

FOTOLISIS DEL OZONO A 308 nm EN MEZCLAS DE OZONO + DICLORODIFLUOROCARBONO

J. Codnia, M. L. Azcárate

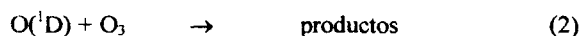
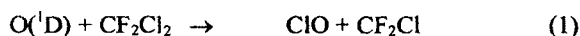
CENTRO DE INVESTIGACION EN LASERES Y APLICACIONES CEILAP (CITEFA-CONICET)
ZUFRIATEGUI 4380 - (1603) - VILLA MARTELLI - BUENOS AIRES - ARGENTINA
e-mail : jcodnia@citefa.gov.a, lazcarate@citefa.gov.ar

La fotólisis del ozono a 308 nm produce $O(^1D)$ con rendimiento cuántico ~ 1 a 298 K. En mezclas de O_3 con CF_2Cl_2 , el $O(^1D)$ reacciona con el O_3 y con el CF_2Cl_2 , $O(^1D) + CF_2Cl_2 \rightarrow CIO + CF_2Cl$ $k_1 = 1.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (1). $O(^1D) + O_3 \rightarrow$ productos (2). En este trabajo se estudió la reacción de los radicales CF_2Cl formados a partir de la reacción (1) con O_3 . Mediante la técnica de generación de radicales con un láser de eximero de $CIXe$ (308 nm) y un láser de colorantes doblado (295 nm) bombeado con un $Nd:Yag$ doblado (532 nm) se estudió en primer lugar la reacción (2) en ausencia de CF_2Cl_2 siguiendo la desaparición del O_3 . La fotólisis del O_3 en la mezcla de CF_2Cl_2 con O_3 se estudió siguiendo la desaparición del O_3 y de los reactivos y la aparición del producto, CF_2O , por espectrometría FTIR. Los resultados experimentales se compararon con la simulación numérica de un mecanismo de fotooxidación propuesto.

The photolysis of ozone at 308 nm produces $O(^1D)$ with a quantum yield ~ 1 at 298 K. In O_3 / CF_2Cl_2 mixtures, the $O(^1D)$ reacts with O_3 and CF_2Cl_2 , $O(^1D) + CF_2Cl_2 \rightarrow CIO + CF_2Cl$ $k_1 = 1.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (1), $O(^1D) + O_3 \rightarrow$ products (2). In the present work we studied the reaction of the CF_2Cl radicals formed from reaction (1) with O_3 . $O(^1D)$ was generated by photolysis of O_3 using a $XeCl$ eximer laser (308 nm) and a frequency doubled dye laser (295 nm) pumped by a frequency doubled $Nd:Yag$ laser (532 nm). Reaction (2) in the absence of CF_2Cl_2 was first studied following the disappearance of O_3 . The photolysis of O_3 in the mixture CF_2Cl_2/O_3 was studied following the disappearance of O_3 and the reactants, and the appearance of the product, CF_2O , by FTIR spectrometry. The experimental results were compared with those obtained from the numerical simulation of a photooxidation mechanism proposed.

I-INTRODUCCION

La fotólisis del ozono a longitudes de onda inferiores a 310 nm produce $O(^1D)$ con un rendimiento cuántico muy cercano a la unidad a una temperatura de 298 K. En mezclas de O_3 con CF_2Cl_2 , el $O(^1D)$ reacciona con el O_3 y con el CF_2Cl_2 :



La velocidad de la reacción (1) es $k_1 = 1.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

En este trabajo se estudió la reacción de los radicales CF_2Cl formados a partir de la reacción (1) con O_3 . Se generó $O(^1D)$ a partir de la fotólisis del O_3 con un láser de eximero de $CIXe$ (308 nm) y un láser de colorante (297 nm). Se estudió en primer lugar la reacción (2) en ausencia de CF_2Cl_2 siguiendo en la desaparición del O_3 . La fotólisis del O_3 en la mezcla de CF_2Cl_2 con O_3 se estudió siguiendo la desaparición de los reactivos y la aparición del producto, CF_2O , por espectrometría FTIR. Los resultados experimentales se compararon con la simulación numérica de un mecanismo de fotooxidación propuesto.

