Degradación en fase gaseosa de compuestos orgánicos oxigenados y/o pesticidas.

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Licenciado en Química
Rodrigo Gastón Gibilisco

Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba
Departamento de Fisicoquímica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba, República Argentina, 2016.

FCQ
Facultad de
Ciencias Químicas

INFIQC
CONICET
U N C

El presente trabajo de Tesis fue realizado en el INFIQC, Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección del Dr. Mariano A. Teruel y la Dra. Ana N. Santiago y se presenta a consideración de dicha Facultad para optar el grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Dr. Mariano A. Teruel

Comisión evaluadora:

Prof. Dra. Ana N. Santiago

Prof. Dra. Beatriz M. Toselli

Prof. Dra. Maria T. Baumgartner

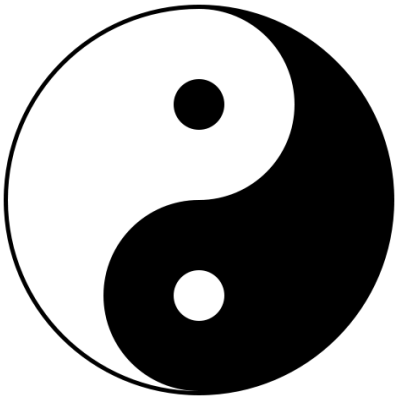
Prof. Dr. Miguel A. Blesa Román

(Evaluador Externo)

Por estos días de Abril hace 5 años llegaba a Córdoba, como una consecuencia de quien sabe cuántos efectos y cuantos afectos. Recuerdo haber llegado con la esperanza de amigarme con la ciencia con la que tanto cuestionaba por esos tiempos, de la que tanto renegaba; aún hoy lo sigo haciendo. Pero a diferencia de aquél tiempo, hoy puedo decir que entendí que no era la ciencia con la que me debía amigar, sino conmigo; sigo intentándolo.

No está hoy a mi alcance entender la profunda verdad que me trajo hasta acá, pero sé que llegué hasta acá no sólo gracias a algunas pequeñas capacidades mías de interpretar textos técnicos y jugar al científico para obtener un título de doctor, no. Llegue hasta acá gracias a la compañía, la comprensión, la paciencia y la sabiduría de las personas que la vida fue presentándome, tanto de aquellas que comparten ya años de camino conmigo, como de aquellas que se cruzaron más o menos efímeramente en mi vida y a las cuales no llegué a otorgarles título de pertenencia.

Agradecer particularmente a alguien o algo me deja la sensación de desagradecimiento con el resto que no se nombra, y lo in-nombrado suele ser tanto o más importante que lo nombrado. Por esa razón sólo voy a decir GRACIAS, con la intención de que ese gracias abrace el corazón de aquellos que abrazaron, aceptaron y cultivaron el mío. Y para los que no, GRACIAS por no hacerlo.



"Tal vez pido un imposible; pero ruego a mi orgullo que se acompañe siempre de mi prudencia, y si algún día mi prudencia se echa a volar, que al menos pueda volar junto con mi locura"

Así habló Zaratustra.

Abstract

Oxygenated volatile organic compounds (OVOC´s) are currently being investigated as an environmental friendly alternative to replace solvents, pesticides and fuel additives. Such compounds are not only emitted by industrial activities, it is known that a large proportion of OVOC's is released also into the atmosphere from biogenic sources (BVOCs) like vegetation, biomass burning, oceans and volcanic emissions. Once in the atmosphere, these compounds can contribute to the formation of secondary organic aerosols (SOA), acid rain production, along with other environmental problems associated with the photochemical air pollution and persistent organic pollutant (POPs) formation. Consequently, detailed knowledge of their chemical behavior in the atmosphere is required to assess possible implications of their widespread application.

In this aspect, the electrophilic addition reactions of atmospherically relevant species (OH radicals, Cl atoms and O_3 molecules) over selected OVOC's were studied. For these purposes, a series of long chain unsaturated alcohols emitted on a large scale by plants, with potential use as biopesticides was selected.

On the other hand, the product distribution of the OH-initiated degradation of a man-made unsaturated ester were studied from the experimental and theoretical point of view regarding the effect of different kind of atmospheres (presence and absence of NO_x).

The kinetics of the reactions and products studies were obtained by different experimental systems:

- 80 L collapsible Teflon reaction chamber with solid phase microextraction (SPME) and GC-FID/MS.
- 405 L multiple pass Pyrex reaction chamber with *in situ* FTIR detection.
- 1080 L multiple pass quartz-glass reaction chamber with *in situ* FTIR detection.

The following rate coefficients of the reactions of a series of biogenic alcohols at room temperature and atmospheric pressure were obtained (in cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}):

BVOC	$k_{OH} \times 10^{10}$ cm^3 $molecule^{-1}$	$k_{Cl} \times 10^{10}$ cm^3 $molecule^{-1}$	$k_{O3} \times 10^{17}$ cm^3 $molecule^{-1}$
***(E)*-2-hexen-1-ol**	(1.01±0.32)	(3.49±0.82)	(5.98 ± 0.73)
***(E)*-3-hexen-1-ol**	(1.20±0.24)	(3.42±0.79)	(5.83 ± 0.86)
***(Z)*-3-hexen-1-ol**	(1.40±0.33)	(2.94±0.72)	(6.04 ± 0.95)
***(Z)*-3-hepten-1-ol**	(1.28±0.23)	(3.80±0.86)	
***(Z)*-3-Octen-1-ol**	(1.49±0.35)	(4.13±0.68)	

In addition, a product study on the reactions of OH radicals with (*E*)-3-hexen-1-ol and (*Z*)-3-hepten-1-ol in the absence of NO_x were determined. Molar formation yields of (37±7) % for propanal and (33±3) % for butanal where obtained as main degradation products of (*E*)-3-hexen-1-ol and (*Z*)-3-hepten-1-ol respectively.

Based on the experimental data obtained, possible reactions mechanisms were postulated and their atmospheric implications assessed. Furthermore, the reactivity of different kind of electrophiles toward the OVOCs studied was correlated with their ionization potentials to calculate rate coefficients of reactions that have not been measured yet from its experimental difficulties. On the other hand, the product distribution of the gas-phase reaction of OH radicals with methyl methacrylate (MMA) in the absence of NO_x was also studied at 298 K and 1 atm of air. In the absence of NO_x, methyl pyruvate was identified with a yield of 76 ± 13%. In addition, a detailed quantum chemical study of the degradation of MMA was performed by density

functional theory (DFT) methods. This study allow us to propose that reaction between peroxy radical ($RO_2^{\bullet}$) and hydroxyl radical (OH) became relevant at NO_x- free environments. The results obtained in this work allowed us to establish the atmospheric impact of these reactions and detailed photooxidation mechanisms for the VOCs studied required to develop realistic atmospheric models to help environmental policy decisions.

The following scientific publications were generated as a result of this PhD thesis:

[1] OH-initiated degradation of a series of hexenols in the troposphere. Rate coefficients at 298K and 1 atm. R. G. Gibilisco, A. N. Santiago, M. A. Teruel. *Atmos. Env.*, Vol. 77, (**2013**), 358.

[2] Tropospheric degradation of a series of C6, C7 and C8 biogenic unsaturated alcohols initiated by Cl atoms: Rate coefficients at 298 K and 1 atm. R. G. Gibilisco, I. Bejan, I. Barnes, P. Wiesen, M. A. Teruel. *Atmos. Env.,* Vol. 94, (**2014**), 564.

[3] Atmospheric rate coefficient of ozone reactions with a serie of hexenols at atmospheric pressure and 298 K using smog chambers and FTIR. R. G. Gibilisco, I. Bejan, I. Barnes, P. Wiesen, M. A. Teruel. *Chem. Phys. Lett.* Vol. 618, (**2015**), 114.

[4] Tropospheric degradation of 3-Chloro-2-methyl-1-propene: Rate coefficient with OH radicals and Cl atoms at atmospheric pressure and 298K. C. Rivela, R. G. Gibilisco, M. A. Teruel. *J. Phys. Org. Chem.* Vol. 28, (**2015**), 480.

[5] Atmospheric sink of (E)-3-hexen-1-ol, (Z)-3-hepten-1-ol and (Z)-3-octen-1-ol: Rate coefficients, mechanisms and product distribution of the OH-radical initiated degradation. R. G. Gibilisco, M. B. Blanco, I. Bejan, I. Barnes, P. Wiesen, M. Teruel. *Environ. Sc. & Tech.* Vol. 49, (**2015**), 7717.

[6] Atmospheric Degradation of CH2=C(CH3)C(O)OCH3 initiated by OH Radicals: Mechanistic study and quantification of CH3C(O)C(O)OCH3 at NOx free air. R. G. Gibilisco, J. Uranga, A. N. Santiago, M. A. Teruel. *J. Phys. Chem. A.* Vol.119, (**2015**), 8775.

[7] Atmospheric reactivity of $HC{\equiv}CCH_2OH$ (2-propyn-1-ol) toward OH radical: Experimental determination and theoretical comparison with its alkyne analogue. R. G. Gibilisco, M. Kieninger, O. N. Ventura, Mariano A. Teruel. *RSC Adv.* Vol. 5, (**2015**), 106668.

ÍNDICE

Capítulo 1: Aspectos generales de la química atmosférica

1.1 La atmósfera

1.2 Estructura de la atmósfera

1.3 Fenómenos de contaminación atmosférica a distintas escalas

1.3.1 Smog fotoquímico

1.3.2 Lluvia ácida

1.3.3 Calentamiento global

1.4 Bibliografía

Capítulo 2: La tropósfera

2.1 Propiedades de la tropósfera

2.2 Los oxidantes troposféricos

2.3 Degradación troposférica de los compuestos orgánicos volátiles (COV´s)

2.3.1 Los compuestos orgánicos volátiles oxigenados (COVO´s).

2.4 Bibliografía

Capítulo 3: Objetivos del trabajo

Capítulo 4: Experimental

4.1 Introducción

4.2 Cámaras de simulación atmosférica colapsables

4.2.1 Sistema de manipulación de gases

4.2.2 Cámara de fotólisis

4.2.3 Generación de las especies reactivas

4.2.4 Sistema de muestreo: Microextracción en fase sólida (SPME)

4.2.4.1Fundamentos y Metodología en el uso de la SPME

4.2.5 Sistemas de detección y caracterización

4.2.5.1 Cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama (CG-FID)

4.2.5.2 Cromatografía gaseosa con detector de espectrometría de masas (CG-EM)

4.2.6 Reactivos utilizados

4.3 Cámaras de simulación atmosférica de gran volumen

4.3.1 Reactor de vidrio *pyrex* de 405 L

4.3.2 Reactor de cuarzo de 1080 L

4.3.3 Generación de las especies reactivas

4.3.4 Sistema de detección

4.3.4.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

4.3.5 Reactivos utilizados

4.4 Análisis de los resultados

4.4.1 Análisis cinético: Teoría del método relativo

4.4.2 Identificación de los productos de reacción

4.4.2.1 Identificación de productos mediante CG-EM

4.4.2.2 Identificación de productos por espectroscopía FTIR

4.4.3 Análisis cuantitativo de los productos de reacción

4.4.3.1 Determinación de la concentración y rendimiento molar de los productos de reacción en los experimentos por CG-FID

4.4.3.2 Determinación de la concentración de los COVO´s a partir de un espectro de IR

4.4.3.3 Determinación del rendimiento molar de los productos de reacción en los experimentos por FTIR

4.5 Bibliografía

Capítulo 5: *Degradación troposférica de una serie de alcoholes insaturados biogénicos iniciadas por el radical OH: cinética, mecanismos y distribución de los productos de reacción.*

5.1 Introducción y antecedentes

5.2 Condiciones experimentales

5.2.1 Cámaras colapsables con detección por cromatografía gaseosa y SPME

5.2.2 Cámaras de simulación con detección por FTIR

5.3 Resultados

5.3.1 Constantes de velocidad obtenidas por el sistema de cámaras colapsables con detección por CG-FID

5.3.2 Constantes de velocidad obtenidas por el sistema de cámaras de simulación con detección por FTIR

5.3.3 Comparación con determinaciones cinéticas previas

5.3.4 Relaciones de estructura-reactividad y análisis de las tendencias de reactividad

5.3.5 Relaciones de energía libre (k_{OH} vs k_{Cl})

5.4 Mecanismos de degradación y cuantificación de los productos de reacción

5.5 Bibliografía

Capítulo 6: El ozono como oxidante troposférico: Determinación de las constantes de velocidad entre hexenoles y moléculas de ozono en condiciones atmosféricas.

6.1 Introducción y antecedentes

6.2 Condiciones experimentales

6.3 Resultados

6.3.1 Constantes de velocidad obtenidas (k_{OH})

6.3.2 Comparación con determinaciones cinéticas previas

6.3.3 Análisis de la reactividad atmosférica entre diferentes COVO´s de igual longitud de cadena frente a moléculas de O3

6.4 Bibliografía

Capítulo 7: Oxidación troposférica de alcoholes insaturados biogénicos iniciada por átomos de cloro

7.1 Introducción y antecedentes

7.2 Condiciones experimentales

7.3 Resultados

7.3.1 Constantes de velocidad obtenidas (k_{OH})

7.3.2 Tendencias de reactividad

7.3.3 Relaciones de estructura-reactividad (Cl-SAR)

7.3.4 Relaciones de energía libre (k *vs* E_{HOMO})

7.4 Bibliografía

Capítulo 8: Estudio teórico-experimental de la degradación de metacrilato de metilo iniciada por radicales OH en atmósferas urbanas y rurales

8.1 Introducción y antecedentes

8.2 Condiciones experimentales

8.3 Resultados

8.3.1 Cuantificación de los productos de reacción

8.3.2 Análisis teórico y discusión sobre la distribución de los productos observados experimentalmente

8.4 Bibliografía

Capítulo 9: Implicaciones atmosféricas y Conclusiones

9.1 Tiempos de residencia en la atmósfera de los COVO´s estudiados

9.1.1 Cálculo de los tiempos de vida de los alcoholes insaturados estudiados

9.1.2 Impacto atmosférico de los productos formados por la degradación de los alcoholes insaturados estudiados

9.2 Análisis de la química degradativa del metacrilato de metilo en atmósferas urbanas y rurales

9.2.1 Análisis de la importancia de la reacción entre los radicales hidroperoxilo y el radical hidroxilo en la degradación de metacrilato de metilo

9.3 Objetivos alcanzados en esta tesis

9.4 Bibliografía

Anexos

1. Parámetros computacionales para las reacciones de metacrilato de metilo

1.1 Coordenadas cartesianas

1.2 Cálculos computacionales de las coordenadas de reacción

Capítulo 1

Aspectos generales de la química atmosférica

Capítulo 1

1.1 La atmósfera

La composición de nuestro planeta está integrada por tres elementos (Figura 1.1): uno sólido, la litosfera, otro líquido, la hidrósfera, y otro gaseoso, la atmósfera. Es precisamente la combinación de estos tres elementos lo que hace posible la existencia de la vida sobre la Tierra. En este capítulo se hará especial hincapié en una de ellas, la atmósfera.

En principio, para facilitar el entendimiento, determinaremos el significado del término atmósfera observando a qué hace referencia esta palabra. Su origen etimológico proviene del griego, conformado por dos palabras de dicha lengua: "Atmos", que puede traducirse como "vapor" y "Sphaira", que es sinónimo de "esfera". El término en nuestro idioma se utiliza para nombrar al manto gaseoso que se encuentra rodeando a un planeta. En el planeta tierra, la mayor parte de la masa gaseosa que la compone se encuentra distribuida entre los primeros diez Km de altura. Entre sus principales componentes se encuentra el nitrógeno (N_2) el cual constituye alrededor del 78 % del volumen del aire, seguido de oxígeno el cual representa el 21% de su composición. El 1% que resta consta principalmente de Argón (Ar, aproximadamente 1%) y Dióxido de Carbono (CO_2, 0,035%). Entre sus componentes se encuentran también partículas sólidas y líquidas en suspensión. La distribución de estos materiales es muy variable, dependiendo de los vientos y de la actividad humana. Entre los líquidos, la sustancia más importante es el agua en suspensión que se encuentra en las nubes.

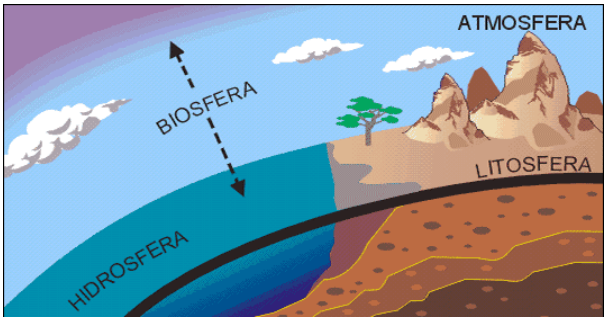


Figura 1.1. Compartimientos de la superficie terrestre

Como resultado de diferentes fuentes de emisión, por ejemplo los volcanes, la actividad humana y la vegetación, la atmósfera recibe diariamente también el aporte de diferentes gases y partículas contaminantes denominados "trazas" por su baja concentración en comparación con los gases antes citados (N_2, O_2, Ar). Sin embargo, estas pequeñas concentraciones son suficientes para provocar fenómenos significativos en la atmósfera, influyendo en los cambios climáticos y el normal funcionamiento del ecosistema.

1.2 Estructura de la atmósfera

La atmósfera se divide en varias capas concéntricas sucesivas dependiendo de cómo cambia el perfil de la temperatura de acuerdo a la altitud. Estas son, desde la superficie terrestre hacia el espacio exterior (Figura 1.2):

- **La troposfera** es la zona que más cerca se encuentra de la superficie de nuestro planeta y contiene el 75% del total de los gases incluido el vapor de agua. Esta región abarca hasta un límite superior llamado tropopausa que se encuentra a los 9 km de altura en los polos y a los 18 km en el ecuador. Predominan los movimientos verticales de aire, como las denominadas corrientes de convección. Debido a su cercanía a la hidrósfera, es la zona de formación de las nubes y los fenómenos climáticos como lluvias, vientos, etc. Es la capa de mayor interés desde el punto de vista de la ecología y objeto de muchos de los estudios que se realizan referidos a los fenómenos de contaminación ambiental. Se estima que conforme se asciende, cada 100 m de altura la temperatura desciende en 0,65 ºC llegando a -60 ºC a los 13 km en su límite superior.

