



**ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN EN SOLUCIÓN ACUOSA DE
ALGUNAS SALES DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS Y LA RELACIÓN CON SU
EFECTO EN LA ATMÓSFERA**

Salome Cataño Blanco

Universidad El Bosque
Facultad de Ingeniería
Programa Ingeniería Ambiental
Bogotá, 2018

Estudio cinético de la reacción en solución acuosa de algunas sales de ácidos carboxílicos y la relación con su efecto en la atmósfera

Salome Cataño Blanco

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:
Ingeniera Ambiental

Directora:
Yina Patricia Salamanca Blanco
Codirector:
José Francisco Ibla Gordillo

Línea de Investigación:
Gestión para el desarrollo urbano y rural y mejoramiento de la calidad de vida

Universidad El Bosque
Facultad de Ingeniería
Programa Ingeniería Ambiental
Bogotá, Colombia

2018

Acta de sustentación

Nota de Salvedad de Responsabilidad Institucional

La Universidad El Bosque, no se hace responsable de los conceptos emitidos por los investigadores en su trabajo, solo velará por el rigor científico, metodológico y ético del mismo en aras de la búsqueda de la verdad y la justicia.

En primer lugar, debo dar gracias a Dios por su gran amor, fidelidad y la fuerza que me dio para realizar este trabajo. A mis padres por su apoyo incondicional, paciencia y por animarme cuando sentía no tener las fuerzas suficientes. A mi hermana por ser un apoyo a lo largo de este proceso. Por último, a mi directora y codirector por su compromiso, entrega y paciencia en el desarrollo de este trabajo.

Agradecimientos

A la Universidad El Bosque por permitirme el uso de las instalaciones para la realización del trabajo, a mi directora y codirector por su compromiso y ayuda en el desarrollo del trabajo, y a los diferentes profesores que apoyaron en la construcción de este proyecto con sus explicaciones.

Tabla de contenidos

1. Introducción.....	7
2. Planteamiento del problema	8
3. Justificación	8
4. Pregunta de investigación.....	8
5. Objetivos general y específicos.....	8
6. Perspectiva teórica.....	10
6.1. Marco teórico – conceptual.....	10
6.2. Estado del arte.....	18
6.2.1. Contexto global.....	18
6.2.2. Contexto regional.....	18
7. Metodología.....	19
7.1. Diseño metodológico.....	19
7.1.1. Diseño experimental.....	19
7.2. Plan de trabajo.....	21
7.2.1. Metodología por objetivo.....	21
7.2.1.1. Objetivo específico 1.....	21
7.2.1.2. Objetivo específico 2.....	21
7.2.1.3. Objetivo específico 3.....	22
8. Resultados y discusión.....	22
8.1. Resultados y discusión objetivo 1.....	22
8.2. Resultados y discusión objetivo 2.....	41
8.3. Resultados y discusión objetivo 3.....	41
9. Conclusiones.....	46
10. Recomendaciones.....	47
Bibliografía.....	47

Listado de tablas

Tabla 1. Clasificación de los aerosoles atmosféricos según su fuente, origen, composición y tamaño.....	20
Tabla 2. Constantes de disociación de los ácidos carboxílicos en estudio.....	31
Tabla 3. Parámetros de la regresión calculados en TableCurve 5.0.....	39
Tabla 4. Constante de velocidad y orden de reacción para cada sal en función de la concentración y la temperatura.....	40
Tabla 5. Energías de activación de cada sal en función de la concentración.....	44
Tabla 6. Comparación de los tres modelos expuestos.....	48

Listado de figuras

Figura 1. Proceso de recepción de radicales heterogéneos por parte de una partícula de aerosol....	19
Figura 2. Montaje del experimento en el laboratorio.....	27
Figura 3. Ecuación química de la reacción entre los carboxilatos en estudio y cloruro de amonio...	29
Figura 4. Reacción entre carboxilatos en estudio y cloruro de amonio y sus equilibrios.....	29
Figura 5. Comportamiento general de pH en función del tiempo, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	31
Figura 6. Comparación de ensayos de heptanoato de sodio a 0,100 M a 25 °C, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	31
Figura 7. Concentración de ácido propanóico a 10,00 °C en función del tiempo, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	32
Figura 8. Concentración de ácido pentanóico a 10,00 °C en función del tiempo, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	32

Figura 9. Concentración de ácido heptanóico a 10,00 °C en función del tiempo, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	33
Figura 10. Concentración de ácido propanóico a 25,00 °C en función del tiempo, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	33
Figura 11. Concentración de ácido pentanóico a 25,00 °C en función del tiempo, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	34
Figura 12. Concentración de ácido heptanóico a 25,00 °C en función del tiempo, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	34
Figura 13. Concentración de ácido propanóico a 0,100 M en función del tiempo, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	35
Figura 14. Concentración de ácido pentanóico a 0,100 M en función del tiempo, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	36
Figura 15. Concentración de ácido heptanóico a 0,100 M en función del tiempo, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	36
Figura 16. Concentración de ácido propanóico a 0,500 M en función del tiempo, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	37
Figura 17. Concentración de ácido pentanóico a 0,500 M en función del tiempo, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	37
Figura 18. Concentración de ácido heptanóico a 0,500 M en función del tiempo, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	38
Figura 19. Concentración de ácidos propanoico, pentanoico y heptanoico a 0,100 M en función del tiempo para 10,00 °C, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	39
Figura 20. Concentración de ácidos propanoico, pentanoico y heptanoico a 0,500 M en función del tiempo para 10,00 °C, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	39
Figura 21. Concentración de ácidos propanoico, pentanoico y heptanoico a 0,100 M en función del tiempo para 25,00 °C, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	40
Figura 22. Concentración de ácidos propanoico, pentanoico y heptanoico a 0,500 M en función del tiempo para 25,00 °C, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	40
Fugura 23. Relación Ln (k) en función del inverso de la temperatura para propianoato de sodio a 0,1 M, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	41
Figura 24. Relación Ln (k) en función del inverso de la temperatura para propianoato de sodio a 0,5 M, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	41
Figura 25. Relación Ln (k) en función del inverso de la temperatura para pentanoato de sodio a 0,1 M, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	42

Figura 26. Relación $\ln(k)$ en función del inverso de la temperatura para pentanoato de sodio a 0,5 M, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	42
Figura 27. Relación $\ln(k)$ en función del inverso de la temperatura para heptanoato de sodio a 0,1 M, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	43
Figura 28. Relación $\ln(k)$ en función del inverso de la temperatura para heptanoato de sodio a 0,5 M, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0.....	43

Resumen

Año tras año se encuentra que la temperatura global va en aumento, esto se les atribuye a los agentes causantes del cambio climático como lo son los gases de efecto invernadero y los aerosoles atmosféricos; siendo estos últimos un conjunto de partículas sólidas o líquidas en suspensión y que residen en la atmósfera así sea por unas pocas horas (IPCC, 2013). La presencia de los aerosoles en la atmósfera trae consigo una serie de impactos como es el cambio de temperatura en la misma gracias al forzamiento radiativo ejercido por estos y a su actuación como núcleos de condensación de nubes. Los aerosoles orgánicos, dentro de los que se encuentran comprendidos los ácidos carboxílicos, al estar constituidos por carbono tienen una capacidad mayor de absorción de la radiación que ingresa al planeta aportando a un aumento en la temperatura global. La comprensión del comportamiento de los aerosoles en la atmósfera es posible por medio del estudio de estos en solución acuosa. Por esta razón este trabajo tiene como objetivo principal estudiar la cinética de la reacción en solución acuosa del propianoato, pentanoato y heptanoato de sodio con cloruro de amonio para la formación de ácidos carboxílicos y amoniaco en función de la temperatura y la relación con su efecto en la atmósfera. Para esto se calcularon parámetros cinéticos de la reacción entre los carboxilatos de sodio ($R\text{-COONa}$, $R=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$), ($n=3,5,7$) y cloruro de amonio (NH_4Cl) en un sistema cerrado, los cuales posteriormente se relacionaron con modelos que permiten conocer el cambio en la temperatura de la atmósfera. Como conclusiones se obtiene que el orden de reacción encontrado para todas las sales fue de primer orden indicando la dependencia de un solo reactivo, las energías de activación fueron entre sí muy cercanas, con una magnitud de 10^5 para la gran mayoría de carboxilatos. Por último, se encontraron modelos que logran calcular cambios en la temperatura atmosférica por la presencia de GEI o de aerosoles; no obstante, estos no comprenden variables cinéticas. Por esta razón se propuso un modelo matemático, que originalmente era para GEI, para conocer el cambio de temperatura en la atmósfera por la presencia de aerosoles, incorporando parámetros cinéticos hallados para los mismos.

Palabras clave: Ácidos carboxílicos, aerosol atmosférico, cambio climático, cinética, estudio cinético, forzamiento radiativo y modelo

Abstract

Year after year a rise of global temperature is evident. This is attributed to climate change drivers such as greenhouse gases and atmospheric aerosols, which are defined as a set of solid or liquid particles in suspension and that reside in the atmosphere for at least some hours (IPCC, 2013). The presence of aerosols in the atmosphere generates a series of impacts in the change of global temperature mainly due to their radiative forcing and action as cloud condensation nuclei. Organic aerosol, in which carboxylic acids are included, help in the increment of atmospheric temperature since their main component is carbon, an element that is capable of absorbing the incoming radiation. The understanding of the behavior of aerosols in the atmosphere is possible through their study in aqueous solution. For this reason, this work has as its main objective a kinetic study of the reaction of sodium propionate, pentanoate, and heptanoate with ammonium chloride in aqueous solution in function of temperature and the existing relation with their effect in the atmosphere. This was achieved through the calculation of kinetic parameters of the reaction between sodium carboxylates ($R\text{-COONa}$, $R=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$), ($n=3,5,7$) and ammonium chloride (NH_4Cl) in a closed system, this data was later related to models that allow to know how temperature in the atmosphere is changing. As conclusions, it is found that the order of reaction for all sodium carboxylates is of order one, meaning that there is a dependence on only one reactive; activation energies were similar for these carboxylates with a magnitude of 10^5 for most. Lastly, some models that are able to calculate the change in atmospheric temperature due to GHG or atmospheric aerosols were found. Nevertheless, these do not take into account kinetic parameters. This is why a mathematical model, originally for GHG, was proposed to know how atmospheric temperature changes in the presence of aerosols, in this model some of the calculated kinetic parameters were included.

Keywords: Atmospheric aerosol, carboxylic acid, climate change, kinetics, kinetic study, model, radiative forcing.

1. Introducción

El cambio climático es un tema de gran relevancia en la actualidad debido a que trae consigo distintos impactos como la afectación a la producción de alimentos debido a un aumento inesperado de lluvias, la pérdida de infraestructura por el aumento del nivel del mar, desastres naturales causados por cambios en el clima, entre otros (UNEP, 2015). Existen distintos agentes a los que se les atribuye el cambio climático y el aumento de la temperatura como lo son los gases de efecto invernadero y los aerosoles atmosféricos (IPCC, 2014); estos últimos se definen como el conjunto de partículas sólidas o líquidas en suspensión las cuales residen en la atmósfera así sea unas pocas horas (IPCC, 2013, 2014).

En la actualidad, los aerosoles atmosféricos son una gran preocupación debido a que se consideran uno de los principales factores causantes de la contaminación a nivel global; además, se considera que son responsables de alteraciones a la calidad del aire y el clima, aportando así al cambio climático. Los aerosoles tienen distintas fuentes y orígenes ya que pueden ser emitidos de forma natural o antrópica. A su vez estos pueden ser primarios, es decir que son emitidos directamente a la atmósfera, o pueden ser secundarios, producto de reacciones entre los aerosoles primarios (Fuzzi et al., 2015). La presencia de los aerosoles en la atmósfera incide en algunas de las dinámicas de la misma ya que estos actúan como núcleos de condensación de nubes (CCN por sus siglas en inglés). Adicionalmente, ejercen un forzamiento radiativo, afectando el flujo de radiación que ingresa y sale de la atmósfera. La forma en la que los aerosoles inciden en estas dinámicas depende de la naturaleza del aerosol; es decir, si sus componentes son inorgánicos u orgánicos y de sus características fisicoquímicas. Según estudios, los aerosoles en general parecen aportar a la disminución de la temperatura en la atmósfera debido a que muchos de ellos reflejan la radiación que ingresa. No obstante, existen compuestos como los orgánicos, donde se encuentran comprendidos los ácidos carboxílicos, que son los que más inciden en estas dinámicas; en el forzamiento radiativo los compuestos que tienen como constituyente el carbono, aportan al aumento de la temperatura de la atmósfera debido a que absorben la radiación que ingresa a la misma (Dhar et al., 2017). En cuanto a su actuación como CCN los compuestos orgánicos e inorgánicos se adhieren con facilidad al núcleo permitiendo que este crezca como se explicará más adelante (Dhar et al., 2017; Fuzzi et al., 2015; IPCC, 2014).

En diciembre de 2015 se llevó a cabo en la ciudad de París el COP 21 (conferencia de las partes por sus siglas en inglés), cuyo resultado final fue el acuerdo de París. Este último tiene como finalidad la limitación del aumento de la temperatura global por encima de los 2 °C, siendo considerado un hito en tema de cambio climático. Ahora bien, se busca limitar el aumento de la temperatura global por medio de las distintas acciones de los países firmantes dentro de los cuales se encuentra Colombia, habiendo firmado el acuerdo el 22 de abril de 2016. Se debe resaltar que para la toma de decisiones y acciones con respecto al cambio climático es menester conocer los agentes causantes del mismo para poder así tomar las decisiones adecuadas.

A modo de contribución al entendimiento de los agentes causantes del cambio climático, en especial de los aerosoles atmosféricos, se encuentra que características como la fuente, la composición, el tamaño y las características fisicoquímicas de los aerosoles es el tema en el que más se abunda en los estudios realizados (Fuzzi et al., 2015; IPCC, 2014), donde se desarrollan a profundidad las características de los mismos. Adicionalmente, se encuentra que a nivel internacional se han realizado algunos estudios sobre la termodinámica de los aerosoles; sin embargo, no se encuentran estudios donde haya una relación entre la cinética de las reacciones que se dan en la atmósfera y sus efectos en el aumento o disminución de la temperatura de la misma. El desarrollo de

un estudio cinético de una reacción en solución, como la que se estudió en este proyecto, es importante de realizar debido a que, a diferencia de la termodinámica, se obtiene información sobre el comportamiento a nivel microscópico de la reacción, por lo cual la información obtenida puede ser extrapolada al comportamiento de los aerosoles en la atmósfera (Vehkamäki & Riipinen, 2012). Por esta razón, este estudio tiene como objetivo principal estudiar la cinética de la reacción en solución acuosa de los carboxilatos de sodio ($R\text{-COONa}$, $R = C_nH_{2n+1}$, $n=3,5,7$) con cloruro de amonio (NH_4Cl) para la producción de ácidos carboxílicos ($R\text{-COOH}$, $R = C_nH_{2n+1}$, $n=3,5,7$) y amoniaco (NH_3) en función de la temperatura y la relación con su efecto en la atmósfera.

2. Planteamiento del problema

Se ha encontrado que la emisión de aerosoles atmosféricos genera una serie de impactos en la calidad del aire y el clima. Esto debido a que, gracias a la composición química del aerosol y debido a sus propiedades fisicoquímicas, los aerosoles tienen la capacidad de incidir en el balance radiativo del planeta al reflejar o absorber la radiación que ingresa a este. Así mismo, tienen la capacidad de actuar como núcleos de condensación de nubes, aportando esto también al forzamiento radiativo ejercido ya que las nubes reflejan, en su gran mayoría, la radiación que ingresa (IPCC, 2013; Laakso, 2016). A lo largo de los estudios que se han realizado a nivel internacional se encuentra que los aerosoles orgánicos aportan significativamente al aumento de la temperatura en la atmósfera a causa de su composición carbonácea, la cual genera que la radiación que ingresa sea absorbida (Dhar et al., 2017; Laakso, 2016).

Los aerosoles orgánicos varían ampliamente en sus formas moleculares, solubilidad, reactividad y propiedades físicas, lo que hace compleja su caracterización, reduciendo la disponibilidad de estudios a comparación de la cantidad de estudios disponibles sobre aerosoles atmosféricos en general (Jacobson, 2000). Se debe mencionar que para los ácidos carboxílicos se encuentra la misma barrera de disponibilidad de información. Adicionalmente, derivado de una extensa revisión bibliográfica se encuentra una limitación con respecto a los estudios cinéticos en solución acuosa de los aerosoles atmosféricos. Esto se deriva de una falta de interés de conocer las dinámicas de formación de estos a nivel molecular, lo cual se manifiesta en una reducida comprensión de su comportamiento a nivel atmosférico. Más aún, se encuentra la falta de un modelo de correlación entre el comportamiento en solución y en fase gaseosa de estos compuestos (Charbouillot et al., 2012); así como una disponibilidad reducida de estudios que relacionen los aerosoles atmosféricos y el cambio climático (anexo 1).

3. Justificación

Se estima que desde 1880 la temperatura global ha incrementado $0,8\text{ }^\circ\text{C}$; sin embargo, se evidencia que dos tercios de este incremento se ha presentado desde 1975, gracias al aumento de la emisión antropogénica de agentes causantes de cambio climático. Este incremento desde 1975 significa que la temperatura global ha aumentado en promedio $0,15\text{--}0,20\text{ }^\circ\text{C}$ por década (Observatory, 2010). Esto parece no ser un aumento significativo en la temperatura; no obstante, un aumento en un grado Celsius en la temperatura global significa una gran cantidad de energía que ha ingresado al planeta ya que este aumento en la temperatura global se da por el aumento de la temperatura de la tierra y en especial, de la temperatura del mar, sistemas que requieren de una vasta cantidad de energía para elevar su temperatura. El incremento de la temperatura global tiene efectos que pueden ser devastadores para el ser humano ya que aumenta los periodos de los fenómenos de la niña y el niño. El fenómeno de la niña genera un incremento en las precipitaciones de tal forma que se pueden

presentar inundaciones, causando que las poblaciones afectadas pierdan sus bienes materiales y que haya pérdidas de cultivos y de ganado en algunos casos. Por otro, el fenómeno del niño causa una disminución sustancial en las precipitaciones y un aumento en las temperaturas, lo cual conlleva a periodos largos de sequías que generan pérdidas en los cultivos y la muerte de ganado (IDEAM; Observatory, 2010). Ahora bien, este conjunto de efectos que puede traer el aumento de temperatura tiene a su vez un impacto en distintas dinámicas y factores sociales como lo son el aumento de enfermedades, pérdidas tanto de vidas humanas como de bienes materiales por el aumento de desastres naturales y un aumento en los niveles de pobreza ya que la afectación en el rendimiento de los cultivos compromete la seguridad alimentaria de las comunidades y las zonas urbanas, esto también genera un desempleo lo cual conlleva al desarrollo de desigualdades (índice de Gini) (anexo 2).

