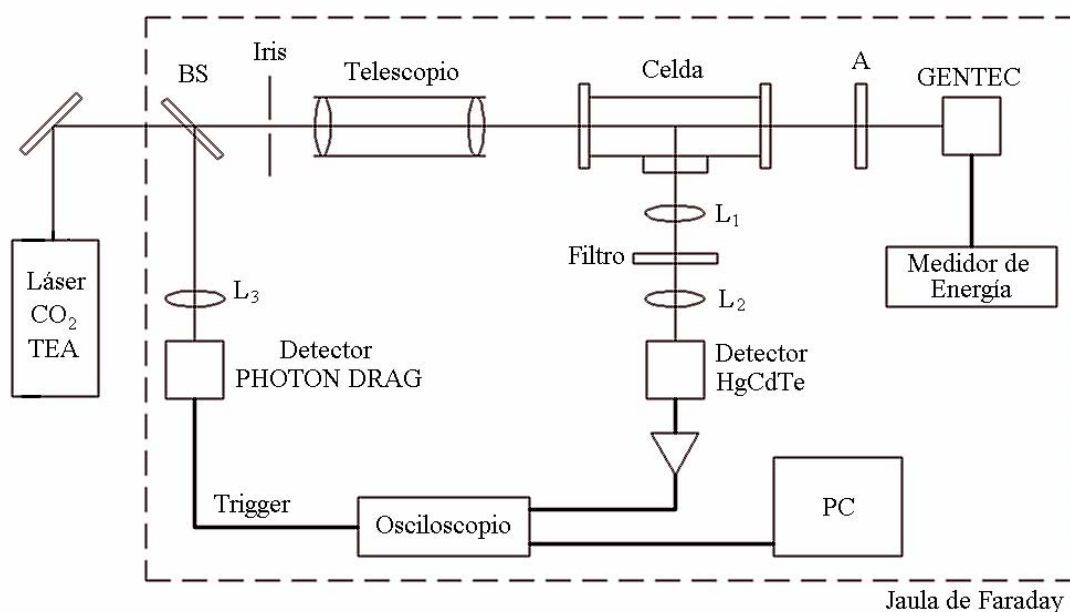


Las tres reacciones son exotérmicas. En particular, la última posee un exceso de energía de 14 kcal mol<sup>-1</sup>, lo que equivale a más de dos fotones de un enlace carbonilo típico, (~2000 cm<sup>-1</sup>), y dado que el otro producto es un átomo, (Cl), lo más probable es que el fosgeno (CCl<sub>2</sub>O), se lleve casi toda la energía disponible. Esto implica, mediante consideraciones puramente energéticas, que estando el monóxido termalizado, la molécula podría formarse a lo sumo en el segundo nivel excitado correspondiente al modo de oscilación del grupo carbonilo.

Por otro lado, la desexcitación colisional descrita aquí por un mecanismo simple dado por la ec. (2.12), engloba distintas formas de intercambio y de redistribución de la energía tales como transferencia entre estados vibracionales, (V-V), y a estados rotacionales y traslacionales, (V-T/R), y difusión de calor y masa. Cada uno de estos procesos posee tiempos característicos, en general, claramente diferenciados.

## Dispositivo experimental

En la Figura 2.4 se esquematiza el dispositivo experimental utilizado. Las experiencias de fluorescencia se realizaron dentro de una Jaula de Faraday, debido a la gran sensibilidad del sistema de detección, para evitar así el ruido electromagnético generado por la operación del láser.



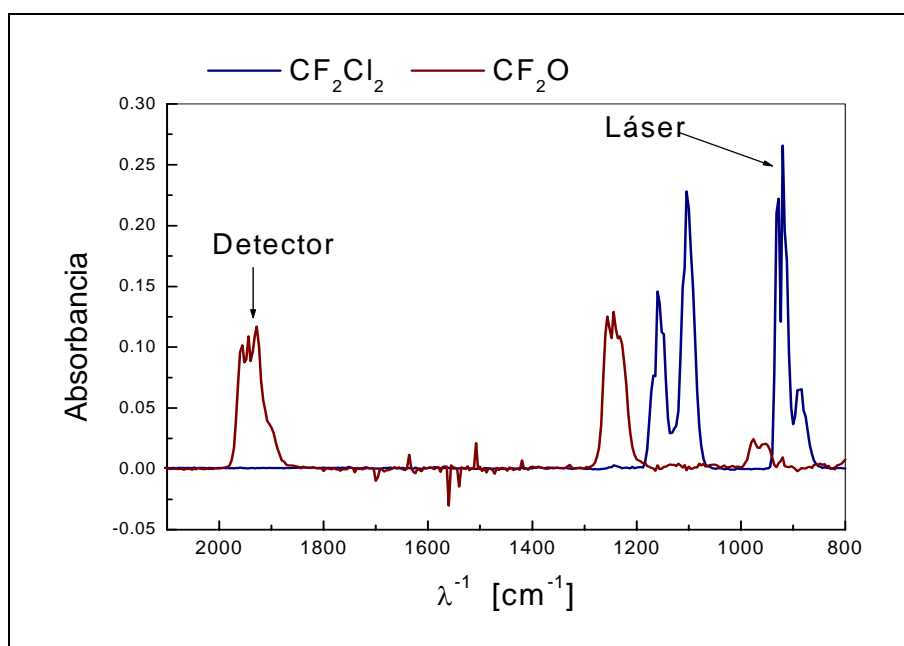
**Figura 2.4:** Esquema del dispositivo experimental.

El haz introducido en la jaula se diafragmó circularmente con un iris. Con la intención de aumentar la fluencia del láser manteniendo la geometría colimada, se redujo el área del haz a la mitad mediante un telescopio. El telescopio utilizado consistió en un tubo de vidrio cerrado herméticamente en los extremos con dos lentes de SeZn de manera de poder hacerle vacío. La relación 2:1 de distancias focales de ambas lentes permitió obtener un haz colimado incidente en la celda con un área de  $0,13 \pm 0,02$  cm<sup>2</sup>. Un separador de haz de SeZn derivaba una pequeña fracción de la energía incidente enfocándola sobre un detector rápido PHOTON DRAG la cual era utilizada como señal de disparo, (Trigger), para la digitalización de la señal de fluorescencia. La energía incidente se midió con un detector piroeléctrico GENTEC ED-500.

El sistema óptico para la colección de la energía emitida por la fluorescencia era el siguiente: la celda poseía una ventana de KCl, ubicada ortogonal a la dirección del haz,

por donde salía la fluorescencia emitida por el gas la cual se captaba con un detector de TeCdHg, Judson Infrared, J15D12, enfriado con N<sub>2</sub> líquido. Un sistema de dos lentes de NaCl plano-convexas de 2 cm de distancia focal, dispuestas con sus focos coincidentes, y un filtro interferencial sintonizable OCLI ubicado en dicho foco estaban intercalados entre la celda y el detector. Esta configuración permitió que la fluorescencia emitida por el gas dentro de la celda pasase por la ranura del filtro sin ser diafragmada apreciablemente.

Se utilizó una ventana de Zafiro pegada al detector para eliminar la emisión en 10 μm proveniente de la dispersión del pulso del láser en las ventanas de la celda. Dado que el filtro interferencial tenía una transmitancia baja, (30 % aprox.), en algunas experiencias, el modo ν<sub>1</sub> de CF<sub>2</sub>O se aisló mediante un filtro gaseoso. El mismo consistía en una celda de 5 cm de largo cargada con 760 Torr de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> colocada entre la celda de fluorescencia y el detector.



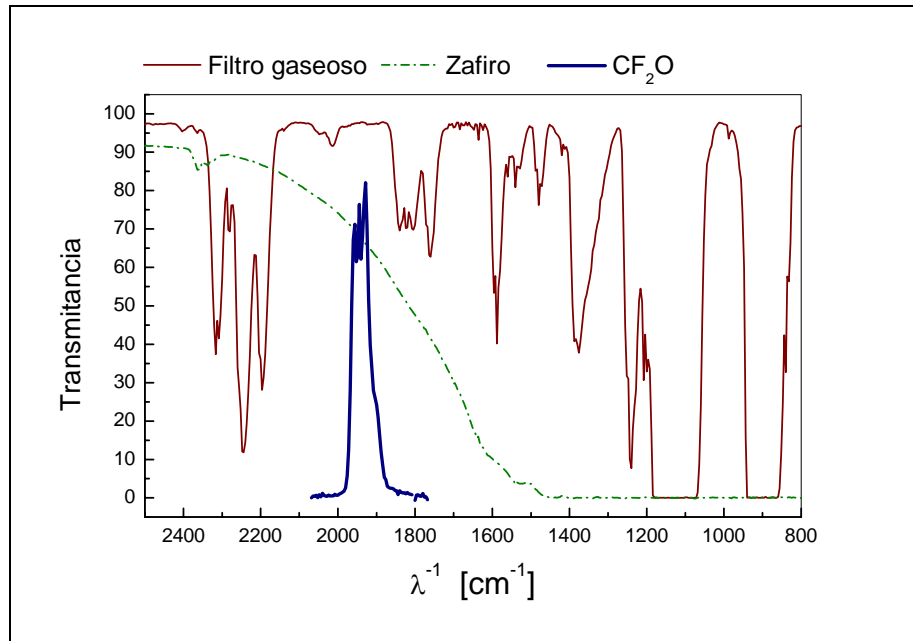
**Figura 2.5:** Espectros IR de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y CF<sub>2</sub>O.

La Figura 2.5 muestra los espectros IR de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y de CF<sub>2</sub>O con el fin de visualizar la región de irradiación, (láser), y de observación, (detector).

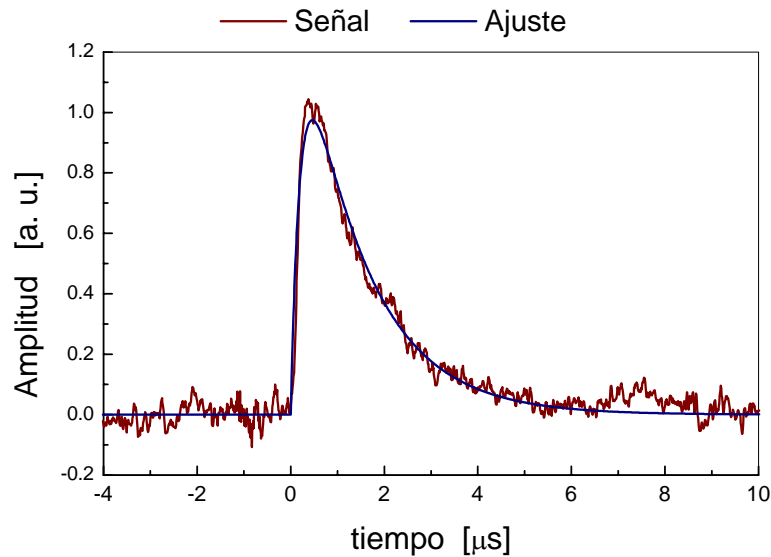
Los espectros IR de la ventana y del filtro gaseoso se muestran en la Figura 2.6 donde se ve que la transmitancia total en la banda observada, 1928 cm<sup>-1</sup>, es del 67 %.

En esta figura se superpuso también la banda del grupo carbonilo de CF<sub>2</sub>O que es la región donde se observó la fluorescencia. En esta configuración se utilizó una lente de

NaCl de 2 cm de diámetro y 2,5 cm de distancia focal enfocada sobre el detector, de manera de coleccionar la máxima cantidad de energía posible.



**Figura 2.6:** Espectros del filtro gaseoso y de la ventana de zafiro.



**Figura 2.7:** Respuesta temporal del sistema de detección.

Las señales detectadas se amplificaron con un pre-amplificador de bajo ruido Judson Infrared Inc. model 100 y se digitalizaron con un osciloscopio digital Hewlett-Packard 54510A. Con la finalidad de aumentar la relación señal ruido se efectuaron entre 200 y

400 promedios para cada medición y las señales obtenidas se analizaron con una computadora.

Dado que una parte muy importante de las señales de fluorescencia ocurría en un tiempo comparable con el tiempo de respuesta del detector, (1 μs nominal), fue necesario deconvolucionar los datos. La respuesta temporal del sistema de detección se determinó observando el pulso del láser dispersado por una muestra de alta presión de O<sub>2</sub> dentro de la celda.

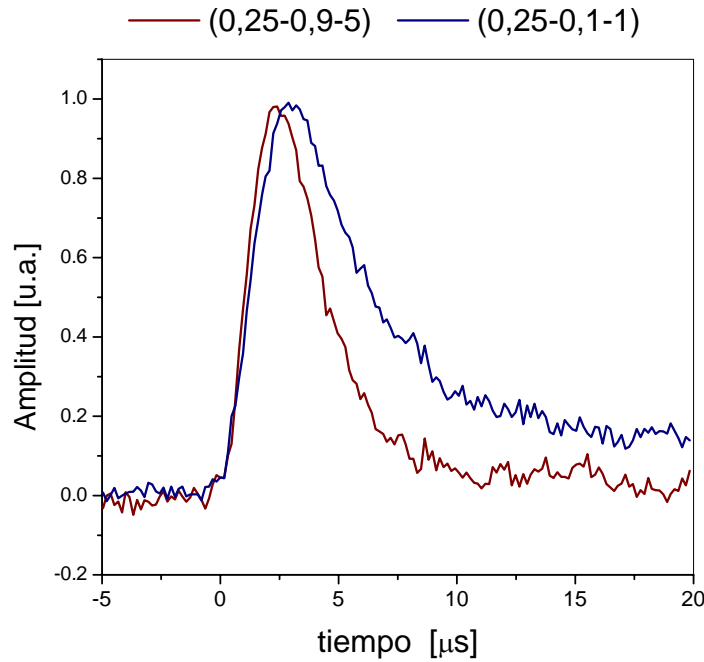
La Figura 2.7 muestra la señal detectada y el ajuste correspondiente a un sistema de un polo simple de donde se obtuvo un valor de 0,8 MHz para el ancho de banda del sistema detector-preamplificador.

## 2.4 Experiencias

Inicialmente se realizaron distintas experiencias tendientes a caracterizar la emisión de fluorescencia observada en la zona de 5 μm. Se irradió CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro por debajo del umbral de disociación, esto es, con una fluencia inferior a 1 J cm<sup>-2</sup> y no se observó fluorescencia utilizando un filtro frío gaseoso de 5,4 cm de largo con 760 Torr de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> con lo que se garantizó que se bloqueaba gran parte de la emisión del CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> excitado. Luego de esto, con una fluencia entre 2,4 y 3 J cm<sup>-2</sup>, se disociaron muestras de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en el rango de presiones entre 0,25 y 2 Torr en mezclas con O<sub>2</sub> en el rango de presiones entre 50 mTorr y 5 Torr. El número máximo de radicales por pulso, en las condiciones de este trabajo resultó ser de 10<sup>15</sup> molec cm<sup>-3</sup>, en general, bastante menor que el número de moléculas de O<sub>2</sub> de forma tal que la reacción entre el radical CF<sub>2</sub>Cl y el O<sub>2</sub> se pueda considerar de pseudo primer orden. Con el fin de verificar que la señal observada correspondía a la emisión del fluoruro de carbonilo se llenó el filtro gaseoso con presiones entre 7 y 50 Torr de CF<sub>2</sub>O, el cual se sintetizó en el laboratorio, y se observó que la amplitud de la señal disminuía en un 90 % del valor sin el filtro indicando que la emisión de fluorescencia correspondía mayoritariamente a CF<sub>2</sub>O\*. La emisión residual podría deberse a las bandas calientes de CF<sub>2</sub>O\* o de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>\* pero la amplitud relativa era inferior al 10 %.

Luego de optimizar las condiciones experimentales se realizaron 26 experiencias en las cuales se observó la señal de fluorescencia emitida por el fotoproducto CF<sub>2</sub>O\* al

disociar al CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en muestras conteniendo entre 0,1 y 0,25 Torr de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, entre 50 y 900 mTorr de O<sub>2</sub> y entre 0 y 5 Torr de N<sub>2</sub>.



**Figura 2.8:** Señal de fluorescencia para dos presiones totales distintas de la muestra. Las presiones parciales de las muestras se muestran en el orden (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>).

En la Figura 2.8 se observan dos señales de fluorescencia obtenidas con dos composiciones de la muestra distintas. Como se observa en dicha figura la señal consistía en una trepada rápida seguida de dos decaimientos, uno rápido y otro lento.

El análisis de estas señales se realizó hallando los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  que minimizan el error cuadrático medio entre la señal medida y una función propuesta. Dicha función,  $z(t)$ , era la convolución de la señal biexponencial (2.17) con la función respuesta del sistema,  $H(t)$ .

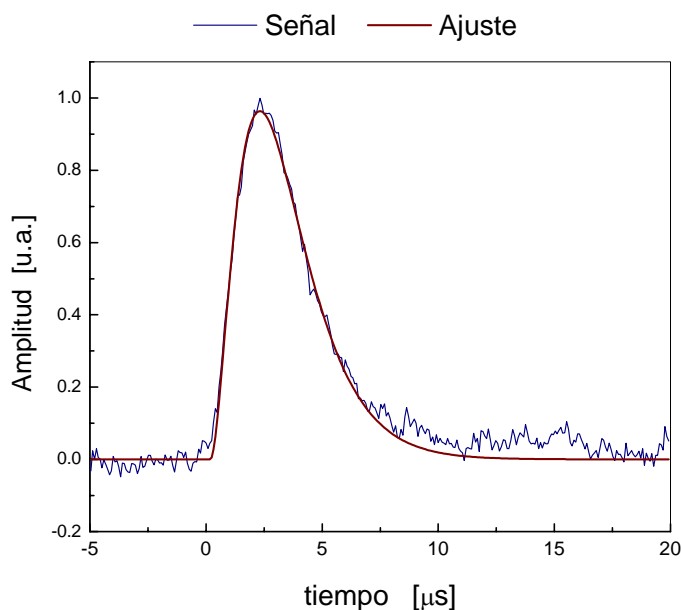
$$I(t) = I_0 \frac{-\exp(-\alpha t) + \exp(-\beta t)}{\alpha - \beta} \quad (2.17)$$

$$H(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \Gamma e^{-\Gamma t} & t > 0 \end{cases} \quad (2.18)$$

$$z(t) = \int_0^t dt' I(t') H(t-t') \quad (2.19)$$

siendo  $\Gamma = 0,8$  MHz.

La Figura 2.9 muestra la superposición de una de las señales medidas y el ajuste correspondiente.



**Figura 2.9:** Ajuste de una señal de fluorescencia típica con la función propuesta

## 2.5 Resultados

La Tabla 2.1 muestra los valores de los coeficientes  $\alpha$  y  $\beta$  obtenidos de los ajustes para los distintos valores de presión de los reactivos, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, del gas buffer, N<sub>2</sub>, y de la presión total, M.

La Figura 2.10 muestra los valores de dichos coeficientes para distintos valores de la presión total M. Ambos coeficientes poseen un comportamiento creciente, sin embargo, mientras  $\beta$  está correlacionado linealmente con M, el coeficiente  $\alpha$  presenta una variabilidad mayor no explicada por la presión total.

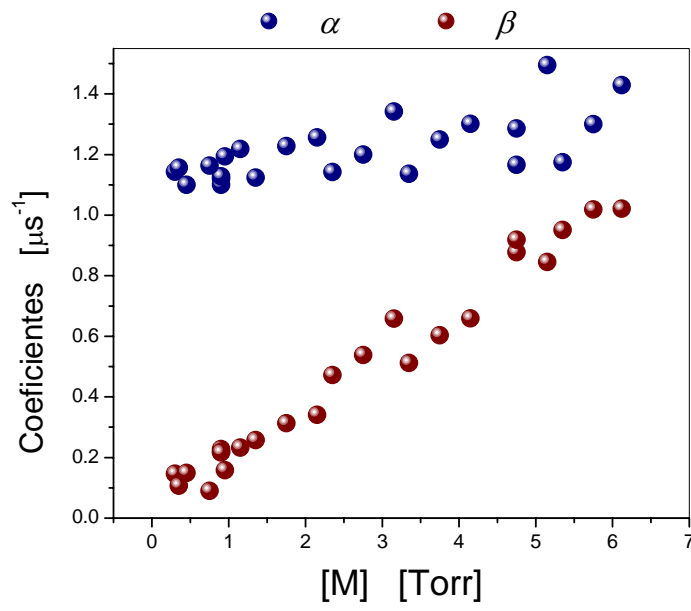
En la Figura 2.11 se muestran los mismos valores de  $\alpha$  pero ahora versus la presión de O<sub>2</sub>. Nuevamente se observa un comportamiento creciente de la velocidad con la presión de O<sub>2</sub>. Aunque no es evidente en el gráfico, para cada presión fija de O<sub>2</sub> el comportamiento de  $\alpha$  también es creciente con M. Con el fin de entender el comportamiento de  $\alpha$  con M y O<sub>2</sub> consideremos sólo un subconjunto de las 26 mediciones.



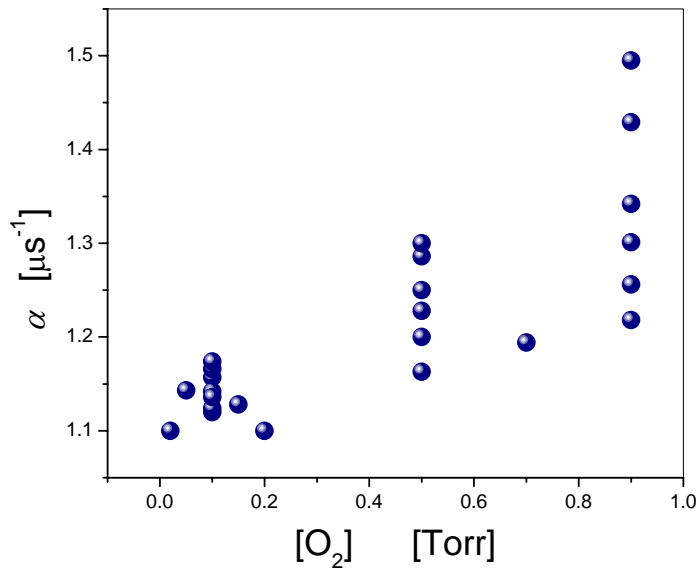
**Tabla 2.1:** Coeficientes  $\alpha$  y  $\beta$  para distintas presiones de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>.

	[CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Torr]	[O <sub>2</sub> ] [Torr]	[N <sub>2</sub> ] [Torr]	[M] [Torr]	$\alpha$ [ $\mu\text{s}^{-1}$ ]	$\beta$ [ $\mu\text{s}^{-1}$ ]
1	0,1	0,1	0,7	0,9	1,120	0,228
2	0,1	0,02	0,78	0,9	1,100	0,218
3	0,1	0,15	0,65	0,9	1,128	0,217
4	0,25	0,05	0	0,3	1,143	0,146
5	0,25	0,1	0	0,35	1,157	0,107
6	0,25	0,2	0	0,45	1,100	0,149
7	0,25	0,5	0	0,75	1,163	0,161
8	0,25	0,7	0	0,95	1,194	0,158
9	0,25	0,9	0	1,15	1,218	0,233
10	0,25	0,1	1	1,35	1,124	0,257
11	0,25	0,1	2	2,35	1,142	0,472
12	0,25	0,1	3	3,35	1,136	0,578
13	0,25	0,1	4,4	4,75	1,166	0,877
14	0,25	0,1	5	5,35	1,174	0,951
15	0,25	0,5	1	1,75	1,228	0,313
16	0,25	0,5	2	2,75	1,200	0,538
17	0,25	0,5	3	3,75	1,250	0,603
18	0,25	0,5	4	4,75	1,286	0,827
19	0,25	0,5	5	5,75	1,300	1,019
20	0,25	0,9	1	2,15	1,256	0,341
21	0,25	0,9	2	3,15	1,342	0,658
22	0,25	0,9	3	4,15	1,301	0,745
23	0,25	0,9	4	5,15	1,495	0,850
24	0,25	0,9	5	6,15	1,429	1,008

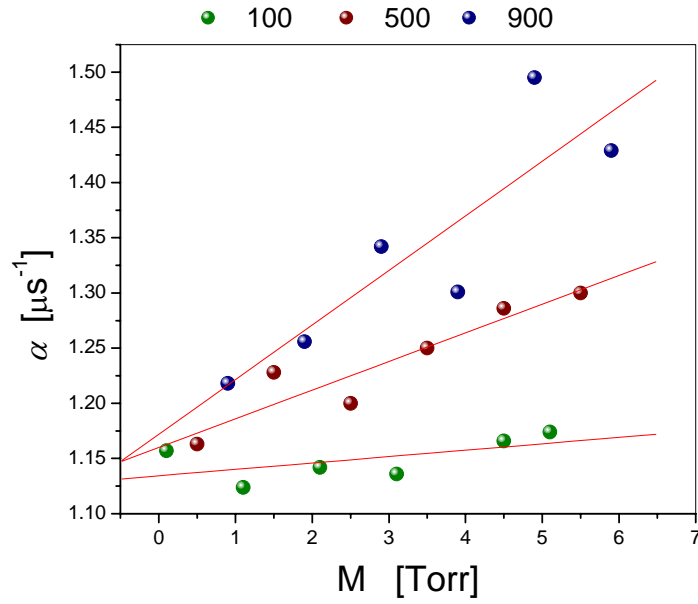
La Figura 2.12 muestra la variación de  $\alpha$  con la presión de N<sub>2</sub> agregado para tres presiones distintas de O<sub>2</sub>, (100, 500 y 900 mTorr), donde se observa que tanto los valores de las pendientes como los de las ordenadas al origen aumentan con la presión de O<sub>2</sub>.



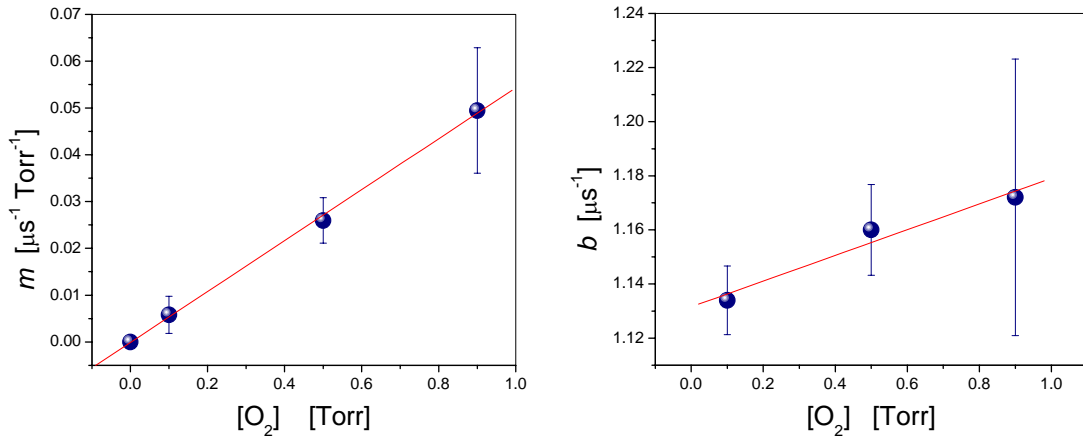
**Figura 2.10:** Coeficientes  $\alpha$  y  $\beta$  obtenidos del ajuste vs. presión total.



**Figura 2.11:** Coeficiente  $\alpha$  obtenido del ajuste versus presión de O<sub>2</sub>.



**Figura 2.12:** Coeficiente  $\alpha$  vs.  $[M]$  para 100, 500 y 900 mTorr de O<sub>2</sub>



**Figura 2.13:** Variación de  $m$  y de  $b$  con la presión de O<sub>2</sub>

La Figura 2.13 muestra la variación de la pendiente con la presión de O<sub>2</sub> (izquierda) y la variación de la ordenada al origen también con la presión de O<sub>2</sub> (derecha).

De la relación lineal de la Figura 2.12 sale que:

$$\alpha = m[M] + b \quad (2.20)$$

y de las de la Figura 2.13:

$$m = m_1[O_2] \quad (2.21)$$

$$b = b_1[O_2] + b_0 \quad (2.22)$$

Reordenando, la dependencia para  $\alpha$  resulta de la forma:

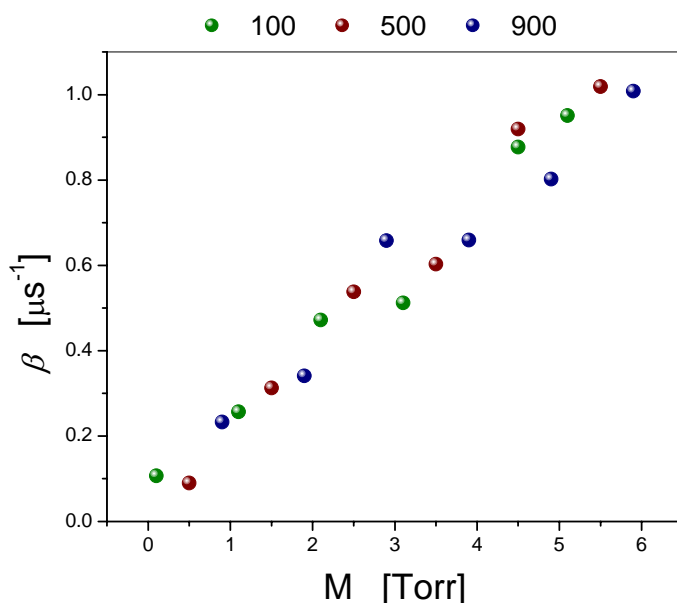
$$\alpha = m_1[\text{O}_2][\text{M}] + b_1[\text{O}_2] + b_0 \quad (2.23)$$

Los valores obtenidos para  $m_1$ ,  $b_1$  y  $b_0$  son:

$$m_1 = (54,4 \pm 2,4) 10^{-3} \mu\text{s}^{-1} \text{Torr}^{-2} \quad (2.24)$$

$$b_1 = (0,048 \pm 0,010) \mu\text{s}^{-1} \text{Torr}^{-1} \quad (2.25)$$

$$b_0 = (1,12 \pm 0,02) \mu\text{s}^{-1} \quad (2.26)$$



**Figura 2.14:** Coeficiente  $\beta$  vs.  $[\text{M}]$  para 100, 500 y 900 mTorr de O<sub>2</sub>

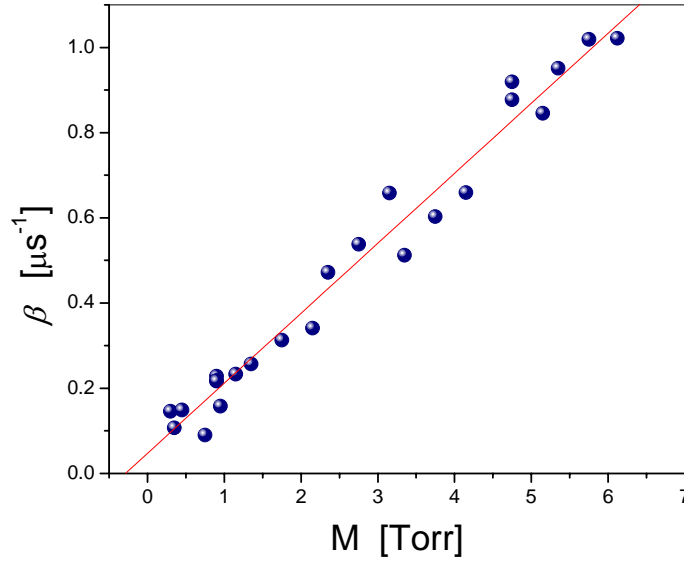
El comportamiento de  $\beta$  con  $M$  y O<sub>2</sub> es mucho más simple. Tomando el mismo subconjunto de mediciones considerado anteriormente, pero esta vez para el coeficiente  $\beta$ , la variación de los valores de dicho coeficiente con la presión total  $M$ , se muestran en la Figura 2.14 para tres presiones distintas de O<sub>2</sub>, (100, 500 y 900 mTorr). En este caso no se encuentran diferencias significativas en los tres conjuntos de mediciones. Por lo tanto, a partir del conjunto entero de 26 mediciones, (Figura 2.15), mediante regresión lineal se obtuvo:

$$\beta = m[\text{M}] + b \quad (2.27)$$

con

$$m = (0,155 \pm 0,011) \mu\text{s}^{-1} \text{ Torr}^{-1} \quad (2.28)$$

$$b = (0,047 \pm 0,019) \mu\text{s}^{-1} \quad (2.29)$$



**Figura 2.15:** Coeficiente  $\beta$  vs.  $[M]$  para todas las mediciones

## 2.6 Discusión

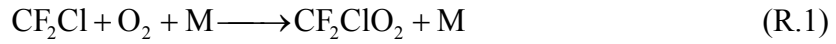
Con el fin de interpretar los resultados se realizó una simulación numérica utilizando el esquema cinético presentado en la Tabla 2.2 (pág. 51). Sin embargo, previo a la simulación, introduciendo algunas hipótesis razonables, el sistema se pudo integrar analíticamente. A continuación se presenta este análisis y se utilizará para las reacciones la notación presentada en dicha tabla.

Luego del pulso del láser, una fracción  $f$  de moléculas de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se disocia:



generándose una cantidad  $f[\text{CF}_2\text{Cl}_2]_0$  de radicales CF<sub>2</sub>Cl y otro tanto de Cl, siendo  $[\text{CF}_2\text{Cl}_2]_0$  la concentración inicial de reactivo. En exceso de O<sub>2</sub>, las reacciones de

recombinación entre radicales (2.6) a (2.9) están inhibidas, y ocurren la reacción de asociación y la cadena, peróxido-monóxido-fluoruro de carbonilo:



En este esquema se omitió la reacción entre peróxidos (R.8) por ser casi 2000 veces más lenta que la (R.2) cuando se supone que las concentraciones de Cl y CF<sub>2</sub>ClO<sub>2</sub> son del mismo orden, lo cual es razonable ya que no logran acumularse entre pulsos.

El sistema de ecuaciones diferenciales asociado a este esquema cinético es:

$$\frac{d}{dt}[\text{CF}_2\text{Cl}] = -k_1(\text{M})[\text{O}_2][\text{CF}_2\text{Cl}] \quad (2.33)$$

$$\frac{d}{dt}[\text{CF}_2\text{ClO}_2] = k_1(\text{M})[\text{O}_2][\text{CF}_2\text{Cl}] - k_2[\text{Cl}][\text{CF}_2\text{ClO}_2] \quad (2.34)$$

$$\frac{d}{dt}[\text{CF}_2\text{ClO}] = k_2[\text{Cl}][\text{CF}_2\text{ClO}_2] - k_3[\text{CF}_2\text{ClO}] \quad (2.35)$$

$$\frac{d}{dt}[\text{CF}_2\text{O}^*] = k_3[\text{CF}_2\text{ClO}] - k_4(\text{M})[\text{CF}_2\text{O}^*] \quad (2.36)$$

Considerando pseudo primer orden para O<sub>2</sub> y que la concentración de Cl varía poco en los tiempos de la cinética planteada, el sistema posee solución analítica y corresponde a una suma de 4 exponenciales cuyos coeficientes de decaimiento están asociados a las velocidades de desaparición de las especies [CF<sub>2</sub>Cl], [CF<sub>2</sub>ClO<sub>2</sub>], [CF<sub>2</sub>ClO] y [CF<sub>2</sub>O\*].

Si las velocidades netas de las reacciones (R.2) y (R.3) son muy superiores a la velocidad de desaparición del radical CF<sub>2</sub>Cl y de desexcitación colisional de CF<sub>2</sub>O\*, el sistema se puede resolver fácilmente considerando que la concentración de peróxido sigue rígidamente a la del radical y, que la de monóxido hace lo mismo con la de peróxido. En este caso las únicas velocidades intervinientes son la de desaparición del radical y la de desexcitación de CF<sub>2</sub>O\* y, por lo tanto, se obtiene la solución biexponencial del tipo de la ecuación (2.17):

$$[\text{CF}_2\text{O}^*] = f[\text{CF}_2\text{Cl}_2]_0 \frac{k_1(\text{M})[\text{O}_2]}{k_1(\text{M})[\text{O}_2] - k_4(\text{M})} (-e^{-k_1(\text{M})[\text{O}_2]t} + e^{-k_4(\text{M})t}) \quad (2.37)$$

A partir del análisis de los resultados se encontró que  $\alpha$  depende de  $[\text{O}_2]$  y  $[\text{M}]$  mientras que  $\beta$  depende sólo de  $[\text{M}]$  y es siempre menor que  $\alpha$ . En estas condiciones la trepada de la señal de fluorescencia,  $\alpha$ , se asocia a la velocidad total de desaparición del radical CF<sub>2</sub>Cl ( $k_1$ ). Por otro lado la caída rápida,  $\beta$ , está asociada a la desexcitación colisional V-V del CF<sub>2</sub>O\* descrita por la ec (R.4) ( $k_4$ ). La caída más lenta corresponde a la velocidad de relajación V-T/R de CF<sub>2</sub>O\* y no se tuvo en cuenta en el ajuste dado que es más de un orden de magnitud menor que la V-V.

La interpretación de los coeficientes del ajuste se verificó encontrándose una dependencia de la trepada de las presiones de O<sub>2</sub> y M de la forma:

$$k_1 = k_{1a}[\text{O}_2][\text{M}] + k_{1b}[\text{O}_2] + k_{1c} \quad (2.38)$$

Mediante técnicas de regresión no lineal se determinaron los 3 coeficientes que mejor ajustan a las 26 mediciones obteniéndose:

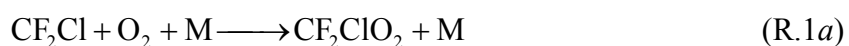
$$k_{1a} = (5,3 \pm 0,5) 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (2.39)$$

$$k_{1b} = (1,3 \pm 0,7) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (2.40)$$

$$k_{1c} = (1,12 \pm 0,02) 10^6 \text{ s}^{-1} \quad (2.41)$$

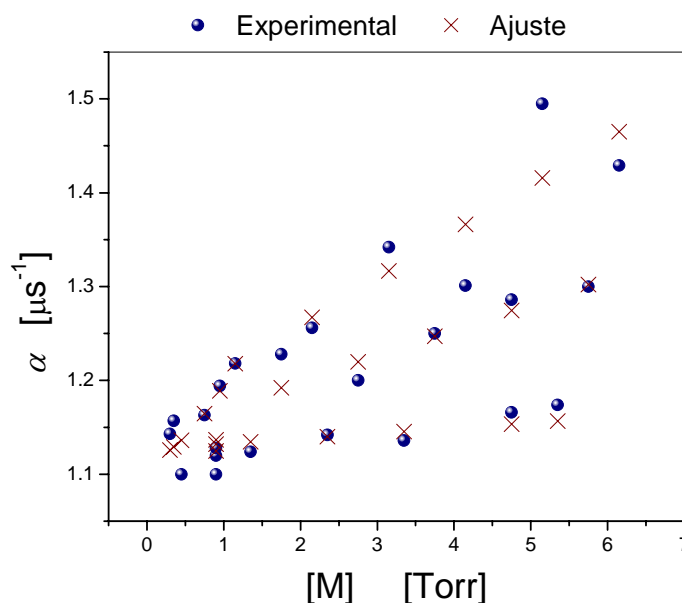
El término constante ya ha sido observado anteriormente en otros trabajos de quimiluminiscencia vibracional de CF<sub>2</sub>O sin ninguna interpretación [Francisco, 1989] [Oum, 1997] e indicaría, en este caso, un sumidero de radicales independiente de las presiones de O<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub>. Una posible interpretación sería el escape de los radicales CF<sub>2</sub>Cl altamente excitados de la pequeña zona de observación determinada por el volumen focal.

La presencia de un término lineal en la presión de O<sub>2</sub> e independiente de la presión total indicaría un sumidero adicional de CF<sub>2</sub>Cl dependiente de  $[\text{O}_2]$  el cual podría explicarse con el agregado de un canal de reacción directo (R.1b):

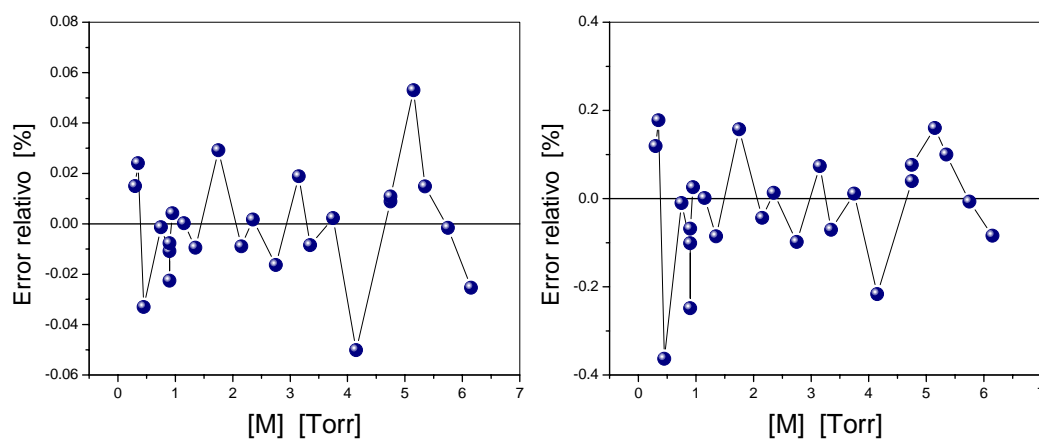


Aunque en la literatura el mecanismo usual para la reacción entre el radical CF<sub>2</sub>Cl y O<sub>2</sub> es el de asociación, del tipo termolecular, la reacción directa ha sido postulada anteriormente [Nip, 1981] [Tuckerman, 1985] [Carr, 1986]. Desde un punto de vista puramente energético esta reacción es posible ya que posee una exotermicidad de  $\Delta H \approx 50 \text{ kcal mol}^{-1}$ , el equivalente a 8 fotones de 5  $\mu\text{m}$ , lo que indicaría que de existir el fotoproducto CF<sub>2</sub>O se formaría excitado vibracionalmente.

La Figura 2.16 muestra la superposición de los valores de la trepada de la señal medidos,  $\alpha$ , y los obtenidos del ajuste,  $k_1$ , versus la presión total.



**Figura 2.16:** Variación del coeficiente  $\alpha$  medido y resultado del ajuste con la presión total.



**Figura 2.17:** Error relativo entre los valores de  $\alpha$  experimental y obtenido del ajuste vs. Presión total.

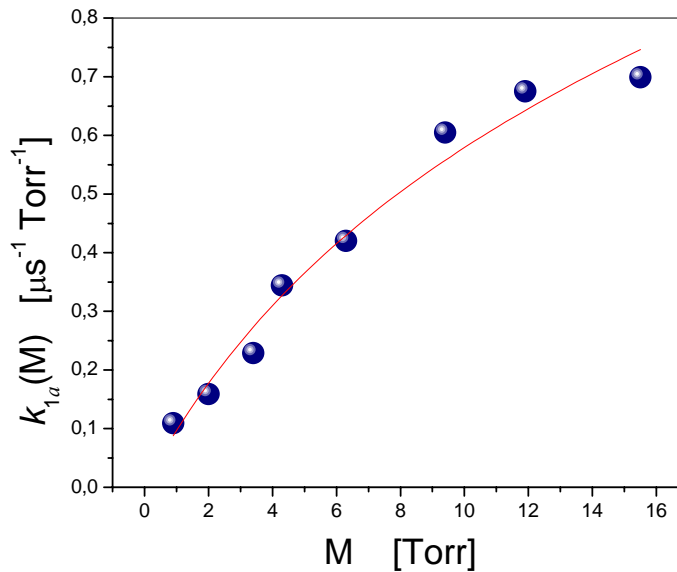


La Figura 2.17 muestra el error relativo entre los valores de  $\alpha$  medidos y los obtenidos a partir del ajuste de los mismos con la función (2.38) para cada una de las mediciones definido bajo dos criterios: en la figura de la izquierda se tomó el error relativo usual entre el valor de  $\alpha$  y el de  $k_1$ , notándose que en ningún caso dicho error relativo supera el 6 %. Dado que el valor de  $\alpha$  está superpuesto a una constante de valor importante, en la figura de la derecha se definió el error relativo restándole dicha constante para tener en cuenta sólo la variabilidad de  $\alpha$  debida a las reacciones (R.1a) y (R.2b).

El valor obtenido para la velocidad de reacción (R.1a) corresponde al límite de baja presión y viene dado por la relación lineal entre la velocidad y M. Las reacciones de asociación o termoleculares poseen un comportamiento de saturación al aumentar la presión total colapsando a una velocidad independiente de M. Este es el límite de alta presión. El comportamiento de la velocidad con la presión está dado por la expresión [JPL Publications, 2002]:

$$k_{1a}(M) = \frac{k_0[M]}{1 + \frac{k_0[M]}{k_\infty}} F^{(1+(\log_{10}(\frac{k_0[M]}{k_\infty}))^{-1})} \quad (2.42)$$

Con motivo de verificar este comportamiento y de obtener el valor de la velocidad en este límite se realizaron tres experiencias a mayor presión total.



**Figura 2.18:** Dependencia de la velocidad de asociación  $k_{1a}$  de la presión total.

La Figura 2.18 muestra el valor de  $k_{1a}$  obtenido a partir de la expresión:

$$k_{1a}(M) = \frac{\alpha - k_{1c}}{[O_2]} - k_{1b} \quad (2.43)$$

la cual corresponde al coeficiente obtenido del ajuste a menos de la ordenada al origen y de la contribución de la reacción directa (R.1b). Se observa un crecimiento lineal hasta 7 Torr, correspondiente al primer conjunto de mediciones, seguido de un comportamiento tendiente a la saturación. En la Figura se superpuso el resultado del ajuste con la función (2.42) del cual se obtuvieron las velocidades en los límites de baja y alta presión:

$$k_{1a} = (5,2 \pm 0,5) 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (2.44)$$

$$k_{1b} = (1,0 \pm 0,8) 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (2.45)$$

En el **Apéndice B – Reacciones Termoleculares** se detalla una deducción de la expresión (2.42) sin considerar el factor de corrección fenomenológico potencial.

Relativo al decaimiento de la señal de fluorescencia, inicialmente se propuso ajustar al coeficiente  $\beta$  con una combinación lineal de las presiones parciales de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. A partir de este análisis se encontró una gran similitud dentro del error experimental en la eficiencia de ambos como desactivantes colisionales por lo que se pudo englobar la dependencia en la presión total, M. La Figura 2.15 muestra la dependencia del coeficiente de relajación vibracional,  $\beta = k_4[M]$ , de la presión total asociado a la reacción (R.4). A partir del ajuste mediante regresión lineal se obtuvo el valor:

$$k_4 = (4,8 \pm 0,3) 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (2.46)$$

## Simulación Numérica

Al asociar los coeficientes  $\alpha$  y  $\beta$ , obtenidos del ajuste de las señales de fluorescencia con la función (2.17), con las constantes  $k_1$  y  $k_4$  se asumió que las velocidades de descomposición del peróxido y del monóxido eran mucho más rápidas que las de desaparición del radical CF<sub>2</sub>Cl y de desexcitación colisional de CF<sub>2</sub>O\*. Para determinar la validez de esta aproximación consideremos lo siguiente: dado que inicialmente se generan tantos radicales Cl como CF<sub>2</sub>Cl y que por cada Cl consumido en la reacción con el peróxido se libera un Cl en la descomposición unimolecular del monóxido, en

principio se puede considerar que la concentración de Cl será esencialmente la inicial, por lo menos en los tiempos de la cinética rápida asociada a la trepada de la señal de fluorescencia observada. La concentración inicial de radicales en el volumen irradiado era  $4 \cdot 10^{15}$  molec cm<sup>-3</sup>. Considerando como valor para la constante de velocidad de la reacción (R.2) a  $3 \cdot 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> molec<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> [Carr, 1986] se obtiene un tiempo característico de vida del peróxido cercano a 0,8 μs. A su vez la vida media del monóxido es 1,4 μs [Atkinson, 1997]. Esta estimación predice tiempos que son del orden de los asociados a los coeficientes  $\alpha$  y  $\beta$ . Por otro lado a bajas presiones de O<sub>2</sub> (< 300 mTorr) la hipótesis de pseudo primer orden no es totalmente válida.

Con el objetivo de hacer un análisis más preciso de los resultados se realizó una simulación numérica utilizando el esquema cinético descrito en la Tabla 2.2. Dado que el proceso completo ocurre en varias decenas de microsegundos no se tuvo en cuenta la difusión considerando que todo ocurre en el volumen irradiado por lo que se pudo eliminar la dependencia espacial.

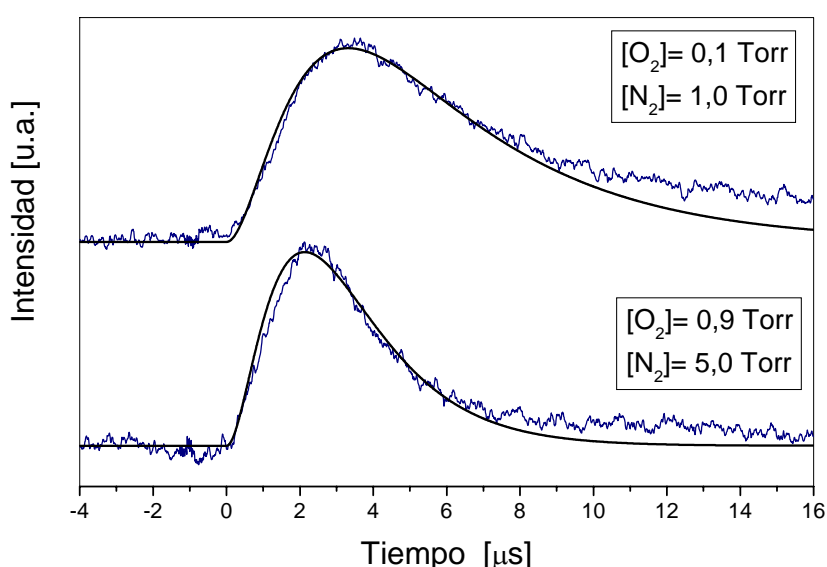
**Tabla 2.2:** Reacciones utilizadas en la simulación numérica.

	Reacción	Velocidad	Referencia
1.a	$\text{CF}_2\text{Cl} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CF}_2\text{ClO}_2 + \text{M}$	$5,3 \cdot 10^{-29} b$ $1,0 \cdot 10^{-11} a$	Este trabajo
1.b	$\text{CF}_2\text{Cl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CF}_2\text{O}^* + \text{ClO}$	$1,3 \cdot 10^{-12} a$	Este trabajo
2	$\text{CF}_2\text{ClO}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{CF}_2\text{ClO} + \text{ClO}$	$3,0 \cdot 10^{-10} a$	[Wu, 1992]
3	$\text{CF}_2\text{ClO} \rightarrow \text{CF}_2\text{O}^* + \text{Cl}$	$1,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	Este trabajo
4	$\text{CF}_2\text{O}^* + \text{M} \rightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{M}$	$4,8 \cdot 10^{-12} a$	Este trabajo
5	$\text{CF}_2\text{Cl} + \text{CF}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{CF}_2$	$3,7 \cdot 10^{-12} a$	[Majer, 1969]
6	$\text{CF}_2\text{Cl} + \text{CF}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$	$2,2 \cdot 10^{-11} a$	[Majer, 1969]
7	$\text{CF}_2 + \text{ClO} \rightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{Cl}$	$7,5 \cdot 10^{-12} a$	[Carr, 1986]
8	$\text{CF}_2\text{ClO}_2 + \text{CF}_2\text{ClO}_2 \rightarrow 2\text{CF}_2\text{ClO} + \text{O}_2$	$1,6 \cdot 10^{-13} a$	[Wu, 1992]
9	$\text{Cl} + \text{CF}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl} + \text{M}$	$1,0 \cdot 10^{-30} b$	[Carr, 1986]
10	$\text{CF}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CF}_2\text{O}^* + \text{O}$	$9,6 \cdot 10^{-13} a$	[Atkinson, 1997]

$a - \text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$        $b - \text{cm}^6 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Los valores utilizados para las concentraciones iniciales de los radicales CF<sub>2</sub>Cl y CF<sub>2</sub> fueron de  $4 \cdot 10^{15}$  molec cm<sup>-3</sup> y  $4 \cdot 10^{14}$  molec cm<sup>-3</sup>, respectivamente. Se utilizaron concentraciones de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en los rangos  $0,16 - 3,0 \cdot 10^{16}$  molec cm<sup>-3</sup> y entre 3,2 y  $16,1 \cdot 10^{16}$  molec cm<sup>-3</sup>, respectivamente.

La Figura 2.19 muestra la superposición de la señal de fluorescencia medida y del resultado de la simulación con el esquema de la Tabla 2.2, para dos situaciones bastante extremas en presiones. Como se observa la coincidencia es buena, siendo mejor en el caso de baja presión que en la de alta. Nuevamente se consideró sólo la relajación V-V en la desexcitación de CF<sub>2</sub>O\*.



**Figura 2.19:** Señal de fluorescencia y simulación para dos presiones de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>

En las condiciones experimentales de este trabajo los procesos dominantes en la evolución de CF<sub>2</sub>O excitado vibracionalmente están asociados a la desaparición de los radicales CF<sub>2</sub>Cl a través de las reacciones (R.1a) y (R.1b) y a la desactivación colisional (ec (R.4)), con un tiempo característico de unos 10 µs. Las reacciones de recombinación de radicales (ecs. 2.8 y 2.9) son infrecuentes pero, con el valor de velocidad dado en la literatura [Majer, 1969], ( $2,2 \cdot 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molec<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), la generación de CF<sub>2</sub>ClCF<sub>2</sub>Cl debería ser importante en el consumo de radicales CF<sub>2</sub>Cl con porcentajes de 12 y 81 % a 6 y 1 Torr de presión total, respectivamente. Sin embargo, como se mencionó en la sección **Recombinación de los radicales CF<sub>2</sub>Cl**, no se observó este producto en los espectros FTIR.

La reacción directa entre el radical CF<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> (ec. (R.10)) tiene un peso menor en la formación del fotoproducto excitado ya que, si bien la velocidad de reacción de la misma es comparable a la de la reacción directa de CF<sub>2</sub>Cl, la concentración de éste último es un orden de magnitud superior a la del CF<sub>2</sub>.

Con los valores de  $k_{1a}$  y  $k_{1b}$  obtenidos ambos canales compiten por igual a una presión total [M]<sub>c</sub>:

$$[M]_c = \frac{k_{1b}}{k_{1a}} = 2,4 \cdot 10^{16} \text{ molec cm}^{-3} \quad (2.47)$$

equivalente a 0,7 Torr. En el rango de presiones de este trabajo el porcentaje de pérdida de radicales CF<sub>2</sub>Cl por el canal directo es de 41 % a baja presión, (1 Torr), y de sólo el 12 % a 6 Torr de presión total. En las condiciones experimentales de Wu et al. [Wu, 1992], con una presión total entre 10 y 20 Torr, el efecto de la reacción directa es casi despreciable y quedaría enmascarado en la baja relación señal ruido de sus mediciones por espectrometría de masas. Efectos similares se obtendrían en las condiciones experimentales de Jayanty et al. [Jayanty, 1975] y de Gillespie et al. [Gillespie, 1977]. Sin embargo, la reacción (R.1b) no debería ser despreciable en la estratosfera a altitudes entre 30 y 45 km y presiones en el rango entre 900- 100 Pa [Brasseur, 1999].

En la simulación se obtuvo un valor de casi el doble del reportado en la literatura para la velocidad de reacción de descomposición de monóxido. Sin embargo, la velocidad de descomposición unimolecular del monóxido CF<sub>2</sub>ClO depende fuertemente de la temperatura con un valor de 7,0 10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup> a 298 K aumentando a 3,7 10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup> a 330 K [Atkinson, 2001]. Con un incremento de sólo 10 grados se duplica el valor de la velocidad. Esto indicaría que la temperatura media en el volumen irradiado podría haber sido ligeramente superior y que al trabajar a no muy alta presión (< 6 Torr) la termalización no haya sido completa.

Por otro lado, la velocidad de desaparición del peróxido obtenida es similar al valor reportado en la literatura y del mismo orden que la respuesta temporal del sistema. El valor reportado por Carr para la reacción entre CF<sub>2</sub>ClO<sub>2</sub> y Cl [Carr, 1986] fue obtenido a partir de simulaciones de un mecanismo complejo midiendo desaparición de ClO. Luego reporta la velocidad de descomposición del monóxido [Wu, 1992] y utiliza, para la reacción entre CF<sub>2</sub>ClO<sub>2</sub> y Cl, una extrapolación de los resultados de un trabajo con el radical CCl<sub>3</sub> [Russel, 1990].

Una subestimación de la concentración de Cl en el volumen irradiado puede producir una sobreestimación en el valor de la velocidad de desaparición del peróxido. La concentración inicial de Cl generada por pulso es igual a la de radicales CF<sub>2</sub>Cl. Esta última fue estimada a partir de la expansión fenomenológica (2.3) que depende fuertemente de la fluencia del láser. La fluencia se calculó como la energía del pulso dividida por el área del pulso, (0,3 x 0,4 cm<sup>2</sup>), determinada a partir del diámetro de la mancha obtenida al hacer incidir el haz sobre papel termosensible. Una diferencia del 22% en la determinación del área de la sección transversal del haz resulta en un factor 3 en la estimación del número de radicales generados. Por otra parte, por cada radical Cl consumido por reacción con el peróxido, se libera otro radical Cl en el decaimiento unimolecular de CF<sub>2</sub>ClO. Por lo tanto, la concentración neta de radicales Cl no debería cambiar por reacción y debería aumentar por un efecto de acumulación entre pulsos. Un sumidero posible de radicales Cl sería:

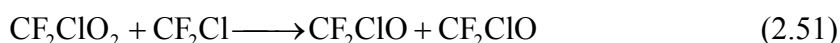


con una vida media dependiente de la presión, (1,2 - 5,8 s en el rango de presiones de este trabajo), pero siempre mayor que el tiempo entre pulsos. Otros posibles sumideros de radicales Cl podrían ser reacciones heterogéneas con las paredes pero estas deberían producir HCl, el cual no se ha observado, de manera que este sería un canal minoritario. Por lo tanto, la concentración de Cl en el volumen de reacción podría ser mayor que la generada por pulso.

El aumento en la velocidad de descomposición del peróxido podría deberse a reacciones con otros radicales:



o inclusive a la reacción con el radical halometilo



como fue propuesto para el radical CCl<sub>3</sub> [Russel, 1990].

A partir de las simulaciones puede concluirse que los valores de las velocidades de descomposición de los radicales peróxido y monóxido no son demasiado críticos. Por lo tanto, para la velocidad de la reacción (R.2) se utilizó el valor reportado en la literatura

[Wu, 1992]. Siempre que las velocidades de estas reacciones sean del mismo orden o mayores que las de las reacciones (R.1) y (R.4), se obtienen los mismos valores de los coeficientes  $\alpha$  y  $\beta$  dentro del error experimental. Sin embargo, los ajustes de las curvas resultantes son más pobres indicando una baja sensibilidad del ajuste a los valores de las velocidades de las reacciones (R.2) y (R.3).

## 2.7 Conclusiones

En este Capítulo se presentaron los resultados del estudio sobre la reacción del radical CF<sub>2</sub>Cl y O<sub>2</sub>. Los radicales se generaron mediante la disociación multifotónica infrarroja de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, utilizando un láser de CO<sub>2</sub> TEA desarrollado en el laboratorio. Se montó la técnica de quimiluminiscencia vibracional para el estudio de la cinética de la reacción.

Como observable se obtuvo la evolución temporal de la señal de fluorescencia IR del fotoproducto CF<sub>2</sub>O\* parametrizada en las presiones de los reactivos, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, y del gas buffer, N<sub>2</sub>.

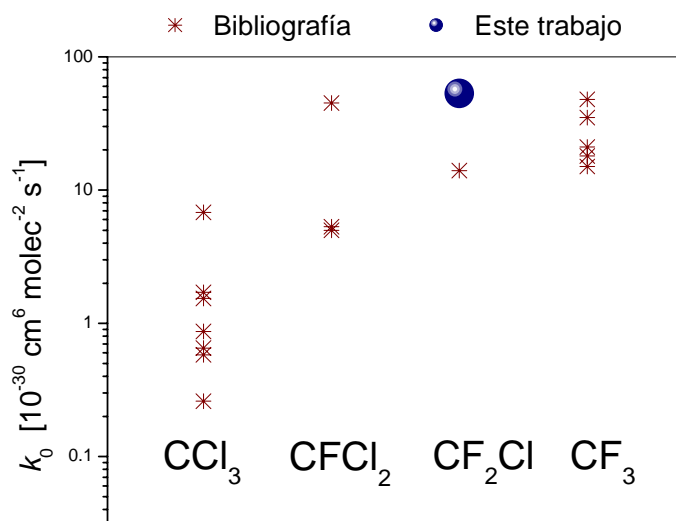
Las series temporales obtenidas se ajustaron con una función suma de dos exponenciales con velocidades  $\alpha$  y  $\beta$ . Del análisis de la forma funcional de estos coeficientes con las presiones de gas aceptor, O<sub>2</sub>, y de gas buffer, los mismos se asociaron a las velocidades de desaparición del radical CF<sub>2</sub>Cl y de desexcitación colisional del fotoproducto excitado vibracionalmente.