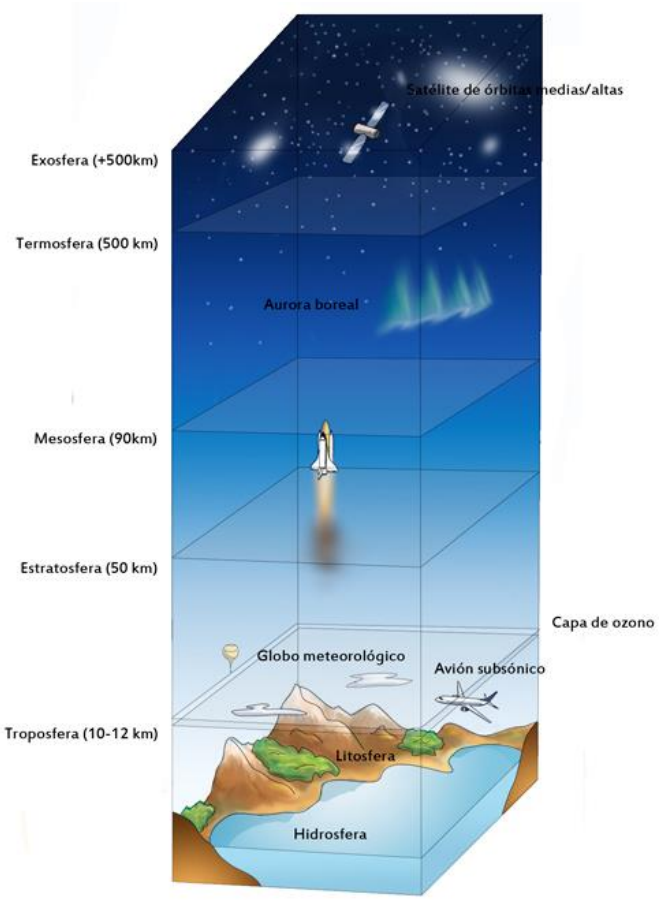


Figura 1.2. Estructura de la atmósfera terrestre

- **La estratosfera** comienza a partir de la tropopausa y llega hasta un límite superior llamado **estratopausa** que se sitúa aproximadamente a los 50 Km de altitud. En esta capa la temperatura cambia su tendencia y va aumentando hasta llegar a ser de alrededor de 0ºC en la estratopausa. En esta parte de la atmósfera, entre los 30 y los 50 Km, se encuentra "la capa de ozono", la cual cumple un rol vital en la absorción de las radiaciones de longitud de onda corta dañinas para los seres humanos y la vida en general. En la estratosfera casi no hay movimiento en dirección vertical del aire, pero los vientos horizontales llegan a alcanzar frecuentemente los 200 km/hora, lo que facilita que cualquier sustancia que llega a la estratosfera se difunda por todo el globo con rapidez, lo cual sucede por ejemplo con los compuestos llamados clorofluorcarbonos (CFCs) asociados al fenómeno de destrucción de la capa de ozono.

- **La mesosfera** empieza a los 50 km y llega hasta los 80 km. Es una capa sin ozono ni vapor de agua. En ella los meteoritos llegan a ponerse incandescentes y se producen las estrellas fugaces. La temperatura desciende hasta unos -80 ºC a los 80 km.
- **La ionosfera** y la **magnetosfera** se encuentran a partir de la estratopausa. Está permanentemente ionizada por la fotoionización constante debido a la exposición a las radiaciones solares. Es la región en donde se producen las auroras boreales y en donde se reflejan las ondas de radio, pero su funcionamiento afecta muy poco a los seres vivos.

1.3 Fenómenos de contaminación atmosférica a distintas escalas

Se denomina contaminación ambiental a la presencia en el ambiente de cualquier agente (físico, químico o biológico) o bien una combinación de varios agentes en lugares, formas y concentraciones tales que sean o puedan ser nocivos para la salud, la seguridad o para el bienestar de la población.

El progreso tecnológico, por una parte y el acelerado crecimiento demográfico, por la otra, producen la alteración del medio, llegando en algunos casos a atentar contra el equilibrio biológico de la Tierra. No es que exista una incompatibilidad absoluta entre el desarrollo tecnológico, el avance de la civilización y el mantenimiento del equilibrio ecológico, pero es importante que el hombre sepa armonizarlos. Para ello es necesario que proteja los recursos renovables y no renovables y que tome conciencia de que el saneamiento del ambiente es fundamental para la vida sobre el planeta.

Todas las actividades humanas y los fenómenos naturales que se producen en la superficie o en el interior de la tierra van acompañados de emisiones de gases, vapores, polvos y aerosoles. Estos, al difundirse a la atmósfera, se integran en los distintos ciclos biogeoquímicos que se desarrollan en la Tierra. Con frecuencia, los contaminantes naturales se emiten en cantidades mayores que los producidos por las actividades humanas, los llamados contaminantes antropogénicos. Sin embargo, los contaminantes antropogénicos presentan una amenaza más significativa a largo plazo para la biosfera.

Una primera clasificación de estas sustancias, atendiendo a cómo se forman, es la que distingue entre contaminantes **primarios** y contaminantes **secundarios** (Figura 1.3):

Contaminantes primarios

Son aquellas sustancias contaminantes emitidas directamente a la atmósfera. Los contaminantes primarios provienen de muy diversas fuentes. Entre los contaminantes atmosféricos más frecuentes que causan alteraciones en la atmósfera se encuentran:

- Aerosoles (en los que se incluyen las partículas sedimentables, en suspensión y el humo).
- Óxidos de azufre, SO_x.
- Monóxido de carbono, CO.
- Óxidos de nitrógeno, NO_x, NO_y, etc.
- Hidrocarburos
- Dióxido de carbono, CO_2.

Además de estas sustancias, en la atmósfera se encuentran una serie de contaminantes que se presentan raramente, pero que pueden producir efectos negativos sobre determinadas zonas por ser su emisión a la atmósfera muy localizada. Entre otros, se encuentra como más significativos los siguientes:

- Halógenos y sus derivados.
- Pesticidas
- Partículas de metales pesados y ligeros, como el plomo, mercurio, cobre, zinc.
- Partículas de sustancias minerales, como el amianto y los asbestos.
- Sustancias radiactivas.

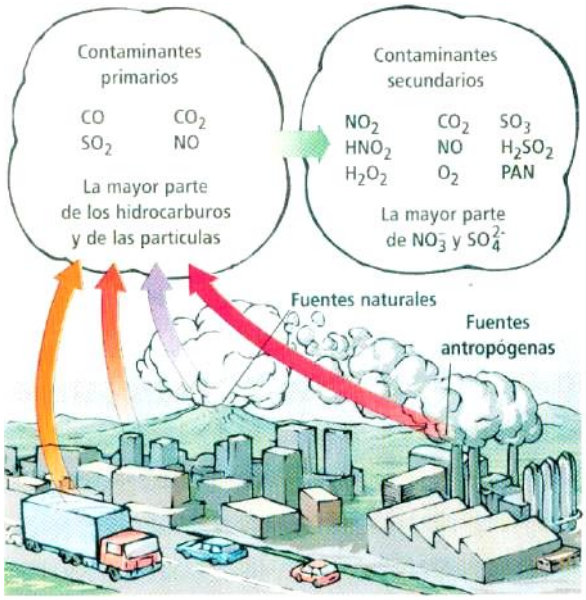


Figura 1.3. Fuentes de contaminantes primarios y secundarios en la atmósfera

Contaminantes secundarios

Los contaminantes atmosféricos secundarios no se emiten directamente a la atmósfera desde los focos emisores, sino que se producen como consecuencia de las transformaciones y reacciones químicas y fotoquímicas que sufren los contaminantes primarios en el seno de la misma.

Las principales alteraciones atmosféricas producidas por los contaminantes secundarios son:

- La contaminación fotoquímica
- La acidificación del medio
- la disminución del espesor de la capa de ozono y emisiones de gases de efecto invernadero.

1.3.3 Smog fotoquímico

La palabra inglesa *"smog"* (de *smoke*: humo y *fog*: niebla) se usa para designar la contaminación atmosférica que se produce en algunas ciudades como resultado de la

combinación de determinadas circunstancias climatológicas y la presencia de ciertos contaminantes. Se pueden distinguir dos tipos muy diferentes de "*smog*" de acuerdo a su composición, condiciones de temperatura, humedad, etc.[1]

Figura 1.4. El "Smog de Londres" formado por una mezcla de SO_2, gotas de ácido sulfúrico y una gran variedad de partículas sólidas en suspensión.

- El llamado ***smog industrial*** o gris fue típico de algunas ciudades grandes, como Londres o Chicago (Figura 1.4). En dichas ciudades con gran actividad industrial hasta hace algunas décadas, se quemaban grandes cantidades de carbón y petróleo pesado ricos en azufre, en instalaciones industriales y de calefacción. En estas ciudades se formaba una mezcla de SO_2, gotas de ácido sulfúrico formado a partir del anterior y una gran variedad de partículas sólidas en suspensión, que originaba una espesa niebla de contaminantes, con efectos muy nocivos para la salud de las personas y para la conservación de edificios y materiales.

En la actualidad, en los países desarrollados, los combustibles que originan este tipo de contaminación se queman en instalaciones con sistemas de depuración o dispersión, y raramente se encuentra este tipo de contaminación. Sin embargo, en países en vías de industrialización como países de Europa del Este todavía es un grave problema en algunas de sus ciudades.

Figura 1.5. Smog fotoquímico producido durante horas del día en China.

- En muchos países con un alto índice de crecimiento industrial, como China, el principal problema de contaminación es el llamado "smog fotoquímico". Con este nombre nos referimos a una mezcla de contaminantes de origen primario (NO_x e hidrocarburos volátiles) con otros secundarios (ozono, nitratos de peroxiacilos (PAN), etc.) que se forman por reacciones producidas por la luz solar al incidir sobre los primeros. Esta mezcla oscurece la atmósfera dejando un aire teñido de color marrón rojizo enriquecido de componentes dañinos para los seres vivos y los materiales. Aunque prácticamente en todas las ciudades del mundo hay problemas con este tipo de contaminación, es especialmente importante en las ciudades con clima seco, cálido y soleado y con gran parque vehicular, donde estos episodios se

ven agravados por algunos fenómenos climatológicos como las inversiones térmicas, dificultando la renovación del aire, la visibilidad (Figura 1.5) y la eliminación de los contaminantes.

1.3.1 Lluvia ácida

"Lluvia ácida" es un término muy amplio que se refiere a una mezcla de sedimentación húmeda y seca (materiales depositados) de la atmósfera que contiene altas concentraciones de ácidos nítrico (HNO_3) y sulfúrico (H_2SO_4). Los precursores químicos de la formación de la lluvia ácida provienen de fuentes naturales, como los volcanes y la vegetación en descomposición, y de fuentes artificiales, principalmente las emisiones de dióxido de azufre y óxido de nitrógeno que provienen de la combustión de combustibles fósiles (Figura 1.6). La lluvia ácida ocurre cuando esos gases reaccionan en la atmósfera con el agua, el oxígeno y otras sustancias químicas para formar distintos compuestos ácidos. El resultado consiste en una solución suave de ácido sulfúrico y ácido nítrico. Cuando el dióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno se liberan de las plantas eléctricas y otras fuentes, los vientos predominantes transportan estos compuestos a través de las fronteras regionales y nacionales, algunas veces a cientos de Km. La deposición húmeda se refiere a la lluvia, la niebla y la nieve ácidas. Si las sustancias químicas ácidas en el aire son impulsadas a áreas en donde el clima es húmedo, los ácidos pueden llegar a la superficie en forma de lluvia, nieve, niebla o neblina. El flujo del agua ácida sobre el terreno y a través de éste, afecta a una variedad de plantas y animales. La magnitud de dichos efectos depende de varios factores, entre ellos el grado de acidez del agua, la composición química y la capacidad de amortiguamiento de los terrenos en cuestión, así como las clases de peces, árboles y otros seres vivientes que dependen del agua.

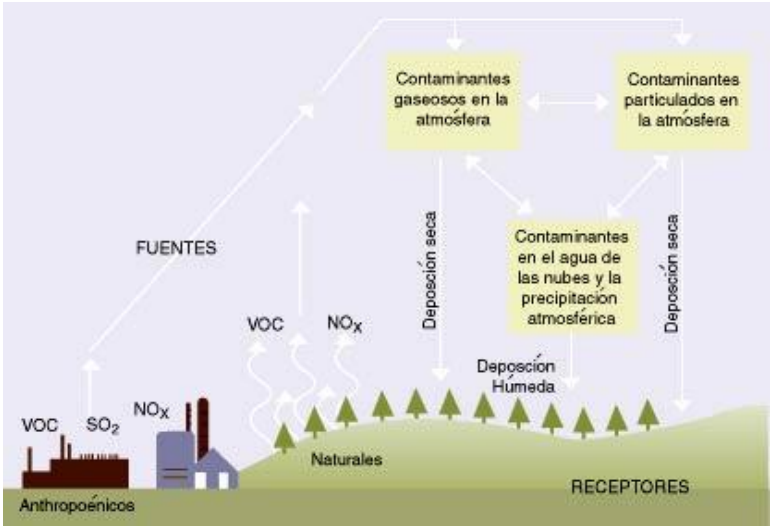


Figura 1.6. Procesos de deposición seca y húmeda

Por el contrario, en áreas donde el clima es seco, las sustancias químicas ácidas pueden incorporarse al polvo o al humo y llegar a la superficie a través de sedimentación seca, adhiriéndose al suelo, a los edificios, las casas, los automóviles y los árboles. Los gases y partículas depositados en seco pueden ser lavados de esas superficies por las tormentas de lluvia, lo que

conduce a un mayor escurrimiento. Este escurrimiento de agua produce una mezcla más ácida. Aproximadamente la mitad de la acidez que hay en la atmósfera vuelve a la tierra en forma de deposición seca.

La lluvia ácida causa la acidificación de lagos y arroyos y contribuye a dañar los árboles en terrenos elevados y muchos suelos sensibles de bosques. Además, la lluvia ácida acelera el deterioro de los materiales de construcción y las pinturas, incluyendo edificios, estatuas y esculturas irremplazables que son parte de nuestra herencia cultural. [2]

1.3.2 Calentamiento global

La temperatura terrestre depende del balance entre la energía que entra y la que sale del sistema atmosférico del planeta. Cuando la energía entrante del sol es absorbida por el sistema terrestre, la Tierra se calienta. Cuando la energía del sol es reflejada de vuelta al espacio, la Tierra evita el calentamiento. Cuando la energía es emitida hacia el espacio, la Tierra se enfría. En general, los cambios climáticos previos a la Revolución Industrial en los años 1700 se pueden explicar por causas naturales, tales como cambios en la energía solar, erupciones volcánicas y cambios naturales en las concentraciones de los gases de efecto invernadero (GEI). Los cambios climáticos recientes, sin embargo, no se pueden explicar solamente por causas naturales. La investigación indica que es poco probable que las causas naturales puedan explicar la mayoría del calentamiento observado, especialmente el calentamiento ocurrido desde mediados del siglo XX. Por el contrario, las actividades humanas muy probablemente podrían explicar la mayoría de ese calentamiento.[3] La Figura 1.7 muestra el aumento de las concentraciones de gases de efecto invernadero (GEI) in la atmósfera durante los últimos 2,000 años. Aumentos en la concentración de estos gases desde el 1750 han ocurrido debido a las actividades humanas durante la era industrial. Las unidades de concentración son en partes por millón (ppm) o partes por mil millones (ppb) indicando el número de moléculas de los gases de efecto invernadero por millón o mil millones de moléculas de aire.

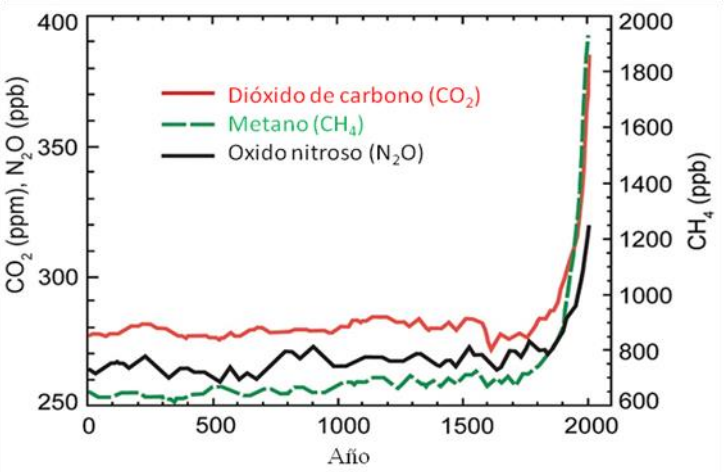


Figura 1.7. Perfil de aumento en las concentraciones de algunos gases de efecto invernadero en los últimos 2000 años

Cuando la luz del sol alcanza la superficie terrestre, esta puede ser reflejada hacia el espacio o absorbida por la Tierra. Una vez absorbida, el planeta como cuerpo negro emite parte de la energía hacia la atmósfera en forma de calor (también conocida como "radiación infrarroja"). Los gases de efecto invernadero, como el vapor de agua (H_2O), el dióxido de carbono (CO_2) y el metano (CH_4), absorben energía retrasando la pérdida de calor hacia el espacio. De esta manera, los GEI actúan como una envoltura, haciendo que la Tierra se caliente más de lo que debería. Este proceso comúnmente se conoce como el "efecto invernadero". Existen otros gases, relacionados directamente con la actividad antropogénica que pueden contribuir a este efecto. Es el caso del ozono troposférico, el cual es un gas de efecto invernadero. Las reacciones químicas crean el ozono a partir de emisiones de óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles provenientes de automóviles, de plantas de energía eléctrica y de otras fuentes comerciales e industriales en presencia de luz solar. El ozono, además de atrapar el calor, es un contaminante que puede causar problemas respiratorios a la salud, dañar los cultivos y los ecosistemas.

Otro efecto, determinado recientemente, es la contribución de los aerosoles atmosféricos sobre el grado de reflectividad de la tierra. Los cambios de actividad por parte del hombre en el uso de la corteza del suelo han cambiado la reflectividad terrestre. Procesos tales como la deforestación, la reforestación, la desertificación, y el desarrollo urbano a menudo contribuyen a cambios en el clima en los lugares donde esto ocurre. Estos efectos pueden ser significativos regionalmente, pero son más pequeños cuando los promediamos a nivel global. Además, las actividades humanas generalmente han aumentado el número de partículas en suspensión en la atmósfera. En general, los aerosoles generados por actividad humana han tenido un efecto neto de enfriamiento que ha compensado cerca de un tercio el efecto total de calentamiento asociado a las emisiones humanas de gases de efecto invernadero. Sin embargo, reducciones en las emisiones totales de aerosoles pueden llevarnos a un mayor calentamiento. Por el contrario, reducciones deliberadas en las emisiones de carbono negro pueden reducir el calentamiento. [2, 4]

En vista de estos sucesos, la XXI Conferencia Internacional sobre Cambio Climático (COP21) realizada en 2015 se alcanzó un acuerdo de mantener el aumento de las temperaturas por debajo de los 2 grados con respecto a los niveles preindustriales y perseguir los esfuerzos para limitar el aumento a 1,5 grados, avanzando así hacia una descarbonización del planeta. Sin embargo, muchos países condicionaron parte de estos compromisos al apoyo financiero internacional que pudieran recibir.[5]

1.4 Bibliografía

[1] Finlayson-Pitts, B. J., Pitts Jr, J. N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Academic Press, N. Y (2000).

[2] http://www.epa.gov/acidrain/spanish/

[3] NRC (2010). Advancing the Science of Climate Change. National Research Council. The National Academies Press, Washington, DC, USA.

[4] UNEP/WMO (2011) Integrated Assessment of Black Carbon and Tropospheric Ozone: Summary for Decision Makers. United Nations Environmental Programme and the World Meteorological Society.

[5] http://www.cop21.gouv.fr/projets/escp-europe/

Capítulo 2

La tropósfera

Capítulo 2

2.1 Propiedades de la tropósfera

El estudio de la tropósfera es de gran importancia para entender muchos de los fenómenos que tienen incidencia directa sobre los ecosistemas de la tierra. Muchos compuestos químicos provenientes de distintas fuentes, como las biogénicas (plantas, árboles, etc.), geogénicas (volcanes, océanos, etc.) y antropogénicas (la agricultura, el fuego, industrias, los automotores, etc.) son liberados a la troposfera, donde pueden sufrir diferentes transformaciones físicas o químicas. La Figura 2.1 muestra de forma resumida las principales fuentes de emisión y procesos que suceden en la troposfera.