Debido a esta preocupación, en diciembre de 2015 se celebró en París el COP 21, obteniendo como resultado el Acuerdo de París; dicho acuerdo se encuentra dentro de la Convención del Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. Se debe resaltar que Colombia firmó el acuerdo el 22 de abril de 2016. Según la ONU la implementación del Acuerdo de París no solo ayudará en la mitigación del cambio climático sino en alcanzar los Objetivos del Desarrollo Sostenible propuestos por ellos mismos, principalmente se cumpliría el objetivo número trece el cual trata sobre la acción por el clima (PNUD, n.d.; UNFCCC, 2016). Es importante recordar que Colombia también adoptó estos objetivos. Para la puesta en marcha del Acuerdo de París es importante la regulación de las emisiones de gases de efecto invernadero y de aerosoles atmosféricos o material particulado, considerados agentes causantes del cambio climático (IPCC, 2013).

La presencia de aerosoles en la atmósfera incide en los cambios de temperatura de la misma debido a que ejercen un forzamiento radiativo; es decir, el cambio neto del flujo radiativo que se da en la tropósfera debido a un cambio en un agente causante del cambio climático. Los aerosoles en general parecen aportar en la disminución de la temperatura global; aunque, los aerosoles cuyos compuestos son carbonáceos, como lo son los ácidos carboxílicos, aportan al calentamiento de la atmósfera al absorber la radiación que ingresa al planeta por parte del sol, aportando esto a su vez, a que se dé una variabilidad y un cambio climático (Dhar et al., 2016); Fuzzi et al., 2015; IPCC, 2013). Conviene subrayar que los ácidos carboxílicos son emitidos principalmente por la combustión vehicular, la quema de biomasa, entre otros (Li, Du, Wei, & Wang, 2017).

Por otra parte, existen referentes internacionales de estudios fisicoquímicos y termodinámicos que buscan explicar el comportamiento de los aerosoles en la atmósfera. A pesar del avance que esto representa, no se encuentra un estudio cinético que permita la comprensión del comportamiento y las dinámicas de formación de los aerosoles a nivel molecular. Teniendo en cuenta lo anterior, se encuentra pertinente explicar el funcionamiento de un sistema natural por medio de la modelación del mismo a escala de laboratorio. Para esto entonces, será necesario que el estudio cinético del sistema se aplique a la reacción en solución acuosa de los carboxilatos de sodio ($R\text{-COONa}$, $R = C_nH_{2n+1}$, $n=3,5,7$) con cloruro de amonio (NH_4Cl). La comprensión del comportamiento en solución acuosa es importante debido a que es en esta fase donde los ácidos carboxílicos se incorporan en el aerosol y de ahí se desprenden sus interacciones y comportamiento como aerosol en la atmósfera. Adicionalmente, la interfase aire – solución acuosa se encuentra en un equilibrio termodinámico; es decir, que el sistema se encuentra en un equilibrio a nivel mecánico, químico y térmico donde no hay una tendencia a que se dé un cambio espontáneo (Vehkamäki & Riipinen, 2012). Al encontrarse en este estado el estudio cinético que se realice en solución acuosa podrá ser extrapolado a nivel atmosférico. El entender este comportamiento permitirá comprender la relevancia de tomar acción con respecto a la emisión de ácidos carboxílicos, así como el desarrollo de un modelo que permita la predicción del aporte de estos al aumento o disminución de la temperatura global.

Es importante resaltar que se han elegido los carboxilatos de sodio ($R\text{-COONa}$, $R= C_nH_{2n+1}$, $n=3,5,7$) por varias razones, la primera de ellas es porque la cinética se encuentra en función de la cantidad de átomos de carbono que contiene la cadena hidrocarbonada; es decir, las variables cinéticas como la constante de velocidad, y el orden de reacción dependen de la naturaleza química de la sal dentro de la cual se encuentra comprendida la cantidad de átomos de carbono que contiene el compuesto. Y debido a que se evidencia una falta de estudios cinéticos sobre estos compuestos. Adicionalmente, se debe recalcar que estas sales se eligieron debido a que la quema de biomasa y de combustibles fósiles emiten gran cantidad de estos ácidos (Deshmukh, Mozammel Haque, Kawamura, & Kim, 2018; Freitas, Martins, & Solci, 2012).

4. Pregunta de investigación

¿Cómo el estudio cinético de soluciones acuosas entre los carboxilatos de sodio ($R\text{-COONa}$, $R= C_nH_{2n+1}$) y cloruro de amonio (NH_4Cl) puede ser extrapolado para aportar información sobre reacciones que ocurren en la atmósfera?

5. Objetivo general y específicos

General.

Estudiar la cinética de la reacción en solución acuosa de los carboxilatos de sodio ($R\text{-COONa}$, $R= C_nH_{2n+1}$) con cloruro de amonio (NH_4Cl) para la formación de ácidos carboxílicos y amoniaco en función de la temperatura y la relación con su efecto en la atmósfera.

Específicos.

- Determinar el orden de reacción y la energía de activación de las reacciones entre los carboxilatos de sodio ($R\text{-COONa}$, $R= C_nH_{2n+1}$) y cloruro de amonio (NH_4Cl).
- Proponer los lineamientos del mecanismo de reacción de la formación de ácidos carboxílicos y amoniaco, productos de la reacción.
- Correlacionar la información de la cinética de las reacciones con el cambio de temperatura en la atmósfera.

6. Perspectiva teórica

6.1 Marco teórico - conceptual

En la actualidad existe una preocupación por los efectos que acarrea el cambio climático. Por esta razón el 12 de diciembre de 2015 se adoptó el Acuerdo de París en el COP 21, que se realizó en la misma ciudad, donde 195 países firmaron el acuerdo; entre estos países firmantes se encuentra Colombia la cual firma el acuerdo el 22 de abril de 2016; sin embargo, este no ha sido ratificado todavía en el país. Ahora bien, este acuerdo tiene como objetivo principal (UNFCCC, 2016):

Reforzar la respuesta mundial a la amenaza del cambio climático, en el contexto del desarrollo sostenible y de los esfuerzos por erradicar la pobreza, y para ello:

- a. Mantener el aumento de la temperatura media mundial muy por debajo de $2\text{ }^\circ\text{C}$ con respecto a los niveles preindustriales, y proseguir los esfuerzos para limitar ese aumento de la temperatura a $1,5\text{ }^\circ\text{C}$ con respecto a los niveles preindustriales,

- reconociendo que ello reduciría considerablemente los riesgos y los efectos del cambio climático;
- b. Aumentar la capacidad de adaptación a los efectos adversos del cambio climático y promover la resiliencia al clima y un desarrollo con bajas emisiones de gases de efecto invernadero, de un modo que no comprometa la producción de alimentos; y
 - c. Situar los flujos financieros en un nivel compatible con una trayectoria que conduzca a un desarrollo resiliente al clima y con bajas emisiones de gases de efecto invernadero.

Como bien se menciona en el objetivo principal, esta meta se busca alcanzarla en el contexto del desarrollo sostenible, razón por la cual el UNFCCC (Convención Marco de las Naciones Unidas para el Cambio Climático, por sus siglas en inglés) resalta que es de gran valor la adopción de los Objetivos del Desarrollo Sostenible para la implementación del acuerdo. Estos objetivos tienen como fin el adoptar medidas que permitan poner fin a la pobreza, proteger el planeta y garantizar que las personas gocen de paz y prosperidad. Se debe destacar que estos nuevos Objetivos Mundiales surgieron de los logros de los Objetivos del Milenio, pero se adicionó lo que respecta al cambio climático. El Acuerdo de París se relaciona de forma estrecha con el objetivo número 13 el cual es “acción por el clima”, en el cual se busca una adaptación de cada país al cambio climático (PNUD, n.d.). Se debe recordar que Colombia también adoptó los Objetivos del Desarrollo sostenible.

Para la toma de acción es importante primero comprender las dinámicas y los conceptos que se relacionan con el aumento de temperatura del planeta y el cambio climático. Como punto de partida es relevante que se mencione que en la actualidad ha surgido un nuevo concepto denominado variabilidad climática, que según la OMM (Organización Mundial de Meteorología) se define como las variaciones del estado medio y de otras estadísticas del clima en todas las escalas espaciales y temporales que van más allá de los eventos climáticos. Hay que resaltar que la diferencia existente entre variabilidad climática y cambio climático es el lapso de tiempo que comprende, la variabilidad climática sucede en meses y años, por el contrario, el cambio climático se da a lo largo de décadas y siglos (World Meteorological Organization, n.d.). Ahora bien, tanto la variabilidad climática como el cambio climático son ocasionados por unos agentes específicos, los cuales debido a sus características inciden en las dinámicas atmosféricas como el forzamiento radiativo y la formación de nubes. Dentro de estos agentes causantes de variabilidad y cambio climático se encuentran los aerosoles atmosféricos (IPCC, 2013).

Los aerosoles atmosféricos se definen como el conjunto de partículas sólidas o líquidas en suspensión las cuales residen en la atmósfera así sea unas pocas horas (IPCC, 2013, 2014). Su proceso de formación y crecimiento se encuentra predominado por la adición de compuestos a la superficie de un núcleo base o de un aerosol preexistente (Vehkamäki & Riipinen, 2012). Adicionalmente, los aerosoles consisten de un proceso de recepción de radicales que permite el crecimiento de la partícula del aerosol. Dentro de este proceso se tiene que los radicales se difunden a través de una fase gaseosa llegando a la superficie del aerosol, justo donde reaccionan el radical y el aerosol, sufriendo estos primeros una acomodación de su masa. Sin embargo, esta acomodación de la masa para el ingreso al núcleo del aerosol se da solo si los radicales son lo suficientemente solubles para ingresar, de lo contrario estos regresarán a la fase gaseosa. Además de la presencia de estos radicales en la atmósfera hay halógenos disponibles de los cuales muchos de ellos son reactivos y logran ingresar al aerosol. Es necesario recalcar que en la partícula del aerosol existe una mezcla de especies orgánicas e inorgánicas, en cuanto a las orgánicas se encuentran compuestos químicos como aldehídos y ácidos. Las cabezas de estas especies químicas se adhieren a la superficie de la partícula del aerosol y sus cadenas hidrocarbonadas, debido a su apolaridad, se ubican en sentido contrario al del aerosol (figura 1) (George & Abbatt, 2010).

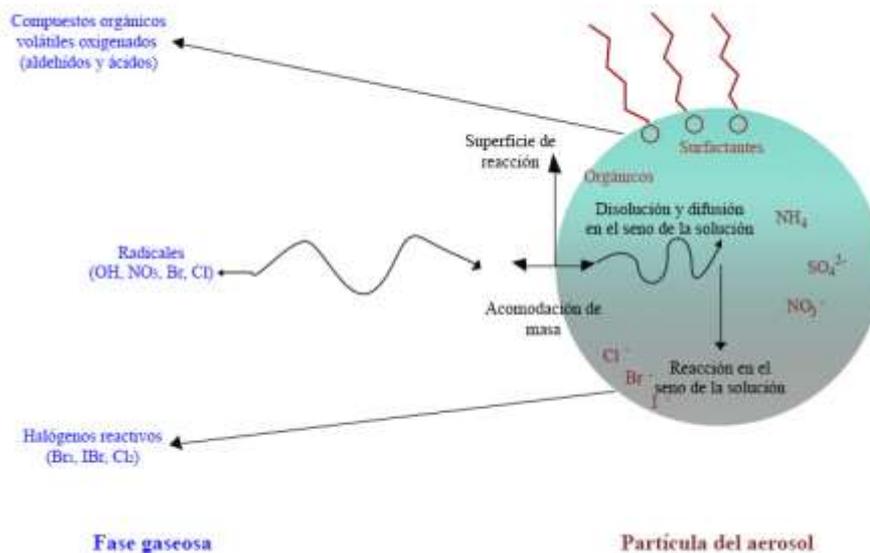


Figura 1. Proceso de recepción de radicales heterogéneos por parte de una partícula de aerosol.
Fuente: Autor, 2018; George & Abbatt, 2010

Ahora, los aerosoles se pueden clasificar de distintas formas, ya sea por su composición, su fuente de emisión, su origen o por su tamaño (tabla 1). Los aerosoles se originan de dos formas principalmente: la primera de ellas es por la emisión de material particulado primario como el plomo (Pb) y el dióxido de azufre (SO₂) (Lacressonnière et al., 2017; Rai, 2016). La segunda, por material particulado secundario derivado de precursores gaseosos entre los que se encuentran los sulfatos (SO₄²⁻), los nitratos (NO₃⁻) y el amonio (NH₄⁺) (Fine, Sioutas, & Solomon, 2008). Hay que mencionar que el material particulado primario es aquel que se emite a la atmósfera por distintas fuentes y el secundario se da por reacciones químicas y físicas entre el material particulado primario (Hu et al., 2015).

Tanto los aerosoles primarios como secundarios se componen de especies orgánicas e inorgánicas. Los aerosoles secundarios se encuentran constituidos principalmente de especies químicas inorgánicas (Behera & Sharma, 2011; Fuzzi et al., 2015); sin embargo, también se componen de especies orgánicas como los aerosoles orgánicos (OA, por sus siglas en inglés) (Fuzzi et al., 2015; IPCC, 2013; Zhou et al., 2014). La mayoría del componente orgánico de los aerosoles atmosféricos se da gracias a reacciones químicas entre las especies orgánicas emitidas; es decir, los aerosoles orgánicos secundarios (SOA, por sus siglas en inglés) son los mayores constituyentes (Riipinen et al., 2011; Yang et al., 2016).

Tabla 1. Clasificación de los aerosoles atmosféricos según su fuente, origen, composición y tamaño.

Por Fuente	Naturales	Aerosoles marinos, Polvo del desierto, Bioaerosoles
	Antropogénicos	Derivados de la utilización de medios de transporte, Combustión vehicular, Combustión de biomasa
Por Origen	Primarios	Se emiten directamente a la atmósfera
	Secundarios	Son el resultado de reacciones químicas entre los aerosoles primarios
Por Composición	Orgánicos	Carbono orgánico, carbono negro, especies minerales, bioaerosoles
	Inorgánicos	Azufre, Sal Marina, Nitrato, Amonio, Óxidos y Metales
Por Tamaño	3 a 20 nm	Modo de nucleación
	20 a 90 nm	Núcleos de Aitken
	90 nm a 1 μm	Acumulación
	>1 μm	Partículas gruesas

Fuente: Autor, 2018; Fuzzi et al., 2015; Kulmala et al., 2004; McMurry, 2002

Ahora, según Jong et al. (2015), las emisiones directas responsables de los aerosoles orgánicos primarios (POA, por sus siglas en inglés) se dan ya sea por fuentes antropogénicas o naturales. Es importante resaltar que, dentro de los aerosoles atmosféricos orgánicos se encuentran los ácidos carboxílicos los cuales se caracterizan por contener el grupo carbonilo (-COOH). Comúnmente los más emitidos son el fórmico y el acético (Chang, 2012; Souza, Vasconcellos, & Carvalho, 1999). Según Li et al., (2017), a nivel continental se emiten a la atmósfera ácidos carboxílicos con cadenas de hasta 32 carbonos, entre estos se encuentran comprendidos los carboxilatos de sodio (R-COONa, R= C_nH_{2n+1}) empleados en este estudio. La emisión de ácidos carboxílicos comprende emisiones directas producto de actividades antrópicas como cocinar, emisiones por vehículos, combustión, quema de biomasa y emisiones por parte de bosques y organismos marinos; y también comprende transformaciones fotoquímicas de precursores donde los ácidos pueden ser producidos en la fase gaseosa y disueltos en la fase acuosa del aerosol, pueden ser el resultado de la disolución de la parte soluble de un compuesto orgánico o por la oxidación de materia orgánica por parte de radicales libres como el grupo OH, la cual se puede considerar una importante fuente de estos ácidos (Li, Du, Wei, & Wang, 2017; Väitilingom et al., 2011).

En cuanto a sus tamaños, estos se comprenden entre 0,01 μm , para partículas recientemente nucleadas, hasta 10 μm , para núcleos con grandes cantidades de partículas (Tabla 1) (Kulmala et al., 2004; McMurry, 2002). Usualmente se clasifican los tamaños de las partículas en PM_{2,5} y PM₁₀ lo cual indica que las primeras son partículas de 2,5 μm y menores, y de 10 μm y menores, respectivamente (Salcedo, 2007). La clasificación del tamaño de las partículas se estableció de esta forma teniendo en cuenta los efectos de estas en la salud y su facilidad de ingresar al cuerpo por sus tamaños aerodinámicos (Lacressonnière et al., 2017). Ahora, los aerosoles atmosféricos se denominan de esta forma debido a que su pequeño tamaño permite que, al ser emitidos, lleguen directamente a la atmósfera y queden suspendidos en los gases que se encuentran en ella. También se pueden formar en la misma (Emanuelsson, 2013; Seinfeld & Pandis, 2006).

Los aerosoles tienen dos fuentes de emisión las cuales son fuentes naturales y antrópicas. En cuanto a las primeras se encuentran fuentes como el mar por rompimiento de olas (Fuzzi et al., 2015; Piazzola et al., 2016); el polvo del desierto, considerado el principal componente del material particulado procedente de la tierra (Fuzzi et al., 2015) y los bioaerosoles, los cuales se componen de todas las partículas emitidas por los organismos, dentro de los cuales encontramos los microorganismos, ya sean vivos o muertos, y los fragmentos de organismos biológicos como las esporas, el polen, las algas aerotransportadas, los restos de plantas y de insectos, y la piel de animales y humanos (Fuzzi et al., 2015; Perrino & Marcovecchio, 2016). Por otro lado, la emisión de aerosoles por fuentes antrópicas son los que se derivan de la combustión vehicular, de la utilización de medios de transporte y los que provienen de la quema de biomasa; así como los originados por la utilización de medios de transporte los cuales hacen referencia a las emisiones no relacionadas con los tubos de escape; esto es, las que son emitidas por el desgaste de llantas, de frenos y el levantamiento de polvo al transitar (Fuzzi et al., 2015). Otra fuente antrópica de los aerosoles atmosféricos es la quema de biomasa; es decir, los incendios forestales, la quema de residuos agrícolas y la combustión de biocombustible que se generan en una mayor proporción en los países que presentan temporadas muy frías como los que se ubican en el norte del planeta. Asimismo, en países donde se realizan quemas de residuos agrícolas (Cao, Zhang, Kawamura, & Zhang, 2016; Fuzzi et al., 2015).

