

DEGRADACIÓN TROPOSFÉRICA DEL 3-CLORO-2-METIL-1-PROPENO: COEFICIENTES DE VELOCIDAD CON RADICALES OH Y ÁTOMOS DE CLORO A PRESIÓN ATMOSFÉRICA Y 298K

TROPOSPHERIC DEGRADATION OF 3-CHLORO-2-METHYL-1-PROPENE: RATE COEFFICIENTS OH RADICALS AND CHLORINE ATOMS AT ATMOSPHERIC PRESSURE AND 298K

CYNTHIA B. RIVELA FRETES^{a,b}; RODRIGO G. GIBILISCO^{b,c}; MARIANO A. TERUEL^{b,d}

^aFacultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción, Campus Universitario, San Lorenzo, Paraguay. E-mail: crivela@fcq.unc.edu.ar

^bInstituto de Investigaciones en Físicoquímica, I.N.F.I.Q.C., CONICET, Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina. E-mail: ^crgibilisco@fcq.unc.edu.ar; ^dmteruel@fcq.unc.edu.ar

Resumen: Estudios cinéticos relativos de las reacciones de los radicales OH y átomos de Cl con 3-cloro-2-metil-1-propeno se han realizado por primera vez a 298 K y 1 atm por GC-FID. Los coeficientes de velocidad se encuentran (en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$): $k_1 (\text{OH} + \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}) = (3,23 \pm 0,35) \cdot 10^{-11}$, $k_2 (\text{Cl} + \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}) = (2,10 \pm 0,78) \times 10^{-10}$ con incertidumbres que representan $2\sigma \pm$. La identificación del producto se realizó bajo condiciones atmosféricas mediante la técnica de microextracción en fase sólida (SPME) / GC-MS para la reacción OH. La Cloropropanona fue identificada como el principal producto de degradación que está en acuerdo con la descomposición del 1,2-hidroxi alcoxi del radical formado. Además, se analizan las tendencias de reactividad e implicaciones atmosféricas.

Palabras Clave: degradación atmosférica, tropósfera, radicales, velocidad de reacción.

Abstract: Relative kinetics of the reactions of OH radicals and Cl atoms with 3-chloro-2-methyl-1-propene have been studied for the first time at 298 K and 1 atm by GC-FID. Rate coefficients are found to be (in $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$): $k_1 (\text{OH} + \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}) = (3.23 \pm 0.35) \times 10^{-11}$, $k_2 (\text{Cl} + \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}) = (2.10 \pm 0.78) \times 10^{-10}$ with uncertainties representing $\pm 2\sigma$. Product identification under atmospheric conditions was performed by solid phase microextraction (SPME) / GC-MS for OH reaction. Chloropropanone was identified as the main degradation product in accordance with the decomposition of the 1,2-hydroxy alkoxy radical formed. Additionally, reactivity trends and atmospheric implications are discussed.

Key words: atmospheric degradation, troposphere, radicals, reaction rate.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son utilizados como solventes, aditivos para combustibles o combustibles alternativos. Gran cantidad de estos compuestos, de origen bio o antropogénico, pueden entrar a la atmósfera donde sufren transformaciones químicas. La principal vía de oxidación de estos compuestos en la tropósfera es la reacción con los radicales OH, átomos de Cl o fotólisis solar (Moortgat G., 2001). El 3-cloro-2-metil-1-propeno es utilizado como un intermediario para la síntesis de compuestos orgánicos y pesticidas o como aditivo en la industria textil y de perfumería. En algunos países es usado como un fumigante insecticida

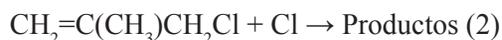
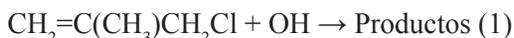
para cereales, tabaco, y el suelo (U.S. Department of Health and Human Services, 2011). El 3-cloro-2-metil-propeno probablemente se disuelve en gotas y aerosoles, se hidroliza, y posteriormente se oxida en la fase líquida. La degradación en la atmósfera de los compuestos oxigenados insaturados es controlada principalmente por reacción química con OH, contribuyendo a la producción de ozono troposférico y la formación de otros fotooxidantes secundarios en las zonas contaminadas (Mellouki A. et al., 2003). Sin embargo, la reacción del átomo de cloro con compuestos orgánicos se considera de relevancia potencial en la tropósfera marina donde la concentración de átomos de cloro es significativa



Figura 1. Línea de vacío para la carga de reactivos gaseosos.