A partir de este análisis se obtuvo:

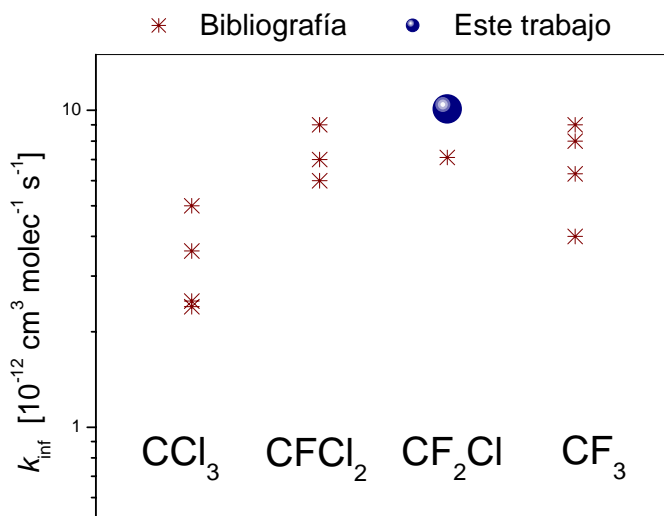
1. la velocidad de asociación del radical CF<sub>2</sub>Cl con O<sub>2</sub>, (reacción (R.1a))
2. evidencia sobre un canal de reacción de formación del fotoproducto
3. la velocidad de reacción de dicho canal, (reacción (R.1b)).
4. la velocidad de relajación V-V de CF<sub>2</sub>O\*, (reacción (R.4)).

Las Figuras 2.19 y 2.20 muestran los valores reportados por varios autores para los límites de baja y alta presión, respectivamente, de la reacción de asociación con oxígeno de las serie de halometilos CCl<sub>3</sub> [Ryan, 1984] [Danis, 1991] [Forst, 1991] [Fenter, 1993] [Nottingham, 1994] [Atkinson, 1997], CFCl<sub>2</sub> [Caralp, 1983] [Forst, 1991], CF<sub>2</sub>Cl [Forst, 1991] y CF<sub>3</sub> [Cobos, 1985] [Caralp, 1986] [Plumb, 1986] [Orlando, 1988]

[Forst, 1991] [Kaiser, 1995]. Aquí se incluyeron mediciones, cálculos teóricos y valores estimados y se superpusieron los resultados obtenidos en este trabajo.



**Figura 2.19:** Velocidad de asociación de distintos radicales con O<sub>2</sub>. Límite de baja presión



**Figura 2.20:** Velocidad de asociación de distintos radicales con O<sub>2</sub>. Límite de alta presión

En la Tabla 2.3 se detallan los valores de las velocidades de asociación en el límite de baja y alta presión y la referencia de los autores. Se especifica si la determinación de los valores fue a partir de cálculos teóricos, datos experimentales o evaluaciones de una extensiva revisión de la literatura.

El valor de  $k_{4a}$  en el límite de baja presión obtenido en este trabajo es del orden del obtenido por Caralp et al. para la reacción de asociación con el radical CFCl<sub>2</sub> utilizando



N<sub>2</sub> como gas buffer [Caralp, 1983] y al obtenido por Kaiser et al. [Kaiser, 1995] para el radical CF<sub>3</sub>.

**Tabla 2.3:** Datos de la reacción de asociación de diferentes radicales halometilos con O<sub>2</sub>.

Radical	$k_0$ <sup>1</sup>	$k_{inf}$ <sup>2</sup>	Determinación	Referencia
CCl <sub>3</sub>	0,65 ± 0,02	2,59 ± 0,26	Experimental	[Fenter, 1993]
	0,26 ± 0,02	-	Experimental	[Nottingham, 1994]
	1,71	2,94	Teórico	[Forst, 1991]
	1,54 ± 0,30	3,2 ± 0,7	Experimental	[Danis, 1991]
	0,58	2,51	Experimental	[Ryan, 1984]
	0,9 ± 0	-	Evaluación	[Atkinson, 2001]
	6,8 ± 0	-	Teórico	[Danis, 1991]
CFCl <sub>2</sub>	5,9	7	Teórico	[Forst, 1991]
	5,0 ± 0,8 <sup>3</sup>	6 ± 1	Experimental	[Caralp, 1983]
	45 <sup>4</sup>	-	Experimental	[Caralp, 1983]
	5,5	9	Evaluación	[Atkinson, 2001]
CF <sub>2</sub> Cl	13,9	7,1	Teórico	[Forst, 1991]
	52 ± 5	10 ± 8	Experimental	Este trabajo
CF <sub>3</sub>	48 ± 12	3,95 ± 0,23	Experimental	[Kaiser, 1995]
	15	6,3	Teórico	[Forst, 1991]
	21 ± 5	-	Experimental	[Orlando, 1988]
	35	8	Experimental	[Plumb, 1986]
	18	9 ± 2	Experimental	[Caralp, 1986]
	-	9,1	Experimental	[Cobos, 1985]
	19		Evaluación	[Atkinson, 2001]

En el límite de alta presión el valor obtenido en este trabajo posee una gran incerteza debido a que existen pocos puntos fuera del régimen lineal y no queda bien definida la saturación, como se observa en la Figura 2.18. Sin embargo, dentro de la dispersión de valores reportados por distintos autores el resultado es coherente.

La existencia de un canal alternativo independiente de la presión total, reacción directa (R.1b), se postuló a partir de la dependencia lineal del coeficiente  $\alpha$  de la presión

<sup>1</sup> 10<sup>-30</sup> cm<sup>6</sup> molec<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>

<sup>2</sup> 10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> molec<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

<sup>3</sup> He como gas buffer

<sup>4</sup> N<sub>2</sub> como gas buffer

de O<sub>2</sub>. Esta dependencia se encontró al realizar el ajuste mediante regresión no lineal de los valores de la trepada de la señal medida con la función (2.22) y se visualiza en la Figura 2.13 con una dependencia de la ordenada al origen de la presión de O<sub>2</sub>.

Como se observa en la figura la dispersión de los datos es grande y quizás el valor obtenido esté sobreestimado. Caralp et al. encontraron, también a partir del ajuste de sus datos, una dependencia de este tipo y postularon una posible reacción directa del tipo [Caralp, 1983]



la cual es importante a presiones menores que 0,5 Torr.

En las conclusiones generales de esta tesis se comentan algunas alternativas para una verificación más precisa de la reacción directa (R.1b).

## 2.8 Referencias.

Alcaraz, A.N., J. Codnia and M.L. Azcàrate, 2004, **Infrared multiphoton dissociation of SiF<sub>4</sub>: gas phase reactions of SiF<sub>3</sub> with F and H<sub>2</sub>**, *J. of PhotoChem. and PhotoBio.A: Chemistry.*, **165**, 209-214.

Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, J.N. Crowley, R.F. Hampson, J.A. Kerr, M.J. Rossi and J. Troe, 2001, **Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical data for Atmospheric Chemistry**. <http://kinetics.nist.gov>.

Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, J.A. Kerr, M.J. Rossi and J. Troe, 1997, **Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for Atmospheric Chemistry. Supplement V, IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry**, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol **26**, 521-1011.

Brasseur, Guy. P., John J. Orlando and Geoffrey S. Tyndall, 1999, **Atmospheric Chemistry and Global Change**, Edited by Guy. P. Brasseur, John J. Orlando and Geoffrey S. Tyndall, Oxford University Press, New York.

Caralp, F. and R. Lesclaux, 1983, **Rate Constant for the Reaction of the CFCl<sub>2</sub> Radical with Oxygen in the Pressure Range 0.2-12 Torr at 298 K**, *Chem. Phys. Lett.*, vol **102**, n<sup>o</sup> 1, 54-58.

Caralp, F., R. Lesclaux and A.M. Dognon, 1986, **Kinetics of the reaction of CF<sub>3</sub> with O<sub>2</sub> over the temperature range 233-273 K**, *Chem. Phys. Lett.*, vol **129**, 433.

Carr, R.W. Jr., D.G. Peterson and F.K. Smith, 1986, **Flash Photolysis of 1,3 – Dichlorotetrafluoroacetone in the Presence of Oxygen. Kinetics and Mechanism of the Oxidation of the Chlorodifluoromethyl Radicals**, *J. Phys. Chem.*, **90**, 607-614.

Cobos, C.J. and J. Troe, 1985, **Theory of thermal unimolecular reactions at high pressures II. Analysis of experimental results**, *J. Chem,Phys.*, **83**, 1010-1015.

Codnia, J. 1995, **Estudio de la Absorción IR de O<sub>3</sub> y de la Disociación IR de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

**excitados con un Láser de CO<sub>2</sub> TEA**, *Tesis de Licenciatura en Física. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.*

Codnia, J., F.A. Manzano y M.L. Azcárate, 2003, **Competencia entre canales de reacción del CF<sub>2</sub>Cl en presencia de O<sub>2</sub>**, *Anales AFA*, **15**, 83-86.

Danis, F., F. Caralp, M.T. Rayez and R. Lesclaux, 1991, **Kinetic study of the CCl<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + M → CCl<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + M from 1 to 760 Torr and from 233 to 333 K**, *J. Phys. Chem*, **95**, 7300-7307.

Fenter, F.F., P.D. Lightfoot, J.T. Niiranen and D. Gutman, 1993, **Kinetics of the CCl<sub>3</sub> association reaction with molecular oxygen at 298 and 333 K and 1 to 760 Torr of total pressure.**, *J. Phys. Chem*, **97**, 5313-5320.

Forst, W. and F. Caralp, 1991, **Microcanonical variational theory of radical recombination by inversion of interpolated partition function. Part 2 – CX<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> (X = H, F, Cl)**, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **87**, 2307-2315.

Francisco, J. and Z. Li, 1989, **Rate measurement of reactions of trifluoromethyl radicals with nitrogen dioxide**, *Chem. Phys. Lett.*, **162**, 528-534.

Gillespie, H.M., J. Garraway and R.J. Donovan, 1977, **Reaction of O(2<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) with halomethanes**, *J. Photochem*, **7**, 29-40.

Jayanty, R.K.M., R. Simonaitis and J. Heicklen, 1975, **The photolysis of chlorofluoromethanes in the presence of O<sub>2</sub> or O<sub>3</sub> at 213.9 nm and their reactions with O(1<sup>1</sup>D)**, *J. Photochem*, **4**(29), 381-398.

Jones, Y., B.E. Holmes, D.W. Duke and D.L. Tipton, 1990, **Threshold energies and substituent effects for unimolecular elimination of HCl (DCI) and HF (DF) from chemically activated CF<sub>2</sub>ClCH<sub>3</sub> and CF<sub>2</sub>ClCD<sub>3</sub>**, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol **94**.

JPL Publication. 2002 (02-25), **Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies**, <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>, 2.1.

Kaiser, E.W., T.J. Wallington and M.D. Hurley, 1995, **Kinetics study of the reaction of chlorine atoms with CF<sub>3</sub>I and the reactions of CF<sub>3</sub> radicals with O<sub>2</sub> and NO at 296 K**, *Int. J. Chem. Kinet.*, vol **27**, 205-218.

Majer, J.R., C. Olavesen and J.C. Robb, 1969, **Absolute Rate of Recombination of CF<sub>2</sub>Cl Radicals**, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **65**, 2988-2993.

Nip, W.S., P.A. Hackett and C. Willis, 1981, **Carbon-13 isotopic selectivity in the infrared multiphoton photolysis of CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> mixtures**, *Can. J. Chem*, **59**, 2703-2707.

Nottingham, W.C., R.N. Rudolph, K.P. Andrews, J.H. Moore and J.A. Tossell, 1994, **Flowtube reactor study of the association reactions of CHCl<sub>2</sub> and CCl<sub>3</sub> with O<sub>2</sub> at low pressure.**, *Int. J. Chem Kinet*, **26**, 749-756.

Orlando, J.J. and D.R. Smith, 1988, **Time resolved tunable diode laser detection of products of the infrared multiphoton dissociation of hexafluoroacetone. A line strength and band-strength measurement for CF<sub>3</sub>.**, *J. Phys. Chem*, **92**, 5147.

Oum, K.W. and G. Hancock. Smith, 1997, **Infrared Emission from the CF<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub> Reaction**, *J. Phys. Chem*, **101**, 2634-2642.

Plumb, I.C. and K.R. Ryan, 1986, **A model of the chemical processes occurring in CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> discharges used in plasma etching**, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **6**, 205.

Ralph, D.G. and R.P. Wayne, 1982, **Reactions of the Chlorodifluoromethyl Radical Formed in the Photolysis of Halogenocarbon + Ozone Mixtures.**, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **78**, 1815-1823.

Russell, J.J., J.A. Seetula, D. Gutman, F. Danis, F. Caralp, P.D. Lightfoot, R. Lesclaux, C.F. Melius and S.M. Senkan, 1990, **Kinetics and Thermochemistry of the Equilibrium CCl<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> = CCl<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.**, *J. Phys. Chem*, **94**, 3277-3283.

Ryan, K.R. and I.C. Plumb, 1984, **Kinetics of the reactions of CCl<sub>3</sub> with O and O<sub>2</sub> and of CCl<sub>3</sub>O<sub>2</sub> with NO at 295 K.**, *Int. J. Chem Kinet*, **16**.

Suong, J.Y. and R.W. Carr, 1982, **The photo-oxidation of 1,3-dichlorotetrafluoro-acetona: mechanism of the reaction of CF<sub>2</sub>Cl with oxygen.**, *J. PhotoChem*, **19**, 295-302.

Tsai, B.P., R.D. Johnson, III, and J.W. Hudgens, 1989, **Electronic Spectra of CF<sub>2</sub>Cl and CFCl<sub>2</sub> Radicals Observed by Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization.**, *J. Phys. Chem*, **93**, 5334-5336.

Tuckerman, R.T. and E. Whittle, 1985, **Photo-oxidation of CF<sub>2</sub>ClBr and competitive reactions of CF<sub>2</sub>Cl radicals with O<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> and HBr.**, *J. PhotoChem*, **31**, 7-19.

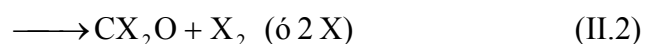
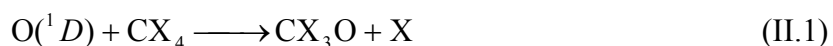
Wu, F. and R.W. Carr, 1992, **Time Resolved Observation of the Formation of CF<sub>2</sub>O and CFCIO in the CF<sub>2</sub>Cl+O<sub>2</sub> and CFCl<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> Reactions. The Unimolecular Elimination of Cl Atoms from CF<sub>2</sub>CIO and CFCl<sub>2</sub>O Radicals.**, *J. Phys. Chem*, **96**, 1743-1748.

Zitter, R.N., D.F. Koster, T.K. Choudbury and A. Cantoni, 1990, **Kinetics and Mechanism of the CO<sub>2</sub> Laser Induced Decompositions of CFCl<sub>3</sub> and CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.**, *J. Phys. Chem*, **96**, 1743-1748.

## Parte II – Sistema CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>

### II.1 Introducción.

Como se mencionó en el Capítulo 1 los compuestos halocarbonados funcionan como reservorios de Cl el cual puede ser liberado en la estratosfera a partir de dos procesos fisicoquímicos: fotólisis y oxidación. Los procesos de oxidación de los CFC's han sido ampliamente estudiados y en algunos casos se conocen los mecanismos de reacción. Por ejemplo, en el caso de los compuestos halocarbonados del tipo metano sustituidos, CX<sub>4</sub>, con X = H, F, Cl o Br en todas sus combinaciones, el esquema general es:



La ocurrencia y proporción de cada una de las distintas combinaciones de halógenos, X, dependerá de las energías de enlace al carbono. En general, además de la desexcitación colisional, (reacción II.4), el canal mayoritario es el (II.3) siendo XO el monóxido del halógeno más débilmente ligado.

Varios grupos estudiaron la oxidación de la serie completa CX<sub>4</sub>, con X = F y/o Cl, (CCl<sub>4</sub>, CFCl<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>Cl y CF<sub>4</sub>) o de parte de ella, con distintas técnicas: Davidson et al. observaron la evolución temporal de la señal de fluorescencia en 630 nm debida a la emisión espontánea de O(<sup>1</sup>D) [Davidson, 1978]. Force et al. midieron la evolución temporal de los átomos de O(<sup>3</sup>P) por absorción en el UV de vacío (130 nm) [Force, 1981]. Ambos métodos permitieron discriminar sólo los canales de reacción de los de desexcitación colisional. Gillespie et al. midieron la evolución temporal de ClO por absorción UV a 258 nm [Gillespie, 1976]. Ralph y Wayne determinaron las concentraciones de estado estacionario de O<sub>3</sub> y ClO por espectrometría de masas en un sistema de flujo [Ralph, 1982]. Takahashi et al. siguieron la evolución temporal de

O(<sup>3</sup>P) y de ClO por absorción UV de ambos compuestos [Takahashi, 1996]. En todos estos trabajos los átomos de O(<sup>1</sup>D) se generaron a partir de la fotólisis de destello UV de O<sub>3</sub> utilizando ya sea lámparas o láseres de excímero.

En la Tabla II.1 se resumen los resultados de varios autores para los distintos CFC's de la serie con el valor de la velocidad de desaparición de O(<sup>1</sup>D) a 298 K, en los casos que se conoce, el producto de la reacción, y los porcentajes de los canales de reacción y desactivación.

**Tabla II.1:** Datos de oxidación de diferentes CFC's

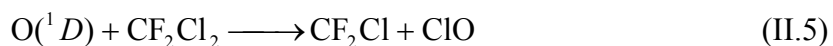
Compuesto	$k^5$	Producto	Reacción %	Desactivación %	Referencia
CCl <sub>4</sub> CFC-10	3,5	-	86 ± 6	14 ± 6	[Force, 1981]
	3,5	ClO	90 ± 19	-	[Takahashi, 1996]
	3,1	-	-	-	[Davidson, 1978]
CFCl <sub>3</sub> CFC-11	2,4	-	88 ± 4	12 ± 4	[Force, 1981]
	-	ClO	60 ± 15	25 ± 10	[DeMore, 1997]
	2,3	ClO	88 ± 18	-	[Takahashi, 1996]
	2,2	-	-	-	[Davidson, 1978]
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CFC-12	-	ClO	33 ± 13	67 ± 13	[Gillespie, 1976]
	1,4	-	86 ± 14	14 ± 7	[Force, 1981]
	1,4	ClO	55 ± 15	20 ± 10	[DeMore, 1997]
	1,5	ClO	87 ± 18	19 ± 5	[Takahashi, 1996]
CF <sub>3</sub> Cl CFC-13	1,5	-	-	-	[Davidson, 1978]
	-	ClO	40 ± 16	60 ± 16	[Gillespie, 1976]
	1,1	-	49 ± 3	51 ± 3	[Force, 1981]
	-	-	-	31 ± 10	[Ravishankara, 1993]
CF <sub>4</sub> CFC-14	0,88	ClO	85 ± 18	16 ± 5	[Takahashi, 1996]
	-	ClO	33 ± 13	67 ± 13	[Gillespie, 1976]
CF <sub>4</sub> CFC-14	0,0002	-	-	100	[Force, 1981]
	-	-	-	92 ± 8	[Ravishankara, 1993]

Es interesante notar que mientras el valor de la velocidad de reacción global obtenido para un dado halometano suele coincidir entre varios autores, los porcentajes asignados

<sup>5</sup> 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> molec<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

a los canales de reacción y de desactivación colisional poseen una gran dispersión. A su vez, el único producto reportado es ClO.

En particular, en el caso del CFC-12, diclorodifluorometano CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, el esquema usual es:



Se considera que el canal mayoritario es el de producción de ClO (reacción (II.5)) con un rendimiento entre el 55 % y el 87 %, mientras que la desexcitación colisional de O(<sup>1</sup>D) (reacción (II.6)) es un canal minoritario con un rendimiento entre el 15 % y el 20 %. Aún no ha sido confirmada la existencia de los otros dos canales (reacción (II.7) y (II.8)) [Brasseur, 1999, pág. 299].

Por otro lado, en los datos cinéticos y fotoquímicos recomendados para su utilización en los modelos de química atmosférica [Atkinson, 1992] se propone un canal alternativo (reacción II.9) en vez del canal (II.7).



Esta segunda parte de la Tesis trata sobre el estudio de la oxidación de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Para ello se realizaron distintas experiencias de fotólisis UV en mezclas CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>. En el Capítulo 3, se describen las experiencias realizadas en celda estanca, en régimen de alta presión ( $\geq 10$  Torr), con detección por espectrometría IR realizadas con el fin de determinar los productos estables finales y las eficiencias de disociación de O<sub>3</sub> y CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Luego, con el fin de detectar intermediarios de reacción, se desarrolló un sistema de flujo con detección por espectrometría de masas. En el Capítulo 4 se describe la técnica de flujos en fase gaseosa con detección por espectrometría de masas y se detallan las características del sistema desarrollado. En el Capítulo 5 se describen las experiencias realizadas con el sistema de flujo desarrollado. Estas experiencias se realizaron en dos regímenes de presión diferentes: en el régimen de relativamente alta presión (entre 100 mTorr y 6 Torr) y en el de baja presión (entre 100  $\mu$ Torr y 50 mTorr). Por otro lado, dado que el sistema de flujos posee algunos parámetros

experimentales a determinar y que, a su vez, la evaluación de los resultados requiere de un modelo adecuado que hubo que desarrollar, previo a las experiencias con  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_3$ , se estudiaron los sistemas más simples  $\text{O}_3$  puro y  $\text{O}_3 + \text{Cl}_2$  los cuales poseen una cinética muy estudiada. En todas las experiencias los radicales  $\text{O}(^1D)$  se generaron a partir de la fotólisis UV láser de  $\text{O}_3$ .

## II.2 Referencias.

Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, J.A. Kerr and J. Troe, 1992, **Kinetic and Photochemical data for Atmospheric Chemistry.**, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol 21, n<sup>o</sup> 6, 1401.

Brasseur, Guy. P., John J. Orlando and Geoffrey S. Tyndall, 1999, **Atmospheric Chemistry and Global Change**, Edited by Guy. P. Brasseur, John J. Orlando and Geoffrey S. Tyndall, Oxford University Press, New York, Cap 3.

Davidson, J.A. and H.I Schiff, 1978, **Temperature dependence of the rate constants for reactions of  $\text{O}(^1D)$  atoms with a number of halocarbons**, *J. Chem. Phys.*, 69(9), 4277-4279.

DeMore, W.B., S.P. Sander, D.M. Goleen, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, M.J. Molina, 1997, **Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling**, evaluation no 12, *JPL publications 97-4*, 1-226.

Force, A.P. and J.R. Wiesenfeld, 1981, **Collisional Deactivation of  $\text{O}(^1D_2)$  by the Halomethanes. Direct Determination of Reaction Efficiency**, *J. Phys. Chem*, 85, 782-785.

Gillespie, H.M. and R.J. Donovan, 1976, **Reaction of  $\text{O}(2^1D_2)$  atoms with Chlorofluoromethanes: formation of ClO**, *Chem. Phys. Lett.*, vol 37, n<sup>o</sup> 3, 468-470.

Ralph, D.G. and R.P. Wayne, 1982, **Reactions of the Chlorodifluoromethyl Radical Formed in the Photolysis of Halogenocarbon + Ozone Mixtures.**, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 78, 1815-1823.

Ravishankara, A.R., G. Hancock, M. Kawasaki, Y. Matsumi, 1998, **Photochemistry of Ozone: Surprises and Recent Lessons**, *Science*, vol 280, 60-61.

Takahashi, K., R. Wada, Y. Matsumi, M. Kawasaki, 1996, **Product branching ratios for  $\text{O}(^3P)$  atom and ClO radical formation in the reactions of  $\text{O}(^1D)$  with chlorinated compounds**, *J. Phys. Chem.*, 100, 10145-10149.



## Capítulo 3 - Fotólisis de destello en Celda Estanca

### 3.1 Introducción.

Con motivo de estudiar la foto-oxidación de CFC-12 se realizaron experiencias de fotólisis de destello en celda estanca en un régimen de alta presión. Para ello se irradiaron mezclas  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_3$  con un láser de excímero o bien con un láser de colorantes doblado en frecuencia bombeado con la segunda armónica de un láser Nd:YAG. La detección se realizó por espectrometría infrarroja observándose  $\text{CF}_2\text{O}$  como único producto final estable activo en el IR. Para distintas presiones parciales y total de la muestra se midieron las evoluciones pulso a pulso de las concentraciones de los reactivos,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{O}_3$ , y del fotoproducto  $\text{CF}_2\text{O}$ . Se propuso un esquema cinético, el cual, a partir de argumentos sencillos, permite explicar en gran medida los resultados observados.

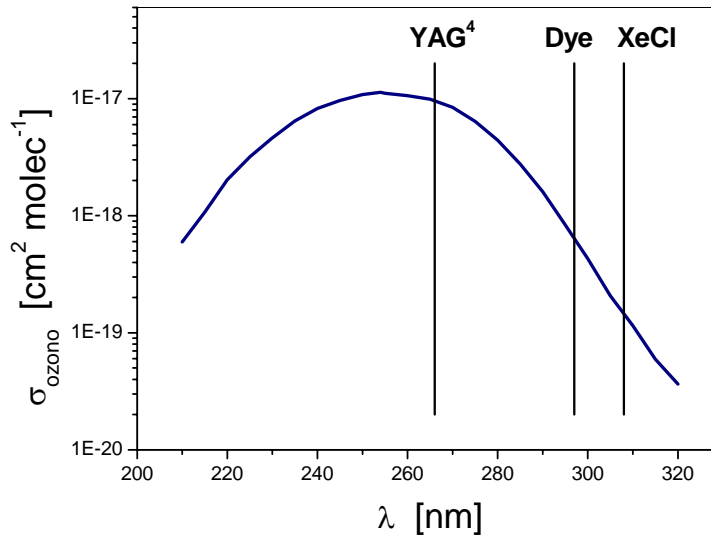
### 3.2 Desarrollo experimental

#### Preparación de las muestras

El  $\text{O}_3$  se sintetizó utilizando la descarga de una bobina Tesla en una muestra de  $\text{O}_2$  de alta pureza (L'Air Liquide 99,998 %) en un baño de  $\text{N}_2$  líquido. Las operaciones de síntesis de  $\text{O}_3$  y de purificación y carga de las muestras se realizaron en una línea de alto vacío libre de hidrocarburos. La cantidad de  $\text{O}_3$  sintetizada era típicamente entre 100 y 200 Torr contenidos en un balón de  $500 \text{ cm}^3$ . La muestra se conservaba en  $\text{N}_2$  líquido de un día para el otro y antes de su utilización se purificaba con ciclos de condensación-vaporización a fin de quitarle la cantidad de  $\text{O}_2$  que se podría haber formado en la lenta descomposición de  $\text{O}_3$ . Se utilizó una celda construida con vidrio Pyrex, en forma de cruz, de 10 cm de largo y 3 cm de diámetro de cada rama. Una de las ramas estaba sellada con ventanas de cuarzo lo que permitía irradiar la muestra con baja atenuación en la región UV del espectro. La otra rama estaba sellada con ventanas de NaCl lo que permitía el análisis por espectrometría FTIR. Se utilizaron muestras compuestas por 10 torr de  $\text{O}_3$  y entre 0 y 100 torr de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .

## Generación de los radicales $O(^1D)$

En las experiencias de fotólisis de destello, ya sea en celda estanca o en sistema de flujos, se utilizaron distintos láseres UV para la generación de radicales  $O(^1D)$ . La utilización de uno u otro láser se debió fundamentalmente a cuestiones de ubicación geográfica y a la disponibilidad del mismo para su uso. En las experiencias en celda estanca se utilizó inicialmente un láser de excímero XeCl, 308 nm, 150 mJ por pulso, 1 Hz, y luego un láser de colorantes, 297 nm, 150  $\mu$ J por pulso, 10 Hz, 5 ns de ancho de pulso, bombeado por un láser de Nd:YAG duplicado en frecuencia. En las experiencias en sistema de flujos inicialmente se utilizó el mismo láser de colorantes y luego un láser Nd:YAG cuadruplicado en frecuencia, 266 nm, 10 mJ por pulso, 0,2 a 10 Hz, 5 ns de ancho de pulso.



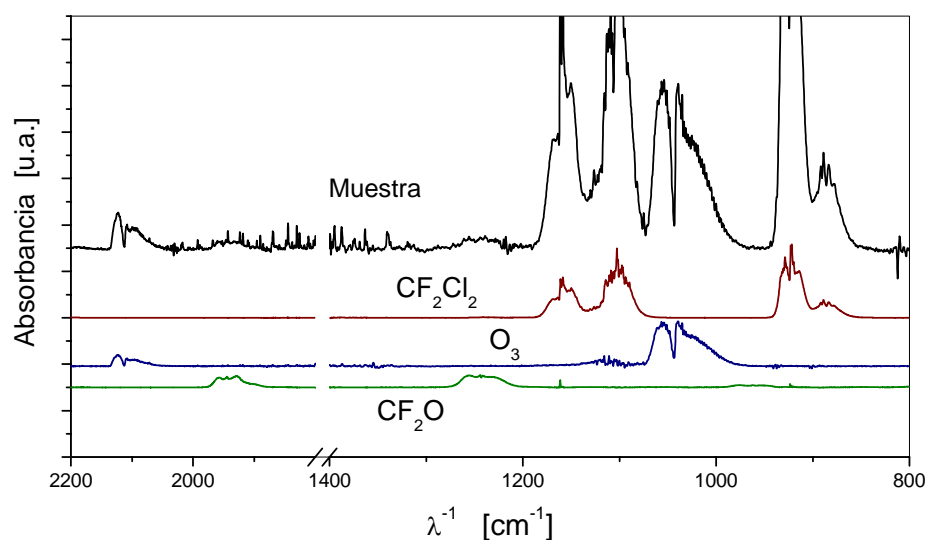
**Figura 3.1:** Espectro UV de  $\text{O}_3$ .

La Figura 3.1 muestra la sección eficaz de absorción de  $\text{O}_3$  en la banda de Hartley observándose un máximo en 254 nm. Se superpusieron también las líneas correspondiente a las longitudes de onda de emisión de los distintos láseres utilizados (XeCl @ 308 nm, Dye @ 297 nm y YAG<sup>4</sup> @ 266 nm).

## Identificación de los productos

La identificación y cuantificación de los productos se realizó por espectrometría infrarroja utilizando un espectrómetro IR de transformada de Fourier FTIR Perkin

Elmer System 2000, con una resolución de  $1\text{ cm}^{-1}$  y un ancho de banda entre  $1,2\text{ }\mu\text{m}$  a  $25\text{ }\mu\text{m}$  ( $8000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ ). El espectrómetro posee un Software que permite realizar un análisis relativamente sencillo de los espectros, como restas entre espectros, promediado y filtrado, corrección de la línea de base, etc. Para realizar un análisis más sistemático y preciso, especialmente en el caso de espectros con una relación señal-ruido pobre, se desarrolló un programa para la determinación de las presiones parciales de cada componente en una muestra incógnita. Utilizando técnicas de regresión multilínea y espectros de las sustancias puras previamente calibrados el programa obtiene la composición óptima de la muestra. En el **Apéndice A – Análisis Espectros FTIR** se detalla el algoritmo utilizado en dicho programa. Se realizaron calibraciones para  $\text{O}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CF}_2\text{O}$ . La Figura 3.2 muestra los espectros infrarrojos correspondientes a la muestra irradiada y a las sustancias puras  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_3$  y  $\text{CF}_2\text{O}$ .



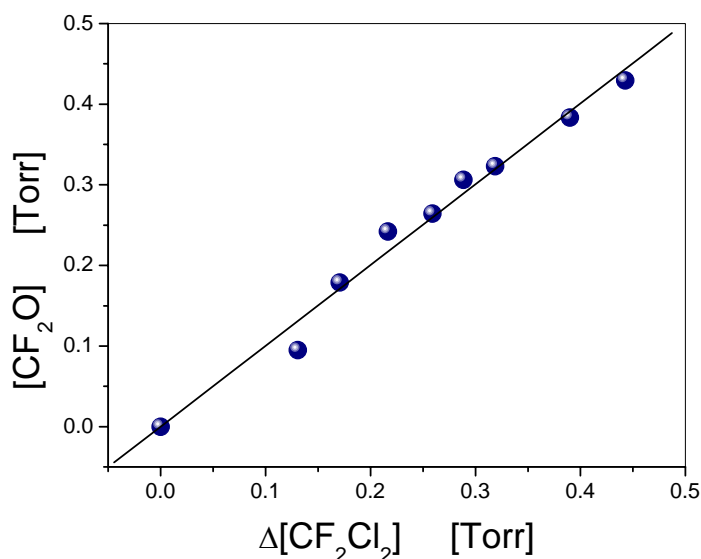
**Figura 3.2:** Espectros IR de la muestra irradiada y de sus componentes puros.

### 3.3 Resultados

Los observables medidos fueron la fracción remanente tanto de  $\text{O}_3$  como de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , y la concentración de  $\text{CF}_2\text{O}$  generada variando el número de pulsos láser y la presión inicial de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . La presión de  $\text{O}_3$  se mantuvo fija en 10 Torr.

La Figura 3.3 muestra la cantidad de  $\text{CF}_2\text{O}$  generada respecto de la cantidad de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  disociada hallándose una buena correlación lineal. Más aún, el valor unitario de

la pendiente ( $1,00 \pm 0,05$ ) indica que la cantidad total de carbono y de fluor proveniente de la disociación de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  pasa a estar en el único compuesto fluoro-carbonado  $\text{CF}_2\text{O}$ .

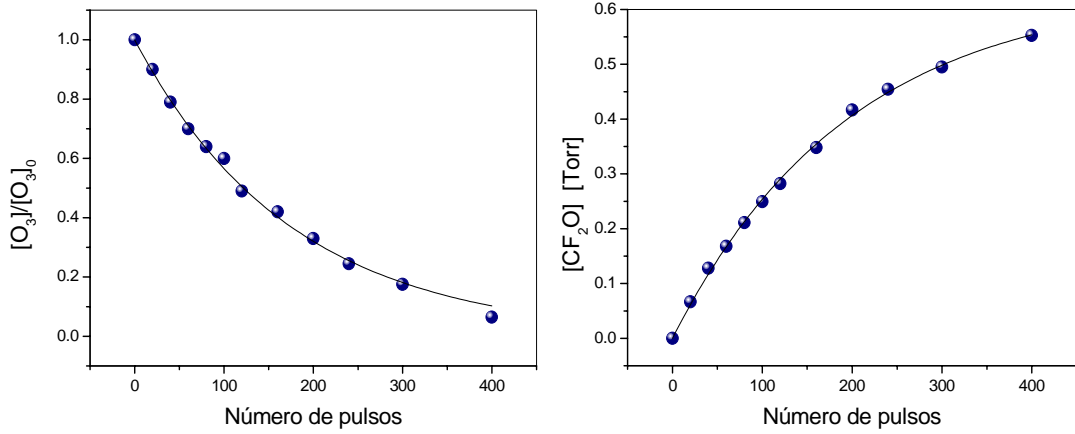


**Figura 3.3:** Concentración de  $\text{CF}_2\text{O}$  disociada por pulso vs. cantidad de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  disociada.

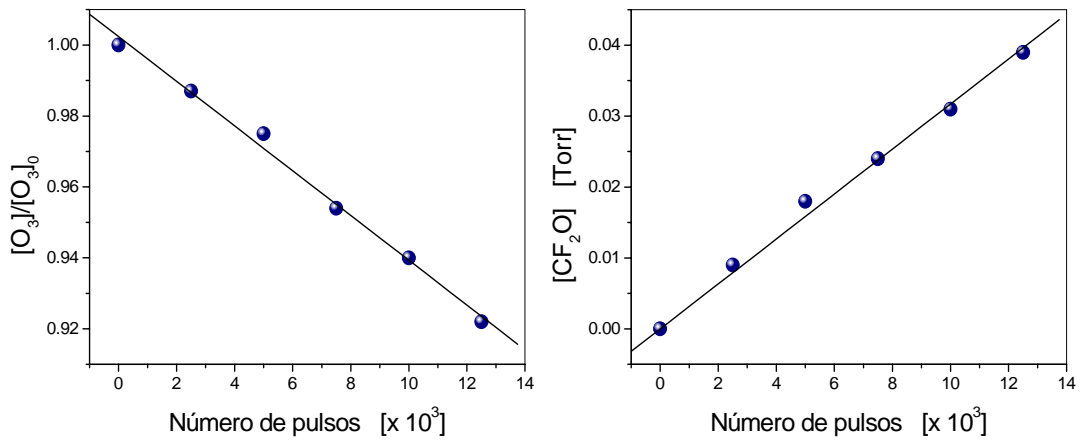
La Figura 3.4 muestra la desaparición de la concentración de  $\text{O}_3$  relativa a su valor inicial, esto es, la fracción remanente de ozono, y la aparición de  $\text{CF}_2\text{O}$  al aumentar el número de pulsos del láser en una mezcla de 10 Torr de  $\text{O}_3$  y 10 Torr de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  irradiada con el láser de XeCl.

La Figura 3.5 muestra ambas evoluciones pulso a pulso, con la misma composición de la mezcla, pero utilizando el láser de colorantes.

Comparando ambas figuras se observa una menor disociación de  $\text{O}_3$  y una menor cantidad de  $\text{CF}_2\text{O}$  generada, así también como un aumento en el número de pulsos de irradiación sobre la muestra, al utilizar el láser de colorantes. Esto se debe a una menor energía por pulso (150 mJ con el láser de Excímero y 150  $\mu\text{J}$  con el láser de colorantes), y a un menor volumen irradiado (20  $\text{cm}^2$  con el láser de Excímero y 2,8  $\text{cm}^3$  con el láser de colorantes). Sin embargo, como se mostró en la Figura 3.1, la sección eficaz de absorción de  $\text{O}_3$  es 6 veces superior a 297 nm que a 308 nm, y la eficiencia cuántica de generación de  $\text{O}(^1D)$  es unitaria a  $\lambda < 300$  nm. Por otro lado, si bien al utilizar el láser de colorantes se debía irradiar la muestra durante muchos más pulsos, la frecuencia de repetición era 10 veces superior por lo que las experiencias no se extendían demasiado en el tiempo (1 Hz con el láser de Excímero y 10 Hz con el láser de colorantes).



**Figura 3.4:** Evolución pulso a pulso de  $O_3$  y  $CF_2O$  utilizando el láser de Excímero.



**Figura 3.5:** Evolución pulso a pulso de  $O_3$  y  $CF_2O$  utilizando el láser de Colorantes.

La fracción de  $O_3$  disociada por pulso,  $\lambda$ , se obtuvo del ajuste de las mediciones con una función potencial

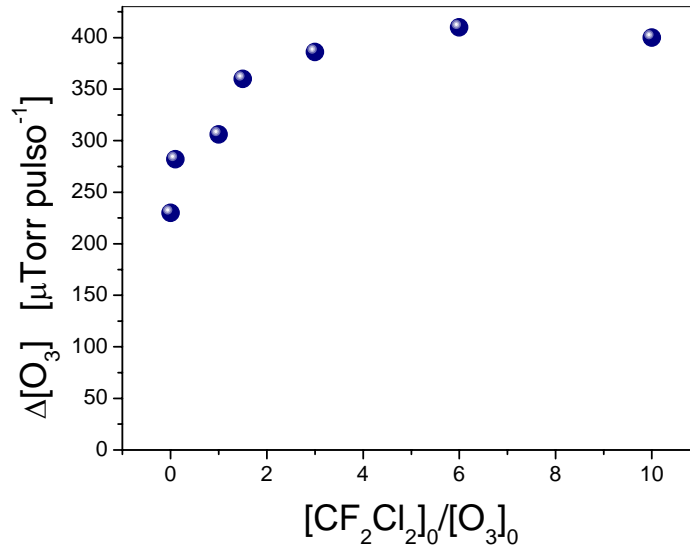
$$\frac{[O_3]_n}{[O_3]_0} = (1 - \lambda)^n \quad (3.1)$$

siendo  $n$  el enésimo pulso.

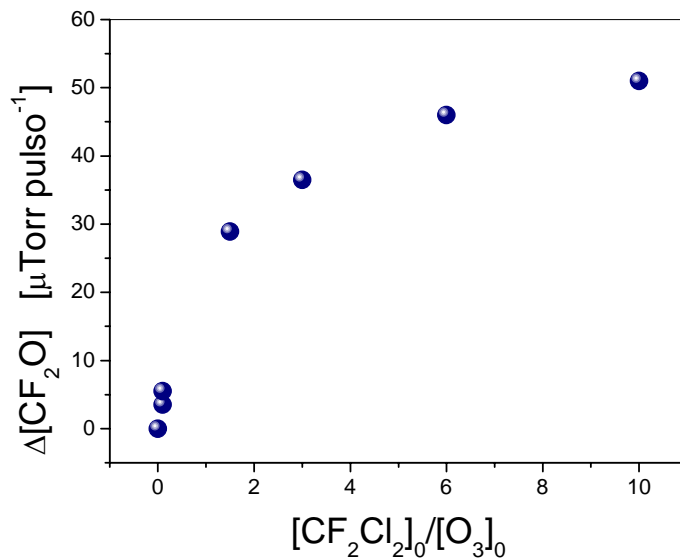
La cantidad de  $CF_2O$  generada por pulso,  $\delta$ , se obtuvo del ajuste de las mediciones con la función

$$\frac{[CF_2O]_n}{[CF_2O]_{\max}} = 1 - (1 - \delta)^n \quad (3.2)$$

siendo  $[\text{CF}_2\text{O}]_{max}$ , la concentración máxima generada de  $\text{CF}_2\text{O}$  al consumirse totalmente  $\text{O}_3$ . A partir del buen ajuste de dichas curvas se obtuvo que tanto  $\lambda$  como  $\delta$  resultaron ser independientes del número de pulsos hasta casi la desaparición completa de  $\text{O}_3$ , en todo el rango de presiones utilizado.



**Figura 3.6:** Concentración de  $\text{O}_3$  disociada por pulso vs. Relación de presiones inicial.



**Figura 3.7:** Concentración de  $\text{CF}_2\text{O}$  generada por pulso vs. Relación de presiones inicial.

La Figura 3.6 muestra la cantidad de  $\text{O}_3$  disociada por pulso,  $\lambda [\text{O}_3]_0$ , para distintas relaciones de presiones iniciales de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{O}_3$ , en donde se observa que la disociación por pulso satura al aumentar la proporción de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . En esta Figura la presión de  $\text{O}_3$  se

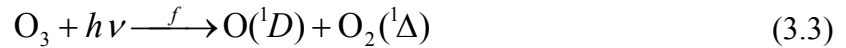
mantuvo en 10 Torr y se observa que el agregado de grandes cantidades de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  casi duplica la cantidad de  $\text{O}_3$  disociado sin  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .

La Figura 3.7 muestra la cantidad de  $\text{CF}_2\text{O}$  generada por pulso,  $\delta [\text{CF}_2\text{O}]_{\text{máx}}$ , para distintas relaciones de presiones iniciales de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{O}_3$ , observándose nuevamente el efecto de saturación.

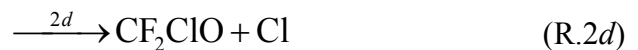
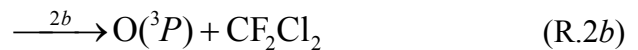
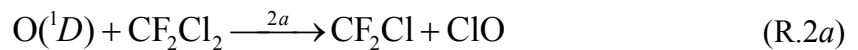
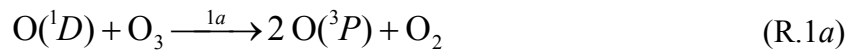
### 3.4 Discusión

La descripción detallada de todos los procesos involucrados en estas experiencias es muy complicada ya que implicaría resolver un sistema de ecuaciones de reacción-difusión teniendo en cuenta una gran cantidad de reacciones que ocurren en escalas de tiempo muy variadas. Gran parte de las reacciones involucradas se detallan en la Tabla 5.1 del **Capítulo 5 -Fotólisis de Destello en Flujo**. Sin embargo, a partir de argumentos simples utilizando un número bastante reducido de reacciones se pueden explicar en gran medida los resultados obtenidos:

Luego del pulso del láser una fracción  $f$  de moléculas de  $\text{O}_3$  se disocia generándose una cantidad  $f[\text{O}_3]$  de oxígeno atómico y otro tanto de oxígeno molecular, ambos excitados electrónicamente:



El oxígeno singlete reacciona con ambos reactivos,  $\text{O}_3$  [Okabe, 1978] y  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  [Brasseur, 1999]



Como se comentó en la sección 3.3, experimentalmente se observó que el único producto fluorocarbonado era CF<sub>2</sub>O no hallándose CF<sub>2</sub>Cl-CF<sub>2</sub>Cl por espectrometría FTIR. Este resultado y la correlación mostrada en la Figura 3.3 indicarían que, independientemente de que el radical CF<sub>2</sub>Cl reaccione con O<sub>2</sub> o con O<sub>3</sub>, todo el reactivo CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> disociado pasa a fluoruro de carbonilo. Por lo tanto, la cantidad de CF<sub>2</sub>O generada por pulso es idéntica a la cantidad de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> disociada por pulso, y ésta corresponde a la cantidad de O(<sup>1</sup>D) que reaccionó con CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, obviamente sin tener en cuenta la parte de desexcitación colisional de O(<sup>1</sup>D). Para estimar esta cantidad consideremos lo siguiente:

- la cantidad de O(<sup>1</sup>D) generada inicialmente por el láser es  $f[O_3]$ .
- la velocidad de desaparición de O(<sup>1</sup>D) debido a colisiones con O<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y por reacción o desexcitación colisional con alguna otra molécula es  $k_1[O_3] + k_2[CF_2Cl_2] + k'$
- la velocidad de descomposición de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> es  $(k_{2a} + k_{2c} + k_{2d})[CF_2Cl_2]$ .

Por lo tanto, la expresión para la cantidad de CF<sub>2</sub>O generada por pulso es:

$$\Delta[CF_2O] = f[O_3] \frac{(k_{2a} + k_{2c} + k_{2d})[CF_2Cl_2]}{k_1[O_3] + k_2[CF_2Cl_2] + k'} \quad (3.4)$$

Reescribiendo esta ecuación en función de la relación de presiones iniciales de ambos reactivos,  $x$ , la expresión (3.4) queda:

$$\Delta[CF_2O] = a \frac{x}{x + b} \quad (3.5)$$

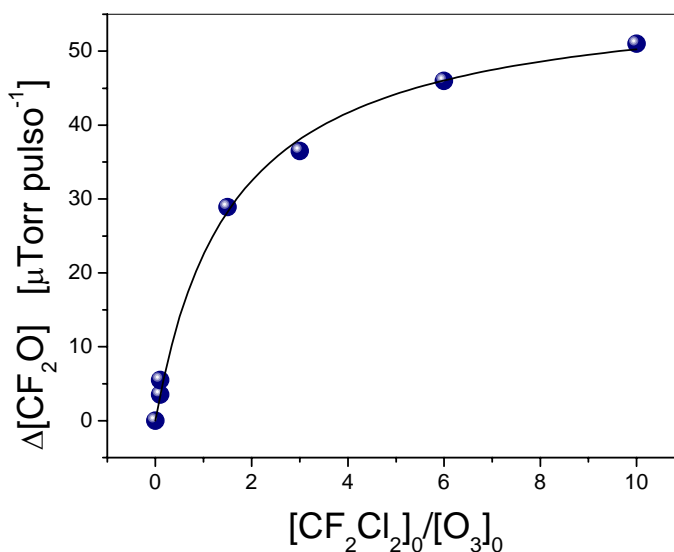
con las definiciones

$$x = \frac{[CF_2Cl_2]}{[O_3]} \quad a = f[O_3] \frac{k_{2a} + k_{2c} + k_{2d}}{k_2} \quad b = \frac{k_1}{k_2} + \frac{k'}{k_2[O_3]} \quad (3.6)$$

En el rango de presiones utilizado en este trabajo la desaparición de O(<sup>1</sup>D) está totalmente dominada por las reacciones con los reactivos por lo que se puede desprestigiar  $k'$  y el parámetro adimensional  $b$  es directamente el cociente entre las velocidades de reacción de O(<sup>1</sup>D) con O<sub>3</sub> y CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

La Figura 3.8 muestra los valores obtenidos para la cantidad de CF<sub>2</sub>O disociada por pulso (presentados en la Figura 3.6) y el ajuste con la expresión (3.5) observándose una buena correlación.





**Figura 3.8** Resultados presentados en la Figura 3.7 y el ajuste con la expresión (3.5).

Los valores obtenidos del ajuste son:

$$a = (58,3 \pm 1,9) \mu\text{Torr pulso}^{-1} \quad \text{y} \quad b = 1,60 \pm 0,18.$$

El valor de  $b$  obtenido por el ajuste está en concordancia con el de  $1,72 \pm 0,26$  que se obtiene considerando los valores de las velocidades de reacción  $k_1 = (2,41 \pm 0,11) 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [Amimoto, 1979] y  $k_2 = (1,4 \pm 0,2) 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [Force, 1981] reportados en la literatura.

En principio, a partir del coeficiente  $a$ , se debería poder obtener la eficiencia de desexcitación colisional de  $O(^1D)$  por parte de  $CF_2Cl_2$ . Como se muestra en la Tabla II.1 de la **Parte II – Sistema  $CF_2Cl_2 + O_3$** , en la literatura los valores de dicha eficiencia corresponden a un porcentaje menor o igual al 20 % [Force, 1981] [DeMore, 1994] [Takahashi, 1996]. Sin embargo para poder evaluar esto debería conocerse con muy buena precisión el valor de  $f$  el cual depende fuertemente de la geometría de irradiación y de las dimensiones de la celda en cruz.

Otro de los resultados experimentales obtenidos era la cantidad de  $O_3$  disociada por pulso, la cual posee varias contribuciones: en primer lugar la fotólisis producida por el láser y el ataque directo por parte del radical  $O(^1D)$ :

$$\Delta[O_3]_{\text{inicial}} = f[O_3] + \frac{k_1[O_3]}{k_1[O_3] + k_2[CF_2Cl_2]} f[O_3] \quad (3.7)$$

donde se omitió el sumidero adicional  $k'$ . En esta primera etapa se generaron varios compuestos clorados: Cl, ClO, CF<sub>2</sub>ClO y CF<sub>2</sub>Cl los cuales serán responsables en diferentes grados de la descomposición ulterior de O<sub>3</sub>. El monóxido CF<sub>2</sub>ClO se descompone muy rápidamente generando Cl y CF<sub>2</sub>O.



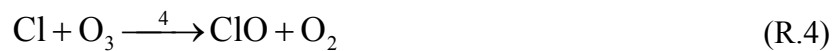
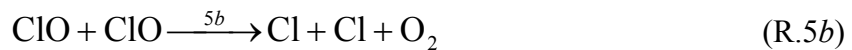
El radical Cl reacciona también rápidamente con O<sub>3</sub> generando ClO



El radical CF<sub>2</sub>Cl puede reaccionar con O<sub>3</sub> [Ralph, 1982] y con O<sub>2</sub> [Codnia, 2006] al acumularse este último en la celda luego de varios pulsos. El resultado neto por cualquiera de los dos canales posibles es la generación de CF<sub>2</sub>O y ClO.



A través de estos mecanismos se crea un reservorio de ClO. El radical ClO puede transformarse a la forma estable Cl<sub>2</sub> o descomponerse para regenerar Cl, el cual reacciona con O<sub>3</sub> formando parte de un ciclo catalítico.



La reacción (R.4) es mucho más rápida que la de descomposición de ClO por lo que la concentración de Cl sigue rígidamente a la de ClO de la forma:

$$[\text{Cl}] \approx \frac{2k_{5b}[\text{ClO}]}{k_4[\text{O}_3]}[\text{ClO}] \quad (3.9)$$

Con esta aproximación se puede obtener una solución analítica para la evolución temporal de las concentraciones de O<sub>3</sub> y ClO:

$$[\text{ClO}](t) = \frac{[\text{ClO}]_0}{1 + 2k_{5a}[\text{ClO}]_0 t} \quad (3.10)$$

$$[\text{O}_3](t) = [\text{O}_3]_0 - \frac{2k_{5b}[\text{ClO}]_0^2 t}{1 + 2k_{5a}[\text{ClO}]_0 t} \quad (3.11)$$

siendo  $[\text{ClO}]_0$  la concentración de ClO al inicio del ciclo. En el **Apéndice C – Ciclo Catalítico ClO + ClO** se detallan los calculos de la resolución de este ciclo catalítico. En el límite de tiempos largos,  $t \gg (2k_{5a}[\text{ClO}]_0)^{-1}$ , la cantidad de  $\text{O}_3$  disociada por el ciclo catalítico es:

$$\Delta[\text{O}_3]_{\text{Clorados}} = \frac{k_{5b}}{k_{5a}} [\text{ClO}]_0 \quad (3.12)$$

indicando que la cantidad de  $\text{O}_3$  consumida en el ciclo es la inicial de ClO con un factor de amplificación dado por la relación entre las velocidades de permanencia y de escape de Cl del ciclo.

La concentración inicial de ClO posee varias fuentes:

- La reacción directa de  $\text{O}(^1D)$  con  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  a través del canal (R.2a).
- La reacción de los radicales Cl generados en el canal (R.2d) y en la descomposición unimolecular (R.3) con  $\text{O}_3$  vía la reacción (R.4).
- La liberación y posterior oxidación del átomo de Cl del radical  $\text{CF}_2\text{Cl}$  generado en la reacción (R.2a).

La concentración total de ClO generada de esta manera es

$$[\text{ClO}]_0 = \frac{2(k_{2a} + k_{2b})[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{k_1[\text{O}_3] + k_2[\text{CF}_2\text{Cl}_2]} f[\text{O}_3] \quad (3.13)$$

y en el límite de alta presión de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$

$$[\text{ClO}]_0 \approx \frac{2(k_{2a} + k_{2b})}{k_2} f[\text{O}_3] \quad (3.14)$$

Con este valor en la ecuación (3.12) la cantidad de  $\text{O}_3$  disociada por pulso por todos los compuestos clorados estaría dada por

$$\Delta[\text{O}_3]_{\text{Clorados}} \approx \frac{k_{5b}}{k_{5a}} \frac{2(k_{2a} + k_{2b})}{k_2} f[\text{O}_3] \quad (3.15)$$

Es interesante comparar la importancia relativa del efecto de los compuestos clorados respecto de la disociación total de O<sub>3</sub> en exceso de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

$$\frac{\Delta[\text{O}_3]_{\text{Clorados}}}{\Delta[\text{O}_3]_{\text{Total}}} = \frac{1}{1 + \frac{k_{5a}}{2k_{5b}} \frac{k_{2a} + k_{2c} + k_{2d}}{k_{2a} + k_{2d}}} \quad (3.16)$$

donde se observa que si la velocidad de escape del ciclo es muy chica ( $k_{5a} \ll k_{5b}$ ) la cantidad total de O<sub>3</sub> disociado es esencialmente la producida por los compuestos clorados, mientras que en el otro límite ( $k_{5a} \gg k_{5b}$ ), su contribución es pequeña y está dada por su poca permanencia en el ciclo.

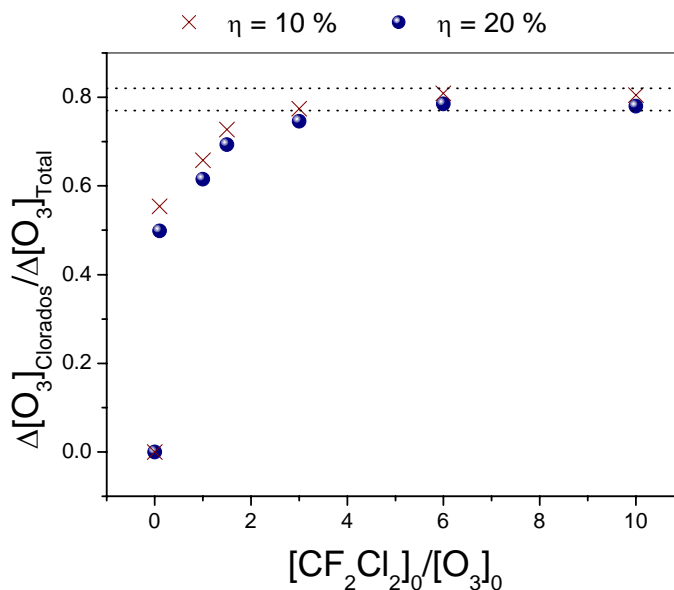
Varios autores han estudiado las reacciones ClO + ClO habiendo reportado los valores  $k_{5a} = 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $k_{5b} = 8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [DeMoore, 1997] [Horowitz, 1993]. Con estos valores y considerando que el canal (R.2c) es minoritario la expresión 3.16 indica que cerca del 80 % de la disociación total de O<sub>3</sub> es producida por la presencia de Cl en el límite de alta presión de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

A partir de los datos experimentales se puede obtener una estimación de este porcentaje ya que la disociación producida por los compuestos clorados es la diferencia entre la disociación total medida y la producida por el láser y el radical O(<sup>1</sup>D) cuyos parámetros (*a* y *b*) fueron obtenidos en el ajuste de la concentración de CF<sub>2</sub>O disociada por pulso. La expresión queda:

$$\frac{\Delta[\text{O}_3]_{\text{Clorados}}}{\Delta[\text{O}_3]_{\text{Total}}} = 1 - \frac{a}{(1 - \eta)\Delta[\text{O}_3]_{\text{Total}}} \left( 1 + \frac{b}{x + b} \right) \quad (3.17)$$

siendo  $\eta = k_{2b}/k_2$  la proporción de colisiones O(<sup>1</sup>D) + CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> desactivantes.

La Figura 3.9 muestra la proporción de la cantidad de O<sub>3</sub> disociada por los compuestos clorados respecto de la cantidad total de O<sub>3</sub> disociada obtenida cuasi-experimentalmente, mediante la expresión (3.17), para dos valores del parámetro  $\eta$  (10 % y 20 %). También se superpusieron los valores estimados en el límite de alta presión (líneas horizontales) obtenidos de la expresión (3.16) sin tener en cuenta el canal minoritario (R.3c) y considerando una contribución del mismo de alrededor de un 10 %. Como se observa en la figura, la estimación es buena y bastante poco sensible a la proporción de los distintos canales minoritarios de la reacción 2 (reacciones R.3a a R.3d).



**Figura 3.9:** Relación entre las cantidades de  $O_3$  disociadas por compuestos clorados y total vs. Relación entre las presiones iniciales de los reactivos  $CF_2Cl_2$  y  $O_3$ .

### 3.5 Conclusiones

Como resultado de las experiencias realizadas en celda estanca se obtuvo:

1. La identificación de  $CF_2O$  como el único producto activo IR. A su vez, de la correlación directa entre la cantidad de  $CF_2Cl_2$  disociada y la de  $CF_2O$  generada, el balance de masa de carbono y fluor indica que es el único compuesto fluorocarbonado.
2. La relación entre las velocidades de desaparición de  $O(^1D)$  con  $O_3$  y  $CF_2Cl_2$ .
3. La eficiencia del ciclo catalítico formado por las reacción (R.4), (R.5a) y (R.5b).
4. Un esquema cinético simplificado que describe una parte importante de los procesos involucrados.

El correcto balance de masa del primer punto se obtuvo a partir de calibraciones de la absorción IR que se realizaron para el compuesto  $CF_2O$  en parte de las experiencias de fotólisis IR del sistema  $CF_2Cl_2 + O_2$  comentadas en el Capítulo 2.

Con referencia al punto 2, si bien estas velocidades han sido medidas por varios grupos, el hecho de recuperar este resultado indica una buena correlación entre las experiencias y el esquema cinético simplificado planteado.

El resultado comentado en tercer lugar es una evidencia indirecta de la existencia del radical  $ClO$ . Sin embargo, a partir de este análisis no se obtuvo ninguna evidencia de la

existencia del intermediario OCIO. Como se verá en el Capítulo 5, la reacción bimolecular ClO + ClO posee un canal adicional el cual genera Cl atómico y OCIO [Horowitz, 1993]. El agregado de este canal modifica sólo en un 8 % la eficiencia de permanencia en el ciclo quedando enmascarado en las dispersiones publicadas en la literatura para la eficiencia de desexcitación colisional del radical O(<sup>1</sup>D) y en los errores experimentales.