La presencia de los aerosoles en la atmósfera es la causante de distintos efectos sobre el clima los cuales son la dispersión o absorción de la radiación que ingresa al planeta Tierra; esto incide de forma directa en el forzamiento radiativo el cual se define como el cambio neto del flujo radiativo que se da en la tropósfera debido a un cambio en un agente causante del cambio climático (IPCC, 2013). Dicho fenómeno depende en gran parte de la composición química del aerosol y de su tamaño; los aerosoles que tienen la capacidad de dispersar la luz aumentarán la reflectancia y por ende habrá una disminución en la temperatura del planeta; por el contrario, los aerosoles con la capacidad de absorber la luz reducen la reflectancia y por lo tanto aumentará la temperatura del planeta. Se debe resaltar que se ha encontrado que los aerosoles ejercen un efecto de enfriamiento del planeta al reflejar la radiación que ingresa a este incrementando el albedo de las nubes al incrementar la concentración del número de gotas que conforman las nubes. Sin embargo, solamente los aerosoles cuyo compuesto principal es el carbono tienen la capacidad de absorber la radiación lo cual tiene un efecto directo en el aumento de la temperatura de la atmósfera (Dhar et al., 2017). Cuando la radiación es absorbida esta permite un calentamiento de la atmósfera que se encuentra a su alrededor facilitando la formación de nubes (Laakso, 2016).

Los aerosoles actúan como núcleos de condensación de nubes (CCN, por sus siglas en inglés) definidos como los aerosoles que sirven como el sitio inicial para la condensación de agua líquida que puede llevar a la formación de gotas de lluvia. Para que se formen los CCN el aerosol debe sufrir un proceso de nucleación. La nucleación se define como la formación de nuevas partículas por medio de la adherencia de monómeros hasta que se ha llegado a un tamaño crítico donde la partícula es termodinámicamente estable. Es importante mencionar que existen dos tipos de nucleación, la primera de ellas es la homogénea la cual se da a partir de moléculas de vapor únicamente, la segunda se denomina nucleación heterogénea y consiste en la nucleación que se da sobre una sustancia o superficie diferente al vapor. Cuando se habla de nucleación homogénea se tiene que en la atmósfera se encuentra vapor sobresaturado cuyas moléculas tienen la capacidad, bajo ciertas condiciones de temperatura y presión, de formar clústeres; estos a su vez, se ven sometidos a constantes colisiones con otras moléculas de vapor u otros compuestos que se van adhiriendo a la superficie del clúster, formando así “embriones de partículas”. Ahora bien, durante el proceso de crecimiento del clúster se encuentra que existe una competencia por el crecimiento y la decadencia de los mismos debido a las tasas de evaporación y formación; estas están fluctuando de forma constante a lo largo de este proceso y hay veces en las que la tasa de evaporación logra ser mayor y por lo mismo el clúster decae y no es

posible que se constituya un embrión de partícula. Cuando lo opuesto sucede, es decir, cuando las tasas de evaporación en función del tiempo son mucho más largas que las de colisión de moléculas con el clúster se puede decir que se ha dado la formación de un embrión de partícula el cual es muy difícil que se desintegre. Una vez se tienen estos embriones de partículas, por medio de las constantes colisiones de otras moléculas con esta partícula, el aerosol crece y es ahí cuando, dependiendo de su distribución de tamaño, los aerosoles generan un impacto en la calidad del aire y el clima. Por otro lado, cuando se habla de nucleación heterogénea se tiene que las moléculas de vapor se adhieren a las partículas de aerosoles, donde se forman las gotas y la niebla (Seinfeld & Pandis, 2006; Vehkamäki & Riipinen, 2012).

Durante el proceso de nucleación se presentan dos fases, la gaseosa y la líquida (figura 1), por lo cual, cuando las moléculas de vapor colisionan con la superficie líquida del aerosol logran hacerse parte de la misma, aunque también algunas partículas líquidas se evaporan formando parte de la fase gaseosa (Vehkamäki & Riipinen, 2012); la comprensión de estas dinámicas requiere de un análisis desde la termodinámica (Seinfeld & Pandis, 2006). Ahora, el lugar de transición entre estas dos fases se denomina interfase y es en ella donde se encuentra que hay un equilibrio termodinámico y en las presiones entre los procesos descritos anteriormente; esto se relaciona de forma directa con lo descrito por la teoría de Köhler en la cual se explica la proporción de saturación del vapor de agua sobre una gota de solución acuosa. En cuanto al estudio termodinámico de los aerosoles y sus equilibrios, este se hace a partir de la segunda ley de la termodinámica la cual determina que en un sistema que se encuentra aislado la entropía incrementa en todos los procesos espontáneos. Sin embargo, cuando se habla de aerosoles no se puede hablar de un sistema aislado debido a que se encuentra en constante contacto con el entorno, por lo cual se consideran el aerosol y el entorno el sistema aislado. En esta suposición es importante tener en cuenta que el entorno es mayor al sistema como tal (el aerosol); por esta razón, el maximizar la entropía del sistema combinado resultará en la minimización de la energía libre del sistema original. Cuando el sistema llega al máximo de entropía significa que ha llegado al equilibrio (Seinfeld & Pandis, 2006; Vehkamäki & Riipinen, 2012).

Ahora bien, es importante mencionar que la termodinámica estudia el sistema a nivel macro y no micro; para poder tener un acercamiento al comportamiento de la formación del aerosol a nivel micro es necesario abordar el estudio desde la cinética. Para la comprensión de dicho estudio cinético es importante comprender el modelo de nucleación desde la teoría clásica de nucleación. Dicha teoría se basa en ecuaciones de velocidad que permiten, de alguna forma, observar el cambio de las concentraciones de los clústeres debido a la adición o pérdida de monómeros. Para el desarrollo de la teoría clásica de nucleación se asumen ciertos parámetros como son el considerar que los clústeres se encuentran a una temperatura constante, lo cual, aunque no es así en la atmósfera, se toma de esta manera para poder analizar el comportamiento cinético de la partícula (Seinfeld & Pandis, 2006; Vehkamäki & Riipinen, 2012); también se asume que las moléculas son esféricas para una mayor facilidad y comprensión. Es importante resaltar que para la aplicación de esta teoría basta con tener datos termodinámicos básicos como son la densidad, la tensión superficial, las presiones y actividades del vapor saturado, ya que son estas las bases de la teoría como tal. La teoría clásica de nucleación parte del hecho de que la conformación de los clústeres se da en un ambiente de vapor sobresaturado y estos clústeres se tratan como gotas, es por esta razón que se toman en cuenta los datos termodinámicos mencionados con anterioridad. En términos prácticos, la teoría clásica de nucleación es la única forma de predecir las tasas de nucleación y los tamaños críticos de los clústeres gracias a que es capaz de reunir la teoría termodinámica y cinética para la explicación de un fenómeno físico (Vehkamäki, 2006; Vehkamäki & Riipinen, 2012).

Como se mencionó con anterioridad, el proceso de formación de los aerosoles debe ser estudiado desde la cinética debido a que es en sí un proceso de formación cinético. En la atmósfera

los clústeres están constantemente variando de tamaño, hay unos que se están formando y otros que desaparecen; estos fenómenos se dan gracias a las dinámicas de colisión y evaporación que sufren dichos clústeres. A nivel molecular, en este proceso de formación hay un transporte de moléculas a través del movimiento de las mismas y las colisiones entre ellas; sin embargo, hay que resaltar que si el sistema está constituido por cierto número de moléculas se considera un sistema grande y por esta razón el transporte es analizado desde las propiedades promedio del seno de la solución en vez de estudiar a cada molécula por separado. Así mismo, si la superficie de la partícula es amplia y la densidad del vapor es lo suficientemente alta, la partícula seguramente sufrirá un gran número de colisiones con las moléculas que se encuentran en la fase gaseosa, es en este caso cuando se estudia el comportamiento desde las propiedades del seno de la solución.

Por otro lado, si la partícula es pequeña y la densidad del vapor es baja las colisiones entre esta y las moléculas que se encuentran en fase gaseosa serán menores y será necesario entonces abordar el comportamiento desde una base molecular. Adicionalmente, durante el proceso de transporte se presenta una variación en la concentración de la partícula de tal forma que cuando esta se encuentra en la fase gaseosa su concentración es menor que cuando ingresa a la fase líquida o ingresa al clúster, esto se conoce como un gradiente de concentración. La formación de partículas sólidas o líquidas en una mezcla gaseosa, tal como se presenta en la atmósfera, constan de dos formas principalmente de transporte molecular las cuales son transporte de masa y calor; esto gracias a que para que se presente una condensación o nucleación, el vapor sobresaturado debe difundirse en un líquido ya existente o en un clúster de moléculas al cual pueda adherirse. El análisis del fenómeno de nucleación desde este enfoque permite describir el comportamiento dinámico del sistema a diferencia de la termodinámica en la cual los cambios son casi que estáticos. Cabe la pena resaltar que a lo largo de este proceso de formación el clúster debe superar una barrera de energía libre, una vez esta es superada se da la formación de una fase líquida estable. Adicionalmente, cuando se da la unión de dos moléculas, o de una molécula y un clúster se encuentra que estas deben superar también una barrera de reacción donde las moléculas sufren un proceso de acomodación para una configuración del clúster más favorable (Vehkamaki & Riipinen, 2012).

El estudiar el fenómeno de formación de aerosoles desde la cinética no solo implica comprender cómo se da este, sino que es necesaria la aprehensión de los conceptos básicos de la cinética. En primera instancia, la cinética es la rama de la química que estudia los cambios de las propiedades químicas a lo largo del tiempo gracias a las reacciones que se dan en un sistema; también se puede entender como la rama que se encarga de estudiar con qué rapidez se da una reacción. La cinética química comprende varios parámetros como lo son la constante de velocidad (k), el orden de reacción (α), la energía de activación (E_a) y los mecanismos de reacción. Antes de explicar cada uno de estos parámetros es importante mencionar qué factores pueden influir en la velocidad de las reacciones. El primer factor que influye en cuán rápido se da una reacción es el estado físico de los reactivos debido a que las reacciones químicas se dan gracias a las colisiones entre moléculas, entre mayores sean estas colisiones más rápida será la reacción; sin embargo, las colisiones están condicionadas a las propiedades físicas de las moléculas como lo es el estado en el que se encuentran, por lo cual, si se encuentra que en la reacción los reactivos están en fases diferentes, el área de contacto entre las moléculas puede llegar a limitar la reacción. El segundo factor que influye en la rapidez de una reacción es la concentración en la que se encuentran los reactivos ya que se ha encontrado que entre mayor sea la concentración de los reactivos la reacción química se da con mayor rapidez. Esto se da gracias a que un aumento en la concentración implica un aumento en las colisiones que se dan entre moléculas y, como se mencionó anteriormente, el aumento en las colisiones resulta en un aumento de la velocidad de la reacción. Otro factor que es importante tener en cuenta por su incidencia en la rapidez de las reacciones es la temperatura. Un incremento en la temperatura de un sistema eleva la energía cinética de las moléculas; este aumento en la energía de las moléculas resulta

de nuevo en un aumento en el número de choques entre moléculas y por ende en una mayor velocidad de reacción. Se debe recalcar que para que las colisiones pasen a ser reacciones estas deben tener la energía suficiente para poder así alargar sus enlaces hasta una longitud que se considera crítica, y además, este alargamiento se debe dar en la dirección correcta para poder así permitir la formación de nuevos enlaces (Brown, LeMay, Busten, & Burdge, 2004).

Retomando lo mencionado en el párrafo anterior con respecto a los parámetros cinéticos se tiene que, para la comprensión del primer parámetro, la constante de velocidad (k), es importante comprender qué es la rapidez de una reacción; esta se define como el cambio en la concentración de los reactivos o productos por unidad de tiempo. Existe una relación directa entre la concentración y la velocidad de la reacción tal como se expresa en la definición anterior, relación que se ve reflejada en la ecuación 1.

$$\text{Velocidad} = k[A]^m[B]^n$$

Ecuación 1. Ecuación de velocidad. Fuente: (Brown et al., 2004)

Donde k es la constante de velocidad, $[A]$ y $[B]$ son las concentraciones de los reactivos y, m y n son los órdenes de reacción. De esta ecuación se comprende que la constante de velocidad k es la relación existente entre la velocidad de la reacción y las concentraciones de los reactivos. Se debe resaltar que k varía con respecto a la temperatura, permitiendo conocer, como la temperatura incide en la velocidad de la reacción.

El segundo parámetro se conoce como el orden de reacción (α) el cual indica el efecto de la concentración de cada reactivo en la velocidad con la que se da la reacción. Se debe recalcar que estos órdenes son obtenidos de forma experimental y que los que comúnmente se encuentran son de orden uno y dos. En una reacción de primer orden la velocidad de la reacción depende de la concentración de un solo reactivo el cual se encuentra elevado a la primera potencia; las reacciones de segundo orden se caracterizan porque la velocidad depende de la concentración de un reactivo elevado a la segunda potencia o depende de la concentración de dos reactivos, cada una de ellas elevada a la primera potencia (Brown et al., 2004).

El químico sueco Arrhenius observó que en la mayoría de las reacciones el aumento de la velocidad y el de la temperatura no son lineales, sino que la velocidad en una reacción depende de tres factores los cuales son: la fracción de las moléculas que poseen una energía igual a E_a o mayor a esta, el número de colisiones que suceden por segundo y la cantidad de colisiones que se dieron con la dirección apropiada (ecuación 2).

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Ecuación 2. Ecuación de Arrhenius. Fuente: (Brown et al., 2004)

En esta ecuación k es la constante de velocidad, el factor de frecuencia A que relaciona la frecuencia de colisiones con la posibilidad de que las colisiones presenten una orientación favorable para reaccionar, R es la constante de los gases (8,314 J/mol-K), T es la temperatura absoluta y E_a es la energía de activación. Este último término es el tercer parámetro cinético a tener en cuenta y que se define como la energía mínima necesaria para iniciar una reacción. Se encuentra que a medida que E_a aumenta, k disminuye al haber una menor cantidad de moléculas con la energía mínima disponible; esto a su vez implica que la velocidad de una reacción disminuye acorde al aumento de E_a .

El último parámetro se conoce como el mecanismo de reacción cuya definición es el proceso por el que se lleva a cabo una reacción. En palabras coloquiales se puede entender como los pasos

involucrados en una reacción. Ahora bien, teniendo en cuenta que las reacciones son resultado de las colisiones entre moléculas puede que en la reacción se presente un solo paso, esto se conoce como un paso elemental. Dentro de estos pasos elementales pueden intervenir una sola molécula siendo una reacción unimolecular, o puede haber reacciones donde intervengan dos o tres moléculas, bimoleculares y termoleculares, respectivamente. La reacción con un mayor número de moléculas a estas es poco probable que suceda. Por otro lado, puede que haya reacciones en las que se den varios pasos hasta llegar al producto final, esto se conoce como mecanismo de pasos múltiples y se caracteriza por ser la suma de varios pasos elementales (Brown et al., 2004).

6.2 Estado del Arte

Para el desarrollo de este trabajo se ha realizado una revisión amplia de artículos que aporten a la construcción de este proyecto, de esta revisión se encontraron estudios que se han realizado a nivel global y otros a nivel regional; a nivel local no se ha encontrado hasta la fecha ningún estudio como este, por lo cual el estado del arte solo se construyó a partir de los estudios que se encuentran disponibles en un contexto global y regional.

6.2.1 Contexto global

A nivel global se encuentran varios artículos sobre aerosoles y sus efectos en la atmósfera, así como estudios sobre los impactos que genera el cambio climático (anexo 3). Ahora, es importante resaltar que, aunque los artículos seleccionados han aportado en gran manera a la construcción del proyecto, hay tres artículos y un libro que se pueden considerar los pilares para el desarrollo del mismo. El primero de estos es el publicado por Vehkamäki, H., Riipinen, I. y que tiene como título “Thermodynamics and kinetics of atmospheric aerosol particle formation and growth” en el cual se desarrolla la teoría termodinámica y cinética de los aerosoles en su fase de formación y crecimiento de forma general. Este estudio es hasta ahora el único que se ha encontrado donde se expone la termodinámica y la cinética de los aerosoles en su momento de formación y crecimiento. El segundo artículo que ha aportado en gran manera a la construcción de este trabajo es el publicado por Fuzzi et al. en el año 2015 y que se denomina “Particulate matter, air and climate: lessons learned and future needs”, este artículo se caracteriza por ser una revisión extensa sobre los aerosoles en general tratando temas como su formación, características, efectos y qué se ha formulado al respecto en términos de políticas públicas. En materia de modelos que relacionen los aerosoles atmosféricos y su impacto en el cambio de temperatura en la atmósfera se encuentra el estudio realizado por Laakso (2016) que tiene como título “Modeling Radiative and Climate Effects of Aerosols: From Anthropogenic Emissions to Geoengineering” el aporta de forma sustancial como punto de partida en la propuesta de futuros modelos que logren relacionar la energía cinética con el cambio de temperatura en la atmósfera. Por último, el libro de Seinfeld y Pandis del año 2006 publicado bajo el nombre de “Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change” consta de un amplio desarrollo de las distintas teorías que son relevantes dentro de las dinámicas de los aerosoles en la atmósfera. También incluye los distintos tipos de aerosoles que se pueden encontrar y su fuente de emisión.

6.2.2 Contexto regional

En el contexto regional se encuentran muy pocos estudios que se relacionen con la temática desarrollada a lo largo de este trabajo. Sin embargo, al revisar distintas bases de datos se han encontrado estudios sobre ácidos carboxílicos realizados en Brasil (anexo 4), los cuales permiten una

comprensión más puntual sobre el la formación y algunas dinámicas que se dan con la presencia de ácidos carboxílicos en la atmósfera. El primer artículo revisado cuyos autores son Nogueira et al. publicado en el año 2014 y cuyo nombre es “Formaldehyde and acetaldehyde measurements in urban atmosphere impacted by the use of ethanol biofuel: Metropolitan Area of Sao Paulo, 2012-2013” expone cómo es la emisión de aldehídos y cómo esta se relaciona con la actividad fotoquímica de la atmósfera. El segundo artículo que tiene como título “Size-Segregated Particulate Matter and Carboxylic Acids over Urban and Rural Sites in Londrina City, Brazil”, este fue publicado por Freitas, A.M., Martins, L.D., Solci, M.C. en el año 2012, en este estudio se encuentra que el 78% de los ácidos dicarboxílicos son emitidos en zonas urbanas. Por otro lado, otro artículo que aporta a la construcción del estado del arte a nivel regional es “Measurements of Atmospheric Carboxylic Acids and Carbonyl Compounds in Sao Paulo City, Brazil.”, artículo en el cual se encuentra que el formaldehído y el acetaldehído se originan a partir de procesos fotoquímicos y son emitidos por vehículos. Por último, se consultó el artículo “Seasonality Influence in the Distribution of Formic and Acetic Acids in the Urban Atmosphere of Sao Paulo City, Brazil.” cuyos autores son Souza, S. & Carvalho, L. el cual se caracteriza por estudiar cómo las estaciones inciden en la emisión de ácidos carboxílicos.

