



7^{mo}
Congreso de
Medio Ambiente

Actas 7mo Congreso de Medio Ambiente AUGM
22 al 24 de mayo de 2012. UNLP. La Plata Argentina

ANÁLISIS DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL CONTAMINANTE 2-BROMOPROPENO

Analysis of thermal decomposition of 2-bromopropeno pollutant

María P Badenes, Larisa L B Bracco, Carlos J Cobos*, María E Tuccheri

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina.

*Autor para correspondencia: +54 221 425 7430. cobos@inifta.unlp.edu.ar

Palabras clave: análisis cinético, compuestos halogenados, cálculos ab initio, DFT

Keywords: kinetic analysis, halogenated compounds, ab initio calculations, DFT

Título abreviado: Descomposición térmica de 2-bromopropeno

ABSTRACT

The contamination of the earth atmosphere is a topic of extreme concern. In particular, it is well known that compounds containing bromine atoms possess a great capacity to damage the ozone layer due to their participation in several catalytic cycles in the stratosphere and troposphere. In this work, a theoretical kinetic study of the thermal decomposition of 2-bromopropeno has been carried out in order to clarify the available experimental results which give a difference of 15 kcal.mol^{-1} in the activation energy of this reaction. In particular, an estimation of the transition states properties for the two

possible channels of this reaction and the corresponding rate coefficients at different pressures and temperatures has been performed. In summary, the values of $k_{\infty} = (6.5 \pm 1.8) \times 10^{14} \exp[-(63.4 \pm 0.9 \text{ kcal.mol}^{-1})/RT] \text{ s}^{-1}$ and $k_{\infty} = (4.8 \pm 0.9) \times 10^{14} \exp[-(62.7 \pm 0.9 \text{ kcal.mol}^{-1})/RT] \text{ s}^{-1}$ have been obtained for the rate coefficients of the channels $\text{CH}_3\text{CBrCH}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{C-C}\equiv\text{CH} + \text{HBr}$ and $\text{CH}_3\text{CBrCH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C=C=CH}_2 + \text{HBr}$, respectively, between 600 and 1400 K.

RESUMEN

La contaminación de la atmósfera terrestre es un tema de suma preocupación. En particular, se sabe que los compuestos bromados poseen una gran capacidad de dañar la capa de ozono debido a su participación en varios ciclos catalíticos tanto en la estratósfera como en la tropósfera. En este trabajo se realizó un estudio cinético teórico de la descomposición térmica de 2-bromopropeno con el objetivo de explicar la diferencia de 15 kcal.mol^{-1} en la energía de activación observada en los resultados experimentales disponibles. En particular, se realizó una estimación de las propiedades de los estados de transición para los dos canales posibles de la reacción mencionada y se calcularon las constantes de velocidad correspondientes a diferentes presiones y temperaturas. En resumen, obtuvimos los valores de constantes de velocidad $k_{\infty} = (6.5 \pm 1.8) \times 10^{14} \exp[-(63.4 \pm 0.9 \text{ kcal.mol}^{-1})/RT] \text{ s}^{-1}$ y $k_{\infty} = (4.8 \pm 0.9) \times 10^{14} \exp[-(62.7 \pm 0.9 \text{ kcal.mol}^{-1})/RT] \text{ s}^{-1}$ para los canales $\text{CH}_3\text{CBrCH}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{C-C}\equiv\text{CH} + \text{HBr}$ y $\text{CH}_3\text{CBrCH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C=C=CH}_2 + \text{HBr}$, respectivamente, entre 600 y 1400 K.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el problema de la contaminación atmosférica se encuentra entre las preocupaciones medioambientales de mayor interés. Esto se debe principalmente a que una fracción muy importante de la población habita en zonas

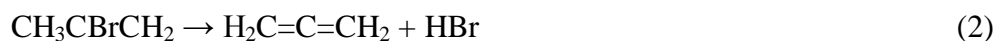
urbanas e industriales. Este problema tiene su origen en diferentes factores y la complejidad que pueden llegar a tener las reacciones químicas en las que participan los contaminantes atmosféricos convierte a su estudio en un fecundo campo de trabajo.