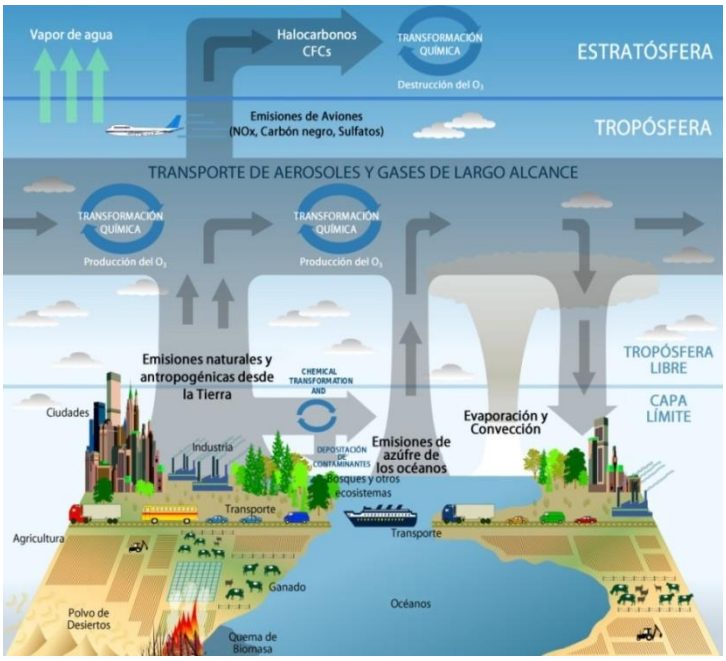


Figura 2.1. Esquema de las principales fuentes de emisión y destino de los COV´s liberados a la troposfera

La tropósfera es un medio netamente oxidante, y una de las principales especies que cumple la función de iniciar este proceso oxidativo es el radical hidroxilo (OH). Sin embargo, hace no mucho tiempo se descubrió también la importancia de otras especies como los átomos de cloro (Cl), el radical nitrato (NO_3), y en zonas contaminadas las moléculas de ozono (O_3). Cuando algún compuesto orgánico volátil (COV) entre en contacto con la troposfera, ésta se encargara de removerlo por diferentes procesos, sin embargo en este estudio nos centraremos en los fenómenos de oxidación en fase gaseosa. El conocimiento de los procesos de oxidación de los COV´s es de vital importancia en el estudio de la composición y comportamiento de la atmósfera, ya que la variación de la capacidad oxidante de la atmósfera trae consecuencias importantes, como episodios de contaminación por smog fotoquímico, contaminación por formación de especies tóxicas producto de la oxidación de los compuestos emitidos, formación de aerosoles orgánicos secundarios (SOA), formación de gases de efecto invernadero y la destrucción de la capa de ozono estratosférica.

2.2 Los oxidantes troposféricos

- **El radical OH:**

El principal oxidante troposférico de los contaminantes que se liberan a la atmósfera es el radical OH. Su mayor importancia se debe principalmente a su abundancia y reactividad elevada en comparación con aquellos oxidantes que pueden encontrarse en concentraciones similares a él como el radical NO_3. El radical OH actúa principalmente durante el día, ya que en su generación interviene la luz solar. Debido a que su tiempo de vida es muy corto, se estima que su concentración en la atmósfera se encuentra en un promedio 2 x 10^6 moléculas cm^{-3}.[1] La principal fuente de radicales OH en la troposfera, al igual que en la estratosfera, es la reacción del vapor de agua con oxígeno atómico excitado, $O(^1D)$, procedente de la fotólisis de ozono a través de las siguientes ecuaciones:

$$O_3 + h\nu\ (\lambda \leq 330\ nm) \rightarrow O\ (^1D) + O_2 \quad (1)$$

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2\ OH \quad (2)$$

También es importante considerar la fuente de generación a partir de acido nitroso, cuando nos encontramos en zonas contaminadas:

$$HONO + h\nu\ (\lambda \leq 400\ nm) \rightarrow OH + NO \quad (3)$$

Existen otras vías de generación alternativa como la fotólisis de compuestos carbonílicos, principalmente formaldehído y vías de regeneración que aún son estudiadas, mostrando la importancia de esta especie en la química troposférica.[2]

- **El radical NO_3:**

En la atmósfera, el radical NO_3 se forma a partir de la reacción del dióxido de nitrógeno y ozono como se muestra a continuación:

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2 \quad (4)$$

También, se puede formar en la troposfera y en la estratosfera a partir de la descomposición térmica del pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5)

$$N_2O_5 + M \rightarrow NO_3 + NO_2 + M \quad (5)$$

El N_2O_5 es un compuesto muy importante, ya que puede reaccionar heterogéneamente con el vapor de agua para forma HNO_3, contribuyendo a la acidificación de las precipitaciones. Por otro lado, el NO_3 no reacciona con el agua, aunque reacciona con otros iones negativos para formar nitratos y otros productos. La reacción de NO_3 y NO_2 es el canal principal de formación de N_2O_5 en la atmósfera. Aunque el radical NO_3 es menos reactivo que el radical OH, respecto a

ciertos compuestos orgánicos, la concentración de radical nitrato en la troposfera, en un promedio de 12 horas, es mayor que la de radical hidroxilo, 5 x 10^8 radicales cm^{-3} [3], por lo que el potencial de oxidación de estas dos especies es comparable. Al igual que los radicales OH, los radicales nitrato abstraen un átomo de hidrógeno de los alcanos y compuestos orgánicos saturados y se adicionan al doble enlace de los compuestos orgánicos insaturados.[2]

El NO_3 absorbe radiación en la región roja del espectro visible, por lo que tan pronto como llega la luz del día, se disocia por fotólisis produciendo principalmente NO_2 y O, siendo poco significativa su contribución en la remoción de COV´s durante el día. En este sentido el radical NO_3 domina la química nocturna y el radical OH la química diurna.

- **El Ozono (O_3):**

Como iniciador de la eliminación de contaminantes en la troposfera, el ozono tiene menos importancia que los dos oxidantes troposféricos previamente descriptos, salvo en algunas familias de COV´s insaturados donde podría competir con el radical OH. A pesar de esto, el ozono tiene una misión muy importante en la regeneración del radical OH y, por tanto, en la capacidad de oxidación de la atmósfera. Está presente en una concentración aproximadamente constante en un promedio de 24 horas de 7 x 10^{11} moléculas cm^{-3} durante el día y la noche. [4]

El ozono es nocivo para la salud humana, ya que por su carácter irritante afecta a las vías respiratorias. Cabe destacar, que todas las reacciones de formación están influenciadas por la luz solar, de manera que los niveles mayores de ozono troposférico medidos son en las horas de mayor radiación solar. De esta manera, se pone de manifiesto que los altos niveles de ozono encontrados durante el día, en zonas industriales y grandes ciudades, están relacionados con la presencia de altos niveles de óxidos de nitrógeno y COV´s.

La fuente principal de ozono troposférico es la fotólisis de NO_2:

$$NO_2 + h\nu \ \lambda \leq 400 \text{ nm} \rightarrow NO + O \qquad (6)$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad (7)$$

- **Átomos de Cloro (Cl):**

En los últimos años ha tomado gran interés el estudio de la función de los átomos de Cl en la troposfera, concretamente, en la capa limítrofe marina. Sin embargo, se han detectado también concentraciones elevadas de compuestos clorados en zonas cercanas a industrias papeleras, cerámicas, en quemas de biomasa y plantas de tratamiento de aguas residuales. Los átomos de cloro son muy reactivos con una amplia variedad de compuestos orgánicos. Es por ello que concentraciones relativamente pequeñas de cloro pueden competir con el radical OH y el radical nitrato en los procesos de degradación de los COV´s en la atmósfera. Estudios de

modelado atmosférico han demostrado que el 40 % de la oxidación de hidrocarburos no metánicos puede ser iniciada por átomos de Cl en la capa limítrofe marina. [5]

La principal fuente de átomos de cloro en la atmósfera es la reacción heterogénea de aerosoles de sal marina con óxidos de nitrógeno que dan lugar a precursores de cloro, los cuales se fotolizan dando cloro atómico[6], por ejemplo:

$$2NO_{2\,(g)} + NaCl_{(s)} \rightarrow NaNO_{3\,(s)} + NOCl_{(g)} \xrightarrow{h\nu} NO + Cl \qquad (8)$$

$$N_2O_5 + NaCl_{(s)} \rightarrow NaNO_{3(s)} + ClNO_{2\,(s)} \xrightarrow{h\nu} NO_2 + Cl \qquad (9)$$

Otra importante fuente de cloro atómico es la reacción de radicales OH con HCl gaseoso que puede ser liberado por acidificación de aerosoles de NaCl por ácido sulfúrico o ácido nítrico.[7]

$$HNO_{3\,(g)} + NaCl_{(s)} \rightarrow HCl_{(g)} + NaNO_{3\,(s)} \qquad (10)$$

$$H_2SO_{4\,(s)} + 2NaCl_{(s)} \rightarrow 2HCl_{(g)} + 2Na_2SO_{4\,(s)} \qquad (11)$$

Así, el HCl formado reaccionará con el radical OH liberando átomos de Cl, esta reacción es demasiado lenta para que en conjunto con las emisiones de otras fuentes pueda producir los niveles de átomos de cloro que han sido observados en la capa limítrofe marina.[5]

Aunque hay evidencias de que los átomos de cloro no parecen competir con los radicales OH en el proceso de oxidación de COV´s a escala global, se estima una contribución significativa del proceso de remoción iniciado por átomos de Cl durante el amanecer en la capa limítrofe marina y zonas continentales.[8-11]

2.3 Degradación troposférica de los compuestos orgánicos volátiles (COV´s)

La principal vía de eliminación de los compuestos volátiles emitidos a la atmósfera es por reacción con el radical OH, pero como se describe anteriormente, dependiendo de la zona u hora del día pueden adquirir relevancia también otros oxidantes atmosféricos como los radicales NO_3, átomos de Cl y O_3. El ataque del oxidante al COV conduce a dos tipos de reacciones: la abstracción de un átomo de hidrógeno si se trata de compuestos orgánicos saturados o la adición al doble enlace si se trata de un insaturado. En el primer caso, los compuestos que se generaran en la reacción de abstracción son una molécula estable (H_2O para radical hidroxilo, HNO_3 para el radical nitrato y cloruro de hidrógeno para el átomo de cloro) y un radical $R^{\bullet}$. El esquema general de degradación de un compuesto orgánico en la atmósfera sería el que se muestra en la Figura 2.2:

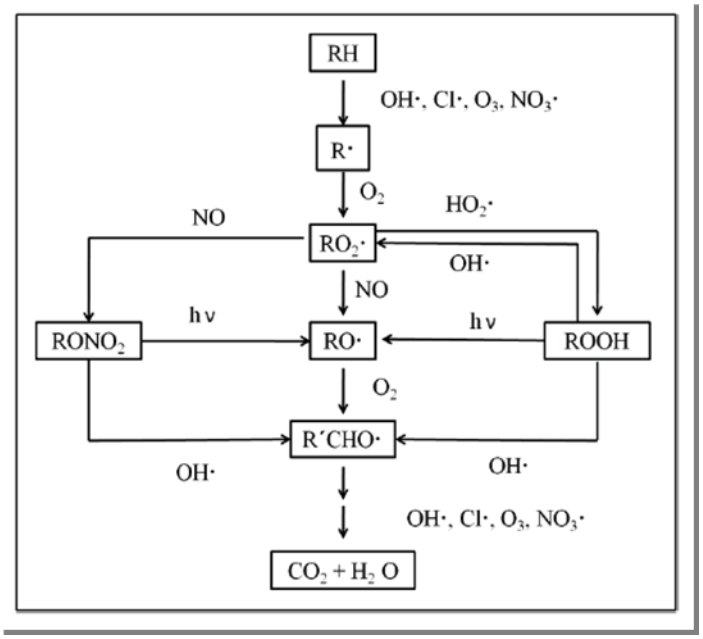


Figura 2.2. Esquema general de la oxidación de compuestos orgánicos en la troposfera

El estudio en esta tesis se centró en las reacciones de oxidación que sufren los compuestos orgánicos insaturados oxigenados (COVO´s), por tal motivo a continuación sólo se desarrollará el mecanismo general de reacción de dichas especies y en los respectivos capítulos se detallarán los mecanismos involucrados para cada compuesto en particular.

El mecanismo comienza con la adición de la especie reactiva (por ejemplo el radical OH) al doble enlace de estas moléculas orgánicas formando un radical 1,2-hidroxialquilo ($R(C^{\bullet})HCH_2OH$), el cual posteriormente reacciona con O_2 para formar el correspondiente radical 1,2 hidroxialquilperoxilo ($RCH(OO^{\bullet})CH_2OH$). A temperatura ambiente la reacción de abstracción de átomos de hidrógeno también ocurre pero en muy baja proporción. El radical 1,2 hidroxialquilperoxilo oxida al NO formándose el radical hidroxialcoxilo ($RCH(O^{\bullet})CH_2OH$) y NO_2. Posteriormente el radical así formado puede sufrir diferentes vías de reacción: una reacción de **descomposición** con la formación de un aldehído (RCHO) y el radical metilhidroxilo ($CH_2^{\bullet})OH$, quien finalmente sufre un proceso de oxidación o una reacción de abstracción con O_2 para formar un compuesto carbonilico estable y el radical $HO_2^{\bullet}$. Si el número de átomos de carbono del COV es de 5 o mayor puede sufrir un reordenamiento intramolecular, es decir una **isomerización,** involucrando un estado de transición de 5 ó 6 miembros formando compuestos más estables.

2.3.1 Los compuestos orgánicos volátiles oxigenados (COVO´s)

En el trabajo de esta tesis se puso especial atención sobre los compuestos orgánicos volátiles emitidos por dos fuentes:

- ***COVO´s emitidos por la vegetación,*** denominados comúnmente como "*volátiles de hoja verde*". Los mismos son compuestos en su mayoría oxigenados, como alcoholes, ésteres, aldehídos y cetonas. La importancia de estos compuestos radica en la posibilidad de ser utilizados como biopesticidas, en reemplazo de los pesticidas sintéticos que tienen un gran poder de acumulación en el ecosistema trayendo consecuencias aún controversiales.
- ***COVO´s emitidos por fuentes antropogénicas***, para ello se seleccionó un éster insaturado ampliamente utilizado en diferentes industrias poliméricas, empleado como sustitutivo del vidrio, aplicado también en pinturas y para la fabricación de autopartes y monitores electrónicos, el metacrilato de metilo.

2.4 Bibliografía

[1] Hein, R., Crutzen, P. J., Heimann, M., Glob. Biogeochem. Cycles. 11 (1997) 43.

[2] Finlayson-Pitts, B. J., & Pitts Jr, J. N. (1999). Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications. Academic press.

[3] Shu, Y., Atkinson, R. J. Geophys. Res. 100 (1995) 7275.

[4] Logan, J. A., J. Geophys. Res. 90 (1985) 463.

[5] Singh, H. B., Kasting, J. F., J. Atmos. Chem. 7 (1988) 261.

[6] Singh, H. B., Gregory, G. L., Anderson, B., Browell, E., Sachse, G. W., Davis, D. D., Crawfor, J., Bradshaw, J. D., Talbot, R., Blake, D. R., Thornton, D., Newell, R., Merrill, J., J. Geophys. Res. 101 (1996) 1907.

[7] Clegg, S. L., Brimblecombe, P., Atmos. Environ. 19 (1985) 465.

[8] H. B. Singh, A. N. Thakur, Y. E. Chen, M. Kanakidou, Geophys. Res. Lett. 23 (1996) 1529.

[9] Koppmann, R. R., Plass-Dülmer, C. H., Atmos. Environ. 30 (1996) 1887.

[10] Osthoff, H.D., Roberts, J.M., Ravishankara, A.R., Williams, E.J., Lerner, B.M., Sommariva, R., Bates, T.S., Coffman, D., Quinn, P.K., Dibb, J.E., Stark, H., Burkholder, J.B., Talukdar, R.K., Meagher, J., Fehsenfeld, F.C., Brown, S.S. Nat. Geosci. 1 (2008) 324.

[11] Thornton, J.A., Kercher, J.P., Riedel, T.P., Wagner, N.L., Cozic, J., Holloway, J.S., Dube, W.P., Wolfe, G.M., Quinn, P.K., Middlebrook, A.M., Alexander, B., Brown, S.S. Nature 464 (2010) 271.

Capítulo 3

Objetivos del trabajo

Capítulo 3

Durante los últimos años se realizaron diversos estudios sobre la cinética de la degradación iniciada por diferentes especies reactivas (radical OH, O_3, NO_3) sobre los alcoholes insaturados.[1, 2] Sin embargo, gran parte de ese trabajo está centrado en alcoholes de hasta 5 átomos de carbono, de los cuales existe escasa información acerca de la cinética de sus reacciones den fase gaseosa y muy poco se conoce acerca de los productos que se generan a partir de su degradación troposférica. En este trabajo de tesis, se planteó el estudio de compuestos orgánicos oxigenados de relevancia atmosférica, tanto biogénicos como antropogénicos. Entre los COVO´s biogénicos se seleccionaron una serie de alcoholes insaturados de cadena larga emitidos en grandes proporciones por las plantas. Los mismos son de gran relevancia por tener un potencial uso en aplicaciones biopesticidas y además por existir, aún en la actualidad, un importante desconocimiento sobre la química degradativa en la atmósfera de alcoholes insaturados de más de 5 átomos de carbono.

Por otro lado se profundizó el estudio sobre la degradación troposférica de un COVO de origen antropogénico, el metacrilato de metilo. En este aspecto, se estudiaron sus mecanismos de descomposición frente al radical OH en atmósferas urbanas y rurales (presencia y ausencia de óxidos de nitrógeno). Motivaron a este estudio los antecedentes de investigación experimentales realizados anteriormente en el grupo de trabajo, donde pudo identificarse una diferencia apreciable en los rendimientos de los canales de reacción para ciertos compuestos oxigenados, como los ésteres insaturados, ante la presencia o ausencia de NO_x. [3, 4] El presente trabajo de tesis profundizó desde el punto de vista experimental y teórico-computacional la degradación iniciada por radicales OH de metacrilato de metilo en atmósferas contaminadas y prístinas para lograr dilucidar la o las razones responsables de modificar los rendimientos observados en los canales de reacción para la degradación de este compuesto.

El primer reto que presentó este trabajo fue manipular sustancias con un punto de ebullición elevado (presiones de vapor bajas a temperatura ambiente). Esto imposibilitaba el muestreo convencional que se realizaba como parte del esquema experimental en nuestro grupo de trabajo. Para remediar dicho obstáculo experimental se puso a punto un método utilizando la técnica de microextracción en fase sólida (SPME) para pre-concentrar los analitos y así poder realizar el monitoreo de pequeñas concentraciones de estos compuestos en el interior del reactor donde se llevaron a cabo las reacciones.

En síntesis, los objetivos planteados al inicio de esta tesis fueron:

- ✓ Poner a punto una técnica experimental que permitiera medir constantes cinéticas y el rendimiento de los productos de reacción sobre compuestos de volatilidad media en reactores atmosféricos colapsables de Teflon de 80 L acoplados a cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama y SPME como técnica de muestro y preconcentraciòn.
- ✓ Determinar las constantes de velocidad en fase gaseosa de las reacciones de COVO´s biogénicos y antropogénicos con átomos de Cl, radicales OH y moléculas de O_3
- ✓ Adquirir experiencia en el funcionamiento y montado de una cámara de smog de paso múltiple con detección por espectroscopia FTIR para el estudio cinético y mecanístico de COVO´s.
- ✓ Dilucidar los mecanismos y cuantificar los productos de degradación atmosférica de los COVO´s seleccionados.
- ✓ Evaluar el impacto atmosférico de las reacciones en estudio considerando atmósferas urbanas y rurales.
- ✓ Calcular parámetros cinéticos y mecanísticos para predecir resultados aproximados en reacciones aún no estudiadas experimentalmente.