7. Metodología

Antes de desarrollar la metodología del trabajo es importante mencionar que esta sección se dividió en dos partes, la primera de ellas es el diseño metodológico donde se explicará cuál es el enfoque, el alcance, la unidad de análisis, qué variables se tendrán en cuenta para el desarrollo del estudio, así como el diseño experimental. La segunda parte de la metodología se denomina plan de trabajo y es donde se describirán las fases del trabajo investigativo.

7.1 Diseño metodológico

Para comenzar es necesario mencionar que el proyecto tiene un enfoque cuantitativo principalmente porque el desarrollo se plantea de forma secuencial. Adicionalmente, el enfoque cuantitativo busca medir magnitudes de los fenómenos estudiados, a lo cual apunta el desarrollo de este trabajo con las mediciones que se realizarán en la parte experimental. Por esta razón la recolección de los datos se fundamenta en las mediciones realizadas. Por otro lado, el proyecto cuenta con varios alcances, el primero de ellos es el exploratorio debido a que el tema a tratar es poco estudiado. Un valor agregado de los estudios con alcance exploratorio es que estos sirven para familiarizarse con los fenómenos desconocidos. También cuenta con un alcance correlacional, por medio del cual se busca conocer la relación existente entre dos o más conceptos o variables. Por último, tiene un alcance explicativo debido a que se busca exponer por qué ocurre un fenómeno determinado como lo es el aumento de la temperatura en la atmósfera por la presencia de ácidos carboxílicos (Hernández, 2014). En cuanto a la unidad de análisis en este caso se tiene que es el estudio cinético de la reacción que se da entre las sales de ácido carboxílico y el cloruro de amonio.

7.1.1 Diseño experimental

Para el desarrollo del estudio cinético de las reacciones en solución acuosa de carboxilatos de sodio ($R-COONa$, $R = C_nH_{2n+1}$) con cloruro de amonio fue necesario proponer un diseño experimental debido a que en la bibliografía revisada hasta ahora no se encuentra un estudio como este; sin embargo, se tomó el estudio de Salamanca et al. (2016) como referente para el desarrollo de dicho diseño experimental, aunque ese trabajo no ha sido publicado aún. En el laboratorio se realizó un montaje (figura 2) en el cual se emplearon dos pH metros, uno de ellos de marca Thermo Fisher Scientific referencia Orion Star A211, cuya incertidumbre de las medidas son del orden de $\pm 0,002$ pH. El segundo pH metro es de marca Sartorius referencia PP-15 con una incertidumbre de $\pm 0,002$

pH. Estas incertidumbres permiten una confiabilidad en los datos obtenidos en el laboratorio, en especial debido a que los cambios de pH que se evidenciaron son relativamente pequeños.

Además, el montaje constó de dos celdas de reacción, dentro de la primera celda se colocaron 20,00 mL de la sal de ácido carboxílico junto con 20,00 mL cloruro de amonio, ambos reactivos a 0,100 M, a esta celda se le monitoreó el pH por medio del pHmetro marca Sartorius; en cuanto a la segunda celda en ella se colocan 20,00 mL de sal de ácido carboxílico y 20,00 mL de cloruro de amonio, los dos a 0,500 M y el pH se midió a través del pHmetro marca Thermo Scientific (Figura 2).

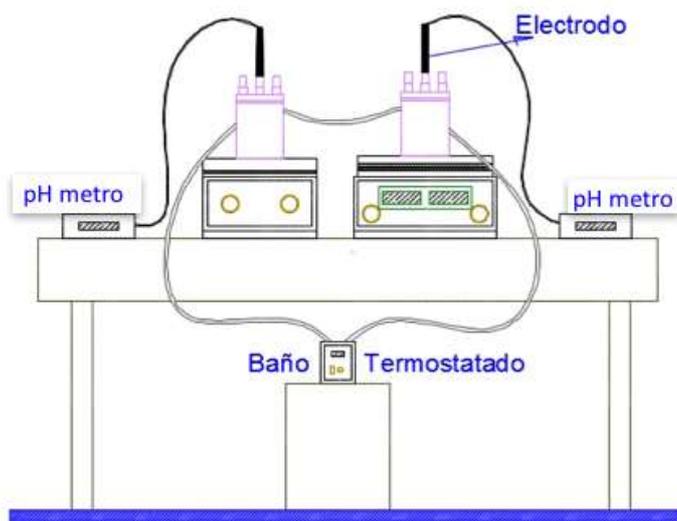


Figura 2. Montaje del experimento en el laboratorio. Fuente: Adaptado de Salamanca et al., 2016
Se debe mencionar que la reacción que se dio en las celdas es la siguiente:

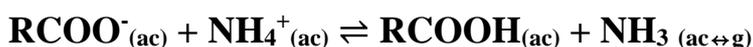


Figura 3. Ecuación química de la reacción entre los carboxilatos en estudio y cloruro de amonio.
Fuente: Adaptado de Salamanca et al., 2016

Donde “R” es el radical que constituye la sal en los reactivos y que es el mismo radical que constituye el ácido carboxílico.

Ahora bien, para asegurar que la reacción se estabilizara inicialmente se dejaron correr los ensayos por 48 horas, pero al observar que los cambios de pH después de cierto tiempo eran insignificantes se decidió reducir el tiempo de los ensayos a 32 horas. Después de correr varios ensayos durante las 32 horas, en los datos se evidencia que los cambios de pH después de 24 horas siguen siendo insignificantes por lo cual se decidió finalmente correr los ensayos durante 26 horas.

7.2 Plan de trabajo

El plan de trabajo que se planteó para el desarrollo de este proyecto consta de distintas fases; la primera de ellas, la cual se inició en el año 2015, es la revisión bibliográfica del tema donde se revisaron artículos que aportaran a la comprensión del funcionamiento del sistema natural que se modeló. En segunda instancia, se realizó la parte experimental (sección 7.1.1) para la obtención de datos de forma práctica; dichos datos fueron tratados de tal forma que se clasificaron según su concentración y fecha de obtención de datos, para facilitar el desarrollo de los cálculos de cinética

que se describirán más adelante en las metodologías por objetivo. Partiendo de estos datos obtenidos en el laboratorio, junto con lo encontrado en la revisión bibliográfica se procedió a formular las recomendaciones pertinentes con respecto a la emisión de estos compuestos.

7.2.1 Metodología por objetivo.

Para una mayor comprensión del desarrollo del trabajo a continuación se describe la metodología por objetivo específico (anexos 5 y 6).

7.2.1.1 Objetivo específico 1

Para el cumplimiento del primer objetivo específico por medio del cual se busca determinar el orden de reacción y la energía de activación de las reacciones entre los carboxilatos de sodio ($R\text{-COONa}$, $R=C_nH_{2n+1}$), ($n=3,5,7$) y cloruro de amonio, fue necesario primero realizar un cálculo de la concentración de ácido carboxílico que se produjo a partir de la reacción (Figura 3). Para poder calcular esta concentración fue necesario primero calcular la variación de la concentración de ion hidronio (H_3O), reemplazando el resultado en la ecuación 4.

$$[RCOOH] = \frac{([H_3O]_0 - [H_3O])^2}{K_a}$$

Ecuación 4. Ecuación para el cálculo de la concentración de ácido carboxílico a partir de la variación de la concentración de H_3O . Fuente: Harris, 2017

Donde K_a es la constante de acidez de cada ácido carboxílico. En algunos casos se encontraron valores negativos en la concentración de ion hidronio, lo cual indicó una mayor producción de ion hidróxido; por esta razón fue necesario realizar el cálculo de concentración de ácido carboxílico con la ecuación 5, en esta ecuación K_b es la constante de basicidad.

$$[RCOOH] = \frac{([OH^-]_0 - [OH^-])^2}{K_b}$$

Ecuación 5. Ecuación para el cálculo de la concentración amoniaco a partir de la variación de la concentración de OH^- . Fuente: Harris, 2017

Posteriormente se procedió a realizar una serie de gráficas en el software SigmaPlot 14 donde, en la primera se comparaba la concentración de ácido vs tiempo de cada temperatura para cada sal y esto a su vez para cada concentración, se graficó también la concentración de ácido vs tiempo de cada concentración a una temperatura específica y por último se graficaron las concentraciones de los tres ácidos a una temperatura y una concentración específica. A estas gráficas se les realizó una regresión no lineal en el software TableCurve 2D, la ecuación polinomial obtenida permitió conocer la constante de velocidad, el orden de reacción y el cálculo de la energía de activación.

7.2.1.2 Objetivo específico 2

El segundo objetivo tiene como fin el proponer los lineamientos del mecanismo de reacción de la formación de ácidos carboxílicos y amoniaco, productos de la reacción. Para llegar al cumplimiento de este se buscó comprender en qué consiste la polaridad de los ácidos carboxílicos objeto de estudio por medio de una revisión bibliográfica; así mismo, se consultó sobre el fenómeno de solvatación y desolvatación que sufren estos compuestos químicos. Buscando conocer más afondo cómo se está dando la reacción se determinaron los pasos

involucrados en la reacción entre los carboxilatos de sodio y el cloruro de amonio. Teniendo en cuenta lo anterior, se procedió a establecer los lineamientos del mecanismo de la reacción en estudio relacionando los parámetros cinéticos obtenidos en el objetivo anterior ya que estos permiten tener una idea de las velocidades y la energía involucrada en la reacción (Ben-Naim, 2009; Fennel & Dill, 2011; Smith & March, 2013).

7.2.1.3 *Objetivo específico 3*

Para el cumplimiento del objetivo número 3 se realizó una revisión bibliográfica de los modelos en general que se han desarrollado hasta ahora en los cuales se relaciona la emisión de agentes causantes del cambio climático. Adicionalmente se revisó bibliografía sobre los modelos que relacionan la cinética de los aerosoles atmosféricos en función de la temperatura y de la concentración. Dicha revisión bibliográfica se realizó en las bases de datos que tiene disponibles la Universidad El Bosque, así como en libros cuyo eje principal es la cinética ambiental. Es importante recalcar que para la elección de la información a emplear se buscó que los modelos fueran recientes y que se incluyeran términos que permitieran una relación con datos cinéticos en el futuro.

8. Resultados y discusión

8.1 *Resultados y discusión objetivo 1*

Antes de entrar en el desarrollo de los resultados y la discusión de los mismos es de vital importancia conocer que la reacción en estudio involucra una serie de equilibrios que influyen de manera directa en su comportamiento químico. El primer equilibrio que se encuentra presente es el existente entre los reactivos y los productos ya que es una reacción reversible. Teniendo en cuenta que los productos de la reacción son el ácido carboxílico y el amoniaco, se encuentra que el ácido carboxílico junto con una molécula de agua se encuentra en equilibrio con el ion hidronio; el amoniaco por su parte, junto con otra molécula de agua logra estar en equilibrio con el ion hidróxido. A su vez, el ion hidronio y el ion hidróxido se encuentran en equilibrio con dos moléculas de agua (ecuación 6).

El sistema químico estudiado en este trabajo desde su comportamiento cinético involucra un conjunto de reacciones reversibles en solución acuosa que condicionan los resultados de las concentraciones generadas de los productos en función del tiempo. El proceso comienza con la combinación de dos sales y una de ellas presenta un límite de solubilidad la cual es el carboxilato respectivo. Dicha reacción está gobernada por una constante de equilibrio que tiene una dependencia de la temperatura. A la cual se dé esta reacción. En el momento de la formación del ácido carboxílico y el amoniaco, dichos productos se comportan como ácido y base débil respectivamente. Con lo cual, se involucra dos constantes de equilibrio de disociación de cada una de ellas (K_a , K_b). Dado que nuestro sistema está en solución acuosa también es importante recordar que existe un equilibrio de auto ionización del agua. Todo lo anterior conforma la naturaleza química del sistema de interés y que es descrito en la figura 4

experimentación, el cual fue de 26 horas, sin limitar los resultados, permitiendo al sistema llegar a un estado estable.

La reacción que se estudió (ecuación 3) se caracteriza por encontrarse desplazada hacia los reactivos más que hacia los productos debido a que las constantes de disociación de los ácidos (tabla 2) en estudio son muy bajas. Por esta razón, trabajos previos emplearon como atmósfera no oxidativa el nitrógeno gaseoso (N₂) favoreciendo así la reacción desde los reactivos hasta los productos; no obstante, en este trabajo no se empleó el nitrógeno debido a que implicaba un consumo elevado del gas que limitaba la viabilidad y ejecución de la parte experimental del trabajo. Por esta razón, se optó porque el sistema que se dispuso en el laboratorio fuera un sistema cerrado en solución al cual se le midió el pH en función del tiempo para el posterior cálculo de la concentración de ácido formado (gráfica 1).

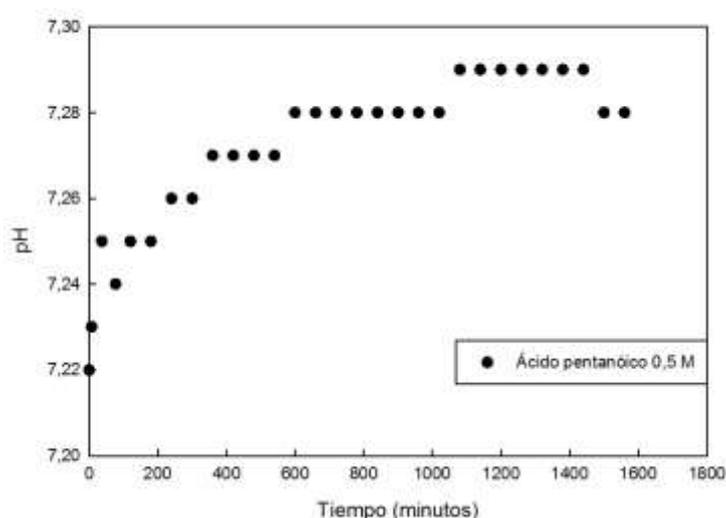


Figura 5. Comportamiento general de pH en función del tiempo, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente, Autor, 2018

Tabla 2. Constantes de disociación de los ácidos carboxílicos en estudio.

Ácido carboxílico	pKa
Ácido propanóico	4,87
Ácido pentanóico	4,842
Ácido heptanóico	4,893

Fuente: Autor, 2018; Salamanca et al., 2016

Para mantener la confiabilidad de los datos obtenidos experimentalmente se realizaron duplicados de cada uno de los ensayos. Aunque para mayor confiabilidad, en estudios anteriores se realizan más de dos ensayos, en este trabajo al comparar los datos obtenidos de forma experimental se encuentra que existe un comportamiento similar entre ambos, como por ejemplo el comportamiento del ácido heptanóico (gráfica 2), por lo cual el duplicado permite dicha confiabilidad.

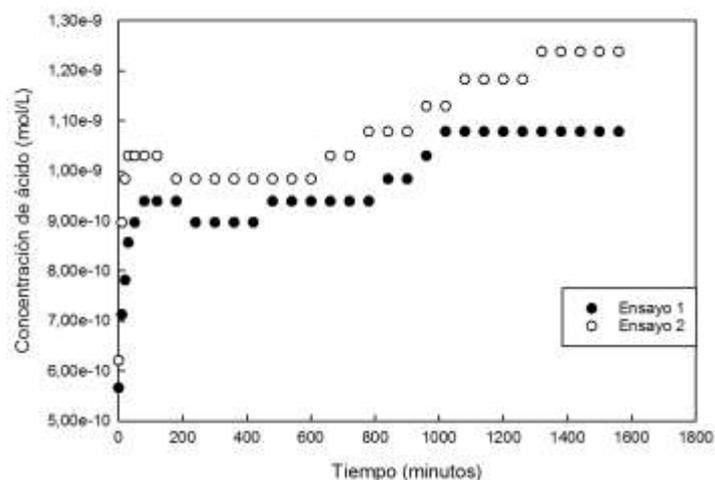


Figura 6. Comparación de ensayos de heptanoato de sodio a 0,100 M a 25 °C, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente, Autor, 2018

La similitud en el comportamiento de los datos obtenidos permitió que se promediaran las concentraciones de ácido carboxílico obtenido para cada concentración inicial y cada temperatura, para así graficar dichas concentraciones en función del tiempo como se observa a continuación.

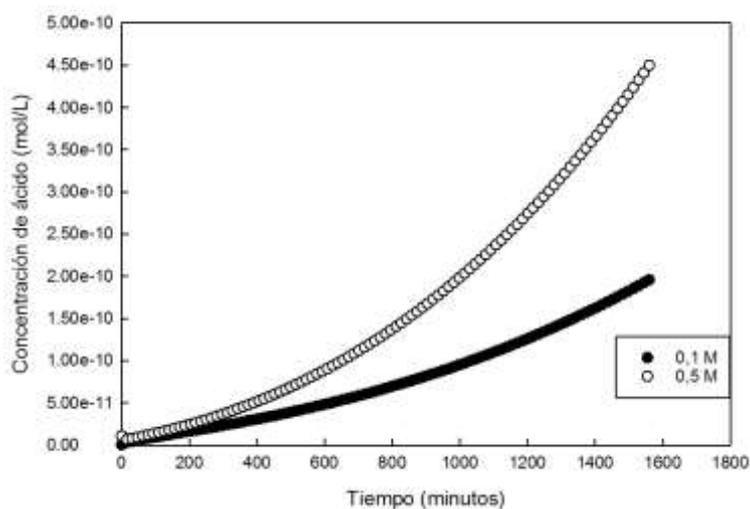


Figura 7. Concentración de ácido propanóico a 10,00 °C en función del tiempo para 0,100 y 0,500 M, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

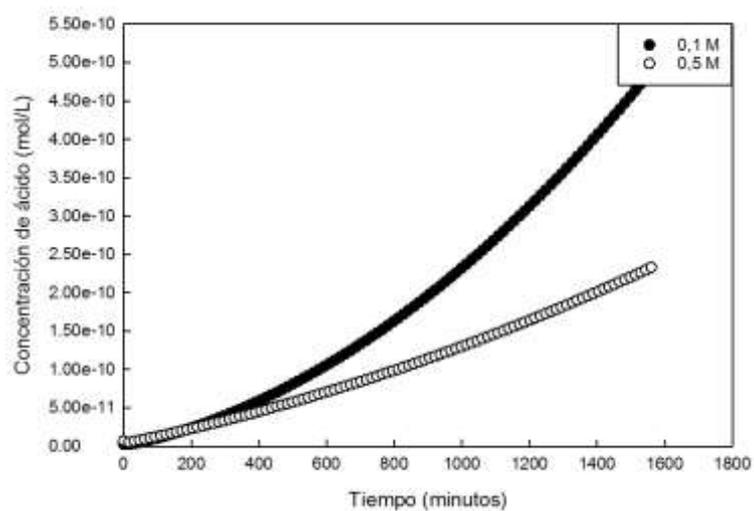


Figura 8. Concentración de ácido pentanóico a 10,00 °C en función del tiempo para 0,100 y 0,500 M, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