En la literatura aparecen, en particular, numerosos trabajos en los que se describe la presencia de halógenos tanto en la atmósfera como también en aguas y suelos. Se sabe por ejemplo que los llamados halones (compuestos formados por carbono, hidrógeno y halógenos) son sustancias con gran capacidad de dañar la capa de ozono ya que contienen bromo, el átomo más efectivo en la destrucción del ozono atmosférico (Wayne, 2000). Por ese motivo el estudio de los bromuros alquílicos como vinílicos se ha vuelto el tema de numerosas investigaciones experimentales y teóricas. En ellas no sólo se estudian las reacciones químicas a las temperaturas y presiones atmosféricas sino que también resulta de gran importancia evaluar su impacto a alta temperatura y presión, ya que muchas de estas especies participan en las reacciones de combustión de diferentes actividades industriales, incluyendo la combustión de residuos.

Como se mencionó, existen numerosos estudios de reacciones en las que participan bromuros de alquilo, siendo de especial importancia las reacciones de eliminación de bromuro de hidrógeno. Sin embargo, la información con que se cuenta respecto a reacciones similares en bromuros vinílicos resulta muy limitada (NIST, 2011). En particular, dos recientes estudios de la eliminación de HBr a partir de 2-bromopropeno arrojan información cinética contradictoria. En el primero de ellos se investigó la pirólisis mediante la técnica de ondas de choque en presencia de 1500 a 8100 mbar de argón a temperaturas de entre 1100 y 1250 K, obteniéndose una energía de activación total para los canales



y



de $E_a = 65.2 \pm 0.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Roy *et al.*, 2003).

Además se encontró que el canal (1) es levemente predominante, siendo $k_1/k_2 \approx 1.8 \pm 0.4$. En el segundo estudio se reinvestigó la reacción en un sistema estático a temperaturas comprendidas entre 571 y 654 K y presiones de 2-bromopropeno puro de 16 a 60 mbar (Nisar & Awan, 2007). Estos experimentos condujeron a una energía de activación notablemente menor, $E_a = 49.8 \pm 1.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$. En ambos estudios se sugiere que la cinética sigue una ley de primer orden y que la presión no tiene un efecto apreciable.

En esta comunicación se presenta un estudio cinético teórico de la descomposición térmica de 2-bromopropeno que tiene como objetivo tratar de dilucidar la controversia mencionada. Este estudio incluye la estimación de las propiedades de los estados de transición para los canales (1) y (2) empleando altos niveles de teoría, el cálculo de las respectivas constantes de velocidad a diferentes presiones y temperaturas, la determinación de los parámetros de Arrhenius, y un análisis detallado de la energética y los rendimientos para ambos canales de la reacción.

METODOLOGÍA

La canales (1) y (2) transcurren a través de barreras electrónicas que separan energéticamente los reactivos de los productos. Estas barreras fueron estimadas utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) según su implementación en el programa Gaussian 09 (Frisch *et al.*, 2009). En particular, se emplearon modelos especialmente diseñados para cinética, como por ejemplo mPWB1K, BB1K, M05-2X, etc., acoplados a bases adecuadas.

El estudio cinético se realizó empleando la teoría del estado de transición en su forma canónica con los parámetros moleculares (frecuencias vibracionales armónicas y constantes rotacionales) y energéticos (energías de activación) obtenidos de los cálculos mecano-cuánticos mencionados. Posteriormente se extendió el intervalo de presiones estudiado de manera de incluir los valores correspondientes a las condiciones atmosféricas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los parámetros de Arrhenius se obtuvieron a partir de las constantes de velocidad k_1 y k_2 evaluadas en el intervalo de temperaturas comprendido entre 600 y 1400 K y en el límite de alta presión. Se obtuvieron las siguientes expresiones de Arrhenius

$$k_{\infty 1} = (6.5 \pm 1.8) \times 10^{14} \exp [-(63.4 \pm 0.9 \text{ kcal.mol}^{-1})/RT] \text{ s}^{-1}$$

y

$$k_{\infty 2} = (4.8 \pm 0.9) \times 10^{14} \exp [-(62.7 \pm 0.9 \text{ kcal.mol}^{-1})/RT] \text{ s}^{-1}$$

para los canales (1) y (2) respectivamente. Se observa que las energías de activación resultantes son notablemente mayores que las experimentales de Nisar & Awan (2007) de $49.8 \pm 1.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$, pero son muy cercanas a la reportada por Roy *et al.* (2003), de $65.2 \pm 0.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Utilizando los parámetros cinéticos anteriores se estima que la descomposición de 2-bromopropeno procede a las temperaturas investigadas experimentalmente a través de ambos canales reactivos. Dentro de los errores experimentales y teóricos la concordancia del cociente k_1/k_2 es más que satisfactoria.