(Finlayson-Pitts B, 1993; Keene W.C. et al., 1996). Además, la detección de estas especies en las zonas centrales de los continentes ha ampliado el impacto potencial de Cl a la química de oxidación troposférica (Thornton J. A. et al, 2010; Mielke L.H. et al., 2011). El conocimiento de las constantes de velocidad para las reacciones con oxidantes troposféricos como radicales OH y los átomos de Cl, así como las vías de degradación es necesario para estimar la persistencia, el destino y los efectos nocivos del cloroalqueno en la atmósfera.

En este trabajo se presenta el coeficiente de velocidad de las reacciones de los radicales OH y átomos de Cl con 3-cloro-2-metil-1-propeno ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$) a 298K y 760 Torr:



En este trabajo se presenta la primera determinación de las constantes de velocidad de las reacciones (1) y (2) en condiciones atmosféricas.

Los resultados cinéticos se analizan en términos de tendencia de reactividad en comparación con otros alquenos con otros sustituyentes halogenados. Además se estudió los productos con la técnica GC-MS en condiciones atmosféricas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los siguientes productos químicos, con grados de pureza según lo declarado por el proveedor, se utilizaron sin purificación adicional: N_2 (AGA, 99.999%), 3-Cloro-2-metil-1-propeno (E.Merk, 97%), Metacrilato de Metilo (Aldrich, 99%), Acetato de alilo (Aldrich, 99%), Propionato de Vinilo (Aldrich, 98%), Cloruro de Oxalilo (Aldrich, 99%) y Peróxido de Hidrógeno (Cicarelli, 60% wt).

Todos los experimentos se realizaron en una cámara de teflón de 80 L situado en una caja de madera con las paredes internas cubiertas con papel de aluminio. Cantidades medidas de los reactivos orgánicos se cargaron a través de una línea de vacío provistas de un balón de 0,914 L a la cámara de simulación utilizando una corriente de nitrógeno, como se muestra en la Fig. 1.

Los átomos de cloro se generaron por fotólisis a 254 nm a partir de $\text{ClC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{Cl}$:



Los radicales OH fueron generados con radiación UV (Fig. 2) a 254 nm a partir de H_2O_2 :

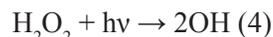


Figura 2. Cámara de fotólisis.



Figura 3. Columna Empaquetada "Porapak Q"

La mezcla de la reacción consiste en un compuesto orgánico de referencia y una muestra orgánica reactante, diluidas en N_2 , que fue preparada en la cámara de reacción y se ha dejado mezclar antes de la fotólisis. Antes de cada serie de experimentos, la cámara fue limpiada con el llenado con N_2 y se comprobó por cromatografía de gases que no había impurezas.

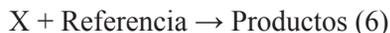
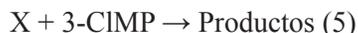
Periódicamente, las muestras de gas se retiraron de la cámara de teflón usando una jeringa de gas calibrada de 5 ml. Los compuestos orgánicos se controlaron mediante cromatografía de gases (Shimadzu GC-14B) acoplado con detección por ionización de llama (FID), usando una columna Porapak Q (Alltech, 2,3 m; Fig. 3) a una tempera-



Figura 4. Cromatógrafo de gases "Shimadzu" utilizado para los experimentos cinéticos.

tura de 160 °C para éste compuesto.

En presencia del oxidante X (radicales OH o átomos de Cl), el 3-Cloro-2-metil-1-propeno (3-CIMP) y el compuesto de referencia disminuye su concentración a través de las siguientes reacciones:



A condición de que el compuesto de referencia y el reactivo se pierden sólo por las reacciones (5) y (6), se puede demostrar que:

$$\ln \left\{ \frac{[3\text{-CIMP}]_0}{[3\text{-CIMP}]_t} \right\} = \frac{k_5}{k_6} \ln \left\{ \frac{[\text{Referencia}]_0}{[\text{Referencia}]_t} \right\} \quad (7)$$

Donde, $[3\text{-CIMP}]_0$, $[\text{Referencia}]_0$, $[3\text{-CIMP}]_t$ y $[\text{Referencia}]_t$ son las concentraciones de 3-CIMP y el compuesto de referencia a tiempos $t=0$ y t , respectivamente, y k_5 y k_6 son las constantes de velocidad de las reacciones (5) y (6), respectivamente.