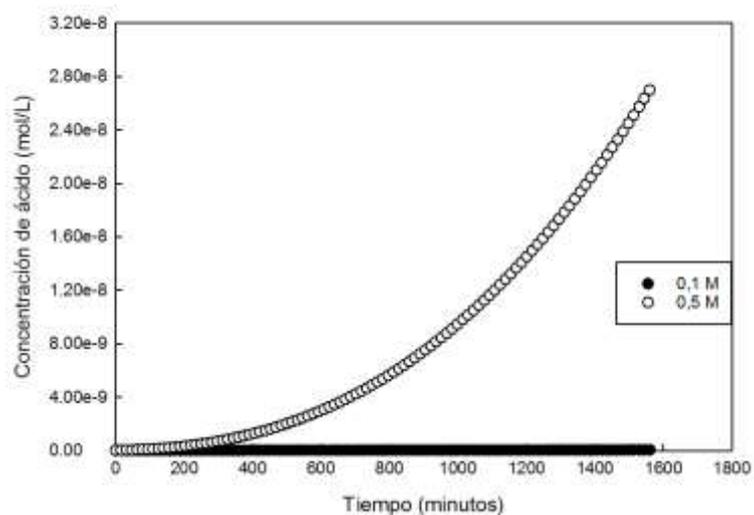


Figura 9. Concentración de ácido heptanóico a 10,00 °C en función del tiempo para 0,100 y 0,500 M, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

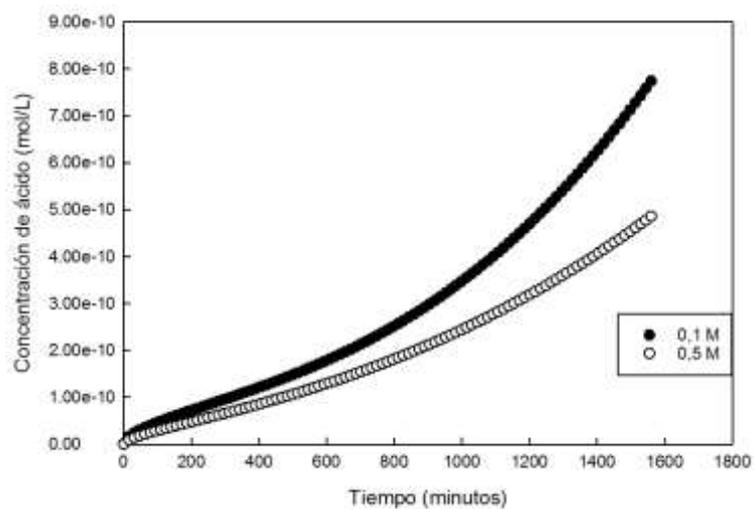


Figura 10. Concentración de ácido propanóico a 25,00 °C en función del tiempo para 0,100 y 0,500 M, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

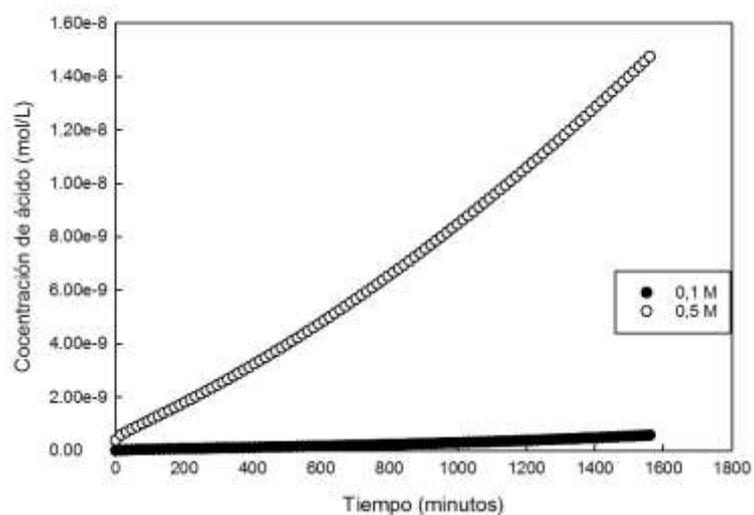


Figura 11. Concentración de ácido pentanoico a 25,00 °C en función del tiempo para 0,100 y 0,500 M, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

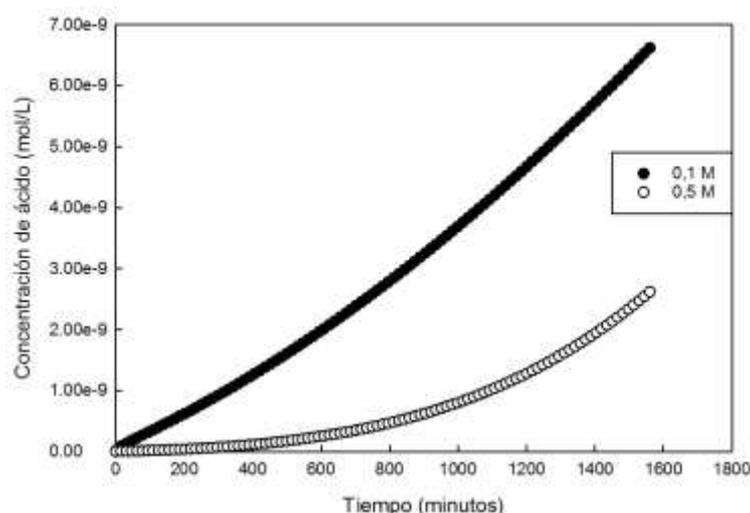


Figura 12. Concentración de ácido heptanóico a 25,00 °C en función del tiempo para 0,100 y 0,500 M, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

Las figuras 7 y 9 donde se compara el comportamiento de las dos concentraciones iniciales (0,100 M y 0,500 M) de cada sal de carboxilato a 10,00 °C se evidencia una mayor producción de ácido carboxílico a 0,500 M. Comparando con lo consultado en la bibliografía se encuentra que esto se da porque, según lo expuesto por la teoría cinético molecular, entre mayor sea la concentración del reactivo habrá un mayor número de choques elásticos entre las moléculas de este; a su vez resulta en una mayor generación de producto a comparación de lo observado a 0,100 M (Brown et al., 2004). Por otro lado, las gráficas 8, 10, 11 y 12 muestran una mayor producción de ácido carboxílico a una concentración inicial de 0,100 M que a una de 0,500 M. En la teoría cinético molecular se afirma que a mayor concentración de reactivo la velocidad de la reacción será mayor lo cual implicará un aumento en la generación de los productos; sin embargo, esto es cierto para una reacción irreversible. Cuando se presentan reacciones reversibles, como es el caso de este trabajo, se tiene en cuenta el equilibrio químico, definido como el momento en la reacción donde no hay un cambio perceptible de las concentraciones de los reactivos y de los productos a lo largo del tiempo (Valsaraj, 2009). Dicho equilibrio se ve afectado por factores como la temperatura, la concentración inicial de los reactivos, las constantes de disociación de los ácidos y las bases, entre otros (Florida, n.d). El comportamiento que se observa en estas gráficas parece estar condicionado al equilibrio químico de la reacción, por lo cual posiblemente no toda la cantidad de reactivos logra convertirse en productos; razón por la cual no se puede afirmar que a mayor concentración de reactivo mayor será la velocidad de la reacción.

Adicionalmente, teniendo en cuenta la ley de Henry, que afirma que la cantidad de gas disuelto en un líquido y la presión parcial que ejerce el gas sobre el líquido son directamente proporcionales (Granada, n.d.); se puede considerar que a 0,500 M hay una mayor cantidad de moléculas de amoníaco (NH₃) que se encuentran en fase gaseosa, indicando así que dicho producto está menos disuelto en la solución acuosa lo que resulta en una menor producción de ácido. La producción de ácido carboxílico a 0,500 M también se ve condicionada al tener un sistema cerrado, debido a que el NH₃ no logra salir de la celda de reacción. Según el principio de Le Chatelier, definido como, si un sistema en equilibrio es perturbado por un cambio en la temperatura, presión o concentración, uno de los componentes del sistema se desplazará en su posición, de forma que se logre contrarrestar el efecto de la perturbación; la saturación de la cámara con productos genera un desplazamiento de la reacción hacia los reactivos, causando una disminución en la cantidad de ácido carboxílico producido (Brown et al., 2004).

A continuación, se evidencia el comportamiento cada uno de los ácidos a una concentración específica en función del tiempo. Esto con el fin de conocer la dependencia del sistema de la temperatura.

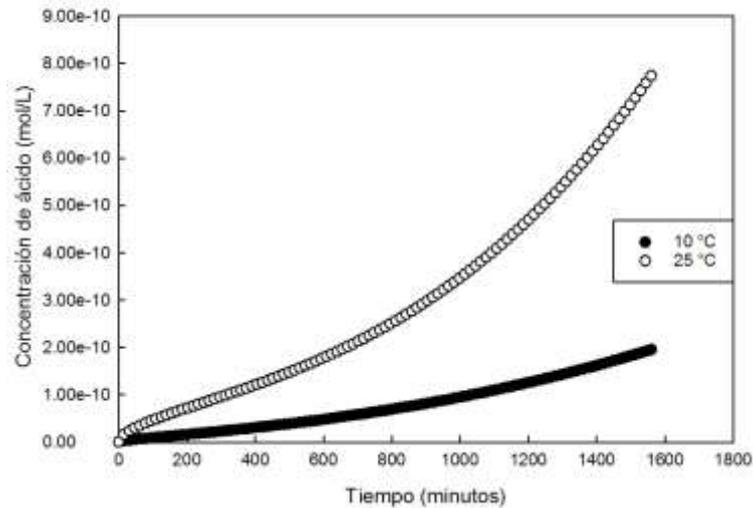


Figura 13. Concentración de ácido propanóico a 0,100 M en función del tiempo para 10 °C y 25 °C, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

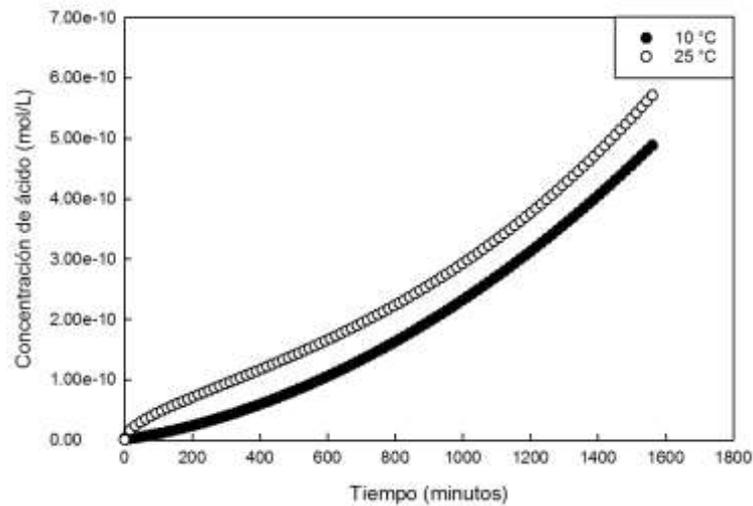


Figura 14. Concentración de ácido pentanóico a 0,100 M en función del tiempo para 10 °C y 25 °C, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

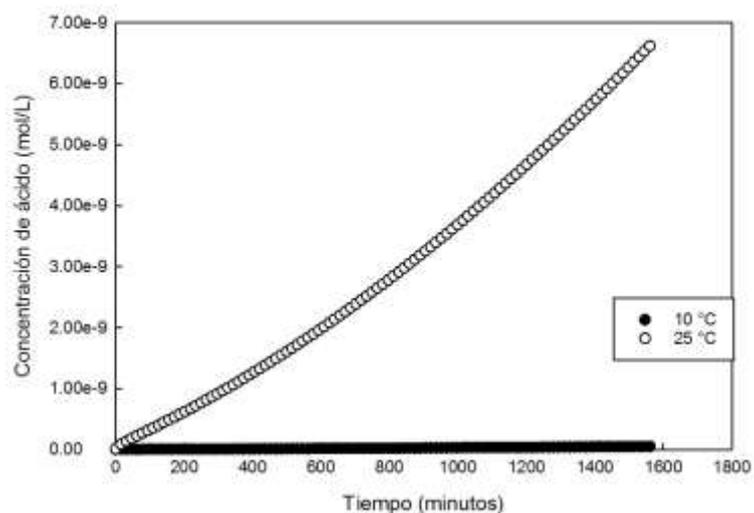


Figura 15. Concentración de ácido heptanóico a 0,100 M en función del tiempo para 10 °C y 25 °C, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

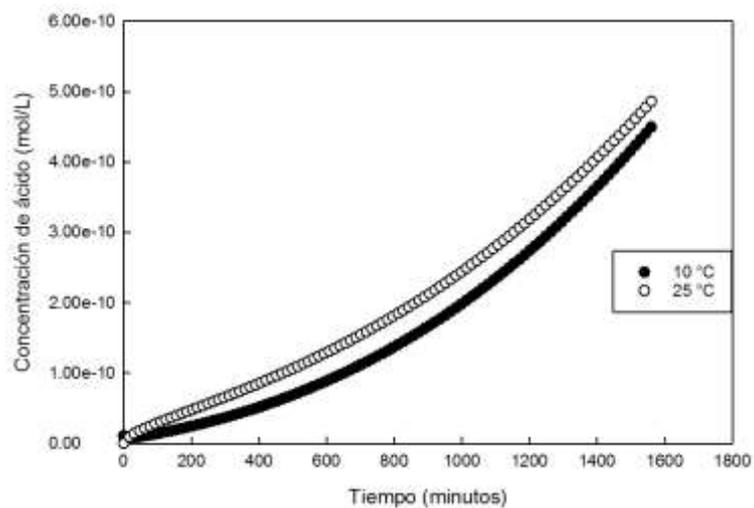


Figura 16. Concentración de ácido propanóico a 0,500 M en función del tiempo para 10 °C y 25 °C, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

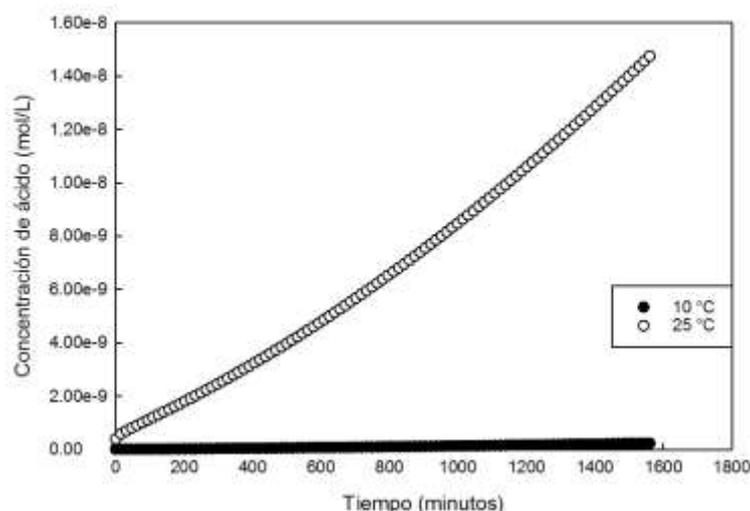


Figura 17. Concentración de ácido pentanóico a 0,500 M en función del tiempo para 10 °C y 25 °C, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

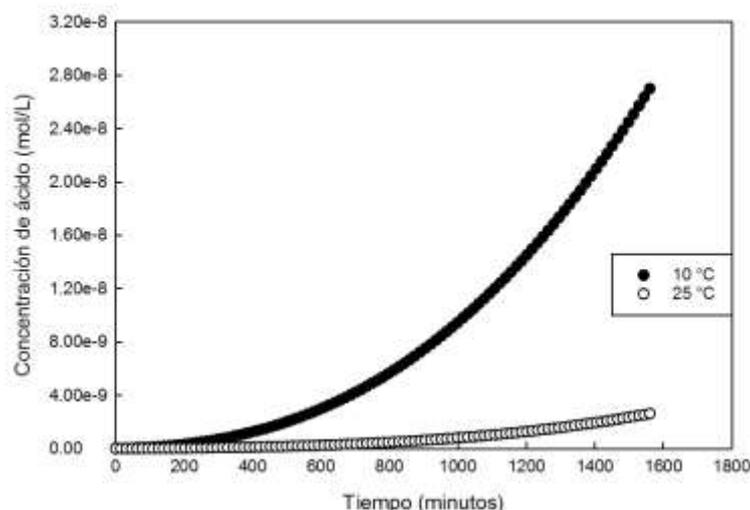


Figura 18. Concentración de ácido heptanóico a 0,500 M en función del tiempo para 10 °C y 25 °C, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

Comparando la producción de ácido a una misma concentración inicial y a las dos temperaturas a las cuales se realizaron los ensayos, a 0,100 M se observa una mayor producción de ácido carboxílico a 25,00 °C que a 10,00 °C (figuras 13-15). La teoría cinético molecular afirma que a mayor temperatura mayor será la formación de productos. Esto se debe a que una temperatura mayor aporta una mayor cantidad de energía cinética promedio de las moléculas de los reactivos aumentando así la producción del ácido, en este caso. Para los ensayos cuya concentración inicial fue de 0,500 M se evidencia que para las sales de propianoato ($C_3H_5NaO_2$) y pentanoato ($C_5H_9NaO_2$) de sodio (gráficas 16 y 17) hubo una mayor producción de ácido propanóico y pentanóico a 25,00 °C, concordando esto con lo afirmado por la teoría cinético molecular. Lo contrario sucedió con el ensayo de heptanoato ($C_7H_{13}NaO_2$) de sodio (gráfica 18) donde a 10,00 °C fue mayor la producción del ácido carboxílico; sin embargo, a 25,00 °C la producción de ácido aumentó a lo largo del tiempo. Este comportamiento puede indicar que a 25,00 °C la energía cinética que se le aporta al sistema es la suficiente para que se dé la formación del producto con mayor velocidad que a 10,00 °C. Esta rápida formación logra saturar la cámara de reacción al tratarse de un sistema cerrado, perturbando así el

equilibrio de la reacción. Retomando lo afirmado por la ley de Le Chatelier, se tiene que la reacción, en búsqueda del equilibrio, comienza a formar reactivos a partir de los productos (Brown et al., 2004).