Bibliografía

[1] Bernard, F., Daële, V., Mellouki, A. J. Phys. Chem. A. 116 (2012) 6113.

[2] Calvert, J. G., Mellouki, A., Orlando, J. J., Pilling, M. J., Wallington, T. J., The mechanism of atmospheric oxidation of the oxygenates. Oxford University Press, New York 2011.

[3] Blanco, M. B., Bejan, I., Barnes, I., Wiesen, P., Teruel, M. A., Env. Sci. Techol. 48 (2014) 1692.

[4] Blanco, M. B., Bejan, I., Barnes, I., Wiesen, P., Teruel, M. A., Env. Sci. & Tech. 46 (2012) 8817.

Capítulo 4

Experimental

Capítulo 4

4.1 Introducción

En esta investigación se emplearon cámaras de simulación atmosféricas para estudiar los procesos químicos de reacciones que ocurren en la troposfera.

Los reactores de simulación atmosférica presentan numerosas ventajas, entre ellas, la posibilidad de llevar a cabo experimentos en condiciones atmosféricas, es decir, bajas concentraciones de reactivos (en el orden de los pocos ppm) y presión atmosférica. Los reactores empleados, en conjunto con sistemas de detección apropiados, nos permitieron determinar constantes de velocidad para reacciones troposféricas de oxidación entre los COVO´s seleccionados y las diferentes especies químicas que inician dichos procesos (radical OH, átomos de Cl y moléculas de O_3). Los productos generados como resultado de dichas oxidaciones fueron monitoreados, identificados y cuantificados para lograr establecer un mecanismo probable de degradación de los COVO´s en la tropósfera.

A continuación se presentan los diferentes sistemas empleados y la metodología procedimental para cada uno de ellos.

4.2 Cámaras de simulación atmosférica colapsables

También llamadas “cámara de smog”, están constituidas por una película inerte de Teflon altamente transparentes a la radiación UV-visible (permiten <90% de transmisión de la radiación). Existen en el mercado una gran variedad de modelos con diferentes capacidades, en este trabajo de tesis se optó por utilizar un reactor de 80 L de capacidad (Figura 4.1), el mismo está provisto de dos entradas de acero inoxidable, una válvula que permite la carga de los gases al interior del reactor y otra, provista de un *septum*, que funciona como puerto de muestreo.

Las cámaras de Teflon otorgan ciertas ventajas al momento de trabajar ya que son de bajo costo, fáciles de transportar, no presentan complicaciones al momento del cargado de los reactivos y el material que las constituye es relativamente inerte. Si bien estas cámaras son adecuadas para el estudio de la cinética y distribución de productos de reacciones en condiciones de una atmósfera cuasi-real, presentan también algunas limitaciones ya que no poseen un sistema de termostatización, y unido al hecho de que el reactor no es rígido, sólo es posible trabajar a presión atmosférica y a temperatura ambiente.

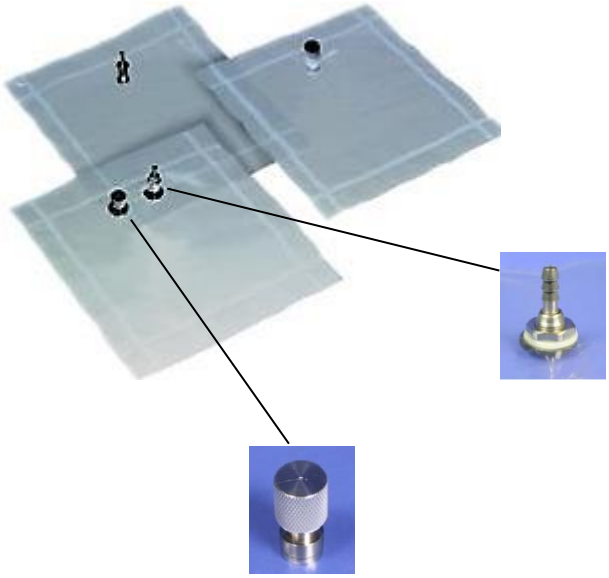


Figura 4.1. Cámaras de simulación atmosférica de Teflon. Se muestran las válvulas: TCP de toma de muestra con septum reemplazable (izquierda) y la válvula on/off HR para introducción de los reactantes gaseosos

4.2.1 Sistema de manipulación de gases

Para la purificación e introducción de las muestras al interior del reactor se utilizó una línea de vacío construida de vidrio pyrex (Figura 4.2). La misma cuenta con llaves tipo rotulex para conectar los tubos que contienen los reactivos líquidos y las distintas secciones de la línea están conectadas entre sí y con el exterior mediante llaves con asiento de vitón.

Figura 4.2. Línea de vacío de vidrio *pyrex* para el cargado de los gases, a la izquierda se muestra la cámara de simulación conectada a través de una manguera de *Tecalan*.

El vacío de la línea se logra mediante una bomba mecánica rotatoria de alto vacío. La presión residual en el sistema se midió mediante un manómetro de capacitancia electrónico de tipo MKS (0-1000 Torr). La introducción de los reactivos líquidos en la línea se realiza mediante la

expansión en la línea de vacío, previamente evacuada, del vapor que hay en equilibrio con el líquido. Una vez en el interior de la línea, los reactivos son confinados a una serie de balones calibrados de 800 y 1000 cm^3, desde donde ingresarán al reactor que se encuentra conectado a la línea por una manguera flexible de *Tecalan*. La introducción de los reactivos al interior del reactor de Teflon se logra finalmente haciendo circular por la línea una corriente de N_2 o aire de alta pureza.

4.2.2 Cámara de fotólisis

El sistema experimental utilizado (Figura 4.3) para generar la especie reactiva (radical OH) en el interior de los de reactores de Teflon de 80 L (especies que reaccionarán luego con los compuestos orgánicos volátiles en estudio) consiste en una caja de geometría cúbica construida con paneles de madera cuya dimensión de sus lados alcanzan aproximadamente 1,2 m de longitud. En los paneles laterales se disponen las diferentes lámparas de fotólisis, paralelas entre sí: 6 lámparas germicidas (Philips, 30 W de potencia, λ máx ≅ 254 nm) y 6 lámparas negras (Philips, 30 W de potencia, λ máx ≅ 360 nm). Para asegurar una mayor homogeneidad en la radicación emitida por las lámparas en el interior de la caja, se recubrieron las caras interiores de las paredes con una delgada lámina de aluminio. La intensidad de la radiación se controla según la cantidad de lámparas encendidas, ya que cada una se encuentra provista de un interruptor individual.

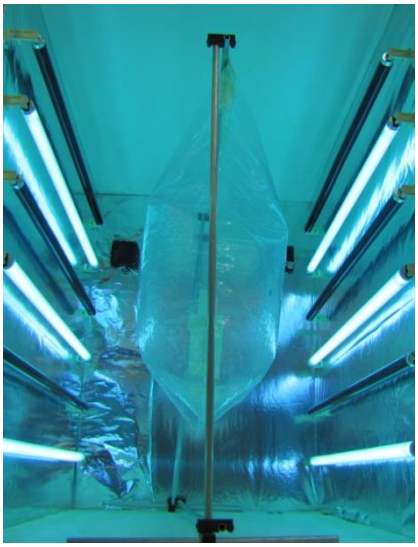


Figura 4.3. Cámara de fotólisis utilizada para generar la especie reactiva. En el interior se encuentra el reactor utilizado en los experimentos.

4.2.3 Generación de las especies reactivas

Los estudios llevados a cabo en los reactores de Teflon se enfocaron en la química troposférica del radical OH frente a diferentes compuestos orgánicos volátiles oxigenados. Los radicales OH fueron generados por fotólisis de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) utilizando lámparas germicidas que emiten con un máximo de longitud de onda alrededor de los 254 nm (Ec. 1). Para la generación de estos radicales se utilizaron 6 lámparas y los tiempos de fotólisis variaron entre 1 y 15 minutos, dependiendo del experimento en particular.

$$HO{-}OH + h\nu\ (254\ nm) \longrightarrow 2\ HO^{\bullet} \qquad (1)$$

4.2.4 Sistema de muestreo: Microextracción en fase sólida (SPME)

El análisis de compuestos orgánicos volátiles de interés atmosférico se realiza de manera convencional utilizando una jeringa de gases *Hamilton Gastight®* para extraer la muestra del interior del reactor. Sin embargo, existe un inconveniente cuando se trabaja con compuestos que presentan una baja presión de vapor, ya que mediante la extracción con jeringa no se consiguen las concentraciones necesarias para generar una respuesta apreciable en el sistema de detección para el posterior análisis de los datos.

La técnica de SPME soluciona este inconveniente preconcentrando los analitos de la matriz de la muestra mediante una fibra de sílice fundida que está recubierta de un sorbente, en la mayoría de los casos polimérico, para luego ser desorbidos mediante el efecto de la temperatura[1]. La jeringa de SPME (Figura 4.4) consiste esencialmente en un *holder* metálico con una aguja hueca, en cuyo interior se encuentra la fibra encargada de la preconcentración.

Figura 4.4. Dispositivo soporte o *"Holder"* utilizado para trabajar con la microextracción en fase sólida.

Un émbolo permite exponer la fibra al momento de su uso y luego retraerla para ser retirada del sistema de muestreo sin sufrir daño. La técnica de SPME es ampliamente utilizada en la actualidad para realizar análisis de aire, agua y suelo[2-6] y en la determinación de compuestos de diferente volatilidad[7-9]. Sin embargo, el potencial uso de esta técnica de preconcentración asociada al estudio de parámetros cinéticos de reacciones de interés atmosférico, y a la cuantificación de productos de reacción, no había sido profundizado hasta el momento por el grupo de trabajo.

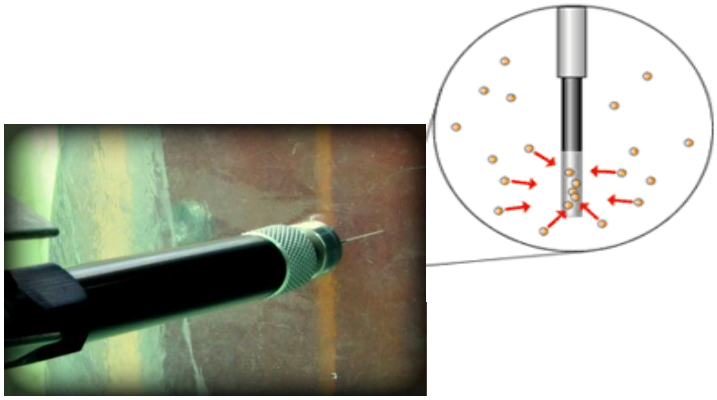
4.2.4.1 Fundamentos y Metodología en el uso de la SPME

- ***Fenómeno de transferencia Matriz-Fibra: Adsorción de los analitos en el reactor***

El principio en el que se basa la SPME es la partición de los analitos entre la matriz de la muestra y el recubrimiento de la fibra. Así, el transporte de los analitos desde la matriz de la muestra hasta la fibra comienza cuando la fibra entra en contacto con la muestra y la extracción se considera completa cuando la concentración de analito ha alcanzado el equilibrio de distribución entre la muestra y la fibra.

En nuestro sistema experimental se trabajó con una fibra de polaridad media, ya que fue la que mostró los mejores resultados frente a los otros tipos de fibras. La misma se encuentra

recubierta por divinil Benceno / Carboxeno / Polidimetilsiloxano, comercializada por la firma Supelco (DVB/CAR/PDMS - Gray hub plain, 30 µm de diámetro y 1 cm de longitud). Dicha fibra actúa por un proceso de adsorción de los analitos que se encuentran en el interior del reactor, (Figura4.5).



El modelo matemático desarrollado por Pawliszyn y colaboradores que explica la dinámica del proceso de adsorción cuando la fibra se introduce directamente en la muestra es la siguiente: [10, 11]

Figura 4.5. Proceso de preconcentración en la toma de muestra en el interior de la cámara de simulación atmosférica. A la derecha se muestra de forma esquemática la adsorción de los analitos en la fibra.

$$n = \frac{K_{f\,s}^{D}\, V_f\, C_0\, V_s \left(C_{f\,\max} - C_f\right)}{K_{f\,s}\, V_f + V_s \left(C_{f\,\max} - C_f\right)} \qquad (2)$$

donde *n* son los moles de analito adsorbidos por la fibra, K_{fs}^{D} es el coeficiente de distribución del analito entre la muestra y la superficie de la fibra, *Vf* y *Vs* son los volúmenes de fibra y de muestra respectivamente, C_f es la concentración final de analito en la superficie de la fibra y $C_{f\,max}$ es la concentración máxima de analito en la superficie de la fibra y C_0 es la concentración inicial de analito en la muestra.

En las condiciones de trabajo de la SPME, generalmente se cumple que $V_s >> K_{fs}\, V_f$ ya que en la mayoría de los casos V_f es mucho más pequeño que V_s por lo que la ecuación (1) se transforma en la siguiente:

$$n = K_{f\,s}^{D}\, V_f\, C_0 \qquad (3)$$

Tomando en cuenta la ecuación (3) se puede observar que la cantidad de analito extraída (*n*) es directamente proporcional a la concentración de analito en la muestra e independiente del

volumen de muestra. En nuestro sistema experimental, al tratarse de muestras gaseosas, se alcanzó rápidamente el equilibrio por la propia convección de los gases en el interior del reactor. Dichas razones confirieron estabilidad y confiabilidad al sistema, otorgando reproducibilidad entre experimentos. Experimentalmente, tiempos de adsorción de entre 10 – 15 minutos fueron suficientes para alcanzar zonas de equilibrio, disminuyendo así la magnitud de los errores introducidos entre diferentes tomas de muestra.

- ***Desorción de los analitos por efecto de la temperatura en un cromatógrafo de gas:***

Si acoplamos la técnica de SPME a la cromatografía gaseosa, la desorción de los analitos se producirá como consecuencia de un efecto de la temperatura (Figura 4.6). Así, al aumentar la temperatura, los analitos adsorbidos a la fibra serán transportados al interior de la columna por el flujo del gas carrier.

La desorción de la muestra en el inyector del cromatógrafo de gases se realizó en la modalidad *splitless* (sin división de caudal) para todos los experimentos realizados. De esta forma nos aseguramos una buena intensidad de la señal cromatográfica a pesar de trabajar con una baja concentración de analitos en el interior del reactor.

El diámetro del *liner* de dichos inyectores debe ser específico para trabajar con la técnica de SPME, con un diámetro comparable al diámetro de la fibra, así se asegura una transferencia rápida y eficiente de los analitos desde el inyector a la columna, esto se logró trabajando con un *liner* comercializado por la firma Sigma-Aldrich para inyecciones vía SPME.

Figura 4.6. Desorción de los analitos en el puerto de inyección del cromatógrafo de gases.

Una última variable a tener en cuenta es el tiempo que se toma para la desorción de los analitos en el inyector y la temperatura del mismo, ya que esto puede ser una significativa fuente de error. Para ajustar dicho parámetro en la técnica analítica desarrolladla se realizó un barrido de temperaturas de desorción cada 10°C desde 100°C a 200°C en el inyector, tomando especial cuidado en los tiempos de adsorción y desorción para que los mismos no influyeran en los resultados observados. Se expuso la fibra en el interior del reactor por un período de 10 min a temperatura ambiente y luego se desorbieron los analitos en el inyector a cada temperatura seleccionada tomando como tiempo de desorción 1 min. Luego se repitió el proceso tomando tiempos de desorción de 2, 3 y 5 minutos.

En los experimentos llevados a cabo en ésta tesis se ajustaron los tiempos de desorción en 2 minutos a una temperatura de 180°C en el puerto de inyección del cromatógrafo utilizado, ya que a dicha temperatura de trabajo se consiguió una completa desorción de los analitos.

4.2.5 Sistemas de detección y caracterización

4.2.5.1 Cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama (CG-FID)

La cromatografía de gases es una técnica que permite la separación, identificación y cuantificación de analitos en una muestra. La muestra ingresa a través de un inyector al interior de la columna cromatográfica donde se producirá el fenómeno de separación. Como fase móvil o *carrier* se emplea un gas inerte que no interacciona con los analitos de la muestra y proporciona un medio adecuado para que la muestra acceda al sistema de detección. En nuestro sistema se utilizó como gas *carrier* N_2 de alta pureza.

Las columnas cromatográficas pueden ser de varios tipos: las empaquetadas o de relleno y las capilares. Estas últimas son las que se utilizaron en este trabajo de tesis debido a su mayor eficiencia en la separación de los analitos estudiados. Debido a su longitud y a la necesidad de ser introducidas en un horno, las columnas suelen enrollarse en una forma helicoidal con longitudes de 10 a 30 cm, dependiendo del tamaño del horno. Las columnas que mostraron una mayor eficiencia de separación para los analitos con los que se trabajó en esta tesis fueron la columna capilar HP-20M (Carbowax 20M, 25 m, 0.2 mm, 0.1 µm) y la columna capilar DB-5 MS (30 m, 0.12 mm).

Cuando la muestra ingresa al interior de la columna, los analitos que la componen se van a separar en virtud de su capacidad de reparto entre la fase móvil y la fase estacionaria, llegando así a distintos tiempos al sistema de detección y registrándose el cromatograma.

El sistema de detección utilizado fue el detector de ionización de llama. Consiste básicamente en un quemador donde se piroliza la muestra en una llama de oxígeno e hidrógeno. Durante la pirolisis de la muestra se producen cationes y electrones, que son conducidos mediante un campo eléctrico (200-300 V entre electrodos) hacia el colector. Cuantos más carbonos tenga una molécula, más fragmentos se producirán y más sensible será el detector al compuesto. Finalmente, la corriente generada se amplificada para producir la respuesta. El FID es sensible a compuestos orgánicos y es uno de los detectores más extensamente utilizados dado su alto intervalo de aplicación (sensible a casi todos los compuestos orgánicos).

Cuando un compuesto eluye y llega al sistema de detección, este puede ser identificado por su tiempo de retención en el interior de la columna y su concentración estimada por el área del pico cromatográfico que genera cuando llega al detector. El área del pico cromatográfico será proporcional a la concentración de los compuestos orgánicos analizados.

Tanto el estudio de la cinética de las reacciones del (*Z*)-3-hexen-1-ol, (*E*)-3-hexen-1-ol, (*E*)-2-hexen-1-ol iniciada por el radical OH, como la cuantificación de productos de la degradación del metacrilato de metilo iniciadas por el radical OH realizados en este trabajo se siguieron con un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14B (Figura 4.7) con detección por ionización de llama. Otra variable importante al momento de trabajar con esta técnica es la temperatura de trabajo de la columna. Un método compuesto por rampas de temperatura optimizadas permite obtener una buena separación de los distintos compuestos que constituyen la muestra. La temperatura óptima de la columna depende del punto de ebullición de la muestra y del grado de separación requerido. En la práctica, con una temperatura igual o ligeramente superior al punto de ebullición promedio de la muestra se obtienen tiempos de elución razonables y picos cromatográficos bien resueltos para permitir su posterior análisis.

Figura 4.7. Cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14B con detección por ionización de llama (FID).

4.2.5.2 Cromatografía gaseosa con detector de espectrometría de masas (CG-EM)

Para la identificación de los productos de degradación generados como consecuencia de la oxidación del (*Z*)-3-hexen-1-ol, (*E*)-3-hexen-1-ol, (*E*)-2-hexen-1-ol y metacrilato de metilo iniciada por el radical OH se utilizó la técnica de espectrometría de masas como sistema de detección acoplado a la cromatografía gaseosa.