La técnica relativa se basa en la suposición de que tanto el 3-CIMP y el compuesto de referencia se eliminan únicamente por reacción con la especie oxidante X (OH o Cl). Para verificar esta hipótesis, se prepararon mezclas de cloruro de oxalilo o de peróxido de hidrógeno con el compuesto en estudio y el de referencia y se dejaron reposar en la oscuridad durante dos horas. En todos los casos, la reacción de las especies orgánicas con el precursor de X (ClC(O)C(O)Cl o H_2O_2).

La concentración inicial usada en los experimentos se encontraban en el rango de 224-262 ppm ($1 \text{ ppm} = 2,46 \times 10^{13} \text{ molécula cm}^{-3}$ a 298 K y 760 Torr de presión total) para el 3-CIMP. La concentración de Cl_2 usada estuvo en el rango de 190 a 220 ppm en aproximadamente 750 Torr de N_2 .

La técnica analítica empleada para la identificación cualitativa de los productos formados luego de la irradiación fue un cromatógrafo de gases (Figs. 4 y 5) con detección de masas GC-MS Shimadzu (CGMS-QP5050A) con una columna VF-5MS (5% fenil,95% dimetil polisiloxano) de 30m-0,25mm. Las muestras gaseosas fueron tomadas de la cámara de Teflón usando la microextracción de fase sólida (SPME) como técnica de pre concentración



Figura 5. Cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas.

de analitos. La técnica de SPME está basada en la extracción de analitos de una muestra matriz, usando una fibra de sílice generalmente cubierta por un polímero absorbente, seguido por la desorción de analitos por temperatura en el puerto de inyección. En este trabajo se ha utilizado [divinilbenceno/Car-

boxen/polidimetilsiloxano] (DVB / CAR / PDMS) que posee buena selectividad para los compuestos estudiados. El tiempo de exposición fue de 15 minutos, y 3 minutos de desorción en el puerto de inyección.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante el uso de esta técnica relativa mencionada con anterioridad, se determinaron las constantes de velocidad para las cuatro reacciones estudiadas a partir de la ecuación (7). A los datos obtenidos se aplicó a una línea recta por el ajuste de mínimos cuadrados.

Los datos de la relación de las constantes de velocidad $k_{3\text{-CIMP}}/k_{\text{Referencia}}$ y la constante de velocidad absoluta $k_{3\text{-CIMP}}$ a temperatura ambiente (298K) se presentan en la Tabla 1.

Las relaciones se obtuvieron a partir del promedio de varios experimentos usando diferentes concentraciones iniciales de los reactantes. En el gráfico se observa el acuerdo entre los experimentos

Tabla 1. Compuestos de referencia, medida de las relaciones de los coeficientes de velocidad, $k_{3\text{-CIMP}}/k_{\text{referencia}}$, y los coeficientes de velocidad obtenidos de la reacción de radicales OH y átomos de Cl con 3-Cloro-2-metil-1-propeno a 298 K y 760 Torr de nitrógeno.

Reacción	Referencia	$k_{3\text{-CIMP}}/k_{\text{referencia}}$	$k_{3\text{-CIMP}}$ (cm ³ molecu ⁻¹ s ⁻¹)
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}$	Metacrilato de Metilo	0.72 ± 0.03	$(3.00 \pm 0.35) \times 10^{-11}$
	Metacrilato de Metilo	0.85 ± 0.02	$(3.52 \pm 0.34) \times 10^{-11}$
	Acetato de alilo	1.25 ± 0.05	$(3.08 \pm 0.14) \times 10^{-11}$
	Acetato de alilo	1.34 ± 0.06	$(3.30 \pm 0.18) \times 10^{-11}$
	Promedio		$(3.23 \pm 0.35) \times 10^{-11}$
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Cl}$	Metacrilato de Metilo	0.81 ± 0.01	$(2.26 \pm 0.77) \times 10^{-10}$
	Metacrilato de Metilo	0.79 ± 0.02	$(2.20 \pm 0.78) \times 10^{-10}$
	Propionato de Vinilo	1.01 ± 0.08	$(2.08 \pm 0.52) \times 10^{-10}$
	Propionato Vinilo	0.91 ± 0.02	$(1.85 \pm 0.37) \times 10^{-10}$
	Promedio		$(2.10 \pm 0.78) \times 10^{-10}$