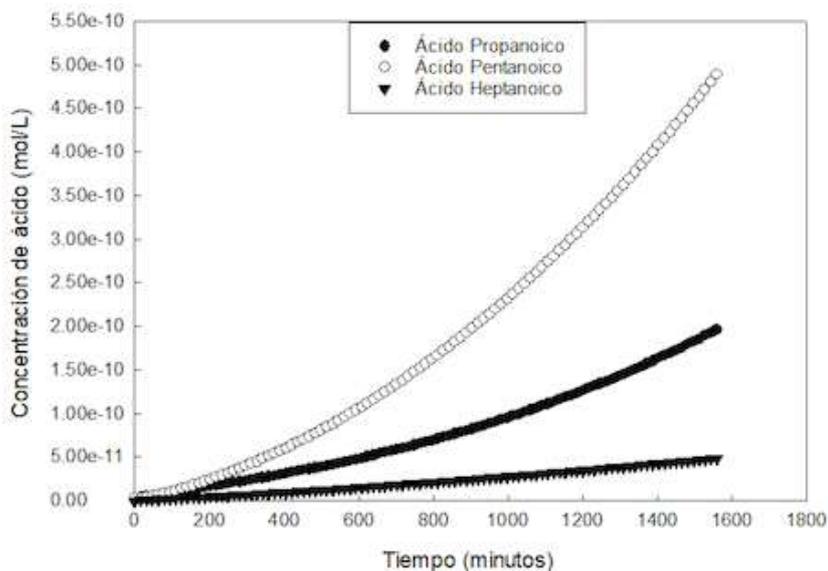


Figura 19. Concentración de ácidos propanoico, pentanoico y heptanoico a 0,100 M en función del tiempo para 10 °C, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

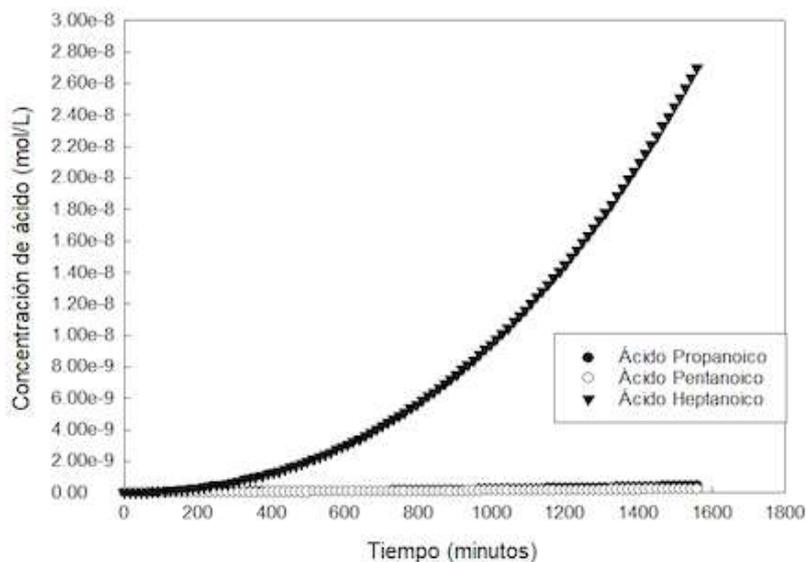


Figura 20. Concentración de ácidos propanoico, pentanoico y heptanoico a 0,500 M en función del tiempo para 10 °C, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

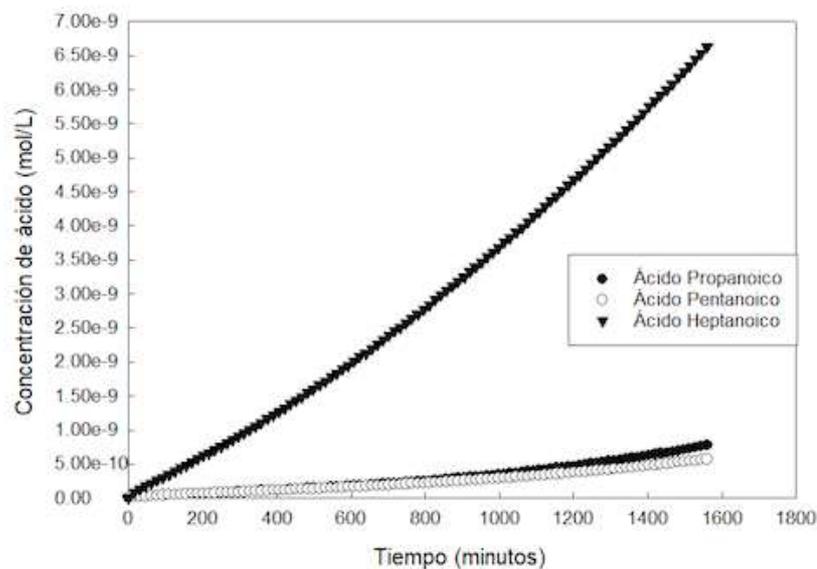


Figura 21. Concentración de ácidos propanoico, pentanoico y heptanoico a 0,100 M en función del tiempo para 25 °C, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

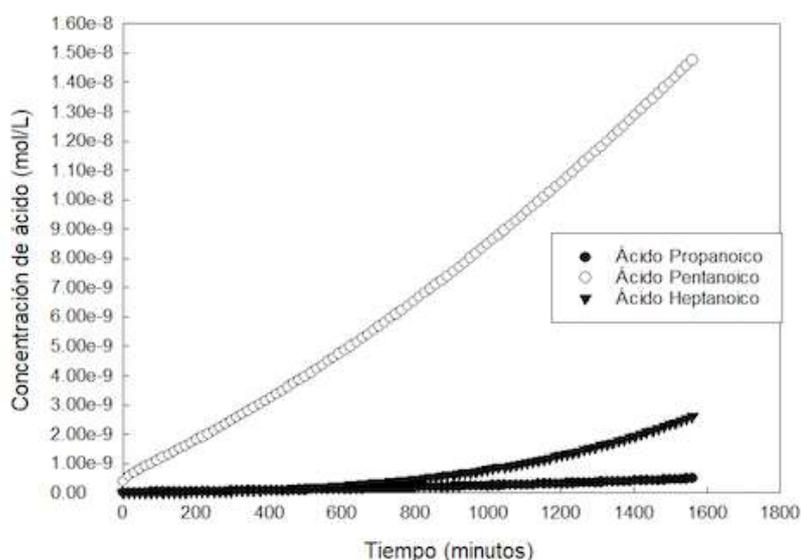


Figura 22. Concentración de ácidos propanoico, pentanoico y heptanoico a 0,500 M en función del tiempo para 25 °C, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

En la figura 19 se observan los comportamientos para los tres ácidos objeto de estudio en función del tiempo a 0,100 M y 10,00 °C, en la cual se evidencian que las mayores concentraciones son formadas por el ácido pentanoico, seguidas de las del ácido propanoico y, por último, el ácido heptanoico. La relación entre los ácidos es una relación no lineal, como se ha mencionado con anterioridad en el documento. Ahora bien, al aumentar la concentración inicial, figura 20, se observa que la mayor producción de ácido está dada para el ácido heptanoico, es importante mencionar que debido a la escala de la gráfica los comportamientos de los ácidos propanoico y pentanoico se ven sobrepuestos. Por otro lado, al comparar el comportamiento de las sales para una concentración inicial de 0,100 M y a 25,00 °C se encuentra que el heptanoato de sodio es el que mayor concentración produjo, en segundo lugar, el propianoato y finalmente el pentanoato, como se observa en la gráfica 21. En cuanto a la gráfica 22, la mayor producción de ácido está dado para el ácido pentanoico,

seguido del ácido heptanoico y en tercer lugar del ácido propanoico. Al analizar los comportamientos previamente descritos se encuentra un comportamiento no usual ya que se esperaba que la producción de ácido fuera mayor para el propanoico, en segundo lugar, para el pentanoico y por último para el heptanoico debido a la solubilidad de cada sal. Entre mayor es la cadena hidrocarbonada, es decir, entre más átomos de carbono hay, menor es la solubilidad de la sal en la solución. Cuando hay una mayor disolución del soluto se espera que la reacción se dé con mayor facilidad, influyendo en la cantidad de ácido producido (Brown et al., 2004).

Ahora bien, a partir de las gráficas presentadas con anterioridad se realizó la regresión de los datos en el software TableCurve 2D 5.0 donde se obtuvieron una serie de ecuaciones, una para cada sal, como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Parámetros de la regresión calculados en TableCurve 5.0

Sal de ácido carboxílico	Concentración (mol/L)	Temperatura (°C)	Ecuación	A	B	C	D	E	R ²
Propianoato	0,100	10	$y = a+bx+cx^2+dx^3+ex^{0,5}$	$5,32 \times 10^{-13} \pm 2,78 \times 10^{-13}$	$3,45 \times 10^{-14} \pm 4,51 \times 10^{-15}$	$3,27 \times 10^{-17} \pm 3,94 \times 10^{-18}$	$1,08 \times 10^{-20} \pm 1,47 \times 10^{-21}$	$5,24 \times 10^{-13} \pm 7,51 \times 10^{-14}$	0,97
	0,500	10	$y = a+bx+cx^2+dx^3+e^{-x}$	$5,55 \times 10^{-12} \pm 8,64 \times 10^{-13}$	$7,48 \times 10^{-14} \pm 4,95 \times 10^{-15}$	$8,88 \times 10^{-17} \pm 7,62 \times 10^{-18}$	$2,93 \times 10^{-20} \pm 3,23 \times 10^{-21}$	$5,55 \times 10^{-12} \pm 1,57 \times 10^{-12}$	0,96
	0,100	25	$y = a+bx+cx^{2,5}+dx^3+ex^{0,5}$	$4,38 \times 10^{-12} \pm 3,13 \times 10^{-12}$	$9,03 \times 10^{-13} \pm 1,18 \times 10^{-13}$	$3,29 \times 10^{-14} \pm 4,4 \times 10^{-15}$	$3,95 \times 10^{-16} \pm 5,4 \times 10^{-17}$	$1,08 \times 10^{-11} \pm 1,16 \times 10^{-12}$	0,98
	0,500	25	$y = a+bx+cx^2+dx^3+ex^{0,5}$	$4,17 \times 10^{-14} \pm 1,46 \times 10^{-12}$	$7,41 \times 10^{-14} \pm 2,21 \times 10^{-14}$	$7,99 \times 10^{-17} \pm 1,81 \times 10^{-17}$	$2,49 \times 10^{-20} \pm 6,35 \times 10^{-21}$	$2,06 \times 10^{-12} \pm 3,77 \times 10^{-13}$	0,99
Pentanoato	0,100	10	$y = a+bx+cx^{1,5}+dx^{2,5}+e^{-x}$	$1,3 \times 10^{-12} \pm 1,11 \times 10^{-12}$	$4,99 \times 10^{-14} \pm 1,37 \times 10^{-14}$	$4,07 \times 10^{-15} \pm 1,37 \times 10^{-14}$	$1,65 \times 10^{-18} \pm 1,78 \times 10^{-19}$	$1,3 \times 10^{-12} \pm 2,18 \times 10^{-12}$	0,97
	0,500	10	$y = a+bx+cx^2+de^{-x}$	$3,49 \times 10^{-12} \pm 9,88 \times 10^{-14}$	$8,97 \times 10^{-14} \pm 3,28 \times 10^{-15}$	$3,67 \times 10^{-17} \pm 2,23 \times 10^{-18}$	$3,49 \times 10^{-12} \pm 2,01 \times 10^{-12}$		0,99
	0,100	25	$y = a+bx+cx^2+dx^3+ex^{0,5}$	$5,61 \times 10^{-13} \pm 2,45 \times 10^{-12}$	$7,91 \times 10^{-14} \pm 3,65 \times 10^{-14}$	$4,79 \times 10^{-17} \pm 3,02 \times 10^{-17}$	$4,89 \times 10^{-20} \pm 1,07 \times 10^{-20}$	$3,68 \times 10^{-12} \pm 6,22 \times 10^{-13}$	0,98
	0,500	25	$y = a+bx+cx^{1,5}+dx^2+ex^{0,5}$	$3,83 \times 10^{-10} \pm 1,03 \times 10^{-11}$	$2,91 \times 10^{-12} \pm 3,57 \times 10^{-13}$	$9,60 \times 10^{-14} \pm 1,35 \times 10^{-14}$	$1,02 \times 10^{-15} \pm 1,70 \times 10^{-16}$	$3,61 \times 10^{-11} \pm 3,44 \times 10^{-12}$	0,98
Heptanoato	0,100	10	$y = a+bx+cx^{1,5}+dx^2+ex^{0,5}$	$3,83 \times 10^{-14} \pm 2,06 \times 10^{-13}$	$1,22 \times 10^{-14} \pm 1,00 \times 10^{-14}$	$3,14 \times 10^{-16} \pm 4,15 \times 10^{-16}$	$2,86 \times 10^{-18} \pm 5,49 \times 10^{-18}$	$8,2 \times 10^{-14} \pm 8,42 \times 10^{-14}$	0,97
	0,500	10	$y = a+bx+cx^2+dx^{2,5}+ex^3$	$1,33 \times 10^{-12} \pm 3,79 \times 10^{-12}$	$4,06 \times 10^{-13} \pm 6,73 \times 10^{-14}$	$3,57 \times 10^{-15} \pm 4,23 \times 10^{-16}$	$1,32 \times 10^{-16} \pm 1,84 \times 10^{-17}$	$1,31 \times 10^{-18} \pm 2,23 \times 10^{-19}$	0,99
	0,100	25	$y = a+bx+cx^{1,5}+dx^2+ex^{0,5}$	$6,34 \times 10^{-12} \pm 3,58 \times 10^{-12}$	$1,3 \times 10^{-12} \pm 1,21 \times 10^{-13}$	$4,54 \times 10^{-14} \pm 4,49 \times 10^{-15}$	$5,06 \times 10^{-16} \pm 5,51 \times 10^{-17}$	$1,41 \times 10^{-11} \pm 1,20 \times 10^{-12}$	0,98
	0,500	25	$y = a+bx+cx^2+dx^3+ex^4$	$5,66 \times 10^{-13} \pm 2,62 \times 10^{-12}$	$1,1 \times 10^{-13} \pm 3,23 \times 10^{-14}$	$2,82 \times 10^{-16} \pm 1,01 \times 10^{-16}$	$3,07 \times 10^{-19} \pm 1,10 \times 10^{-19}$	$1,00 \times 10^{-22} \pm 3,68 \times 10^{-23}$	0,94

Fuente: Autor, 2018

La tabla 3 muestra un ajuste polinomial de máximo tercer grado, esto refleja que dicho ajuste del comportamiento de las concentraciones en función del tiempo no requirió una expansión elevada de parámetros por lo cual el modelo matemático es relativamente sencillo. Buscando mantener la rigurosidad de los datos trabajados experimentalmente, los parámetros se reportan con su incertidumbre cuyos valores son cercanos entre sí, también se buscaron ajustes cuyo coeficiente de correlación sea lo más cercano a 1 posible demostrando así la confiabilidad de los datos. Adicionalmente se aprecia una similitud entre las ecuaciones que modelan cada uno de los comportamientos de las concentraciones de los ácidos carboxílicos indicando que la naturaleza del modelo matemático es el mismo y se puede apreciar cierta uniformidad en los ajustes.

Una vez realizada dicha regresión no lineal para cada uno de los ácidos fue posible el cálculo y la obtención de dos parámetros cinéticos los cuales son la constante de velocidad y el orden de reacción. Partiendo de la ecuación de Arrhenius (ecuación 2) por medio de la cual se relacionan estos parámetros cinéticos, se tomaron las ecuaciones obtenidas de la regresión realizada por el software TableCurve 5.0 (tabla 3) para hallar dichos parámetros. En este caso el factor 'b' de las ecuaciones es la constante de velocidad y el exponente de la 'x' que acompaña a 'b' es el orden de reacción, estos valores se consignaron en la tabla 4.

Tabla 4. Constante de velocidad y orden de reacción para cada sal en función de la concentración y la temperatura.

Sal de ácido carboxílico	Concentración molar (mol/L)	Temperatura (°C)	Constante de velocidad ($k\text{-min}^{-1}$)	Orden de reacción (α)
Propianoato	0,100	10	$3,45 \times 10^{-14}$	Primer
	0,500	10	$7,48 \times 10^{-14}$	Primer
	0,100	25	$9,03 \times 10^{-13}$	Primer
	0,500	25	$7,41 \times 10^{-14}$	Primer
Pentanoato	0,100	10	$4,99 \times 10^{-14}$	Primer
	0,500	10	$8,97 \times 10^{-14}$	Primer
	0,100	25	$7,91 \times 10^{-14}$	Primer
	0,500	25	$2,91 \times 10^{-12}$	Primer
Heptanoato	0,100	10	$1,22 \times 10^{-14}$	Primer
	0,500	10	$4,06 \times 10^{-13}$	Primer
	0,100	25	$1,30 \times 10^{-12}$	Primer
	0,500	25	$1,10 \times 10^{-13}$	Primer

Fuente: Autor, 2018

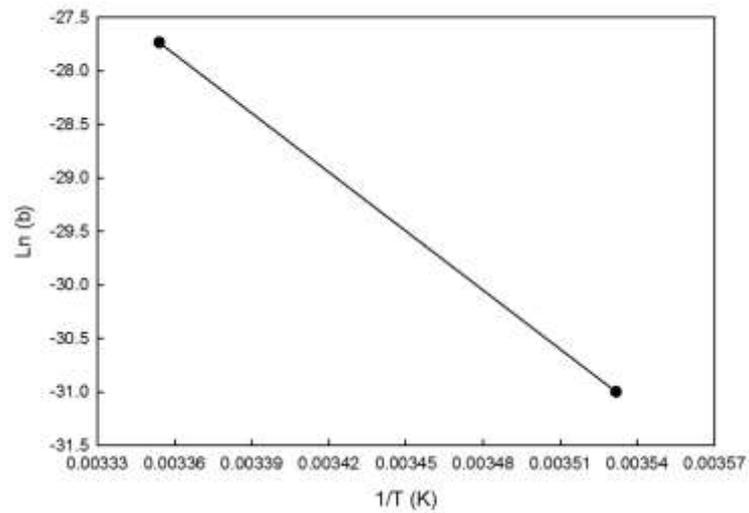


Figura 23. Relación $\ln(k)$ en función del inverso de la temperatura para propionato de sodio a 0,1 M, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

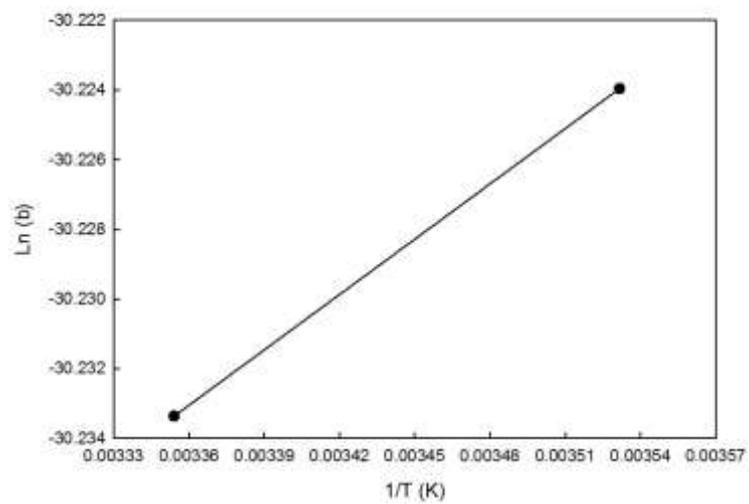


Figura 24. Relación $\ln(k)$ en función del inverso de la temperatura para propionato de sodio a 0,5 M, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