Finalmente, se pudo concluir que para profundizar en los distintos mecanismos cinéticos involucrados en la fotólisis UV del sistema CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>, era necesario modificar las condiciones experimentales y obtener así información directa de los distintos intermediarios de reacción lo cual se describe en los 2 capítulos siguientes.

### 3.6 Referencias.

Animoto, S.T., A.P. Force, R.G. Gulotty, Jr., and J.R. Wiesenfeld, 1979, **Collisional deactivation of O(<sup>2</sup><sup>1</sup>D<sub>2</sub>) by the atmospheric gases**, *J. Chem. Phys.*, **71**(9), 3640-3647.

Brasseur, Guy. P., John J. Orlando and Geoffrey S. Tyndall, 1999, **Atmospheric Chemistry and Global Change**, Edited by Guy. P. Brasseur, John J. Orlando and Geoffrey S. Tyndall, Oxford University Press, New York, Cap 3.

Codnia, J. and M.L. Azcárate, 2006, **Rate measurement of the reaction of CF<sub>2</sub>Cl radicals with O<sub>2</sub>**, *PhotoChem. and PhotoBio.*, 2006, vol. 82, no. 3, 755-762. Versión electrónica: DOI: 10.562/2006-01-04-RA-764.

DeMore, W.B., S.P. Sander, D.M. Goleen, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, M.J. Molina, 1997, **Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling**, evaluation no 12, *JPL publications 97-4*, 1-226.

Force, A.P. and J.R. Wiesenfeld, 1981, **Collisional Deactivation of O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) by the Halomethanes. Direct Determination of Reaction Efficiency**, *J. Phys. Chem.*, **85**, 782-785.

Horowitz, A., D. Bauer, J.N. Crowley, G.K. Moortgat, 1993, **Determination of product branching ratio of the ClO self-reaction at 298 K**, *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 1423-1426.

Okabe, H., 1978, **PhotoChemistry of Triatomic Molecules, PhotoChemistry of Small Molecules**, Edited by Wiley-Interscience Publications, John Wiley & Sons, New York.

Ralph, D.G. and R.P. Wayne, 1982, **Reactions of the Chlorodifluoromethyl Radical Formed in the Photolysis of Halogenocarbon + Ozone Mixtures.**, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **78**, 1815-1823.

## Capítulo 4 - Sistema de Flujo

### 4.1 Introducción.

Los trabajos en celda estanca, descritos en el Capítulo 3, permitieron identificar a  $\text{CF}_2\text{O}$  como el único producto final estable activo IR y determinar la eficiencia relativa de la reacción del radical  $\text{O}(^1D)$  con ambos reactivos,  $\text{O}_3$  y  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Sin embargo, al no detectar intermediarios de reacción, es poca la evidencia directa obtenida de los mecanismos cinéticos involucrados.

En vista de estas limitaciones se procedió a desarrollar un sistema de flujos para reducir la presión de la muestra en el fotorreactor además de renovarla constantemente. La reducción en la presión permite eliminar las reacciones entre radicales las cuales, en general, son menos eficientes mientras que la renovación de la muestra evita la acumulación de productos y, por lo tanto, de reacciones secundarias. Ambas situaciones redundan en una simplificación del esquema cinético y, por ende, del objeto de estudio.

En este capítulo se describe en detalle el sistema experimental desarrollado para los estudios de fotólisis de destello en un sistema de flujos con detección por espectrometría de masas. Dado que dicho sistema hace uso de las técnicas de flujos y de espectrometría de masas, en primer lugar se describen en dos apartados (4.2 y 4.3) los principios básicos de funcionamiento y algunas consideraciones generales de dichas técnicas. Luego, en el apartado 4.4, se hace una descripción detallada del dispositivo experimental desarrollado con sus características técnicas, performance y los resultados de las distintas calibraciones realizadas. Finalmente en la sección 4.5, a modo de cierre, se presentan las conclusiones.

### 4.2 Sistemas de Flujo.

Desde hace varios años se han utilizado sistemas de flujo para el estudio de reacciones químicas en fase gaseosa [Ralph, 1981], [Troler, 1990], [Laurent, 1995], [Slagle, 1982]. La ventaja fundamental de la técnica radica en su versatilidad dado que el poder variar, de forma muy controlada, distintos parámetros físicos y químicos

permite cubrir varios órdenes de magnitud en las velocidades de las reacciones involucradas. Algunos de estos parámetros son: la temperatura, las presiones parcial y total, la velocidad del flujo, la distancia relativa entre el punto de entrada de reactivos y el de detección, la reactividad del gas y/o radicales, etc. La técnica permite estudiar reacciones homogéneas del tipo unimoleculares, bimoleculares radical-molécula y radical-radical y también reacciones heterogéneas en distintos tipos de superficies. Básicamente consta de un tubo de flujo o reactor en el cual se introducen o se generan los reactivos en alguna zona bien específica (punto de contacto) y luego se detecta en otra región flujo arriba (punto de detección). La distancia que existe entre el punto de contacto y el de detección está relacionada con el tiempo de observación mediante la velocidad del flujo por lo que, variando dicha distancia o la velocidad del flujo, se puede obtener la vida media de una dada especie, la cual dependerá de la velocidad de reacción y de las presiones parciales de los reactivos. También, si se mantienen fijas la velocidad del flujo y la distancia entre el punto de contacto y el de detección, es posible variar la concentración de reactivos lo que permite seleccionar la ocurrencia de algunos procesos.

Parte de la versatilidad de la técnica se debe tanto a los distintos métodos para la generación de radicales así también como a la variedad de sistemas de detección utilizables. En referencia a los métodos para la generación de radicales se pueden citar: térmica mediante pirólisis, fotólisis de destello con lámpara o láser, disociación multifotónica con láser, cavidades de microondas, ataque químico por parte de otros radicales, etc. Como sistemas de detección pueden utilizarse: espectrometría de masas, fluorescencia y absorción UV-Vis e IR, quimiluminiscencia, cromatografía gaseosa, corriente iónica, etc.

Los rangos de presiones de trabajo van desde  $\mu\text{Torr}$  a varias decenas de Torr y se suele trabajar en sistemas con reactivos puros o diluidos en un gas inerte el cual se utiliza como gas carrier.

## **Regímenes de Flujos**

El flujo de gas por un tubo o celda se puede describir a partir de uno de los tres estados posibles: viscoso, intermedio o molecular. La relación entre las dimensiones características del sistema de flujo y el libre camino medio de las moléculas en el gas, definido básicamente por la presión del mismo, se denomina número de Knudsen,  $K_N$ , y



es un indicador que permite estimar el estado del gas. El número de Knudsen es una cantidad adimensional definida por

$$K_N = \frac{D}{\lambda} \quad (4.1)$$

siendo  $\lambda$  el libre camino medio de las moléculas del gas y  $D$  el diámetro del tubo por donde fluye el gas. A alta presión, el libre camino medio de las moléculas del gas es mucho menor que las dimensiones del recipiente que lo contiene por lo que el flujo del gas esta limitado por su viscosidad. A muy baja presión,  $\lambda$  es lo suficientemente grande como para que las moléculas interactúen poco entre sí, la viscosidad no afecte al flujo y éste quede determinado únicamente por fenómenos moleculares. Existe un estado intermedio en el cual las dimensiones del recipiente son comparables con el libre camino medio y el flujo queda gobernado tanto por la viscosidad como por fenómenos moleculares.

En el rango de presiones en el cual el estado del gas es viscoso, el flujo puede ser turbulento o laminar. En el caso de flujo laminar, la velocidad del flujo es lo suficientemente baja como para que capas vecinas del fluido se muevan paralelas. En este caso la velocidad del fluido se incrementa desde las paredes hacia el eje del tubo. Por otro lado, si la velocidad del fluido supera un valor crítico, cualquier obstáculo en el camino rompe este paralelismo entre capas vecinas formándose cavidades de baja presión entre ellas y el flujo se torna turbulento. El parámetro adimensional que define el estado laminar o turbulento del flujo es el número de Reynolds el cual se define como

$$R_e = \frac{\rho v D}{\eta} \quad (4.2)$$

siendo  $\rho$  la densidad del gas,  $v$  la velocidad,  $\eta$  la viscosidad y  $D$  el diámetro del tubo.

Experimentalmente se sabe que el flujo es enteramente turbulento si  $R_e > 2100$  y totalmente laminar si  $R_e < 1100$  [Roth, 1976, pág. 61]. El valor de  $R_e$  para el cual el flujo pasa de laminar a turbulento depende, entre otras cosas, de la rugosidad de la superficie pero aquí se utilizará sólo como una estimación para determinar las condiciones de trabajo.

La Tabla 4.1 resume los valores de los números de Knudsen y de Reynolds para los distintos regímenes del flujo.

**Tabla 4.1:** Regímenes de flujo

Estado del gas	Régimen del flujo	Condición
Viscoso	turbulento	$R_e > 2100$
	laminar	$R_e < 1100$ $K_N > 100$
Transición	Intermedio	$1 < K_N < 100$
Enrarecido	Molecular	$K_N < 1$

A la hora de interpretar los resultados es preferible trabajar en el régimen de flujo molecular ya que, al eliminar los efectos de la viscosidad, el flujo es homogéneo en el plano normal a la propagación y por lo tanto, no existe gradiente transversal de la velocidad.

### 4.3 Espectrometría de Masas.

La espectrometría de masas es una de las técnicas analíticas más poderosas usadas en la Física y en la Química modernas y actualmente continúa desarrollándose. Mientras que los primeros espectrómetros de masas analizaban gases simples, los espectrómetros más modernos permiten caracterizar macromoléculas biológicas [Henchman, 1998].

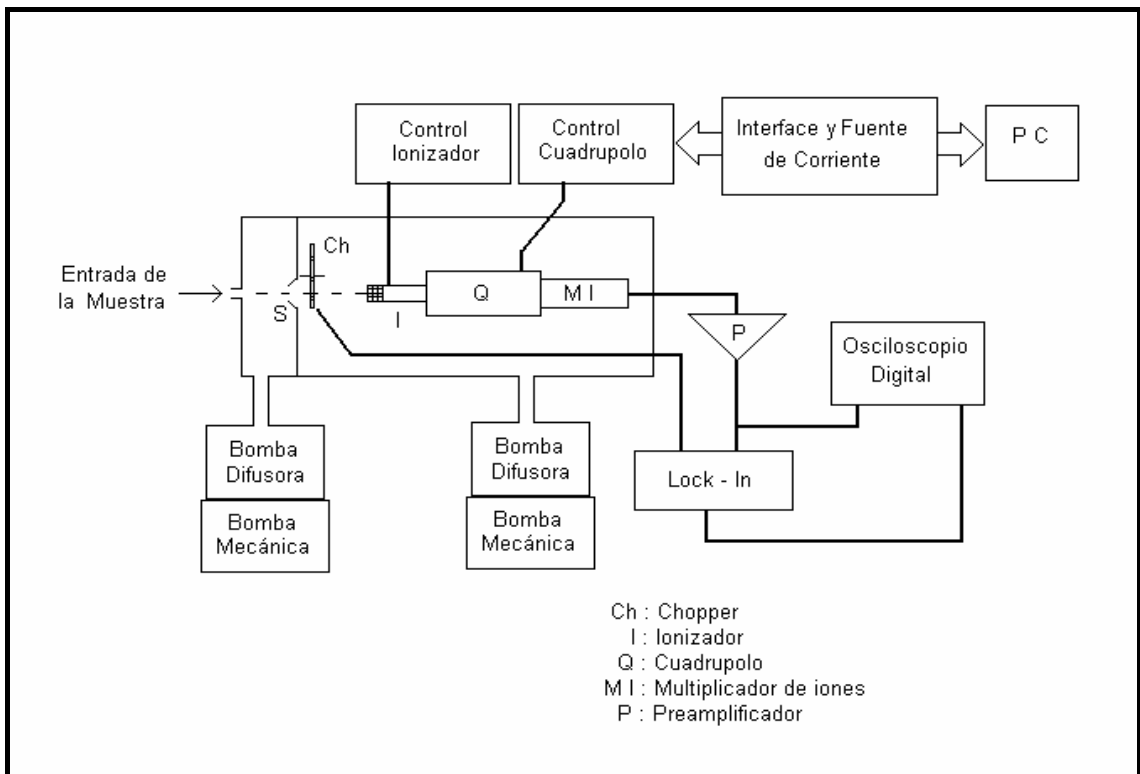
En el sistema de flujos desarrollado para este trabajo se utilizó un espectrómetro de masas del tipo cuadrupolar marca Extranuclear Laboratories Inc. Modelo EMBA II al cual se le sustituyeron el sistema de selección de masas y el de adquisición de datos.

La técnica experimental desarrollada en esta tesis depende críticamente de las características de funcionamiento de este equipo por lo cual conviene hacer una breve descripción de cada una de sus partes a fin de estimar algunos parámetros fundamentales tales como: sensibilidad, resolución de masas y resolución temporal.

#### Esquema del espectrómetro

La Figura 4.1 muestra un diagrama en bloques del espectrómetro. El equipo consta de dos cámaras de vacío separadas por un pequeño orificio de 2 mm de diámetro denominado *skimmer*, S. La primera cámara (cámara 1) se utiliza como separador entre el sistema de estudio, en general con relativamente alta presión ( $> 10^{-4}$  Torr) y el

recipiente que contiene al espectrómetro propiamente dicho, (cámara 2), el cual debe operar a muy baja presión ( $\leq 10^{-6}$  Torr). En el régimen de operación normal, las presiones en las cámaras 1 y 2 deben ser menores o del orden de  $10^{-5}$  y  $10^{-6}$  Torr, respectivamente. Las cámaras 1 y 2 poseen volúmenes aproximados de 3 y 40 litros, respectivamente, y son bombeadas por bombas difusoras con una capacidad de bombeo de 300 litros  $s^{-1}$ . Éstas, a su vez, son evacuadas por bombas mecánicas.



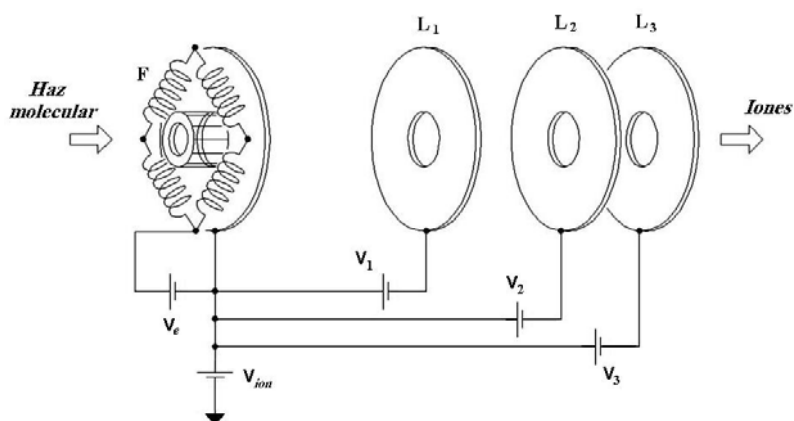
**Figura 4.1:** Esquema del espectrómetro de masas.

Luego de entrar a la primera cámara, las moléculas atraviesan el *skimmer* conformando en la segunda cámara un haz molecular el cual es ionizado en el ionizador, I, y colimado con las lentes electroestáticas. Los iones con una dada relación carga/masa son filtrados por el cuadrupolo, Q, para luego ser detectados con el multiplicador de iones, MI. La corriente generada por el MI es convertida a tensión por un amplificador de transconductancia, P. En la segunda cámara, muy cerca del *skimmer*, existe un chopper mecánico, Ch, el cual modula el haz molecular lo que permite, mediante un amplificador Lock-In, utilizar la técnica de detección sincrónica y mejorar así considerablemente la relación señal ruido de las señales detectadas.

Un osciloscopio digital conectado a una PC permite digitalizar las señales para ser luego analizadas. Otra PC conectada a una interfaz permite controlar al sistema de selección de masas.

## Ionizador

La Figura 4.2 muestra un esquema del ionizador. El haz molecular formado a la salida del *skimmer* entra a la región de ionización, I, la cual consta de un filamento, F, y de una grilla en una disposición concéntrica centrada con el eje del sistema definido por el haz molecular. Los electrones emitidos por el filamento son acelerados radialmente hacia la grilla debido a la diferencia de potencial filamento-grilla (típicamente 70 eV) ionizando por impacto electrónico una fracción de moléculas del haz molecular.



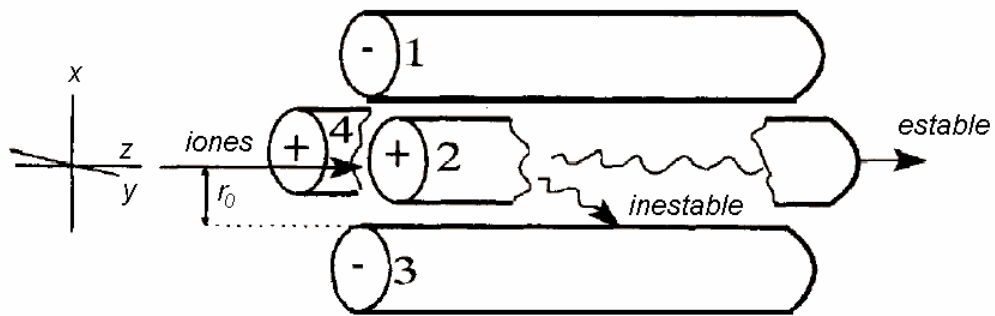
**Figura 4.2:** Esquema del ionizador

El número de iones generados depende, por un lado, de la densidad de moléculas en la región de ionización, o sea, del flujo de entrada al espectrómetro y de la cantidad de electrones emitidos por el filamento y, por otro, de la sección eficaz de ionización del átomo o molécula la cual es función de la energía de los electrones,  $E_e$ . Por lo tanto, que iones se generan a partir de una dada molécula precursora y con que eficiencia depende fuertemente de dicha sección eficaz de ionización.

Los iones generados son inicialmente acelerados por el potencial de la región de ionización y luego colimados por un conjunto de lentes electrostáticas,  $L_1$ ,  $L_2$  y  $L_3$ . La velocidad de los iones ya colimados es esencialmente paralela al eje del sistema y su valor está dado por dicho potencial en la región de ionización,  $V_{ion}$  (típicamente entre 10 y 40 V).

## Cuadrupolo

La Figura 4.3 muestra un diagrama simplificado del cuadrupolo [Steel, 1998]. Este está constituido fundamentalmente por 4 barras conductoras, o electrodos, de invar. Los electrodos 2 y 4 (ubicados sobre el plano ZY) se conectan a un potencial  $\phi_0$  y los electrodos 1 y 3 (ubicados en el plano ZX) a un potencial  $-\phi_0$ . Los iones poseen carga positiva y entran al cuadrupolo, en el dibujo, desde la izquierda en la dirección  $z$ . Las barras poseen un radio  $R = 0,25$  cm y una longitud  $L = 20$  cm. En la Figura, la distancia  $r_0 = 0,5$  cm, es el radio del círculo tangente a la superficie interna de los electrodos.



**Figura 4.3:** Esquema del cuadrupolo.

Considerando un perfil tipo hiperbólico para las barras, el potencial generado por el cuadrupolo es

$$\phi(x, y) = \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \phi_0 \quad (4.3)$$

Este potencial aún es válido para barras de sección circular, como las que se muestran en la Figura 4.3, en la región cercana al eje  $z$  ( $x/r_0 \ll 1$ ,  $y/r_0 \ll 1$ ). Cuando el equipo está bien balanceado no hay gradiente de potencial en la dirección del eje  $z$ , por lo que la velocidad de los iones en esta dirección a lo largo de todo el cuadrupolo es constante e igual a la definida por el potencial en la región de ionización,  $V_{ion}$ . Las barras son alimentadas con un potencial de radiofrecuencia (RF) de amplitud de pico  $V$  superpuesto a un nivel de continua (DC) de valor  $U$ .

$$\phi_0 = U + V \cos(\omega t) \quad (4.4)$$

Al inyectar un ión en la entrada con un movimiento esencialmente paralelo al eje del cuadrupolo (eje  $z$ ) los campos de  $DC$  y de  $RF$  le imprimen un movimiento transversal. Las ecuaciones diferenciales que describen el movimiento en el plano transversal  $XY$  son las ecuaciones de Mathieu [Abramowitz, 1972] y vienen dadas por:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{2e}{mr_0^2}(U + V \cos(\omega t))x \quad (4.5)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{2e}{mr_0^2}(U + V \cos(\omega t))y \quad (4.6)$$

Estas ecuaciones no poseen una solución analítica por lo que deben resolverse numéricamente. Sin embargo, luego de una apropiada adimensionalización de las distintas variables y parámetros se puede comprender la operación del filtro mediante diagramas de estabilidad. Redefiniendo las coordenadas espaciales  $x, y$  y el tiempo:

$$\xi = \frac{x}{r_0} \quad \eta = \frac{y}{r_0} \quad \tau = \frac{\omega t}{2} \quad (4.7)$$

y definiendo los parámetros

$$a = \frac{8eU}{mr_0^2\omega^2} \quad q = \frac{4eV}{mr_0^2\omega^2} \quad (4.8)$$

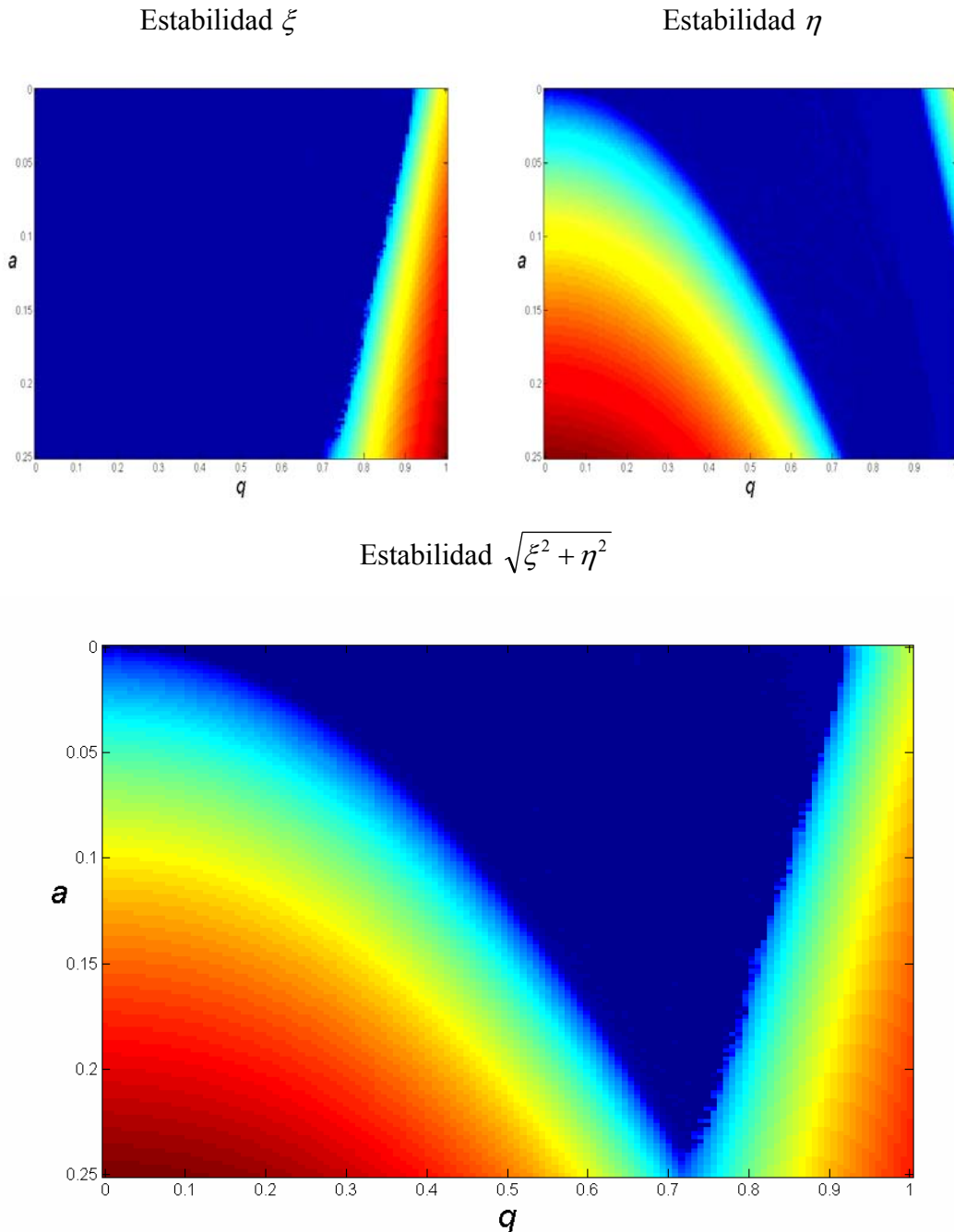
las ecuaciones de movimiento quedan:

$$\frac{d^2\xi}{d\tau^2} = -(a + 2q \cos(2\tau))\xi \quad (4.9)$$

$$\frac{d^2\eta}{d\tau^2} = (a + 2q \cos(2\tau))\eta \quad (4.10)$$

Estas ecuaciones poseen tanto soluciones estables (oscilatorias) como inestables (divergentes) dependientes de los valores de los parámetros  $a$  y  $q$ . La Figura 4.4 muestra los diagramas de estabilidad para las coordenadas adimensionales  $\xi$  y  $\eta$ , y para la coordenada radial  $(\xi^2 + \eta^2)^{1/2}$ . Dichos diagramas representan la distancia máxima al eje  $z$  que obtuvo un ión durante el tiempo de vuelo dentro del cuadrupolo para distintos valores de los parámetros  $a$  y  $q$ . La graduación de colores indica en rojo distancias grandes y en azul distancias pequeñas. En color azul oscuro se muestran las zonas de estabilidad correspondientes a regiones con distancias menores a la separación de los

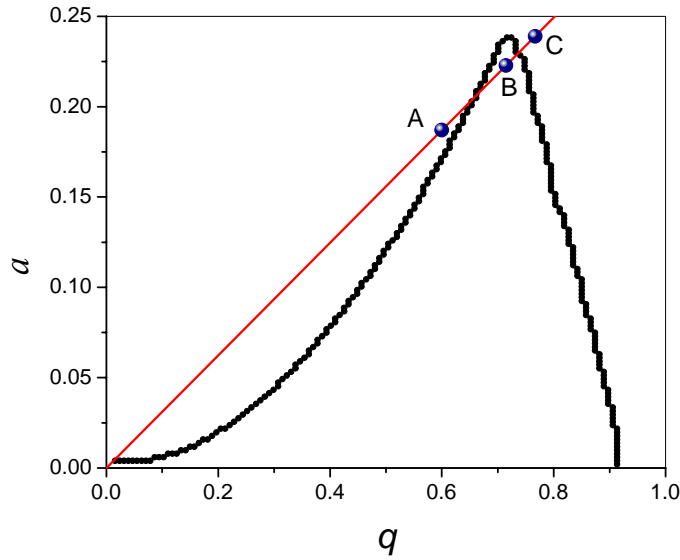
electrodos ( $\xi < 1$  y  $\eta < 1$ ). Como se observa en la figura la trayectoria en el plano ZX es estable para un rango grande de valores del parámetro  $q$  y es casi independiente del parámetro  $a$ . Por otro lado la región de estabilidad para las trayectorias en el plano ZY es mucho más restringida.



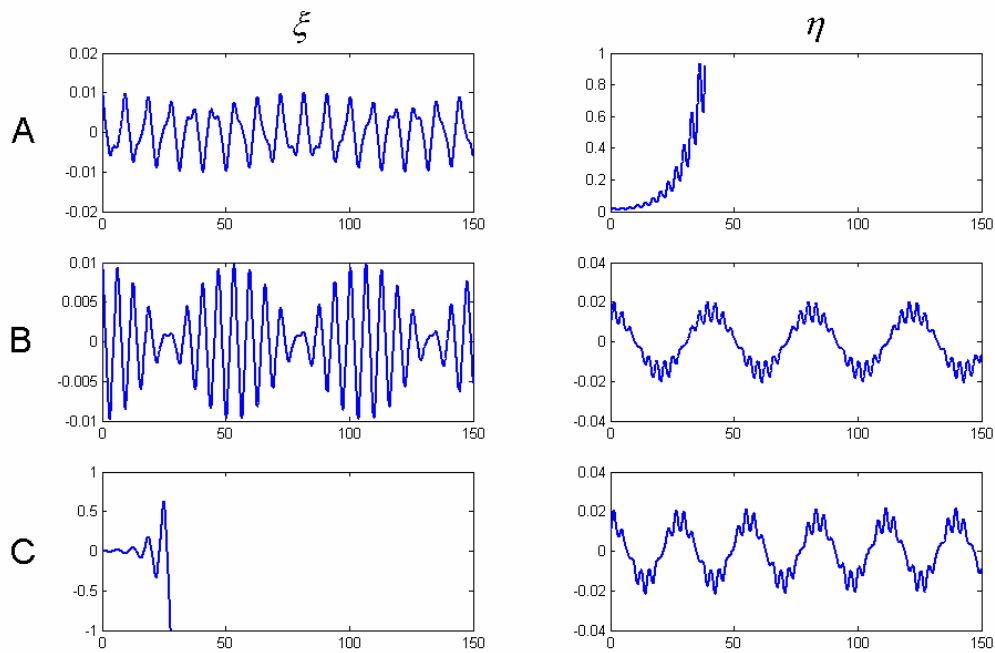
**Figura 4.4:** Diagramas de estabilidad: distancia máxima al eje z de un ión dentro del cuadrupolo

De la intersección de ambas regiones de estabilidad se obtiene la condición de estabilidad simultánea y corresponde a una topología del tipo triangular reduciéndose el rango útil de  $q$  al aumentar  $a$ . La Figura 4.5 muestra la frontera de la región de estabilidad siendo la zona estable la interna al triángulo y, la inestable, la externa. Dicha frontera se definió como:

$$\sqrt{\xi^2 + \eta^2} = 1 \tag{4.11}$$



**Figura 4.5:** Frontera de la región de estabilidad.



**Figura 4.6:** Trayectorias de los iones en los planos  $ZX$  ( $\xi$ ) y  $ZY$  ( $\eta$ )



También se muestran tres puntos denominados A, B y C los cuales están ubicados sobre la recta  $a/q = \text{cte}$ . Los puntos A y C están ubicados en la zona inestable y el punto B está dentro de la región estable.

La Figura 4.6 muestra las trayectorias de los iones en los planos ZX ( $\xi$ ) y ZY ( $\eta$ ) para cada uno de los tres puntos.

Como se mencionó anteriormente la velocidad en el eje  $z$  es constante por lo que, en estas evoluciones temporales, las abscisas representan tanto al tiempo adimensional  $\tau$  como a la coordenada  $z$  a lo largo del cuadrupolo. El valor máximo de  $\tau$  representa el tiempo de arribo (adimensional) a un extremo del cuadrupolo

$$\tau_{\max} = \frac{\omega L}{2} \sqrt{\frac{m}{2eV_{ion}}} \quad (4.12)$$

siendo  $L$  la longitud del mismo. En la simulación  $\tau_{\max} = 150$  corresponde a 30 ciclos de la tensión de  $RF$ .

Dado que ambos parámetros ( $a$  y  $q$ ) dependen de la masa, en teoría la máxima resolución de masas del filtro (resolución infinita) se obtendrá trabajando en el vértice de la zona de estabilidad, esto es  $a_v = 0,237$  y  $q_v = 0,706$ , ya que para pequeñas variaciones de  $m$  las trayectorias rápidamente se hacen inestables. En una situación más realista, debido a fluctuaciones en los valores de las tensiones de  $DC$  y de  $RF$  ( $U$  y  $V$ ) conviene ubicar el punto de operación con un valor de  $a$  ligeramente inferior a  $a_v$ .

El diagrama de estabilidad de la Figura 4.5, al igual que las trayectorias mostradas en la Figura 4.6, se obtuvo al resolver numéricamente el sistema de ecuaciones (4.9) y (4.10). Si bien la adimensionalización de dichas ecuaciones le da universalidad a los resultados numéricos obtenidos, éstos dependen de las condiciones iniciales utilizadas en la simulación. En particular, en esta simulación se consideraron velocidad transversal inicial nula y posición inicial  $\xi = \eta = 0,01$ . Dadas las distancias y los diámetros típicos del equipo y con el fin de obtener una buena colimación del haz es razonable considerar nula a la velocidad transversal de entrada de iones al cuadrupolo. Por otro lado, la velocidad longitudinal es, como se mencionó antes, la definida por el potencial en la región de ionización  $V_{ion}$ . En relación a la posición inicial de los iones, el haz molecular posee simetría de revolución y es más denso en el centro, disminuyendo su densidad al alejarse del eje  $z$ . De estas consideraciones resulta que el diagrama de estabilidad y, por lo tanto, la selectividad del filtro depende de  $V_{ion}$  y varía a lo ancho del haz molecular

produciendo una transmitancia efectiva del filtro mucho menor a 1 (sólo una porción del haz posee soluciones estables) y variable con los ajustes del equipo.

## DetECCIÓN

Los iones con trayectorias lo suficientemente estables como para poder salir del cuadrupolo son deflectados al multiplicador de iones. Este es del tipo channeltron, en forma de cono curvo hueco cuya superficie interior hace las veces de un continuo de dinodos generando, por emisión secundaria, una corriente proporcional al número de iones por unidad de tiempo incidentes en su superficie. La ganancia del multiplicador es función del estado de dicha superficie y de la tensión aplicada al mismo. Para detectores con poco uso la ganancia es del orden de  $10^6$  (@ 2 kV), consiguiéndose así corrientes desde unos pocos pA hasta varios nA.

El detector está ubicado fuera del eje del cuadrupolo de forma tal de evitar que incidan sobre su superficie iones metaestables y fotones, mejorando así notablemente la relación señal ruido del sistema de detección.

La corriente generada por el multiplicador de iones es convertida a tensión con un amplificador de transconductancia. Este amplificador posee tres valores para el factor de conversión: 100 k $\Omega$ , 10 M $\Omega$  y 1000 M $\Omega$ . Si bien para una corriente de entrada fija, la sensibilidad aumenta con este factor de conversión, la respuesta temporal se ve reducida por el mismo factor.

## 4.4 Dispositivo Experimental.

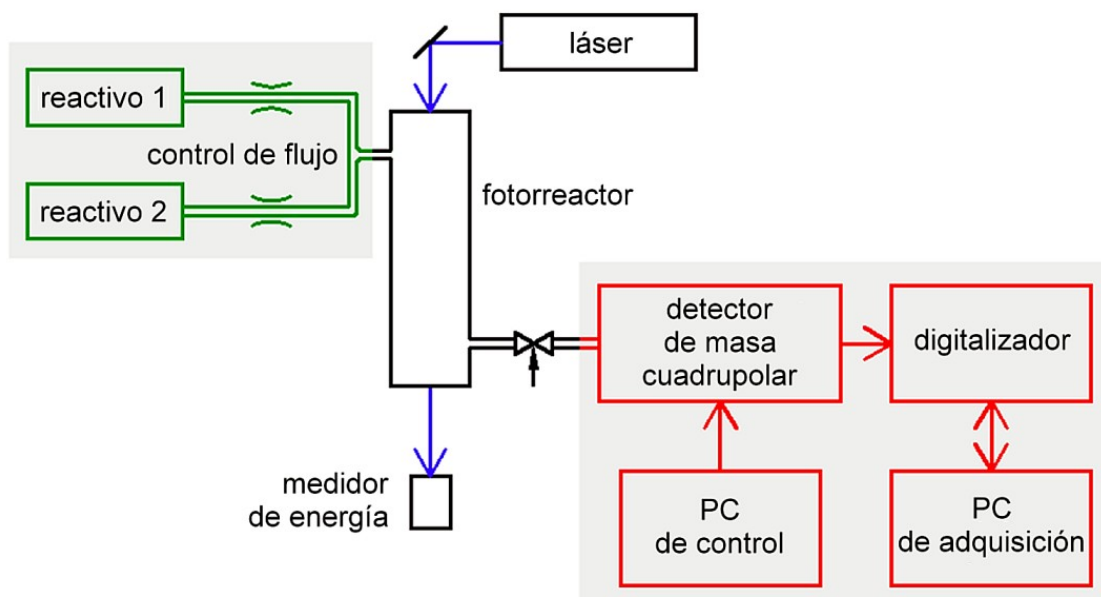
La Figura 4.7 muestra un esquema general del dispositivo experimental desarrollado. Los reactivos se introducen al fotorreactor desde una línea de vacío a través de 2 capilares los cuales controlan el flujo. El láser genera radicales a partir de la disociación de alguno de los reactivos iniciándose así una cascada de reacciones dentro del fotorreactor. Los reactivos y los productos intermediarios y finales de reacción salen del fotorreactor ya sea por un orificio o a través de una llave para luego ser filtrados y detectados por el sistema de detección.

A fin de realizar una descripción detallada del dispositivo experimental conviene dividirlo en 4 módulos funcionales:

- Generación y control de flujos.

- Celda de reacción o fotorreactor.
- Generación de radicales.
- Detección.

A continuación se describen en detalle los 4 módulos con sus correspondientes calibraciones y/o caracterizaciones.



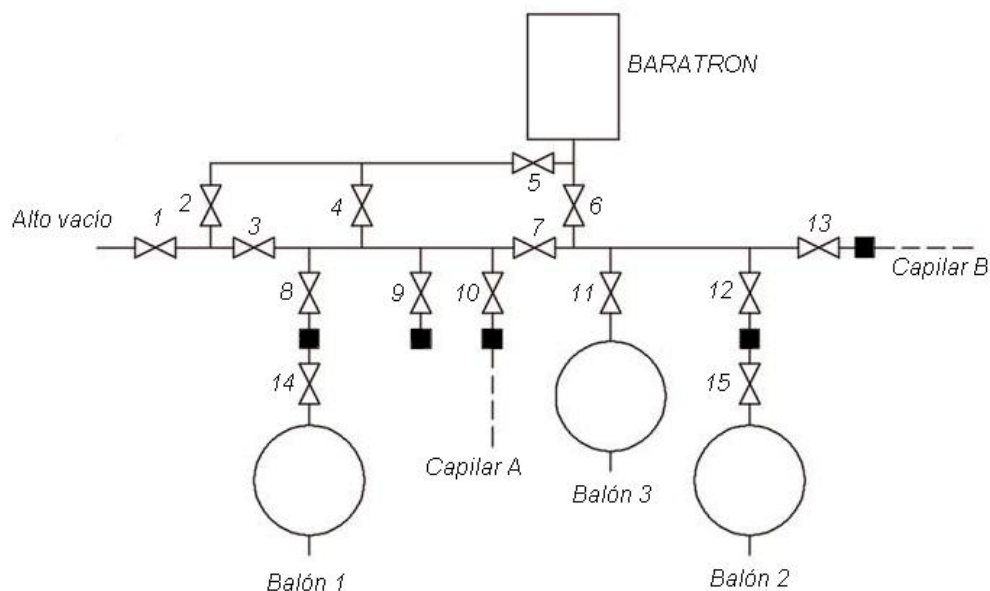
*Figura 4.7: Esquema experimental del sistema de flujo.*

#### 4.4.1 Generación y Control de Flujos

Los flujos de los reactivos se generaron a partir del vaciado de un volumen a alta presión a través de capilares. La base del método consiste en cargar independientemente los reactivos en volúmenes relativamente grandes ( $> 1000 \text{ cm}^3$ ) con presiones moderadamente altas (entre 10 y 120 Torr). Dichos volúmenes se conectan a capilares los cuales se unen a la celda de reacción a través de un mezclador. Para las operaciones de carga de reactivos y generación y control del flujo se diseñó y construyó una línea de vacío la cual se muestra en forma esquemática en la Figura 4.8.

La línea se construyó enteramente con vidrio Pyrex debido a la baja capacidad de adsorción que posee este material a diferencia de otros tales como el acero o los plásticos. Teniendo en cuenta la naturaleza explosiva de  $\text{O}_3$  en presencia de hidrocarburos se utilizaron llaves de vacío de vidrio con cuerpo de teflón y O'rings específicos para  $\text{O}_3$ . Esta línea se conecta a un sistema de alto vacío (bombas difusora y mecánica) a través de la llave 1 y, puede dividirse en dos regiones independientes

mediante la llave 7. Las llaves 2, 3, 4, 5 y 6 permiten evacuar y cargar separadamente ambos volúmenes utilizando un único manómetro capacitivo BARATRON MKS. Las llaves 10 y 13 conectan la línea a los capilares A y B, respectivamente, y las llaves 8 y 12 la conectan a dos balones, 1 y 2, que contienen cada uno de los reactivos. Estos balones se utilizan, por un lado, para la carga de los reactivos desde otra línea independiente y, por otro, para aumentar considerablemente el volumen de la línea ( $1000 \text{ cm}^3 \text{ c/u}$ ) permitiendo así un flujo estable por más tiempo. Por el mismo motivo se adicionó un balón fijo de  $500 \text{ cm}^3$  (balón 3) conectado a través de la llave 11. La línea permite realizar una carga directa desde una fuente externa mediante la llave 9. Todos los acoples externos se realizaron con acopladores de acero inoxidable, tipo Swagelock, con O’rings específicos para  $\text{O}_3$  y de viton para compuestos clorados y freones. El vacío final en la línea era  $10^{-6}$  Torr.



**Figura 4.8:** Esquema de la línea de vacío.

### Calibración de los Capilares

La calibración de los capilares se realizó midiendo la evolución temporal de la presión del gas contenido en un volumen conocido. Definiendo el flujo del gas,  $F$ , como el número de moléculas por unidad de tiempo,  $t$ , que salen del volumen  $V$  fijo, el cual está a una presión  $P$ , para un gas ideal vale la expresión

$$F = \frac{V}{kT} \frac{dP}{dt} \quad (4.13)$$

siendo  $k$ , la constante de Boltzmann y  $T$ , la temperatura del gas. Dado que la presión a la entrada del capilar es alta (entre 10 Torr y 120 Torr), el número de Knudsen es siempre superior a 100, por lo que el gas está en un estado viscoso y vale la ley de Poiseuille:

$$F = c_{capilar} (P_1^2 - P_2^2) \quad (4.14)$$

siendo  $P_1$  y  $P_2$  la presiones a la entrada y a la salida del capilar, respectivamente. La constante  $c_{capilar}$  se puede interpretar como la conductividad del capilar y depende de la geometría del mismo y de la viscosidad del gas. Dado el rango de presiones a la entrada del capilar, la presión a la salida fue siempre inferior a 1 Torr, de manera que esta última puede despreciarse en la expresión 4.14. Por lo tanto, la ecuación diferencial para la evolución de la presión en la línea de vacío es

$$\frac{dP}{dt} = \frac{kT}{V} c_{capilar} P^2 \quad (4.15)$$

cuya solución es

$$P(t) = \frac{P_0}{1 + \beta t} \quad (4.16)$$

con

$$\beta = c_{capilar} \frac{kT}{V} P_0 \quad (4.17)$$

siendo  $P_0$  la presión inicial en la línea de vacío y  $\beta$ , la velocidad de vaciado de la misma. Invertiendo la expresión (4.17) y evaluando a temperatura ambiente queda

$$c_{capilar} = \beta \frac{V}{kTP_0} = 3,22 \cdot 10^{16} \beta \frac{V}{P_0} \text{ molec Torr}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (4.18)$$

con las unidades de  $V$  en  $\text{cm}^3$ , de  $P_0$  en Torr y de  $\beta$  en  $\text{s}^{-1}$ .

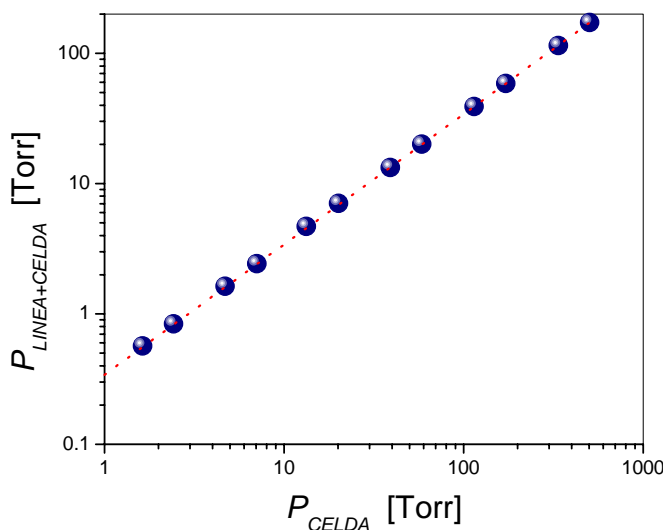
La línea de vacío se diseñó incluyendo un pequeño volumen para la calibración de los capilares. Dicho volumen, delimitado por las llaves 6, 7, 11, 12 y 13, a su vez, se calibró a partir de una celda de volumen conocido. El volumen de dicha celda se midió

llenándola con el agua de una probeta calibrada. Partiendo de este volumen conocido la línea se calibró de la siguiente manera: inicialmente se cargó la celda con una presión inicial  $P_{inicial}$ . Luego, habiendo practicado vacío en toda la línea se procedió a expandir el gas contenido en la celda a todo el volumen y se midió la presión final. Dado que el número total de moléculas del gas se conserva se llega a la relación

$$P_{celda}V_{celda} = P_{línea+celda}(V_{celda} + V_{línea}) \quad (4.19)$$

siendo  $P_{celda}$  y  $P_{línea+celda}$  las presiones inicial y final, respectivamente, y  $V_{celda}$  y  $V_{línea}$  los volúmenes de la celda y de la línea, respectivamente. Cerrando la celda y evacuando la línea se procedió a realizar otra expansión. Este procedimiento se repitió varias veces tomando como presión inicial la presión final de la expansión anterior.

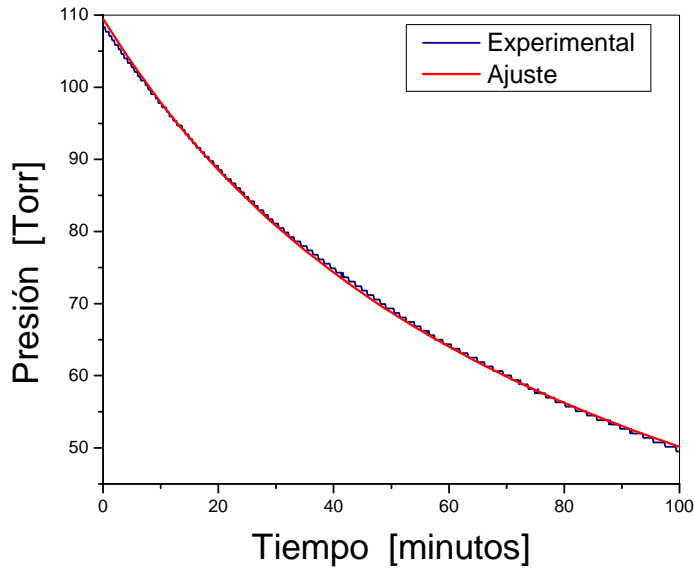
La Figura 4.9 muestra la relación lineal entre las presiones final e inicial de cada expansión. A partir de la pendiente de esta recta se obtuvo el valor del volumen calibrado el cual resultó ser  $V_{línea} = V = 61,3 \pm 1,2 \text{ cm}^3$ .



**Figura 4.9:** Calibración del volumen de la línea de vacío

La constante de calibración de los capilares se determinó para 4 gases,  $O_3$ ,  $Cl_2$ ,  $CF_2Cl_2$  y aire cromatográfico, midiendo la evolución temporal de la presión del gas dentro del volumen calibrado. La presión se midió con el transductor de presión capacitivo conectado a una PC a través de una interfase con un conversor Analógico-Digital. Se realizó un programa en Visual Basic que tomaba una medición de presión a tiempos regulares y guardaba los datos en un archivo ASCII.

Las señales medidas se ajustaron utilizando la expresión 4.16 con la presión inicial,  $P_0$ , y la velocidad de vaciado,  $\beta$  como parámetros del ajuste. La constante de calibración se obtuvo a partir de los parámetros del ajuste y del volumen previamente calibrado según la expresión 4.18.



**Figura 4.10:** Evolución temporal de la presión al fluir el gas por el capilar.

La Figura 4.10 muestra una señal típica obtenida y el resultado del ajuste superpuesto. Como se observa en esta figura la presión en el pequeño volumen calibrado ( $V \sim 60 \text{ cm}^3$ ) varía en un 10 % en los primeros 10 minutos reduciéndose a la mitad al cabo de una hora y media. En las experiencias de flujo se utilizó el volumen de la línea más el de los balones aumentando en más de un orden de magnitud el volumen total y, por lo tanto, el tiempo característico de estabilidad del flujo.

Las mediciones se repitieron varias veces para cada gas de manera de determinar la reproductibilidad de la constante obtenida verificándose que dicha reproductibilidad era mejor que el 5 %. La Tabla 4.2 muestra el resultado de esta calibración para los dos capilares (A y B) y los 4 gases ( $\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  y aire cromatográfico).

Considerando que el gas de viscosidad  $\eta$  fluye a través de un capilar cilíndrico de diámetro  $D$  y longitud  $L$ , la constante del capilar se escribe [Roth, 1976, pág. 74]

$$c_{\text{capilar}} = \frac{\pi D^4}{256 k T \eta L} \quad (4.20)$$

Por otro lado, la viscosidad depende de la temperatura y, de la masa y del diámetro de las moléculas del gas, según la expresión

$$\eta = 2,62 \cdot 10^{-21} \frac{\sqrt{M T}}{\xi^2} \quad \text{poise} \quad (4.21)$$

En vista de esto, la constante de calibración del capilar, en principio, podría haberse calculado a partir de las dimensiones del mismo y de parámetros moleculares del gas. Sin embargo, por construcción es muy difícil determinar con precisión el diámetro del capilar,  $D$ . Con el fin de verificar la consistencia de las mediciones se determinó el diámetro de cada capilar a partir del valor de su constante.

**Tabla 4.2:** Constantes de calibración de los dos capilares (A y B) para distintos gases.

Sustancia	Capilar A $10^{12} [\text{molec Torr}^{-2} \text{s}^{-1}]$	Capilar B $10^{12} [\text{molec Torr}^{-2} \text{s}^{-1}]$
O <sub>3</sub>	$1,65 \pm 0,03$	$0,75 \pm 0,02$
Cl <sub>2</sub>	$2,40 \pm 0,08$	$1,10 \pm 0,02$
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$2,37 \pm 0,02$	$1,03 \pm 0,04$
Aire	$1,71 \pm 0,07$	$0,81 \pm 0,05$

**Tabla 4.3:** Diámetros de los capilares ( $D_A$  y  $D_B$ ) obtenidos para cada sustancia.

Sustancia	$M$ [uma]	$\xi$ $10^{-8}$ [cm]	$\eta$ [μpoise]	$D_A$ [μm]	$D_B$ [μm]
O <sub>3</sub>	48	4,10	187	854	662
Cl <sub>2</sub>	70	5,51	125	848	659
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	120	6,27	126	847	650
Aire	29	3,76	173	845	661

La Tabla 4.3 muestra los diámetros obtenidos a partir de las constantes de la Tabla 4.2 y de las longitudes de cada capilar,  $L_A = 68$  cm y  $L_B = 54$  cm. Los valores medios resultaron ser  $D_A = 849 \pm 6$  μm y  $D_B = 658 \pm 4$  μm. La baja dispersión obtenida para las distintas moléculas (menor que el 1 %) podría indicar que la incerteza en los valores de la conductividad  $c_{\text{capilar}}$  (5 %) esté sobreestimada.

El número de Knudsen con el menor diámetro de capilar obtenido vale



$$K_N = \frac{D}{\lambda} = 0,94 P \xi_0^2 \quad (4.22)$$

siendo  $P$ , la presión en la línea en Torr y,  $\xi_0 \cdot 10^{-8}$  cm, el diámetro molecular. La condición de flujo viscoso es  $K_N > 100$  y, en el caso de la molécula de  $O_3$  con  $\xi_0 \sim 4,1$ , esta condición se verifica para presiones mayores que 6 Torr. Este valor de presión mínima cae a 3 Torr para  $CF_2Cl_2$  ( $\xi_0 \sim 6,3$ ). La mínima presión en la línea utilizada en las experiencias fue de 10 Torr por lo que en todo momento se trabajó en la condición de fluido viscoso y, por lo tanto, en el régimen de validez de la ley de Poiseuille.

#### 4.4.2 Celda de reacción o Fotorreactor

La salida de cada capilar se conectó a la celda de reacción utilizando una T de vidrio Pyrex como mezclador. El fotorreactor se construyó en vidrio Pyrex, cilíndrico, de 30 cm de longitud y 1,5 cm de diámetro sellado en sus extremos con ventanas de cuarzo. La entrada de los gases se realizó a través de una llave de teflón y la salida vía un orificio de  $0,90 \pm 0,05$  mm de diámetro. En las primeras experiencias (sección **5.2 Fotólisis de destello en un sistema de flujo de alta presión**) se intercaló una llave con tornillo de paso micrométrico entre la salida del fotorreactor y la primera cámara del espectrómetro. Luego, en las experiencias de baja presión (sección **5.3 Fotólisis de destello en un sistema de flujo de baja presión**) como acoplador entre el fotorreactor y el espectrómetro operó directamente el orificio de salida. La conductancia equivalente de la llave fue siempre muy inferior a la del orificio.

El agregado de la llave a la entrada de la celda de reacción no sólo permitió aislar el sistema de generación de flujos del fotorreactor sino también realizar la determinación de la velocidad de escape de la muestra, como se explica a continuación.

#### Calibración de la velocidad de escape

La velocidad de escape de la muestra de la celda de reacción es otro parámetro fundamental para determinar la dinámica del gas en el sistema de flujo. En este caso, dado que el fotorreactor es un sistema de baja presión, el flujo no está en un estado viscoso y, por lo tanto, la conductividad del orificio de salida es independiente de la presión del gas.

La ecuación diferencial que gobierna la presión en la celda en el sistema de flujo es

$$\frac{d}{dt}[X] = \frac{F}{V} - \kappa_e[X] \quad (4.23)$$

siendo  $[X]$  la concentración del gas,  $F$  el flujo de entrada al fotorreactor,  $V$  el volumen del mismo y  $\kappa_e$  la velocidad de escape de la especie X.

La solución en el estado estacionario es

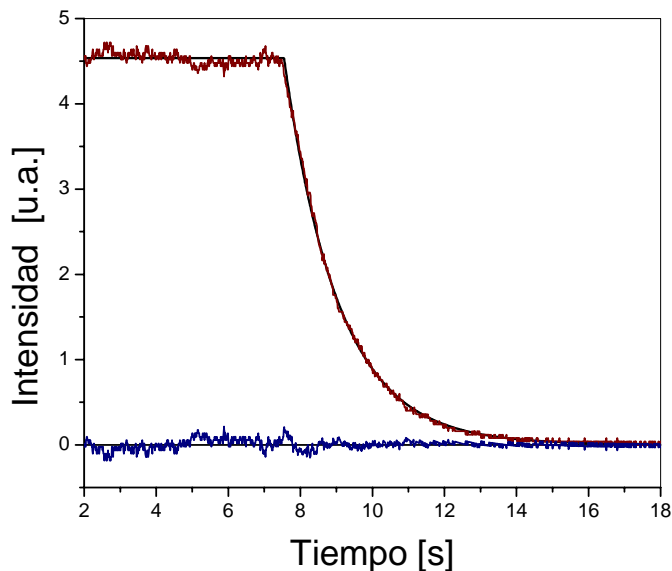
$$[X]_{\text{ec}} = \frac{F}{V\kappa_e} \quad (4.24)$$

y la evolución temporal al interrumpir el flujo de entrada en  $t = 0$  es

$$[X](t) = \frac{F}{V\kappa_e} e^{-\kappa_e t} \quad (4.25)$$

A partir de esta expresión se determinó experimentalmente la velocidad de escape para distintos gases utilizando tanto la llave de paso micrométrica como el orificio de salida. Esta calibración se realizó midiendo el decaimiento monoexponencial de la señal asociada a la masa de un dado gas al interrumpir el flujo de entrada de dicho gas. Al utilizar la llave, dicha medición se realizó para distintas posiciones de la misma.

La Figura 4.11 muestra una señal típica detectada en el caso del orificio de salida fijo. También se superpuso el ajuste con la expresión (4.25) y el residuo entre ambas.



**Figura 4.11:** Evolución temporal de la presión en la celda al interrumpir el flujo de entrada.

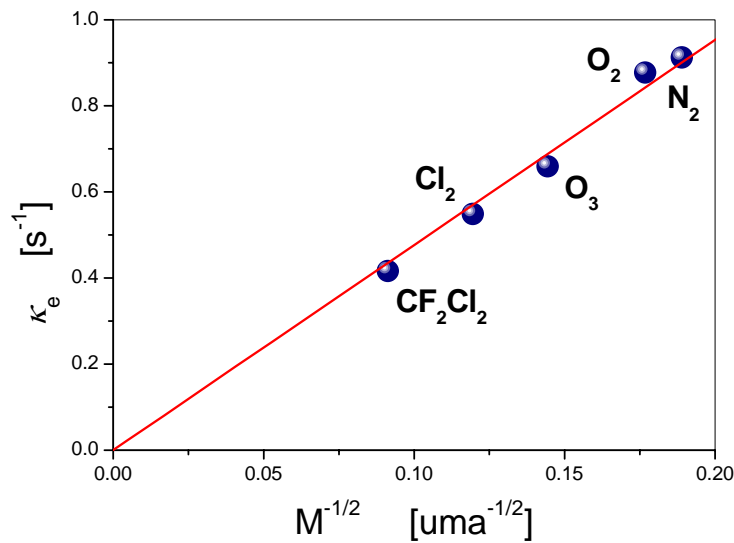
La velocidad de escape depende de la temperatura del gas, del área del orificio de salida y de la masa de las moléculas que están saliendo. Esta dependencia funcional se puede determinar a partir de la teoría cinética y resulta ser equivalente al número de colisiones por unidad de tiempo que efectúan las moléculas contra un área  $A$

$$\kappa_e = \frac{\tilde{v}A}{4V} \quad (4.26)$$

siendo  $\tilde{v}$  la velocidad media de las moléculas,  $A$  el área del orificio de salida de la celda y  $V$  el volumen de la celda. Evaluando esta expresión para la geometría cilíndrica del fotorreactor resulta

$$\kappa_e = \frac{3625}{L} \left( \frac{d}{D} \right)^2 \sqrt{\frac{T}{M}} = \frac{\alpha}{\sqrt{M}} \quad (4.27)$$

siendo  $L$  y  $D$ , el largo y el diámetro de la celda, respectivamente,  $d$  el diámetro del orificio de salida,  $T$  la temperatura del gas y  $M$  el peso molecular de la sustancia que está fluyendo.



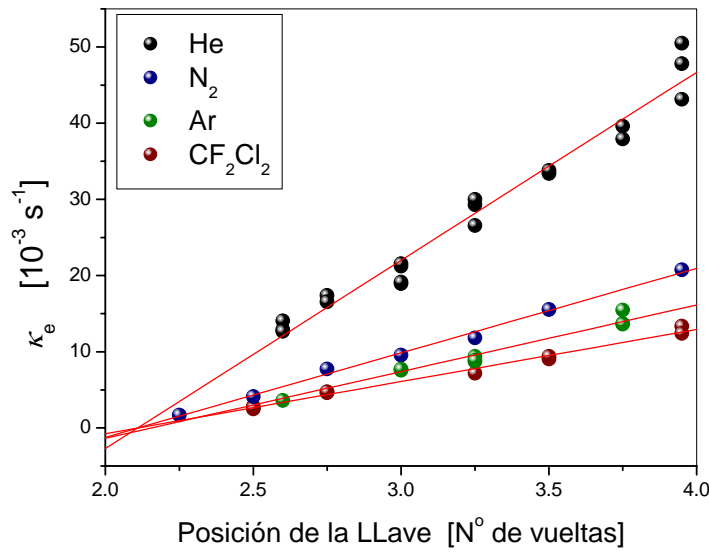
**Figura 4.12:** Velocidad de escape a través del orificio medida para 5 sustancias estables distintas versus  $M^{-1/2}$ .