llevados a cabo con diferentes compuestos de referencia. Las constantes de velocidad obtenidas del promedio de varios experimentos son los siguientes:

$$k_{\text{OH}} = (3.23 \pm 0.35) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{Cl}} = (2.10 \pm 0.78) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Los errores indicados son $\pm 2 \sigma$ derivada del ajuste por mínimos cuadrados de las líneas rectas, a la que se ha considerado también el error correspondiente en las constantes de velocidad de referencia.

Los siguientes compuestos fueron utilizados como reacciones de referencia para determinar el coeficiente de velocidad de las reacciones (1) y (2): metacrilato de metilo, acetato de alilo y propionato de vinilo.



Donde $k_8 = (4.15 \pm 0.32) \times 10^{-11}$ (Blanco M.B et al., 2006), $k_9 = (2.46 \pm 0.02) \times 10^{-11}$ (Ferrari C et al., 1996), $k_{10} = (2.82 \pm 0.93) \times 10^{-10}$ (Blanco M.B et al., 2009), $k_{11} = (2.06 \pm 0.36) \times 10^{-10}$ (Teruel M.A et al., 2009). Todos los valores de k están en unidades de $\text{cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

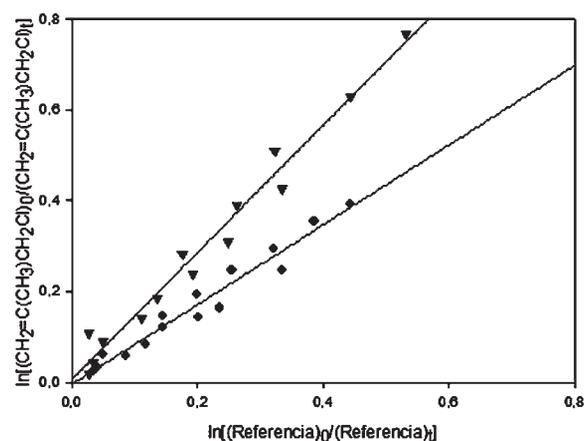


Figura 6. Cinética de la reacción de radicales OH y 3-Cloro-2-metil-1-propeno usando Metacrilato de metilo (●) y Acetato de alilo (▼) como compuestos de referencia en condiciones atmosféricas.

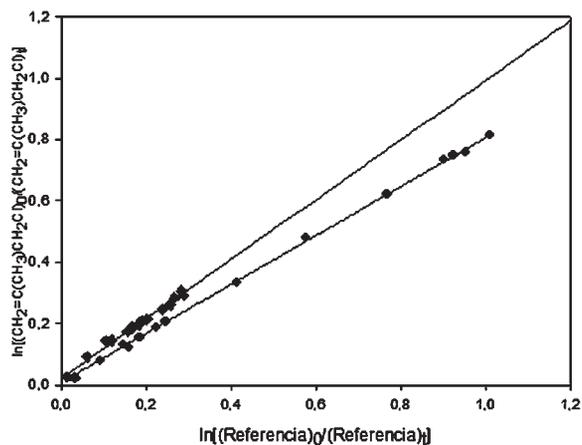


Figura 7. Cinética de reacción del 3-Cloro-2-metil-1-propeno y átomos de Cloro con Metacrilato de metilo (●) y Propionato de Vinilo (◆) como compuestos de referencia en condiciones atmosféricas.

A continuación se presentan los gráficos correspondientes a la reacción del 3-Cloro-2-metil-1-propeno con radicales OH y átomos de Cl (Figs. 6 y 7).

A nuestro conocimiento, no existen otros valores reportados antes de las constantes de velocidad de las reacciones (1) y (2) de radicales OH y átomos de Cl con 3-Cloro-2-metil-1-propeno. Por lo tanto, el presente estudio es el primer estudio de la cinética de estas reacciones y por lo tanto, no se puede hacer una comparación directa con la literatura.