II- PARTE EXPERIMENTAL

El O_3 se preparó utilizando la descarga de una bobina Tesla en una muestra de O_2 de alta pureza (99,999%) en un baño de N_2 líquido. La fotólisis UV se realizó en una celda estanca en forma de cruz a través de ventanas de cuarzo y la cuantificación por espectrometría IR a través de ventanas de $CiNa$.

Se utilizaron muestras compuestas por 10 torr de O_3 y CF_2Cl_2 en el rango entre 0 y 100 torr. Las muestras se irradiaron con un láser de eximero de $CIXe$ a 308 nm, 150 mJ por pulso, 100 ns a 1 Hz y con un láser de colorante doblado con emisión en 297 nm, 150 μJ por pulso, 10 ns a 10 Hz, bombeado por un láser de $Nd:Yag$ doblado en frecuencia. El análisis de los productos finales se realizó por espectrometría IR con un espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer, System 2000.

III- RESULTADOS

Las Figuras 1 y 2 muestran la desaparición del O_3 , relativa a su valor inicial, y la aparición de CF_2O , respectivamente, al aumentar el número de pulsos del láser en una mezcla de 10 torr de O_3 y 10 torr de CF_2Cl_2 irradiada con el láser de $CIXe$.

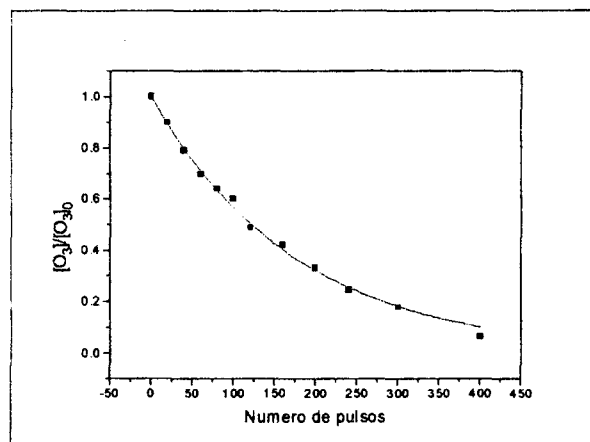


Figura 1

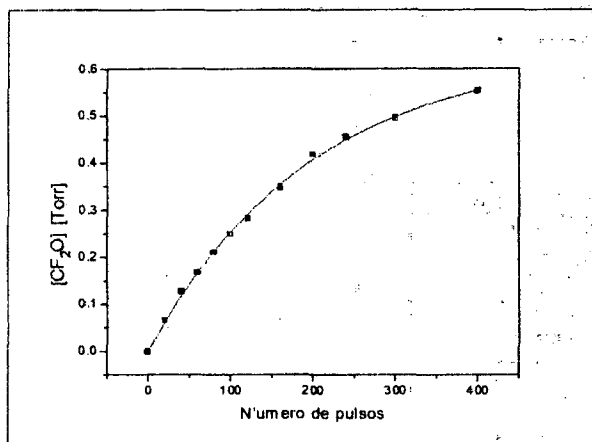


Figura 2

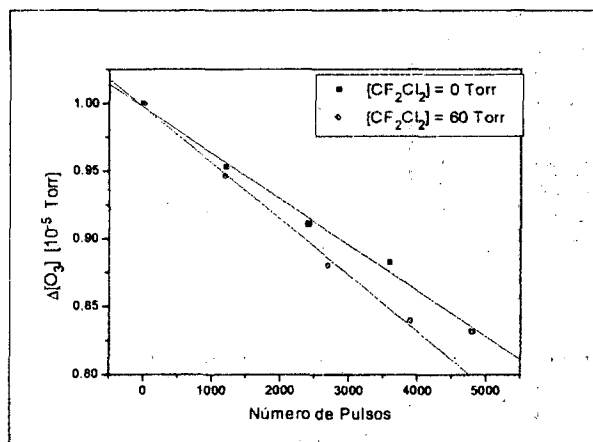


Figura 3

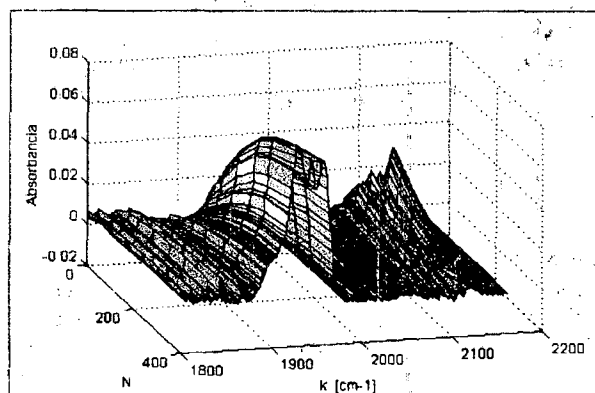


Figura 4