La Figura 4.12 muestra el valor obtenido de  $\kappa_e$  a través del orificio versus la inversa de la raíz cuadrada de la masa para los distintos gases CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Considerando los valores  $L = 30$  cm,  $d = 0,09$  cm,  $D = 1,5$  cm y  $T = 300$  K, del cálculo

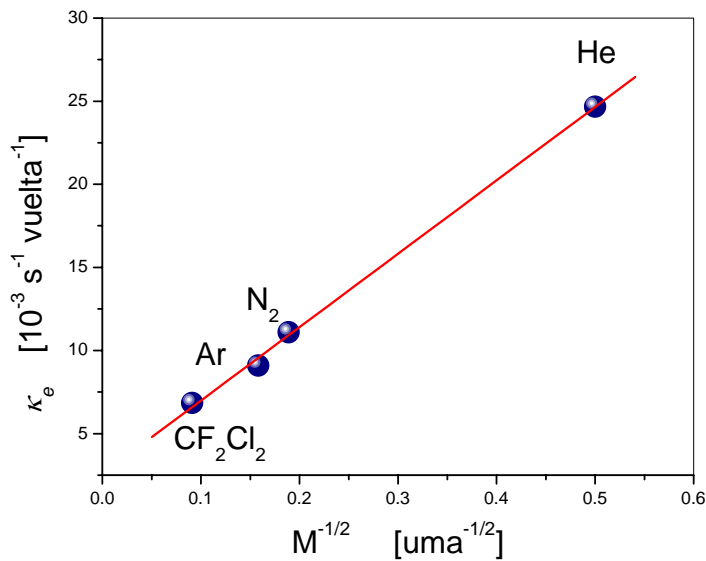
se obtiene  $\alpha = 3,8 \text{ s}^{-1} \text{ amu}^{1/2}$ , el cual coincide dentro del 20 % con el valor obtenido de la pendiente de la Figura 4.12,  $c_1 = (4,76 \pm 0,07) \text{ s}^{-1} \text{ uma}^{1/2}$ .

Al utilizar la llave, la calibración se realizó no sólo para distintos gases sino también para distintas posiciones del tornillo micrométrico adosado a la misma.

La Figura 4.13 muestra el valor obtenido de la velocidad de escape,  $\kappa_e$ , versus la posición de la llave (en unidades arbitrarias) para los distintos gases  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , Ar,  $\text{N}_2$  y He. En esta figura se observa una relación lineal entre la posición de la llave y la velocidad de escape para los 4 gases.



**Figura 4.13:** Calibración de la velocidad de escape a través de la llave para diferentes posiciones del tornillo micrométrico y distintas sustancias.



**Figura 4.14:** Velocidad de escape a través de la llave para 4 sustancias estables distintas versus  $M^{1/2}$ .

La Figura 4.14 muestra el valor de las pendientes de la Figura 4.13 versus la inversa de la raíz cuadrada de la masa para los mismos gases.

Estos resultados se pueden resumir en una expresión fenomenológica para la velocidad de escape:

$$\kappa_e = c_2 \frac{(PLL - 2,11)}{\sqrt{M}} \quad (4.28)$$

con  $c_2 = (0,0432 \pm 0,0008) \text{ s}^{-1} \text{ vuelta}^{-1} \text{ uma}^{1/2}$ , siendo  $PLL$  la posición de la llave en unidades arbitrarias dada por la graduación del tornillo micrométrico.

### 4.4.3 Generación de Radicales $O(^1D)$

Los radicales se generaron inicialmente a partir de la fotólisis de  $O_3$  con un láser de colorantes, 297 nm, 150  $\mu\text{J}$  por pulso, 10 Hz, 5 ns de ancho de pulso, bombeado por un láser de Nd:YAG duplicado en frecuencia. Luego, se utilizó un láser de Nd:YAG cuadruplicado en frecuencia, 266 nm, 10 mJ por pulso, 0,2 a 10 Hz, 5 ns de ancho de pulso. En ambos casos el diámetro medio del modo fue de 0,6 cm.

### 4.4.4 Detección

El sistema de selección de masas y de detección consistió en un espectrómetro de masas cuadrupolar Extranuclear Laboratories, Inc. EMBA II y un amplificador sincrónico Lock -In Ortec Brookdeal 9503. Dos parámetros fundamentales a tener en cuenta son la respuesta temporal y la sensibilidad del sistema de detección los cuales se estiman a continuación.

#### Respuesta temporal del sistema

El sistema de detección completo posee tres tiempos característicos, pudiéndose utilizar como estimador de la resolución temporal del sistema al mayor de ellos. Estos tiempos son:

- i) El tiempo de tránsito de las moléculas desde el fotorreactor al ionizador,  $\tau_M$ .

- ii) El tiempo de tránsito de los iones desde el ionizador hasta el detector,  $\tau_{ion}$ .
- iii) La respuesta temporal del sistema de detección,  $\tau_{det}$ .

Veamos en detalle cada situación:

- i) El tiempo de tránsito de las moléculas desde el fotorreactor al ionizador,  $\tau_M$ .

En la condición de flujo efusivo, la distribución de velocidades de las moléculas que salen del fotorreactor es una distribución de Boltzmann con un valor para el promedio aritmético de la velocidad, a una temperatura  $T$  y peso molecular  $M$  dado por:

$$v_{térmica} = 1,45 \cdot 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [\text{cm s}^{-1}] \quad (4.29)$$

Para un haz molecular de  $N_2$  a temperatura ambiente  $v_{térmica} = 4,7 \cdot 10^4 \text{ cm s}^{-1}$  y, considerando que la distancia entre el orificio de salida del fotorreactor y la entrada al ionizador es aproximadamente 17 cm, se obtiene un valor para el tiempo medio de arribo al ionizador de  $\tau_M \sim 0,3 \text{ ms}$ . Las masas de interés medidas fueron en general superiores a 28 uma de manera que este valor de  $\tau_M$  es un tiempo mínimo. Lo que limita la resolución temporal, sin embargo, no es la velocidad media sino la dispersión de velocidades de las moléculas a la salida del fotorreactor. Considerando la distribución de velocidades de Boltzmann el 80 % de las moléculas poseen velocidades entre  $0,61 v_{térmica}$  y  $1,99 v_{térmica}$  lo que conduce a un tiempo mínimo de arribo de 0,18 ms y un tiempo máximo de 0,58 ms, indicando una dispersión en los tiempos de arribo de aproximadamente 0,4 ms. Por lo tanto  $0,2 \text{ ms} < \tau_M < 0,6 \text{ ms}$ .

- ii) El tiempo de tránsito de los iones desde el ionizador hasta el detector,  $\tau_{ion}$ .

La separación entre el ionizador y el detector es del orden de 27 cm y la velocidad de los iones de masa  $M_{ion}$  que salen de la región de ionización con un potencial  $V_{ion}$  es:

$$v_{ion} = 1,38 \cdot 10^6 \sqrt{\frac{V_{ion}}{M_{ion}}} \quad [\text{cm s}^{-1}] \quad (4.30)$$

En este caso conviene considerar 2 situaciones límite con tiempos  $\tau_{ion}$  mínimo y máximo. El tiempo mínimo es característico de los iones livianos ( $M_{ion} \sim 4$  uma para  $He^+$ ) muy acelerados ( $V_{ion} \sim 40 \text{ V}$ ) lo que corresponde a  $\tau_{ion}(\text{mínimo}) \sim 6 \mu\text{s}$ . A su vez, el tiempo máximo corresponde a iones pesados ( $M_{ion} \sim 120$  uma para  $CF_2Cl_2^+$ ) poco acelerados ( $V_{ion} \sim 10 \text{ V}$ ) lo que corresponde a  $\tau_{ion}(\text{máximo}) \sim 66 \mu\text{s}$ . Por lo tanto  $6 \mu\text{s} < \tau_{ion} < 66 \mu\text{s}$ .

iii) La respuesta temporal del sistema de detección,  $\tau_{det}$ .

La respuesta temporal del detector posee dos contribuciones: 1- la del sistema multiplicador de iones + amplificador de transconductancia y 2- la del amplificador sincrónico. En el primer caso el limitante es el ancho de banda del amplificador con una frecuencia de corte dependiente de la ganancia del amplificador (100 MHz @ R = 100 k $\Omega$ , 1 MHz @ R = 10 M $\Omega$ , 10 kHz @ R = 1000 M $\Omega$ ) lo que lleva a una respuesta temporal de 10 ns <  $\tau_{det}$  < 100  $\mu$ s. En el caso de la detección sincrónica, el tiempo característico es el tiempo de integración del amplificador Lock-In con valores 1 ms <  $\tau_{det}$  < 100 s.

Considerando al tiempo total

$$T_{total} = \tau_M + \tau_{ion} + \tau_{det} \quad (4.31)$$

se puede concluir que, utilizando el amplificador Lock-In, la respuesta temporal del sistema será básicamente el tiempo de integración con un valor mínimo de 1 ms.

Si se requiere medir procesos más rápidos se deben sacrificar la sensibilidad y la mejora en la relación señal ruido introducidas por el amplificador Lock-In. En este caso la máxima respuesta temporal queda limitada a 0,4 ms definida por la dispersión en el tiempo de vuelo de las moléculas desde el fotorreactor hasta el ionizador. Sin embargo, este tiempo puede reducirse en más de un orden de magnitud deconvolucionando los datos experimentales con la función de distribución de velocidades de Boltzmann [Pastorino, 1996].

## Sensibilidad del sistema

Cada una de las etapas del espectrómetro afecta a la cantidad total de iones que se detectan así también como a la relación señal ruido del sistema. Para este análisis de sensibilidad se pueden considerar 4 contribuciones:

- i) La eficiencia en la formación del haz molecular.
- ii) La eficiencia en la generación de iones.
- iii) La transmitancia del filtro de masas.
- iv) La eficiencia en la detección de los iones filtrados.

Veamos en detalle cada contribución:

- i) La eficiencia en la formación del haz molecular:

Del número total de moléculas por unidad de tiempo que salen del fotorreactor, muchas se pierden en la conformación del haz molecular. En la condición de flujo efusivo (moléculas no interactuantes) la densidad de moléculas del haz se reduce con la distancia según la ley

$$n(L) = n_0 \frac{a}{4\pi L^2} \quad (4.32)$$

siendo  $a$  el área del orificio de salida de la fuente,  $n_0$  la densidad en la fuente y  $L$  el punto de observación. Como se mencionó anteriormente, de las moléculas que salen del fotorreactor, una fracción pasa por el skimmer hasta llegar a la región de ionización. Si consideramos que  $L$  es la distancia entre el orificio de salida de la celda y la región de ionización,  $d_0$  es el diámetro de dicho orificio y  $n_0$  es la densidad de moléculas en la celda, la densidad en la región de ionización será:

$$n_{ion} = \frac{n_0}{16} \left( \frac{d_0}{L} \right)^2 \quad (4.33)$$

Si  $d_0 = 1$  mm y  $L = 17$  cm, la relación entre las concentraciones  $n_{ion}$  y  $n_0$  es  $2,3 \cdot 10^{-6}$ , indicando que  $n_{ion}$  cae casi 6 órdenes de magnitud respecto de la concentración en la celda. Por ejemplo, en la condición de baja presión (10 mTorr en la celda) la densidad del haz molecular en la región de ionización es del orden de  $7 \cdot 10^8$  molec cm<sup>-3</sup> (~22 nTorr).

ii) La eficiencia en la generación de iones.

La eficiencia de ionización suele ser baja y dependiente de la energía de los electrones y de la energía de enlace de la molécula que se va a ionizar. El flujo de iones, definido como el número de iones por unidad de tiempo, creado en la región de ionización se vincula con la densidad de moléculas neutras en dicha región mediante la ecuación:

$$F_{ion} = \frac{d}{dt} X^+ = \sigma(E_e) \frac{I}{eA} n_{ion} V \quad (4.34)$$

siendo  $X^+$ , el número de iones creados,  $\sigma(E_e)$  la sección eficaz de ionización por impacto electrónico, función de la energía de los electrones,  $I$ , la corriente de emisión,  $A$  el área transversal a dicha corriente,  $e$  la carga del electrón y  $V$ , el volumen de la región de ionización. El área transversal es  $A = \pi d \delta l$  y el volumen es  $V = \pi/4 d^2 \delta l$ , siendo  $d$  el



diámetro medio y  $\delta l$  la longitud característica de la región de ionización. Con estas definiciones el flujo de iones queda:

$$F_{ion} = \sigma(E_e) \frac{I \tilde{d}}{4e} n_{ion} \quad (4.35)$$

En el caso de  $O_3$ , se tiene que  $\sigma = 3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ molec}^{-1}$  [KIM, 1996] con  $E_e = 70 \text{ eV}$ , el cual es un potencial típico de ionización en espectrometría de masas. Considerando  $I = 1 \text{ mA}$ ,  $d = 0,28 \text{ cm}$ ,  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  y  $n_{ion} = 7 \cdot 10^8 \text{ molec cm}^{-3}$  el flujo de iones resulta  $F_{ion} = 9,6 \cdot 10^7 \text{ iones s}^{-1}$  lo que equivale a una corriente iónica  $I_{ion} = 15 \text{ pA}$ .

Es interesante adimensionalizar el flujo de iones,  $F_{ion}$ , relativizándolo al flujo de moléculas neutras emitidas desde el fotorreactor,  $F_0$ . Considerando

$$F_0 = \frac{n_0 v a}{4} \quad (4.36)$$

siendo  $v$  la velocidad térmica de las moléculas neutras a la salida del orificio y  $a$  el área de dicho orificio, el flujo relativo  $f$  queda:

$$f = \frac{F_{ion}}{F_0} = \frac{\sigma(E_e) I \tilde{d}}{4\pi e v (L_1 + L_2)^2} \quad (4.37)$$

Evaluando esta expresión con los valores ya mencionados se obtiene  $f = 4,2 \cdot 10^{-9}$ , indicando una eficiencia muy baja de colección y de ionización.

El valor de  $\sigma$  utilizado corresponde a la sección eficaz de ionización total. Este valor baja considerablemente al tener en cuenta que debido al impacto electrónico la molécula se fragmenta y que la cantidad de un determinado tipo de fragmento ionizado puede ser muy pequeña por lo que las estimaciones realizadas se deben tomar como un límite superior.

Las lentes electroestáticas coliman el haz iónico a la entrada del cuadrupolo. Debido a la cantidad de grados de libertad del sistema óptico la transmitancia de dicho sistema puede considerarse unitaria.

*iii)* La transmitancia del filtro de masas.

Como se vió en la descripción del cuadrupolo en 4.3, la transmitancia del filtro depende de la selectividad a la cual se ajusta el equipo y ésta, a su vez, depende del punto de trabajo elegido en el diagrama de estabilidad (relación entre  $U$  y  $V$ ). Por otro lado, dicho punto de trabajo varía punto a punto a lo ancho del haz molecular y con la energía

utilizada para producir los iones. Esto lleva a que la transmitancia del filtro pueda variar varios órdenes de magnitud dependiendo de si se desea trabajar con baja sensibilidad y alta resolución de masas o con baja resolución y buena relación señal ruido.

iv) La eficiencia en la detección de los iones filtrados.

Esta etapa es la única del equipo que posee ganancia. La tensión a la salida del amplificador de transconductancia,  $V_d$ , debida al flujo de iones que arriba al detector,  $F_d$ , es:

$$V_d = F_d GeR \quad (4.38)$$

siendo  $G$  la ganancia del multiplicador,  $e$  la carga del electrón y  $R$  la ganancia del amplificador de transconductancia. Para valores normales de  $V_d = 1$  mV y  $R = 10$  M $\Omega$  el flujo de iones a la entrada del detector debería ser  $F_d \sim 6 \cdot 10^2$  iones  $s^{-1}$ . Este valor resulta mucho menor que el valor sobreestimado del flujo de iones a la salida de las lentes de colimación permitiendo, para valores bajos de presión en la celda, la detección con buena relación señal ruido y alta resolución de masas.

Sin embargo, es importante notar que, por un lado, los intermediarios de reacción y radicales generados en el fotorreactor son una fracción muy pequeña de la presión total y por el otro, la transmitancia del cuadrupolo es pequeña, por lo que la estimación de la sensibilidad del equipo en algunos casos será considerablemente menor.

## Mejoras en los sistemas de selección de masas y de adquisición de datos

El espectrómetro de masas utilizado en este trabajo es un equipo diseñado y construido por la empresa Extranuclear, Inc. en la década de 1970.

Si bien tanto la mecánica del espectrómetro como parte de la electrónica de control no difieren demasiado de las de los equipos actuales, los sistemas de selección de masas y de adquisición de datos eran obsoletos. En vista de esto se procedió a desarrollar nuevos sistemas de selección de masas y de adquisición de datos que permitieran, a su vez, controlar al equipo desde una PC.

i) **Sistema de selección de masas.**

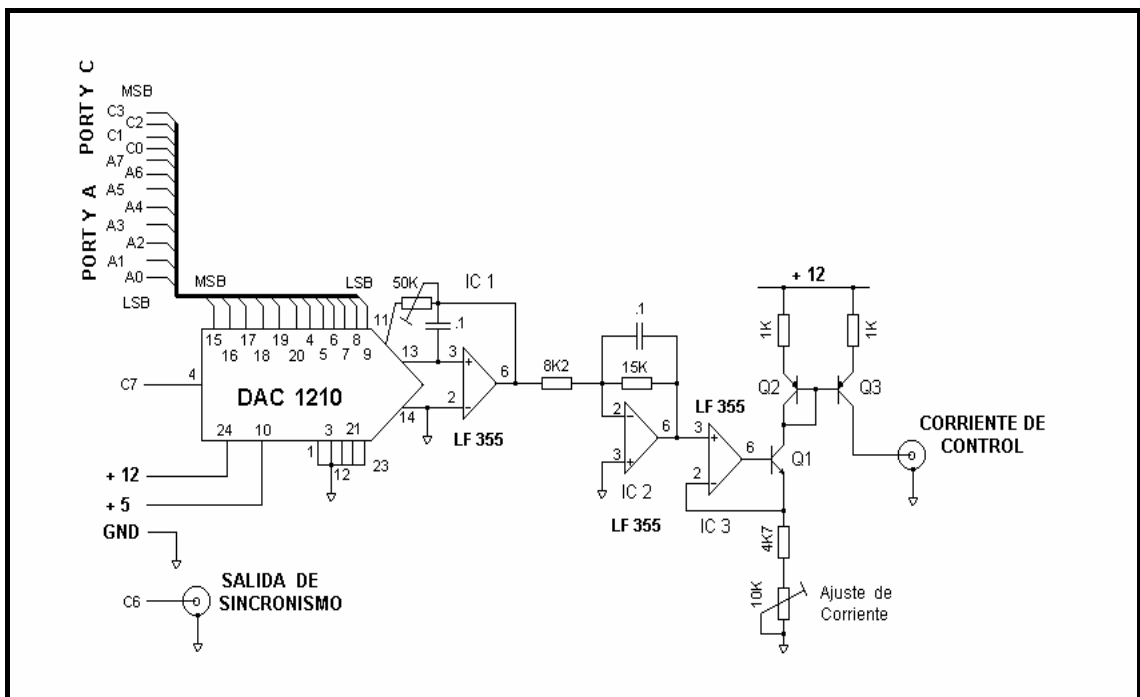
La Figura 4.14 muestra un diagrama del sistema desarrollado para la selección de masas el cual se describe en detalle en [Codnia, 1995]. Brevemente, éste consta de una fuente de corriente (tipo *espejo*) estabilizada y programable desde una computadora a partir de un conversor digital - analógico. Dicho conversor (DAC 1210 – 12 bits) se

controla mediante una placa comercial multipropósito marca PCXIO a partir de dos puertos de salida (Port YA y Port YC). El valor de la corriente programada es proporcional a la masa a seleccionar con una constante de proporcionalidad de  $5 \mu\text{A} \text{ masa}^{-1}$ . El rango de control de la corriente es 0 - 1 mA de a pasos de  $0,2 \mu\text{A}$ .

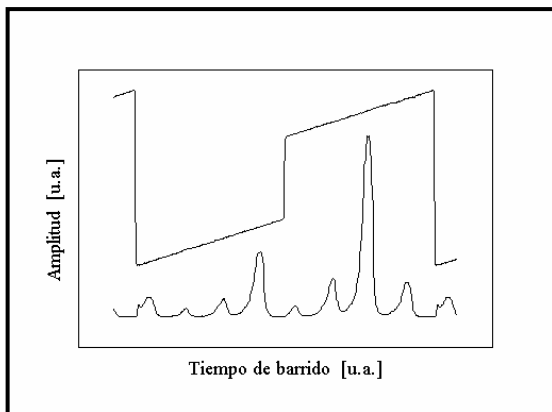
Adicionalmente, se desarrolló un programa en el lenguaje Q-Basic el cual permite seleccionar una masa única, realizar barridos de masas en un rango determinado o en dos rangos bien diferentes.

**ii) Sistema de adquisición.**

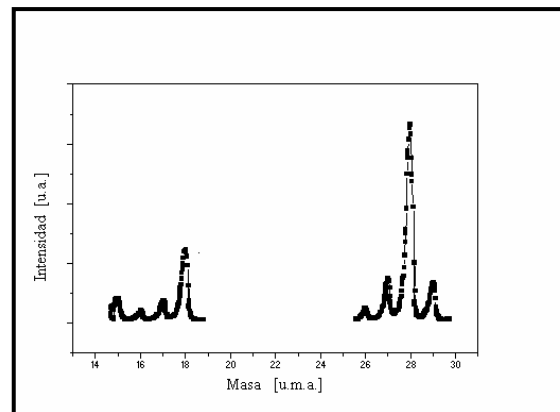
El sistema de adquisición de datos original del equipo era un registrador electromecánico y, posteriormente, se dispuso de un promediador electrónico.



**Figura 4.14:** Diagrama del sistema de control del espectrómetro desarrollado.



**Figura 4.15a.**



**Figura 4.15b.**

Si bien en el segundo caso se mejoró la relación señal ruido de la detección ninguno de los dos dispositivos permitían la digitalización de los datos. Para ello se utilizó un osciloscopio digital Hewlett-Packard HP 54510A conectado a otra computadora personal mediante una interfase HPIB.

Se desarrollaron distintos programas de control del osciloscopio de forma tal de, en conjunto con los programas de selección de masas, obtener barridos de masas, series temporales asociadas a evoluciones de las distintas masas o matrices cuyas filas correspondían a los espectros y las columnas a distintos tiempos.

La Figura 4.15a muestra la superposición de la señal de control (en forma de doble rampa) y la señal detectada versus tiempo. Por otro lado, la Figura 4.15b muestra la misma señal pero presentada en el eje de las abscisas, en unidades de masa, en donde queda en evidencia el doble barrido en diferentes rangos.

## 4.5 Conclusiones

En este capítulo se realizó una descripción detallada del sistema experimental desarrollado para las experiencias en flujo. Como resumen vale considerar:

- Se diseñó una línea de vacío y 2 capilares para la generación de los flujos.
- Se calibró la conductancia de dichos capilares con distintas sustancias observándose una muy buena correlación con las estimaciones teóricas a partir de los parámetros moleculares del gas.
- Se diseñó el fotorreactor.
- Se calibró la velocidad de escape del fotorreactor para distintas sustancias utilizando tanto el orificio de salida fijo como la llave de paso micrométrico. Nuevamente se observó una buena correlación entre los valores experimentales obtenidos y la dependencia teórica. Esta dependencia funcional del tipo inversa de la raíz cuadrada de la masa permitió que se pueda extrapolar la velocidad de escape a radicales e intermediarios de reacción.
- Se desarrollaron nuevos sistemas de selección de masas y de adquisición de datos para el espectrómetro de masas. La computarización de ambos sistemas permitió un alto grado de sistematización en las mediciones así también como una gran versatilidad en el procesamiento de datos.

## 4.6 Referencias.

Abramowitz, M. and I. A. Stegun, 1972, **Handbook of Mathematical Functions**, Cap. 20, pág. 721. Dover Publications, Inc., New York.

Codnia, J. 1995, **Estudio de la Absorción IR de O<sub>3</sub> y de la Disociación IR de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> excitados con un Láser de CO<sub>2</sub> TEA**, *Tesis de Licenciatura en Física. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.*

Henchman, M. and C. Steel, 1998, **Design and Operation of a Portable Quadrupole Mass Spectrometer for the Undergraduate Curriculum**. *J. Chem. Ed.* 75 (8), 1042-1048.

Kim, Y.K., W. Hwang, N.M. Weinberger, M.A. Ali and M.E. Rudd. 1997, **Electrón-impact ionization cross sections of atmospheric molecules**. *J. Chem. Phys.* 106 (3), 1026-1033.

Laurent, T., H. Lillich, H.R. Volpp, J. Wolfrum, I. Bar, A. Melchior, S. Rosenwaks, 1995, **State-resolved dynamics of the O(<sup>1</sup>D) + CHF<sub>2</sub>Cl → OH + CF<sub>2</sub>Cl reaction**. *Chem. Phys. Lett.*, 247, 321-326.

Pastorino, C., A. Pavolotzky, J. Codnia, M.L. Azcárate, 1996, **Caracterización de un jet molecular por espectrometría de tiempo de vuelo**, *Anales AFA*, 8, 37-40.

Ralph, D.G. and R.P. Wayne, 1981, **Photochemistry of the Ozone-Halocarbons system**. *J. PhotoChem.*, 17, 405-412.

Roth, Alexander, 1976, **Vacuum technology**, North-Holland publishing company, Netherlands.

Slagle, I.R. and D. Gutman, 1982, **Kinetics of Free Radicals Produced by Infrared Multiphoton-Induced Decomposition. 2. Formation of Acetyl and Chlorodifluoromethyl Radicals and Their Reactions with Nitrogen Dioxide**. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 18, 4741-4748.

Steel, C., M. Henchman, 1998, **Understanding the Quadrupole Mass Filter through Computer Simulation**. *J. Chem. Ed.* 75 (8), 1049-1054.

Trolier, M., R.L. Mauldin III and A.R. Ravishankara, 1990, **Rate Coefficient for the Termolecular Channel of the Self-Reaction of ClO**. *J. Phys. Chem.*, 94, 4896-4907.

## Capítulo 5 - Fotólisis de Destello en Flujo

### 5.1 Introducción.

Como se mencionó en el Capítulo 3 una de las limitaciones de trabajar en celda estanca es que al medir sólo los estados inicial y final de reactivos y de productos es muy difícil discriminar la existencia, y más aún determinar las velocidades de reacción, de los distintos intermediarios de reacción. Dado que trabajar con un sistema de flujos permite renovar periódicamente la muestra y reducir considerablemente la presión se puede, eligiendo apropiadamente los parámetros del mismo, simplificar notablemente el esquema cinético y obtener así información más detallada de los procesos de estudio. Sin embargo la frase “eligiendo apropiadamente los parámetros del sistema” no es tan simple como parecería a primera vista.

En la discusión de los trabajos en celda estanca se describieron brevemente los primeros pasos de la cinética que gobierna la fotólisis de destello del sistema  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_3$ . La Tabla 5.1 muestra un esquema cinético más detallado que involucra 44 reacciones. La importancia relativa de cada una de ellas depende de las presiones parciales de los distintos componentes así también como de la presión total y del tiempo de residencia de la muestra en la celda aunque de estas dos últimas no de manera independiente. En este punto, resulta de mayor utilidad considerar el valor de cada velocidad de reacción como un indicador del número medio de colisiones radical-radical o radical-molécula necesario para que ocurra una dada reacción. A partir de la teoría cinética [Hirschfelder, 1964], el número de colisiones por unidad de tiempo y por unidad de presión entre dos moléculas de las especies A y B se expresa como:

$$Z_{A-B} = 4,41 \cdot 10^7 \frac{\sigma_{AB}^2}{\sqrt{\mu T}} \quad [\text{Torr}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (5.1)$$

siendo  $\sigma_{AB}$  el diámetro medio de las dos moléculas colisionantes (por  $10^{-8}$  cm),  $T$  la temperatura en grados Kelvin y  $\mu$  la masa reducida en  $\text{g mol}^{-1}$ .

**Tabla 5.1:** Esquema cinético para el sistema  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_3$ .

	Reacción	Velocidad	# colisiones
1	$\text{O}_3 + h\nu \xrightarrow{f} \text{O}({}^1D) + \text{O}_2({}^1\Delta)$	5 % por pulso	-
2	$\text{O}({}^1D) + \text{O}_3 \longrightarrow 2\text{O}({}^3P) + \text{O}_2$	$1,2 \cdot 10^{-10} a$	3
3	$\text{O}({}^1D) + \text{O}_3 \longrightarrow 2\text{O}_2$	$1,2 \cdot 10^{-10} a$	3
4	$\text{O}({}^1D) + \text{CF}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CF}_2\text{Cl} + \text{ClO}$	$7,7 \cdot 10^{-11} a$	4
5	$\text{O}({}^1D) + \text{CF}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{Cl}_2$	$5,2 \cdot 10^{-11} a$	6
6	$\text{O}({}^1D) + \text{CF}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CF}_2\text{ClO} + \text{Cl}$	$5,2 \cdot 10^{-11} a$	6
7	$\text{O}({}^1D) + \text{CF}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{O} + \text{CF}_2\text{Cl}_2$	$2,7 \cdot 10^{-11} a$	12
8	$\text{O}({}^1D) + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}({}^3P) + \text{O}_2$	$4,0 \cdot 10^{-11} a$	9
9	$\text{O}({}^1D) + \text{CF}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{F}_2$	$2,2 \cdot 10^{-11} a$	8
10	$\text{O}({}^1D) + \text{CF}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}({}^3P) + \text{CF}_2\text{O}$	$5,2 \cdot 10^{-11} a$	6
11	$\text{O}({}^1D) + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Cl} + \text{ClO}$	$2,1 \cdot 10^{-10} a$	2
12	$\text{O}({}^1D) + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{O}({}^3P) + \text{Cl}_2$	$7,0 \cdot 10^{-11} a$	4
13	$\text{O}({}^1D) + \text{pared} \xrightarrow{k_w} \text{pérdida}$	$(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	1
14	$\text{CF}_2\text{ClO} \longrightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{Cl}$	$1,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	-
15	$\text{Cl} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$	$1,2 \cdot 10^{-11} a$	26
16	$\text{O}({}^3P) + \text{ClO} \longrightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$	$3,8 \cdot 10^{-11} a$	8
17	$\text{O}_2({}^1\Delta) + \text{O}_3 \longrightarrow \text{O}({}^3P) + 2\text{O}_2$	$4,0 \cdot 10^{-15} a$	78.000
18	$\text{CF}_2\text{Cl} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{CF}_2\text{ClO} + \text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^{-14} a$	31.000
19	$\text{ClO} + \text{ClO} \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$4,5 \cdot 10^{-15} a$	69.000
20	$\text{ClO} + \text{ClO} \longrightarrow 2\text{Cl} + \text{O}_2$	$8,0 \cdot 10^{-15} a$	39.000
21	$\text{ClO} + \text{ClO} \longrightarrow \text{Cl} + \text{OCIO}$	$3,5 \cdot 10^{-15} a$	89.000
22	$\text{CF}_2\text{Cl} + \text{O}_2 \xrightarrow{M} \text{CF}_2\text{ClO}_2$	$5,3 \cdot 10^{-29} b$	181*
23	$\text{CF}_2\text{Cl} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{ClO}$	$1,0 \cdot 10^{-11} a$	31
24	$\text{CF}_2\text{ClO}_2 + \text{Cl} \longrightarrow \text{CF}_2\text{ClO} + \text{ClO}$	$3,0 \cdot 10^{-10} a$	1
25	$2 \text{CF}_2\text{ClO}_2 \longrightarrow 2 \text{CF}_2\text{ClO} + \text{O}_2$	$1,6 \cdot 10^{-13} a$	1.900
26	$\text{O}({}^3P) + \text{O}_3 \longrightarrow 2\text{O}_2$	$8,3 \cdot 10^{-15} a$	37.000
27	$\text{OCIO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{ClO}_3 + \text{O}_2$	$3,3 \cdot 10^{-19} a$	940.000.000
28	$\text{O}({}^3P) + \text{OCIO} \longrightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^{-13} a$	3.100
29	$\text{O}({}^3P) + \text{OCIO} \xrightarrow{M} \text{ClO}_3$	$1,9 \cdot 10^{-31} b$	51.000*
30	$\text{Cl} + \text{OCIO} \longrightarrow \text{ClO} + \text{ClO}$	$5,8 \cdot 10^{-11} a$	5
31	$\text{ClO} + \text{OCIO} \xrightarrow{M} \text{Cl}_2\text{O}_3$	$6,2 \cdot 10^{-32} b$	160.000*
32	$\text{O}({}^3P) + \text{O}_2 \xrightarrow{M} \text{O}_3$	$6,0 \cdot 10^{-34} b$	16.000.000*
33	$\text{Cl} + \text{O}_2 \xrightarrow{M} \text{ClOO}$	$2,7 \cdot 10^{-33} b$	3.600.000*
34	$\text{ClOO} \xrightarrow{M} \text{Cl} + \text{O}_2$	$6,5 \cdot 10^{-13} a$	480
35	$\text{ClO} + \text{ClO} \xrightarrow{M} \text{Cl}_2\text{O}_2$	$1,6 \cdot 10^{-32} b$	600.000*

 $a - \text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$      $b - \text{cm}^6 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 

\* - valores calculados a una presión total de 1 Torr.

**Tabla 5.1:** Continuación.

	<b>Reacción</b>	<b>Velocidad</b>	<b># colisiones</b>
36	$\text{Cl} + \text{Cl} \xrightarrow{\text{M}} \text{Cl}_2$	$5,5 \cdot 10^{-33} b$	1.750.000*
37	$\text{CF}_2\text{Cl} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}$	$5,2 \cdot 10^{-14} a$	6.000
38	$\text{CF}_2\text{Cl} + \text{CF}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{M}} \text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$	$1,5 \cdot 10^{-11} a$	20
39	$\text{CF}_2\text{Cl} + \text{CF}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{M}} \text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{CF}_2$	$2,5 \cdot 10^{-12} a$	120
40	$\text{ClO} + \text{Cl} \longrightarrow \text{O}(^3P) + \text{Cl}_2$	$3,6 \cdot 10^{-19} a$	860.000.000
41	$\text{ClO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{ClOO} + \text{O}_2$	$<1,4 \cdot 10^{-17} a$	22.000.000
42	$\text{ClO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{OCIO} + \text{O}_2$	$<1,0 \cdot 10^{-18} a$	310.000.000
43	$\text{ClO} + \text{ClO}_3 \longrightarrow \text{OCIO} + \text{OCIO}$	$1,7 \cdot 10^{-17} a$	18.000.000
44	$\text{ClO} + \text{ClO}_3 \xrightarrow{\text{M}} \text{ClOClO}_3$	$4,0 \cdot 10^{-29} b$	240*

$a - \text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$      $b - \text{cm}^6 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1}$     \* – valores calculados a una presión total de 1 Torr.

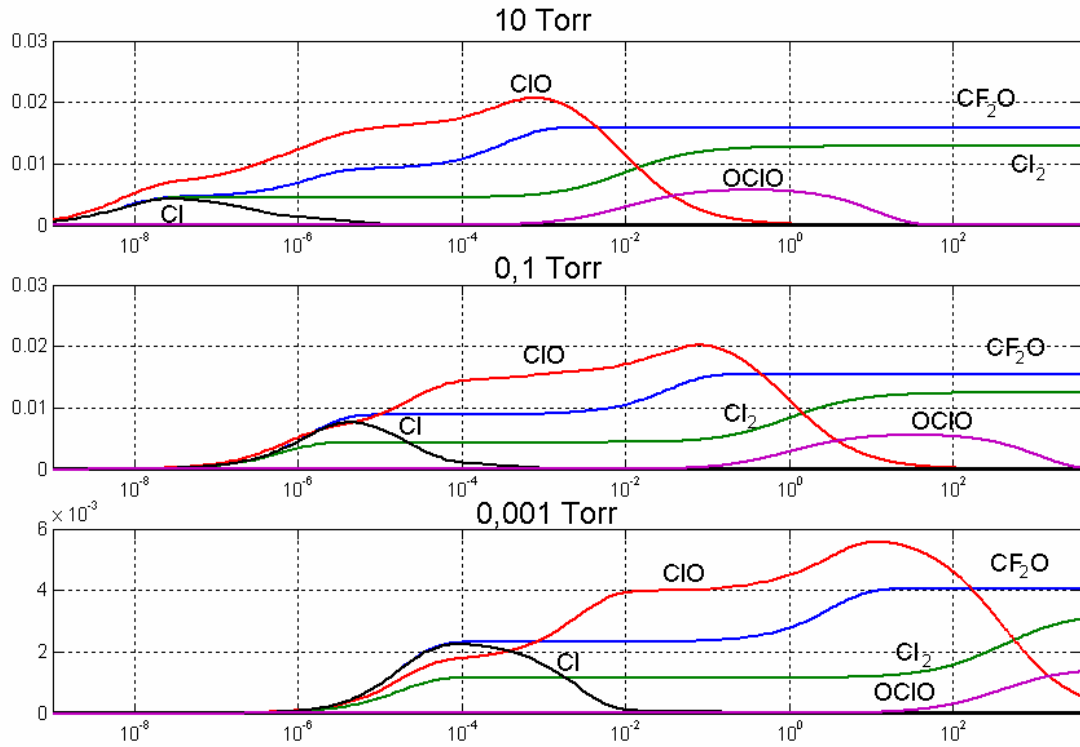
En las unidades típicas de las velocidades para reacciones bimoleculares la frecuencia de colisiones es

$$Z_{A-B} = 13,7 \cdot 10^{-10} \frac{\sigma_{AB}^2}{\sqrt{\mu T}} \quad [\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (5.2)$$

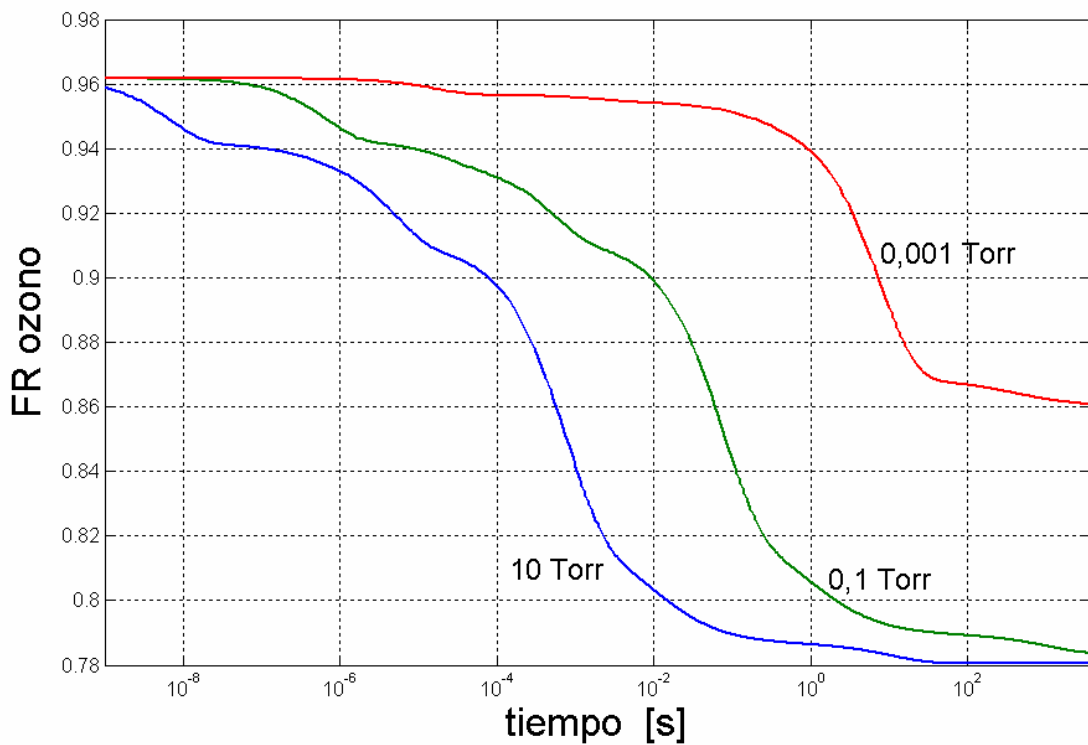
En el caso de moléculas pequeñas como las involucradas en el esquema de la Tabla 5.1 resulta razonable considerar valores de  $\sigma_A$  ( $\sigma_B$ ) entre  $3 \cdot 10^{-8}$  y  $7 \cdot 10^{-8}$  cm y de masas entre 16 y 120 una lo que da valores para la frecuencia de colisiones entre  $2,5 \cdot 10^{-10}$  y  $3,7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (8 a 12 MHz Torr<sup>-1</sup>). La última columna de la Tabla 5.1 indica el número medio de colisiones característico de la reacción estimado muy crudamente como el cociente entre un valor promedio para la frecuencia de colisiones ( $3,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ó 10 MHz Torr<sup>-1</sup>) y el valor de la velocidad de reacción. En el caso de las reacciones termoleculares (indicadas con un asterisco) el número de colisiones se evaluó para una presión total de 1 Torr aumentando dicho número en un factor 1000 al reducir la presión total a 1 mTorr.

El producto de la presión parcial por el tiempo de residencia es un indicador del número total de colisiones y dado que la velocidad de reacción representa la probabilidad de que la reacción ocurra dentro de un determinado número de colisiones, dicho producto representaría una eficiencia de reacción. Por lo tanto, variando la presión en la celda o el tiempo de residencia de la muestra se puede controlar la ocurrencia o no de algunos procesos.





**Figura 5.1:** Evolución temporal de los intermediarios (Cl, ClO y OClO) y de los productos finales estables (CF<sub>2</sub>O y Cl<sub>2</sub>) para diferentes presiones iniciales de reactivo.



**Figura 5.2:** Evolución temporal de la fracción remanente de O<sub>3</sub> para tres presiones iniciales de reactivo.

A partir del esquema cinético presentado en la Tabla 5.1 se planteó el sistema de ecuaciones diferenciales y se resolvió numéricamente en tres condiciones de presión total diferentes: 10 Torr, 100 mTorr y 1 mTorr.

En los tres casos se mantuvo la fracción molar de reactivos igual a 0,5. La Figura 5.1 muestra la evolución temporal de los intermediarios de reacción Cl, ClO y OCIO y de los productos CF<sub>2</sub>O y Cl<sub>2</sub> para las tres condiciones de presión de reactivos. A su vez en la Figura 5.2 se muestra la evolución temporal de la fracción remanente de O<sub>3</sub> en las mismas condiciones.

La simulación corresponde a la secuencia de reacciones que ocurren en celda estanca luego de un único pulso láser. El rango de tiempos en la simulación va desde 1 ns hasta 1 hora y el hecho de presentarlo en escala logarítmica permite visualizar y separar las escalas de tiempo asociadas a distintos procesos.

Como se muestra en la Figura 5.1 la topología de los tres gráficos es bastante similar y el efecto de disminuir la presión sólo desplaza las curvas hacia la derecha, a tiempos más largos. Por ejemplo, habiendo transcurrido 1 segundo, a alta presión, los radicales ClO se consumieron totalmente mientras que a baja presión (1 mTorr) la concentración de los mismos aún no alcanzó su valor máximo. Si lo que se quiere observar es el radical OCIO es evidente que conviene trabajar con tiempos de residencia entre 100 ms y 10 s a alta presión o con tiempos mucho mayores a presiones menores.

Teniendo en cuenta la tercera columna de la Tabla 5.1 se puede ver que el radical Cl se genera en procesos de unas pocas colisiones (reacciones 6 y 14) mientras que se consume también bastante eficientemente, en alrededor de 30 colisiones (reacción 15). Por otro lado, en el caso de los radicales ClO, la apariencia escalonada de la curva muestra que hay por lo menos tres procesos que contribuyen a la generación de los mismos. El primero de ellos corresponde a la desaparición del radical O(<sup>1</sup>D) vía la reacción 4, simultáneo con la generación del radical Cl. El segundo proceso se ve que está anticorrelacionado con el radical Cl y está asociado a la reacción 15. El tercer mecanismo está bien correlacionado con la aparición de CF<sub>2</sub>O por lo que se podría interpretar a través de la reacción 18 seguida de las reacciones 14 y 15.

En el caso de O<sub>3</sub>, la Figura 5.2 muestra la existencia de varios mecanismos de destrucción del mismo quedando esto nuevamente en evidencia por sus múltiples ondulaciones. En particular, al cabo de 1 segundo se ve que la disociación neta producida por reacción va desde el 2 % para 1 mTorr a más del 17 % a alta presión.

Los resultados de esta simulación no son muy rigurosos dado que los valores de las constantes de velocidad utilizados en la misma fueron obtenidos en la literatura [NIST, 2006] y en algunos casos son estimaciones o evidencian una gran dispersión entre distintos autores. Por otro lado, en el caso de mayor presión, se debería incluir un mayor número de reacciones además de tener en cuenta el efecto de la difusión de los radicales fuera de la zona de irradiación. Sin embargo, vale como ejemplo y permite poner en evidencia la necesidad de variar los parámetros presión y tiempo de residencia de forma tal de simplificar lo más posible el sistema de estudio.

El flujo de entrada de reactivos es un tercer parámetro importante el cual, junto con la velocidad de escape, permite controlar la presión en la celda. Esto se explica de la siguiente manera: si la presión es lo suficientemente baja como para no considerar los efectos de la difusión, la dinámica de la concentración del reactivo,  $X$ , dentro del fotorreactor en ausencia de láser se puede describir mediante:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{F}{V} - \kappa X \quad (5.3)$$

siendo  $F$  el flujo de entrada, en moléculas por segundo,  $V$  el volumen del fotorreactor, en  $\text{cm}^3$  y  $\kappa$  la velocidad de escape, en  $\text{s}^{-1}$ , cuya inversa es el tiempo de residencia de la muestra en el fotorreactor, en segundos ( $TR = \kappa^{-1}$ ). Pasado el transitorio, luego de un tiempo del orden del  $TR$ , la concentración del reactivo alcanza un valor de estado estacionario dado por:

$$\tilde{X} = \frac{F}{V\kappa} \quad (5.4)$$

donde se ve que, para un volumen de fotorreactor fijo, la presión en el mismo se puede modificar de dos maneras: variando el flujo de entrada o bien el tiempo de residencia de la muestra.

Utilizando el sistema de flujo desarrollado, descrito en el Capítulo 4, se realizaron experiencias en dos regímenes de presión diferentes:

- En un régimen de relativamente alta presión (entre 300 mTorr y 5 Torr) con un flujo lento (entre 0,025 y 0,5  $\text{cm s}^{-1}$ ), variando la presión al modificar la velocidad de escape.

- En un régimen de baja presión (entre 100  $\mu$ Torr y 50 mTorr) con un flujo más rápido, ( $30 \text{ cm s}^{-1}$ ), variando la presión al modificar el flujo de entrada de cada reactivo.

El primer grupo de experiencias, con flujo lento y relativamente alta presión, se describe en la sección 5.2 **Fotólisis de destello en un sistema de flujo de alta presión**. Dichas experiencias se realizaron con el fin de observar productos finales no activos en el IR, tales como  $\text{Cl}_2$  y  $\text{O}_2$ , e intermediarios de reacción ( $\text{ClO}$  y  $\text{OCIO}$ ) pero trabajando en condiciones experimentales no demasiado diferentes a las utilizadas en las experiencias en celda estanca. Esto permitió ganar experiencia en el manejo y control del sistema de flujo, en la obtención, el procesamiento y el análisis de los datos y en el desarrollo de modelos analíticos y numéricos para describir las determinaciones experimentales.

En una etapa posterior, descrita en la sección 5.3 **Fotólisis de destello en un sistema de flujo de baja presión**, se realizó el segundo grupo de experiencias, en las que se trabajó con un flujo más rápido disminuyendo así la presión en el fotorreactor lo que permitió reducir notablemente la cantidad de reacciones y, por ende, simplificar el esquema cinético asociado.

## 5.2 Fotólisis de destello en un sistema de flujo de alta presión.

En estas experiencias se estudió la fotólisis UV de  $\text{O}_3$  en el sistema  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_3$ . Los observables fueron la fracción disociada de  $\text{O}_3$ , la formación de los intermediarios de reacción  $\text{ClO}$  y  $\text{OCIO}$ , y la aparición de los productos estables finales  $\text{CF}_2\text{O}$  y  $\text{Cl}_2$ . En casi todas las experiencias se trabajó con un flujo de entrada de reactivos ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) constante, del orden de  $10^{16} \text{ molec s}^{-1}$ , y el parámetro variable fue la presión de la muestra en el fotorreactor controlado por el  $TR$ . Para ello se utilizó una llave de paso micrométrico ubicada entre la salida del fotorreactor y la entrada del espectrómetro de masas, lo que permitió trabajar en un rango de tiempos de residencia de 1 a 16 minutos, equivalente a presiones en el fotorreactor entre 0,3 y 5 Torr y velocidades lineales del flujo entre 0,025 y  $0,5 \text{ cm s}^{-1}$ .

Como elemento de excitación se utilizó un láser de colorantes, 297 nm, 150  $\mu\text{J}$  por pulso y 5 ns de ancho de pulso bombeado por un láser de Nd:YAG doblado en frecuencia.

## Desarrollo de las Experiencias

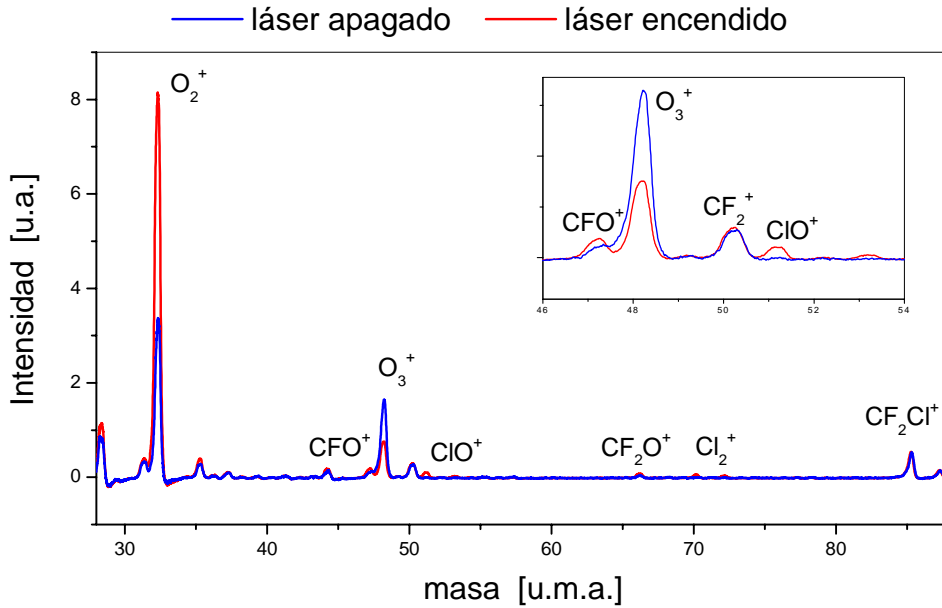
La forma de trabajo consistió en la adquisición de varias series de espectros de masas en los distintos rangos de interés y para los distintos valores de presión inicial de los reactivos en el fotorreactor. La adquisición de las series de espectros se llevó a cabo en secuencias alternando entre muestra sin irradiar y muestra irradiada para 10 posiciones distintas de la llave de paso micrométrico, esto es, 10 valores diferentes de  $TR$  (entre 1 y 16 minutos). Los espectros se midieron en dos escalas de amplificación del osciloscopio de forma tal de cubrir un rango dinámico apropiado debido a la gran diferencia de amplitudes en las intensidades de los picos. Los datos adquiridos formaban parte de una matriz cuyas filas correspondían a los espectros y las columnas, a los distintos tiempos de adquisición dentro de la secuencia.

**Tabla 5.2:** Iones y su peso molecular asociado para los distintos compuestos observados.

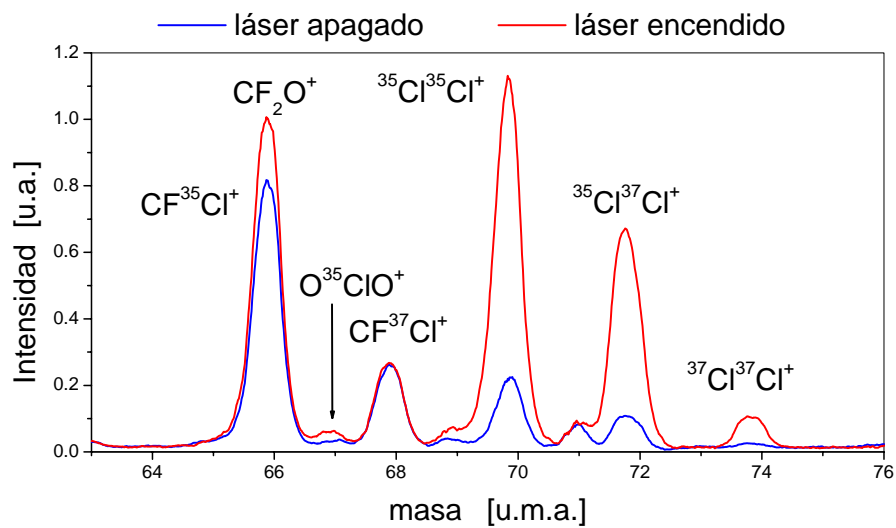
Compuesto	Ion	Masa [uma]
O <sub>3</sub>	O <sup>+</sup>	16
	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	32
	O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	48
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CF <sup>+</sup>	31
	Cl <sup>+</sup>	35, 37
	CCl <sup>+</sup>	47, 49
	CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	50
	CFCI <sup>+</sup>	66, 68
	CF <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	85, 87
	CFCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	101, 103, 105
	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	120, 122, 124
CF <sub>2</sub> O	CF <sup>+</sup>	31
	CFO <sup>+</sup>	47
	CF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	50
	CF <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	66
Cl <sub>2</sub>	Cl <sup>+</sup>	35, 37
	Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	70, 72, 74
ClO	O <sup>+</sup>	16
	Cl <sup>+</sup>	35, 37
	ClO <sup>+</sup>	51, 53
OCIO	O <sup>+</sup>	16
	Cl <sup>+</sup>	35, 37
	ClO <sup>+</sup>	51, 53
	OCIO <sup>+</sup>	67, 69

Como estimador del flujo de salida de O<sub>3</sub> se utilizó el ión padre  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$  en la masa 48. En el caso del reactivo CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> los iones utilizados fueron  $^{12}\text{CF}^{35}\text{Cl}^+$ ,  $^{12}\text{CF}^{37}\text{Cl}^+$ ,

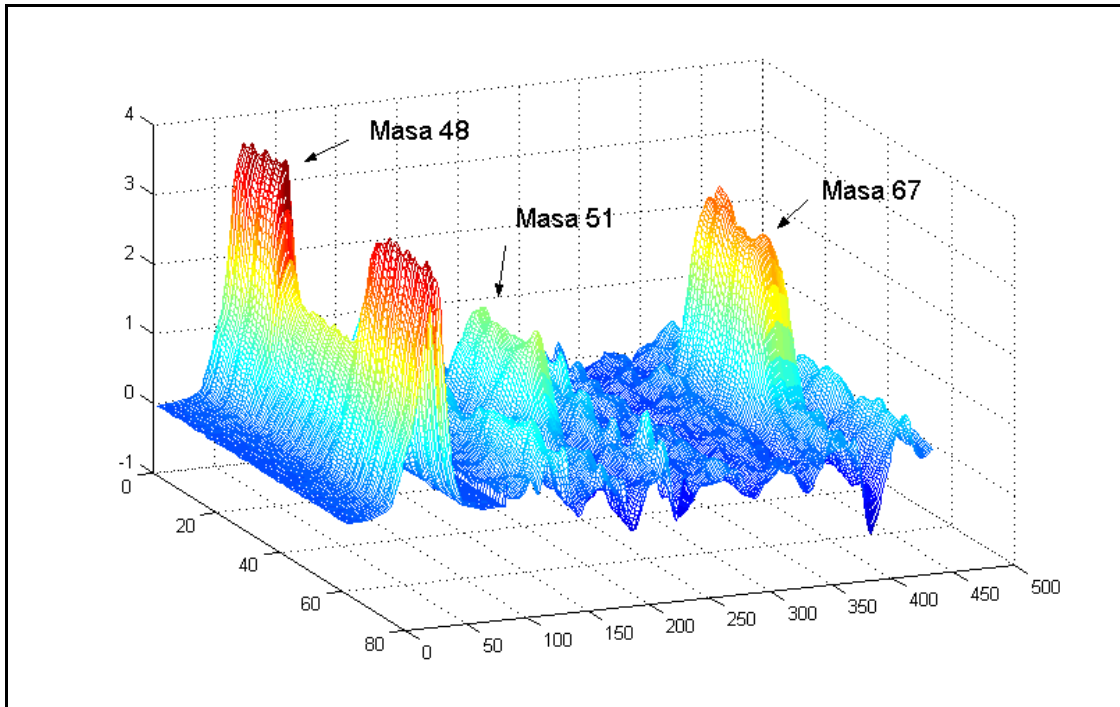
$^{12}\text{CF}_2^{35}\text{Cl}^+$  y  $^{12}\text{CF}_2^{37}\text{Cl}^+$ , en las masas 66, 68, 85 y 87, respectivamente. Como indicador del flujo de  $\text{CF}_2\text{O}$ , se utilizaron los iones  $^{12}\text{CF}^{16}\text{O}^+$  y  $^{12}\text{CF}_2^{16}\text{O}^+$  en las masas 47 y 66, respectivamente, y para el flujo de  $\text{Cl}_2$  los iones  $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$  y  $^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$ , en las masas 70, 72 y 74, respectivamente. La Tabla 5.2 muestra los diferentes compuestos medidos, con su patrón de fragmentación en iones y los respectivos pesos moleculares.



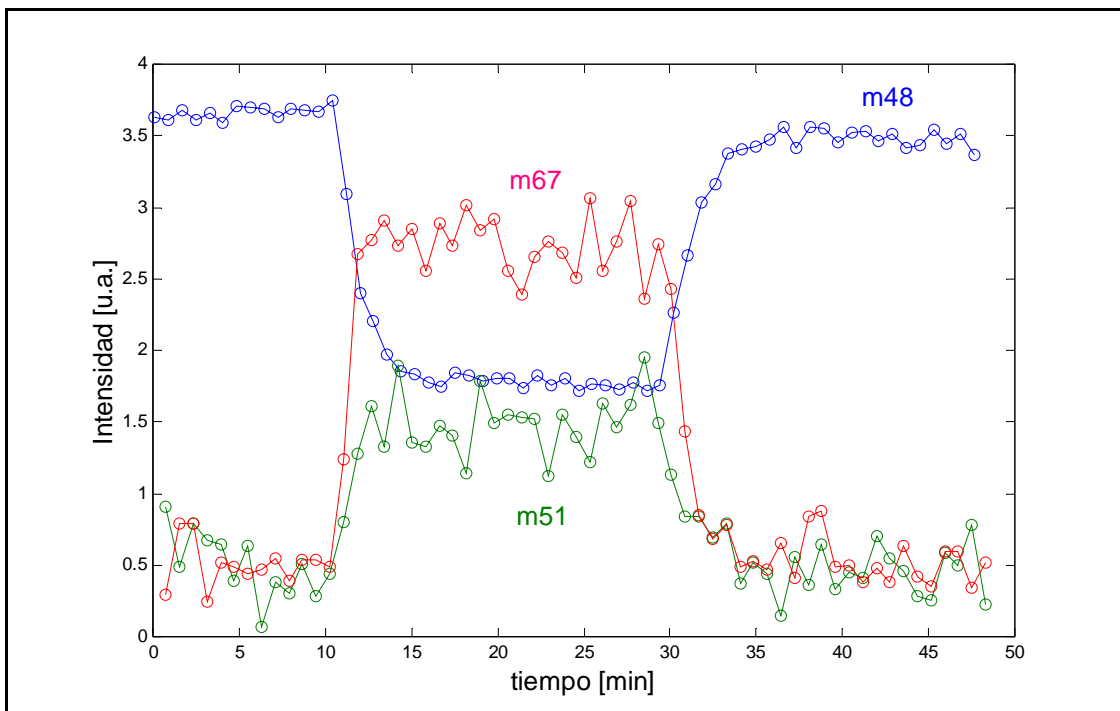
**Figura 5.3:** Espectro de masas del sistema  $\text{O}_3 + \text{CF}_2\text{Cl}_2$  antes y después de ser irradiado con el láser de colorantes, 297 nm.



**Figura 5.4:** Detalle del espectro de la Figura 5.3 en la región de masas 64 a 76 uma.



**Figura 5.5:** Evolución temporal de un espectro típico.



**Figura 5.6:** Evolución temporal de los picos 48, 51 y 67.

La Figura 5.3 muestra un espectro de masas típico en el rango 30 - 74 uma antes y después de irradiar una muestra de  $O_3 + CF_2Cl_2$  con el láser de colorantes. En la misma figura se muestra una expansión de la región de masas 46 a 54 uma. Se observa que, al irradiar la muestra, la cantidad de  $O_3$  disminuye, aumentando las intensidades de los

picos asociados a  $O_2$  y ClO. Se observa también que la intensidad del pico 50, correspondiente al ion  $CF_2^+$ , asociado fundamentalmente al reactivo  $CF_2Cl_2$ , presenta muy poca variación.