Es interesante estimar el coeficiente de velocidad de la reacción de OH con 3-CIMP usando el programa US EPA AOPWIN (Meylan W. M et al., 1993) basado en las relaciones de estructura-reactividad (SAR) método descrito en Kwok and Atkinson (Kwok E.C et al., 1995). La estimación del coeficiente de velocidad con OH por éste método fue de $3.95 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La predicción de constante obtenida con el método SAR para esta reacción está en muy buen acuerdo y dentro del error experimental con el valor de $(3.2 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$ determinado en éste estudio.

En la degradación iniciada por los radicales OH, un primer enfoque revela que el camino principal de la reacción es la adición electrofílica del radical OH al doble enlace. Este ataque electrofílico puede realizarse en cualquiera de los carbonos (C1 o C2)

Tabla 2. Constantes de velocidad de una serie de alcanos halogenados con radicales OH y átomos de Cl, comparados con los datos cinéticos obtenidos en el estudio del 3-CIMP.

COV	$k_{OH} \times 10^{11} (\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$k_{Cl} \times 10^{10} (\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	3.01 ^a	2.64 ^b
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$	3.20 ^c	2.10 ^c
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	1.69 ^d	2.40 ^e
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	1.66 ^f	1.23 ^g
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{F}$	1.64 ^f	0.49 ^g

^a(Atkinson R. et al., 1989); ^b(Ezell et al. 2002); ^c Éste trabajo; ^d(Tuazon, et al. 1990); ^e(Grosjean, y Williams, 1992); ^f(Albaladejo(a), J. et al. 2003); ^g(Albaladejo(b), J. et al. 2003).

que forman el doble enlace, pero el electrófilo ataca preferentemente al carbono terminal del doble enlace para generar al radical más estable.

La Tabla 2 muestra una comparación entre las constantes de velocidad con radicales OH y átomos de Cl con una serie de alquenos halogenados y los datos cinéticos obtenidos para el 3-CIMP en este estudio.

Se puede observar que la presencia de diferentes sustituyentes produce variaciones significativas en los valores de los coeficientes de velocidad. Por ejemplo, comparando la constante de 3-CIMP k_{OH} ($3.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) con la de 3-cloropropeno ($1.69 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Albaladejo J.(b) et. al, 2003), es posible observar un incremento significativo en la constante de velocidad del 3-CIMP con respecto al 3-chloropropeno. Esta diferencia puede ser atribuida a la presencia del grupo $-\text{CH}_3$. Ambas moléculas son influenciadas por el efecto inductivo negativo del doble enlace, inducido por el sustituyente clorado, pero en el caso del 3-CIMP este efecto parece ser anulado por el grupo metilo que ataca al C2, generando un efecto inductivo positivo sobre el $>\text{C}=\text{C}<$. En términos generales, se observa que la presencia de un átomo de halógeno como sustituyente de un átomo de H en la cadena de carbono disminuye la reacción de la constante de velocidad por el efecto

inductivo del electrón (efecto inductivo negativo I). Por otro lado, en la reacción de degradación por los átomos de Cl, el efecto de los sustituyentes en la reactividad con olefinas no es muy pronunciado como para las reacciones iniciadas por radicales OH, posiblemente debido a la adición de átomos de Cl son menos selectivas y en el límite de la teoría de las colisiones.

Además del estudio cinético, se identificaron cualitativamente los productos de reacción del 3-CIMP con radicales OH. La técnica analítica empleada luego de la irradiación fue la de cromatografía gaseosa con detección de masas GC-MS Shimadzu (GC-MS QP 5050) con una columna capilar VF-5MS (5% fenil, 95% dimetilpolisiloxano) de 30 m - 0,25 mm.

De acuerdo a los productos observados, el principal destino de los radicales 1-2-hidroxicoxi formados pareciera ser el canal de descomposición, donde el OH ataca preferentemente al carbono terminal del doble enlace. En los experimentos realizados con el GC-MS no se ha encontrado evidencia de compuestos hidroxycarbonílicos o ácidos hidroxycarbonílicos como productos de reacción. La Cloropropanona fue identificada como el producto mayoritario formado de la reacción 1, se observaron fragmentos con m/e 59, 43 y 49, que son característicos de este tipo de compuestos han

sido encontrados en el cromatograma de masas para apoyar este hecho. El producto de reacción hallado, junto con las tendencias de reactividad observadas, sugiere que la reacción procede a través de un mecanismo de adición del radical OH

al doble enlace similar al propuesto por Atkinson para la adición de radicales OH a alquenos (Keene W.C. et al., 1996; Thornton J. A. et al, 2010). La principal vía de reacción del 3-CIMP con radicales OH se muestra en la Figura 8.