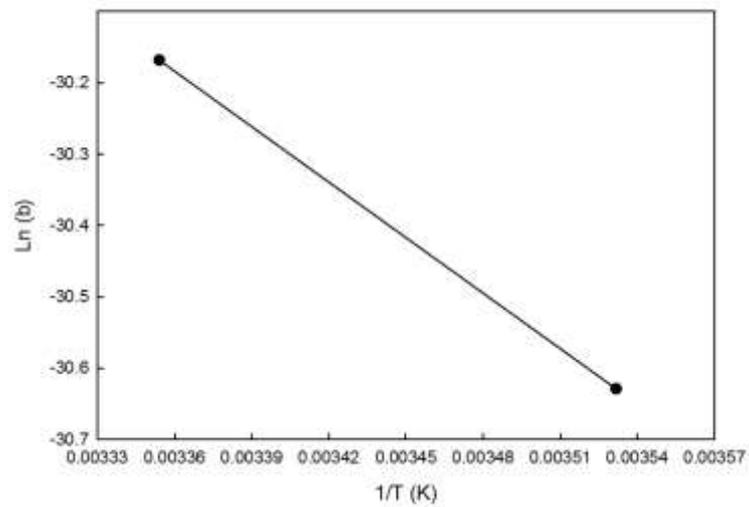


Figura 25. Relación $\ln(k)$ en función del inverso de la temperatura para pentanoato de sodio a 0,1 M, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

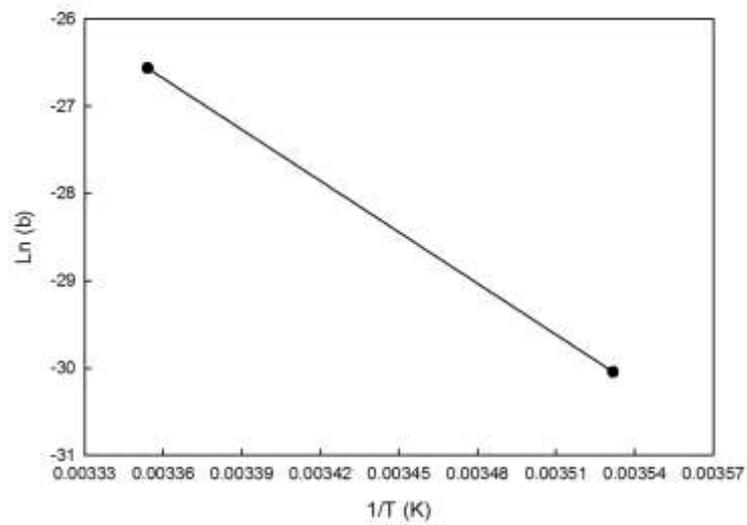


Figura 26. Relación $\ln(k)$ en función del inverso de la temperatura para pentanoato de sodio a 0,5 M, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

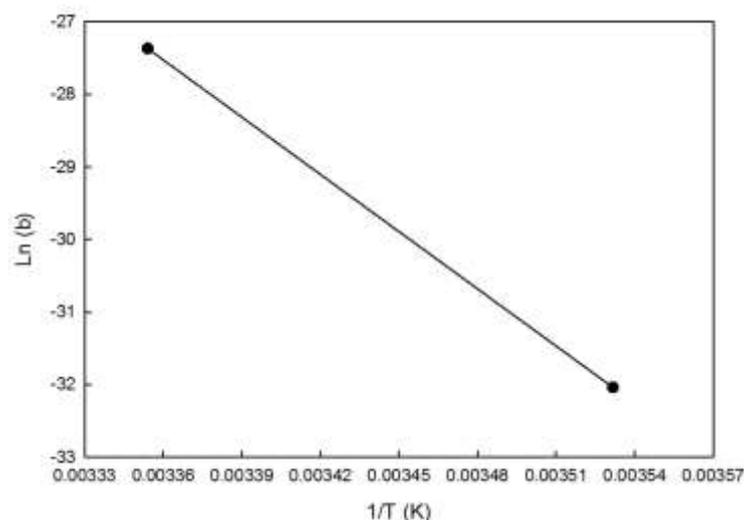


Figura 27. Relación $\ln(k)$ en función del inverso de la temperatura para heptanoato de sodio a 0,1 M, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

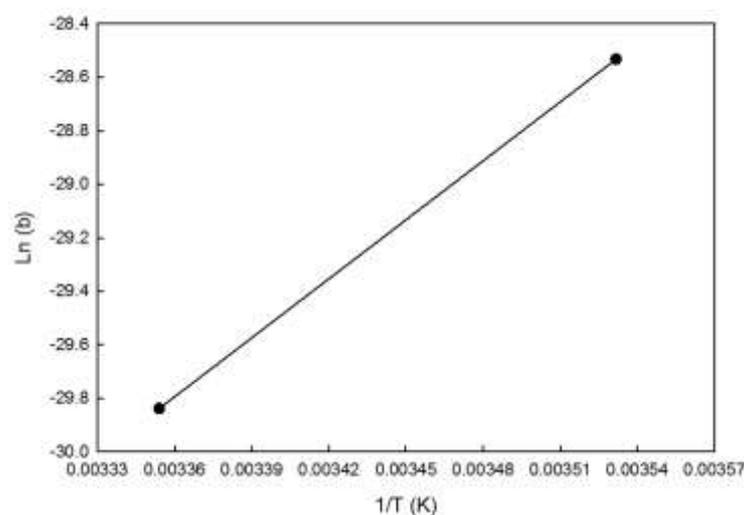


Figura 28. Relación $\ln(k)$ en función del inverso de la temperatura para heptanoato de sodio a 0,5 M, gráfica realizada en SigmaPlot 14.0. Fuente: Autor, 2018

Ahora bien, empleando la información de la tabla 4 se procedió a calcular las energías de activación para cada carboxilato de sodio ($R\text{-COONa}$, $R=C_nH_{2n+1}$), ($n=3,5,7$) a una concentración específica. Las energías de activación son el producto entre la pendiente de la gráfica del inverso de la temperatura en Kelvin y el logaritmo natural de la constante de velocidad k (figuras 19-24), relación que se deriva del despeje de la energía de activación de la ecuación de Arrhenius (ecuación 2).

Tabla 5. Energías de activación de cada sal en función de la concentración.

Sal de ácido carboxílico	Concentración (mol/L)	Ea (J/mol)
Propianoato	0,100	$1,53 \times 10^{05}$
	0,500	$4,40 \times 10^{02}$
Pentanoato	0,100	$2,16 \times 10^{04}$
	0,500	$1,63 \times 10^{05}$
Heptanoato	0,100	$2,18 \times 10^{05}$
	0,500	$6,11 \times 10^{04}$

Fuente: Autor, 2018

De los parámetros cinéticos consignados en la tabla 4 se encuentra que las velocidades de reacción tienen un comportamiento acorde a lo establecido en la teoría cinético molecular por dos razones. La primera de ellas es que al comparar las velocidades de reacción de cada sal a una misma temperatura y a concentraciones iniciales diferentes se encuentra que las velocidades que experimenta la reacción a 0,500 M efectivamente son mayores que las de 0,100 M. Se debe recordar que la concentración de los reactivos es uno de los factores que influyen en las velocidades de las reacciones (Brown et al., 2004). La segunda razón por la cual las velocidades cumplen con lo establecido en el modelo cinético molecular es principalmente porque al realizar una comparación de las velocidades a la misma concentración inicial de reactivo, pero a distintas temperaturas se encuentra que las velocidades a 25,00 °C en su gran mayoría son de una magnitud superior a las presentadas a 10,00 °C. Cuando se emplea la sal de heptanoato de sodio se encuentra un comportamiento atípico, aun así, estos datos experimentalmente tienen validez debido a la repetibilidad de los ensayos.

Por otra parte, de la misma tabla se observa que los órdenes de reacción de cada uno de los carboxilatos de sodio ($R-COONa$, $R=C_nH_{2n+1}$), ($n=3,5,7$) es el mismo, de primer orden. Esto sugiere que las reacciones que se dieron entre los carboxilatos de sodio ($R-COONa$, $R=C_nH_{2n+1}$), ($n=3,5,7$) y el cloruro de amonio (NH_4Cl) solo muestran dependencia de la concentración de un solo reactivo. Se predice que el reactivo del cual pende la reacción es del carboxilato ya que tanto este como el ion amonio (NH_4) constan de unas esferas de hidratación las cuales rodean el ion, esto se conoce como solvatación. El ion amonio (NH_4) es pequeño comparado con el carboxilato lo cual le permite una mayor movilidad en la solución, desencadenando así, en que le sea más fácil reaccionar con otras moléculas. Sin embargo, para poder afirmar con seguridad de quién depende la reacción es necesario realizar un diseño experimental en el cual se realicen ensayos donde se mantenga constante la concentración de alguno de los reactivos y se varíe la del otro, y realizar lo mismo cambiando de reactivo. Esto con el fin de conocer los órdenes de reacción para cada uno de los reactivos y poder determinar con certeza la dependencia de la reacción (Ben-Naim, 2009).

En la tabla 5 se reportan las energías de activación para cada uno de los carboxilatos de sodio ($R-COONa$, $R=C_nH_{2n+1}$), ($n=3,5,7$) a distintas concentraciones. Al compararlas se halla que para propianoato y heptanoato de sodio las energías de activación son mayores a 0,100 M; este comportamiento es el esperado debido a que a esta concentración se requiere de una mayor energía cinética para que se lleve a cabo la reacción que a 0,500 M; esto implica que a menor concentración mayor es la energía de activación requerida para que se dé la reacción. Para el pentanoato de sodio se observa el comportamiento contrario, donde la energía de activación a 0,500 M es mayor que la de 0,100 M gracias a que al consultar la solubilidad de la sal en agua se encuentra que esta es de 24 g/L. Al calcular la solubilidad experimental se encuentra que esta es de 62 g/L indicando que la sal se encuentra en el límite de solubilidad; esto implica que el reactivo, buscando quedarse en la solución, requiere de una mayor energía de activación para poder reaccionar en esta.

8.2 Resultados y discusión objetivo 2

Retomando lo mencionado en el marco teórico, se tiene que un mecanismo de reacción es el proceso por el cual se da una reacción, constando este de un paso elemental o puede ser un mecanismo de múltiples pasos. Cuando se cuenta con un mecanismo de múltiples pasos se establece que cada paso de la reacción tiene una constante de velocidad y una energía de activación específica. Así mismo, se tiene en cuenta los órdenes de reacción de cada uno de los reactivos, cuando se trata de un mecanismo de múltiples pasos, para conocer así el paso determinante de la velocidad, o aquel paso que limita la velocidad de la reacción. Ahora bien, las velocidades de las reacciones se creía que solo se podían obtener de forma experimental; sin embargo, conociendo el mecanismo de reacción y en especial el paso determinante es posible calcular esta velocidad. En este estudio no es posible establecer el mecanismo de reacción como tal, debido a la falta de datos cinéticos específicos para cada etapa de la reacción; no obstante, teniendo datos como la constante de velocidad, el orden de reacción y la energía de activación para cada reacción se comienzan a establecer los lineamientos del mecanismo del mismo.

Se encuentra que los ácidos carboxílicos son un grupo funcional que es altamente polar por lo cual tiene una facilidad de formación de puentes de hidrógeno debido al grupo carbonilo (DeRuiter, 2005). Cuando el carboxilato de sodio, que contiene el mismo grupo, se ingresa en la solución acuosa este es rodeado por unas esferas de hidratación, esto se conoce como solvatación (Ben-Naim, 2009). Para que esta molécula pueda reaccionar con la del cloruro de amonio, molécula que también se encuentra en solvatación, es necesario que estas sufran un proceso de desolvatación; es decir, que hay una remoción de las esferas de hidratación. Durante este proceso la molécula se acomoda de una nueva forma buscando que la reacción con la otra especie química sea lo más fácil posible. Sin embargo, este proceso se ve condicionado a la longitud de la cadena hidrocarbonada en este caso, ya que entre mayor sea esta menor es su afinidad con el agua y su acomodación para que se lleve a cabo la reacción es más compleja. Esta acomodación requiere entonces de una mayor inversión de energía por parte del sistema, incidiendo en que la energía de activación, a medida que aumenta el número de carbonos, sea mayor tal como se evidenció en la tabla 5. Así mismo, este fenómeno incide en la velocidad de la reacción donde esta es menor para las sales con cadenas hidrocarbonadas más grandes (Ben-Namin, 2009; Fennel & Dill, 2011).

Por otro lado, la obtención de estos datos cinéticos sirve para extrapolar la información obtenida a su comportamiento en la atmósfera. Es importante recordar que el comportamiento en solución acuosa de los aerosoles permite conocer la forma en que los ácidos carboxílicos se incorporan al aerosol. Así mismo en la interfase aire - solución acuosa existe un equilibrio termodinámico en el cual el sistema se encuentra en un equilibrio mecánico, químico y térmico, reduciendo así la tendencia que se dé un cambio de forma espontánea (Vehkamäki & Riipinen, 2012).

8.3 Resultados y discusión objetivo 3

En cuanto a la correlación de información cinética con el cambio de temperatura en la atmósfera se ha encontrado una limitación con respecto a la disponibilidad de modelos que logren dicha correlación. De la revisión de literatura realizada se encuentra que existen modelos predictivos por medio de los cuales es posible conocer en cuánto los gases de efecto invernadero (GEI) aportan al incremento de la temperatura atmosférica. Valsaraj (2009) propone un modelo por medio del cual es posible conocer el cambio de temperatura (ΔT) por parte de los GEI. En este modelo se relacionan términos como el forzamiento radiativo (ΔF), el cual describe la cantidad de calor por m^2 contribuido por cada gas de efecto invernadero, y λ la cual es el parámetro de sensibilidad del clima cuyas

unidades son K/W/m². Es así como el cambio de temperatura se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$\Delta T = \lambda \Delta F$$

Ecuación 6. Cálculo del cambio de temperatura por parte de los GEI. Fuente: Valsaraj, 2009

Sin embargo, el autor hace referencia a lo reportado por el NRC (Consejo Nacional de Investigación, por sus siglas en inglés) en 1983 donde se afirma que el ΔT se asocia a las fluctuaciones de las presiones parciales del CO₂, estas están dadas por la siguiente ecuación:

$$\Delta T = \eta \ln \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^0} \right)$$

Ecuación 7. Cálculo del cambio de temperatura asociada a las fluctuaciones de CO₂. Fuente: Valsaraj, 2009

Donde η es una constante, P_{CO_2} es la presión parcial del CO₂ y $P_{CO_2}^0$ es la presión parcial de referencia del CO₂. Debido a que el incremento de la temperatura superficial no es lineal es necesario definir un nuevo término, el factor de escalamiento, que relaciona el incremento de esta temperatura con el doble de $P_{CO_2}^0$, siendo este $\Delta T^* = \eta \ln(2)$. Al despejar η se obtiene la ecuación 8.

$$\Delta T = \left(\frac{\Delta T^*}{\ln(2)} \right) \ln \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^0} \right)$$

Ecuación 8. Cálculo del cambio de temperatura teniendo en cuenta el factor de escalamiento. Fuente: Valsaraj, 2009

Por otro lado, el Goddard Institute for Space Studies ha desarrollado un software (ModelE) que tiene la capacidad de modelar y simular distintas configuraciones de los modelos del sistema de la Tierra como lo son la química atmosférica, los aerosoles, el ciclo del carbono, entre otros. Es importante mencionar que este modelo, en cuanto a lo que respecta a la parte atmosférica se basa en una serie de parámetros para lograr que este sea lo más cercano a la realidad posible. Dentro de estos parámetros se encuentra lo que NASA denomina dinámicas, en este componente del modelo solo se tiene en cuenta la física seca, es decir, que no se contempla el vapor de agua y los efectos que este pueda tener en las dinámicas atmosféricas. También comprende la radiación, el código de programación para esta sección se basa en la metodología de correlación de datos multivariados, k-correlation, donde se emplean 33 intervalos espectrales en las bandas solares y de onda larga correlacionados. Los flujos en la superficie que contempla el modelo son calculados para cada tipo de superficie (aguas abiertas y hielo). Para cada una de estas superficies se realizaron diferentes cálculos de la capa límite planetaria en alta resolución para poder extrapolar la información de las propiedades de la primera capa de la atmósfera a la superficie. Por último, en cuanto a los aerosoles, se emplea el Two-Moment Aerosol Sectional Microphysics Model, modelo que representa la distribución de tamaños de los aerosoles por medio de la predicción de la cantidad de aerosoles que hay por secciones de tamaño. El modelo rastrea dos momentos de la distribución de tamaños del aerosol: el número total de aerosoles y la masa (Studies, n.d.).

En cuanto a modelos que relacionen información sobre aerosoles atmosféricos y el cambio de temperatura se encuentra que Laakso (2016) evaluó en su trabajo el efecto radiativo de los aerosoles por medio del modelo ECHAM-HAMMOZ, determinando los flujos radiativos en dos escenarios, el primero en una atmósfera con aerosoles y el segundo en una sin aerosoles. El modelo empleado en dicho estudio es en sí la unión de varios modelos como se evidencia a continuación. El modelo ECHAM (European Centre Hamburg Model) fue desarrollado a partir del modelo mundial de

predicción numérica del clima, y tiene como fin describir los procesos y variables atmosféricos más relevantes. La temperatura, presión y humedad de circulación atmosférica son resueltos por medio de una cuadrícula espectral; la radiación, las nubes, la convección y la precipitación se resuelven a través de una red gaussiana regular. Por otro lado, el modelo HAM (Hamburg Aerosol Model) toma en cuenta algunos procesos de los aerosoles como son: emisiones, deposiciones húmedas o secas, procesos de nubes, la interacción entre aerosoles y nubes, y la química del azufre.

Para un mejor modelamiento se complementó la modelación con sub modelos como el M7 y SALSA (módulo seccional de aerosol para aplicaciones a gran escala, por sus siglas en inglés); estos aportaron a la simulación de los procesos microfísicos y principales como la nucleación, condensación, coagulación e hidratación. Así mismo se tomó en cuenta el efecto de los aerosoles sobre las propiedades de las nubes, abordándose de la siguiente manera, la interacción del aerosol y las gotas de las nubes se calculó por medio de un esquema semi empírico desarrollado por Lin y Leaitch (1997), también es posible su cálculo por medio de una parametrización de las propiedades físicas donde se toma en cuenta la composición química y la distribución de las partículas. A su vez, el modelo SALSA se encarga de simular los aerosoles al categorizarlos en diez secciones las cuales se agrupan según rangos de sub tamaños o subregiones; estas últimas varían las unas de las otras de acuerdo a los compuestos químicos y procesos microfísicos.