La Figura 5.4 muestra en detalle la región de masas 64 a 76 uma en la cual se observa un incremento en el pico 66, asociado a fluoruro de carbonilo, ( $CF_2O$ ), y en los picos 70, 72 y 74 asociados a  $Cl_2$ . También aparece en la muestra irradiada el pico 67 asociado al intermediario OCIO. Por otro lado la intensidad del pico 68, asociado al reactivo  $CF_2Cl_2$ , nuevamente permanece casi constante. La Figura 5.5 muestra la evolución temporal de un espectro típico en la región de  $O_3$  (m48), ClO (m51) y OCIO (m67) en la secuencia: muestra sin irradiar, muestra irradiada y nuevamente muestra sin irradiar.

La Figura 5.6 muestra los valores de las intensidades de pico (en unidades arbitrarias) de la secuencia de la Figura 5.5.

En ambas figuras se observa la correlación entre la destrucción del reactivo,  $O_3$ , y la aparición de los intermediarios, ClO y OCIO, al irradiar la muestra. También se observa que las intensidades alcanzan valores de estado estacionario luego de un transitorio definido esencialmente por el tiempo de residencia en el fotorreactor de la muestra y de las fracciones de producto generadas o de reactivo destruidas, por pulso.

Como estimadores de las distintas concentraciones se tomaron promedios de los distintos estados estacionarios de las intensidades de los picos asociados a cada sustancia para cada serie de mediciones.

## Resultados de las Experiencias

La Figura 5.7 muestra un incremento en la fracción total disociada de  $O_3$ ,  $FD$ , al aumentar el tiempo de residencia de ozono,  $TR O_3$ , en el fotorreactor.

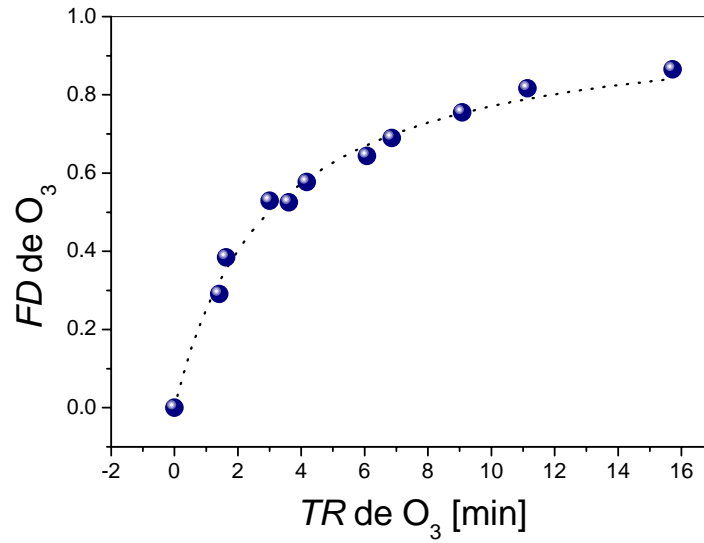
Se observa un comportamiento de saturación con una disociación máxima medida superior al 80 % en la condición de alta presión en la celda (máximos  $TR$ ).

La Figura 5.8 muestra un incremento en el flujo de salida de los productos estables  $Cl_2$  y  $CF_2O$  al aumentar el  $TR O_3$ .

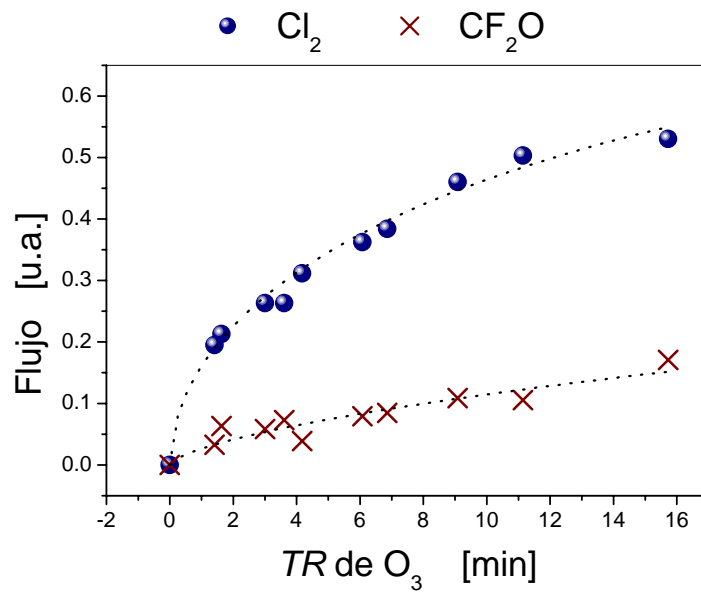
La Figura 5.9 muestra la variación en el flujo de salida de los intermediarios de reacción ClO y OCIO al aumentar el  $TR O_3$ .

En todas estas figuras la línea de puntos se muestra sólo para guiar la vista.

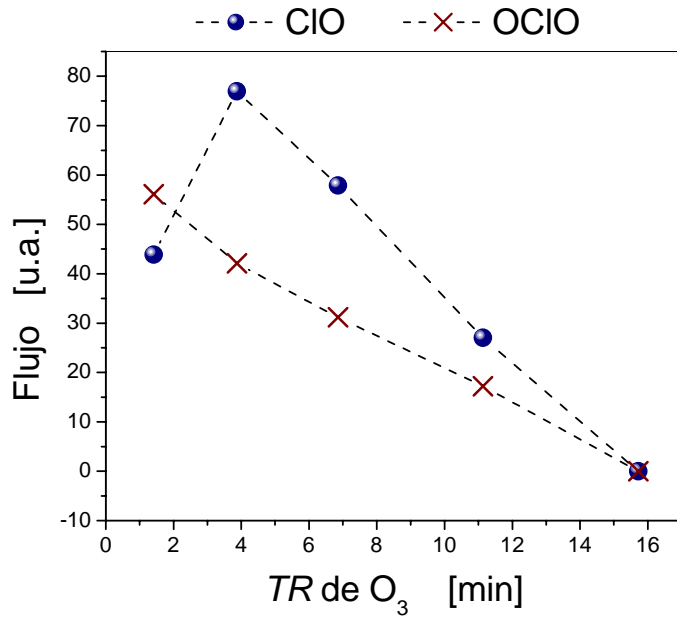




**Figura 5.7:** Fracción disociada de O<sub>3</sub> para distintos tiempos de residencia de O<sub>3</sub>.



**Figura 5.8:** Flujos de Cl<sub>2</sub> y CF<sub>2</sub>O para distintos tiempos de residencia de O<sub>3</sub>.



**Figura 5.9:** Flujos de ClO y OClO para distintos tiempos de residencia de O<sub>3</sub>.

## Modelo

En el sistema de flujos, la ecuación dinámica que describe la evolución temporal de los reactivos,  $X_i$ , se escribe como:

$$\frac{dX_i}{dt} = R_i - \kappa_i X_i - f_i(X_i, Y_j, t) \quad (5.5)$$

siendo  $R_i$  el flujo de entrada de reactivo definido como el número de moléculas por unidad de volumen y por unidad de tiempo que entran al fotorreactor y  $\kappa_i$  la velocidad de escape de las moléculas de la  $i$ -ésima especie.

Por otro lado, las evoluciones de los productos e intermediarios,  $Y_j$ , pueden escribirse como:

$$\frac{dY_j}{dt} = -\kappa_j Y_j + g_j(X_i, Y_j, t) \quad (5.6)$$

Las funciones  $f_i(X_i, X_j, t)$  y  $g_j(X_i, X_j, t)$  tienen en cuenta las reacciones de los reactivos y de los productos con cualquier otra especie, respectivamente. Dado que la duración del pulso láser es mucho menor que el tiempo entre colisiones ( $\sim 5$  ns), la disociación producida por el láser se tiene en cuenta en las condiciones iniciales y no explícitamente en las ecuaciones diferenciales.

En ausencia de radiación láser no ocurren reacciones ( $f_i(X_i, X_j, t) = 0$ ) y, por lo tanto, la concentración de reactivo en el estado estacionario dentro del fotorreactor es:

$$\tilde{X}_{0i} = \frac{R_i}{\kappa_i} \quad (5.7)$$

Al irradiar la muestra, la concentración de las diferentes especies cambia hasta que se alcanza un nuevo estado estacionario en tiempos típicos del orden o menores que el tiempo de residencia,  $TR$ , o sea  $\kappa_i^{-1}$ .

En el estado estacionario las cantidades de reactivo disociado y de producto generado son:

$$\tilde{X}_i = \frac{R_i}{\kappa_i} (1 - \Delta_i) \frac{1 - e^{-\kappa_i \tau}}{1 - (1 - \Delta_i) e^{-\kappa_i \tau}} \quad (5.8)$$

$$\tilde{Y}_j = \frac{\delta_j}{1 - e^{-\kappa_j \tau}} \quad (5.9)$$

siendo  $\tau$  el tiempo entre pulsos del láser,  $\Delta_i$  la fracción de reactivo disociada por pulso en el estado estacionario y  $\delta_j$  la cantidad de producto  $Y_j$  generada por pulso en el estado estacionario.

Considerando que la cantidad de reactivo disociado (y por lo tanto de producto generado) por pulso es pequeña y que la frecuencia de repetición del láser es mucho mayor que la velocidad de escape de la muestra, las ecuaciones (5.8) y (5.9) quedan:

$$\tilde{X}_i \approx \frac{R_i}{\kappa_i} \frac{\kappa_i \tau}{\Delta_i + \kappa_i \tau} \quad (5.10)$$

$$\tilde{Y}_j \approx \frac{\delta_j}{\kappa_j \tau} \quad (5.11)$$

En la expresión para los reactivos (5.10), el numerador representa la cantidad de moléculas por unidad de volumen,  $R_i \tau$ , que entraron al fotorreactor entre pulsos del láser y el denominador corresponde a la suma de la fracción de moléculas disociada por el láser y la fracción consumida por reacción entre pulsos del láser,  $\Delta_i$ , y de la fracción de moléculas que salieron por el orificio de la celda,  $\kappa_i \tau$ .

En la expresión para los productos e intermediarios de reacción (5.11),  $\delta_j$  es la cantidad neta de producto generado entre pulsos y  $\kappa_j \tau$  es la fracción que se escapa por el

orificio de salida. En esta última expresión se pone en evidencia un efecto de amplificación en la generación de producto dada por la cantidad de pulsos láser que incidieron sobre la muestra durante el tiempo de residencia.

La expresión (5.10) permite escribir la fracción disociada,  $FD$ , como:

$$FD = 1 - \frac{\tilde{X}_i}{\tilde{X}_{0i}} \approx \frac{\Delta_i}{\Delta_i + \kappa_i \tau} \quad (5.12)$$

Generalmente  $\Delta_i$  and  $\delta_j$  son funciones complicadas las cuales dependen de las velocidades de reacción y de las presiones parciales de los distintos componentes, del tiempo de residencia de la muestra en el fotorreactor y de la energía y frecuencia de repetición del láser. Sin embargo, variaciones en el flujo de entrada y en el tiempo de residencia producen variaciones en estas magnitudes y dan información sobre las diferentes etapas de una secuencia de reacciones al desacoplar procesos con diferentes escalas de tiempo.

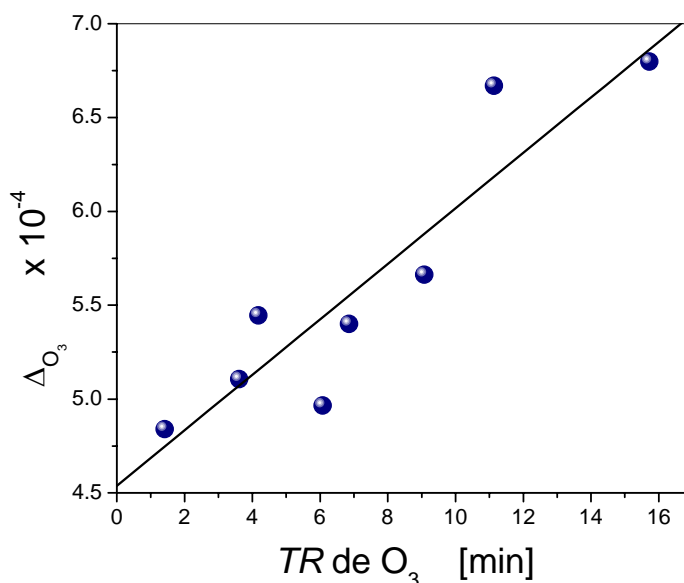
## Discusión

Como se observa en la Figura 5.7, la fracción total disociada de  $O_3$ ,  $FD$ , aumenta al incrementar el  $TR$ , o lo que es lo mismo, al disminuir  $\kappa_{O_3}$ , en concordancia con el comportamiento esperado a partir de la expresión 5.12. Sin embargo, la fracción de  $O_3$  disociada por pulso por reacción no necesariamente debería ser la misma para todos los  $TR$ . Invertiendo la expresión 5.12 se obtiene  $\Delta_{O_3}$  en función del  $TR$  a partir de los datos experimentales y este resultado se muestra en la Figura 5.10.

Como se ve en la figura la cantidad  $\Delta_{O_3}$  también aumenta dado que la disociación de  $O_3$  en presencia de radicales clorados ocurre en ciclos catalíticos cuya eficiencia aumenta al incrementar el  $TR$ . La recta presentada en esta figura indica sólo una correlación positiva entre  $\Delta_{O_3}$  y  $TR$  y la extrapolación a  $TR = 0$ , con un valor cercano al 0,045 %, se puede interpretar como la fracción de  $O_3$  disociada por pulso en ausencia de colisiones, esto es, debida solamente al láser.

La Figura 5.8 muestra un incremento en el flujo de salida de los productos estables  $Cl_2$  y  $CF_2O$  al aumentar el  $TR$ . Este efecto se debe por un lado, al hecho de que al aumentar la cantidad de  $O_3$ , aumenta la cantidad de  $O(^1D)$  y, por ende, de  $CF_2Cl_2$  disociado. Por otro lado, al aumentar el  $TR$  la muestra tarda más en renovarse dando

lugar a la ocurrencia de reacciones radical-radical más lentas que no ocurren con valores bajos del  $TR$ .



**Figura 5.10:** Fracción total disociada de O<sub>3</sub> por pulso (láser y reacción) vs. TR de O<sub>3</sub>.

La Figura 5.9 muestra la dependencia de la producción de los intermediarios de reacción ClO y OClO del  $TR$ . El intermediario ClO se genera, por un lado, directamente a partir de la disociación de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en un proceso de una colisión y, por otro, a partir de la reacción menos eficiente de O<sub>3</sub> con Cl, en un proceso de alrededor de 10 colisiones (reacciones 4 y 15 de la Tabla 5.1). Sus sumideros principales son las reacciones entre radicales ClO + ClO en procesos de alrededor de decenas de miles colisiones, que generan OClO, Cl<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Por otro lado, la vida media del radical OClO es bastante larga, del orden de 10<sup>9</sup> colisiones (reacción 27). En la Figura 5.9 se ve que si bien la cantidad de reactivo disociado aumenta al incrementar  $TR$ , el flujo de ClO disminuye sistemáticamente, contrario a lo que se esperaría. Este efecto se debe al hecho de que al aumentar el  $TR$  se incrementa el número de colisiones ClO-ClO favoreciendo la destrucción de ClO en vez de la acumulación del mismo. La lenta descomposición de OClO también se ve favorecida excepto a valores bajos de  $TR$  donde compiten los mecanismos de formación y de destrucción.

## Conclusiones

Utilizando la técnica de fotólisis de destello en un sistema de flujo de alta presión con detección por espectrometría de masas se estudió el sistema  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_3$ . Los resultados obtenidos permitieron:

- Identificar los compuestos  $\text{CF}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2$  y  $\text{O}_2$  como productos finales estables.
- Identificar los intermediarios de reacción  $\text{ClO}$  y  $\text{OCIO}$ .
- Desarrollar un modelo simplificado para poder explicarlos.

En las experiencias en celda estanca ya se había identificado al fluoruro de carbonilo como producto final estable mediante espectrometría IR. En esta oportunidad se verificó la existencia de otros 2 productos ( $\text{Cl}_2$  y  $\text{O}_2$ ). Debido al correcto balance de masa obtenido en las experiencias en celda estanca no se esperaba encontrar otros compuestos fluorocarbonados distintos a  $\text{CF}_2\text{O}$ , sin embargo, a partir del esquema cinético planteado en la Tabla 5.1 si se esperaba la existencia de óxidos clorados del tipo  $\text{Cl}_x\text{O}_y$ . Se buscaron dichos compuestos, en particular  $\text{ClO}_3$  y  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ , y no se hallaron, por lo menos dentro del rango dinámico del equipo de medición.

El resultado enunciado en el segundo punto representa una novedad respecto a las experiencias en celda estanca. Sin embargo, el hecho de observar al intermediario  $\text{OCIO}$  indica que el tiempo de residencia es lo suficientemente largo como para que las reacciones  $\text{ClO} + \text{ClO}$  sean muy importantes.

Con referencia al punto 3, si bien la relativamente alta presión no permitió obtener una expresión analítica para las funciones  $f_i(X_i, X_j, t)$  y  $g_j(X_i, X_j, t)$ , se pudo describir cualitativamente el comportamiento de los distintos observables y cuantitativamente la fracción de  $\text{O}_3$  disociada por pulso y, en particular, la fracción disociada por acción directa del láser.

En conclusión, el sistema de flujos permitió ganar información sobre la fotólisis UV respecto del caso de celda estanca pero las limitaciones mencionadas indicarían que, para estudiar los primeros pasos de reacción del sistema se debería trabajar con la muestra más enrarecida y con un flujo mucho más rápido. La sección 5.3 describe los estudios realizados en esas condiciones.

### 5.3 Fotólisis de destello en un sistema de flujo de baja presión.

En el segundo grupo de experiencias de fotólisis de destello en el sistema de flujos se reemplazó la llave de paso micrométrico por un orificio fijo de 1 mm de diámetro lo que permitió reducir considerablemente el tiempo de residencia de minutos a típicamente 1 segundo y trabajar en un rango de presiones entre 100  $\mu$ Torr y 50 mTorr.

El hecho de trabajar en un rango de presiones tan bajo y con un tiempo de residencia corto permitió reducir el esquema cinético y obtener una forma explícita de las funciones  $f_i(X_i, X_j, t)$  y  $g_j(X_i, X_j, t)$  descritas en el modelo de la sección 5.2, obteniendo así información sobre los distintos pasos de la reacción. Sin embargo, este régimen de presiones implicó un libre camino medio de las moléculas lo suficientemente largo (típicamente desde varios milímetros a decenas de centímetros) como para que el número de colisiones con las paredes fuese importante y, por lo tanto, que dichas paredes pudiesen actuar como un sumidero adicional de radicales (Tabla 5.1, reacción 13).

Antes de estudiar el sistema  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_3$  en este régimen de presión (descrito en la sección 5.3.3), se realizaron una serie de experiencias estudiando sistemas más simples con el fin de caracterizar las reacciones con las paredes del fotorreactor y de desarrollar un modelo cinético detallado que permitiese obtener información cuantitativa utilizando las velocidades de reacción reportadas en la literatura.

En las experiencias de fotólisis de destello en un sistema de baja presión se estudiaron los sistemas  $\text{O}_3$  puro,  $\text{Cl}_2 + \text{O}_3$  y, finalmente,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_3$ .

#### 5.3.1 Sistema $\text{O}_3$ puro

Con el fin de caracterizar el sistema de flujo a muy baja presión, y en particular, el efecto de las paredes sobre las reacciones, inicialmente se trabajó con  $\text{O}_3$  puro. Esto permitió reducir el esquema cinético de la Tabla 5.1 de 44 reacciones a sólo 7, con la ventaja de que 5 de ellas han sido ampliamente estudiadas [Davidson, 1977] [Animoto, 1978] [Animoto, 1979]. La reacción se inició con un láser de Nd:YAG cuadruplicado en frecuencia, 266 nm, 10 mJ por pulso y 5 ns de ancho de pulso. Se midió el valor del flujo de  $\text{O}_3$  en el estado estacionario, su evolución temporal entre pulsos y su transición al estado estacionario variando la presión dentro de la celda y la energía del pulso láser.

Se planteó y resolvió un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas de primer orden obtenido a partir de un esquema cinético ampliamente aceptado [Okabe, 1978], [Atkinson, 1992], [Brasseur, 1999]. Los resultados obtenidos se compararon con los calculados a partir de dicha resolución obteniéndose una muy buena concordancia.

## Esquema Cinético

**Tabla 5.3:** Esquema cinético para el sistema O<sub>3</sub> puro

	Reacción	Velocidad	Referencia
1	$O_3 + h\nu \xrightarrow{f} O(^1D) + O_2(^1\Delta)$	5 % por pulso	Este trabajo
2a	$O(^1D) + O_3 \longrightarrow 2O(^3P) + O_2$	$1,2 \cdot 10^{-10} a$	[NIST, 2006]
2b	$O(^1D) + O_3 \longrightarrow 2O_2$	$1,2 \cdot 10^{-10} a$	[NIST, 2006]
3	$O(^3P) + O_3 \longrightarrow 2O_2$	$8,0 \cdot 10^{-15} a$	[NIST, 2006]
4	$O_2(^1\Delta) + O_3 \longrightarrow O(^3P) + 2O_2$	$4,0 \cdot 10^{-15} a$	[NIST, 2006]
5	$O(^1D) + O_2 \longrightarrow O(^3P) + O_2$	$0,4 \cdot 10^{-10} a$	[NIST, 2006]
6	$O(^1D) + pared \longrightarrow pérdida$	$(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^4 s^{-1}$	Este trabajo

$a - cm^3 molec^{-1} s^{-1}$

En la Tabla 5.3 se detallada el esquema cinético asociado a la fotólisis UV de O<sub>3</sub> puro e involucra los siguientes pasos de reacción:

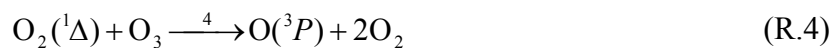
Una fracción  $f$  de moléculas de O<sub>3</sub> es disociada por el láser, generándose O(<sup>1</sup>D) y O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ).



El radical O(<sup>1</sup>D) consume O<sub>3</sub> a través de dos canales posibles dando como resultado O<sub>2</sub> y O(<sup>3</sup>P)

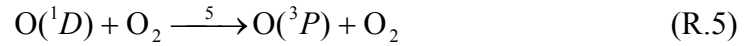


A su vez los productos O(<sup>3</sup>P) y O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ) también actúan como sumideros de O<sub>3</sub> mediante las reacciones:

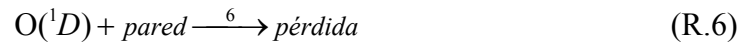




El radical  $O(^1D)$  posee dos sumideros adicionales dependientes de la presión en la celda: para valores del flujo de entrada grandes ocurre un efecto de acumulación de  $O_2$ , producto de la disociación de  $O_3$ .

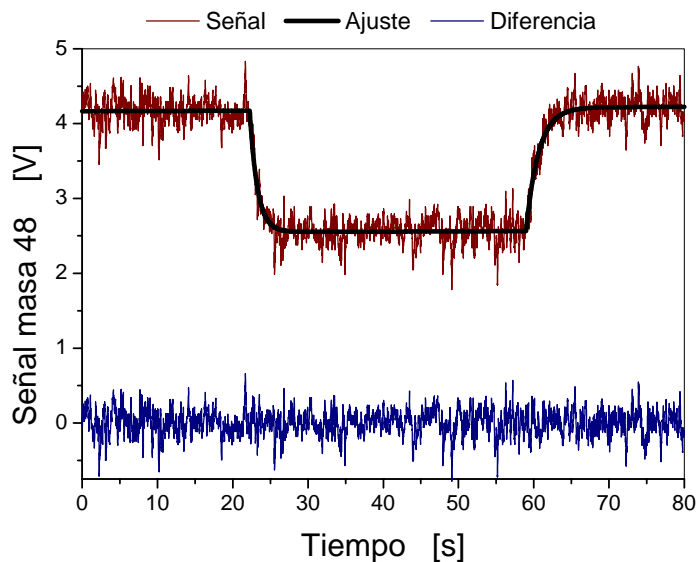


Por otro lado para valores bajos del flujo de entrada, sólo una fracción de  $O(^1D)$  disponible consumirá  $O_3$  debido a la desactivación colisional de  $O(^1D)$  con las paredes de la celda.



### Desarrollo de las Experiencias

Se midieron la variación de la fracción disociada de  $O_3$  en el estado estacionario y en el régimen de acumulación así como las velocidades de transición al estado estacionario en dos situaciones experimentales distintas: inicialmente, modificando la presión en la celda manteniendo la energía incidente por pulso constante y, luego, modificando la energía incidente por pulso a dos presiones fijas distintas.



**Figura 5.11:** Evolución temporal de la señal correspondiente a la masa 48 en la secuencia: muestra sin irradiar, muestra irradiada y nuevamente sin irradiar.

La Figura 5.11 muestra la evolución temporal de una señal típica detectada con el espectrómetro de masas sintonizado en la masa 48, correspondiente al ion  $O_3^+$ , en la siguiente secuencia: muestra sin irradiar, muestra irradiada y nuevamente sin irradiar. El

ajuste se realizó proponiendo dos estados estacionarios referentes a las amplitudes de la muestra irradiada y sin irradiar y, decaimientos monoexponenciales entre dichos estados. En la figura se muestra también el ajuste y el residuo correspondiente a la diferencia entre la señal y el ajuste.

La función de ajuste utilizada fue la siguiente:

$$z(t) = \begin{cases} V & t < \tau_1 \\ V(1 - \eta + \eta e^{-\beta(t-\tau_1)}) & \tau_1 < t < \tau_2 \\ V(1 - \eta e^{-\gamma(t-\tau_2)}) & \tau_2 < t \end{cases} \quad (5.13)$$

siendo  $V$  la amplitud de la señal sin irradiar,  $\eta$  la fracción total disociada,  $\beta$  la velocidad de destrucción de  $O_3$  y  $\gamma$  la velocidad de recuperación del mismo. Los tiempos  $\tau_1$  y  $\tau_2$  corresponden a los instantes a partir de los cuales se irradiaba la muestra o se interrumpía el haz láser, respectivamente. Los observables obtenidos de cada medición eran  $\eta$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . Dichos observables se obtuvieron para 6 valores distintos de la presión inicial en la celda, entre 0,16 y 13,1 mTorr, y para 9 valores distintos de la energía incidente hasta 8 mJ por pulso. Cada medición se repitió entre 6 y 10 veces dependiendo de la relación señal ruido de la señal obtenida mostrándose las barras de error asociadas a la desviación estándar correspondiente de cada serie. En las mediciones en las que se varió la presión inicial de  $O_3$  en la celda la energía se mantuvo constante con una fluctuación menor que el 2 %, y en las que se varió la energía, las presiones se mantuvieron constantes dentro del 3 % y 4 % para 13,1 mTorr y 0,6 Torr, respectivamente.

## Modelo

En el rango de presiones en el que se realizó este trabajo, el ozono posee tres sumideros cuyos procesos asociados actúan en tres escalas de tiempo bien diferenciadas:

- La destrucción instantánea de  $O_3$  por la acción directa del láser, en tiempos de unos pocos nanosegundos.
- El ataque de  $O(^1D)$  a través de las reacciones (R.2a) y (R.2b), con una vida media máxima de 22  $\mu s$  en el régimen de más baja presión, definida por la frecuencia de colisiones contra las paredes.

- El ataque parcial de  $O(^3P)$  y de  $O_2(^1\Delta)$ , (reacciones (R.3) y (R.4)), con vidas medias del orden del tiempo de residencia de la muestra, en el caso de alta presión. Este canal es casi irrelevante en el régimen de baja presión.

La fracción disociada por pulso,  $f$ , está determinada por la energía del láser,  $E$ , la sección eficaz de absorción del ozono a 266 nm y 300 K,  $\sigma(\lambda, T)$ , ( Figura 3.1, Capítulo 3), y la geometría de irradiación. En esta longitud de onda, (banda de Hartley), la eficiencia cuántica de disociación es unitaria [Okabe, 1978, pág. 244]. El valor de  $f$  se calculó considerando a  $O_3$  como un sistema de dos niveles e integrando el pulso del láser dentro de la celda para una geometría de irradiación del tipo homogéneo, *top hat*. En el **Apéndice D – Fracción Disociada por Pulso** se detallan estos cálculos. La expresión para la fracción disociada por pulso es:

$$f = \left( \frac{d}{D} \right)^2 (1 - e^{-n}) \quad (5.14)$$

donde

$$n = \frac{E}{h\nu} \frac{4\sigma}{\pi d^2} \quad (5.15)$$

es el número medio de fotones absorbidos por molécula,  $d$  y  $D$  son los diámetros del haz y de la celda, respectivamente.

El segundo sumidero de  $O_3$ , luego del pulso, está dado por las reacciones (R.2a) y (R.2b). Este ciclo está regulado por la desaparición del oxígeno singlete el cual, como ya se mencionó, posee un sumidero adicional: la desexcitación colisional con las paredes con una velocidad  $\kappa_6 = 43000 \omega \text{ s}^{-1}$ . En esta expresión  $\omega$  indica la eficiencia de desactivación colisional definida como el número de colisiones desactivantes respecto del número total de colisiones contra la pared, habiéndose calculado este último a partir de la teoría cinética. Otro coeficiente importante es la eficiencia de conversión de oxígeno singlete a oxígeno triplete,  $\xi$ , por las colisiones contra la pared.

El efecto neto de estos dos procesos rápidos, involucrando las reacciones (R.1), (R.2a), (R.2b), (R.5) y (R.6), es la descomposición de ozono y la aparición del radical oxígeno triplete y de oxígeno molecular excitado electrónicamente.

La condición de ciclo rápido surge de la comparación de la velocidad de los procesos involucrados con el tiempo de residencia de la muestra dentro de la celda. Teniendo en cuenta que en la situación de más baja presión el tiempo característico de todos los

procesos involucrados en dicho ciclo rápido es de 22  $\mu$ s y que el tiempo de residencia de la muestra en la celda es de aproximadamente 1 s, es válido considerarlos como instantáneos.

Los valores de las concentraciones finales luego de estos procesos se calcularon de la siguiente manera:

- La cantidad de  $O_2(^1\Delta)$  generada por pulso es simplemente  $f$  veces el valor de la presión de  $O_3$ .
- La cantidad de  $O(^3P)$  generada por pulso es la fracción de  $O(^1D)$  que se desactivó a  $O(^3P)$  ya sea por las reacciones con  $O_3$  o por las colisiones contra la pared.
- La fracción de  $O_3$  disociada por pulso es la cantidad de  $O_3$  que reaccionó con  $O(^1D)$  más la cantidad disociada directamente por el láser.

El tercer mecanismo de destrucción de  $O_3$  que debe considerarse viene dado por las reacciones (R.3) y (R.4) asociadas al ataque de  $O_3$  por parte de  $O(^3P)$  y de  $O_2(^1\Delta)$ .

$$\frac{d}{dt}[O_3] = \frac{F_{O_3}}{V} - \kappa_{O_3}[O_3] - k_3[O(^3P)][O_3] - k_4[O_2(^1\Delta)][O_3] \quad (5.16)$$

$$\frac{d}{dt}[O(^3P)] = -\kappa_{O_3}[O(^3P)] - k_3[O(^3P)][O_3] + k_4[O_2(^1\Delta)][O_3] \quad (5.17)$$

$$\frac{d}{dt}[O_2(^1\Delta)] = -\kappa_{O_2}[O_2(^1\Delta)] - k_4[O_2(^1\Delta)][O_3] \quad (5.18)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales acopladas (ecs. (5.16) a (5.18)) se puede resolver analíticamente considerando que la cantidad de  $O_3$  varía poco entre pulsos. El sistema describe los procesos lentos, esto es, el flujo de entrada continuo de  $O_3$  y las pérdidas debidas a las reacciones (R.3) y (R.4) y al escape de la muestra de la celda. El efecto del ciclo rápido se tuvo en cuenta en las condiciones iniciales.

Las expresiones para las evoluciones temporales de las tres sustancias resultaron ser:

$$[O_3](t) = (1 - \zeta(t))[\tilde{O}_3] \quad (5.19)$$

$$[O(^3P)](t) = \left( [O(^3P)]_0 - \frac{k_4[\tilde{O}_3]}{\gamma_1 - \gamma_2}[O_2(^1\Delta)]_0 \right) e^{-\gamma_1 t} + \frac{k_4[\tilde{O}_3]}{\gamma_1 - \gamma_2}[O_2(^1\Delta)]_0 e^{-\gamma_2 t} \quad (5.20)$$

$$[O_2(^1\Delta)](t) = [O_2(^1\Delta)]_0 e^{-\gamma_2 t} \quad (5.21)$$

con las definiciones:

$$\zeta(t) = \Delta e^{-\kappa_{O_3} t} + \Omega_1 (e^{-\gamma_1 t} - e^{-\kappa_{O_3} t}) + \Omega_2 (e^{-\gamma_2 t} - e^{-\kappa_{O_3} t}) \quad (5.22)$$

$$\Omega_1 = \frac{k_3}{\kappa_{O_3} - \gamma_1} \left( [O(^3P)]_0 - \frac{k_4 [\tilde{O}_3]}{\gamma_1 - \gamma_2} [O_2(^1\Delta)]_0 \right) \quad (5.23)$$

$$\Omega_2 = \frac{k_4 [O_2(^1\Delta)]_0}{\kappa_{O_3} - \gamma_2} \left( 1 + \frac{k_3 [\tilde{O}_3]}{\gamma_1 - \gamma_2} \right) \quad (5.24)$$

$$\Delta = \left( 1 + \frac{k_2 [\tilde{O}_3]}{k_2 [\tilde{O}_3] + \kappa_w} \right) f \quad (5.25)$$

$$\gamma_1 = k_3 [\tilde{O}_3] + \kappa_o \quad \gamma_2 = k_4 [\tilde{O}_3] + \kappa_{O_2} \quad (5.26)$$

donde  $[\tilde{O}_3]$  es la concentración de estado estacionario de  $O_3$  sin irradiar,  $[O(^3P)]_0$  y  $[O_2(^1\Delta)]_0$  son las concentraciones de productos luego del ciclo rápido,  $\Delta$  es la fracción de  $O_3$  disociada por pulso en el ciclo rápido y  $\kappa_o = 1,19 \text{ s}^{-1}$ ,  $\kappa_{O_2} = 0,84 \text{ s}^{-1}$  y  $\kappa_{O_3} = 0,69 \text{ s}^{-1}$  son las velocidades de escape de  $O(^3P)$ ,  $O_2(^1\Delta)$  y  $O_3$ , respectivamente.

La ec. (5.19) describe la evolución temporal de la concentración de ozono para un pulso único del láser o, bien, en la situación de muy baja frecuencia de repetición del láser comparada con la velocidad de llenado de la celda. En el caso inverso, la muestra es irradiada con muchos pulsos antes de renovarse produciéndose un efecto de acumulación el cual alcanzará un estado estacionario en tiempos del orden del tiempo de residencia del gas en la celda. Se obtuvieron expresiones analíticas para el régimen de acumulación considerando las evoluciones temporales entre pulsos y, tomando como condiciones iniciales las finales del pulso anterior más las contribuciones del ciclo rápido. Las expresiones finales para el estado estacionario son:

$$[O_3]_{EE} = [\tilde{O}_3] \frac{1 - e^{-\kappa_{O_3} \tau} - \Omega_1 (e^{-\gamma_1 \tau} - e^{-\kappa_{O_3} \tau}) - \Omega_2 (e^{-\gamma_2 \tau} - e^{-\kappa_{O_3} \tau})}{1 - (1 - \Delta) e^{-\kappa_{O_3} \tau}} \quad (5.27)$$

$$[O(^3P)]_{EE} = \frac{2k_{2b} [O_3]_{EE} + \xi \kappa_w f [O_3]_{EE}}{k_2 [O_3]_{EE} + \kappa_w} \frac{1}{1 - e^{-\gamma_1 \tau}} \quad (5.28)$$

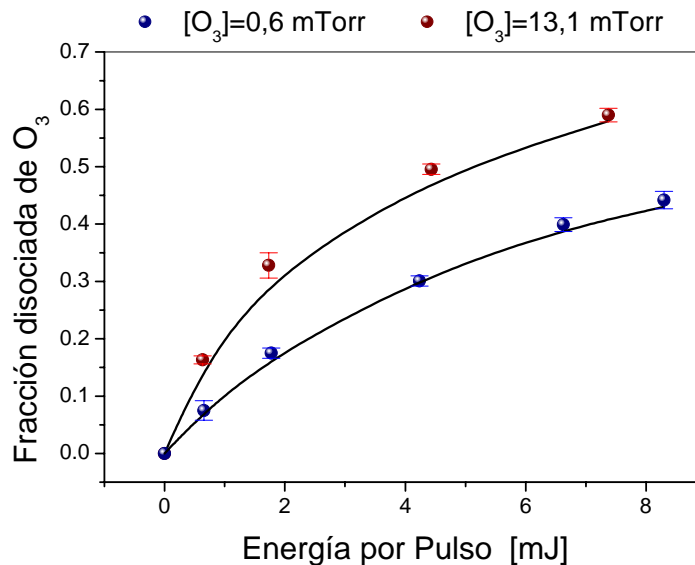
$$[O_2(^1\Delta)]_{EE} = \frac{f [O_3]_{EE}}{1 - e^{-\gamma_2 \tau}} \quad (5.29)$$

con los parámetros definidos anteriormente pero evaluados en las concentraciones de estado estacionario. Este sistema pudo reducirse a una relación de recurrencia la cual se resolvió iterativamente con una convergencia muy rápida, inferior a las 10 iteraciones.

## Resultados y Discusión

La Figura 5.12 muestra la fracción de O<sub>3</sub> disociada en el estado estacionario al variar la energía incidente para dos valores de presión de ozono en la celda. Se observa que al incrementar la energía aumenta la fracción disociada debido a la dependencia dada por la ec. (5.14). El comportamiento de saturación para energías altas está asociado a una saturación en la absorción de O<sub>3</sub> y consecuentemente a una saturación en la disociación, con un valor máximo que depende de la geometría de irradiación.

$$f_{\max} \approx \left(\frac{d}{D}\right)^2 \quad (5.30)$$

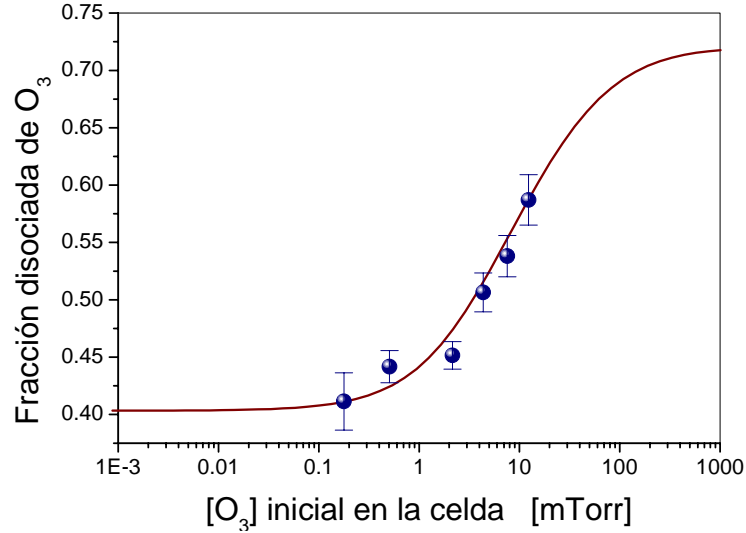


**Figura 5.12:** Fracción disociada de O<sub>3</sub> vs. energía por pulso.

En el régimen de alta presión, 13,1 mTorr, se observa una mayor disociación que en el de baja presión, 0,6 mTorr. Se muestra superpuesto en línea continua el resultado obtenido con el modelo observándose una muy buena concordancia.

La Figura 5.13 muestra la fracción disociada de O<sub>3</sub> al variar la presión inicial manteniendo la energía incidente por pulso constante en 7 mJ. Se observa nuevamente una menor disociación y un efecto de saturación al disminuir la presión en la celda. Se

superpuso además el resultado de la modelización en un rango más extendido que el de las condiciones experimentales observándose dos regiones de saturación.



**Figura 5.13:** Fracción disociada de O<sub>3</sub> vs. presión inicial de O<sub>3</sub>.

En el límite de baja presión, O<sub>3</sub> es disociado únicamente por el láser ya que todos los radicales O(<sup>1</sup>D) se pierden por colisiones contra las paredes. Adicionalmente, debido a la baja concentración, el aporte de las reacciones (R.3) y (R.4) es totalmente despreciable.

El valor de estado estacionario de la fracción de O<sub>3</sub> disociada en el límite de baja presión es:

$$FD = 1 - \frac{[O_3]_{EE}}{[\tilde{O}_3]} \approx \frac{f}{f + \kappa_{O_3} \tau} \approx 0,4 \quad (5.31)$$

Esta expresión se obtuvo a partir de la expresión (5.27) con las definiciones (5.23) a (5.26) y con las siguientes hipótesis:

1. no hay contribución de las reacciones (R.3) y (R.4), ( $\Omega_1 = \Omega_2 = 0$ ).
2. todos los radicales O(<sup>1</sup>D) se pierden en choques contra las paredes ( $\Delta = f \sim 0,04$ ).
3. la velocidad de escape es bastante menor que la frecuencia de repetición del láser ( $\kappa_{O_3} \tau \sim 0,07 \ll 1$ ).

En el límite de alta presión ocurren dos situaciones: en primer lugar todos los radicales O(<sup>1</sup>D) generados reaccionan con O<sub>3</sub> produciendo O(<sup>3</sup>P). Al aumentar la

presión aumentan las concentraciones de los productos  $O(^1D)$ ,  $O(^3P)$  y  $O_2(^1\Delta)$ , que a su vez tienden a disminuir la concentración de estado estacionario de  $O_3$ . Esto conlleva a una disminución de los productos generados en el pulso siguiente. La estabilización ocurre cuando las velocidades de las reacciones (R.3) y (R.4) se hacen mucho mayores a las de escape de forma tal que los factores pre-exponenciales asociados a las concentraciones del estado estacionario de  $O(^3P)$  y  $O_2(^1\Delta)$  en el denominador de las expresiones para  $\Omega_1$  y  $\Omega_2$  saturan. El valor de estado estacionario de la fracción de  $O_3$  disociada en el límite de alta presión es:

$$FD = 1 - \frac{[O_3]_{EE}}{[\tilde{O}_3]} \approx \frac{(1+a)f}{af + \kappa_{O_3} \tau} \approx 0,75 \quad (5.32)$$

Nuevamente esta expresión se obtuvo a partir de la expresión (5.27) con las definiciones (5.23) a (5.26) y con las siguientes hipótesis:

1. las reacciones (R.3) y (R.4) son mucho más rápidas que la velocidad de escape ( $\Omega_1 \sim -f$ ,  $\Omega_2 \sim -3f$ ).
2. la fracción disociada de  $O_3$  en el ciclo rápido vale  $\Delta = af$ , considerando que los radicales  $O(^1D)$  se pierden totalmente con  $O_3$  ( $a = 2$ ) o con  $O_2$  ( $a = 1$ ).
3. la velocidad de escape es bastante menor que la frecuencia de repetición del láser ( $\kappa_{O_3} \tau \sim 0,07 \ll 1$ ).

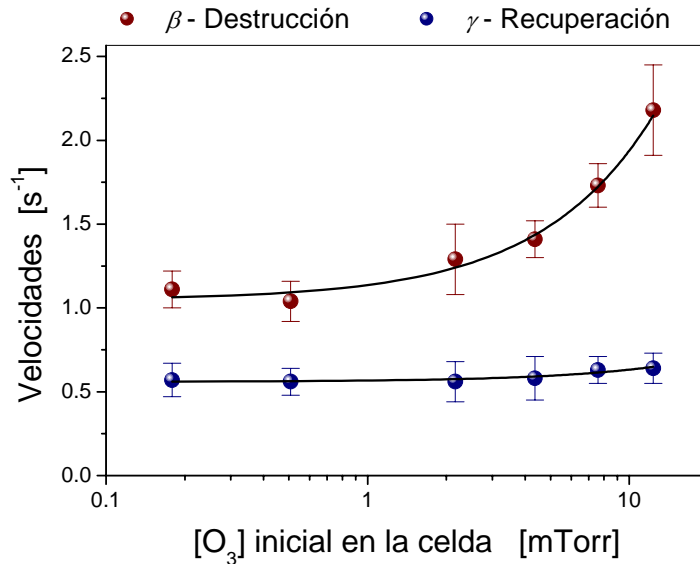
Es importante notar que en las experiencias realizadas con el láser DYE @ 297 nm, 250  $\mu$ J, descritas en la sección 5.2, se obtuvo un 0,04 % de disociación de  $O_3$  mientras que en estas experiencias, realizadas con el láser YAG<sup>4</sup> @ 266 nm, 8 mJ, dicha disociación fue del 4 %. Esto se debe a una diferencia de casi un orden de magnitud en el valor de la sección eficaz de absorción y de alrededor de 30 veces en la energía para valores del diámetro del modo comparables (ver expresiones (5.14) y (5.15)).

Se ajustaron los resultados obtenidos con los valores dados por el modelo quedando como únicos parámetros libres la eficiencia de destrucción de los radicales  $O(^1D)$  por colisiones contra las paredes,  $\omega = 1,07 \pm 0,05$  y la eficiencia de conversión de  $O(^1D)$  a  $O(^3P)$  por colisiones,  $\xi < 10^{-3}$ .

Como se mostró en la Figura 5.11 el flujo de  $O_3$  posee dos estados estacionarios asociados a la muestra sin irradiar e irradiada, respectivamente. La transición entre dichos estados no es instantánea y fue tenida en cuenta en la expresión (5.13) como los parámetros  $\beta$  y  $\gamma$ .



La Figura 5.14 muestra las velocidades de destrucción,  $\beta$ , y de recuperación,  $\gamma$ , para distintos valores de la presión inicial de  $O_3$  en la celda. Se observa que la velocidad de recuperación permanece prácticamente constante e igual a la velocidad de llenado, ( $\kappa_{O_3} \sim 0,69 \text{ s}^{-1}$ ). Esto se debe a que al apagar el láser los únicos sumideros de ozono que compiten con la velocidad de escape son las reacciones con los reactivos  $O(^3P)$  y  $O_2(^1\Delta)$  y que como éstas únicamente son importantes en el régimen de alta presión, dichos reactivos se consumen rápidamente en comparación con el tiempo de llenado. La velocidad de destrucción crece al aumentar la presión lo que indica que se requieren menos pulsos para alcanzar el estado estacionario. Esto se debe a que al incrementar la presión crece la fracción de  $O_3$  disociada por pulso debido a los canales (R.2a), (R.2b), (R.3) y (R.4).

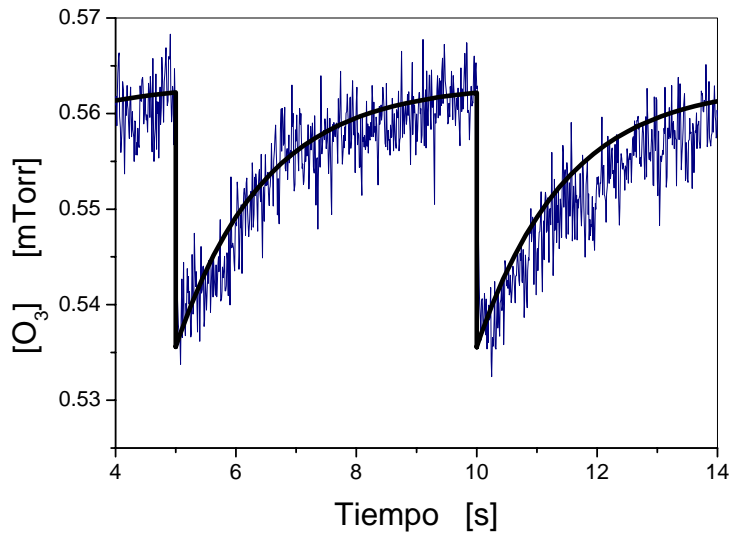


**Figura 5.14:** Velocidades de destrucción y de recuperación de  $O_3$  vs. presión inicial de  $O_3$ .

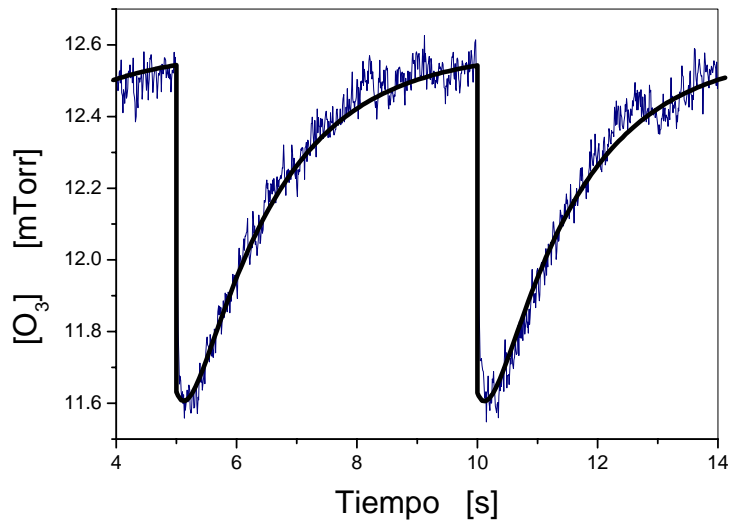
El valor de saturación a baja presión corresponde a que en ese régimen el único canal de disociación es el debido al láser, el cual es proporcional a la concentración instantánea de  $O_3$  y constante para una energía dada del láser. Al considerar la tasa de destrucción constante, el decremento por pulso sigue una ley exponencial con una velocidad,  $\beta$ , que depende sólo de la fracción de  $O_3$  disociada por pulso por el láser,  $f$ , de la velocidad de llenado,  $\kappa_{O_3}$ , y del tiempo entre pulsos,  $\tau$ , dada por la expresión:

$$\beta = \kappa_{O_3} - \frac{1}{\tau} \ln(1 - f) \quad (5.33)$$

La ec. (5.33) se verificó experimentalmente usando las mediciones de la fracción de  $O_3$  disociada por pulso en el régimen de baja presión en función de la energía obteniéndose un coeficiente de correlación  $R^2 \sim 0,8$  y recuperándose los valores ya medidos de  $\kappa_{O_3}$  y de  $f$  con una precisión del 15 %.



**Figura 5.15a:** Evolución temporal de la concentración de  $O_3$ .



**Figura 5.15b:** Evolución temporal de la concentración de  $O_3$ .

Finalmente, en las Figuras 5.15a y 5.15b se muestra la evolución temporal de la concentración de  $O_3$  obtenida a una frecuencia de repetición del láser de 0,2 Hz, que

permitía que la concentración se recuperase casi totalmente entre pulsos, para dos situaciones límite, baja y alta presión, respectivamente.

También se muestra, superpuesta en línea continua, la evolución calculada mediante el modelo, ec. (5.19). La diferencia en la relación señal ruido de ambas señales se debe a una variación de más de 25 veces en el valor de la señal detectada. Estas señales muestran una rápida caída de la concentración de  $O_3$  debida al láser y a la reacción con los radicales  $O(^1D)$  seguida de una recuperación regida esencialmente por la velocidad de escape de la muestra. La contribución del ciclo lento correspondiente a las reacciones de  $O_3$  con  $O(^3P)$  y  $O_2(^1\Delta)$  se observa únicamente en el régimen de alta presión resultando en una curvatura redondeada en los primeros cientos de milisegundos después del pulso.

## Conclusiones

Se implementó la técnica de fotólisis de destello con detección por espectrometría de masas en tiempo real en un sistema de flujos de baja presión y se aplicó en un sistema simple: ozono puro. Se midió la variación de la fracción disociada de  $O_3$  y su relación con la presión en la celda, la energía y la frecuencia de repetición del láser. Se propuso un modelo que concuerda muy bien con los resultados experimentales utilizando sólo 2 parámetros libres. Los valores obtenidos a partir del ajuste indican: en primer lugar, una muy alta eficiencia de destrucción de los radicales  $O(^1D)$  con las paredes dado que su velocidad coincide esencialmente con la frecuencia de colisiones calculada a partir de la teoría cinética ( $\omega = 1,07 \pm 0,05$ ). Por otro lado, la baja eficiencia de conversión de  $O(^1D)$  a  $O(^3P)$  en estas colisiones,  $\xi < 10^{-3}$ , muestra que el estado excitado  $O(^1D)$  se pierde por reacción con las paredes de la celda.

### 5.3.2 Sistema $Cl_2 + O_3$

Habiendo caracterizado el sistema de flujo en baja presión con  $O_3$  puro y, en particular, el efecto de las paredes como sumidero de los radicales  $O(^1D)$  se procedió a complicar el sistema agregando  $Cl_2$ . Si bien en este sistema interviene un mayor número de reacciones que en el caso de  $O_3$  puro, éstas han sido muy estudiadas por diferentes autores [DeMore, 1997]. A su vez, este sistema es más simple que la oxidación de dicloro-difluorometano y también genera radicales  $Cl$  y  $ClO$ . En estas experiencias de

disociación de  $O_3$ , el agregado de compuestos que contienen cloro resulta en dos ciclos catalíticos de destrucción de  $O_3$  con eficiencias dependientes de la presión en la celda.

Este estudio permitió probar el sistema en una situación más compleja, avanzar en los modelos analíticos y numéricos y determinar el efecto de las paredes del fotorreactor como sumidero de los radicales  $Cl$  y  $ClO$ . Al igual que en el estudio anterior, la reacción se inició con un láser de Nd:YAG cuadruplicado en frecuencia, 266 nm, 10 mJ por pulso y 5 ns de ancho de pulso. Se midieron los valores de estado estacionario de los flujos de  $O_3$ ,  $Cl_2$  y  $ClO$  variando la presión dentro de la celda. Se planteó y resolvió un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden obtenido a partir de un esquema cinético propuesto. Los resultados experimentales obtenidos se compararon con los valores de estado estacionario calculados a partir de dicha resolución obteniéndose una muy buena concordancia. Del ajuste de los datos experimentales con las simulaciones se obtuvo una eficiencia de destrucción de radicales  $Cl$  y  $ClO$  con las paredes casi nula.

## Desarrollo de las Experiencias

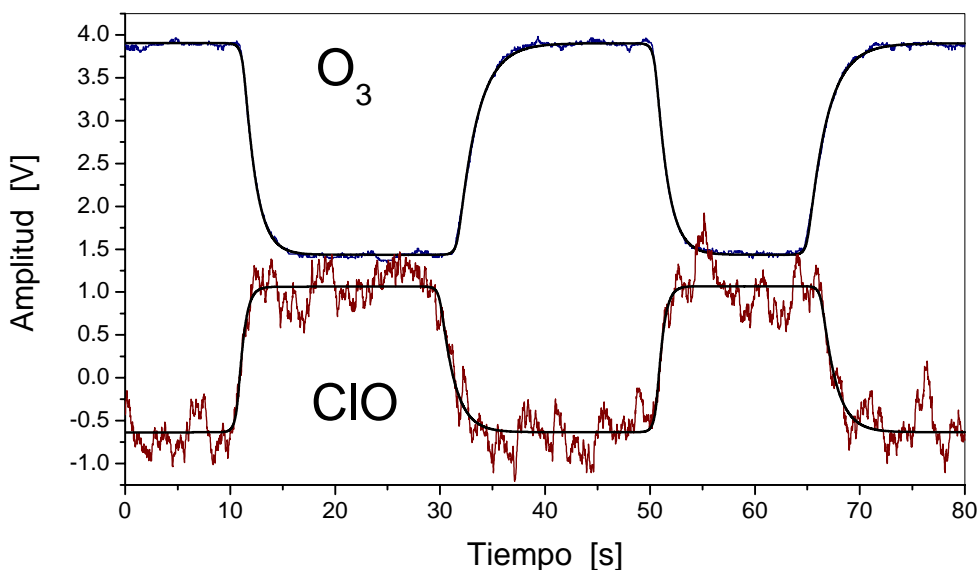
Como estimadores de las concentraciones de  $O_3$ ,  $Cl_2$  y  $ClO$  se utilizaron las intensidades detectadas en las masas 48, 70 y 51, asociadas a los iones  $^{16}O^{16}O^{16}O^+$ ,  $^{35}Cl^{35}Cl^+$  y  $^{35}Cl^{16}O^+$ , respectivamente.

Se realizaron dos series de mediciones:

- En primer lugar se mantuvo constante el flujo de  $O_3$  en un valor de  $10^{16}$  molec  $s^{-1}$ , el cual es equivalente a 6,9 mTorr dentro del fotorreactor, y se varió el flujo de  $Cl_2$  en el rango  $6,4 \cdot 10^{14}$  -  $3 \cdot 10^{16}$  molec  $s^{-1}$ , el cual es equivalente al rango de presiones parciales de 0,55 -25,2 mTorr en el fotorreactor.
- En la segunda serie se mantuvo constante el flujo de  $Cl_2$  en  $10^{16}$  molec  $s^{-1}$ , 29 mTorr dentro del fotorreactor, y se varió el flujo de  $O_3$  en el rango  $3,3 \cdot 10^{14}$  -  $1,13 \cdot 10^{16}$  molec  $s^{-1}$ , equivalente al rango de presiones 0,24 - 8 mTorr en el fotorreactor.

En ambos casos las mediciones se realizaron alternando entre muestra irradiada y muestra sin irradiar.

La Figura 5.16 muestra dos series temporales típicas obtenidas para las masas 48 y 51. Las series temporales nuevamente se ajustaron con la expresión 5.13 para obtener los valores de estado estacionario así también como las velocidades de transición entre los mismos. En la figura se muestran las series temporales y los ajustes.



**Figura 5.16:** Evolución temporal de  $O_3$  y de  $ClO$  vs. Presión inicial de  $O_3$ .

## Resultados

En las Figuras 5.17 a 5.19 la presión de reactivo se refiere a la del sistema de alta presión el cual genera los flujos. Recordando del Capítulo 4 las relaciones entre flujo de entrada y presión a la entrada de los capilares:

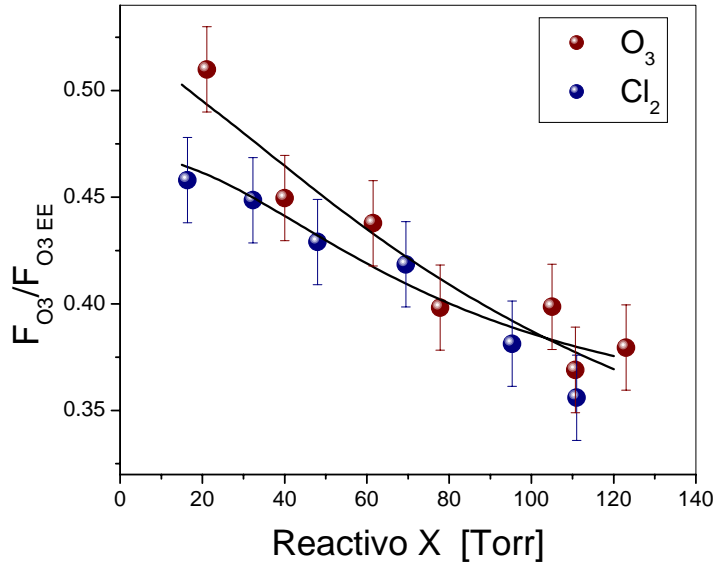
$$F(O_3) = 0,75 \cdot 10^{12} P^2(O_3) \quad [\text{molec s}^{-1}] \quad (5.34)$$

$$F(Cl_2) = 2,42 \cdot 10^{12} P^2(Cl_2) \quad [\text{molec s}^{-1}] \quad (5.35)$$

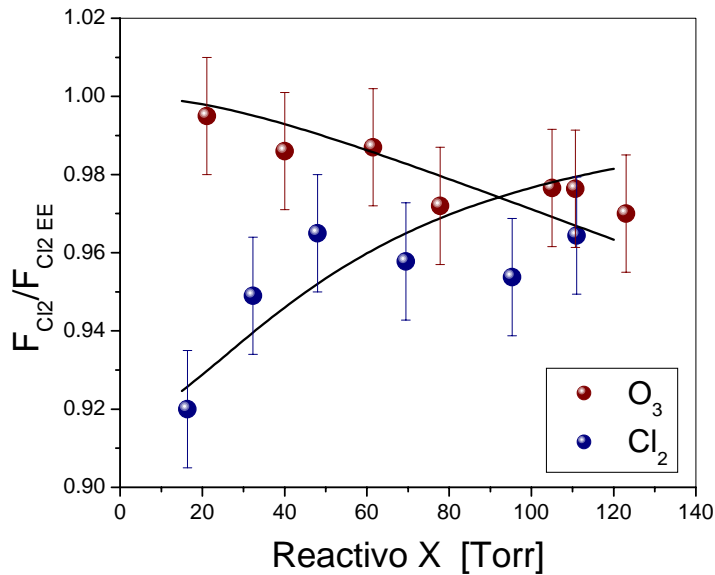
queda claro que en estas figuras el eje  $x$  es proporcional a la raíz cuadrada de los flujos de entrada de los reactivos.