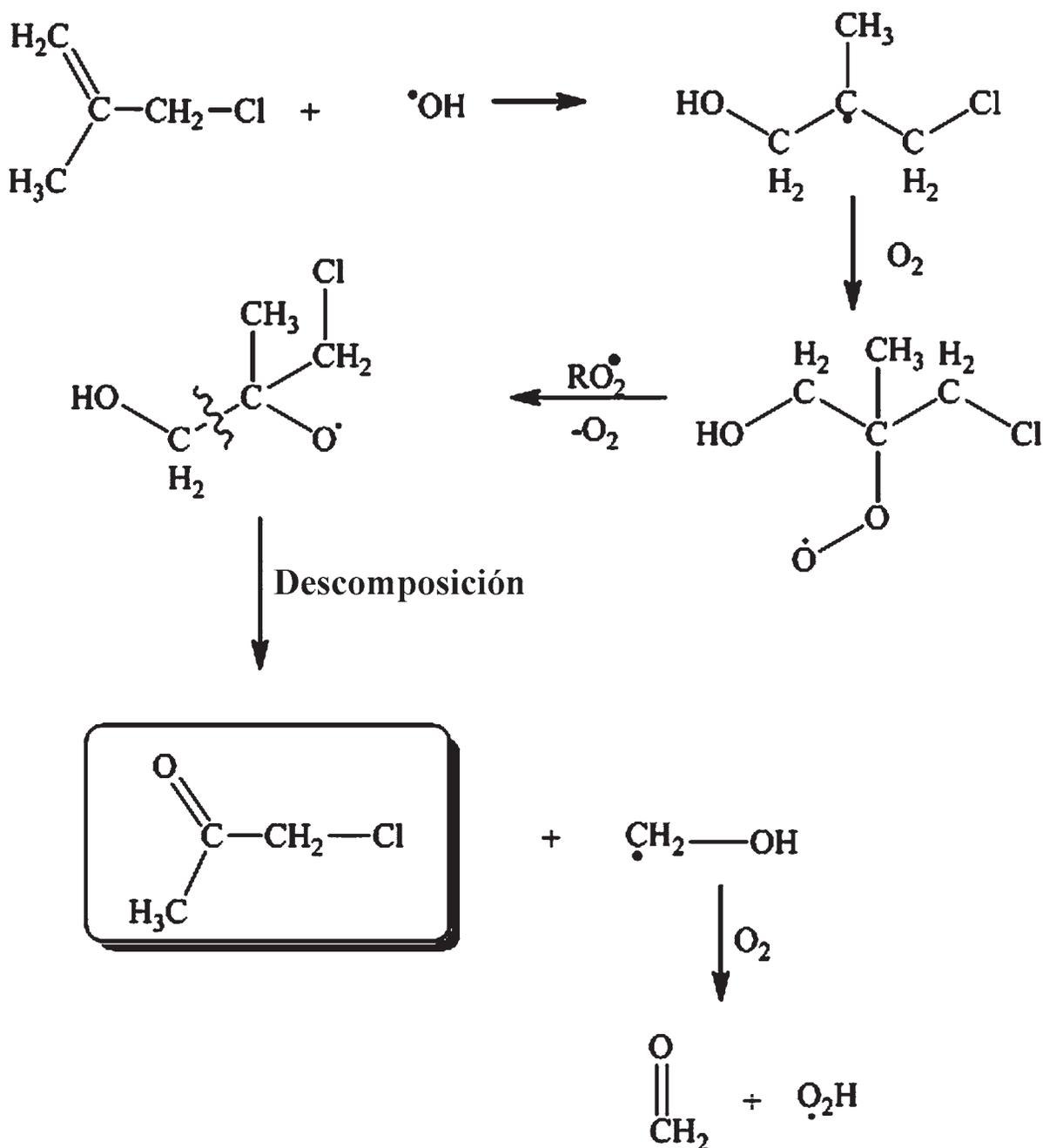


Figura 8. Mecanismo propuesto para la degradación de 3-cloro-2-metil-1-propeno con radicales OH en ausencia de NOx.