La Espectrometría de masas es una técnica analítica que permite estudiar compuestos de diferente naturaleza y obtener información cualitativa y/o cuantitativa. Mediante el análisis por Espectrometría de masas es posible obtener información de la masa molecular del compuesto, y analizado los patrones de fragmentación obtener información estructural del mismo, o simplemente detectar su presencia y/o cuantificar su concentración. Para ello es necesario ionizar

las moléculas de los analitos que son previamente separadas por la columna cromatográfica, y así obtener los iones formados en fase gaseosa. Este proceso tiene lugar en la fuente de ionización, en nuestro sistema se utilizó la ionización por impacto electrónico (EI), esta modalidad de ionización es muy utilizada para compuestos orgánicos. Los electrones se generan al calentar un filamento cerámico, y luego estos electrones colisionan con las moléculas de la muestra en estado gaseoso generando la fragmentación de las mismas en iones.

Figura 4.8. Cromatógrafo de gases acoplado a detector de masas Shimadzu GC-MS QP 5050.

Los iones generados son acelerados hacia un analizador y separados en función de su relación masa/carga (m/z) mediante la aplicación de campos eléctricos, magnéticos ó simplemente determinando el tiempo de llegada a un detector. El equipo utilizado en nuestros experimentos (Shimadzu GC-MS QP 5050, columna capilar DB-5 MS 30 m-0.12 mm) está provisto de un analizador del tipo cuadrupolo (Figura 4.8). Este consiste en un dispositivo formado por cuatro barras cilíndricas dispuestas paralelamente, sobre las que se aplica un corriente continua, de tal forma que las barras diagonalmente opuestas tienen el mismo potencial. A la corriente continua se le superpone una radiofrecuencia, que actúa alejando los iones de las barras cuando se encuentran a punto de colisionar con las mismas. Esto se hace de tal modo que los iones se dirigen a lo largo del cuadrupolo realizando oscilaciones completas. La trayectoria es única para cada relación m/z, de esta forma el cuadrupolo actúa como filtro y determina los iones que irán al detector.

Los iones que llegan al detector producen una señal eléctrica que es procesada, ampliada y enviada a una computadora. El registro obtenido se denomina *espectro de masas* y representa las abundancias iónicas obtenidas en función de la relación masa/carga de los iones detectados.

Mediante el uso de la espectrometría de masas, si se mantienen constantes las condiciones experimentales de ionización, los fragmentos que se obtienen para una molécula en particular son característicos para dicha molécula. De esta manera se genera el espectro de masas de cada constituyente. Comparando el espectro obtenido con los de una biblioteca de espectros, o con los espectros de masas de compuestos puros de referencia, es posible identificar la sustancia en estudio.

4.2.6 Reactivos utilizados

Los reactivos utilizados, procedencia y grado de pureza informados por el proveedor fueron los siguientes: nitrógeno (AGA, 99.999%), aire sintético (AGA, 99.999%), hidrógeno (AGA, 99.9 %), (*E*)-2-hexen-1-ol (Aldrich, 96%), (*E*)-3-hexen-1-ol (Aldrich, 97%), (*Z*)-3-hexen-1-ol (Aldrich, 98%), metacrilato de metilo (Aldrich, 99.99%), piruvato de metilo (Aldrich, 99%), acido acético (Aldrich, 97%) (E)-2-buten-1-ol (Aldrich, 96%), peróxido de hidrógeno (Cicarelli, 60 vol.).

4.3 Cámaras de simulación atmosférica de gran volumen

4.3.1 Reactor de vidrio *pyrex* de 405 L

El reactor consiste en una cámara de vidrio *pyrex* de 405 L, de 3 m de longitud y un diámetro interno 0,45 m. La Figura 4.9 muestra un esquema aproximado señalando las partes más importantes del sistema. Los extremos se encuentran cerrados herméticamente con tapas de aluminio reforzado, uno de los extremos está provisto de un puerto de inyección termostatizado para introducir las muestras a analizar y un manómetro de capacitancia (MEMBRONAC MV 110 S2), en el extremo opuesto se dispone un sistema mezclador constituido por un ventilador de Teflon para asegurar la homogeneidad de las especies en el interior del reactor. El sistema completo opera a una presión total de 1000 mbar y una temperatura de (298 ± 2) K.

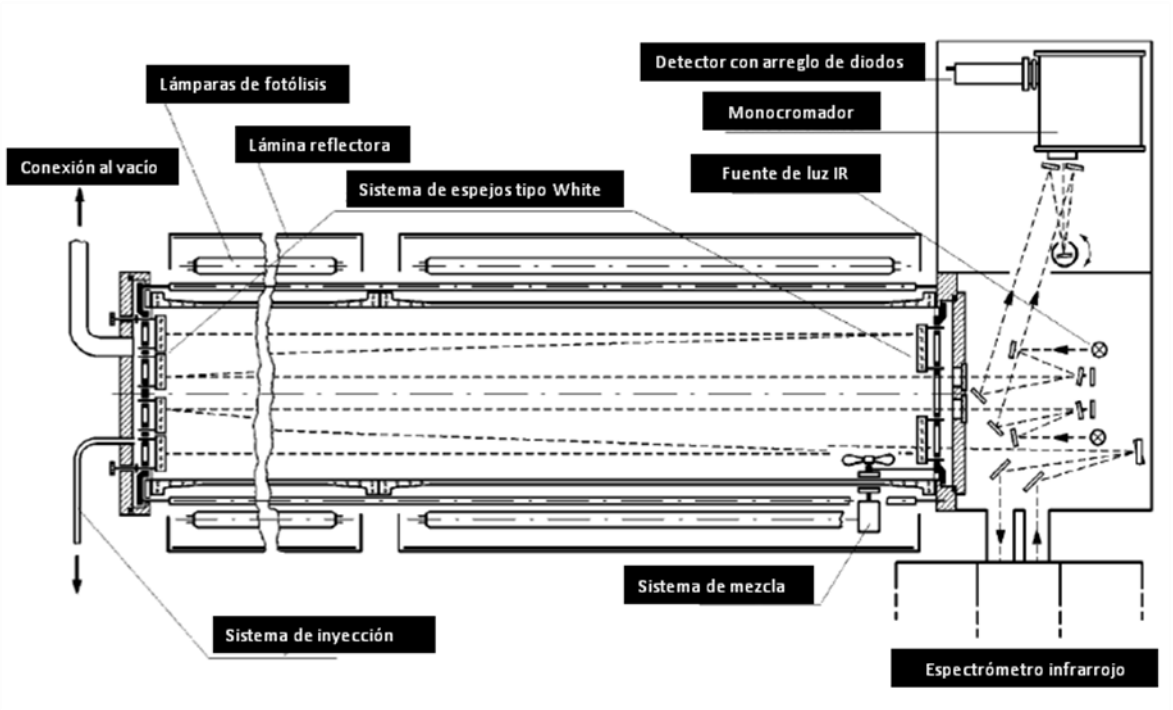
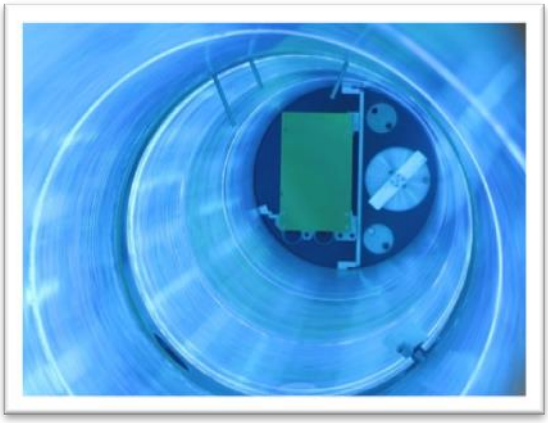


Figura 4.9. Esquema del reactor de 405 L con detección por FTIR utilizado

El reactor está rodeado de 32 lámparas fluorescentes (Philips TLA 40 W, $300 \leq \lambda \leq 450$ nm, λ_{max} = 360 nm) distribuidas homogéneamente. El sistema de evacuación de los gases consiste en dos bombas acopladas en serie, una bomba rotatoria (Leybold D 40-B) que asiste a una bomba turbomolecular de alto vacío (RUVAC WZ-151), este acople permite alcanzar presiones de hasta 10^{-4} mbar, asegurándonos una total evacuación y limpieza entre experimentos.

En los extremos interiores del reactor se encuentra convenientemente dispuesto un sistema de espejos tipo "White" (Figura 4.10) altamente reflectivos constituidos por una lámina pulida de oro, los mismos permiten que el haz infrarrojo que se utiliza como parte del sistema de detección sufra múltiples reflexiones dentro del reactor aumentando el paso óptico de 3 m a 48,11 m. Esto significa una gran ventaja respecto a otras cámaras de simulación atmosféricas, ya que el hecho de incrementar el paso óptico del haz infrarrojo en el reactor se traduce en una posibilidad de trabajar con bajas concentraciones de las especies en los experimentos, concentraciones aproximadas a una atmósfera real.



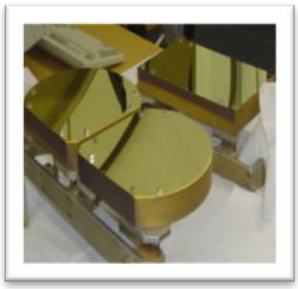


Figura 4.10. Espejos de multireflexión tipo White dispuestos en el interior del reactor (izquierda) y desmontados para su limpieza (derecha)

4.3.2 Reactor de cuarzo de 1080 L

En esencia, comparte el mismo diseño que el reactor de 480 L descripto anteriormente. A diferencia del anterior, este está constituido por una cámara de cuarzo de 1080 L de capacidad que opera a una presión total de 1000 mbar. El reactor tiene una longitud de 6,2 m y un diámetro interno de 0,47 m. Sus extremos, ambos cerrados por tapas de aluminio reforzado, contienen los inyectores, medidores de presión, válvula de seguridad y sistema de mezcla. Una de las diferencias de este reactor es la posibilidad de trabajar con muestras sólidas (previamente vaporizadas), y la posibilidad de trabajar en un gran intervalo de temperaturas ya que cuenta con

un sistema de refrigeración/calentamiento que permite variar la temperatura de trabajo (Figura 4.11).

La cámara de cuarzo se encuentra rodeada de 32 lámparas fluorescentes distribuidas homogéneamente. Estas lámparas son de dos tipos diferentes: las que emiten con un máximo a 360 nm (Phipilps TL 0,5 W) y las que emiten con un máximo a 254 nm (Philips TUV 40 W). Las mismas cuentan cada una con un interruptor individual, lo que permite variar la intensidad de la radiación.

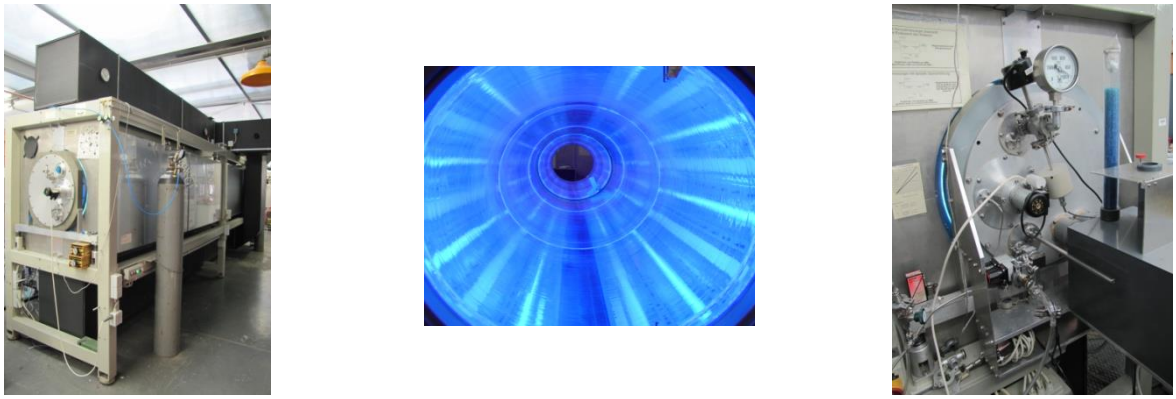


Figura 4.11. Reactor de 1080 L con detección FTIR utilizado. Vista externa del reactor y su sistema de refrigeración calentamiento (abajo, izquierda). Vista de la cámara de cuarzo con el arreglo de lámparas alrededor del mismo (Abajo, medio). Parte frontal del reactor (Abajo, derecha)

El sistema de espejos tipo "White" permite en este caso multiplicar el paso óptico de 6 m a 484,7 m. El sistema de evacuación se encuentra compuesto de dos bombas acopladas en serie como el que se describió para el reactor de 480 L.

4.3.3 Generación de las especies reactivas

- **Radical OH**

Los radicales OH fueron generados por la vía descripta para el sistema de reactores colapsables de 80 L:

$$HO{-}OH + h\nu\ (254\ nm) \longrightarrow 2\ HO^{\bullet} \qquad (4)$$

La fotólisis se realizó utilizando lámparas germicidas, los tiempos de fotólisis variaron entre 1 y 20 min.

- **Átomo DE Cl**

Los átomos de Cl fueron generados a partir de la fotólisis de Cl_2 según:

$$Cl_2 + h\nu\ (360\ nm) \longrightarrow 2\ Cl \qquad (5)$$

La fotólisis se realizó utilizando lámparas negras, las cuales emiten con un máximo de longitud de onda alrededor de los 360 nm. Los tiempos de fotólisis variaron en un intervalo de 1 - 15 min.

- **Moléculas de O_3**

Las moléculas de ozono fueron generadas a través de una descarga eléctrica sobre un flujo de oxigeno puro. El ozono generado se introdujo sistemáticamente al interior del reactor mediante una válvula de control.

4.3.4 Sistema de detección

4.3.4.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Ambos reactores se encuentran acoplados a un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier, equipado con un detector MCT (Mercurio-Cadmio-Telurio) el cual es enfriado con nitrógeno líquido (Figura 4.12).

Cuando el haz de luz infrarroja (luz que se encuentra en una región de longitudes de onda entre 4000 y 400 cm^{-1} en el espectro electromagnético) ingresa al interior del reactor, interacciona con las moléculas de la muestra y como resultado de ello se observan las vibraciones y rotaciones moleculares que se producen por la absorción de radiación. El principio básico del equipo FTIR es el registro simultáneo de todas las frecuencias del espectro IR por parte del detector. Esto se logra si la luz policromática de la fuente luminosa infrarroja, con la misma intensidad y banda de frecuencias, se transforma en todo momento por medio de un interferómetro, en un interferograma, que no es función de la frecuencia, sino del tiempo. Hay una transformación del dominio de frecuencias al dominio de tiempos. La radiación "modulada" atraviesa la muestra, y se absorbe selectivamente, dependiendo de las vibraciones de excitación de la muestra. Luego, el detector registra la luz emergente que llega como interferograma, transformando las señales ópticas en eléctricas y almacenándolas en una computadora. Ésta última, convierte la información sobre las frecuencias, contenida en el interferograma utilizando una operación matemática, "la transformada de Fourier", transformándolas en frecuencias aisladas (es decir, regresando nuevamente al dominio de frecuencias) produciendo así el conocido e interpretable espectro de bandas.

Figura 4.12. Espectrómetro de IR Thermo Nicolet Nexus acoplado al reactor de 1080L

Los espectros IR fueron colectados en un intervalo espectral de 700 a 3700 cm^{-1} con una resolución espectral de 1 cm^{-1} por coadición de 128 interferogramas en 60 s mediante un espectrómetro FTIR Thermo Nicolet Nexus con la asistencia del software OMNIC.

4.3.5 Reactivos utilizados

Los reactivos utilizados, procedencia y grado de pureza informados por el proveedor fueron los siguientes: nitrógeno (Air Liquide, 99.999%), aire sintético (Air Liquide, 99.999%), isobuteno (Messer Griesheim, 99 %), 1-buteno (Messer Griesheim, 99 %), Cl_2 (Messer Griesheim, >99.8%), (*E*)-2-hexen-1-ol (Alfa Aesar, 97%), (*E*)-3-hexen-1-ol (Alfa Aesar, 97%), (*Z*)-3-hexen-1-ol (Alfa Aesar, 98%), (*Z*)-3-hepten-1-ol (Alfa Aesar, 97%), (*Z*)-3-Octen-1-ol (Alfa Aesar, 95%), isopreno (Alfa Aesar, 99%), 1,4-ciclohexadieno (Alfa Aesar, 97%), CO (Messer Griesheim, 99%), peróxido de hidrógeno (Interox, 85%) y (*E*)-2-buteno (Messer Griesheim, 99 %).

4.4 Análisis de los resultados

4.4.1 Análisis cinético: Teoría del método relativo

Este método de análisis cinético permite calcular la constante de velocidad de una reacción de una determinada especie reactiva (O) con un sustrato (S) en relación con la constante de velocidad ya determinada y ampliamente conocida de esta misma especie reactiva con otro compuesto de referencia (R). Para ello se siguen en el tiempo, la disminución en las concentraciones de S y R por reacción con la especie (O).

El compuesto elegido como (R) debe cumplir con ciertas condiciones para poder ser utilizado:

- ✓ Eluir separadamente del resto de los compuestos en el caso de utilizar cromatografía gaseosa para monitoreo de las especies
- ✓ No presentar una superposición de señales con el resto de los compuestos cuando se trabaja con la técnica de FTIR
- ✓ Debe producir una señal intensa y reproducible en el sistema de detección elegido
- ✓ Tener una constante de velocidad de la reacción con el oxidante muy bien establecida, ya que de este valor y su incertidumbre depende el valor y el error de la constante de velocidad a determinar.
- ✓ La constante de velocidad debe ser del mismo orden de magnitud que la constante de velocidad del compuesto estudiado, de forma que $0.2 \leq k_S/k_R \leq 5$.

Así, las condiciones experimentales se eligen de forma tal que tienen lugar las siguientes reacciones competitivas:

$$O + S \longrightarrow \text{Productos}, k_S \quad (6)$$

$$O + R \longrightarrow \text{Productos}, k_R \quad (7)$$

Considerando condiciones estacionarias para la formación y destrucción de [O] y que los cambios en las concentraciones de la especie S y de los compuestos de referencia R durante el experimento sólo se deben a las reacciones directas con la especie reactiva resulta que:

$$d \ln [S]/ dt = - k_S [O] \quad (8)$$

$$d \ln [R]/ dt = - k_R [O] \quad (9)$$

Integrando estas dos ecuaciones entre t = 0 y un tiempo t,

$$\ln [S]_t = - k_S \int_0^t [O]\, dt + \ln [S]_0 \quad (10)$$

$$\ln [R]_t = - k_R \int_0^t [O]\, dt + \ln [R]_0 \quad (11)$$

donde $[S]_0$, $[S]_t$, $[R]_0$ y $[R]_t$ son las concentraciones del sustrato y del compuesto de referencia a tiempo cero y tiempo t, respectivamente. Reordenando,

$$\ln([S]_0/ [S]_t) = k_S \int_0^t [O]\, dt \quad (12)$$

$$\ln([R]_0/ [R]_t) = k_S \int_0^t [O]\, dt \quad (13)$$

Dividiendo miembro a miembro la ecuación (12) y la ecuación (13) se obtiene:

$$\ln ([S]_0/ [S]_t) = (k_S/k_R) \ln ([R]_0/ [R]_t) \quad (14)$$

Así, representando ln $([S]_0/ [S]_t)$ en función de ln $([R]_0/ [R]_t)$ se obtendrá una línea recta cuya pendiente es la relación de constantes de velocidad, k_S/k_R. Y como la constante de reacción del compuesto de referencia, k_R, es conocida, a partir de estudios independientes, entonces se puede determinar la constante de velocidad k_S del proceso de oxidación del COV.