La Figura 5.17 muestra la relación entre los valores de estado estacionario del flujo de  $O_3$  con y sin láser para diferentes presiones parciales de reactivo. Para ambos reactivos esta relación disminuye al aumentar la presión de reactivo a la entrada de los capilares o, lo que es lo mismo, al aumentar el flujo de entrada.

La Figura 5.18 muestra la relación entre los valores de estado estacionario del flujo de  $Cl_2$  con y sin láser para diferentes presiones parciales de reactivo. En este caso esta relación disminuye al aumentar el flujo de entrada de  $O_3$  y aumenta al incrementar el flujo de entrada de  $Cl_2$ . Es importante notar que mientras la fracción disociada de  $O_3$  varía entre el 50 % y el 65 %, la disociación de  $Cl_2$  es siempre menor que el 10 %.

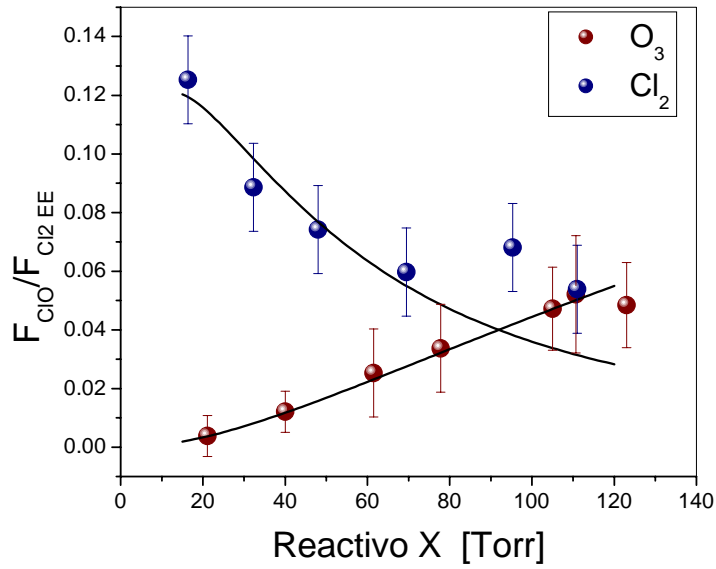


**Figura 5.17:** Fracción remanente de  $O_3$  vs. Presión de reactivo en la línea.

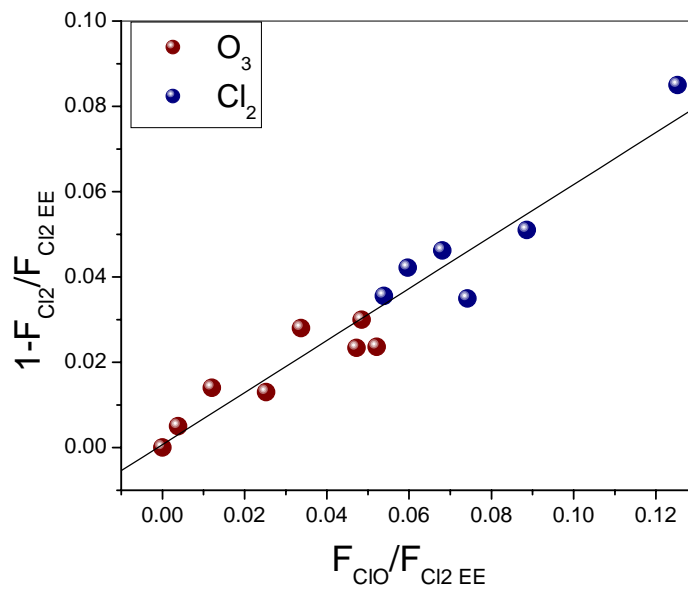


**Figura 5.18:** Fracción remanente de  $Cl_2$  vs. Presión de reactivo en la línea.

La Figura 5.19 muestra la relación entre los valores del flujo de estado estacionario de  $ClO$  y de  $Cl_2$  para diferentes presiones parciales de reactivo. Como se observó en la Figura 5.18, esta relación disminuye al aumentar el flujo de entrada de  $O_3$  y aumenta al incrementar el flujo de entrada de  $Cl_2$ . Cada medición fue repetida entre 6 y 8 veces. Las Figuras 5.17 a 5.19 muestran los valores medios y las desviaciones estandar de cada serie.



**Figura 5.19:** Flujo adimensional de ClO vs. Presión de reactivo en la línea.



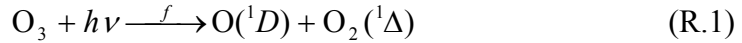
**Figura 5.20:** Fracción disociada de  $O_3$  vs. Presión inicial de  $O_3$ .

La correlación entre las Figuras 5.18 y 5.19 se muestra en la Figura 5.20 en la cual se puede apreciar una relación lineal entre la cantidad de  $Cl_2$  disociada y la de ClO generada, ambas relativas al flujo de entrada de  $Cl_2$ , para las dos series de mediciones.

## Discusión

Los resultados experimentales se pueden explicar a partir del siguiente esquema cinético:

El láser disocia una fracción  $f$  de moléculas de  $O_3$



produciendo oxígeno atómico y molecular excitados electrónicamente en tiempos del ancho del pulso del láser (5 ns).

El oxígeno singlete desaparece muy eficientemente en procesos de una colisión reaccionando con  $O_3$  y  $Cl_2$  y desexcitándose colisionalmente con  $Cl_2$ , con  $O_2$  o con las paredes del fotorreactor.



El tiempo característico de estos procesos está dado por la velocidad de desaparición del radical  $O(^1D)$ ,  $\tau_1 \sim \kappa_1^{-1}$ , con

$$\kappa_1 = (k_{2a} + k_{2b})[O_3] + (k_{3a} + k_{3b})[Cl_2] + k_4[O_2] + \kappa_5 \quad (5.36)$$

Puesto que las reacciones del oxígeno singlete son procesos de una colisión, al igual que en el caso de  $O_3$  puro, la vida media del radical  $O(^1D)$  queda acotada a lo sumo a 20  $\mu s$  dada por la frecuencia de colisiones contra las paredes del reactor a temperatura ambiente con la geometría del fotorreactor, considerando una eficiencia colisional unitaria. El resultado neto de este proceso es la descomposición de los reactivos y la generación de los radicales  $O(^3P)$ ,  $Cl$  y  $ClO$ .

Los radicales  $Cl$  generados consumen  $O_3$





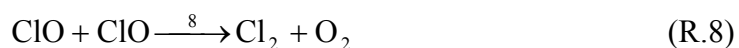
produciendo ClO y O<sub>2</sub> duplicando de este modo la cantidad de ClO generada inicialmente via la reacción (R.3a). El tiempo característico de este proceso es  $\tau_2 \sim (k_6 [O_3])^{-1}$ , típicamente del orden de 10 colisiones, cubriendo un rango desde 320  $\mu$ s a 1 ms para el rango de presiones de O<sub>3</sub> utilizadas. Estos tiempos son siempre mucho más cortos que el tiempo de residencia de la muestra en el fotorreactor de tal manera que la conversión de radicales Cl a ClO ocurre casi completamente.

En este punto se inicia un ciclo catalítico de destrucción de O<sub>3</sub> dado por



el cual termina cuando se completa el consumo de O(^3P). El resultado neto de este ciclo es una conversión de O<sub>3</sub> y O(^3P) a O<sub>2</sub>, manteniéndose constantes las concentraciones de Cl y ClO a lo largo del ciclo. El tiempo característico de este ciclo está dado por la vida media del radical O(^3P),  $\tau_3 \sim (k_7[ClO])^{-1}$ , la cual depende de la cantidad de ClO en el fotorreactor. La cantidad de ClO generada se puede inferir a partir de la Figura 5.19, de los rangos de presión utilizados en esta parte del trabajo y del valor de la constante del capilar dada en el Capítulo 4. La máxima concentración de ClO, 1 mTorr, corresponde a alrededor del 6 % de la máxima concentración de Cl<sub>2</sub> dentro del fotorreactor, (25 mTorr), mientras que la mínima, 0,07 mTorr, es alrededor del 12 % de la menor concentración de Cl<sub>2</sub>, (0,6 mTorr). Este rango de presiones de ClO indica que la vida media del radical O(^3P) está en el rango 0,9 – 11 ms, lo que es bastante más rápido que el tiempo de residencia de la muestra en el fotorreactor, por lo que en este rango de presiones este ciclo catalítico se completa siempre.

Finalmente, existe un segundo ciclo catalítico de destrucción de O<sub>3</sub> dado por el siguiente esquema



La resolución analítica de este ciclo se presenta en el **Apéndice C – Ciclo Catalítico ClO + ClO**. Brevemente, las reacciones ClO + ClO son mucho menos eficientes que las

reacciones (R.2), (R.3), (R.4), (R.6) y (R.7), típicamente de alrededor de decenas de miles de colisiones, y regeneran cierta cantidad de Cl el cual es rápidamente convertido nuevamente a ClO con el correspondiente consumo de O<sub>3</sub>, comenzando así el ciclo nuevamente.

La fracción de ClO consumida por ciclo es

$$\eta = \frac{2k_8 + k_{10}}{2(k_8 + k_9 + k_{10})} \quad (5.37)$$

la cual es representativa de la eficiencia del ciclo.

La cantidad de O<sub>3</sub> consumida por este ciclo en condiciones estáticas (flujo nulo) y de irradiación con un solo pulso está dada por la expresión

$$\Delta[\text{O}_3] = \frac{1-\eta}{\eta} [\text{ClO}] \quad (5.38)$$

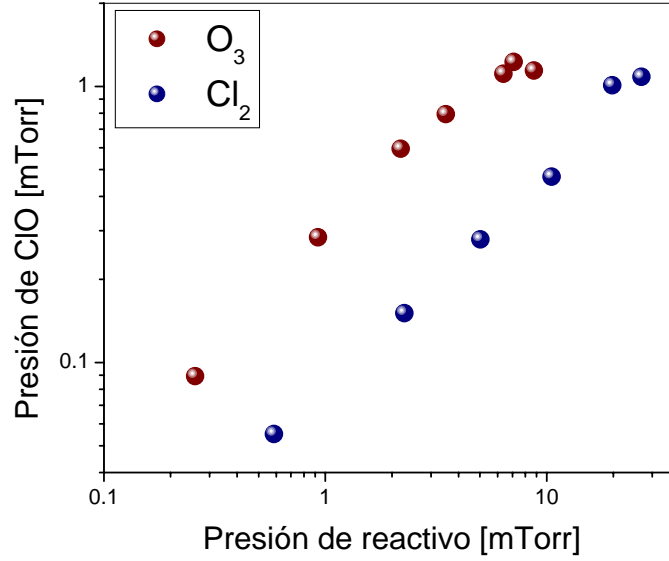
El valor de  $\eta$  obtenido usando los valores reportados en la literatura, (Tabla 5.4, pág. 149), es 0,4 indicando que este ciclo no es muy eficiente dado que por cada 2 moléculas de ClO consumida sólo se disocian 3 moléculas de O<sub>3</sub>.

La vida media del radical ClO,  $\tau_4 \sim ((2k_8 + k_9)[\text{ClO}])^{-1}$ , está dada por la velocidad de conversión de ClO a una especie clorada más estable como Cl<sub>2</sub> y OClO. En el rango de presiones de ClO estimado previamente, (0,07 – 1 mTorr), la vida media del ciclo está en el rango 2,6 a 32 s, el cual a presiones grandes de ClO compite con el tiempo de residencia de la muestra en el fotorreactor. Un estimador de la importancia del ciclo es la relación entre la vida media de ClO y su tiempo de residencia,  $RT_{\text{ClO}}$ , en el fotorreactor

$$\frac{\tau_4}{RT_{\text{ClO}}} = \frac{\kappa_{\text{ClO}}}{(2k_8 + k_{10})[\text{ClO}]} \quad (5.39)$$

la cual indica que para una presión de ClO de 1,6 mTorr, ambos canales compiten por igual.

La Figura 5.21 muestra la concentración de ClO medida versus la presión de reactivo en el fotorreactor evidenciando que esta concentración es  $\leq 1$  mTorr. Este hecho sumado a la baja eficiencia del ciclo indica que las reacciones ClO + ClO no son muy importantes en el proceso pero que su importancia es dependiente de la presión de los reactivos.



**Figura 5.21:** Presión de ClO en la celda vs. Presión de reactivo.

Con el ánimo de interpretar los resultados obtenidos en estas experiencias se pueden hacer algunas estimaciones considerando que todos los procesos ocurren en condiciones estáticas (flujo nulo) e irradiando la muestra con un solo pulso.

La cantidad total de O<sub>3</sub> disociada por pulso se puede describir mediante la expresión (5.40). Los distintos sumandos representan las contribuciones de: la disociación directa por el pulso del láser, las reacciones con O(<sup>1</sup>D) y Cl, el ciclo catalítico de O(<sup>3</sup>P) y el ciclo debido a las reacciones ClO + ClO con una eficiencia dependiente de la concentración de ClO en el fotorreactor

$$\Delta[\text{O}_3] = f[\text{O}_3]_0 + \frac{(k_{2a} + k_{2b})[\text{O}_3]_0}{\kappa_1} f[\text{O}_3]_0 + [\text{Cl}]_0 + [\text{O}(\text{}^3P)]_0 + \xi \frac{1-\eta}{\eta} [\text{ClO}]_0 \quad (5.40)$$

siendo  $\xi$  la eficiencia del ciclo catalítico de ClO. A partir de la velocidad de desaparición del radical O(<sup>1</sup>D) se pueden obtener las concentraciones iniciales de Cl, O(<sup>3</sup>P) y ClO producidas en los primeros pasos.

$$[\text{Cl}]_0 = \frac{k_{3a}[\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.41)$$

$$[\text{O}(\text{}^3P)]_0 = \frac{2k_{2a}[\text{O}_3] + k_{3b}[\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.42)$$

$$[\text{ClO}]_0 = \frac{2k_{3a}[\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.43)$$

y reescribiendo la expresión para la fracción de  $\text{O}_3$  disociada por pulso se obtiene

$$\frac{\Delta[\text{O}_3]}{[\text{O}_3]_0} = \frac{2(2k_{2a} + k_{2b})[\text{O}_3] + 2(k_{3a}(1 + \xi(1 - \eta)/\eta) + k_{3b})[\text{Cl}_2] + \kappa_5}{(k_{2a} + k_{2b})[\text{O}_3] + (k_{3a} + k_{3b})[\text{Cl}_2] + \kappa_5} f \quad (5.44)$$

la cual es una función monótona creciente de las concentraciones de  $\text{O}_3$  y de  $\text{Cl}_2$ . Esta forma funcional explica el resultado mostrado en la Figura 5.17.

La siguiente expresión explica el comportamiento de la fracción de  $\text{Cl}_2$  disociada por pulso observado en la Figura 5.18

$$\frac{\Delta[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}_2]_0} = \frac{k_{3a}[\text{O}_3]}{(k_{2a} + k_{2b})[\text{O}_3] + (k_{3a} + k_{3b})[\text{Cl}_2] + \kappa_5} f \quad (5.45)$$

la cual es una estimación hecha teniendo en cuenta solamente la disociación producida por  $\text{O}(^1D)$ . A partir de esta expresión se puede ver que, manteniendo constante la presión de  $\text{Cl}_2$  en el fotorreactor, la fracción de  $\text{Cl}_2$  disociada aumenta al incrementar la presión de  $\text{O}_3$ , y por otro lado, para una presión fija de  $\text{O}_3$ , la fracción disociada disminuye cuando la presión de  $\text{Cl}_2$  aumenta, en concordancia con el resultado experimental. El ciclo catalítico de  $\text{ClO}$  regenera  $\text{Cl}_2$  vía la reacción (R.8) reduciendo a altas presiones de  $\text{ClO}$  la fracción disociada neta de  $\text{Cl}_2$ . Sin embargo, la contribución de este proceso es sólo importante a altas presiones de  $\text{ClO}$ .

De las reacciones (R.3a) y (R.6) se puede inferir que la cantidad de  $\text{ClO}$  producida es el doble de la de  $\text{Cl}_2$  disociada como se muestra en la relación lineal de la Figura 5.21. Dado que las señales del espectrómetro de masas son proporcionales al flujo de salida del fotorreactor, el valor de la pendiente está dado no solo por el factor 2 mencionado sino también por la relación de las velocidades de escape de ambos compuestos. Adicionalmente, las señales detectadas poseen eficiencias dependientes de la sección eficaz de ionización por impacto electrónico. El valor de la pendiente obtenido experimentalmente fue 0,59 mientras que el teórico es 0,7 indicando una relación de 0,8 entre las secciones eficaces de ionización de  $\text{Cl}_2$  y de  $\text{ClO}$ .

Estas estimaciones se hicieron considerando que todos los procesos ocurren después de excitar la muestra con un único pulso del láser y que fueron lo suficientemente rápidos como para no tener en cuenta la dinámica del flujo. A su vez, dichas estimaciones son válidas a partir de las estimaciones temporales realizadas previamente.

Las reacciones ClO + ClO son las únicas que compiten con el tiempo de residencia de la muestra en el fotorreactor y su efecto temporal fue tenido en cuenta en la definición de la eficiencia  $\xi$ . Al trabajar a una frecuencia de repetición del láser de 10 Hz y teniendo un tiempo de residencia de alrededor de 1 s, la composición de la muestra varía hasta que se alcanza un nuevo estado estacionario, al igual que en el sistema O<sub>3</sub> puro, aparece un efecto de acumulación. A primer orden se puede considerar un efecto de acumulación de un factor 10 en la cantidad de producto generado y de reactivo disociado.

**Tabla 5.4:** Esquema cinético para el sistema Cl<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>.

	Reacción	Velocidad	Referencia
1	$O_3 + h\nu \xrightarrow{f} O(^1D) + O_2(^1\Delta)$	5 % por pulso	Este trabajo
2a	$O(^1D) + O_3 \longrightarrow 2O(^3P) + O_2$	$1,2 \cdot 10^{-10} a$	[DeMore, 1997]
2b	$O(^1D) + O_3 \longrightarrow 2O_2$	$1,2 \cdot 10^{-10} a$	[DeMore, 1997]
3a	$O(^1D) + Cl_2 \longrightarrow Cl + ClO$	$2,1 \cdot 10^{-10} a$	[DeMore, 1997]
3b	$O(^1D) + Cl_2 \longrightarrow O(^3P) + Cl_2$	$0,7 \cdot 10^{-10} a$	[DeMore, 1997]
4	$O(^1D) + O_2 \longrightarrow O(^3P) + O_2$	$0,4 \cdot 10^{-10} a$	[DeMore, 1997]
5	$O(^1D) + pared \longrightarrow pérdida$	$(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^4 s^{-1}$	Este trabajo
6	$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$	$1,2 \cdot 10^{-11} a$	[DeMore, 1997]
7	$O(^3P) + ClO \longrightarrow Cl + O_2$	$3,8 \cdot 10^{-11} a$	[DeMore, 1997]
8	$ClO + ClO \longrightarrow Cl_2 + O_2$	$5 \cdot 10^{-15} a$	[Horowitz, 1993]
9	$ClO + ClO \longrightarrow 2Cl + O_2$	$8,0 \cdot 10^{-15} a$	[Horowitz, 1993]
10	$ClO + ClO \longrightarrow Cl + OClO$	$3,5 \cdot 10^{-15} a$	[Horowitz, 1993]
11	$Cl + pared \longrightarrow pérdida$	$< 400 s^{-1}$	Este trabajo
12	$ClO + pared \longrightarrow pérdida$	$< 0,04 s^{-1}$	Este trabajo

$a - cm^3 molec^{-1} s^{-1}$

Se desarrolló un modelo siguiendo el esquema cinético propuesto de manera de explicar los resultados experimentales obtenidos. La Tabla 5.4 muestra en detalle el esquema cinético utilizado en la simulación. A dicho esquema se le agregaron 3 reacciones (quenching por parte de O<sub>2</sub> y posibles sumideros de los radicales Cl y ClO con las paredes) las cuales si bien no modifican los razonamientos planteados en las estimaciones pueden modificar los valores numéricos obtenidos con la simulación. Se planteó y resolvió numéricamente el sistema de ecuaciones diferenciales asociado al esquema cinético. La dinámica del flujo se tuvo en cuenta considerando el flujo de

entrada de los reactivos y las velocidades de escape dependientes de la masa de cada especie. El efecto del láser se tuvo en cuenta en las condiciones iniciales. El efecto de acumulación de pulsos se tuvo en cuenta al considerar, como condiciones iniciales, los valores de concentraciones finales obtenidos al final del último pulso sumados al efecto producido por el pulso actual.

No se tuvo en cuenta el efecto de la difusión debido a la baja presión en el fotorreactor así también como a las geometrías de irradiación y del fotorreactor.

Se utilizaron los valores de las velocidades de reacción obtenidos de la literatura. La fracción de O<sub>3</sub> disociada por pulso se calculó de la misma manera que en la sección anterior mediante la ec (5.14). Los valores de los flujos de entrada y de las velocidades de escape utilizadas fueron los obtenidos a partir de las calibraciones.

Los únicos parámetros desconocidos fueron las eficiencias de destrucción de los radicales O(<sup>1</sup>D), Cl y ClO por colisiones contra las paredes así también como la eficiencia de conversión de O(<sup>1</sup>D) a O(<sup>3</sup>P). En realidad, de la sección se conocían las eficiencias asociadas a O(<sup>1</sup>D), sin embargo dichas eficiencias se dejaron como parámetros libres de forma tal de verificar la consistencia de los valores obtenidos. Del ajuste se obtuvo nuevamente una eficiencia unitaria de destrucción de O(<sup>1</sup>D) contra las paredes. Por otro lado se obtuvo una eficiencia de conversión de O(<sup>1</sup>D) a O(<sup>3</sup>P) menor que 0,1 %, indicando que, dentro del error experimental, las únicas fuentes de O(<sup>3</sup>P) son las reacciones (R.2b), (R.3b) y (R.4).

La posible conversión de O(<sup>1</sup>D) a O<sub>2</sub> en fase gaseosa debido a reacciones heterogéneas con las paredes podría afectar solamente a las reacciones siguientes:



con velocidades  $k_{13}[\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $k_{14} = 6.5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [Atkinson, 1997]. Dado que la reacción 14 se ve claramente favorecida, un posible incremento de O<sub>2</sub> no tendría efecto en estos resultados.

Para las eficiencias de destrucción de Cl y ClO se pudo obtener sólo un límite superior de alrededor del 1 %. Los valores obtenidos de las simulaciones se muestran en forma de líneas en las Figuras 5.17 a 5.19 observándose una buena correlación.

### 5.3.3 Sistema $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_3$

El hecho de haber estudiado dos sistemas con grado de complicación ascendente ( $\text{O}_3$  puro y  $\text{Cl}_2 + \text{O}_3$ ) permitió obtener las eficiencias de destrucción de los radicales  $\text{O}(^1D)$ ,  $\text{Cl}$  y  $\text{ClO}$  contra las paredes además de la eficiencia de conversión de  $\text{O}(^1D)$  a  $\text{O}(^3P)$  via dichas paredes. Por otro lado, la simplicidad de los distintos esquemas cinéticos permitió obtener soluciones analíticas en el caso de pulso único y soluciones numéricas en el caso del régimen de acumulación.

Habiendo ganado experiencia tanto en el diseño experimental como en las simulaciones se procedió a estudiar la fotólisis UV del sistema  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_3$ . Nuevamente la reacción se inició con un láser de Nd:YAG cuadruplicado en frecuencia, 266 nm, 10 mJ por pulso y 5 ns de ancho de pulso. Se midieron los valores en el estado estacionario de los flujos de  $\text{O}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2$  y  $\text{ClO}$  variando la presión de los reactivos dentro de la celda. Se planteó un esquema cinético y, a partir del mismo, se realizaron estimaciones de las concentraciones de los distintos observables. Este análisis permitió la determinación de varios de los parámetros desconocidos del modelo. Posteriormente, se planteó y resolvió un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden obtenido a partir del esquema cinético propuesto utilizando los parámetros obtenidos con las estimaciones. Los resultados obtenidos se compararon con los calculados con el modelo obteniéndose una buena concordancia.

### Desarrollo de las Experiencias

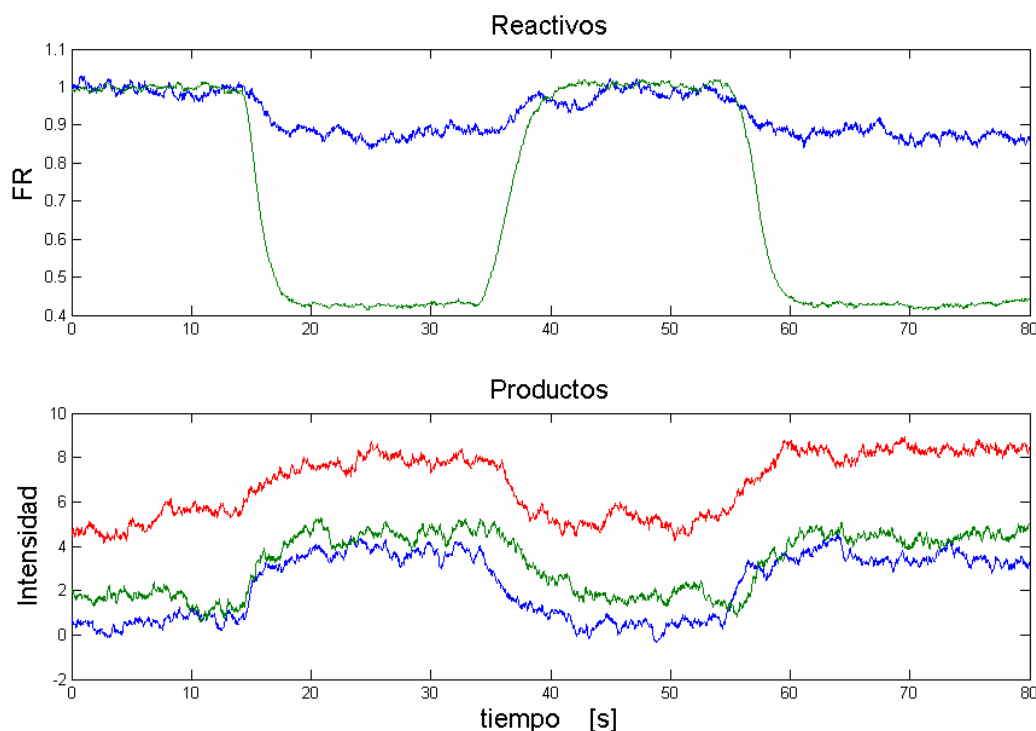
La mecánica de trabajo fue muy similar a la utilizada con el sistema  $\text{Cl}_2 + \text{O}_3$ . Como estimadores de las concentraciones de  $\text{O}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2$  y  $\text{ClO}$  se utilizaron las intensidades detectadas en las masas 48, 85, 47, 70 y 51, asociadas a los iones  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{12}\text{CF}_2^{35}\text{Cl}^+$ ,  $^{12}\text{CF}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^+$  y  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ , respectivamente.

Se realizaron dos series de mediciones:

- En primer lugar se mantuvo constante el flujo de  $\text{O}_3$  en un valor de  $1,6 \cdot 10^{16}$  molec  $\text{s}^{-1}$ , el cual es equivalente a 11,5 mTorr dentro del fotorreactor, y se varió el flujo de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  en el rango  $5,6 \cdot 10^{14} - 1,1 \cdot 10^{16}$  molec  $\text{s}^{-1}$ , el cual es equivalente al rango de presiones parciales de 0,62 – 12,5 mTorr en el fotorreactor.
- En la segunda serie se mantuvo constante el flujo de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  en  $1,1 \cdot 10^{16}$  molec  $\text{s}^{-1}$ , 12,5 mTorr dentro del fotorreactor, y se varió el flujo de  $\text{O}_3$  en el rango  $2,1 \cdot 10^{14}$

–  $1,6 \cdot 10^{16} \text{ molec s}^{-1}$ , equivalente al rango de presiones 0,15 – 11,5 mTorr en el fotorreactor.

Nuevamente las mediciones se realizaron alternando entre muestra irradiada y muestra sin irradiar.



**Figura 5.22:** Evolución temporal de reactivos y productos.

La Figura 5.22 muestra las evoluciones temporales de los reactivos y de los productos en una medición típica. En la parte superior se muestran las fracciones remanentes de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (azul) y de  $\text{O}_3$  (verde) estimadas con las masas 85 y 48, respectivamente. Debido a la poca disociación de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , en el gráfico se amplificó en un factor 3 dicha disociación para su mejor visualización. En la parte inferior se muestran las intensidades de los picos 51 (azul), 70 (verde) y 47 (rojo) asociados a los productos  $\text{ClO}$ ,  $\text{Cl}_2$  y  $\text{CF}_2\text{O}$ , respectivamente. El pico 47 en ausencia de láser está asociado únicamente al ion  $\text{CCl}^+$  proveniente del reactivo  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , mientras que en presencia de láser se le suma la contribución del ion  $\text{CFO}^+$ . Las escalas se presentan en unidades arbitrarias multiplicadas por distintos factores de forma tal que se puedan visualizar los tres productos.

El método de obtención y procesamiento de los datos fue similar al utilizado en la sección 5.3.2. A partir de cada evolución temporal se obtuvieron 2 valores de estado estacionario correspondientes a muestra irradiada y muestra sin irradiar. A su vez cada



serie temporal se repitió de 3 a 6 veces dependiendo de la relación señal ruido. La necesidad de repetir mediciones para promediar las distintas series queda en evidencia con la baja relación señal ruido que se muestra en los productos de la Figura 5.22.

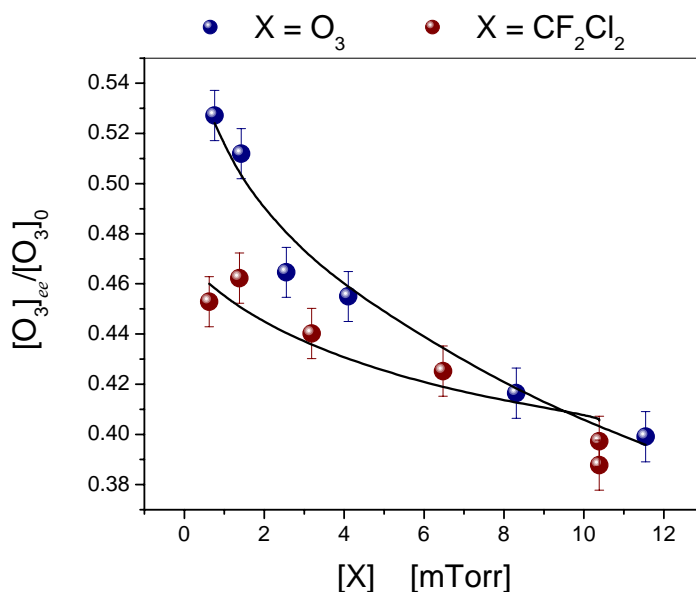
### Resultados

A diferencia de los resultados presentados en la sección 5.3.2, en las Figuras 5.23 a 5.27 el eje de las abscisas representa la presión de cada reactivo en la celda en ausencia de láser.

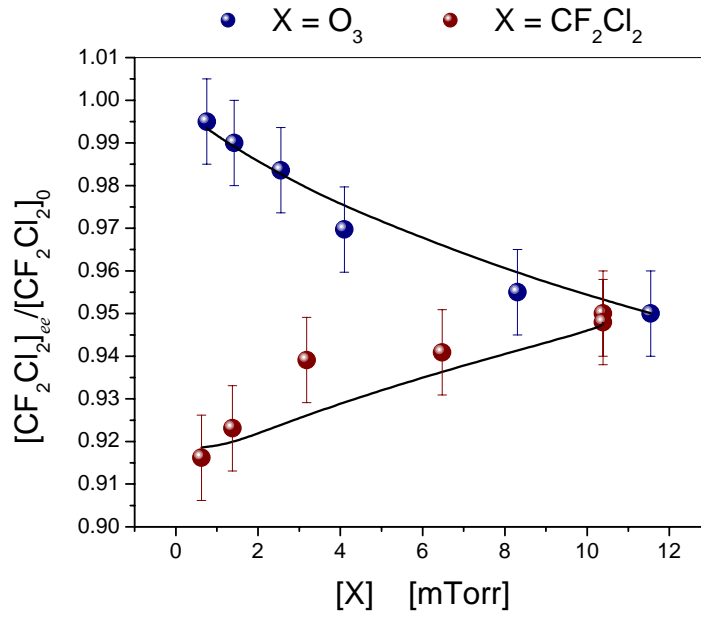
La Figura 5.23 muestra la fracción remanente de  $O_3$ , esto es, la relación entre los valores de estado estacionario del flujo de  $O_3$  con y sin láser para diferentes presiones parciales de reactivo. Esta relación disminuye, para ambos reactivos, al aumentar la presión inicial de reactivo en la celda.

La Figura 5.24 muestra la fracción remanente de  $CF_2Cl_2$  para diferentes presiones parciales de reactivo. Al igual que con el reactivo  $Cl_2$ , esta fracción disminuye al aumentar la presión de  $O_3$  y aumenta al aumentar la presión de  $CF_2Cl_2$ . Nuevamente, la disociación del reactivo  $CF_2Cl_2$  es mucho menor (máximo 8 %) que la de  $O_3$  que ronda entre el 47 % y el 61 %.

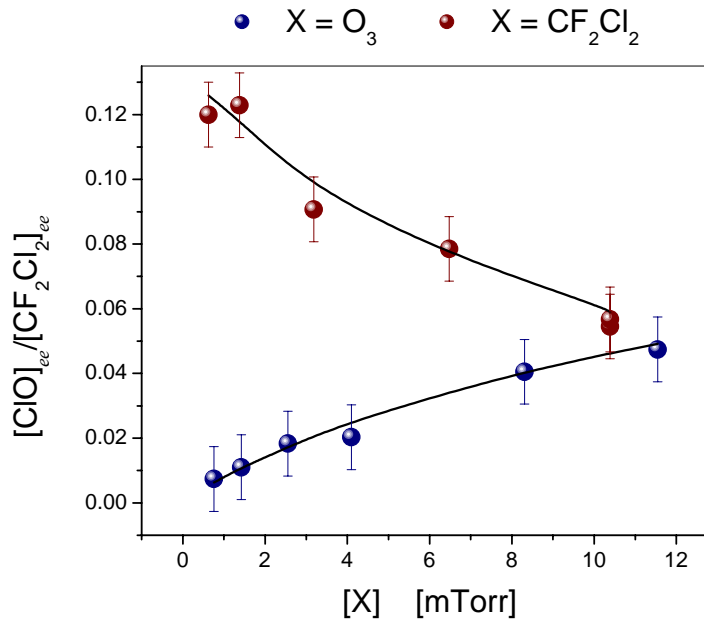
La Figura 5.25 muestra la concentración de ClO relativa a la de  $CF_2Cl_2$ , ambas en el estado estacionario, para diferentes presiones parciales de reactivo. Nuevamente, ésta presenta un comportamiento similar al de la fracción disociada de reactivo clorado, ya sea  $Cl_2$  o  $CF_2Cl_2$ .



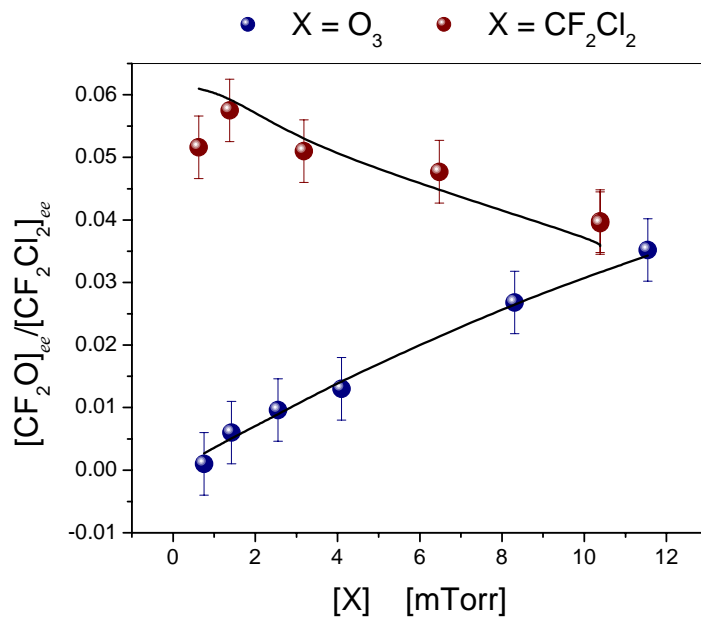
**Figura 5.23:** Fracción remanente de  $O_3$  vs. Presión de reactivo.



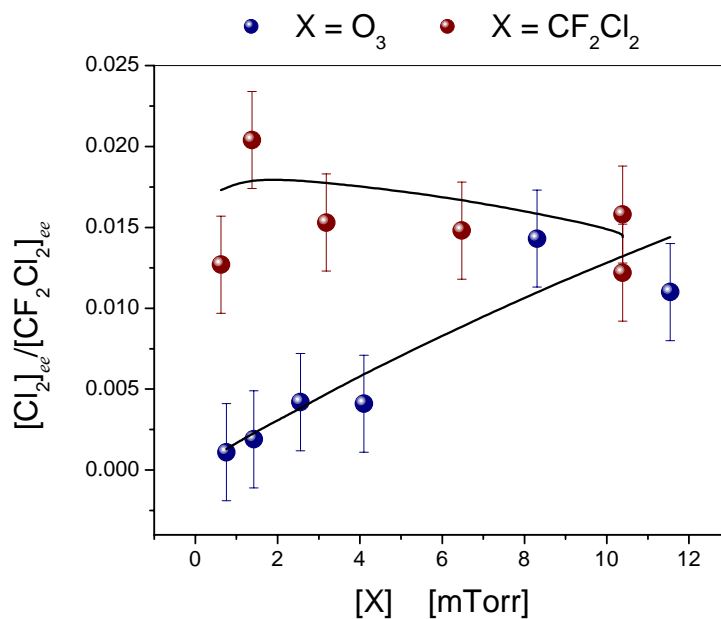
**Figura 5.24:** Fracción remanente de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  vs. Presión de reactivo.



**Figura 5.25:** Concentración adimensional de  $\text{ClO}$  vs. Presión de reactivo.



**Figura 5.26:** Concentración adimensional de  $\text{CF}_2\text{O}$  vs. Presión de reactivo.



**Figura 5.27:** Concentración adimensional de  $\text{Cl}_2$  vs. Presión de reactivo.

Las Figuras 5.26 y 5.27 muestran las concentraciones de los productos,  $\text{CF}_2\text{O}$  y  $\text{Cl}_2$ , relativas a la de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  para diferentes presiones parciales de reactivo, todas evaluadas en el estado estacionario. Ambas presentan un comportamiento bastante similar entre sí y, a su vez, al de la fracción disociada de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .

En las Figuras (5.23) a (5.27) los puntos corresponden a los valores medios medidos mientras que las barras de error a estimaciones de las incertezas calculadas mediante las desviaciones estandar de los datos. Las líneas corresponden a las soluciones obtenidas con el modelo el cual se comentará en las secciones siguientes. En todos los casos las relaciones entre flujos se convirtieron a relaciones entre concentraciones a través de las relaciones entre las velocidades de escape.

## Discusión

**Tabla 5.5:** Esquema cinético para el sistema  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_3$ .

	Reacción	Velocidad	Referencia
1	$\text{O}_3 + h\nu \xrightarrow{f} \text{O}({}^1D) + \text{O}_2({}^1\Delta)$	5 % por pulso	Este trabajo
2a	$\text{O}({}^1D) + \text{O}_3 \longrightarrow 2\text{O}({}^3P) + \text{O}_2$	$1,2 \cdot 10^{-10} a$	[NIST, 2006]
2b	$\text{O}({}^1D) + \text{O}_3 \longrightarrow 2\text{O}_2$	$1,2 \cdot 10^{-10} a$	[NIST, 2006]
3 <sup>a</sup>	$\text{O}({}^1D) + \text{CF}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CF}_2\text{Cl} + \text{ClO}$	$7,7 \cdot 10^{-11} a$	Este trabajo
3b	$\text{O}({}^1D) + \text{CF}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{Cl}_2$	$5,2 \cdot 10^{-11} a$	Este trabajo
3c	$\text{O}({}^1D) + \text{CF}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CF}_2\text{ClO} + \text{Cl}$	$5,2 \cdot 10^{-11} a$	Este trabajo
3d	$\text{O}({}^1D) + \text{CF}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{O} + \text{CF}_2\text{Cl}_2$	$2,7 \cdot 10^{-11} a$	Este trabajo
4	$\text{O}({}^1D) + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}({}^3P) + \text{O}_2$	$4,0 \cdot 10^{-11} a$	[NIST, 2006]
5a	$\text{O}({}^1D) + \text{CF}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{F}_2$	$2,2 \cdot 10^{-11} a$	[NIST, 2006]
5b	$\text{O}({}^1D) + \text{CF}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}({}^3P) + \text{CF}_2\text{O}$	$5,2 \cdot 10^{-11} a$	[NIST, 2006]
6a	$\text{O}({}^1D) + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Cl} + \text{ClO}$	$2,1 \cdot 10^{-10} a$	[NIST, 2006]
6b	$\text{O}({}^1D) + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{O}({}^3P) + \text{Cl}_2$	$7,0 \cdot 10^{-11} a$	[NIST, 2006]
7	$\text{O}({}^1D) + \text{pared} \xrightarrow{k_w} \text{pérdida}$	$(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	Este trabajo
8	$\text{CF}_2\text{ClO} \longrightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{Cl}$	$1,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	[NIST, 2006]
9	$\text{Cl} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$	$1,2 \cdot 10^{-11} a$	[NIST, 2006]
10	$\text{O}({}^3P) + \text{ClO} \longrightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$	$3,8 \cdot 10^{-11} a$	[NIST, 2006]
11	$\text{O}_2({}^1\Delta) + \text{O}_3 \longrightarrow \text{O}({}^3P) + 2\text{O}_2$	$4,0 \cdot 10^{-15} a$	[NIST, 2006]
12	$\text{CF}_2\text{Cl} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{CF}_2\text{ClO} + \text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^{-14} a$	[NIST, 2006]
13a	$\text{ClO} + \text{ClO} \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$4,5 \cdot 10^{-15} a$	[NIST, 2006]
13b	$\text{ClO} + \text{ClO} \longrightarrow 2\text{Cl} + \text{O}_2$	$8,0 \cdot 10^{-15} a$	[NIST, 2006]
13c	$\text{ClO} + \text{ClO} \longrightarrow \text{Cl} + \text{OCIO}$	$3,5 \cdot 10^{-15} a$	[NIST, 2006]
14	$\text{O}({}^3P) + \text{O}_3 \longrightarrow 2\text{O}_2$	$8,3 \cdot 10^{-15} a$	[NIST, 2006]

$a - \text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Para explicar los resultados experimentales se planteó el esquema cinético que se muestra en la Tabla 5.5 el cual consta de 22 reacciones, la mitad que en el sistema de la

Tabla 5.1. Sin embargo, como se verá a continuación, el sistema esta gobernado fundamentalmente por sólo 16 reacciones.

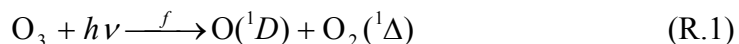
En el análisis del sistema  $\text{Cl}_2 + \text{O}_3$  todos los parámetros eran conocidos, en particular, las velocidades de reacción, excepto tres: las velocidades de destrucción de los radicales Cl y ClO contra las paredes y la constante de conversión de unidades de intensidad de la masa 51 (volts) a unidades de concentración de ClO (militorr). En esa oportunidad se resolvió numéricamente el sistema completo de ecuaciones diferenciales asociado al esquema cinético y mediante regresión no lineal se ajustaron estos tres parámetros.

En el sistema  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_3$  los parámetros desconocidos más relevantes eran las eficiencias de los distintos canales de la reacción  $\text{O}({}^1D) + \text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Otros parámetros a determinar eran las constantes de conversión de unidades de las intensidades de las masas 47, 51 y 70 a unidades de concentración de ClO,  $\text{CF}_2\text{O}$  y  $\text{Cl}_2$ . Cálculos preliminares, similares a los realizados con el sistema  $\text{Cl}_2 + \text{O}_3$ , conducían a múltiples conjuntos de estos 6 parámetros que ajustaban los datos experimentales con errores similares y que, además de resultar en una gran indeterminación en sus valores, algunos de estos conjuntos carecían de sentido físico.

En vista de esto se procedió a modificar el método de obtención de los distintos parámetros del modelo realizando un análisis más detallado, etapa por etapa, para cada observable como se describe a continuación:

Inicialmente se considera un único pulso en una situación estática. A partir del análisis de los tiempos característicos realizado en la sección 5.3.2 se sabe que existen una serie de procesos rápidos los cuales se pueden esquematizar de la siguiente forma:

**i-** Fotólisis Láser UV



Tiempo característico: duración del pulso láser,  $\sim 5$  ns.

Cantidad de reactivo disociado

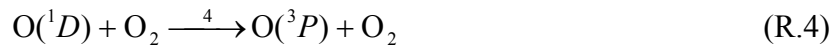
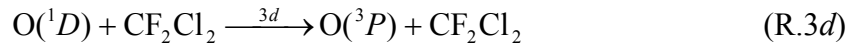
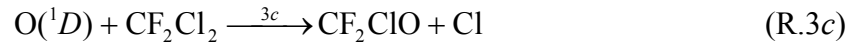
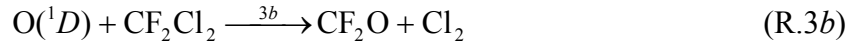
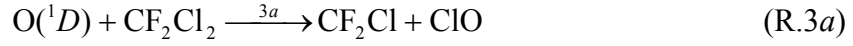
$$\Delta[\text{O}_3] = f[\text{O}_3] \quad (5.46)$$

Cantidad de producto generado

$$[\text{O}({}^1D)] = f[\text{O}_3] \quad (5.47)$$

$$[\text{O}_2(^1\Delta)] = f[\text{O}_3] \quad (5.48)$$

**ii-** Desaparición del radical  $\text{O}(^1D)$  con los distintos reactivos y por desexcitación colisional con  $\text{O}_2$  y con las paredes



Tiempo característico: vida media del radical  $\text{O}(^1D)$ ,  $\tau \sim \kappa_1^{-1}$ .

$$\kappa_1 = (k_{2a} + k_{2b})[\text{O}_3] + (k_{3a} + k_{3b} + k_{3c} + k_{3d})[\text{CF}_2\text{Cl}_2] + k_4[\text{O}_2] + \kappa_5 \quad (5.49)$$

Cantidad de diferentes reactivos disociados

$$\Delta[\text{O}_3] = \frac{(k_{2a} + k_{2b})[\text{O}_3]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.50)$$

$$\Delta[\text{CF}_2\text{Cl}_2] = \frac{(k_{3a} + k_{3b} + k_{3c})[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.51)$$

Cantidad de productos generados

$$\Delta[\text{CF}_2\text{Cl}] = \frac{k_{3a}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.52)$$

$$\Delta[\text{ClO}] = \frac{k_{3a}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.53)$$

$$\Delta[\text{CF}_2\text{O}] = \frac{k_{3b}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.54)$$

$$\Delta[\text{Cl}_2] = \frac{k_{3b}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.55)$$

$$\Delta[\text{CF}_2\text{ClO}] = \frac{k_{3c}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.56)$$

$$\Delta[\text{Cl}] = \frac{k_{3c}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.57)$$

$$\Delta[\text{O}(^3P)] = \frac{2k_{2a}[\text{O}_3] + k_{3d}[\text{CF}_2\text{Cl}_2] + k_4[\text{O}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.58)$$

$$\Delta[\text{O}_2] = \frac{(k_{2a} + 2k_{2b})[\text{O}_3]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.60)$$

**iii-** Decaimiento unimolecular del radical  $\text{CF}_2\text{ClO}$



Tiempo característico: vida media del monóxido  $\text{CF}_2\text{ClO}$ ,  $\tau \sim k_8^{-1}$ .

Cantidad de reactivo disociado: ninguna

Cantidad de productos generados

$$\Delta[\text{CF}_2\text{O}] = -\Delta[\text{CF}_2\text{ClO}] = \frac{k_{3c}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.61)$$

$$\Delta[\text{Cl}] = -\Delta[\text{CF}_2\text{ClO}] = \frac{k_{3c}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.62)$$

**iv-** Conversión de  $\text{Cl}$  a  $\text{ClO}$



Tiempo característico: vida media del radical  $\text{Cl}$ ,  $\tau \sim (k_9 [\text{O}_3])^{-1}$ .

Cantidad de reactivo disociado

$$\Delta[\text{O}_3] = -\Delta[\text{Cl}] = \frac{2k_{3c}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.63)$$

Cantidad de productos generados

$$\Delta[\text{ClO}] = -\Delta[\text{Cl}] = \frac{2k_{3c}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.64)$$

$$\Delta[\text{O}_2] = -\Delta[\text{Cl}] = \frac{2k_{3c}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.65)$$

▼- Ciclo catalítico de conversión de  $\text{O}(^3P)$  y  $\text{O}_3$  a  $\text{O}_2$



Tiempo característico: vida media del radical  $\text{O}(^3P)$ ,  $\tau \sim (k_{10}[\text{ClO}])^{-1}$ .

Cantidad de reactivo disociado

$$\Delta[\text{O}_3] = -\Delta[\text{O}(^3P)] = \frac{2k_{2a}[\text{O}_3] + k_{3d}[\text{CF}_2\text{Cl}_2] + k_4[\text{O}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.66)$$

Cantidad de producto generado

$$\Delta[\text{O}_2] = -2\Delta[\text{O}(^3P)] = 2 \frac{2k_{2a}[\text{O}_3] + k_{3d}[\text{CF}_2\text{Cl}_2] + k_4[\text{O}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.67)$$

El resultado neto de esta serie de procesos rápidos (*i* a *v*) es la disociación de una cantidad total de los reactivos  $\text{O}_3$  y  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$

$$\Delta[\text{O}_3] = \left( 1 + \frac{(3k_{2a} + k_{2b})[\text{O}_3] + (2k_{3c} + k_{3d})[\text{CF}_2\text{Cl}_2] + k_4[\text{O}_2]}{\kappa_1} \right) f[\text{O}_3] \quad (5.68)$$

$$\Delta[\text{CF}_2\text{Cl}_2] = \frac{(k_{3a} + k_{3b} + k_{3c})[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.69)$$

y la generación de una cantidad total de los diferentes productos

$$[\text{CF}_2\text{Cl}] = \frac{k_{3a}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.70)$$

$$[\text{ClO}] = \frac{(k_{3a} + 2k_{3c})[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.71)$$

$$[\text{CF}_2\text{O}] = \frac{(k_{3b} + k_{3c})[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.72)$$

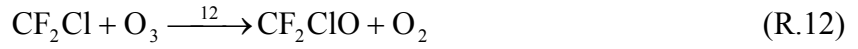
$$[\text{Cl}_2] = \frac{k_{3b}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.73)$$



$$[\text{O}_2] = \frac{(5k_{2a} + 2k_{2b})[\text{O}_3] + 2(k_{3c} + k_{3d})[\text{CF}_2\text{Cl}_2] + 2k_4[\text{O}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.74)$$

Luego de la secuencia de procesos rápidos, en una escala de tiempo mucho mayor, ocurren las siguientes reacciones:

**vi-** Reacción de  $\text{CF}_2\text{Cl}$  con  $\text{O}_3$



Tiempo característico: vida media del radical  $\text{CF}_2\text{Cl}$ ,  $\tau \sim (k_{12} [\text{O}_3])^{-1}$ .

Cantidad de reactivo disociado

$$\Delta[\text{O}_3] = 2[\text{CF}_2\text{Cl}] = \frac{2k_{3a}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.75)$$

Cantidad de productos generados

$$[\text{CF}_2\text{O}] = [\text{CF}_2\text{Cl}] = \frac{k_{3a}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.76)$$

$$[\text{O}_2] = 2[\text{CF}_2\text{Cl}] = \frac{2k_{3a}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.77)$$

**vii-** Ciclo catalítico de conversión de  $\text{ClO}$  y  $\text{O}_3$  a  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{OClO}$  y  $\text{O}_2$



Tiempo característico: vida media del radical  $\text{ClO}$ ,  $\tau \sim ((2k_{13a} + k_{13c}) [\text{ClO}])^{-1}$ .

Cantidad de reactivo disociado

$$\Delta[\text{O}_3] = \frac{1-\eta}{\eta} [\text{ClO}] = \frac{1-\eta}{\eta} \frac{(k_{3a} + 2k_{3c})[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{\kappa_1} f[\text{O}_3] \quad (5.78)$$

Cantidad de productos generados

$$[\text{Cl}_2] = \frac{k_{13a}}{2k_{13a} + k_{13c}} [\text{ClO}] \quad (5.79)$$

$$[\text{OCIO}] = \frac{k_{13c}}{2k_{13a} + k_{13c}} [\text{ClO}] \quad (5.80)$$

$$[\text{O}_2] = \left( \frac{k_{13a} + 3k_{13b} + k_{13c}}{2k_{13a} + k_{13c}} \right) [\text{ClO}] \quad (5.81)$$

con

$$\eta = \frac{2k_{13a} + k_{13c}}{2(k_{13a} + k_{13b} + k_{13c})} \quad (5.82)$$

Las variaciones de las concentraciones dadas por las expresiones (5.75) a (5.82) son para un único pulso en una celda estanca a tiempos muy largos. En la condición de flujo dichas variaciones serán menores ya que la vida media de ambos procesos lentos (*vi* y *vii*) compite con el tiempo característico del flujo dado por el tiempo de residencia.

Para evaluar los tiempos característicos de los distintos procesos (*ia* *vii*) es necesario estimar los rangos de variación de las concentraciones de  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{ClO}$ :

En primer lugar, el rango de presiones de  $\text{O}_3$  en el estado estacionario con la muestra sin irradiar era 1 mTorr - 11 mTorr y, como se observa en la Figura 5.23, la fracción remanente del mismo era del orden de 0,5 (entre 40% y 60 %). Esto permite estimar que la concentración de  $\text{O}_3$  se mantuvo entre 0,5 mTorr y 6 mTorr dado que al irradiar la muestra la presión de ozono cae aproximadamente a la mitad.

Considerando que todas las moléculas disociadas de  $\text{O}_3$  (la mitad de las iniciales) generaron solamente  $\text{O}_2$  el rango de presiones de este producto sería 0,75 mTorr – 9 mTorr. Si bien esta hipótesis no es del todo cierta, ya que también se formaron otros compuestos oxigenados (tales como  $\text{ClO}$  y  $\text{CF}_2\text{O}$ ),  $\text{O}_2$  era el producto mayoritario y esto permite estimar el tiempo de vida del radical  $\text{O}(^1D)$  (ec. 5.49).

En el caso del reactivo  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , el rango de presiones de estado estacionario con la muestra sin irradiar era 0,6 mTorr - 10 mTorr, aproximadamente. Como se observa en la Figura 5.24 la disociación total de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  es escasa (< 10 %) por lo que al irradiar la muestra este rango esencialmente no se modifica.

En particular, en esa figura se observa una disociación del 9 % a baja presión de

CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0,6 mTorr) y cerca de un 5 % a alta presión ([CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] ~ 10 mTorr) por lo que se puede inferir que el rango de presiones de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> total disociado en el estado estacionario era 0,045 mTorr – 0,5 mTorr. A su vez, teniendo en cuenta que durante el tiempo de residencia de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en el fotorreactor incidieron varios pulsos, se puede estimar que el rango de presiones de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> disociado por pulso era 0,0020 mTorr – 0,022 mTorr, esto es,  $\kappa_{CF_2Cl_2} \tau \sim 0,044$  veces la cantidad de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> disociada.

De las expresiones (5.69) y (5.71) se ve que la relación entre la cantidad de ClO generada por pulso y la de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> disociada por pulso en el régimen rápido es

$$\frac{\Delta[ClO]}{\Delta[CF_2Cl_2]} = \frac{k_{3a} + 2k_{3c}}{k_{3a} + k_{3b} + k_{3c}} \quad (5.83)$$

Como se mencionó en la introducción de la parte II, si los canales (R.3b) y (R.3c) existiesen, tendrían poco peso en la reacción total (R.3) por lo que es razonable estimar que la relación (5.83) sea cercana a 1, indicando que inicialmente se genera tanto ClO como la cantidad de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> disociada. La parte restante para el balance de Cl estaría esencialmente en la forma CF<sub>2</sub>Cl. Esta estimación como cota inferior de la concentración inicial de ClO es válida en el caso  $k_{3b}, k_{3c} \ll k_{3a}$  y  $k_{3b} \gg k_{3c}$ , lo que parecería razonable a partir de las experiencias de otros investigadores. En el régimen de acumulación la concentración de ClO aumenta en un factor  $(\kappa_{ClO} \tau)^{-1} \sim 15$  por lo que el rango para la concentración total de ClO sería 0,03 mTorr – 0,33 mTorr. Por otro lado, si no se hiciese ninguna hipótesis sobre los canales (R.3b) y (R.3c), el valor máximo que podría alcanzar la expresión (5.83) sería 2. Dado que estas estimaciones sobre los rangos de presiones de las distintas sustancias se utilizan para inferir los tiempos característicos de los distintos procesos, en este caso conviene modificar sólo el límite superior extendiendo así el rango de [ClO] a 0,03 mTorr – 0,66 mTorr.

La Tabla 5.6 muestra un resumen de los tiempos característicos de cada proceso del ciclo rápido (*i* a *v*) evaluados a partir de las estimaciones de los rangos de presión expuestas. Como se observa en dicha tabla, aún el más lento de dichos procesos (27 ms), es mucho más rápido que el tiempo de residencia de la muestra en el fotorreactor. Esto indica que se puede analizar la cinética del sistema dividiéndola en dos escalas temporales: una mucho más rápida que la dinámica del flujo, esquematizada con los procesos *i* a *v*, y, otra comparable con dicha dinámica, representada por los procesos *vi* y *vii*.

**Tabla 5.6:** tiempos característicos de los procesos involucrados en el ciclo rápido.

Proceso	Estimador	Min	Máx
<i>i</i>	pulso láser	5 ns	5 ns
<i>ii</i>	$(\kappa_1)^{-1}$ *	7 $\mu$ s	23 $\mu$ s
<i>iii</i>	$(k_8)^{-1}$	0,7 $\mu$ s	0,7 $\mu$ s
<i>iv</i>	$(k_8[\text{O}_3])^{-1}$	0,2 ms	2,6 ms
<i>v</i>	$(k_{10}[\text{ClO}])^{-1}$	1,2 ms	27 ms
<i>vi</i>	$(k_{12}[\text{O}_3])^{-1}$	0,5 s	6,2 s
<i>vii</i>	$((2k_{13a} + k_{13c})[\text{ClO}])^{-1}$	3,8 s	83 s

\* - ver ecuación (5.49).

Con esta subdivisión de procesos y, considerando que la cantidad de  $\text{O}_3$  disociada entre pulsos es pequeña, es posible obtener expresiones analíticas para las concentraciones de los distintos observables. El problema se reduce a plantear las distintas fuentes y los sumideros de cada observable y, con la condición de flujo en el estado estacionario, considerar que éstos se igualan entre pulsos del láser.