Tabla 3. Estimación de los tiempos de vida troposféricos del 3-Cloro-2-metil-1-propeno estudiados en este trabajo con radicales OH y átomos de Cl.

VOC	τ_{OH}^a	τ_{Cl}^a	$\tau_{NO_3}^b$	$\tau_{O_3}^c$
3-Cloro-2-metil-1-propeno	9 horas	5 días	1 día	4 días

^aEste trabajo; ^b(Aird R.W.S et al., 1992); ^c(Johnson D. et al., 2000).

La reacción se desarrolla a través de un mecanismo de adición del radical OH al doble enlace. El 1-2-hidroxicoxi radical formado en la etapa de adición de OH, se descompone en presencia de O_2 , que conduce al compuesto carbonílico correspondiente. De acuerdo con los productos observados, el destino principal de los radicales 1-2-hidroxicoxi formados parece ser el canal de descomposición.

CONCLUSIONES

Los tiempos de vida atmosféricos, τ_x , del 3-CIMP estudiados en este trabajo fueron calculados mediante la expresión: $\tau_x = 1/k_x[X]$ donde $X = OH, Cl, NO_3$ y O_3 . La Tabla 3 muestra una lista de tiempos de vida atmosféricos con respecto a la reacción con radicales OH, átomos de Cl, radicales NO_3 y O_3 con el cloroalqueno estudiado en este trabajo.

Los tiempos de vida troposféricos se calculan, suponiendo una concentración media de 12 h de OH de 2×10^6 molécula cm^{-3} (Tuazon E.C. et al., 1990), el tiempo de vida de la reacción con radicales OH es de 9 horas y los tiempos de vida correspondientes de la reacción con el cloro es de alrededor de 5 días, considerando una concentración de cloro promedio mundial de 1×10^4 átomos cm^{-3} (Grosjean D. et al., 1992), mientras que la concentración de moléculas de O_3 y radicales NO_3 son 7×10^{11} molécula cm^{-3} y 5×10^8 radicales cm^{-3} respectivamente.

En conclusión, el tiempo de vida atmosférico está determinado por su oxidación con radicales OH como principal vía de degradación con una corta duración en la atmósfera. Pero durante la noche cuando la concentración de OH es mínima será el radical nitrato el principal sumidero del compuesto

en estudio y podría colaborar a la formación de ozono en la tropósfera. Además en zonas marinas en donde la concentración de cloro puede llegar a 10^4 átomos/ cm^3 podría competir o dominar la química degradativa sobre el radical OH como se observa en la Tabla 3.

Los tiempos de vida indican que el compuesto es probable que sea eliminado rápidamente de la atmósfera, la reacción con OH ser el proceso de pérdida importante. Pérdida de 3-cloro-2-metil-1-propeno por fotólisis puede considerarse insignificante, ya que son fotólíticamente estable en la región actínica del espectro electromagnético. El otro proceso de pérdida atmosférica es posible deposición seca y húmeda. Dado que la cinética y los datos de distribución de producto es escasa, se deberían realizar más experimentos con el fin de dilucidar el mecanismo de degradación en la atmósfera de estos cloroalquenos y sus derivados, y a la inclusión de la información cinética y mecanicista más realista en los modelos atmosféricos.

REFERENCIAS

- Albaladejo J., Ballesteros B., Jimenez E., Díaz de Mera, Martínez E. Gas-Phase OH Radical-Initiated Oxidation of the 3-halopropenes Studied by PLP-LIF in the Temperature Range. 228-388 K(a). *Atmos. Environ* 37 (2003) 2919 – 2926.
- Albaladejo J., Notario A., Cuevas C.A., Ballesteros B., Martínez E.J. A Pulsed Laser Photolysis-Resonance Fluorescence Kinetic Study of the Atmospheric Cl Atom-Initiated Oxidation