A partir del ajuste de dichas curvas se obtuvo que la fracción disociada por pulso resultó ser constante hasta casi la desaparición completa del ozono y una velocidad de formación del CF₂O muy similar a la de desaparición del ozono. La Figura 3 muestra la variación de la concentración de O₃ vs el número de pulsos para una muestra sin CF₂Cl₂ y para otra con 60 torr de CF₂Cl₂, ambas con 10 torr de O₃ irradiadas con el láser de colorante. Se observa una escasa

contribución del CF₂Cl₂ a la desaparición del O₃ a los pocos minutos de la irradiación

Los espectros de absorción IR presentados en la Figura 4 muestran la aparición del CF₂O en 1950 cm⁻¹ y la desaparición del O₃ en 2156 cm⁻¹ al variar el número de pulsos de 0 a 400.

Las Figuras 5a y 5b muestran el aumento de la concentración de CF₂O y de la fracción de O₃ disociada al aumentar la concentración de CF₂Cl₂. En ambos casos se muestra además el resultado de la simulación numérica.

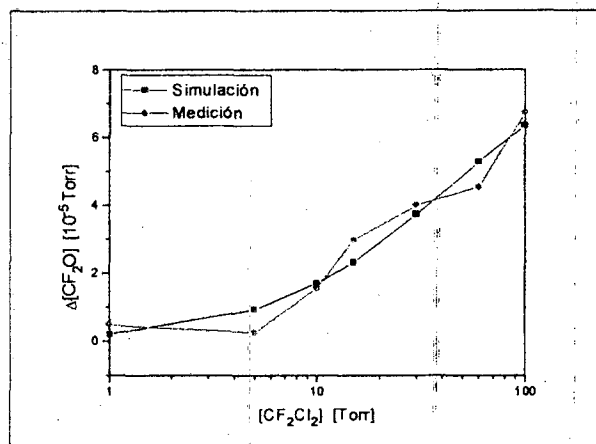


Figura 5a

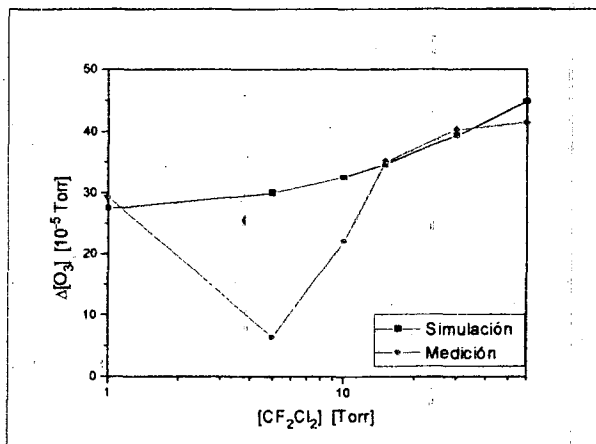


Figura 5b

IV- SIMULACION NUMERICA

Se realizó una simulación numérica de la cinética del proceso integrando el sistema de ecuaciones diferenciales asociado a las reacciones detalladas en la Tabla 1. La evolución temporal simulada de las concentraciones de O(¹D), O(³P), O₃, ClO y CF₂O se muestran en la Figura 6. La gran diferencia en los órdenes de magnitud de las velocidades de reacción involucradas permite reconocer distintos ciclos:

El O(¹D) generado a partir de la fotólisis UV del ozono desaparece por reacción con el CF₂Cl₂ y el O₃ (reacciones 1, 2 y 3) en una fracción de microsegundo y también por desexcitación colisional generando O(³P) (reacciones 4a, 4b y 4c).

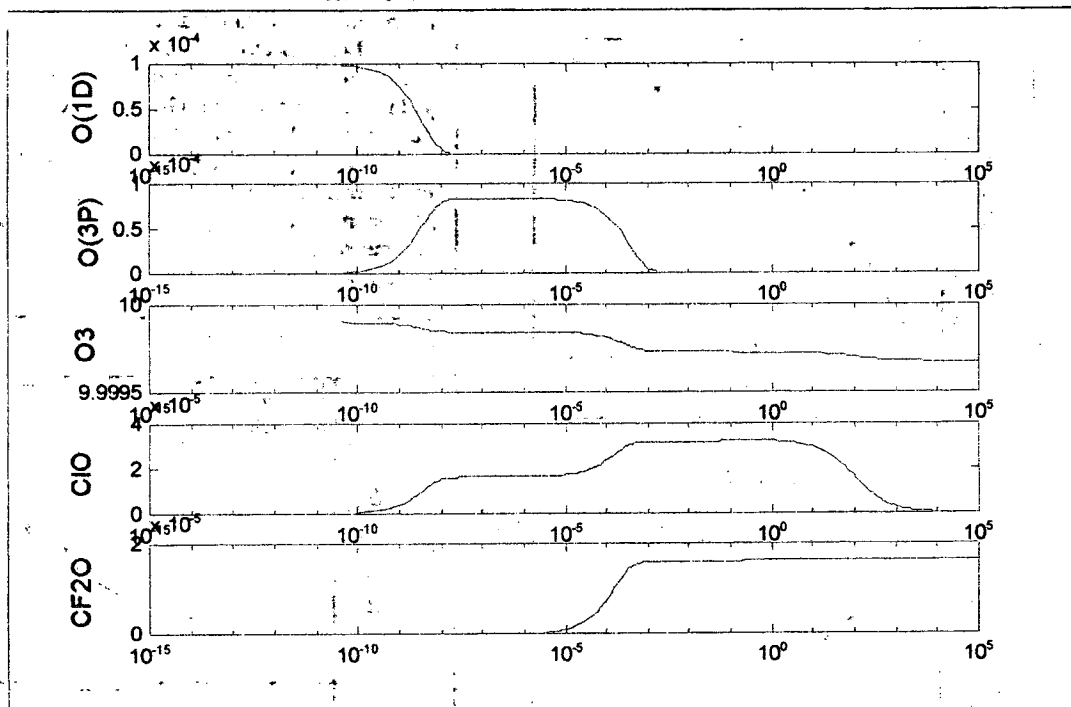


Figura 6

Como resultado de esto se forma una gran cantidad de radicales CF_2Cl , ClO y O^3P .

A partir de esta escala de tiempos el O_3 tiene 3 canales de reacción fundamentales:

- Con el O^3P de manera relativamente lenta según la reacción 5.
- Con el ClO y posteriormente con el Cl en un ciclo catalítico más rápido como se ve en las reacciones 6 y 7.
- Con el CF_2Cl en la reacción 8 la cual es relativamente lenta.