- **$\text{CF}_2\text{Cl}_2$**

En el caso del reactivo  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , la única fuente es el flujo de entrada y posee dos sumideros: la descomposición por reacción con  $\text{O}(^1D)$  y el escape de la muestra por el orificio de salida de la celda. Igualando las cantidades generadas y las consumidas entre pulsos se obtiene:

$$R_{\text{CF}_2\text{Cl}_2} \tau \approx \Delta[\text{CF}_2\text{Cl}_2]_p + \kappa_{\text{CF}_2\text{Cl}_2} \tau [\text{CF}_2\text{Cl}_2]_{ee} \quad (5.84)$$

siendo  $[\text{CF}_2\text{Cl}_2]_{ee}$  la concentración del reactivo en el estado estacionario y

$$\Delta[\text{CF}_2\text{Cl}_2]_p = \frac{k_3(1-\theta)[\text{CF}_2\text{Cl}_2]_{ee} f[\text{O}_3]_{ee}}{\kappa_1} \quad (5.85)$$

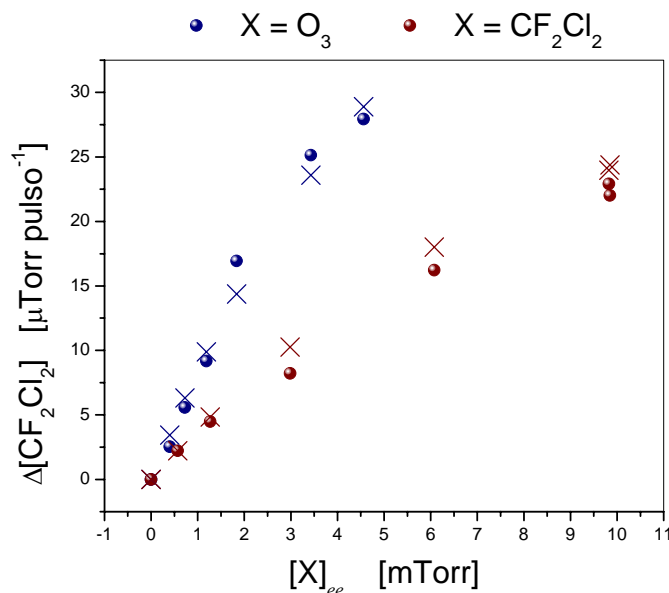
la cantidad disociada por pulso por reacción dada por la expresión (5.69). Se define el parámetro  $\theta = k_{3d}/k_3$  como la fracción de colisiones  $\text{O}(^1D) + \text{CF}_2\text{Cl}_2$  no reactivas. Una forma alternativa y más conveniente de definir la velocidad  $\kappa_1$  que la ec. (5.49) es

$$\kappa_1 = k_2[\text{O}_3]_{ee} + k_3[\text{CF}_2\text{Cl}_2]_{ee} + \zeta k_4([\text{O}_3]_0 - [\text{O}_3]_{ee}) + \kappa_5 \quad (5.86)$$

siendo  $\zeta$  un parámetro que tiene en cuenta la eficiencia de conversión total de  $O_3$  disociado a  $O_2$  generado ( $0 \leq \zeta \leq 1,5$ ). Este parámetro se debe estimar ya que para conocer la cantidad total de  $O_2$  generado debería hacerse un balance de masa completo y por lo tanto resolver completamente el problema. Las concentraciones están evaluadas en el estado estacionario y  $[O_3]_0$  indica la concentración de ozono sin láser. Invirtiendo la expresión (5.84) se obtiene la cantidad de  $CF_2Cl_2$  disociada por pulso

$$\Delta[CF_2Cl_2]_p \approx (R_{CF_2Cl_2} - \kappa_{CF_2Cl_2}[CF_2Cl_2]_{ee})\tau \quad (5.87)$$

Esta cantidad puede obtenerse a partir de los datos experimentales utilizando las mediciones de la fracción remanente mostrados en la Figura (5.24) y los demás parámetros instrumentales conocidos.



**Figura 5.28:** Cantidad de  $CF_2Cl_2$  disociada por pulso vs. Presión de reactivo en el estado estacionario.

La Figura 5.28 muestra la cantidad de  $CF_2Cl_2$  disociada por pulso para distintos valores de la presión de reactivo en el estado estacionario variando ambos reactivos.

Los datos obtenidos mediante la expresión (5.87) utilizando los resultados experimentales se muestran con círculos y, los calculados con la expresión (5.85), con X. La mejor correlación entre ambos resultados se encontró para los valores  $\theta = 0,20 \pm 0,05$  y  $\zeta = 1,3 \pm 0,1$  indicando que sólo el 20 % de las colisiones  $O(^1D) + CF_2Cl_2$  son desactivantes (no reactivas) y que casi todo el oxígeno disponible de la disociación de  $O_3$  pasa a  $O_2$ . Este último resultado es razonable ya que los otros compuestos

oxigenados son CF<sub>2</sub>O, ClO y OClO los cuales provienen de la disociación de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y, que como se vió anteriormente, ésta es cerca de un orden de magnitud inferior a la disociación de O<sub>3</sub>.

- **CF<sub>2</sub>O**

El fotoproducto CF<sub>2</sub>O, entre pulsos del láser, posee tres fuentes y un sumidero. Dos de las fuentes provienen de los procesos rápidos, esencialmente de la disociación de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (procesos *ii* y *iii*), y la otra fuente es la oxidación del radical CF<sub>2</sub>Cl por O<sub>3</sub> en tiempos más largos (proceso *vi*). El único sumidero es el escape de la muestra de la celda. Igualando nuevamente entre pulsos, fuentes y sumideros se obtiene:

$$\Delta[\text{CF}_2\text{O}]_{\text{O1D}} + \Delta[\text{CF}_2\text{O}]_{\text{CF}_2\text{Cl}} \approx \kappa_{\text{CF}_2\text{O}} \tau [\text{CF}_2\text{O}]_{ee} \quad (5.88)$$

siendo  $\Delta[\text{CF}_2\text{O}]_{\text{O1D}}$  la cantidad de CF<sub>2</sub>O generada por pulso en los procesos rápidos, dada por la expresión (5.72), y  $\Delta[\text{CF}_2\text{O}]_{\text{CF}_2\text{Cl}}$  la cantidad generada en los procesos lentos. Definiendo el parámetro  $\xi$  como la fracción de radicales CF<sub>2</sub>Cl que va a formar CF<sub>2</sub>O, la expresión (5.88) queda

$$\Delta[\text{CF}_2\text{O}]_p + \xi \Delta[\text{CF}_2\text{Cl}]_p \approx \kappa_{\text{CF}_2\text{O}} \tau [\text{CF}_2\text{O}]_{ee} \quad (5.89)$$

con

$$\xi = \frac{k_{12} [\text{O}_3]_{ee}}{k_{12} [\text{O}_3]_{ee} + \kappa_{\text{CF}_2\text{Cl}}} \quad (5.90)$$

Reemplazando en (5.88) las expresiones para  $\Delta[\text{CF}_2\text{O}]_{\text{O1D}}$  y  $\Delta[\text{CF}_2\text{O}]_{\text{CF}_2\text{Cl}}$ :

$$\Delta[\text{CF}_2\text{O}]_p = \frac{(k_{3b} + k_{3c}) [\text{CF}_2\text{Cl}_2]_{ee} f[\text{O}_3]_{ee}}{\kappa_1} \quad (5.91)$$

$$\Delta[\text{CF}_2\text{Cl}]_p = \frac{k_{3a} [\text{CF}_2\text{Cl}_2]_{ee} f[\text{O}_3]_{ee}}{\kappa_1} \quad (5.92)$$

se obtiene

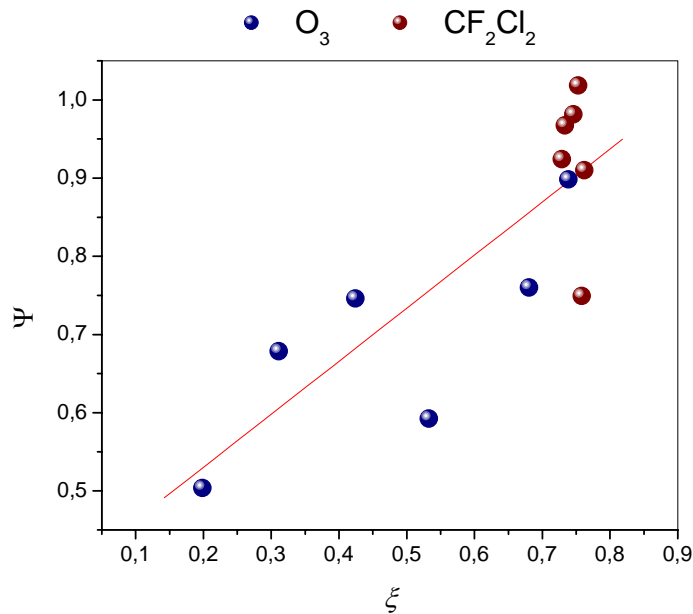
$$(k_{3b} + k_{3c} + \xi k_{3a}) \frac{[\text{CF}_2\text{Cl}_2]_{ee} f[\text{O}_3]_{ee}}{\kappa_1} \approx \kappa_{\text{CF}_2\text{O}} \tau [\text{CF}_2\text{O}]_{ee} \quad (5.93)$$

y sabiendo que  $\Delta[\text{CF}_2\text{Cl}_2]_p \approx \kappa_{\text{CF}_2\text{Cl}_2} \tau \Delta[\text{CF}_2\text{Cl}_2]_{ee}$  se llega a

$$\Psi = \frac{\kappa_{CF_2O} [CF_2O]_{ee}}{\kappa_{CF_2Cl_2} \Delta[CF_2Cl_2]_{ee}} \approx \frac{k_{3b} + k_{3c}}{k_3(1-\theta)} + \xi \frac{k_{3a}}{k_3(1-\theta)} \quad (5.94)$$

Esta expresión vincula observables medidos,  $\Psi$ , y un parámetro inferible también a partir de las mediciones,  $\xi$ , a través de una relación lineal en la cual la pendiente y la ordenada al origen son relaciones entre los factores de peso de los distintos canales de la reacción (R.3).

La Figura 5.29 muestra la variación de  $\Psi$  versus  $\xi$  para los dos conjuntos de mediciones: en azul, el correspondiente a flujo de entrada de  $O_3$  variable y de  $CF_2Cl_2$  fijo y, viceversa, en rojo. Como era de esperarse la variabilidad de  $\xi$  es mucho mayor al variar el flujo de entrada de  $O_3$  que el de  $CF_2Cl_2$  ya que este parámetro depende de la concentración de  $O_3$  en el estado estacionario y, en el último caso, su variación se debe únicamente a la disociación.



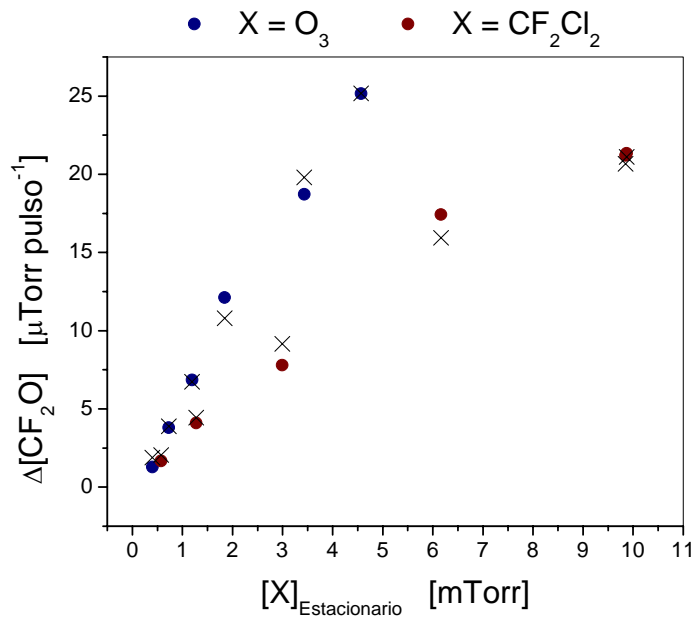
**Figura 5.29:** Relación lineal entre los parámetros  $\Psi$  y  $\xi$ .

El conjunto completo de los datos se ajustó mediante regresión lineal obteniéndose los siguientes resultados: pendiente =  $0,68 \pm 0,15$  y ordenada al origen =  $0,395 \pm 0,096$  con un coeficiente de correlación  $R^2 = 0,67$ . Si bien los datos en esta figura se muestran bastante dispersos, lo cual es coherente con el relativamente bajo valor del coeficiente de correlación y con los errores en los valores de la pendiente y de la ordenada al origen (22 % y 24 %, respectivamente), hay que recordar que el parámetro  $\Psi$  es un cociente de cantidades muy pequeñas. En particular, el denominador corresponde a la disociación

de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  con un valor máximo del 8 %. Un error relativo del 23 % en esta magnitud implica un error relativo del 1,8 % en la determinación del flujo de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  en el estado estacionario midiendo la intensidad de la masa 85, el cual es muy bajo en las condiciones de trabajo del dispositivo experimental.

Teniendo en cuenta el resultado experimental del punto anterior, el cual indicaba que el 80 % de las colisiones  $\text{O}(^1D) + \text{CF}_2\text{Cl}_2$  son reactivas ( $\theta \approx 0,2$ ), y el valor de los coeficientes obtenidos con la regresión lineal de la expresión (5.94) se obtienen las siguientes relaciones

$$\frac{k_{3a}}{k_3} \approx 0,54 \pm 0,12 \quad \frac{k_{3b} + k_{3c}}{k_3} \approx 0,316 \pm 0,077 \quad \frac{k_{3d}}{k_3} \approx 0,20 \pm 0,05 \quad (5.95)$$



**Figura 5.30:** Cantidad de  $\text{CF}_2\text{O}$  generada por pulso vs. Presión de reactivo en el estado estacionario.

Es importante notar que al sumar las tres relaciones dadas en la expresión (5.95) se obtiene  $1,06 \pm 0,41$ , esto es, la unidad dentro del 6 % indicando que la suma cuadrática de errores tiende a sobreestimarlos.

La Figura 5.30 muestra la cantidad de  $\text{CF}_2\text{O}$  generada por pulso obtenida a partir de los datos experimentales y de la expresión (5.88) para distintos valores de la presión de reactivo en el estado estacionario. En círculos se muestran las mediciones y con X los valores obtenidos con el modelo observándose una muy buena correlación.



Dado que la formación de  $\text{CF}_2\text{O}$  en los procesos rápidos ocurre a partir de la reacción de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{O}(^1D)$  seguida del rápido decaimiento unimolecular de  $\text{CF}_2\text{ClO}$ , a partir de las mediciones de la concentración de  $\text{CF}_2\text{O}$ , es imposible desacoplar los canales de reacción (R.3b) y (R.3c).

- **CIO**

El radical CIO posee, entre pulsos del láser, tres fuentes y dos sumideros. Dos de las fuentes provienen de los procesos rápidos: en primer lugar, el canal (R.3a) de la reacción de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{O}(^1D)$  (proceso *iii*) seguido de la reacción de  $\text{O}_3$  con el radical Cl (procesos *iv*) generado en otros canales de la misma reacción (R.3) (procesos *ii* y *iii*). La tercera fuente pertenece a la serie de procesos lentos y corresponde a la oxidación del radical  $\text{CF}_2\text{Cl}$  por  $\text{O}_3$  (proceso *v*). Respecto a los sumideros existen la lenta descomposición de CIO para dar las especies cloradas más estables OCIO y  $\text{Cl}_2$  (proceso *vii*) y, el escape de la muestra de la celda. Nuevamente en el estado estacionario se igualan fuentes y sumideros obteniéndose

$$\Delta[\text{CIO}]_{\text{O1D}} + \Delta[\text{CIO}]_{\text{CF}_2\text{Cl}} \approx (2k_{13a} + k_{13c})\tau[\text{CIO}]_{ee}^2 + \kappa_{\text{CIO}}\tau[\text{CIO}]_{ee} \quad (5.96)$$

con la contribución debida a los procesos rápidos

$$\Delta[\text{CIO}]_{\text{O1D}} = \frac{(k_{3a} + 2k_{3c})[\text{CF}_2\text{Cl}_2]_{ee}}{\kappa_1} f[\text{O}_3]_{ee} \quad (5.97)$$

y la debida a la oxidación de  $\text{CF}_2\text{Cl}$ , nuevamente con la eficiencia  $\xi$

$$\Delta[\text{CIO}]_{\text{CF}_2\text{Cl}} = \xi \Delta[\text{CF}_2\text{Cl}]_p = \xi \frac{k_{3a}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]_{ee}}{\kappa_1} f[\text{O}_3]_{ee} \quad (5.98)$$

obteniéndose finalmente

$$(k_{3a} + 2k_{3c} + \xi k_{3a}) \frac{[\text{CF}_2\text{Cl}_2]_{ee}}{\kappa_1} f[\text{O}_3]_{ee} \approx (2k_{13a} + k_{13c})\tau[\text{CIO}]_{ee}^2 + \kappa_{\text{CIO}}\tau[\text{CIO}]_{ee} \quad (5.99)$$

En principio se podría realizar un análisis similar al realizado para  $\text{CF}_2\text{O}$ , definiendo una nueva variable  $\Psi$  al adimensionalizar la expresión (5.99) con la cantidad total de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  disociada y, hallar luego una relación lineal entre ésta y el parámetro  $\xi$ . Sin embargo, a diferencia del observable  $\text{CF}_2\text{O}$ , no se dispone de una calibración que permita asociar la intensidad del pico en la masa 51 con la presión de CIO en la celda.

Adicionalmente, en la expresión (5.99) la concentración de ClO está presente como suma de dos términos, uno lineal y otro cuadrático, lo que hace imposible considerarla como la intensidad del pico 51 a menos de una constante multiplicativa arbitraria. En vista de ello se procedió a realizar un análisis diferente. Despejando la concentración de ClO en el estado estacionario de la expresión (5.99) se obtiene

$$[\text{ClO}]_{ee} = \frac{1}{2}[\text{ClO}]_{equi} \left( \sqrt{1 + \frac{4}{\kappa_{\text{ClO}} \tau} \frac{\Delta_p}{[\text{ClO}]_{equi}}} - 1 \right) \quad (5.100)$$

con las definiciones

$$\Delta_p = (k_{3a} + 2k_{3c} + \xi k_{3a}) \frac{[\text{CF}_2\text{Cl}_2]_{ee}}{\kappa_1} f[\text{O}_3]_{ee} \quad (5.101)$$

$$[\text{ClO}]_{equi} = \frac{\kappa_{\text{ClO}}}{2k_{13a} + k_{13c}} \quad (5.102)$$

La expresión (5.101) representa la cantidad de ClO generada por pulso. A su vez, en la ec. (5.102),  $[\text{ClO}]_{equi}$  representa la concentración total de ClO para la cual los dos canales de pérdida resultan equivalentes, esto es, compiten por igual. Utilizando los valores de  $k_{13}$  reportados en la literatura se obtiene un valor de 1,7 mTorr para esta presión equivalente. En el límite en el cual la cantidad de ClO generada por pulso amplificada por el factor  $4 (\kappa_{\text{ClO}} \tau)^{-1}$  fuera mucho menor que la concentración equivalente, el radicando en la expresión (5.100) sería ligeramente superior a 1, por lo que se obtiene que la concentración de ClO en el estado estacionario sería exactamente la que se obtendría sin el canal de pérdida de las reacciones  $\text{ClO} + \text{ClO}$ , o sea,  $(\kappa_{\text{ClO}} \tau)^{-1}$  veces la generada por pulso.

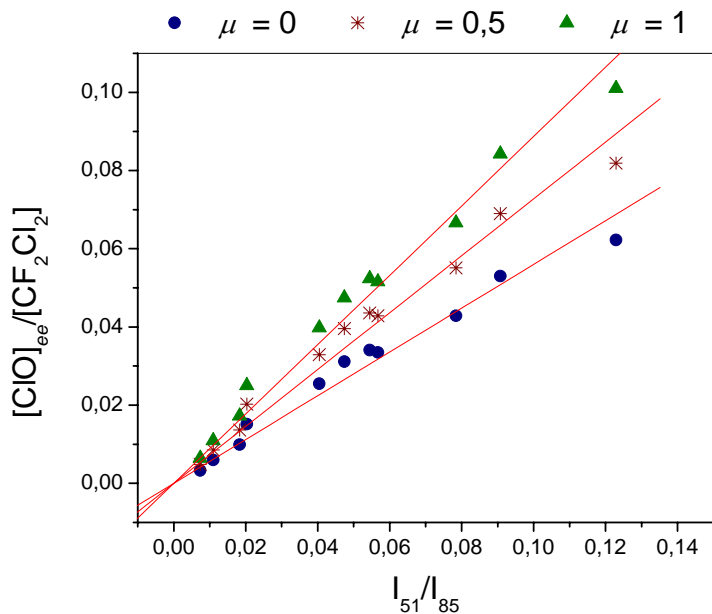
Se define el parámetro  $\mu$

$$\mu = \frac{k_{3c}}{k_{3b} + k_{3c}} \quad (5.103)$$

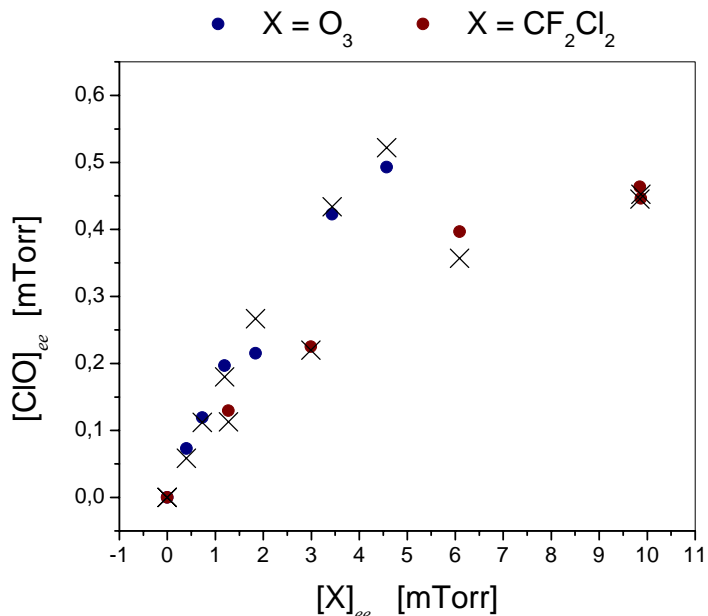
el cual representa la importancia del canal (R.3c) relativa a la suma de los canales (R.3b) y (R.3c).

La Figura 5.31 muestra las relaciones entre el cociente de las concentraciones de ClO y de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  calculadas para el estado estacionario y el cociente entre las intensidades de las masas 51 y 85 como estimadores de las cantidades de ambas sustancias. Dichas

relaciones se calcularon para tres valores del parámetro  $\mu$ , 0; 0,5 y 1, obteniéndose las pendientes 0,56; 0,73 y 0,89 y los coeficientes de correlación  $R^2$  0,978; 0,983 y 0,986, respectivamente.



**Figura 5.31:** Relación entre las presiones de ClO y  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  calculada para tres valores del parámetro  $\mu$  vs. Relación de las intensidades de los picos 51 y 85.



**Figura 5.32:** Presión de ClO vs. Presión de reactivo, ambas en el estado estacionario.

La Figura 5.32 muestra la cantidad de ClO para distintos valores de la presión de

reactivo, ambos en el estado estacionario. En círculos se muestran los valores experimentales determinados a partir de la relación de intensidades I51 e I85, la cantidad de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en estado estacionario y una constante multiplicativa asociada al factor de conversión de unidades. Por otro lado, con X, se muestran los valores obtenidos con el modelo observándose una muy buena correlación. No existiendo ninguna razón para la elección de algún valor particular del parámetro  $\mu$ , en la determinación de los valores calculados se utilizaron  $\mu = 0,5$  y el valor de su pendiente asociada para el factor de conversión de unidades de Volts a mTorr de la intensidad de la masa 51. En este análisis, al igual que en el caso del observable del CF<sub>2</sub>O, no se pudo desacoplar el factor de peso de los canales (R.3b) y (R.3c). Esto es debido a la ausencia de una calibración entre la señal medida en la masa 51 y la concentración de ClO como consecuencia de la inestabilidad del radical ClO. Por otro lado, la poca variación del coeficiente de correlación  $R^2$  para los distintos valores del parámetro  $\mu$  tampoco permitió establecer un criterio de selección de dicho parámetro.

- Cl<sub>2</sub>

En fotoproducto Cl<sub>2</sub> posee dos fuentes y un sumidero. Una de las fuentes es la reacción de oxidación del reactivo CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (canal (R.3b) asociado al proceso *ii*) y la otra, el ciclo catalítico de reacciones ClO + ClO identificado por el proceso *vii*. El único sumidero es el escape de la muestra de la celda. Igualando nuevamente entre pulsos, fuentes y sumideros se obtiene:

$$\Delta[\text{Cl}_2]_{\text{O1D}} + \Delta[\text{Cl}_2]_{\text{ClO}} \approx \kappa_{\text{Cl}_2} \tau [\text{Cl}_2]_{ee} \quad (5.104)$$

siendo  $\Delta[\text{Cl}_2]_{\text{O1D}}$  la cantidad de Cl<sub>2</sub> generada por pulso en los procesos rápidos, dada por la expresión (5.73) y,  $\Delta[\text{Cl}_2]_{\text{ClO}}$ , la cantidad generada en los procesos lentos debida al ciclo catalítico. Reescribiendo la expresión (5.104) se obtiene

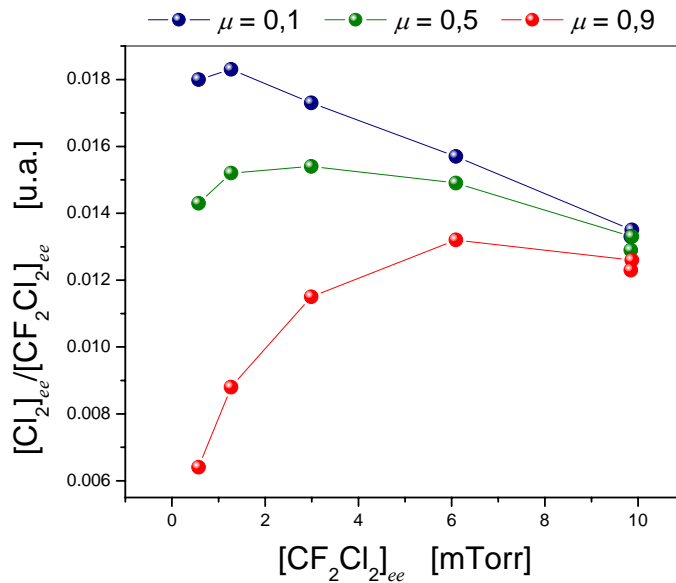
$$\frac{k_{3b}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]_{ee}}{\kappa_1} f[\text{O}_3]_{ee} + k_{13a} \tau [\text{ClO}]_{ee}^2 \approx \kappa_{\text{Cl}_2} \tau [\text{Cl}_2]_{ee} \quad (5.105)$$

y adimensionalizando con la concentración de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en el estado estacionario

$$\frac{[\text{Cl}_2]_{ee}}{[\text{CF}_2\text{Cl}_2]_{ee}} \approx \frac{k_{3b}[\text{O}_3]_{ee}}{\kappa_1} \frac{f}{\kappa_{\text{Cl}_2} \tau} + \frac{k_{13a}}{\kappa_{\text{Cl}_2}} \frac{[\text{ClO}]_{ee}}{[\text{CF}_2\text{Cl}_2]_{ee}} \quad (5.106)$$

Esta expresión indica que la relación entre las concentraciones de estado estacionario de

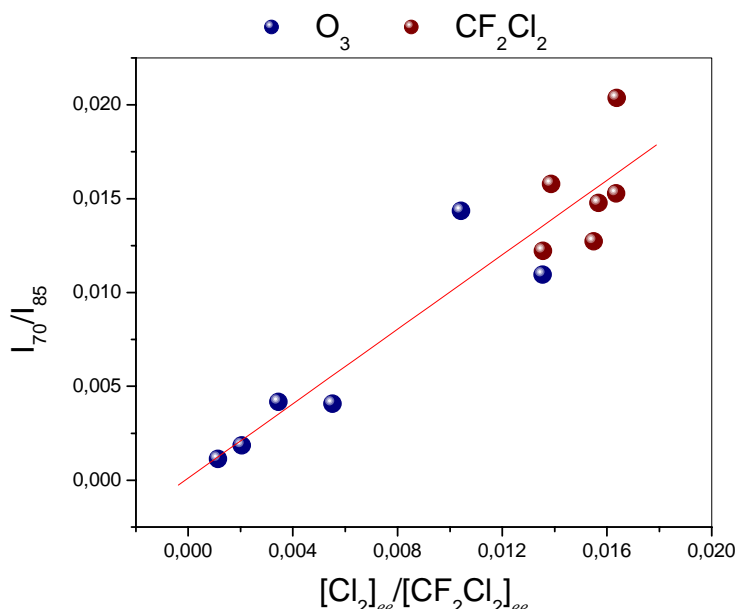
$\text{Cl}_2$  y  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  posee dos contribuciones: la primera, asociada a la fracción de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  disociada por pulso que ocurre vía el canal (R.3b) y, la segunda, asociada a la relación entre la velocidad de generación de  $\text{Cl}_2$  a través del ciclo catalítico y la velocidad de escape de  $\text{Cl}_2$  ponderada por la proporción de  $\text{ClO}$  relativo a  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , ambos en el estado estacionario. Es evidente que la primera contribución posee una correlación negativa con la concentración de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  en el estado estacionario. En el caso de la segunda contribución, el tipo de correlación no es tan obvio. Sin embargo, considerando para esta estimación una relación lineal entre  $[\text{ClO}]_{ee}$  y  $[\text{CF}_2\text{Cl}_2]_{ee}$ , mientras el denominador crece linealmente con  $[\text{CF}_2\text{Cl}_2]_{ee}$ , el numerador lo hace cuadráticamente por lo que, en definitiva, la correlación de la segunda contribución es positiva. El signo de la correlación entre la relación  $[\text{Cl}_2]_{ee} / [\text{CF}_2\text{Cl}_2]_{ee}$  y  $[\text{CF}_2\text{Cl}_2]_{ee}$  dependerá del peso de cada sumando. En particular, si el canal (R.3b) no existiese o fuese muy pequeño la correlación sería positiva.



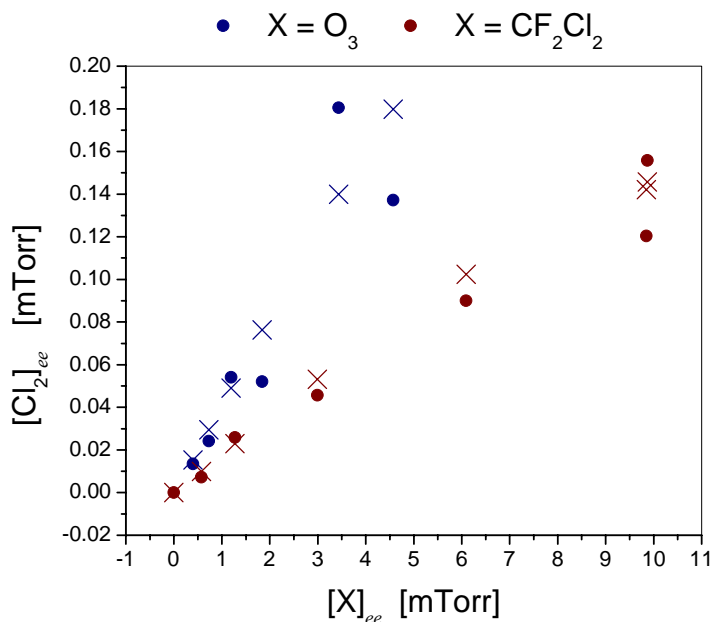
**Figura 5.33:** Relación entre las presiones de  $\text{Cl}_2$  y de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  vs. Presión de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , ambas en el estado estacionario y calculadas para distintos valores del parámetro  $\mu$ .

La Figura 5.33 muestra la relación entre las concentraciones de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , en unidades arbitrarias, versus la presión de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , ambas en el estado estacionario, calculada para tres valores del parámetro  $\mu$ , 0,1; 0,5 y 0,9. Como se observa en esta figura la correlación cambia de signo al pasar de  $\mu = 0,1$  a  $\mu = 0,9$ . Esto indicaría que a partir de observar el signo de la correlación en los datos experimentales se podría determinar si el canal (R.3b) es importante o no, independientemente de la necesidad de

una calibración entre la intensidad de la masa 70 y la concentración de  $\text{Cl}_2$ . Los datos mostrados en la Figura 5.27 muestran una correlación negativa indicando que el valor de  $\mu$  no puede ser alto y, por lo tanto, que el canal (R.3b) no puede ser despreciable.



**Figura 5.34:** Relación entre las intensidades medidas en las masas 70 y 85 versus la relación entre las presiones de  $\text{Cl}_2$  y de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  calculadas en el estado estacionario.



**Figura 5.35:** Concentración de  $\text{Cl}_2$  vs. Presión de reactivo, ambas en el estado estacionario.

La Figura 5.34 muestra la relación entre las intensidades medidas en las masas 70 y

85 versus la relación de concentraciones de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  calculadas obteniéndose un coeficiente de correlación  $R^2 = 0,87$ . A partir del ajuste de los datos y de los valores calculados mediante técnicas de regresión no lineal se obtuvo  $\mu = 0,45 \pm 0,08$ .

Finalmente, la Figura 5.35 muestra la cantidad de  $\text{Cl}_2$  para distintos valores de la presión de reactivo, ambos en el estado estacionario. En círculos se muestran los valores experimentales determinados a partir de la relación de intensidades en las masas 70 y 85 y la cantidad de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  en estado estacionario. Por otro lado, con X se muestran los valores obtenidos con el modelo observándose una buena correlación.

Como se mencionó anteriormente, en estas experiencias de baja presión se buscó el producto OCIO en la masa 67 y no se lo encontró. Sin embargo, uno de los canales de salida del ciclo catalítico de reacciones  $\text{ClO} + \text{ClO}$  predice la generación de este producto (reacción (R.13c)). Para interpretar este resultado conviene evaluar la concentración de estado estacionario de OCIO. Para ello se realiza un análisis similar al efectuado para los otros compuestos, igualando fuentes y sumideros, y se obtiene

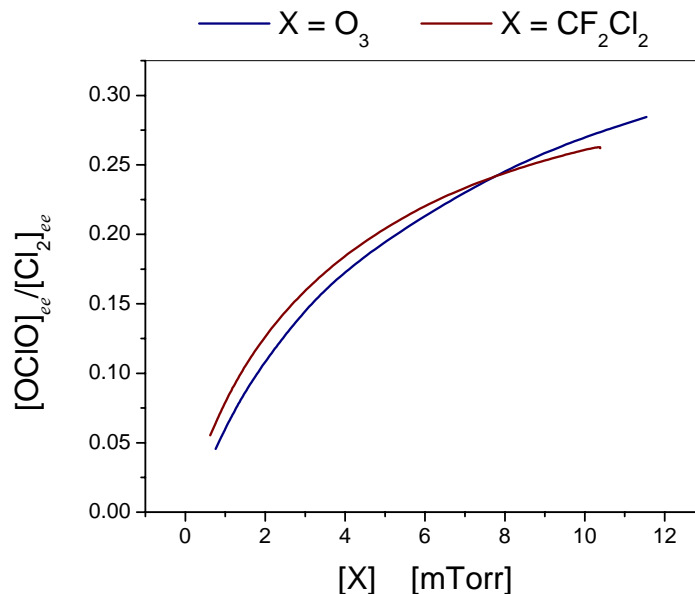
$$\kappa_{\text{OCIO}} \tau [\text{OCIO}]_{ee} \approx k_{13c} \tau [\text{ClO}]_{ee}^2 \quad (5.107)$$

La relación entre las concentraciones de OCIO y de  $\text{Cl}_2$  es

$$\frac{[\text{OCIO}]_{ee}}{[\text{Cl}_2]_{ee}} \approx \frac{\kappa_{\text{Cl}_2} k_{13c}}{\kappa_{\text{OCIO}} k_{13a}} \frac{1}{1 + \frac{\Delta[\text{Cl}_2]_p}{k_{13a} \tau [\text{ClO}]_{ee}^2}} \quad (5.108)$$

Las velocidades de escape de ambas sustancias son muy similares al igual que los pesos moleculares (67 y 70). A su vez, las velocidades de los canales (R.13a) y (R.13c) tampoco son demasiado diferentes ( $4,5$  y  $3,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente). El término dominante en la expresión 5.108 es el segundo sumando del denominador el cual representa la relación entre la cantidad de  $\text{Cl}_2$  generada en la oxidación de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (R.3b) y la generada por el canal (R.13a) del ciclo catalítico. La Figura 5.36 muestra la relación entre las concentraciones de los productos clorados estables OCIO y  $\text{Cl}_2$  calculada con la expresión (5.108) para los distintos valores de la presión inicial de los reactivos utilizados en estas experiencias. Como se observa en esta figura la cantidad de OCIO es siempre menor que una tercera parte de la de  $\text{Cl}_2$ , sin embargo, recién a baja presión, esta relación es lo suficientemente baja como para poder considerarla despreciable. La relación señal ruido en la masa 70 asociada a  $\text{Cl}_2$  era bastante baja y, si además, la sección eficaz de ionización de OCIO en la masa 67 fuese más baja que la de

$\text{Cl}_2$  en la masa 70, se explicaría el hecho de no poder detectar al producto  $\text{OCIO}$ . La Figura 5.4 de la sección 5.2 muestra que la hipótesis de secciones eficaces de ionización muy diferentes es razonable. En esta figura la intensidad de la señal en la masa 67 es mucho menor que la de la masa 70. Si bien en esas experiencias no se evaluaron las concentraciones de ambos productos, al trabajar a alta presión, éstas deberían ser del orden ya que provienen mayoritariamente del ciclo catalítico  $\text{ClO}+\text{ClO}$ .



**Figura 5.36:** Relación entre  $\text{OCIO}$  y  $\text{Cl}_2$  vs. Presión de reactivo, ambos en el estado estacionario.

Este análisis, realizado por partes para los distintos observables  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{O}$  y  $\text{Cl}_2$ , permitió verificar experimentalmente, por primera vez, la existencia de los canales (R.3b) y (R.3c) en la reacción de  $\text{O}(^1\text{D})$  con  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  cuya posible ocurrencia había sido postulada y ampliamente aceptada como se comentó en la introducción de la **Parte II**. También permitió determinar la importancia relativa de cada uno de los cuatro canales postulados para dicha reacción.

Es importante notar que en este análisis no se utilizó el observable  $\text{O}_3$  estimado con la intensidad de la masa 48. Esto se debe a que la disociación de  $\text{O}_3$  posee varias contribuciones y su rango de variación es relativamente estrecho (aproximadamente entre 40 % y 60 %).

Habiendo determinado la fracción disociada por pulso por el láser,  $f$ , y la velocidad de desaparición de  $\text{O}(^1\text{D})$  en las paredes en el estudio del sistema  $\text{O}_3$  puro, las velocidades de desaparición de  $\text{Cl}$  y de  $\text{ClO}$  en las paredes en el estudio del sistema  $\text{Cl}_2$



+ O<sub>3</sub> y los porcentajes de cada canal de la reacción O(<sup>1</sup>D) + CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en el análisis realizado en esta sección se procedió a resolver numéricamente el sistema de ecuaciones diferenciales asociado al esquema cinético más completo detallado en la Tabla 5.5. El mismo consta de 22 reacciones, la mitad que el sistema de la Tabla 5.1.

Las Figuras 5.23 a 5.27 muestran en forma de líneas el resultado de dicha simulación numérica considerando como único parámetro libre la constante de conversión de unidades de la intensidad de la masa 51 a la concentración de ClO y recuperándose un valor muy similar al obtenido en el análisis de ClO. En este ajuste obviamente se incluyó al observable O<sub>3</sub>. Como se muestra en dichas figuras la correlación entre los datos experimentales y los resultados del modelo es muy buena.

Finalmente, los valores de las proporciones de cada uno de los cuatro canales de la reacción (R.3) resultaron ser:

$$\frac{k_{3a}}{k_3} \approx 0,54 \pm 0,12 \quad (5.109a)$$

$$\frac{k_{3b}}{k_3} \approx 0,174 \pm 0,042 \quad (5.109b)$$

$$\frac{k_{3c}}{k_3} \approx 0,142 \pm 0,034 \quad (5.109c)$$

$$\frac{k_{3d}}{k_3} \approx 0,20 \pm 0,05 \quad (5.109d)$$

## 5.4 Conclusiones.

En este capítulo se presentaron los resultados de los estudios de fotólisis de destello en dos regímenes de presión diferentes: relativamente alta (entre 0,3 y 5 Torr) y baja (entre 0,1 y 50 mTorr). Si bien el hecho de trabajar a relativamente alta presión permitió ganar experiencia tanto en la técnica experimental como en el procesamiento y el análisis de los datos, los resultados fueron esencialmente cualitativos y no se pudo obtener información directa de los distintos procesos involucrados.

Al reducir la presión fue posible obtener una descripción más clara de dichos procesos y, a partir de ella, resultados cuantitativos los cuales se pueden resumir de la siguiente manera:

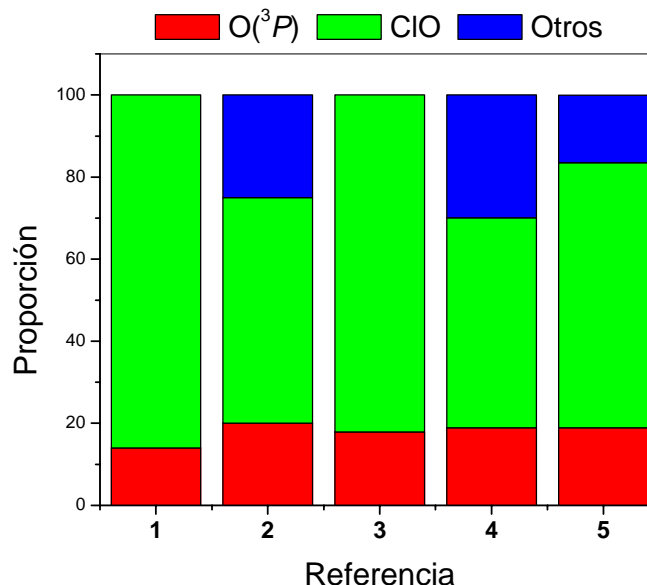
- El efecto del láser en la fotólisis de  $O_3$  a través del parámetro  $f$ .
- El efecto de los flujos de entrada y del orificio de salida en la presión de cada uno de los distintos compuestos dentro de la celda.
- El efecto de las paredes en los radicales  $O(^1D)$ , Cl y ClO.
- La importancia relativa del canal no reactivo (R3.d) respecto de la reacción total de  $O(^1D)$  con  $CF_2Cl_2$ .
- La importancia relativa de los distintos canales reactivos (R3.a), (R3.b) y (R3.c) respecto de la misma reacción

Los tres primeros resultados si bien fueron necesarios para la interpretación de las experiencias, son específicos del sistema de medición en particular mientras que los dos últimos son más generales y forman parte de los objetivos centrales de esta Tesis.

En relación a estos últimos, la Figura 5.37 compara las proporciones de los distintos canales reportados por otros investigadores (referencias 1 a 3) con las obtenidas en este trabajo (referencias 4 y 5). En dicha figura estas proporciones se presentan discriminando los porcentajes del canal no reactivo (R.3d) indicado por **O(<sup>3</sup>P)**, del canal reactivo de formación de ClO (R.3a) y de los canales reactivos (R.3b) y (R.3c) incluidos en **Otros**. Los datos correspondientes a este trabajo se presentan de dos maneras diferentes en las referencias 4 y 5. Dado que el canal reactivo (R.3c) genera Cl y que éste en presencia de  $O_3$  pasa rápidamente a la forma ClO, en la referencia 5 el porcentaje del canal (R.3c) se incluyó en el del canal reactivo de formación de ClO (R.3a) mientras que en la referencia 4 se incluyó en **Otros**.

Los datos de las tres referencias utilizadas, (1 a 3), corresponden a la evaluación número 14 de la publicación de JPL [DeMore, 2002] y son los valores recomendados para el modelado de la físico-química estratosférica. Las tres referencias obtienen el mismo valor de constante de velocidad total de la reacción, la cual es ampliamente aceptada, pero difieren en los esquemas cinéticos propuestos para explicar los datos experimentales.

En la figura se observa que si bien todas las referencias coinciden respecto de la importancia del canal de desexcitación, existe una marcada diferencia respecto de la importancia del canal reactivo de producción de ClO.



**Figura 5.37:** Eficiencias de los distintos canales de la reacción (R.3) obtenidas por diferentes investigadores: **1** – [Force, 1981], **2** – [DeMore, 1997], **3** – [Takahashi, 1996], **4** y **5** – Este trabajo. En rojo el canal de quenching, en verde el canal reactivo de generación de ClO y en azul los otros canales reactivos

Los resultados obtenidos en este trabajo tienen una buena concordancia con los presentados en la referencia 2 la cual corresponde a una comunicación privada de Donovan en 1980 con los evaluadores [DeMore, 2002]. Las estimaciones realizadas en dicha referencia en base al canal de quenching y al de formación de ClO dan cuenta del 75 % de la reacción y, para dar cuenta del 25 % restante, el autor admite la existencia de otros canales de reacción. Lamentablemente, por tratarse de una comunicación privada, no hay información sobre cómo fueron realizadas estas estimaciones.

Respecto de las otras referencias, por un lado, Force et. al [Force, 1981] a partir de la medición de la evolución temporal de  $O(^3P)$  por absorción UV de vacío determinaron las constantes de velocidad de dos canales: uno de quenching y otro reactivo. Si bien ellos estimaron que el canal reactivo era mayoritariamente el de formación de ClO, al no haberlo monitoreado directamente, no pudieron discriminar los diferentes canales reactivos.

Por otro lado, Takahashi et. al [Takahashi, 1996] midieron las evoluciones temporales tanto de  $O(^3P)$  como de ClO mediante la técnica de fluorescencia UV de vacío inducida por láser (VUV-LIF) como estimadores de los canales de quenching y reactivo, respectivamente, considerando a este último como el canal reactivo dominante. Obtuvieron los valores absolutos de las velocidades de reacción de cada canal a través

de la comparación con las reacciones de referencia  $O(^1D) + N_2$  y  $O(^1D) + HCl$ , para el canal de quenching y el canal reactivo, respectivamente, y, la velocidad total de la reacción, a partir de la suma de ambas contribuciones. El valor obtenido resultó ser  $k_3 = (1,4 \pm 0,4) \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , esto es, el valor comúnmente aceptado dentro del 33 %.

En este trabajo se midieron las evoluciones temporales de un número mayor de observables, en particular, de las fracciones disociadas de  $O_3$  y de  $CF_2Cl_2$  y de las concentraciones de  $ClO$ ,  $Cl_2$  y  $CF_2O$ , de este último en forma absoluta. Se consideró como válido el valor de  $k_3$  determinado por Takahashi et. al y, a partir del mismo se obtuvieron los porcentajes de cada uno de los cuatro canales con una precisión del 25 %. Por otro lado, el hecho de haber observado en este trabajo la formación directa de  $Cl_2$  a presiones lo suficientemente bajas como para poder considerar despreciable la ocurrencia de la reacción  $ClO + ClO$  confirma la existencia del canal (R.3b).

La importancia de este trabajo radica en que se obtuvo la primera confirmación experimental de la ocurrencia del canal (R.3b) así como la primera determinación de las proporciones en que ocurren los cuatro canales postulados en la literatura para la reacción de oxidación de  $CF_2Cl_2$  por  $O(^1D)$ .

## 5.5 Referencias.

Animoto, S.T., A.P. Force and J.R. Wiesenfeld, 1978, **Ozone photochemistry: production and deactivation of ( $2^1D_2$ ) following photolysis at 248 nm**, *Chem. Phys. Lett.*, vol 60, n<sup>o</sup> 1, 40-43.

Animoto, S.T., A.P. Force, R.G. Gulotty, Jr. and J.R. Wiesenfeld, 1979, **Collisional deactivation of ( $2^1D_2$ ) by the atmospheric gases**, *J. Chem. Phys.*, vol 71, n<sup>o</sup> 9, 3640-3647.

Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, J.A. Kerr and J. Troe, 1992, **Kinetic and Photochemical data for Atmospheric Chemistry.**, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol 21, n<sup>o</sup> 6, 1401.

Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, J.A. Kerr, M.J. Rossi and J. Troe, 1997, **Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for Atmospheric Chemistry. Supplement V, IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry**, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol 26, 521-1011.

Brasseur, Guy. P., John J. Orlando and Geoffrey S. Tyndall, 1999, **Atmospheric Chemistry and Global Change**, Edited by Guy. P. Brasseur, John J. Orlando and Geoffrey S. Tyndall, Oxford University Press, New York, Cap 3.

Davidson, J.A., H.I. Schiff, G.E. Streit, J.R. McAfee, A.L. Schmeltekopf and Carleton J. Howard, 1977, **Temperature dependence of  $O(^1D)$  rate constants for reactions with  $N_2O$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $HCl$  and  $NH_3$** , *J. Chem. Phys.*, vol 67, n<sup>o</sup> 11, 5021-5025.

DeMore, W.B., S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R.

Ravishankara, C.E. Kolb, M.J. Molina, 1997, **Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling**, evaluation no 12, *JPL publications 97-4*, 1-226. Nasa; Pasadena.

Force, A.P. and J.R. Wiesenfeld, 1981, **Collisional Deactivation of  $O(^1D_2)$  by the Halomethanes. Direct Determination of Reaction Efficiency**, *J. Phys. Chem*, **85**, 782-785.

Hirschfelder, J.O., C.F. Curtiss, R. Byron Bird. 1964. **Molecular theory of gases and liquids**, John Wiley & Sons, Inc.

Horowitz, A., D. Bauer, J.N. Crowley, G.K. Moortgat, 1993, **Determination of product branching ratio of the ClO self-reaction at 298 K**. *Geophys. Res. Lett.* **20**, 1423.

NIST, 2006, <http://kinetics.nist.gov/index.php>, Chemical Kinetics on the Web, Available at Accessed on 1 January 2006.

Okabe, H., 1978, Photochemistry of small molecules, Edited by John Wiley and Sons, New York, Cap VI.

Takahashi, K., R. Wada, Y. Matsumi, M. Kawasaki, 1996, **Product branching ratios for  $O(^3P)$  atom and ClO radical formation in the reactions of  $O(^1D)$  with chlorinated compounds**, *J. Phys. Chem.*, **100**, 10145-10149.

## Capítulo 6 - Conclusiones y Perspectivas

Como se mencionó a lo largo de esta Tesis los trabajos se enmarcaron principalmente en dos estudios de oxidación de compuestos clorofluorocarbonados: la oxidación del radical  $\text{CF}_2\text{Cl}$  por  $\text{O}_2$  y la oxidación de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  por  $\text{O}(^1D)$ .

En el primero de ellos, a partir de la fotólisis IR de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  en el sistema  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$  se estudió la reacción de asociación del radical  $\text{CF}_2\text{Cl}$  con  $\text{O}_2$ . Para ello se realizaron los siguientes trabajos:

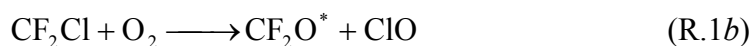
- Se diseñó y construyó un láser de  $\text{CO}_2$  TEA, pulsado sintonizable, para la generación de los radicales  $\text{CF}_2\text{Cl}$  a partir de la disociación multifotónica infrarroja de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .
- Se implementó la técnica de quimiluminiscencia vibracional para el estudio de la cinética de la reacción.
- Se realizó una serie de experiencias variando las presiones de los reactivos,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{O}_2$ , y del gas buffer,  $\text{N}_2$ , utilizando la señal de fluorescencia IR detectada como indicador de la concentración del fotoproducto  $\text{CF}_2\text{O}^*$ .
- Para modelizar los resultados se planteó un esquema cinético y se resolvió el sistema de ecuaciones diferenciales asociado tanto analítica como numéricamente.

Del análisis de los resultados se obtuvo:

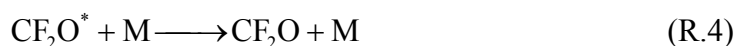
- el valor de la velocidad de asociación del radical  $\text{CF}_2\text{Cl}$  con  $\text{O}_2$  (reacción (R.1a) del Capítulo 2).



- evidencia sobre un canal de reacción de formación directa del fotoproducto (reacción (R.1b) del Capítulo 2).



- el valor de la velocidad de reacción de dicho canal.
- el valor de la velocidad de relajación V-V de  $\text{CF}_2\text{O}^*$  (reacción (R.4) del Capítulo 2).



La desexcitación colisional de  $\text{CF}_2\text{O}^*$  había sido medida por varios autores, de manera que la coincidencia de estos resultados anteriores con el valor obtenido en este trabajo sirvió para validar el modelo. Los otros tres resultados son novedosos, no habían sido reportados anteriormente.

En el caso de la reacción de asociación se determinó el valor de la velocidad de la misma, tanto en el régimen de baja como en el de alta presión. Como se observa en la Tabla 2.3 del capítulo 2, los valores obtenidos resultaron tener una buena concordancia con la determinación experimental de Caralp y Lesclaux [Caralp, 1983] para el halometilo  $\text{CFCl}_2$  en un baño de  $\text{N}_2$ . Por otro lado, la estimación teórica realizada por Forst y Caralp [Forst, 1991] resultó ser un orden de magnitud más baja. Sin embargo, estas estimaciones fueron realizadas considerando He como gas buffer. Caralp et al. en las experiencias con el halometilo  $\text{CFCl}_2$  utilizaron He y  $\text{N}_2$  como gas buffer y encontraron experimentalmente que la velocidad de asociación aumentaba en un orden de magnitud al pasar de He a  $\text{N}_2$  dado que éste último es más eficiente para termalizar al peróxido excitado.

Se evidenció la existencia del canal de reacción directo el cual podría competir con la reacción de asociación en la estratosfera. Para determinar con mayor precisión la constante de velocidad de este canal sería conveniente complementar las mediciones realizadas ampliando el rango de presión de  $\text{O}_2$  a fin de poder definir con más valores la variación de la ordenada al origen con dicha presión. Otro método podría ser el seguimiento por absorción IR en  $5\ \mu\text{m}$  de la evolución temporal de  $\text{CF}_2\text{O}$ .

Actualmente estamos desarrollando para dicho fin una técnica equivalente a la de espectroscopía de emisión FTIR resuelta en el tiempo, [Oum, 1997]. Esta técnica permite obtener espectros IR con alta resolución temporal ( $\sim 1\ \mu\text{s}$ ), y en consecuencia, identificar el grado de excitación de las distintas especies así como su evolución temporal.

En la segunda parte mediante la fotólisis UV de  $\text{O}_3$  en el sistema  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_3$  se estudió la oxidación de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  por  $\text{O}(^1D)$  para lo cual se realizaron los siguientes trabajos:

- Se implementó la técnica de flujos con detección por espectrometría de masas.
- Se diseñaron la línea de vacío, los capilares y el fotorreactor y, a su vez, se realizaron las correspondientes caracterizaciones y calibraciones.

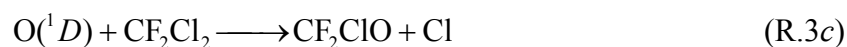
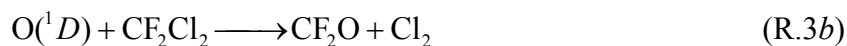
- Se reemplazaron los sistemas de adquisición de datos y de selección de masas del espectrómetro de masas a fin de actualizarlos.
- Se realizaron experiencias de fotólisis de destello UV tanto en celda estanca como en un sistema de flujos. En este último caso se trabajó en dos regímenes de presión marcadamente diferentes: alta y baja. Por otro lado, se estudiaron los sistemas O<sub>3</sub> puro, O<sub>3</sub> + Cl<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> + CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.
- Para modelizar los resultados se plantearon los diferentes esquemas cinéticos y se resolvieron, tanto analítica como numéricamente los distintos sistemas de ecuaciones diferenciales asociados.

Del análisis de los resultados se obtuvo:

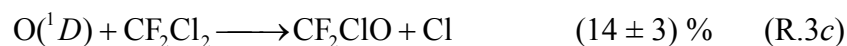
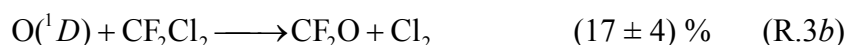
- el valor de la eficiencia colisional de los radicales O(<sup>1</sup>D), Cl y ClO con las paredes del fotorreactor.



- evidencia experimental de los canales de formación directa de los fotoproductos CF<sub>2</sub>O y Cl<sub>2</sub> y de los radicales CF<sub>2</sub>ClO y Cl en la reacción de oxidación O(<sup>1</sup>D) + CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (reacciones (R.3b) y (R.3c) del Capítulo 5 sección 5.3.3).



- los valores de las eficiencias de cada uno de los 4 canales de la reacción de oxidación O(<sup>1</sup>D) + CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (reacciones (R.3a), (R.3b), (R.3c) y (R.3d) del Capítulo 5 sección 5.3.3).





Al trabajar en un régimen de muy baja presión, en el cual en muchas de las experiencias el libre camino medio era mayor que las dimensiones del fotorreactor, las colisiones contra las paredes del mismo eran muy frecuentes. Esto generó la necesidad de evaluar experimentalmente el efecto de las paredes como sumidero de los distintos radicales. En el caso del radical  $O(^1D)$  era esperable que este tipo de desexcitación fuera muy eficiente (típicamente en una colisión). Sin embargo el hecho que no se observara generación de  $O(^3P)$  como producto de dichas colisiones indicó que las paredes representaban un sumidero de oxígeno atómico. Respecto de los radicales Cl y ClO, las colisiones contra las paredes resultaron ser muy ineficientes por lo que se pudo obtener sólo una estimación del límite superior de su valor.

Los otros dos resultados son originales. Si bien la existencia de los canales (R.3b) y (R.3c) había sido postulada, no se había reportado ninguna verificación experimental de los mismos. Por otro lado, en la literatura está bien determinada la constante de velocidad global de la reacción de oxidación pero no se había determinado la eficiencia de cada canal. Como se muestra en la Tabla II.1 y, en particular, en la Figura 5.37, algunos autores publicaron sólo la eficiencia del canal reactivo y aún así con bastante dispersión.

El hecho de reducir la presión en el fotorreactor permitió disminuir sensiblemente el número de reacciones involucradas pero aún continuaban ocurriendo dos procesos lentos ( $CF_2Cl + O_3$  y  $ClO + ClO$ ) que competían con el tiempo de residencia de la muestra en el fotorreactor. Si bien a partir del modelo se pudo descontar su efecto en la generación de los productos estables  $CF_2O$ ,  $Cl_2$  y del intermediario ClO, la eliminación de dichos procesos lentos permitiría obtener una determinación directa de los canales de formación de estas especies a partir de la oxidación. Para ello sería necesario reducir aún más la presión en el fotorreactor aumentando el diámetro del orificio de salida del mismo con la consecuente disminución de la señal detectada.

Es importante recalcar que los resultados obtenidos en esta Tesis han permitido desarrollar y consolidar una línea de investigación de la División Fotofísica Láser en Gases del CEILAP. Actualmente se está trabajando para fortalecer dicha línea incrementando sus prestaciones para lo cual se están realizando una serie de modificaciones al sistema de flujos desarrollado:

- En primer lugar se está desarrollando la técnica de detección por conteo de iones utilizando una placa multicanal comercial. Esto permitirá aumentar la sensibilidad del sistema de forma apreciable.

- Por otro lado, actualmente contamos con un nuevo amplificador Lock-In el cual permite tener no sólo la información de la intensidad de la señal sino también la de la fase, la cual está vinculada con el tiempo de vuelo de los iones. Esta información adicional aumenta la cantidad de observables que se pueden determinar ya que permite discriminar entre los radicales generados en el fotorreactor y los provenientes de la fragmentación de moléculas *padre* en el ionizador. A su vez la información de la fase permite estimar el grado de excitación de los productos de reacción.
- Finalmente se está desarrollando la técnica de ionización selectiva por láser. Esta técnica consiste básicamente en la ionización de alguna molécula o radical en particular mediante un proceso de absorción resonante de dos o tres fotones. A diferencia del método de ionización por impacto electrónico (no resonante) el cual genera un patrón de fragmentación complejo, este método permitirá la observación de un ión particular generado solamente por una molécula o radical particular mejorando así significativamente la selectividad del sistema.

## Referencias.

Caralp, F. and R. Lesclaux, 1983, **Rate Constant for the Reaction of the CFCI<sub>2</sub> Radical with Oxygen in the Pressure Range 0.2-12 Torr at 298 K**, *Chem. Phys. Lett.*, vol **102**, n<sup>o</sup> 1, 54-58.

Forst, W. and F. Caralp, 1991, **Microcanonical variational theory of radical recombination by inversion of interpolated partition function. Part 2 – CX<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> (X = H, F, Cl)**, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **87**, 2307-2315.

Oum, K.W. and G. Hancock. Smith, 1997, **Infrared Emission from the CF<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub> Reaction**, *J. Phys. Chem*, **101**, 2634-2642.

## Apéndice A – Análisis Espectros FTIR

### Análisis cuantitativo de un espectro FTIR de una mezcla de gases

Se realizó un programa que permite determinar cuantitativamente la composición de un espectro FTIR incógnita de una mezcla de gases a partir de espectros patrones y calcular las incertezas de dicho análisis.