El error en las determinaciones individuales fue calculado a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta k_S = \left(\frac{\Delta pendiente}{pendiente} + \frac{\Delta kreferencia}{kreferencia} \right) \times k_S \quad (15)$$

donde, $\Delta pendiente$ corresponde al error obtenido a través del ajuste por análisis de cuadrados mínimos en la representación de la ecuación (14) y $\Delta k_{referencia}$ corresponde al error en la constante de velocidad del compuesto de referencia utilizado. El error final está compuesto por el error de la pendiente de la recta obtenida sumado al error en las constantes de velocidad de los compuestos de referencia. El error total en las determinaciones es del orden de un 20 a 30 %.

Al realizar el estudio cinético, es necesario tener en cuenta todos los posibles procesos secundarios que podrían interferir en las determinaciones de la constante de velocidad, k:

- ***Pérdida de los reactivos por fotólisis:*** La posible pérdida por fotólisis se cuantifica introduciendo los reactantes en ausencia de los precursores de átomos de Cl o radical OH en la cámara de simulación y exponiéndolos durante tiempos controlados a la luz de las lámparas utilizadas para fotolizar. De esta forma se verifica si existe alguna variación en las concentraciones iniciales de los reactantes después de la exposición.
- ***Deposición de reactivos en las paredes del reactor:*** Para cuantificar la deposición de los reactantes sobre las paredes del reactor, se introducen los compuestos que intervienen en el estudio en el interior del reactor en condiciones de oscuridad y se sigue la posible pérdida de estos con el tiempo.

Cuando es necesario incluir estos procesos (en los casos que se adviertan pérdidas que no sean producidas exclusivamente por las reacciones consideradas) a las ecuaciones cinéticas presentadas anteriormente, se le adicionaran dos nuevos parámetros:

- k_w y k_w' como las constantes de pérdida de reactivos por procesos de interacción con las paredes del reactor.
- k_f y k_f' como las constantes de velocidad de primer orden que dan cuenta de los procesos de fotólisis de los compuestos.

Así, si tomamos las ecuaciones (8) y (9) considerando estos dos procesos de pérdida y realizamos un procedimiento matemático análogo al planteado anteriormente obtendremos:

$$\ln ([S]_0/ [S]_t) - (k_w+k_f)\, t = (k_S/k_R)\ \ln \{[R]_0/ [R]_t - (k_w'+k_f')\, t \qquad (16)$$

4.4.2 Identificación de los productos de reacción

Comprender los mecanismos a través de los cuales se degradan los compuestos orgánicos volátiles en la troposfera es de una gran importancia y utilidad, ya que esto nos permitirá predecir la probable existencia de determinadas especies en la atmósfera y la forma en la que los mismos alterarían los procesos químicos de la misma.

El estudio llevado a cabo en esta tesis consistió en determinar, por un lado, las constantes de velocidad para las reacciones de oxidación de los COVO´s insaturados seleccionados. Por el

otro lado, se realizó un detallado estudio de los procesos de reacción por los cuales los COVO´s son degradados en la atmósfera. Para ello fue necesario, en primera instancia, plantear un mecanismo de reacción probable entre las especies y así trazar un camino probable a los compuestos que resultarían de dicha degradación. Luego, para corroborar las hipótesis planteadas fue necesario utilizar herramientas analíticas para determinar la presencia o ausencia de la o las especies predichas en el mecanismo planteado.

Las técnicas seleccionadas para realizar los estudios cualitativos de los compuestos estudiados en esta tesis fueron la cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) y la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

4.4.2.1 Identificación de productos mediante CG-EM

El acoplamiento entre un cromatógrafo de gases y un espectrómetro de masas es, probablemente, la técnica combinada de más amplia utilización ya que reúne la enorme capacidad de separación que ofrece el cromatógrafo con la sensibilidad y capacidad de aportar información estructural a partir del espectro de masas generado.

En el sistema experimental utilizado, las especies en estudio (COVO´s insaturados) fueron introducidas en el reactor de Teflon de 80 L junto con la especie reactiva (radical OH) en un medio de aire sintético para iniciar la oxidación. A medida que estas especies reaccionan aparecen nuevas señales en el cromatograma cuyas áreas aumentan con el tiempo de reacción. Una vez descartado el hecho de que estas nuevas señales procedan de alguna fuente de interferencia, se adjudica el origen de estos picos a la presencia de nuevas especies formadas como productos de la reacción.

Luego, el espectro de masas que se genera por el o los productos formados se analiza para asignar una identidad a estas nuevas especies utilizando el espectro de masas como una "*huella química*". Esto puede ser realizado por el usuario o por el uso de un software de predicción por similitud de espectros.

Cuando el usuario está a cargo de la identificación, este puede asignar al espectro de masas el ión molecular del analito y las diferentes fragmentaciones que el mismo puede sufrir en las condiciones utilizadas. Ya que las fragmentaciones serán características dependiendo del compuesto, como así también el peso molecular del mismo, se puede llegar a determinar tentativamente la estructura de la molécula problema y corroborarla si se dispone de un patrón de dicho compuesto para compararlo con el obtenido bajo las mismas condiciones experimentales.

Otra alternativa es comparar los espectros de masas obtenidos con los espectros de compuestos patrón almacenados en bibliotecas virtuales. En nuestro caso, el espectrómetro de masas utilizado está provisto de dos bibliotecas (NIST107 y NIST21). La fiabilidad en la identificación del compuesto lo proporciona el índice de similitud o *match* (en una escala de 0 a 100), que es una expresión cuantitativa de la diferencia entre el espectro de una sustancia desconocida y el espectro de una sustancia cuya identidad se conoce. El software calcula la diferencia de intensidades de cada uno de los picos espectrales a una m/z dada, de forma que el índice de similitud se incrementa cuando la diferencia entre los valores es menor. Así, dos espectros que son iguales tienen un índice de similitud de 100, aunque en la práctica se considera hasta un *match* o índice de coincidencia de 90 como aceptable para considerar que ambos espectros refieren a la misma sustancia.

La técnica de espectrometría de masas utilizada en la Universidad Nacional de Córdoba permitió establecer de manera más clara las vías de degradación de los compuestos estudiados en este trabajo. Experimentos posteriores llevados a cabo en la Universidad de Wuppertal permitieron, además de comprobar cualitativamente la existencia de determinados compuestos como productos de reacción, determinar también cuantitativamente el rendimiento de las vías planteadas para algunos de los COVO´s insaturados que se estudiaron.

4.4.2.2 Identificación de productos por espectroscopia FTIR

Esta técnica puede ser utilizada con grandes ventajas en la detección de compuestos gaseosos. Está basada en la interacción entre la radiación infrarroja y los compuestos químicos. En la región infrarroja media (4000-400 cm^{-1}) las moléculas poseen una serie de movimientos de vibración que son característicos de cada compuesto y que por tanto, pueden ser utilizados para identificarlos y cuantificarlos. El espectro IR se compone de dos regiones principales: por encima de 1500 cm^{-1} se encuentran las bandas de absorción asignables a agrupamientos funcionales aislados, mientras que la región por debajo de 1500 cm^{-1} contiene bandas que son de utilidad para la caracterización de la molécula (zona de la *huella dactilar*). Las bandas de esta región se pueden utilizar para la asignación de grupos funcionales, y de esta forma acercarnos a la identificación estructural del compuesto en estudio. Analizando el espectro IR en la zona de números de onda mayores a 1500 cm^{-1} pueden encontrarse las vibraciones de tensión de H (3600-2400 cm^{-1}), de los dobles enlaces (1800-1400 cm^{-1}), y de grupos carbonílicos (1900-1500cm^{-1}). Dichas bandas son de especial interés en el análisis de los experimentos realizados en esta tesis debido a que la generación de compuestos polifuncionales oxigenados como aldehídos, ácidos y

cetonas son formados frecuentemente como productos de la degradación de los compuestos orgánicos volátiles estudiados.

Cuando como resultado del análisis de un espectro se plantea una estructura tentativa, esta se debe confirmar finalmente por comparación con un espectro de referencia de la sustancia auténtica utilizando por ejemplo un catálogo de espectros en las mismas condiciones que el registro espectral o generándolo a partir del compuesto puro que se considera como posible producto.

4.4.3 Análisis cuantitativo de los productos de reacción

El análisis cuantitativo de los productos formados a partir de las vías corroboradas cualitativamente fue realizado también para algunos de los compuestos estudiados. De esta forma se consiguió establecer el destino de estos compuestos una vez emitidos a la atmósfera.

La determinación cuantitativa de los productos principales de degradación de metacrilato de metilo frente al radical OH fue estudiada utilizando cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama.

Por otro lado, se determinó también de forma cuantitativa los productos de degradación frente al radical OH de dos de los alcoholes insaturados estudiados: (*E*)-2-hexen-1-ol y (*Z*)-3-hepten-1-ol utilizando espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

4.4.3.1 Determinación de la concentración y rendimiento molar de los productos de reacción en los experimentos por CG-FID

Los detectores que se usan en cromatografía ofrecen una respuesta proporcional a la cantidad de analito contenido en una muestra. La medida del área del pico cromatográfico es el factor más importante a la hora de realizar un análisis cuantitativo. Existen una gran cantidad de métodos que permiten medir el área bajo la curva de los picos cromatográficos. El método utilizado en este trabajo consistió en una integración electrónica por medio del software provisto por el equipo cuando los picos mostraban una buena resolución, es decir, picos agudos, bien resueltos y con una línea de base estable. Cuando esto no sucedía, se procedía a modificar manualmente determinados parámetros de integración para mejorar la realizada por el software.

Una vez conocida el área de los picos que se pretenden cuantificar, se puede saber su concentración en la muestra inyectada si se confecciona una curva de calibración que relaciona la respuesta del detector con la cantidad de compuesto inyectado. De los diferentes métodos que existen para realizar el calibrado, el que se consideró para este trabajo fue el método del estándar interno.

Para poder aplicar éste método primero se calcularon los *"factores de respuesta"* para las especies que se cuantificaron así como también del estándar interno que se utilizó de la siguiente manera:

Los detectores cromatográficos como el FID dan una respuesta que es proporcional a la cantidad de sustancia (*C*) en una muestra:

$$\mathrm{Re}\,spuesta = a \cdot C \tag{17}$$

El coeficiente de proporcionalidad *a* es característico de cada sustancia pero no es posible predecirlo en forma sencilla. En cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama las diferencias de respuesta pueden ser muy grandes, por lo que deben ser calculadas. El factor de respuesta (*f*) se define como la inversa del coeficiente *a* y corresponde a la cantidad de sustancia por unidad de área. En el caso más general cada componente tendrá un factor de respuesta característico, y para conocer la relación entre los componentes debo conocer los factores de respuesta individuales f_i. Los factores de respuesta se determinan experimentalmente midiendo el área de la señal producida por una cantidad conocida (C_i) de cada componente. Por ejemplo, el factor de respuesta del metacrilato de metilo (MeMeAc) se calcula inyectando una concentración conocida de un patrón puro del mismo en el cromatógrafo, así:

$$f_{MeMeAc} = C_{MeMeAc} / A_{MeMeAc} \tag{18}$$

Para cuantificar mediante el método de estándar interno (SI), se calculan los factores de respuesta relativos al compuesto usado como estándar interno. Si se desea obtener el factor de respuesta de una sustancia determinada (f_1), se agregan las mismas concentraciones del compuesto a cuantificar (C_1) y el estándar interno (C_{SI}) en el interior del reactor y luego se mide el área de las señales del componente a cuantificar (A_1) y del estándar interno (A_{SI}), el cálculo del factor de respuesta relativo será entonces:

$$f_1 = C_1 A_{SI} / C_{SI} A_1 \tag{19}$$

Luego de obtener los factores de respuesta relativos de las especies, se inyecta la muestra problema (que contiene una cantidad conocida de SI) y se mide el área de la señal del componente a cuantificar y del SI. Finalmente, usando el factor f_1 se calcula la concentración del componente en la muestra inyectada (C'_1):

$$C_1^{'} = \frac{f_1 C_{SI} A_1^{'}}{A_{SI}^{'}} \tag{20}$$

Donde A'_1 es el área del pico cromatográfico correspondiente al compuesto a cuantificar y $A_{SI}^{'}$ corresponde al área del estándar interno en dicha inyección.

En los experimentos de cuantificación llevados a cabo para la degradación de metacrilato de metilo frente al radical OH se utilizó acido acético como estándar interno ya que el mismo generaba un pico cromatográfico totalmente resuelto de los de la mezcla a analizar además de ser químicamente inerte bajo las condiciones experimentales utilizadas.

La metodología de trabajo consistió en colocar el compuesto en estudio junto con el estándar interno utilizado (ácido acético) y el precursor de la especie reactiva (radical OH) en el reactor de 80 L y llevar a volumen final con aire analítico. Luego se tomaron muestras después de cada período de fotólisis mediante la técnica de SPME y se monitoreó por CG-FID el decaimiento de los reactantes y el aumento en la concentración de los productos formados. Para calcular el rendimiento de los productos de reacción se representó la concentración de producto formado a cada tiempo t ($[producto]_t$, t= tiempo de toma de muestra) en función de la cantidad de éster que reaccionó a cada tiempo t ($[éster]_0$ - $[éster]_t$). El análisis por cuadrados mínimos de los datos obtenidos permitió conseguir el rendimiento de la formación de producto a partir de la pendiente de la recta como la que se muestra en la figura siguiente (Figura 4.13).

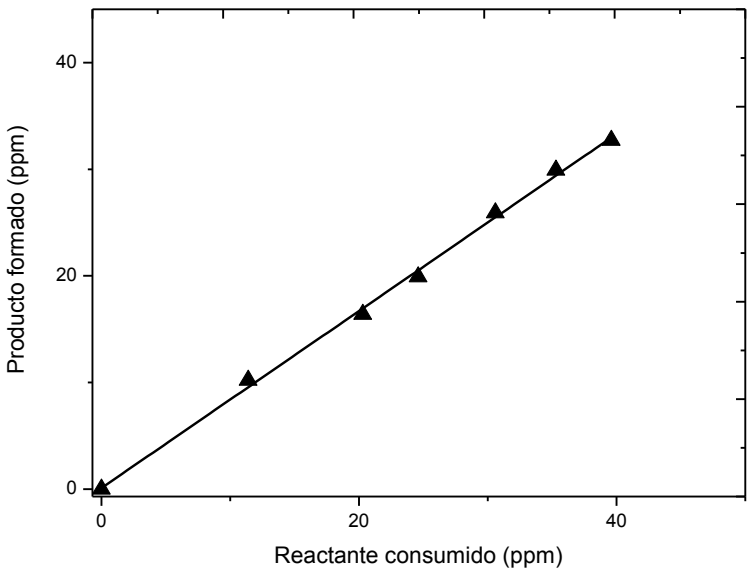


Figura 4.13. Rendimiento molar a partir de la reacción de metacrilato de metilo con el radical OH.

4.4.3.2 Determinación de la concentración de los COVO´s a partir de un espectro de IR

Para determinar la concentración de las distintas especies dentro del rector se deben realizar en un primer término una serie de calibraciones con los espectros de los compuestos estudiados y los productos cuantificados. Para obtener los espectros de referencia se introduce dentro del reactor una determinada cantidad del compuesto en cuestión cuya concentración se determina a partir de la curva de calibración que se obtiene para dicho compuesto. Cabe destacar

que estos espectros de referencia fueron obtenidos en las mismas condiciones experimentales que se utilizaron para los experimentos de cuantificación de productos. Después de cada calibrado se limpió el reactor con ciclos de llenado y vaciado con aire hasta no detectar ningún compuesto por FTIR.

Por cada experimento de productos se recolectan alrededor de 20 espectros IR, en este tiempo de reacción, la concentración de los reactantes decrece, mientras que la de los productos aumenta. Para conocer con exactitud la concentración de cada compuesto a cada tiempo de reacción es necesario conocer el "*factor de sustracción*" para cada uno de los compuestos estudiados.

Para las reacciones estudiadas fue necesario realizar en cada uno de los espectros obtenidos la sustracción de las bandas correspondientes al precursor de la especie reactiva, que en el caso del radical OH fue el H_2O_2 (bandas correspondientes al agua que contiene el peróxido), como así también las bandas correspondientes al dióxido de carbono que iba generándose en el transcurso de la reacción. Sin este proceso previo, la tarea de análisis de las bandas de interés se tornaría muy dificultosa y a veces hasta imposible.

En conclusión, se obtiene un espectro IR más limpio, es decir, sin interferencias o solapamientos que será la suma del espectro del reactante (alcohol insaturado) más el espectro de los productos de reacción. Luego, a cada uno de estos 20 espectros se le sustrajo el espectro de referencia del alcohol insaturado en estudio. Como resultado de este cociente el software nos arrojará un factor de sustracción distinto para cada espectro, debido a que la concentración del alcohol irá cambiando con el tiempo. El factor de sustracción es proporcional a la concentración, por lo tanto, este factor será menor cuanto menor sea la concentración.

El mismo procedimiento se realiza nuevamente para cada unos de los productos encontrados, siempre que el espectro de referencia del mismo se encuentre disponible. Contrario a lo que sucede con el alcohol, el factor de sustracción de los productos irá aumentando debido a que la concentración de los mismos va en aumento con el tiempo. El factor de sustracción obtenido a partir del software generará la relación de concentraciones que existe entre el espectro de referencia, del alcohol o de alguno de los productos conocidos, y el espectro obtenido en el experimento donde los mismos compuestos están presentes. Es decir, el espectro de referencia del alcohol (que tiene concentración constante) se utilizará para restar las bandas del espectro del alcohol obtenido experimentalmente con el fin de lograr una concentración cero del alcohol en el espectro experimental a cada tiempo de irradiación. El mismo procedimiento se

realiza con los productos identificados, obteniéndose un factor de sustracción para cada uno de los productos a cada tiempo de irradiación.

A modo de ejemplo se muestra en la Figura 4.14 una serie de espectros correspondientes a una de las etapas de reacción entre el (*Z*)-3-hepten-1-ol y el radical OH. En los mismos, las bandas de absorción correspondientes al CO_2 fueron eliminadas para mejorar la calidad de los espectros, ya que estaban saturadas y no se podía obtener información útil de ellas. El espectro A representa la mezcla de reacción que consiste en el alcohol más el precursor de radicales OH (H_2O_2) antes de la irradiación, en el espectro B se encuentran los productos de la reacción formados después de un periodo sucesivo de irradiaciones. En dicho espectro se observa la presencia de butanal (espectro C) como uno de los productos de reacción, el cual fue cuantificado. El espectro de butanal fue restado al espectro original de productos (espectro B) obteniéndose finalmente el espectro residual (espectro D) el cual contiene producto/s que también pueden ser identificados (si se posee su espectro de referencia) analizando sus bandas características según el procedimiento descripto anteriormente.