A continuación, se realiza una comparación entre modelos con el fin de conocer las para qué agente causante del cambio climático es el modelo, que cálculo y variables emplea y cuáles son sus características y poder así visualizar de una mejor manera el aporte de cada uno de los mismos (tabla 6).

Buscando relacionar lo obtenido de forma experimental con lo encontrado en los modelos consultados, es posible incluir distintos parámetros cinéticos calculados en algunos de estos modelos. Retomando las variables que tiene en cuenta el modelo ECHAM-HAMMOZ entre las cuales se encuentran los procesos de nubes, la interacción entre aerosoles y nubes, la nucleación y condensación, así como la interacción aerosol – gotas de las nubes, es posible relacionar la constante de velocidad y la energía de activación para que por medio de la ecuación de Arrhenius se logre hallar, para un aerosol en específico, el factor de frecuencia de colisiones (A), y conocer así cuáles colisiones tienen la posibilidad de reaccionar con la nube o el clúster. Esto aportaría a un modelamiento más cercano a la realidad al considerar la probabilidad de las interacciones e incorporación de aerosoles a las nubes, las gotas de las nubes o en el aporte al proceso de nucleación al adherirse al clúster. Adicionalmente, incluir la energía de activación dentro del modelo permitiría conocer si bajo las condiciones en las que se encuentra el sistema modelado, existe la suficiente energía aportada al aerosol para que reaccione con las sustancias químicas que conforman las nubes o el clúster.

Ahora, relacionando la información cinética obtenida a lo largo de este trabajo con el modelo propuesto por Valsaraj en 2009 se obtiene la siguiente ecuación:

$$\Delta T = \left(\frac{\Delta T^*}{\ln 2} \right) \ln \left(\frac{P_{aerosol}}{P_{aerosol}^0} \right) + \frac{\alpha}{E_a + \frac{1}{R}}$$

Ecuación 9. Propuesta de cálculo de cambio de temperatura teniendo en cuenta el factor de escalamiento, el orden de reacción y la energía de activación. Fuente: Adaptado de Valsaraj, 2009

En esta ecuación se propone incorporar los términos cinéticos del orden de reacción y la energía de activación. El orden de reacción (α) se eligió incluirlo a la ecuación debido a que es por medio de este parámetro que se logra conocer en qué proporcionalidad varía la velocidad de la reacción con respecto a la concentración, variable que tiene un impacto en cómo se dan los choques entre las moléculas de los reactivos y permite conocer en cuánto se están formando los productos. También se incluyó la energía de activación (E_a) ya que esta es la energía mínima que requerirá cada reactivo para poder fabricar los productos, dicha energía puede que sea obtenida por el sistema de sus alrededores cuando la reacción es endotérmica, en este caso la E_a se restaría; por el contrario, si el sistema libera energía hacia los alrededores, reacción exotérmica, la E_a deberá sumarse. Adicionalmente, la energía de activación se multiplica por el inverso de la constante de los gases R ya que esto permite en primer lugar un ajuste de las unidades debido a que en el sistema internacional sus unidades son $J/K \cdot mol$, siendo K la temperatura en Kelvin; en segundo lugar, la constante de los gases relaciona la energía y la cantidad de moles involucrados.

Tabla 6. Comparación de los tres modelos expuestos.

Modelo	Agente causante de cambio climático	Cálculo	Variables	Características
Valsaraj (2009)	GEI	$\Delta T = \left(\frac{\Delta T^*}{\ln 2} \right) \ln \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^0} \right)$	Factor de escalamiento, presión parcial del GEI y presión parcial de referencia del GEI	El modelo es capaz de calcular el cambio en la temperatura partiendo de dos variables relacionadas directamente con el cambio de temperatura en la atmósfera las cuales son: forzamiento radiativo (ΔF) y el parámetro de sensibilidad climática (λ)
ModelE	GEI, aerosoles	Software	Dinámicas, radiación, flujos en la superficie y Two-Moment Aerosol Sectional Microphysics Model	En el componente de las dinámicas el modelo se basa en una física seca, es decir, no toma en cuenta el vapor de agua y sus efectos. En cuanto al modelamiento de aerosoles toma en cuenta solo los tamaños y la masa de los mismos
ECHAM-HAMMOZ	Aerosoles	Software	Emisiones, temperatura, presión, humedad de circulación, deposición húmeda o secas, proceso de nubes, condensación, coagulación, hidratación, interacción aerosol – gotas de las nubes, tamaño de los aerosoles	Para la construcción de este modelo se recopilieron distintos modelos que permiten que este comprenda la gran variedad de variables que tiene en cuenta para modelar

Fuente: Autor, 2018

9. Conclusiones

La rigurosidad con la que se diseñaron los experimentos permitió la obtención de datos confiables que logran ser comparables entre sí y con otros estudios cinéticos. Ahora, si bien cada variable comprendida en el diseño experimental influye sobre los resultados de los ensayos, el mantener las condiciones del sistema como un sistema cerrado influyó de forma significativa en la producción de ácidos al no permitir un desplazamiento del amoníaco (NH_4) por fuera de la cámara, limitando de alguna forma la producción de los ácidos carboxílicos debido a la perturbación que sufrió la reacción.

Los tres carboxilatos de sodio (R-COONa , $\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$), ($n=3,5,7$) estudiados presentaron de forma general un comportamiento en solución acorde a lo establecido por la teoría cinético molecular donde a mayor temperatura o concentración la producción de ácido carboxílico fue mayor. No obstante, se evidenciaron comportamientos atípicos en las sales de pentanoato y heptanoato de sodio que fueron atribuidas a que estos compuestos reaccionaban con facilidad, saturando la cámara con productos. Por esta razón, teniendo en cuenta el principio de Le Chatelier, se encuentra que, para mantener el equilibrio de la reacción, los productos reaccionaban para producir reactivos; esto incidió en la cantidad de ácido registrado.

Con respecto a los parámetros cinéticos calculados se establece que el orden de reacción global para todas las reacciones entre los carboxilatos de sodio (R-COONa , $\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$), ($n=3,5,7$) y el cloruro de amonio (NH_4Cl) fue de primer orden, indicando que estas dependieron de la concentración de un solo reactivo; aunque es necesario realizar un diseño experimental por medio del cual se pueda establecer de forma certera de la concentración de qué reactivo dependió la reacción. Por otro lado, aunque las energías de activación en su mayoría presentaron una tendencia que concuerda con lo que se evidencia en la teoría cinético molecular donde, la E_a es mayor para 0,100 M, hubo un caso donde esto no se cumplió. Se sospecha que este comportamiento atípico se atribuye a una sobresaturación de la sal en la solución acuosa de la parte experimental.

Se encuentra que la información cinética obtenida no es lo suficientemente específica para determinar el mecanismo de reacción de la reacción entre carboxilatos de sodio (R-COONa , $\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$), ($n=3,5,7$) y el cloruro de amonio (NH_4Cl); aun así, los parámetros cinéticos como la constante de velocidad y las energías de activación permiten ser el punto de partida para conocer los lineamientos de este mecanismo.

Al realizar una revisión de modelos en los cuales se correlacione información cinética con el cambio de temperatura en la atmósfera, se encuentra que hay una baja disponibilidad de estos. Aun así, fue posible encontrar modelos que correlacionen distintas variables, tanto de gases de efecto invernadero como de aerosoles y el cambio de la temperatura atmosférica. Tomando dichos modelos como base, se propusieron alternativas o adaptaciones de estos incluyendo los parámetros cinéticos hallados para este trabajo, de lo cual resultó una ecuación que permite calcular el cambio de temperatura en la atmósfera relacionando los parámetros cinéticos de orden de reacción y energía de activación calculados previamente; estos parámetros fueron los incluidos gracias a que así se permite conocer la proporcionalidad en la que están variando las velocidades de las reacciones de los compuestos incluidos en el modelo y si existe la energía suficiente para que se den reacciones entre los aerosoles que inciden en el cambio de temperatura de la atmósfera. Aunque este proyecto busca aportar a la correlación de información cinética de aerosoles con el cambio de la temperatura en la atmósfera, es necesario realizar más estudios cinéticos al respecto, en especial sobre ácidos carboxílicos.

10. Recomendaciones

Gracias a que este es un proyecto exploratorio debido a que se encuentran pocos referentes que se relacionen con el mismo, a lo largo del desarrollo hubo algunos limitantes o faltantes en temas metodológicos que pudieron haber aportado mayor claridad y robustez al estudio. Esto se evidencia en la determinación del orden de reacción, principalmente porque en este estudio no fue posible conocer de qué reactivo dependió el orden de reacción; por esta razón, se recomienda a futuros investigadores tener en cuenta un diseño experimental para poder determinarlo. Para esto se propone la realización de una serie de ensayos donde se mantenga constante la concentración del reactivo uno y se varíe la del reactivo dos, posteriormente se realice lo mismo, pero con la concentración constante del reactivo dos y la variable del reactivo uno. Esto con el fin de conocer el orden de cada reactivo. Adicionalmente, en el cálculo de las energías de activación solo se tomaron dos puntos para hallar la regresión por lo cual la pendiente que se empleó en este cálculo puede que no sea la correcta, es por esto que se recomienda realizar ensayos a una tercera temperatura para así poder relacionar tres datos en las gráficas del $\ln(k)$ en función de $1/T$ y obtener una regresión más real. La pendiente de estas gráficas permitiría un cálculo más acertado de las energías de activación de cada carboxilato. Por último, para poder obtener una mayor información y mayores detalles sobre el mecanismo de reacción se propone la cuantificación de las presiones dentro del sistema ya que es un parámetro que, como se ha evidenciado en la teoría, influye en la reacción y sus velocidades.

Referencias Bibliográficas

- Behera, S. N., & Sharma, M. (2011). Degradation of SO₂, NO₂ and NH₃ leading to formation of secondary inorganic aerosols: An environmental chamber study. *Atmospheric Environment*, 45(24), 4015–4024. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.04.056>
- Ben-Naim, A. (2009). *Molecular theory of water and aqueous solutions*: World Scientific Publishing.
- Brown, T., LeMay, H., Busten, B., & Burdge, J. (2004). *Química: la ciencia de lo central* (Pearson Educación Ed.).
- Cao, F., Zhang, S. C., Kawamura, K., & Zhang, Y. L. (2016). Inorganic markers, carbonaceous components and stable carbon isotope from biomass burning aerosols in Northeast China. *Science of the Total Environment*, 572, 1244–1251. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.099>
- Chang, R. (2012). *Química Chang. Una ética para quantos?* (Vol. XXXIII). <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>
- Charbouillot, T., Gorini, S., Voyard, G., Parazols, M., Brigante, M., Deguillaume, L., ... Mailhot, G. (2012). Mechanism of carboxylic acid photooxidation in atmospheric aqueous phase: Formation, fate and reactivity. *Atmospheric Environment*, 56, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.03.079>
- DeRuiter, J. (2005) Carboxylic acid structure and chemistry: Part 1. Retrieved from http://www.auburn.edu/~deruija/pda1_acids1.pdf
- Deshmukh, D. K., Mozammel Haque, M., Kawamura, K., & Kim, Y. (2018). Dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids and α -dicarbonyls in fine aerosols over central Alaska: Implications for sources and atmospheric processes. *Atmospheric Research*, 202(April 2017), 128–139. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.11.003>
- Dhar, P., De, B. K., Banik, T., Gogoi, M. M., Babu, S. S., & Guha, A. (2017). Atmospheric aerosol radiative forcing over a semi-continental location Tripura in North-East India: Model results and ground observations. *Science of the Total Environment*, 580(June 2012), 499–508. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.200>
- Emanuelsson, E. (2013). *Formation, Ageing and Thermal Properties of Secondary Organic*

- Aerosol*. Retrieved from <https://gupea.ub.gu.se/handle/2077/31839%5Cnhttp://hdl.handle.net/2077/31839>
- Fennel, C., Dill, K. (2011). Physical Modeling of Aqueous Solvation. *Journal of Statistical Physics*, 145, 209–226.
- Fine, P. M., Sioutas, C., & Solomon, P. A. (2008). Secondary particulate matter in the United states: Insights from the particulate matter supersites program and related studies. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 58(2), 234–253. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.58.2.234>
- Freitas, A. D. M., Martins, L. D., & Solci, M. C. (2012). Size-segregated particulate matter and carboxylic acids over urban and rural sites in Londrina City, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(5), 921–930. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012000500018>
- Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., Denier Van Der Gon, H., Facchini, M. C., ... Gilardoni, S. (2015). Particulate matter, air quality and climate: Lessons learned and future needs. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(14), 8217–8299. <https://doi.org/10.5194/acp-15-8217-2015>
- George, I. J., & Abbatt, J. P. D. (2010). Heterogeneous oxidation of atmospheric aerosol particles by gas-phase radicals. *Nature Chemistry*, 2(9), 713–722. <https://doi.org/10.1038/nchem.806>
- Granada, Universidad de. (n.d.). Disolución de gases en agua: procesos ácido base y solubilidad. Retrieved from http://www.ugr.es/~mota/QIA_SEMINARIO-1.pdf
- Hernández, R. (2014). *Metodología de la investigación* (6a ed.). McGraw-Hill Education.
- Hu, J., Wu, L., Zheng, B., Zhang, Q., He, K., Chang, Q., ... Zhang, H. (2015). Source contributions and regional transport of primary particulate matter in China. *Environmental Pollution*, 207, 31–42. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.08.037>
- IDEAM. Fenómenos El Niño y La Niña. Retrieved from <http://www.ideam.gov.co/web/tiempo-y-clima/clima/fenomenos-el-nino-y-la-nina>
- IPCC. (2013). Summary for Policymakers. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 33. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324>
- IPCC. (2014). Clouds and Aerosols. *Climate Change 2013 - The Physical Science Basis*, 571–658. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.016>
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V. M., ... McMurry, P. H. (2004). Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: A review of observations. *Journal of Aerosol Science*, 35(2), 143–176. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2003.10.003>
- Laakso, Anton. (2016). *Modeling radiative and climate effects of aerosols: from anthropogenic emissions to geoengineering*. (Ph. D Doctoral dissertation), Finnish Meteorological Institute,
- Lacressonnière, G., Laura, W., Michael, G., Magnuz, E., Camilla, A., Matthias, B., ... Robert, V. (2017). Particulate matter air pollution in Europe in a +2 °C warming world. *Atmospheric Environment*, 154(January). <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.01.037>
- Li, S., Du, L., Wei, Z., & Wang, W. (2017). Aqueous-phase aerosols on the air-water interface: Response of fatty acid Langmuir monolayers to atmospheric inorganic ions. *Science of the Total Environment*, 580, 1155–1161. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.072>
- McMurry, P. H. (2002). Chapter 17 A review of atmospheric aerosol measurements. *Developments in Environmental Science*, 1(C), 443–517. [https://doi.org/10.1016/S1474-8177\(02\)80020-1](https://doi.org/10.1016/S1474-8177(02)80020-1)
- NASA. (1996). Atmosphere. Retrieved from <https://www.hq.nasa.gov/iwgsdi/Atmosphere.html>
- Observatory, NASA Earth. (2010). Global Temperatures. Retrieved from <https://earthobservatory.nasa.gov/Features/WorldOfChange/decadaltemp.php>
- Perrino, C., & Marcovecchio, F. (2016). A new method for assessing the contribution of Primary Biological Atmospheric Particles to the mass concentration of the atmospheric aerosol. *Environment International*, 87, 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.11.015>

- Piazzola, J., Mihalopoulos, N., Canepa, E., Tedeschi, G., Prati, P., Zampas, P., ... Cavaleri, L. (2016). Characterization of aerosols above the Northern Adriatic Sea: Case studies of offshore and onshore wind conditions. *Atmospheric Environment*, *132*, 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.02.044>
- PNUD. (n.d.). Objetivo 13: Acción Climática.
- Rai, P. K. (2016). Particulate Matter and Its Size Fractionation. *Biomagnetic Monitoring of Particulate Matter*, *1*, 1–13. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805135-1.00001-9>
- Riipinen, I., Pierce, J. R., Yli-Juuti, T., Nieminen, T., Häkkinen, S., Ehn, M., ... Kulmala, M. (2011). Organic condensation: A vital link connecting aerosol formation to cloud condensation nuclei (CCN) concentrations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *11*(8), 3865–3878. <https://doi.org/10.5194/acp-11-3865-2011>
- Salamanca, Y., Topel, Ö., Werner, J., Björneholm, O., Persson, I. (2016). Chemical Equilibria of Aqueous Ammonium-Carboxylate Systems in Aqueous Bulk and at the Water/Air Interface. *Journal of the American Chemical Society*, *in press*, 1-32.
- Salcedo, D. (2007). Aire y algo más. *Revista Educación Química*, *XVIII*(2), 169–176.
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change* (Second). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Smith, M., & March, J. (2013). *March's Advanced Organic Chemistry : Reactions, Mechanisms, and Structure* (7 ed.): John Wiley & Sons, Incorporated.
- Souza, S. R., Vasconcelos, P. C., & Carvalho, L. R. F. (1999). Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: Winter measurements in Sao Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment*, *33*(16), 2563–2574. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00383-5](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00383-5)
- Studies, NASA Goddard Institute for Space. (n.d.). GISS GCM ModelE.
- UNEP. (2015). Climate change: minimizing the scale and impact of climate change.
- UNFCCC. (2016). The Paris Agreement.
- Vätilingom, M., Charbouillot, T., Deguillaume, L., Maisonobe, R., Parazols, M., Amato, P., ... Delort, A. M. (2011). and Physics Atmospheric chemistry of carboxylic acids : microbial implication versus photochemistry. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *11*, 8721–8733. <https://doi.org/10.5194/acp-11-8721-2011>
- Valsaraj, Kalliat. (2009). *Elements of Environmental Engineering: Thermodynamics and Kinetics* (3rd ed.). Boca Raton, Florida: CRC Press.
- Vehkamäki, H. (2006). *Classical Nucleation Theory in Multicomponent Systems*. Springer. <https://doi.org/10.1007/b138396>
- Vehkamäki, H., & Riipinen, I. (2012). Thermodynamics and kinetics of atmospheric aerosol particle formation and growth. *Chemical Society Reviews*, *41*(15), 5160. <https://doi.org/10.1039/c2cs00002d>
- World Meteorological Organization. (n.d.). Frequently asked questions. Retrieved from <http://www.wmo.int/pages/prog/wcp/ccl/faqs.php>
- Yang, F., Kawamura, K., Chen, J., Ho, K., Lee, S., Gao, Y., ... Fu, P. (2016). Anthropogenic and biogenic organic compounds in summertime fine aerosols (PM_{2.5}) in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, *124*, 166–175. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.095>
- Zhou, S., Wang, T., Wang, Z., Li, W., Xu, Z., Wang, X., ... Wang, W. (2014). Photochemical evolution of organic aerosols observed in urban plumes from Hong Kong and the Pearl River Delta of China. *Atmospheric Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.01.032>