Se tiene un espectro incógnita  $z(k)$  de una mezcla de gases. Para realizar el análisis cuantitativo del mismo se supone que dicho espectro puede componerse como una suma de distintas proporciones de espectros de referencia  $e_1(k)$ ,  $e_2(k)$ , ... más la contribución de una línea de base,  $a_0$ . Para ello se define el siguiente estimador de  $z$

$$\hat{z}(k) = a_0 + a_1 e_1(k) + a_2 e_2(k) + \dots \quad (\text{A.1})$$

En particular, los espectros son vectores evaluados en valores discretos del número de onda dentro de un rango de interés por lo que el  $j$ -ésimo valor del  $k$ -ésimo espectro se describe como  $e_{kj}$ .

Se desarrollaron dos métodos alternativos para obtener el conjunto de parámetros  $a_k$  que representa las amplitudes de los espectros  $e_k$ .

#### Método 1: Método de Cuadrados Mínimos.

Se define la suma de cuadrados debida al error,  $SSE$

$$SSE = \sum_{i=1}^N (z_i - \hat{z}_i)^2 = \sum_{i=1}^N (z_i - a_0 - a_1 e_{1i} - a_2 e_{2i} - \dots)^2 \quad (\text{A.2})$$

la cual mide la distancia entre el espectro incógnita y su estimador.

El conjunto de parámetros  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  ... óptimo se obtiene de la condición de mínimo del error cuadrático medio.

$$\frac{\partial}{\partial a_0} SSE = -2 \sum_{i=1}^N (z_i - a_0 - a_1 e_{1i} - a_2 e_{2i} - \dots) \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{\partial}{\partial a_j} SSE = -2 \sum_{i=1}^N (z_i - a_0 - a_1 e_{1i} - a_2 e_{2i} - \dots) e_{ji} \quad (\text{A.4})$$

Igualando a cero las derivadas se obtiene el sistema de ecuaciones

$$\sum_{i=1}^N a_0 + a_1 e_{1i} + a_2 e_{2i} + \dots = \sum_{i=1}^N z_i \quad (\text{A.5})$$

$$\sum_{i=1}^N a_0 e_{ji} + a_1 e_{1i} e_{ji} + a_2 e_{2i} e_{ji} + \dots = \sum_{i=1}^N z_i e_{ji} \quad (\text{A.6})$$

Dividiendo los dos miembros de las m ecuaciones por N y rescribiéndolas en forma matricial se obtiene

$$\begin{pmatrix} \overline{1} & \overline{e_1} & \overline{e_2} & \dots & \overline{e_{m-1}} \\ \overline{e_1} & \overline{e_1 e_1} & \overline{e_1 e_2} & & \overline{e_1 e_{m-1}} \\ \overline{e_2} & \overline{e_2 e_1} & \overline{e_2 e_2} & & \overline{e_2 e_{m-1}} \\ \vdots & & & & \vdots \\ \overline{e_{m-1}} & \overline{e_{m-1} e_1} & \overline{e_{m-1} e_2} & \dots & \overline{e_{m-1} e_{m-1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_{m-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overline{z} \\ \overline{z e_1} \\ \overline{z e_2} \\ \vdots \\ \overline{z e_{m-1}} \end{pmatrix} \quad (\text{A.7})$$

$$\mathbf{C} \mathbf{a} = \mathbf{v} \quad (\text{A.8})$$

donde  $\mathbf{C}$  es la matriz de covariancia entre espectros de referencia,  $\mathbf{a}$  el vector de parámetros y  $\mathbf{v}$  el vector de correlación de los datos con cada espectro de referencia.

Invirtiendo el sistema se obtiene el vector de parámetros

$$\mathbf{a} = \mathbf{C}^{-1} \mathbf{v} \quad (\text{A.9})$$

## Método 2: Método Matricial

Dado que el sistema es lineal se puede escribir en la forma matricial siguiente

$$\mathbf{z} = \mathbf{X} \mathbf{a} + \mathbf{e} \quad (\text{A.10})$$

donde  $\mathbf{z}$  es el vector de  $N \times 1$  elementos del espectro incógnita,  $\mathbf{X}$  es la matriz de diseño de tamaño  $N \times m$ ,  $\mathbf{a}$  es el vector de parámetros de  $m \times 1$  elementos y  $\mathbf{e}$  es el vector de errores de  $N \times 1$  elementos. La matriz de diseño es la siguiente:

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} 1 & e_{11} & e_{21} & \dots & e_{m-1,1} \\ 1 & e_{12} & e_{22} & & e_{m-1,2} \\ 1 & e_{13} & e_{23} & & e_{m-1,3} \\ \vdots & & & & \vdots \\ 1 & e_{1N} & e_{2N} & \dots & e_{m-1,N} \end{pmatrix} \quad (\text{A.11})$$

La primera columna de la misma está asociada a la línea de base y las siguientes corresponden a cada espectro patrón. Invirtiendo la ec. (A.10) se obtiene el vector de parámetros

$$(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{Xz} = \mathbf{a} \quad (\text{A.12})$$

La inversa de una matriz puede llevar a cometer errores de redondeo inaceptables. El software MATLAB utiliza un algoritmo iterativo que minimiza dichos errores con lo cual la sintáxis del programa se simplifica sin aumentar los errores en el cálculo.

### Determinación de la incerteza del análisis

La bondad del ajuste se puede evaluar a partir del estadístico  $R^2$  el cual indica el porcentaje de la varianza explicada por el estimador propuesto y se define como:

$$R^2 = 1 - \frac{(N-1)SSE}{(v-1)SST} \quad (\text{A.13})$$

donde  $N$  es el número de muestras de cada espectro,  $v$  el número de grados de libertad definido como la diferencia entre el número de datos,  $N$ , y la cantidad  $m$  de parámetros del estimador, (con  $m-1$  espectros más 1 línea de base), y  $SST$  la suma de cuadrados total

$$SSE = \sum_{i=1}^N (z_i - \hat{z}_i)^2 \quad (\text{A.14})$$

$$SST = \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2 \quad (\text{A.15})$$

$$v = N - m \quad (\text{A.16})$$

Una vez obtenido el vector de parámetros

$$\mathbf{a} = (a_0 \quad a_1 \quad a_2 \quad \cdots \quad a_{m-1})^T \quad (\text{A.17})$$

es necesario hallar el intervalo de confianza para cada uno de dichos parámetros el cual se puede estimar con la siguiente relación:

$$\mathbf{a}_{\max} = \mathbf{a} + t\sqrt{\mathbf{S}} \quad \mathbf{a}_{\min} = \mathbf{a} - t\sqrt{\mathbf{S}} \quad (\text{A.18})$$

donde

$$\mathbf{S} = \text{diag}((\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} s^2) \quad (\text{A.19})$$

La expresión (A.19) representa un vector cuyas componentes son los elementos de la diagonal de la matriz formada a partir de la matriz de diseño del modelo,  $\mathbf{X}$ , definida en la ec. (A.11), y del estimador del error cuadrático medio  $s^2$ :

$$s^2 = MSE = \frac{SSE}{\nu} \quad (\text{A.20})$$

El parámetro  $t$  es la inversa de la función de distribución acumulativa  $T$  de Student

$$t = \text{tinv}(p, \nu) = F^{-1}(p, \nu) \quad (\text{A.21})$$

o sea,  $t$  es el valor para el cual vale  $F(t, \nu) = p$  con la siguiente definición de  $F$

$$p = F(t, \nu) = \frac{\Gamma\left(\frac{\nu+1}{2}\right)}{\sqrt{\pi\nu}\Gamma\left(\frac{\nu}{2}\right)} \int_{-\infty}^t dx \left(1 + \frac{x^2}{\nu}\right)^{-\frac{\nu+1}{2}} \quad (\text{A.22})$$

Para un intervalo de confianza de 95 %,  $p = 0,95$  y para uno de 99 %,  $p = 0,99$ .

## Apéndice B – Reacciones Termoleculares

Las reacciones termoleculares se suelen representar por un único paso elemental de reacción



donde la constante de velocidad  $k_1(M)$  es función de la presión. Una descripción más realista involucra tres pasos elementales de reacción



en los cuales se crea un estado intermedio,  $Z^*$ , denominado aducto, el cual puede decaer a los reactivos iniciales, X e Y, o convertirse en el producto, Z, dependiendo de la presión total de la muestra.

Para obtener la forma funcional de la velocidad  $k_1$  con la presión de una forma sencilla conviene considerar que los sistemas están en condición de flujo, esto es, inyectando reactivo y removiendo producto



e igualar las soluciones de estado estacionario de ambos sistemas.

En estas condiciones y, en la aproximación de pseudo primer orden ( $X \ll Y$ ), la solución de estado estacionario del sistema reducido (reacción (B.1)) es

$$\tilde{X} = \frac{\nu}{k_1(M)Y} \quad (\text{B.6})$$

$$\tilde{Z} = \frac{\nu}{\kappa} \quad (\text{B.7})$$

mientras que la solución del sistema completo (reacciones (B.2), (B.3) y (B.4)), en las mismas condiciones es

$$\tilde{X} = \nu \frac{k_3 + k_4 M}{k_4 M k_2 Y} \quad (\text{B.8})$$

$$\tilde{Z} = \frac{\nu}{\kappa} \quad (\text{B.9})$$

Al igualar las ecuaciones (B.6) y (B.8) se obtiene:

$$k_1(M) = \frac{k_2 k_4 M}{k_4 M + k_3} \quad (\text{B.10})$$

Esta constante de velocidad efectiva es lineal con la presión en un régimen de baja presión y presenta un comportamiento de saturación para valores grandes de la presión.

Se definen las constantes  $k_0$  y  $k_\infty$  como los valores de la constante de velocidad efectiva en el régimen de baja y alta presión, respectivamente:

$$k_0 = \frac{k_2 k_4}{k_3} \quad k_\infty = k_2 \quad (\text{B.11})$$

por lo que la velocidad efectiva queda:

$$k_1(M) = \frac{k_0 M}{1 + \frac{k_0 M}{k_\infty}} \quad (\text{B.12})$$

Fuera de la condición de estado estacionario en flujo, la dinámica de los sistemas se obtiene de la siguiente manera:

El sistema de ecuaciones diferenciales asociado a la reacción (B.1) es

$$\frac{dX}{dt} = -k_1(M) Y X \quad (\text{B.13})$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_1(M) Y X \quad (\text{B.14})$$

La solución en la aproximación de pseudo primer orden ( $X \ll Y$ ) es:

$$X(t) = X_0 e^{-k_1(M) Y t} \quad (\text{B.15})$$

$$Z(t) = X_0 \left( 1 - e^{-k_1(M) Y t} \right) \quad (\text{B.16})$$

Por otro lado, el sistema de ecuaciones diferenciales asociado a las reacciones (B.2), (B.3) y (B.4) es



$$\frac{dX}{dt} = -k_2 YX + k_3 Z^* \quad (\text{B.17})$$

$$\frac{dZ^*}{dt} = k_2 YX - (k_3 + k_4 M)Z^* \quad (\text{B.18})$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_4 M Z^* \quad (\text{B.19})$$

La solución en las mismas condiciones que el sistema anterior es:

$$X(t) = \frac{X_0}{2} \left( \left( 1 + \frac{\omega - \alpha}{\Omega} \right) e^{-(\omega - \Omega)t} + \left( 1 - \frac{\omega - \alpha}{\Omega} \right) e^{-(\omega + \Omega)t} \right) \quad (\text{B.20})$$

$$Z(t) = X_0 \left( 1 - \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\omega}{\Omega} \right) e^{-(\omega - \Omega)t} - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\omega}{\Omega} \right) e^{-(\omega + \Omega)t} \right) \quad (\text{B.21})$$

con las definiciones

$$\alpha = k_2 Y \quad \omega = \frac{k_2 Y + k_3 + k_4 M}{2} \quad \Omega = \sqrt{\left( \frac{k_2 Y + k_3 + k_4 M}{2} \right)^2 - k_2 k_4 Y M} \quad (\text{B.22})$$

A primera vista las soluciones (B.15) y (B.16) no tienen nada que ver con las soluciones (B.20) y (B.21) por lo que no queda clara la equivalencia entre ambos sistemas. En vista de esto se realizó una serie de simulaciones numéricas a partir de lo cual se obtuvo que, para que los sistemas sean equivalentes, se debía cumplir la condición

$$k_3 \gg k_2 Y \quad (\text{B.22})$$

para cualquier rango de presión, M, indicando que el decaimiento unimolecular del aducto debe ser mucho más rápido que la velocidad de formación del mismo. Este resultado obtenido numéricamente se puede entender desde un punto de vista analítico. Definiendo el parámetro adimensional

$$\xi = \frac{k_2 Y}{k_3} \quad (\text{B.23})$$

el desarrollo en serie de Taylor a primer orden de las velocidades de decaimiento en las expresiones (B.20) y (B.21) es

$$\omega - \Omega \approx \frac{k_3 k_4 M}{k_3 + k_4 M} \xi = \frac{k_2 k_4 M Y}{k_3 + k_4 M} = k_1(M) Y \quad (\text{B.24})$$

$$\omega + \Omega \approx (k_3 + k_4 M) \left( 1 + \left( \frac{k_3}{k_3 + k_4 M} \right)^2 \xi \right) \quad (\text{B.25})$$

En estas expresiones se ve que de los dos términos temporales, uno decae muy rápidamente, (B.25), esencialmente a la velocidad de decaimiento del aducto, y el otro término tiene la velocidad de la reacción simple (B.1). En esta aproximación las ecuaciones (B.20) y (B.21) quedan

$$X(t) = \frac{X_0}{2} \left( e^{-k_1(M)Yt} - q_1 \xi + O(\xi^2) \right) \quad (\text{B.24})$$

$$Z(t) = X_0 \left( 1 - e^{-k_1(M)Yt} - q_2 \xi + O(\xi^2) \right) \quad (\text{B.25})$$

donde los parámetros  $q_1$  y  $q_2$  son

$$q_1 = \left( \frac{k_3}{k_3 + k_4 M} \right)^2 \left( e^{-k_1(M)Yt} - e^{-(k_3 + k_4 M)t} \right) \quad (\text{B.26})$$

$$q_2 = \frac{k_3 k_4 M}{(k_3 + k_4 M)^2} \left( e^{-k_1(M)Yt} - e^{-(k_3 + k_4 M)t} \right) \quad (\text{B.27})$$

y son siempre menores que 1. Para valores pequeños del parámetro  $\xi$  se recuperan las expresiones (B.15) y (B.16) y el apartamiento es menor o del orden de  $\xi$ .

En resumen, en la aproximación de pseudo primer orden para los reactivos ( $X \ll Y$ ) y para valores grandes de la velocidad de decaimiento unimolecular del aducto las reacciones termoleculares se pueden describir mediante un única reacción con una velocidad,  $k_T(M)$ , dependiente de la presión dada por

$$k_T(M) = \frac{k_0 M}{1 + \frac{k_0 M}{k_\infty}} \quad (\text{B.26})$$

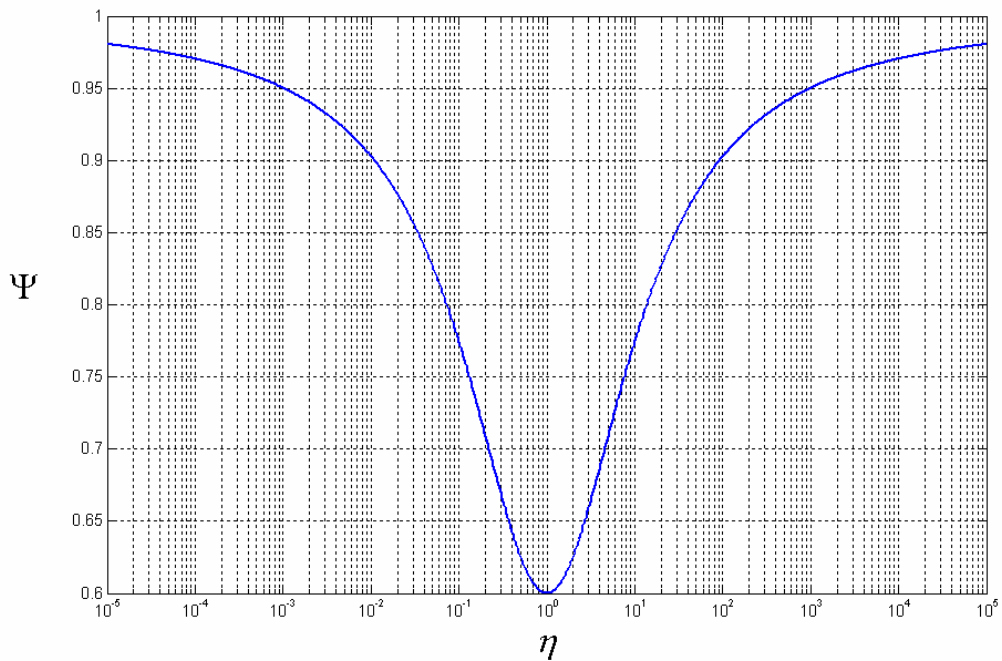
En la literatura [JPL, 2002] la velocidad de reacción se suele corregir con un término multiplicativo

$$k_T^C(M) = \frac{k_0 M}{1 + \frac{k_0 M}{k_\infty}} F^{\frac{1}{1 + \left(\log_{10}\left(\frac{k_0 M}{k_\infty}\right)\right)^2}} \quad (\text{B.26})$$

con  $F = 0,6$ . La Figura B.1 muestra la variación del factor de corrección con la presión adimensional utilizando las definiciones

$$\Psi = \frac{k_T^C(M)}{k_T(M)} = F^{\frac{1}{1 + \left(\log_{10}\left(\frac{k_0 M}{k_\infty}\right)\right)^2}} \quad (\text{B.27})$$

$$\eta = \frac{k_0 M}{k_\infty} \quad (\text{B.28})$$



**Figura B.1** Factor de corrección versus presión adimensional

Como se observa en la figura, esta corrección tiende a disminuir el valor de la constante de velocidad hasta un valor mínimo del 60 % correspondiente al valor de la presión para el cual las velocidades de los regímenes de baja y alta presión compiten.

En un sistema de baja presión la desexcitación del aducto posee un término adicional que es la termalización con las paredes lo cual se reduce a agregar una constante del tipo unimolecular a la  $k_1(M)$



por lo que la velocidad termolecular efectiva queda

$$k_1(\text{M}) = \frac{k_0 \text{M} + \alpha k_\infty}{1 + \frac{k_0 \text{M}}{k_\infty} + \alpha} \quad (\text{B.30})$$

siendo

$$\alpha = \frac{\kappa_w}{k_3} \quad (\text{B.31})$$

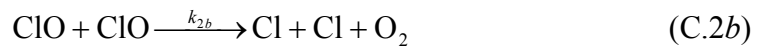
Para valores razonables de  $k_0$  y  $k_\infty$  el valor de  $k_3$  debe ser mayor o del orden de  $1 \mu\text{s}^{-1}$ . Esto lleva a que  $\alpha$  sea un número muy chico ya que la frecuencia de colisiones contra la pared es del orden de  $43 \text{ ms}^{-1}$ . Por lo tanto en el límite de baja presión debido a la baja desexcitación colisional del aducto contra las paredes o contra otras moléculas la velocidad efectiva es

$$k_1(\text{M}) = k_0[\text{M}] + \alpha k_\infty \quad (\text{B.32})$$

la cual es muy pequeña para tener algún efecto en la cinética del sistema de baja presión.

## Apéndice C – Ciclo Catalítico ClO + ClO

Con el fin de obtener una solución analítica del ciclo catalítico de destrucción de O<sub>3</sub> debido a colisiones ClO + ClO, se define el esquema cinético siguiente



El sistema de ecuaciones diferenciales asociado es:

$$\frac{d}{dt}[\text{Cl}] = -k_1[\text{O}_3][\text{Cl}] + (2k_{2b} + k_{2c})[\text{ClO}]^2 \quad (\text{C.3})$$

$$\frac{d}{dt}[\text{ClO}] = k_1[\text{O}_3][\text{Cl}] - 2(k_{2a} + k_{2b} + k_{2c})[\text{ClO}]^2 \quad (\text{C.4})$$

$$\frac{d}{dt}[\text{O}_3] = -k_1[\text{O}_3][\text{Cl}] \quad (\text{C.5})$$

A partir de la ec. (C.5) se puede conocer la evolución temporal de la concentración de O<sub>3</sub> integrando la ec. (C.6)

$$[\text{O}_3](t) = [\text{O}_3]_0 \exp\left(-k_1 \int_0^t dt' [\text{Cl}](t')\right) \quad (\text{C.6})$$

pero para ello se debe conocer la evolución temporal de la concentración de Cl.

Definiendo las variables adimensionales

$$x = \frac{[\text{ClO}]}{[\text{O}_3]_0} \quad y = \frac{[\text{Cl}]}{[\text{O}_3]_0} \quad z = 1 - \frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_3]_0} \quad \tau = k_1[\text{O}_3]_0 t \quad (\text{C.7})$$

el sistema queda

$$\frac{dx}{d\tau} = (1-z)y - \beta x^2 \quad (\text{C.8})$$

$$\frac{dy}{d\tau} = -(1-z)y + (1-\eta)\beta x^2 \quad (C.9)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = (1-z)y \quad (C.10)$$

con la definición de los parámetros

$$\beta = 2 \frac{k_{2a} + k_{2b} + k_{2c}}{k_1} \quad \eta = \frac{2k_{2a} + k_{2c}}{2(k_{2a} + k_{2b} + k_{2c})} \quad (C.11)$$

El parámetro  $\beta$  indica cuánto menos eficiente es la reacción ClO + ClO respecto de la de consumo de Cl por O<sub>3</sub>. A su vez el parámetro  $\eta$  corresponde a la fracción neta de pérdida de radicales clorados (Cl y ClO) en el ciclo catalítico.

Considerando que la concentración de O<sub>3</sub> varía poco en un pulso,  $z \ll 1$ , el sistema a resolver es

$$\frac{dx}{d\tau} = y - \beta x^2 \quad (C.12)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = -y + (1-\eta)\beta x^2 \quad (C.13)$$

con las condiciones iniciales  $x(\tau=0) = x_0$  y  $y(\tau=0) = y_0$ .

El único punto fijo del sistema es  $x = y = 0$  y es estable. Dado que las reacciones (C.2a) y (C.2b) son procesos de decenas de miles de colisiones mientras que la reacción (C.1) es un proceso de 10 colisiones, el parámetro  $\beta$  es muy pequeño y por lo tanto el sistema posee dos escalas de tiempo bien diferenciadas: una escala rápida con un tiempo adimensional  $\tau = 1$  y una escala lenta con  $\tau = (\eta \beta x_0)^{-1}$ .

Para cualquier condición inicial  $(x_0, y_0)$  el sistema evolucionará muy rápidamente a la condición  $y \sim (1-\eta) \beta x^2$  y a partir de allí lentamente al punto fijo  $(0, 0)$ .

Por lo tanto se puede considerar que la ec. (C.13) es una relación algebraica y se resuelve la ecuación diferencial para  $x$  con la condición inicial  $x_0^* = x_0 + y_0$ .

La solución es

$$x(\tau) = \frac{x_0 + y_0}{1 + \eta\beta(x_0 + y_0)\tau} \quad (C.14)$$

$$y(\tau) = \frac{(1-\eta)\beta(x_0 + y_0)^2}{(1 + \eta\beta(x_0 + y_0)\tau)^2} \quad (C.15)$$

La cantidad de ozono consumido durante el ciclo se obtiene al hacer tender la ec (C.6) a infinito utilizando la expresión (C.15) para la concentración de Cl, resultando:

$$\Delta[\text{O}_3] \approx \frac{1-\eta}{\eta}[\text{ClO}]_0 + \frac{1}{\eta}[\text{Cl}]_0 \quad (\text{C.16})$$

## Apéndice D – Fracción disociada por pulso

La variación temporal de la concentración local de una sustancia,  $n(r,z,t)$ , al incidir radiación de intensidad  $I(r,z,t)$  se puede escribir:

$$\frac{d}{dt}n(r,z,t) = -\sigma I(r,z,t)n(r,z,t) \quad (\text{D.1})$$

siendo  $\sigma$  la sección eficaz de absorción de la sustancia, considerando una eficiencia cuántica de disociación unitaria para la misma y que la geometría del sistema posee simetría de revolución. Las unidades de  $n$  y de  $I$  son moléculas por unidad de volumen y fotones por unidad de área y por unidad de tiempo, respectivamente.

Si la radiación incidente proviene de un láser pulsado y el medio produce poca atenuación se puede proponer la siguiente dependencia espacio temporal del pulso

$$I(r,z,t) = \phi(r,z)\psi(t - z/c) \quad (\text{D.2})$$

considerando normalizada la parte temporal

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \psi(t) = 1 \quad (\text{D.3})$$

En estas condiciones y teniendo en cuenta que inicialmente la concentración es espacialmente uniforme la ec. (D.1) se puede integrar

$$n(r,z) = n_0 e^{-\sigma\phi(r,z)} \quad (\text{D.4})$$

El número total de moléculas que quedaron luego del pulso es

$$\int_V dV n(r,z) = n_0 \int_V dV e^{-\sigma\phi(r,z)} \quad (\text{D.5})$$

$$N = N_0 \frac{8}{D^2 L} \int_0^L dz \int_0^{D/2} r dr e^{-\sigma\phi(r,z)} \quad (\text{D.6})$$

siendo  $V$ ,  $L$  y  $D$  el volumen, la longitud y del diámetro de la celda, respectivamente. Considerando baja absorción de la muestra se puede despreciar la atenuación del láser



$$\frac{N}{N_0} = \frac{8}{D^2} \int_0^{D/2} r dr e^{-\sigma \phi(r)} \quad (\text{D.7})$$

La fracción disociada por pulso será

$$f = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{8}{D^2} \int_0^{D/2} r dr e^{-\sigma \phi(r)} \quad (\text{D.8})$$

Considerando una dependencia espacial de la intensidad del tipo

$$\phi(r) = \begin{cases} \phi_0 & 0 < r < d/2 \\ 0 & d/2 < r < D/2 \end{cases} \quad (\text{D.9})$$

la ec. (D.8) se integra fácilmente quedando

$$f = \frac{d^2}{D^2} (1 - e^{-\eta}) \quad (\text{D.10})$$

siendo

$$\eta = \frac{4\sigma}{\pi d^2} \frac{E}{h\nu} \quad (\text{D.11})$$

el número medio de fotones absorbidos por molécula.

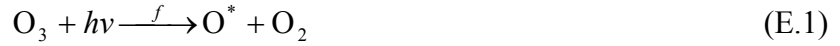
## Apéndice E - Modelo de Estado Estacionario

En la sección **5.3 Fotólisis de destello en un sistema de flujo de baja presión** los resultados se modelaron comparando los valores de estado estacionario de las concentraciones de los diferentes componentes medidos con los obtenidos a partir de las simulaciones numéricas. Dichos valores simulados, en principio, se podían obtener a partir de la integración numérica del sistema de ecuaciones diferenciales asociado al esquema cinético en cuestión. En la mayoría de los casos el tiempo entre pulsos era más corto que el tiempo de residencia de la muestra en el fotorreactor por lo que el sistema se integraba pulso a pulso utilizando las condiciones finales de un pulso como las iniciales del siguiente más la contribución del láser. En ese caso como estimadores de los valores de estado estacionario se utilizaban los valores medios de las concentraciones a tiempos largos, luego de muchos pulsos. Debido a la gran diferencia en las distintas escalas de tiempo de los distintos procesos para alcanzar el estado estacionario, rangos que van desde pocos nanosegundos para la desaparición del oxígeno singlete hasta varios segundos, el tiempo de máquina para cada integración era bastante largo. A su vez dicha integración se realizaba para cada conjunto de presiones iniciales de reactivo. En particular, en el caso del sistema  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_3$  la integración involucraba un conjunto de 15 sustancias durante más de 100 pulsos para alrededor de 14 valores iniciales de presiones de reactivo. Por otro lado, en las distintas etapas del trabajo se utilizaron técnicas de regresión no lineal para obtener parámetros desconocidos (por ejemplo, las velocidades de descomposición de  $\text{O}(^1D)$ , Cl y ClO con las paredes de la celda) a partir del ajuste de los datos medidos con los simulados. Estas técnicas son del tipo recursivas y para converger requieren de un número considerable de pasos.

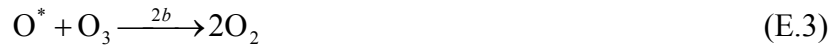
En vista de esto se desarrolló un método numérico iterativo para obtener los valores de estado estacionario de las distintas sustancias sin la necesidad de integrar numéricamente el sistema de de ecuaciones diferenciales para todos los pulsos del láser hasta alcanzar el estacionario. El método se basa en considerar solamente dos escalas de tiempo: una rápida y una lenta. En la primera se consideran los efectos del láser y de las reacciones más eficientes (menos de 100 colisiones) y en la segunda, las reacciones menos eficientes y el efecto del escape de la muestra del fotorreactor.

Este método se ejemplifica en el sistema O<sub>3</sub> puro, mediante el siguiente esquema cinético muy simple:

El láser disocia una fracción  $f$  de O<sub>3</sub> generando oxígeno singlete y molecular. Por simplicidad en este ejemplo se considera que el oxígeno molecular no se genera excitado electrónicamente. A su vez para simplificar la notación me referiré a O\* como oxígeno singlete (O(<sup>1</sup>D)) y por O al triplete (O(<sup>3</sup>P)).



Como ya se vio a lo largo del trabajo, el radical O\* se consume destruyendo O<sub>3</sub> o colisionando con las paredes del fotorreactor.



Como ejemplo de proceso lento se considera la disociación de O<sub>3</sub> por el radical oxígeno triplete:



Finalmente la dinámica del flujo se tiene en cuenta con el ingreso de reactivo al fotorreactor y el escape de la muestra del mismo:



No se tuvo en cuenta el escape de la celda del radical O\* ya que éste se destruye en tiempos mucho más cortos que el tiempo de residencia.

En este caso el sistema es lo suficientemente simple como para poder describirse con sólo 3 compuestos: O<sub>3</sub>, O\* y O.

El sistema de ecuaciones diferenciales asociado a este esquema es:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = R_{O_3} - \kappa_{O_3}[O_3] - k_2[O^*][O_3] - k_3[O][O_3] \quad (E.9)$$

$$\frac{d[O^*]}{dt} = -\kappa_0[O^*] - k_2[O^*][O_3] - k_w[O^*] \quad (E.10)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = 2k_{2a}[O^*][O_3] - \kappa_0[O] - k_3[O][O_3] \quad (E.11)$$

con las condiciones iniciales

$$[O_3]_0 = (1-f)[O_3] \quad (E.12)$$

$$[O^*]_0 = f[O_3] \quad (E.13)$$

$$[O]_0 = 0 \quad (E.14)$$

El efecto de acumulación de pulsos se tiene en cuenta en las condiciones iniciales para el  $n$ -ésimo pulso en función de las concentraciones un instante anterior a la llegada del pulso

$$[O_3]_n(t=0) = (1-f)[O_3]_{n-1}(t=\tau) \quad (E.15)$$

$$[O^*]_n(t=0) = f[O_3]_{n-1}(t=\tau) \quad (E.16)$$

$$[O]_n(t=0) = [O]_{n-1}(t=\tau) \quad (E.17)$$

siendo  $\tau$  el tiempo entre pulsos. Nuevamente, en la expresión (E.16) se considera que el radical  $O^*$  es lo suficientemente reactivo como para consumirse totalmente entre pulsos. En principio el sistema se resuelve repitiendo la integración del sistema de ecuaciones (E.9)-(E.11) durante muchos pulsos del láser ( $n \rightarrow \infty$ ) con las condiciones iniciales dadas por las expresiones (E.15)-(E.17). Sin embargo la base del método propuesto es la siguiente:

- Dado que se quiere obtener las concentraciones de estado estacionario y el radical oxígeno singlete se consume muy rápidamente el sistema se reduce de 3 variables a sólo 2:  $O_3$  y  $O$ .
- El sistema algebraico a resolver se obtiene a partir de igualar a cero las derivadas temporales en (E.9) y (E.11) (condición de estado estacionario).
- La contribución de los procesos rápidos (reacciones (E.1) - (E.4)) se tiene en cuenta agrega al sistema de ecuaciones algebraicas flujos de entrada o de salida. Estos flujos se definen como la cantidad de reactivo consumido (o de producto generado) por pulso en dichos procesos dividido el tiempo entre pulsos.

$$0 = R_{O_3} - \kappa_{O_3}[\tilde{O}_3] - k_3[\tilde{O}][\tilde{O}_3] - f_{O_3}[\tilde{O}_3] \quad (E.18)$$

$$0 = f_o[\tilde{O}_3] - \kappa_o[\tilde{O}] - k_3[\tilde{O}][\tilde{O}_3] \quad (E.19)$$

siendo

$$f_{O_3} = \left( 1 + \frac{k_2[\tilde{O}_3]}{k_2[\tilde{O}_3] + \kappa_\omega} \right) \frac{f}{\tau} \quad (E.20)$$

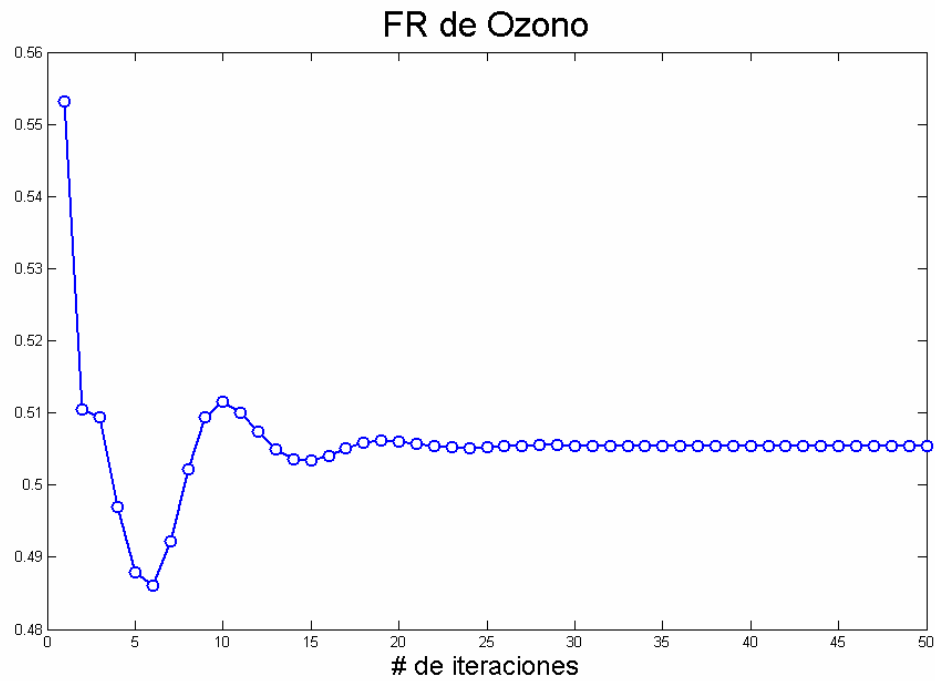
$$f_o = \frac{2k_{2a}[\tilde{O}_3]}{k_2[\tilde{O}_3] + \kappa_\omega} \frac{f}{\tau} \quad (E.21)$$

donde las concentraciones con el símbolo  $\sim$  son las de estado estacionario.

Las concentraciones de estado estacionario de  $O_3$  y  $O$  se obtienen despejando de las expresiones (E.18) y (E.19):

$$[\tilde{O}_3] = \frac{R_{O_3}}{\kappa_{O_3} + k_3[\tilde{O}] + f_{O_3}} \quad (E.22)$$

$$[\tilde{O}] = \frac{f_o}{\kappa_o + k_3[\tilde{O}_3]} [\tilde{O}_3] \quad (E.23)$$



**Figura E.1:** Fracción remanente de  $O_3$  vs número de iteraciones.

El problema se redujo a evaluar recurrentemente las ecuaciones (E.22) y (E.23) con las definiciones (E.20) y (E.21) comenzando con algún valor inicial como semilla, como por ejemplo:

$$[\text{O}_3]_{\text{inicial}} = [\text{O}_3]_{\text{sin láser}} \quad (\text{E.24})$$

$$[\text{O}]_{\text{inicial}} = 0 \quad (\text{E.25})$$

Luego de pocas iteraciones (típicamente menos de 50) el sistema converge a los valores de estado estacionario. La Figura E.1 muestra un ejemplo de la convergencia de la fracción remanente de  $\text{O}_3$  para alrededor de 25 iteraciones utilizando el esquema anterior.

Aplicando el método al sistema  $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_3$ , descrito por el esquema cinético de la Tabla 5.5 la condición de estado estacionario es:

$$0 = R_{\text{O}_3} - \kappa_{\text{O}_3}[\text{O}_3] - k_7[\text{Cl}][\text{O}_3] - k_9[\text{O}_2^*][\text{O}_3] - k_{12}[\text{O}][\text{O}_3] - f_{\text{O}_3}[\text{O}_3] \quad (\text{E.26})$$

$$0 = R_{\text{CF}_2\text{Cl}_2} - \kappa_{\text{CF}_2\text{Cl}_2}[\text{CF}_2\text{Cl}_2] - f_{\text{CF}_2\text{Cl}_2}[\text{CF}_2\text{Cl}_2] \quad (\text{E.27})$$

$$0 = r_{\text{Cl}_2} - \kappa_{\text{Cl}_2}[\text{Cl}_2] + k_{11a}[\text{ClO}]^2 \quad (\text{E.28})$$

$$0 = r_{\text{CF}_2\text{O}} - \kappa_{\text{CF}_2\text{O}}[\text{CF}_2\text{O}] + k_{10}[\text{CF}_2\text{Cl}][\text{O}_3] \quad (\text{E.29})$$

$$0 = r_{\text{CF}_2\text{Cl}} - \kappa_{\text{CF}_2\text{Cl}}[\text{CF}_2\text{Cl}] - k_{10}[\text{CF}_2\text{Cl}][\text{O}_3] \quad (\text{E.30})$$

$$0 = r_{\text{ClO}} - \kappa_{\text{ClO}}[\text{ClO}] + k_7[\text{Cl}][\text{O}_3] - k_8[\text{O}][\text{ClO}] - 2(k_{11a} + k_{11b} + k_{11c})[\text{ClO}]^2 \quad (\text{E.31})$$

$$0 = r_{\text{Cl}} - \kappa_{\text{Cl}}[\text{Cl}] + k_{10}[\text{CF}_2\text{Cl}][\text{O}_3] + (2k_{11b} + k_{11c})[\text{ClO}]^2 - \dots \\ \dots - k_7[\text{Cl}][\text{O}_3] + k_8[\text{O}][\text{ClO}] \quad (\text{E.32})$$

$$0 = r_{\text{O}} - \kappa_{\text{O}}[\text{O}] + k_9[\text{O}_2^*][\text{O}_3] - k_{12}[\text{O}][\text{O}_3] - k_8[\text{O}][\text{ClO}] \quad (\text{E.33})$$

$$0 = r_{\text{O}_2} - \kappa_{\text{O}_2}[\text{O}_2] + k_7[\text{Cl}][\text{O}_3] + k_8[\text{O}][\text{ClO}] + 2k_9[\text{O}_2^*][\text{O}_3] + \dots \\ \dots + k_{10}[\text{CF}_2\text{Cl}][\text{O}_3] + k_{10}[\text{CF}_2\text{Cl}][\text{O}_3] + (k_{11a} + k_{11b})[\text{ClO}]^2 + 2k_{12}[\text{O}][\text{O}_3] \quad (\text{E.34})$$

$$0 = r_{\text{O}_2^*} - \kappa_{\text{O}_2^*}[\text{O}_2^*] - k_9[\text{O}_2^*][\text{O}_3] \quad (\text{E.35})$$

Despejando se obtienen los valores de estado estacionario de todas las sustancias involucradas:

$$[O_3] = \frac{R_{O_3}}{\kappa_{O_3} + k_7[Cl] + k_9[O_2^*] + k_{12}[O] + f_{O_3}} \quad (E.36)$$

$$[CF_2Cl_2] = \frac{R_{CF_2Cl_2}}{\kappa_{CF_2Cl_2} + f_{CF_2Cl_2}} \quad (E.37)$$

$$[Cl_2] = \frac{r_{Cl_2} + k_{11a}[ClO]^2}{\kappa_{Cl_2}} \quad (E.39)$$

$$[CF_2O] = \frac{r_{CF_2O} + k_{10}[CF_2Cl][O_3]}{\kappa_{CF_2O}} \quad (E.40)$$

$$[CF_2Cl] = \frac{r_{CF_2Cl}}{\kappa_{CF_2Cl} + k_{10}[O_3]} \quad (E.41)$$

$$[ClO] = \frac{r_{ClO} + k_7[Cl][O_3]}{\kappa_{ClO} + k_8[O] + 2(k_{11a} + k_{11b} + k_{11c})[ClO]} \quad (E.42)$$

$$[Cl] = \frac{r_{Cl} + k_{10}[CF_2Cl][O_3] + (2k_{11b} + k_{11c})[ClO]^2 + k_8[O][ClO]}{\kappa_{Cl} + k_7[O_3]} \quad (E.43)$$

$$[O] = \frac{r_O + k_9[O_2^*][O_3]}{\kappa_O + k_{12}[O_3] + k_8[ClO]} \quad (E.44)$$

$$[O_2] = \frac{1}{\kappa_{O_2}} (r_{O_2} + k_7[Cl][O_3] + k_8[O][ClO] + 2k_9[O_2^*][O_3] + \dots \\ \dots + (k_{11a} + k_{11b})[ClO]^2 + 2k_{12}[O][O_3]) \quad (E.45)$$

$$[O_2^*] = \frac{r_{O_2^*}}{\kappa_{O_2} + k_9[O_3]} \quad (E.46)$$

Las fracciones, por unidad de tiempo, de los reactivos disociadas en el ciclo rápido son:

$$f_{O_3} = \left( 1 + \frac{(k_{1a} + k_{1b})[O_3]}{K} \right) \frac{f}{\tau} \quad (E.47)$$

$$f_{CF_2Cl_2} = \frac{(k_{2a} + k_{2b} + k_{2c})[O_3]}{K} \frac{f}{\tau} \quad (E.48)$$

Las cantidades, por unidad de tiempo, de productos e intermediarios generadas en el ciclo rápido son:

$$r_{\text{Cl}_2} = \frac{k_{2b}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{K} \frac{f}{\tau} [\text{O}_3] \quad (\text{E.49})$$

$$r_{\text{CF}_2\text{O}} = \frac{(k_{2b} + k_{2c})[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{K} \frac{f}{\tau} [\text{O}_3] \quad (\text{E.50})$$

$$r_{\text{CF}_2\text{Cl}} = \frac{k_{2a}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{K} \frac{f}{\tau} [\text{O}_3] \quad (\text{E.51})$$

$$r_{\text{ClO}} = \frac{k_{2a}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{K} \frac{f}{\tau} [\text{O}_3] \quad (\text{E.52})$$

$$r_{\text{Cl}} = \frac{2k_{2c}[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{K} \frac{f}{\tau} [\text{O}_3] \quad (\text{E.53})$$

$$r_{\text{O}} = \frac{2k_{1a}[\text{O}_3] + k_{2d}[\text{CF}_2\text{Cl}_2] + k_3[\text{O}_2]}{K} \frac{f}{\tau} [\text{O}_3] \quad (\text{E.54})$$

$$r_{\text{O}_2} = \frac{(k_{1a} + 2k_{1b})[\text{O}_3]}{K} \frac{f}{\tau} [\text{O}_3] \quad (\text{E.55})$$

$$r_{\text{O}_2^*} = \frac{f}{\tau} [\text{O}_3] \quad (\text{E.56})$$

siendo

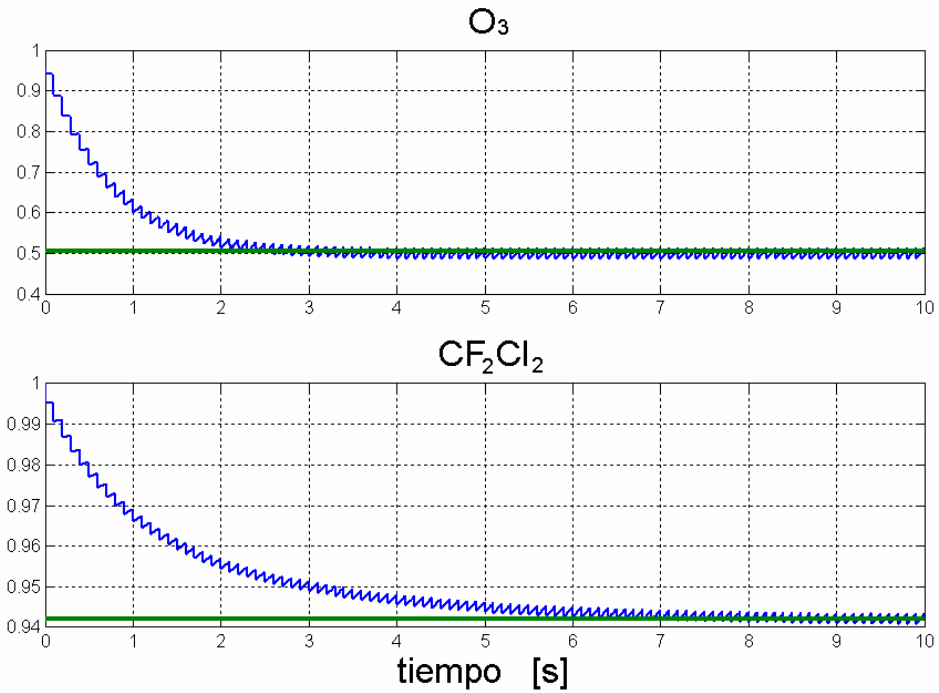
$$K = (k_{1a} + k_{1b})[\text{O}_3] + (k_{2a} + k_{2b} + k_{2c} + k_{2d})[\text{CF}_2\text{Cl}_2] + k_3[\text{O}_2] + \kappa_{\omega} \quad (\text{E.57})$$

La Figura E.2 muestra la evolución temporal de las fracciones remanentes de los reactivos  $\text{O}_3$  y  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  obtenida de una simulación integrando el sistema completo de ecuaciones pulso a pulso. En la simulación la muestra era irradiada con 100 pulsos. Se superpusieron en línea continua los valores de estado estacionario obtenidos con el modelo simplificado observándose que el valor de estacionario estimado cae dentro de la fluctuación pulso a pulso de las concentraciones.

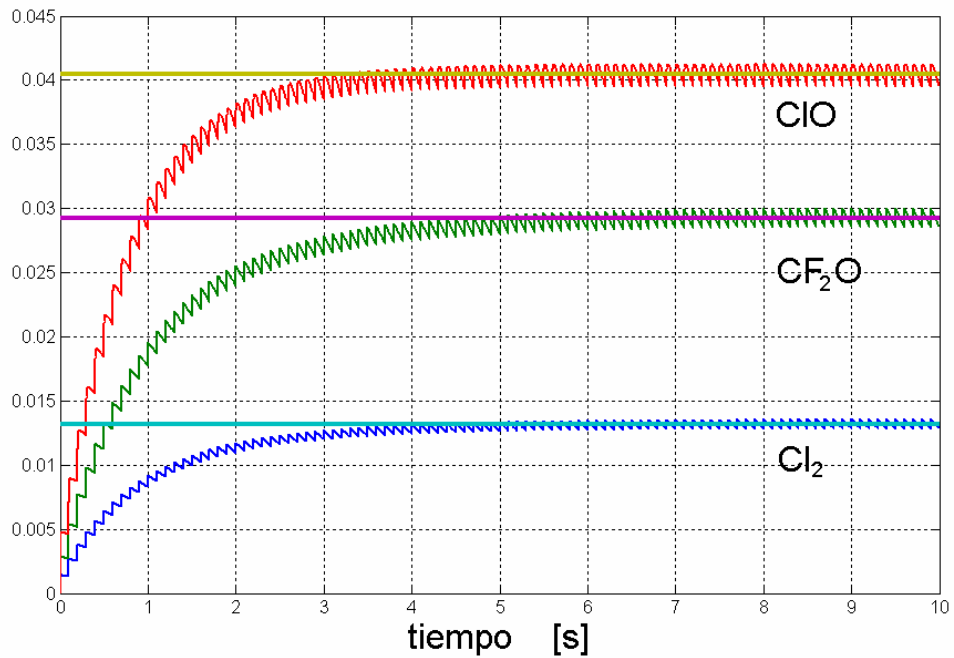
La Figura E.3 muestra la evolución temporal de las concentraciones adimensionales de los productos  $\text{Cl}_2$  y  $\text{CF}_2\text{O}$  y del intermediario  $\text{ClO}$  obtenida también de la simulación numérica del sistema completo. La adimensionalización corresponde a la relación entre la presión parcial de la sustancia y la presión parcial inicial del reactivo  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .



Nuevamente se superpusieron en línea continua los valores de estado estacionario obtenidos con el modelo simplificado.



**Figura E.2:** Fracción remanente de  $O_3$  y de  $CF_2Cl_2$  vs. tiempo.



**Figura E.3:** Concentración adimensional de productos e intermediarios vs. Tiempo.



## Apéndice F – Calibración de la señal de CF<sub>2</sub>O

Para el análisis y la comparación de los datos experimentales con los obtenidos por los modelos tanto analíticos como numéricos fue necesaria la determinación de la constante de calibración del observable CF<sub>2</sub>O en relación a la intensidad medida en la masa 47. Si bien, en general las intensidades se adimensionalizaron a la del reactivo CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> con la mas 85, como se mencionó en el Capítulo 4, la sensibilidad del equipo es función de parámetros tales como la sección eficaz de ionización, el potencial en la región de ionización y de la resolución.

En vista de esto se procedió a realizar la calibración del observable CF<sub>2</sub>O la cual se detalla a continuación:

Para realizar esta calibración se cargó en una celda una mezcla de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> y se la irradió con un láser de CO<sub>2</sub> TEA. Como se comentó en el capítulo 2 el único producto fluorocarbonado de este sistema es CF<sub>2</sub>O. Las concentraciones de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y CF<sub>2</sub>O se determinaron mediante espectrometría IR.

Luego se conectó la celda al espectrómetro de masas a través de una llave de paso micrométrico y se midieron las intensidades de la masa 47, asociada a los iones C<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup> y CFO<sup>+</sup>, provenientes de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y CF<sub>2</sub>O, respectivamente, y de las masas 49 y 50, asociadas a los iones C<sup>37</sup>Cl<sup>+</sup> y CF<sub>2</sub><sup>+</sup>, provenientes esencialmente del reactivo CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Estas intensidades se midieron varias veces de forma tal de obtener la suficiente estadística como para evaluar los errores en las determinaciones.

A su vez, también se cargó la celda con una muestra de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro y se realizaron varios espectros de forma tal de desacoplar las contribuciones de ambos compuestos a la masa 47.

La Figura F.1 muestra los valores de las intensidades medidas en las masas 47 y 49 respecto de la medida en la 50 en la muestra conteniendo CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro a una presión de 28,2 Torr. Se realizó un ajuste mediante regresión lineal hallándose las pendientes:

$$I_{47} = (0,2469 \pm 0,0044) I_{50} \quad (\text{F.1})$$

$$I_{49} = (0,0884 \pm 0,0022) I_{50} \quad (\text{F.2})$$

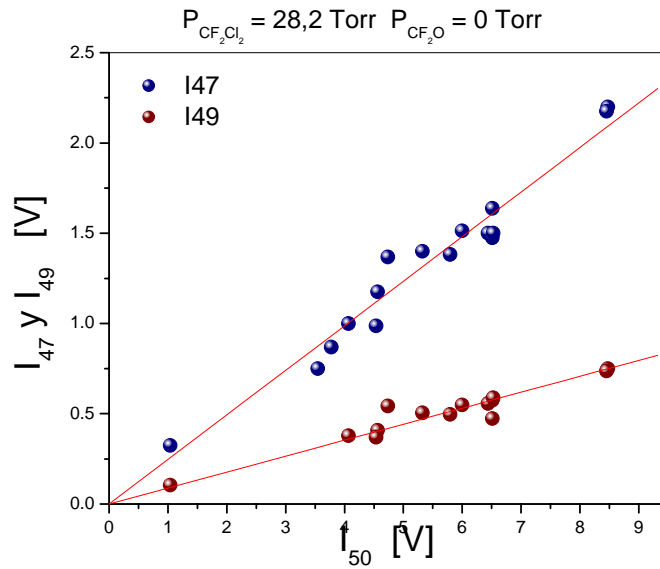
Considerando que las intensidades medidas se asocian a las presiones de los distintos compuestos dentro de la celda se puede definir

$$I_{47}|_A = \sigma_{CF_2Cl_2}^{47} [CF_2Cl_2] \quad (F.3)$$

$$I_{49}|_A = \beta \sigma_{CF_2Cl_2}^{47} [CF_2Cl_2] \quad (F.4)$$

$$I_{50}|_A = \sigma_{CF_2Cl_2}^{50} [CF_2Cl_2] \quad (F.5)$$

siendo  $\sigma_{CF_2Cl_2}^{47}$  y  $\sigma_{CF_2Cl_2}^{50}$  las secciones eficaces de ionización de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en las masas 47 y 50, respectivamente. En realidad se debería agregar una constante instrumental multiplicativa que tenga en cuenta la sensibilidad del equipo pero al relativizar las intensidades este constante no influye. El parámetro  $\beta$  indica la proporción del isótopo <sup>37</sup>Cl al <sup>35</sup>Cl, y el subíndice  $A$  indica que estas definiciones corresponden a la muestra sin irradiar, esto es, con CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro.



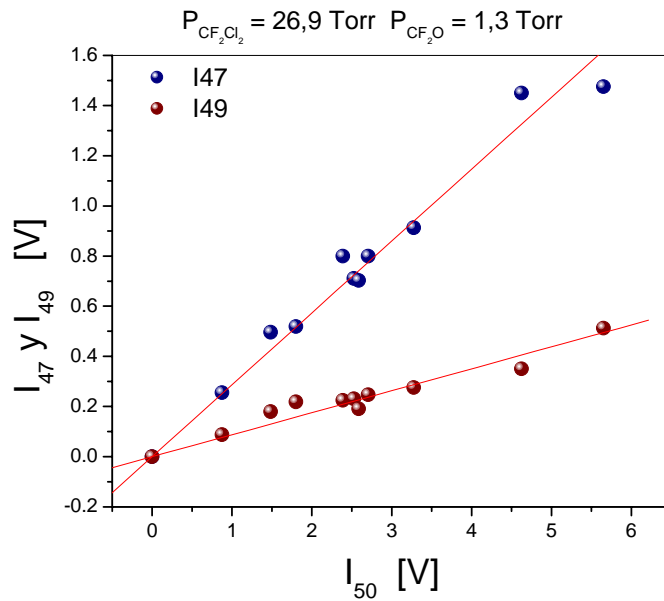
**Figura F.1:** Intensidades en las masas 47 y 49 vs la intensidad en la masa 50. Muestra conteniendo CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro.

A partir de los cocientes de las expresiones (F.3) y (F.4) y (F.3) y (F.5) se obtienen los parámetros:

$$\frac{I_{47}}{I_{50}}|_A = \frac{\sigma_{CF_2Cl_2}^{47}}{\sigma_{CF_2Cl_2}^{50}} = \zeta = 0,2469 \pm 0,0044 \quad (F.6)$$

$$\frac{I_{49}}{I_{47}}|_A = \beta = 0,358 \pm 0,011 \quad (F.7)$$

El parámetro  $\zeta$  estima la proporción de la intensidad del pico 47 relativa a la del 50 para CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. El valor de  $\beta$  reportado en la literatura es 0,324 el cual coincide con el resultado de la expresión (F.7) dentro del 10 %. Esta discrepancia puede deberse al modo de estimar la intensidad: con el valor máximo del pico o bien con la integral del pico. Si bien la integral del pico es menos sensible a la forma particular de éste, se optó por usar como estimador al valor máximo del pico ya que es menos sensible a la resolución y, por lo tanto, a interferencias de picos vecinos.



**Figura F.2:** Intensidades en las masa 47 y 49 vs intensidad en la masa 50. Muestra conteniendo CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y CF<sub>2</sub>O.

La Figura F.2 muestra los valores de las intensidades medidas en las masas 47 y 49 respecto de la medida en la 50 con la muestra irradiada conteniendo 26,9 Torr de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y 1,3 Torr de CF<sub>2</sub>O. Nuevamente se realizó un ajuste mediante regresión lineal hallándose las pendientes:

$$I_{47} = (0,2866 \pm 0,0077) I_{50} \quad (\text{F.8})$$

$$I_{49} = (0,0876 \pm 0,0035) I_{50} \quad (\text{F.9})$$

Las asociaciones entre las intensidades detectadas y las presiones dentro de la celda ahora son

$$I_{47}|_B = \sigma_{\text{CF}_2\text{O}}^{47} [\text{CF}_2\text{O}] + \sigma_{\text{CF}_2\text{Cl}_2}^{47} [\text{CF}_2\text{Cl}_2] \quad (\text{F.10})$$

$$I_{49}|_B = \beta \sigma_{CF_2Cl_2}^{47} [CF_2Cl_2] \quad (F.11)$$

$$I_{50}|_B = \sigma_{CF_2O}^{50} [CF_2O] + \sigma_{CF_2Cl_2}^{50} [CF_2Cl_2] \approx \sigma_{CF_2Cl_2}^{50} [CF_2Cl_2] \quad (F.12)$$

con las definiciones anteriores y  $\sigma_{CF_2O}^{47}$  y  $\sigma_{CF_2O}^{50}$  las secciones eficaces de ionización de CF<sub>2</sub>O en las masas 47 y 50, respectivamente. El subíndice *B* indica que las medidas corresponden a la muestra conteniendo CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y CF<sub>2</sub>O. En la expresión (F.12) se despreció la contribución de CF<sub>2</sub>O al ión CF<sub>2</sub><sup>+</sup> ya que, por un lado, la intensidad relativa de este ión a la del principal, CFO<sup>+</sup>, es muy pequeña y, por otro, a que la cantidad de CF<sub>2</sub>O es mucho menor que la de CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Una prueba de esto es la similitud entre las pendientes obtenidas en (F.2) y (F.9). Nuevamente los cocientes de las intensidades son

$$\frac{I_{47}|_B}{I_{50}|_B} = \frac{\sigma_{CF_2O}^{47} [CF_2O] + \sigma_{CF_2Cl_2}^{47} [CF_2Cl_2]}{\sigma_{CF_2Cl_2}^{50} [CF_2Cl_2]} = \frac{\sigma_{CF_2O}^{47} [CF_2O]}{\sigma_{CF_2Cl_2}^{50} [CF_2Cl_2]} + \zeta \quad (F.13)$$

Finalmente, el cociente de las relaciones entre I<sub>47</sub> e I<sub>50</sub> en presencia y en ausencia de CF<sub>2</sub>O, respectivamente, está dado por:

$$\frac{\frac{I_{47}|_B}{I_{50}|_B}}{\frac{I_{47}|_A}{I_{50}|_A}} = \frac{I_{47}|_B}{I_{47}|_A} = \frac{1}{\zeta} \frac{\sigma_{CF_2O}^{47} [CF_2O]}{\sigma_{CF_2Cl_2}^{50} [CF_2Cl_2]} + 1 = \mu \frac{[CF_2O]}{[CF_2Cl_2]} + 1 \quad (F.14)$$

siendo

$$\mu = \frac{1}{\zeta} \frac{\sigma_{CF_2O}^{47}}{\sigma_{CF_2Cl_2}^{50}} = \frac{\sigma_{CF_2O}^{47}}{\sigma_{CF_2Cl_2}^{47}} \quad (F.15)$$

Invirtiendo la expresión (F.14) se obtiene

$$\frac{[CF_2O]}{[CF_2Cl_2]} = \frac{1}{\mu} \left( \frac{I_{47}|_B}{I_{47}|_A} - 1 \right) \quad (F.16)$$

la cual vincula la relación entre las presiones dentro de la celda con la relación entre las intensidades medidas en la masa 47, con y sin CF<sub>2</sub>O. La constante de calibración se obtiene del cociente de las pendientes de las expresiones (F.8) y (F.1), respectivamente, y con la relación de presiones de CF<sub>2</sub>O y CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> utilizadas.

$$\mu = \frac{[\text{CF}_2\text{Cl}_2]}{[\text{CF}_2\text{O}]} \left( \frac{I_{47}|_B}{I_{47}|_A} - 1 \right) = 3,33 \pm 0,23 \quad (\text{F.17})$$

con un error del 7 % estimado a partir de las incertezas de las pendientes y en la determinación de las presiones.