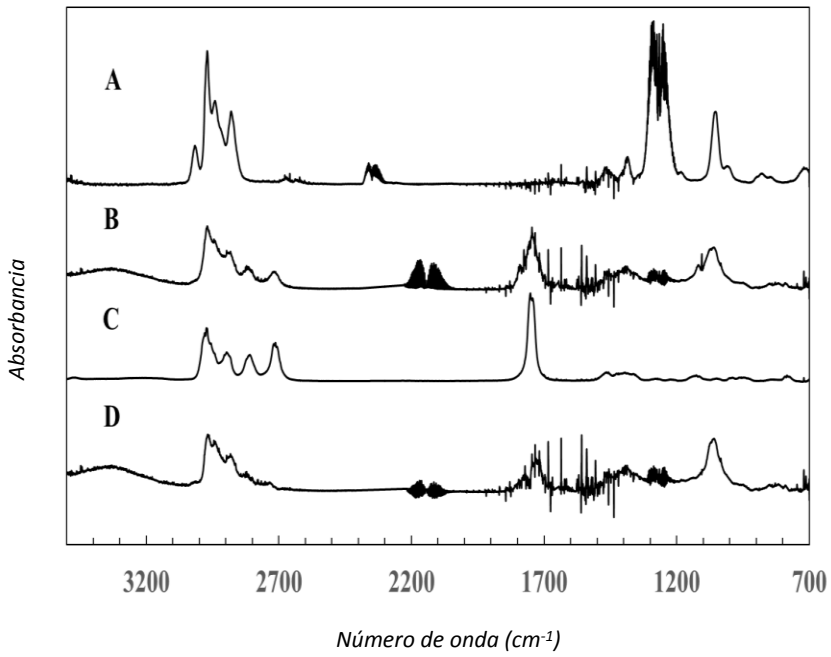


Figura 4.14. Ejemplo típico de la identificación y cuantificación de productos para la reacción de (*Z*)-3-hepten-1-ol con el radical OH. A: mezcla de reacción antes de la irradiación, B: productos de la reacción formado después de irradiar, C: espectro de referencia para butanal, D: espectro residual obtenido luego de restar el espectro de referencia de butanal.

Finalmente, la concentración de los compuestos en cada uno de los espectros será igual al producto entre el factor de sustracción obtenido y la concentración del espectro de referencia:

$$C_{real} = factor \times C_{referencia} \qquad (21)$$

4.4.3.3 Determinación del rendimiento molar de los productos de reacción en los experimentos por FTIR

El método para calcular el rendimiento de los productos de reacción consistió en representar la concentración de producto a cada tiempo t ($[producto]_t$, t= tiempo de toma del espectro IR) en función de la cantidad de alcohol que reaccionó a cada tiempo t ($[alcohol]_0$ - $[alcohol]_t$). El análisis por cuadrados mínimos de los datos obtenidos permite obtener el rendimiento de la formación de producto a partir de la pendiente de la recta (Figura 4.15). El error asociado es dos veces la desviación estándar de la regresión lineal combinada con el promedio de las incertidumbres en la concentración del espectro de referencia y los factores de sustracción. El rendimiento se puede expresar en porcentaje (%) multiplicando el rendimiento obtenido en la representación anterior por 100.

Cuando para algunos de los productos formados, la representación de la concentración en función de la cantidad de alcohol consumido conduce a una curvatura, se estima que ocurren reacciones secundarias para dichos productos en el interior del reactor durante los tiempos de fotólisis del experimento. Estas reacciones secundarias pueden ser pérdidas debido a la reacción con los radicales OH, o pérdidas por reacciones con la pared o por fotólisis. Cuando esto ocurre, se introducen correcciones empleando el procedimiento matemático de Tuazon y colaboradores el cual está basado en la siguiente secuencia de reacción: [12]

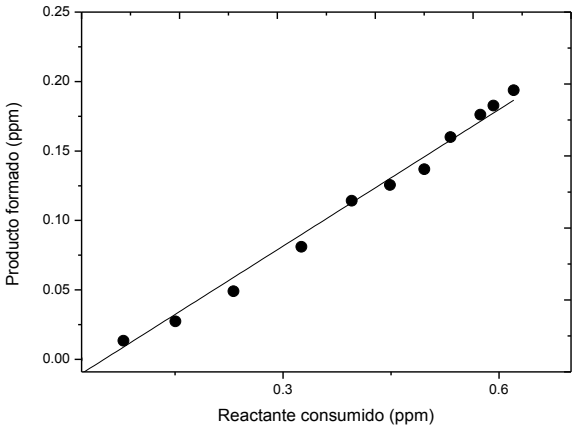


Figura 4.15. Gráfica típica que se obtiene para la determinación del rendimiento molar de butanal a partir de la reacción de (*Z*)-3-hepten-1-ol con el radical OH

Alcohol + OH → Y producto, k_1 (22)

Producto + OH → productos secundarios, k_X (23)

Producto + hν → productos secundarios, $k_{h\nu}$ (24)

Producto → pérdida con la pared del reactor, k_{pared} (25)

Donde Y es el rendimiento del producto primario a partir de la reacción de oxidación del alcohol y k_X, $k_{h\nu}$, k_{pared} son las constantes de velocidad para las reacciones del producto primario formado con el radical OH, fotólisis y pérdidas con la pared del reactor.

Si asumimos una concentración estacionaria del radical OH durante el período de irradiación, entonces:

$$[\text{Alcohol}]_{t2} = [\text{Alcohol}]_{t1} \times e^{-(k_1[X])\times(t_2-t_1)} \tag{26}$$

y

$$[\text{Producto}]_{t2} = [\text{Producto}]_{t1} \times e^{-(k_X[X]+k_{h\nu}+k_w)\times(t_2-t_1)} + \tag{27}$$

$$\frac{Y_{t_2-t_1} \times [\text{Alcohol}]_{t1} \times k_1[OH]}{\{(k_X - k_1)\times[X] + k_{h\nu} + k_{pared}\}} \times \left[e^{-k_1[X]\times(t_2-t_1)} - e^{-(k_X[X]+k_{h\nu}+k_{pared})\times(t_2-t_1)}\right]$$

Donde $[\text{Alcohol}]_{t1}$, $[\text{Producto}]_{t1}$ y $[\text{Alcohol}]_{t2}$, $[\text{Producto}]_{t2}$ son las concentraciones observadas del alcohol y del producto a tiempos t_1 y t_2 respectivamente, e Y_{t2-t1} es el rendimiento de formación de los productos individuales en el tiempo t_2-t_1. La concentración de la especie oxidante [OH] fue calculada a partir del decaimiento del alcohol usando la constante de velocidad para la reacción del alcohol con el radical OH, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$[OH] = \frac{\ln([\text{Alcohol}]_{t2} / [\text{Alcohol}]_{t1}}{k_X^{\text{Alcohol}} \times (t_2 - t_1)} \tag{28}$$

Usando las constantes de velocidad k_X, $k_{h\nu}$ y k_{pared}, determinadas en esta Tesis o encontradas en literatura, junto a las ecuaciones (26) y (27) se puede calcular Y_{t2-t1}. La concentración del producto de reacción, corregida para la reacción con radicales OH, fotólisis y pérdidas con la pared del reactor viene dada por:

$$[\text{Producto}]_{t_2}^{corr.} = [\text{Producto}]_{t_1}^{corr.} + Y_{t_2-t_1} \times ([\text{Alcohol}]_{t_1} - [\text{Alcohol}]_{t_2}) \tag{29}$$

donde $[\text{Producto}]_{t_2}^{corr.}$ y $[\text{Producto}]_{t1}^{corr.}$ son las concentraciones del producto corregida a tiempos t_1 y t_2 respectivamente. Las concentraciones de producto corregidas fueron luego graficadas en función de la cantidad del alcohol consumido a los fines de obtener el rendimiento de los productos primarios formados.

4.5 Bibliografía

[1] Alpendurada, M.F., J. Chromatogr. A, 889 (2000) 3.

[2] Koziel, J.A., Noah, J., Pawliszyn, J. Environ. Sci. & Technol., 35 (2001) 1481.

[3] Song, J., Fan, L.H., Beaudry, R.M. J. Agric. Food Chem., 46 (1998) 3721.

[4] Liu, J.Y., Yiang, G.B., Zhou, Q.F., Yang, K.W., J. Sep. Sci., 24 (2001) 459.

[5] González-Toledo, E., Prat, M.D., Alpendurada, M.F., J. Chromatogr. A, 923 (2002) 45.

[6] Gerecke, A., Tixier, C., Bartels, T., Schwarzenbach, R., Muller, S.R., J. Chromatogr. A, 930 (2001) 9.

[7] Alpendurada, M.F., J. Chromatogr. A, 889 (2000) 3.

[8] Supelco, Nota de aplicación n. 143.

[9] Pawliszyn, J., *Solid phase microextraction, theory and practice*, Wiley- VCH, New York, 1997.

[10] Pawliszyn, J., *Applications of Solid Phase Microextraction*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.

[11] Gorecki, T., Xu, X.M., Pawliszyn, J., Analyst, 124 (1999) 643.

[12] Tuazón, E. C., Macleod, H., Atkinson, R., Carter, W. P. L. Environ. Sci. Technol. 20 (1986) 383.

Capítulo 5

Degradación troposférica de una serie de alcoholes insaturados biogénicos iniciadas por el radical OH: Cinética, Mecanismos y distribución de los productos de reacción.

Capítulo 5

5.1 Introducción y Antecedentes

Las fuentes de emisión de COV´s a la atmósfera son de una naturaleza muy variada, es por ello que identificar dichas fuentes y caracterizar sus emisiones es de suma importancia para entender el comportamiento evolutivo de la atmósfera. Los alcoholes insaturados representan una gran proporción de los compuestos orgánicos volátiles oxigenados (COVO´s) totales emitidos diariamente a la atmósfera. Estos pueden ser emitidos tanto por fuentes antropogénicas, ya que se utilizan como solventes en diversos procesos industriales, como también por fuentes biogénicas.

En este capítulo se profundizará en el estudio de la química degradativa de una serie de alcoholes insaturados biogénicos. El estudio se centró en una serie de alcoholes insaturados de cadena larga: El *(Z)*-3-hexen-1-ol, *(E)*-3-hexen-1-ol, *(E)*-2-hexen-1-ol, *(Z)*-3-hepten-1-ol, y el *(Z)*-3-octen-1-ol, todos ellos emitidos principalmente por diferentes especies de plantas [1-3].

Los alcoholes insaturados de 6 átomos de carbono pueden ser detectados en el aire por su característico olor a hierba recién cortada. Conocidos también como *"leaf alcohols"* estos alcoholes son emitidos en grandes cantidades al momento de producirse una lesión mecánica de una planta, como por ejemplo durante los procedimientos de cosecha de diferentes cultivos, durante su secado o por el ataque de algún agente patógeno a la misma [1]. Por otra parte, una de las mayores tazas de emisión tanto del *(Z)*-3-hepten-1-ol, como del *(Z)*-3-octen-1-ol la representa el proceso de secado de la alfalfa (*Medicago sativa*)[4]. Estos alcoholes insaturados o sus isómeros resultan hoy de gran interés en el estudio de control de plagas ya que demostraron tener en diferentes casos una posible actividad biopesticida. Por ejemplo, el *(Z)*-3-hexen-1-ol es utilizado por la planta de maíz como una molécula señalizadora o "mensajera" que dispara una respuesta de defensa entre las mismas ante algún tipo de amenaza externa [2]. Como resultado de estos hallazgos, se realizaron investigaciones tendientes a encontrar la posibilidad de utilizar este tipo de compuestos como biopesticidas. Un caso lo representa el *(Z)*-3-hexen-1-ol que en combinación con feromonas funciona como un cebo que atrae al escarabajo *Agrilus planipennis* conocido por el daño que infringe a la corteza de los árboles. Estos cebos se colocan en el interior de trampas dispuestas entre los cultivos funcionando así como trampas que no permiten salir al insecto una vez que ingresa en ellas [3]. De la misma forma, isómeros del octenol son empleados también como una posible alternativa de defensa frente a plagas como el mosquito vector de la malaria.[5]

Diariamente, una gran cantidad de estos compuestos orgánicos son emitidos a la atmósfera, donde luego serán degradados por procesos físicos y químicos. Es por ello que, con el fin de evaluar el impacto de estos compuestos sobre la calidad del aire, se realizó en este trabajo de tesis un estudio detallado de sus reactividades frente a los principales oxidantes en la tropósfera como así también la determinación de los productos formados en estas reacciones.

La información que se dispone en cuanto a la cinética y los productos de las reacciones de alcoholes insaturados con radicales OH y átomos de Cl en la tropósfera es escasa y solo existe en literatura una serie de estudios cinéticos previos para las reacciones de degradación de alcoholes de 2 a 4 átomos de carbono [6, 7] y algunos datos aislados para las reacciones de pentenoles y otros alcoholes de no más de 5 átomos de carbono con radical OH [8]. El estudio de compuestos de 6 o más átomos de carbono presenta una complicación adicional al momento de ser estudiados ya que son compuestos que tienen una baja presión de vapor a temperatura ambiente. Por ello, la técnica tradicional de toma de muestra por jeringa de gases utilizada generalmente en este tipo de estudios debió ser reemplazada por una técnica de preconcentración de los analitos para obtener buenas respuestas cuando el sistema de detección utilizado fue la cromatografía gaseosa. La técnica de microextracción en fase sólida (SPME) fue empleada para alcanzar dicho objetivo.

A la actualidad, el estudio de la degradación de hexenoles frente a diferentes oxidantes es escasa, analizando los datos bibliográficos disponibles se registró una determinación relativa[9] realizada por Atkinson y colaboradores y dos determinaciones usando fotolisis pulsada por laser para la reacción entre el (*Z*)-3-hexen-1-ol y el radical OH. [10, 11] Un estudio realizado para la reacción entre el (*E*)-2-hexen-1-ol y el radical OH [11] y un estudio relativo de las reacciones entre unos isómeros del hexenol: *(Z)*- 4-hexen-1-ol, *(Z)*- 3-hexen-1-ol, *(E)*- 3-hexen-1-ol, *(Z)*- 2-hexen-1-ol y el *(E)*- 2-hexen-1-ol con radicales NO_3 y N_2O_5 a presiones menores a la atmosférica. [12]

En el presente capítulo se informan:

A- La determinación de las constantes de velocidad y la identificación de los productos de las reacciones del radical OH con: (*E*)-2-hexen-1-ol, *(E)*-3-hexen-1-ol, *(Z)*-3-hexen-1-ol a 298 K y 1 atm de presión utilizando cámaras colapsables de 80 L y la técnica de cromatografía gaseosa con detectores FID y espectrometría de masas para la identificación de productos, haciendo uso de la SPME como método de preconcentración de los analitos:

(*E*)-2-hexen-1-ol + OH• ⟶ Productos (k_1) (1)

(*E*)-3-hexen-1-ol + OH• ⟶ Productos (k_2) (2)

(*Z*)-3-hexen-1-ol + OH• ⟶ Productos (k_3) (3)

B- La determinación de las constantes de velocidad, identificación y cuantificación de los productos de las reacciones del radical OH con *(E)* -3-hexen-1-ol, *(Z)* -3-Hepten-1-ol y *(Z)* -3 -octen-1-ol usando la técnica de grandes cámaras de simulación con detección por FTIR *in situ*:

(*E*)-3-hexen-1-ol + OH• ⟶ Productos (k_2') (2)

(Z)-3-hepten-1-ol + OH• ⟶ Productos (k_4) (4)

(Z)-3-octen-1-ol + OH• ⟶ Productos (k_5) (5)

Por otro lado, nuestro trabajo se enfoca en profundizar el estudio acerca de la reactividad de los compuestos del tipo RCH=CHR' (R y R´=H, alquilo y/o sustituyentes oxigenados) en su reacción con el radical OH. En este aspecto, los resultados se analizaron para determinar el efecto de los sustituyentes y el tamaño de la cadena carbonada en la reactividad de los carbonos olefínicos. Además, se presenta una correlación entre la reactividad de los alcoholes insaturados con radicales OH y la reactividad de los mismos alcoholes insaturados con átomos de Cl.

Los resultados presentados a continuación constituyen las primeras determinaciones cinéticas para las reacciones de radicales OH con (*E*)-2-hexen-1-ol, *(E)*-3-hexen-1-ol *(Z)*-3-hepten-1-ol, y el *(Z)*-3-octen-1-ol como así también el primer estudio de los productos de reacción del *(E)* -3-hexen-1-ol y el *(Z)* -3-hepten-1-ol frente al radical OH

5.2 Condiciones experimentales

5.2.1 Cámaras colapsables con detección por cromatografía gaseosa y SPME

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor colapsable de Teflon de 80 L de capacidad dispuesto en el interior de una cámara de fotólisis a presión atmosférica y 298 K siguiendo el procedimiento descripto en el Capítulo 4. Como se indicó anteriormente, debido a la baja volatilidad de los compuestos estudiados se tomaron las muestras gaseosas en el reactor haciendo uso de la técnica de SPME. El tiempo de extracción, que mostró una buena reproducibilidad en las pruebas de extracción, fue de 15 minutos a 298 K utilizando una fibra de divinilbenceno/carboxeno/polidimetilsiloxano. La desorción fue llevada a cabo térmicamente dentro del inyector del cromatógrafo de gases durante 2 minutos a 473 K. El monitoreo de la reacción se realizó mediante un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14B, utilizando una columna capilar HP-20M con una rampa de temperatura de 40-120°C, manteniéndose una isoterma de 40°

los primeros 5 minutos para luego aumentar a 10°C/min hasta 120°C. Los radicales OH fueron generados *in situ* a partir de la fotólisis de H_2O_2 en el interior del reactor.

Las constantes relativas de velocidad para las reacciones del radical OH con los alcoholes insaturados estudiados fueron determinados por comparación con las reacciones de los compuestos de referencia utilizando el método relativo como se indicó en el Capítulo 4.

En presencia del oxidante tanto los alcoholes estudiados como las referencias decayeron siguiendo las siguientes reacciones competitivas:

$$OH^{\bullet} + \text{Alcohol} \rightarrow \text{Productos} \quad (k_S) \qquad (6)$$

$$OH^{\bullet} + \text{Referencia} \rightarrow \text{Productos} \quad (k_R) \qquad (7)$$

Los siguientes compuestos fueron utilizados como compuestos de referencia para determinar el valor de las constantes de velocidad de las reacciones (1), (2) y (3):

$$OH^{\bullet} + CH_2{=}C(CH_3)C(O)OCH_3 \rightarrow \text{Productos}, k_8 \qquad (8)$$

$$OH^{\bullet} + CH_3CH{=}CHCH_2OH \rightarrow \text{Productos}, k_9 \qquad (9)$$

donde $k_8 = (4{,}2 \pm 0{,}3) \times 10^{-11}$, [13] y $k_9 = (9{,}8 \pm 1{,}5) \times 10^{-11}$. [6] Todos los valores de k se encuentran en unidades de cm^3 $molécula^{-1}$ s^{-1}.

5.2.2 Cámaras de simulación con detección por FTIR

Los experimentos se realizaron en una cámara de reacción de cristal de cuarzo de 1080 L a una temperatura de (298 ± 2) K y una presión total de (760 ± 10) Torr de aire sintético (760 Torr = 101,325 kPa). Los radicales OH fueron generados por fotólisis de H_2O_2 (8-9 ppmV, 1 ppmV = 2.46×10^{13} molécula cm^{-3} at 298 K).

La cuantificación de los reactantes y productos de reacción en el interior del reactor se realizó por comparación con espectros de referencia calibrados contenidos en las bases de datos espectrales de IR de los laboratorios de la Universidad de Wuppertal, Alemania (Physikalische Chemie -Bergische Universität Wuppertal).

Para investigar el mecanismo de la oxidación iniciada por radicales OH de los alcoholes insaturados, se irradiaron mezclas de alcohol / H_2O_2 / aire durante períodos de 10-15 minutos durante el curso de la cual los espectros infrarrojos se registraron con un espectrómetro de FTIR. Los espectros de 64 interferogramas cada uno fueron tomados durante un período de aproximadamente 1 min y se recogieron de 15 a 20 espectros por experimento realizado.