La contribución del O^3P comienza al consumirse el O^1D y dura hasta unos pocos milisegundos de la fotólisis.

En estos primeros milisegundos la concentración de ClO se incrementa al doble debido a las reacciones del radical CF_2Cl con el O_3 (reacción 8) y el O_2 (reacción 10), generando peróxidos y monóxidos y finalmente ClO , ClO_2 y CF_2O .

Un tercer ciclo comienza al quedar un gran reservorio de ClO que dura varios días debido a la reacción 19 la cual es muy lenta.

CONCLUSIONES

A partir de la comparación de los resultados experimentales y de la simulación numérica de un mecanismo de fotooxidación propuesto se determinaron relaciones entre la eficiencia de disociación del O_3 por

el láser y las constantes de velocidad de las reacciones 1, 2, 3, 4a y 4b:

ef_{ClXe} - Eficiencia de disociación del láser de excímero = 10^{-3}

ef_{DYE} - Eficiencia de disociación del láser de colorante = 10^{-5}

$$\frac{ef_{\text{DYE}}}{1 + \frac{k_{4a}}{k_1}} = 0,87 \cdot 10^{-5} \frac{k_2 + k_3 + k_{4b}}{k_1} = 4,3$$

Por otro lado se estimó que la velocidad de reacción del ClO con el O_3 (reacción 19) debería ser mucho más baja que la reportada ya que esta última indicaría una desaparición mucho más rápida del ozono que la observada experimentalmente. Con el fin de verificar la cinética del proceso en las distintas escalas de tiempo se espera determinar la evolución temporal de ClO y/o del O_3 utilizando las técnicas Pump and Probe y un sistema de flujo acoplado a un espectrómetro de masas.

Referencias

- 1- W.B. DeMore, D.M. Golden, R.F. Hampson, C.J. Howard, M.J. Kurylo, M.J. Molina, A.R. Ravishankara y S.P. Sander, JPL Publication 87-41 1987, 1.

Tabla 1: Reacciones utilizadas en la simulación numérica.

	Reacción	Constante de velocidad
1	$O(1D) + CF_2Cl_2 \rightarrow CF_2Cl + ClO$	$1,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
2	$O(1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$2,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1}$
3	$O(1D) + O_3 \rightarrow O(3P) + O(3P) + O_2$	$2,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1}$
4a	$O(1D) + CF_2Cl_2 \rightarrow O(3P) + CF_2Cl_2$	$2,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1}$
4b	$O(1D) + O_3 \rightarrow O(3P) + O_3$	$2,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
4c	$O(1D) + M \rightarrow O(3P) + M$	$4,8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
5	$O(3P) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$8,0 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
6	$O(3P) + ClO \rightarrow Cl + O_2$	$3,8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
7	$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$	$1,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
8	$CF_2Cl + O_3 \rightarrow CF_2ClO + O_2$	$2,0 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
9	$CF_2ClO \rightarrow CF_2O + Cl$	$6,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
10	$CF_2Cl + O_2 + M \rightarrow CF_2ClO_2 + M$	$1,4 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1}$
11	$CF_2ClO_2 + Cl \rightarrow CF_2ClO + ClO$	$2,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
12	$CF_2ClO_2 + ClO \rightarrow CF_2ClO + ClO_2$	$3,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
13	$Cl + O_2 + M \rightarrow ClO_2 + M$	$1,5 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1}$
14	$ClO_2 + Cl \rightarrow Cl_2 + O_2$	$1,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
15	$ClO_2 + Cl \rightarrow ClO + ClO$	$8,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
16	$CF_2O^* + M \rightarrow CF_2O + M$	$1,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
17	$O(3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$6,2 \cdot 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1}$
18	$ClO + Cl \rightarrow O(3P) + Cl_2$	$3,6 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
19	$ClO + O_3 \rightarrow ClO_2 + O_2$	$1,4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
20	$ClO_2 \rightarrow Cl + O_2$	$6,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$