- of Propene and a Series of 3-Halopropenes at Room Temperature (b). *Atmos. Chem.* 45(2003) 35-50.
- Aird R.W.S., Canosa-Mas C.E., Cook D.J., Marston G., Monks P.S., Wayne R.P., Jungstrom E.J. Temperature dependence of the reaction of the nitrate radical with but-1-ene. *Chem. Soc. Faraday Trans* 88 (1992) 1093 – 1099.
- Atkinson R.; Baulch D.L.; Cox R.A., Hampson Jr.; Kerr R.F., Troe J.A. Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry. *Phys. Chem.* 18 (1989) 881 – 1097.
- Blanco M.B., Bejan I., Barnes I., Wiesen P., Teruel M.A. Temperature-dependent rate coefficients for the reactions of Cl atoms with methyl methacrylate, methyl acrylate and butyl methacrylate at atmospheric pressure. *Atmos. Environ.* 43 (2009) 5996–6002.
- Blanco M.B., Taccone R.A., Lane S.I. y Teruel M.A. On the OH-initiated degradation of methacrylates in the troposphere: Gas-phase kinetics and formation of pyruvates *Chem. Phys. Lett.* 429 (2006) 389.
- Ezell M.J., Wang W., Ezell A.A., Soskin G., Finlayson-Pitts B.J. Kinetics of reactions of chlorine atoms with a series of alkenes at 1 atm and 298 K: structure and reactivity *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002b) 5813–5820.
- Ferrari C., Roche A., Jacob V., Foster P., Baussand P. Kinetics of the reaction of OH radicals with a series of esters under simulated conditions at 295 K *International Journal of Chemical Kinetics* 28(1996) 609–614.
- Finlayson-Pitts B.J. Res. Chem. Intermed. Chlorine atoms as a potential tropospheric oxidant in the marine boundary layer 19 (1993) 235.
- Grosjean D., Williams E.L. Environmental persistence of organic compounds estimated from structure-reactivity and linear free-energy relationships *Atmos. Environ. Part A* 26 (1992) 1395 – 1405.
- Hein R., Crutzen P.J., Heimann M. An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle. *Global Biogeochemical Cycles* Global Biogeochem. Cycles 11 (1997) 43.
- Johnson D., Rickard A.R., McGill C.D., Marston G. The influence of orbital asymmetry on the kinetics of the gas-phase reactions of ozone with unsaturated compounds *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 323 – 328.
- Keene W.C., Jacob D.J., Fan S.M., Atmos. Environ. Reactive chlorine :A potential sink for dimethylsulfide and hydrocarbons in the marine boundary layer 30 (1996) 1.
- Kwok E. C., Atkinson R. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure–reactivity relationship *Atmos. Environ.* 29 (1995) 1685.
- Mellouki A., Le Bras G. y Sidebottom H. Kinetics and mechanisms of the oxidation of oxygenated organic compounds in the gas phase. *Chem. Rev.* 103 (2003) 5077.
- Meylan W. M., Howard P. H. Computer estimation of the Atmospheric gas-phase reaction rate of organic compounds with hydroxyl radicals and ozono. *Chemosphere* 26 (1993) 2293.
- Mielke L.H., Furgeson A. y Osthoff H.D. Observation of ClNO₂ in a mid-continental urban environment. *Environ. Sci. Technol.*, 45 (2011) 8889–8896.
- Moortgat G. Ed. Chemical, Physical and Biogenic Processes in the Atmosphere. COACH International Research School, Obernai, France, (2001).
- Teruel M. A., Achad M., Blanco M.B. Kinetic study of the reactions of Cl atoms with α - β -unsaturated carbonyl compounds at atmospheric pressure and structure activity relations (SARs). *Phys. Chem. Lett.* 479 (2009) 25-29.
- Thornton J. A., Kercher J. P., Riedel T. P., Wagner N. L., Cozic J., Holloway S., Dube W. P., Wolfe G.M., Quinn P.K., Middlebrook A.M., Alexander B., Brown S. A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry. *Nature* 464 (2010) 271– 274.
- Tuazon E.C., Atkinson R., Aschmann S.M. Kinet-

ics and products of the gas-phase reactions of the OH radical and O₃ with allyl chloride and benzyl chloride at room Int. J. Chem. Kinet. 22 (1990).

U.S. Department of Health and Human Services Secretary Kathleen Sebelius released the 12th Report on Carcinogens on June 10, (2011). Disponible a partir de: <http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/twelfth/roc12>.

Wingenter O.W., Kubo M.K., Blake N.J., Smith T.W., Blake D.R., Rowland F.S. Hydrocarbon and halocarbon measurements as photochemical and dynamical indicators of atmospheric hydroxyl, atomic chlorine, and vertical mixing obtained during Lagrangian flights Geophys. Res. 101 (1996) 4331.