En síntesis, nuestro estudio está en muy buen acuerdo con el experimental de Roy *et al.* (2003) y sugiere que los experimentos de Nisar & Awan (2007) podrían estar afectados por procesos secundarios no controlados en su sistema estático.

A continuación, se extendió el estudio a valores de presiones más bajas. Se comenzó calculando las constantes de velocidad en el límite de baja presión para ambos canales. Luego, a partir de estos resultados y los de altas presiones se construyó la curva de *falloff* correspondiente al canal más probable (Figura 1). Este tipo de gráfico representa la variación de la constante de velocidad en función de la presión. En la figura mencionada se señala la presión atmosférica y se muestra el amplio intervalo de presiones que abarca el presente estudio completando la información disponible para esta importante reacción. Esto permitirá su posterior uso en modelados atmosféricos de zonas industrializadas afectadas por sustancias bromadas.

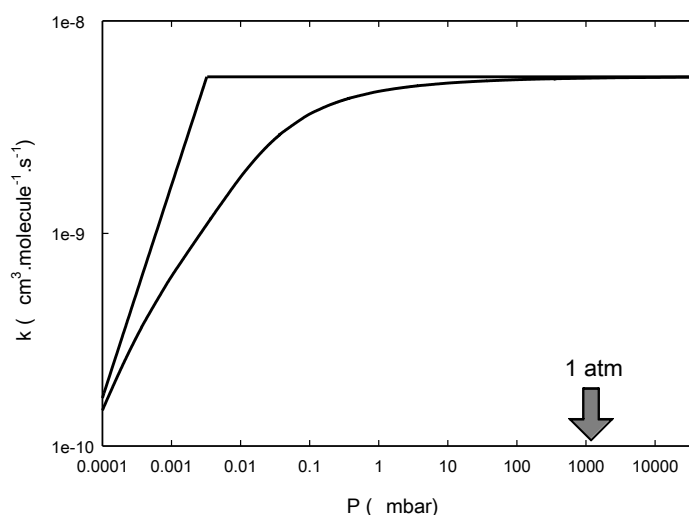


Figura 1. Curva de *falloff* para el canal más probable de la descomposición de 2-bromopropeno.

Figure 1. *Falloff* curve of the most probable channel of decomposition of 2-bromopropene.

CONCLUSIONES

Los resultados derivados a partir de esta investigación teórica de la cinética de la descomposición térmica de 2-bromopropeno condujeron a valores de las constantes de velocidad de los canales $\text{CH}_3\text{CBrCH}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{C-C}\equiv\text{CH} + \text{HBr}$ y $\text{CH}_3\text{CBrCH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C=C=CH}_2 + \text{HBr}$ de $(6.5\pm 1.8)\times 10^{14} \exp[-(63.4\pm 0.9 \text{ kcal.mol}^{-1})/\text{RT}] \text{ s}^{-1}$ y $(4.8\pm 0.9)\times 10^{14} \exp[-(62.7\pm 0.9 \text{ kcal.mol}^{-1})/\text{RT}] \text{ s}^{-1}$ respectivamente. En particular, las energías de activación obtenidas concuerdan con las experimentales de Roy *et al.* (2003) y resultan más de 15 kcal.mol^{-1} más altas que las de Nisar & Awan (2007). Es decir, dentro de los errores experimentales y teóricos, se obtiene un muy buen acuerdo con los datos de Roy *et al.* (2003), lo cual sugiere que los experimentos de Nisar & Awan (2007) podrían estar afectados por procesos secundarios no controlados en su

sistema estático. Finalmente, se extendieron los resultados a valores de presiones más bajas para que puedan emplearse en futuros modelados atmosféricos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se desarrolló mediante el apoyo de la Universidad Nacional de La Plata, del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Frisch MJ, *et al.* 2009. *Gaussian 09, Revision A.02*. Gaussian Inc. Pittsburgh, PA
- Nisar I & Awan IA. 2007. Kinetics of Thermal Gas-Phase Decomposition of 2-Bromopropene Using Static System. *International Journal of Chemical Kinetics*, 39: 1-5
- NIST (National Institute of Standards and Technology). 2011. *Chemical Kinetics Database*. Standard Reference Database 17. Version 7.0 (Web Version). Release 1.6.3. Data version 2012.02
- Roy K, Awan IA, Manion JA & Tsang W. 2003. Thermal decomposition of 2-bromopropene, and 2-chloropropene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5: 1806-1810
- Wayne RP. 2000. *Chemistry of atmospheres*. Editorial Oxford University Press, 3 ed, Oxford, Inglaterra: 775 p