Los compuestos utilizados se monitorearon a las siguientes frecuencias de absorción del espetro IR (en cm^{-1}): *(E)* -3-hexen-1-ol a 1050.8, 1385,8 y 3619,3; *(Z)* -3-hepten-1-ol a 1053,7 y 3616,5; *(Z)* -3- octen-1-ol a 1054,1 y 3616,8; isobuteno a 889,2 y *(E)* -2-buteno en 2.948,5 y 963,1.

Las constantes de velocidad de las reacciones (2), (4), y (5) fueron determinadas por el método de velocidades relativas utilizando como reacciones de referencias aquellas entre el radical OH y *(E)* -2-buteno e isobuteno:

$$OH^{\bullet} + (CH_3)_2C{=}CH_2 \rightarrow \text{Productos} \quad (10)$$

$$OH^{\bullet} + CH_3CH{=}CH_2CH_3 \rightarrow \text{Productos} \quad (11)$$

Donde k_{10} = (5,23 ± 0,24) × 10^{-11} cm^3 $molécula^{-1}$ s^{-1} y k_{11} = (6,51 ± 0,14) × 10^{-11} cm^3 $molécula^{-1}$ s^{-1} para la reacción del radical OH con isobuteno y *(E)*-2-buteno, respectivamente. [14] Las concentraciones iniciales utilizadas en los experimentos fueron de 8-10 ppmV para los alcoholes insaturados y de 4 a 5 ppmV para los compuestos utilizados como referencias.

5.3 Resultados

5.3.1 Constantes de velocidad obtenidas por el sistema de cámaras colapsables con detección por CG-FID

Representando ln ($[Alcohol]_0$/ $[Alcohol]_t$) *vs* ln ($[Referencia]_0$/$[Referencia]_t$) se obtiene una línea recta, cuya pendiente obtenida a través del ajuste por cuadrados mínimos representa la relación de constantes de velocidad $k_{Alcohol}/k_{Referencia}$. Como la constante de velocidad del compuesto de referencia es conocida (k_R) se puede calcular en términos absolutos la constante de velocidad del compuesto de interés (k_S).

El decaimiento temporal del *(E)*-2-hexen-1-ol, *(E)*-3-hexen-1-ol and *(Z)*-3-hexen-1-ol y de los distintos referencias utilizados se muestran en los gráficos A, B y C de la Figura 5.1 (Los gráficos presentan solo un ejemplo para cada reacción estudiada).

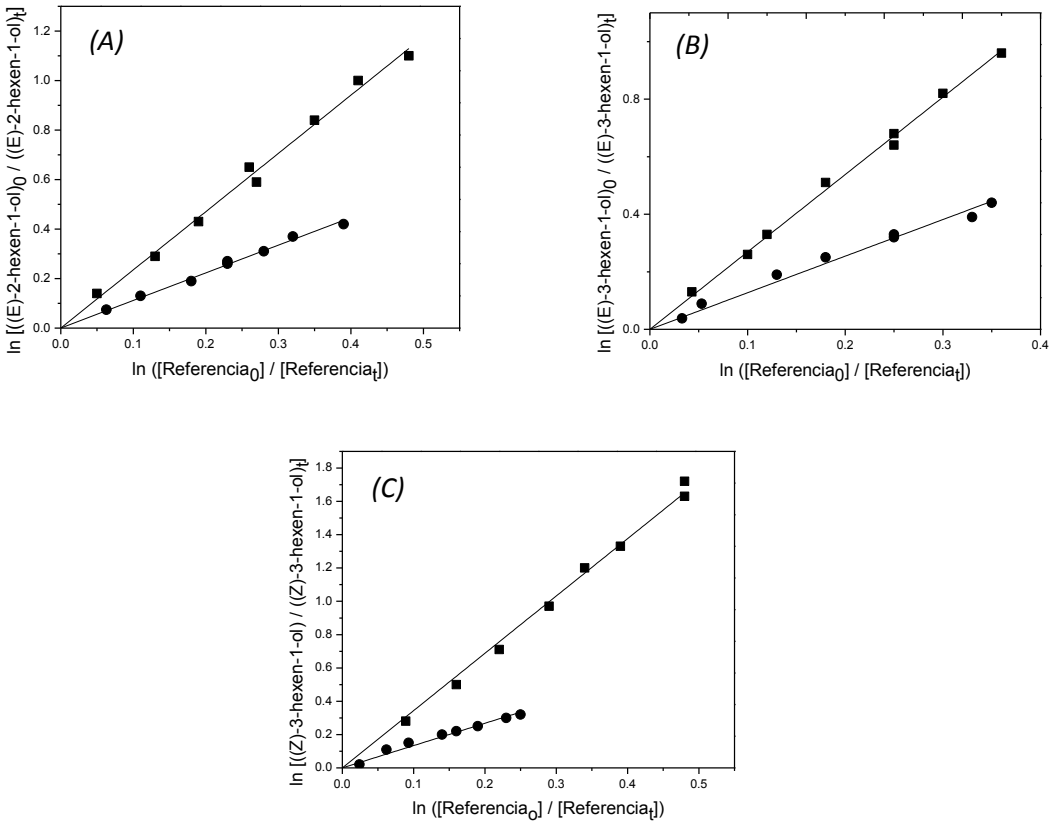


Figura 5.1. *(A)* Datos cinéticos obtenidos para la reacción del (*E*)-2-hexen-1-ol con el radical OH usando metacrilato de metilo (■) y 2-buten-1-ol (●) como referencias. *(B)* Datos cinéticos obtenidos para la reacción del (*E*)-3-hexen-1-ol con el radical OH usando metacrilato de metilo (■) y 2-buten-1-ol (●) como referencias. *(C)* Datos cinéticos obtenidos para la reacción del *(Z)*-3-hexen-1-ol con el radical OH usando metacrilato de metilo (■) y 2-buten-1-ol (●) como referencias.

Los valores de las constantes de velocidad se obtuvieron como un promedio de diferentes medidas usando diferentes concentraciones de los alcoholes:

$$k_1 = (1{,}0 \pm 0{,}3) \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = (1{,}2 \pm 0{,}2) \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = (1{,}4 \pm 0{,}3) \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Alcohol insaturado	Referencia	$k_{Alcohol}/k_{referencia}$	k_{OH} (10^{-10} cm^3 molécula^{-1}s^{-1})
	$CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_3$	2,34±0,09	1,0±0,1
(*E*)-2-hexen-1-ol	$CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_3$	2,26±0,14	0,9±0,1
	$CH_3CH=CHCH_2OH$	1,12±0,15	1,1±0,30
	$CH_3CH=CHCH_2OH$	1,08±0,13	1,1±0,30
	Promedio		**1,0±0,3**
	$CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_3$	2,67±0,11	1,1±0,1
***(E)*-3-hexen-1-ol**	$CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_3$	2,64±0,07	1,1±0,1
	$CH_3CH=CHCH_2OH$	1,19±0,04	1,2±0,2
	$CH_3CH=CHCH_2OH$	1,19±0,05	1,2±0,2
	Promedio		**1,2±0,2**
	$CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_3$	3,62±0,09	1,5±0,2
(Z)-3-hexen-1-ol	$CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_3$	3,43±0,10	1,4±0,1
	$CH_3CH=CHCH_2OH$	1,33±0,11	1,3±0,3
	$CH_3CH=CHCH_2OH$	1,24±0,07	1,2±0,3
	Promedio		**1,4±0,3**

Tabla 1. Valor del cociente de las constantes $k_{Alcohol}/k_{referencia}$ y constantes de velocidad para la reacción del radical OH con el (E)-2-hexen-1-ol, (E)-3-hexen-1-ol y (Z)-3-hexen-1-ol a 298 ± 3 K en 760 ± 10 Torr de nitrógeno.

Los errores se calcularon tomando dos veces la desviación estándar de los valores obtenidos por cuadrados mínimos, donde se incluyen los errores correspondientes a los valores de las constantes de los compuestos utilizados como referencias. La Tabla 1 muestra los valores de las constantes relativas de $k_{Alcohol}/k_{referencia}$ y el valor de la constante absoluta $k_{Alcohol}$ a temperatura ambiente (298 K). Los valores que se informan son producto de un promedio de 3-5 experimentos realizados para cada reacción en estudio. Se puede observar una muy buena correlación y reproducibilidad en los resultados obtenidos utilizando diferentes compuestos de referencia para la determinación de las constantes de velocidad. De igual forma, en los gráficos obtenidos se observa una buena linealidad y ordenadas al origen prácticamente nulas indicando la ausencia de reacciones secundarias que interfieran de manera significativa en las determinaciones cinéticas.

5.3.2 Constantes de velocidad obtenidas por el sistema de cámaras de simulación con detección por FTIR

Los gráficos de los datos cinéticos obtenidos sobre las reacciones del radical OH con *(E)*-3-hexen-1-ol, *(Z)*-3-hepten-1-ol y *(Z)*-3-octen-1-ol en relación a dos diferentes compuestos de referencia se muestran en la Figura 5.2 A, B y C, respectivamente. Para una mejor interpretación de los resultados, en los diagramas sólo se muestra un ejemplo para cada combinación del alcohol insaturado y el compuesto de referencia.

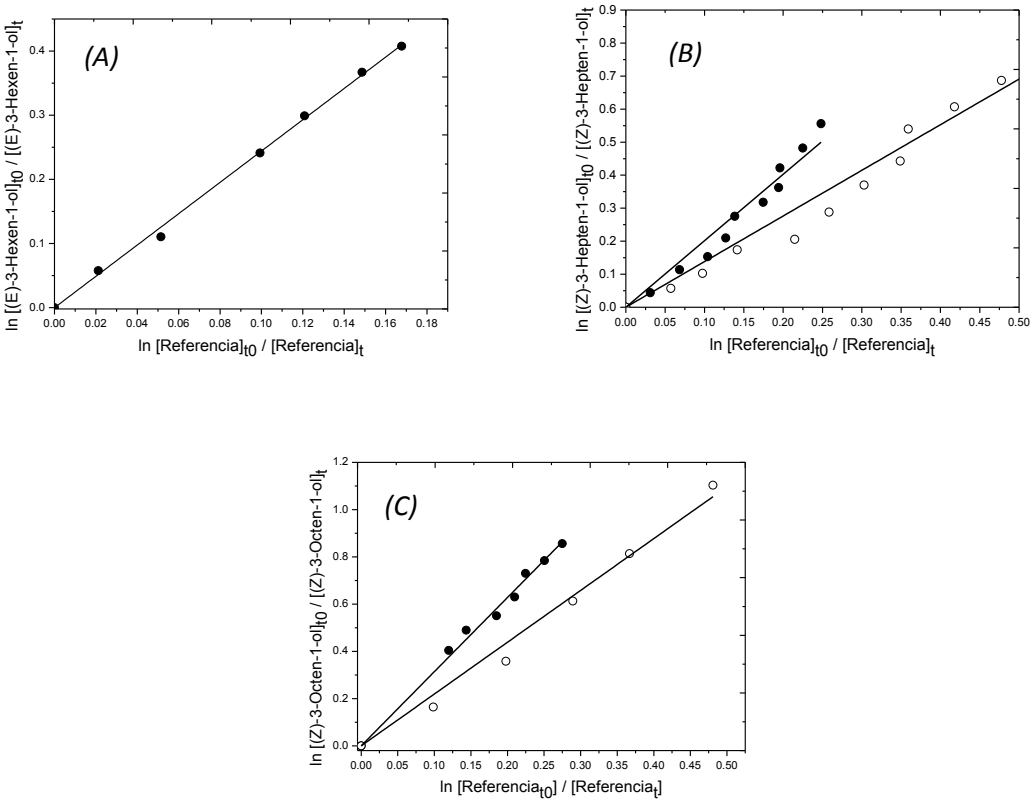


Figura 5.2. *(A)* Datos cinéticos obtenidos para la reacción del (*E*)-3-hexen-1-ol con el radical OH usando isobuteno (●) como referencia. *(B)* Datos cinéticos obtenidos para la reacción del (*Z*)-3-hepten-1-ol con el radical OH usando *(E)*-2-buteno (●) e isobuteno (○) como referencias. *(C)* Datos cinéticos obtenidos para la reacción del *(Z)*-3-octen-1-ol con el radical OH usando *(E)*-2-buteno (●) e isobuteno (○) como referencias.

Al menos dos experimentos se realizaron con cada compuesto de referencia y en ellos es posible observar una buena relación lineal para todos los casos. Tanto esta linealidad, como el hecho de obtener rectas con una ordenada al origen cercana a cero y la reproducibilidad obtenida en los resultados utilizando dos compuestos orgánicos de referencia diferentes, son indicativos de que las complicaciones debido a reacciones secundarias en el sistema experimental utilizado fueron despreciables. La Tabla 2 enumera las relaciones de constantes de velocidad $k_{Alcohol}$ / $k_{Referencia}$ obtenidos en los experimentos individuales a 298 K para cada combinación de alcohol insaturado y compuesto de referencia. Los errores que se indican para los cocientes $k_{Alcohol}$ / $k_{Referencia}$ se calcularon tomando dos veces la desviación estándar de los valores obtenidos por cuadrados mínimos, junto a los errores correspondientes a los valores de las constantes de los compuestos utilizados como referencias.

Alcohol Insaturado	Referencia	$k_{Alcohol}/k_{Referencia}$	k_{OH} (10^{-10}cm^3 molécula^{-1}s^{-1})
	C_4H_8	2,02±0,10	1,06 ± 0,10
***(E)*-3-hexen-1-ol**	C_4H_8	2,33±0,11	1,22 ± 0,10
	Promedio		**1,14 ± 0,14**
	$CH_3CH=CHCH_3$	1,88±0,10	1,22 ± 0,10
	$CH_3CH=CHCH_3$	2,14±0,12	1,39 ± 0,11
(*Z*)-3-hepten-1-ol	C_4H_8	2,51±0,16	1,31 ± 0,14
	C_4H_8	2,29±0,10	1,20 ± 0,10
	Promedio		**1,28 ± 0,23**
	$CH_3CH=CHCH_3$	2,48±0,34	1,61 ± 0,26
(*Z*)-3-Octen-1-ol	$CH_3CH=CHCH_3$	2,34±0,11	1,52 ± 0,10
	C_4H_8	2,67±0,18	1,40 ± 0,16
	C_4H_8	2,72±0,15	1,42 ± 0,14
	Promedio		**1,49 ± 0,35**

TABLA 2. Relaciones de constantes de velocidad $k_{Alcohol}/k_{Referencia}$ y valores de las constantes de velocidad para el radical OH radicales con *(E)*-3-hexen-1-ol, *(Z)*-3-hepten-1-ol and *(Z)*-3-octen-1-ol a (298 ± 3) K y 1 atm de aire.

Se puede observar que las constantes de velocidad obtenidas se encuentran en buen acuerdo entre los diferentes experimentos y / o utilizando diferentes compuestos de referencia. Es por ello que se prefiere informar las constantes de velocidad final para las reacciones estudiadas como un promedio de todos los valores individuales obtenidos para cada compuesto.

Los errores finales asociados para cada constante de velocidad se informan como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de los errores individuales para cada determinación cinética.

De este modo, las siguientes constantes de velocidad promedio se obtuvieron para la reacción de radicales OH con los alcoholes insaturados a (298 ± 2) K y presión atmosférica:

$$K'_2 = (1{,}14 \pm 0{,}14) \times 10^{-10}\ \text{cm}^3\ \text{molécula}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

$$K_4 = (1{,}28 \pm 0{,}23) \times 10^{-10}\ \text{cm}^3\ \text{molécula}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

$$K_5 = (1{,}49 \pm 0{,}35) \times 10^{-10}\ \text{cm}^3\ \text{molécula}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

5.3.3 Comparación con determinaciones cinéticas previas

Cuando fue posible, los resultados obtenidos para las constantes de velocidad estudiadas fueron comparados con otros estudios previos mediante el uso de técnicas experimentales diferentes a las empleadas en el presente trabajo de tesis.

Alcohol insaturado	k_{OH} (10^{-10} cm^3 molécula^{-1}s^{-1})	Técnica	Referencia
***(E)*-2-hexen-1-ol**	1,0±0,3	CG-FID	*Este trabajo*
	0,62±0,08	PLP-LIF	Davis and Burkholder, 2011[11]
***(Z)*-3-hexen-1-ol**	1,4 ± 0,3	CG-FID	Este trabajo
	1,08 ± 0,22	CG-FID	Atkinson et al, 1995 [9]
	0,96 ± 2,42	PLP-LIF	Jimenez et al, 2009 [10]
	1,06±0,12	PLP-LIF	Davis and Burkholder, 2011 [11]

Tabla 3. Comparación entre las constantes de velocidad obtenidas en este trabajo para el *(E)*-2-hexen-1-ol y el *(Z)*-3-hexen-1-ol con valores disponibles en literatura.

En la Tabla 3 se muestran las comparaciones entre la información disponible de literatura y los datos obtenidos en este trabajo para el *(E)*-2-hexen-1-ol y el *(Z)*-3-hexen-1-ol. Para la reacción (1) entre el *(E)*-2-hexen-1-ol y el radical OH, el valor obtenido en este trabajo de (1,0 ± 0,3) × 10^{-10} cm^3 molecula^{-1} s^{-1} se encuentra relativamente en buen acuerdo, dentro de los límites del error experimental, con la determinación informada utilizando una técnica absoluta de fotólisis láser pulsada y detección por fluorescencia inducida por láser de (6,15 ± 0,75) × 10^{-11} cm^3 molecula^{-1} s^{-1}. Para la reacción (3) entre el *(Z)*-3-hexen-1-ol y el radical OH se pudieron comparar tanto con medidas absolutas como relativas, y como se puede observar en la Tabla 3, todas ellas

se encuentran en muy buen acuerdo con el valor de la constante de velocidad obtenida en nuestro trabajo.

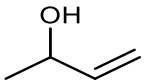
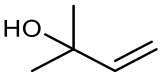
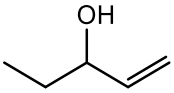
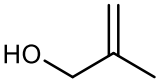
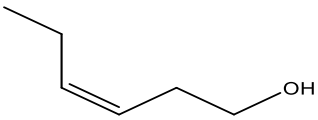
En cuanto a la reacción (2) entre el *(E)*-3-hexen-1-ol y el radical OH, es interesante observar la reproducibilidad de los resultados entre las mediciones realizadas con el sistema experimental utilizado en la Universidad de Córdoba y la obtenida mediante el sistema experimental utilizado en la Universidad de Wuppertal. El valor obtenido utilizando las grandes cámaras de simulación con detección de FTIR de $(1{,}14 \pm 0{,}14) \times 10^{-10}$ cm^3 de $molécula^{-1}$ s^{-1} está en excelente acuerdo con el valor de $(1{,}20 \pm 0{,}20) \times 10^{-10}$ cm^3 de $molécula^{-1}$ s^{-1} obtenido con el método relativo usando las cámaras de reacción colapsables de Teflon de 80 L acopladas a cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama como sistema de detección de las especies y microextracción en fase sólida como sistema de muestreo. Esta comparación entre distintos sistemas experimentales nos permitió validar las determinaciones realizadas en diferentes condiciones experimentales, en cuanto a las concentraciones iniciales del oxidante y reactivos utilizados, sistemas de detección y tipo de reactores empleados. Además deja evidencia de que el empleo de la microextracción en fase sólida utilizada en este tipo de determinaciones es una metodología útil como técnica de preconcentración si se logran optimizar las variables involucradas en el proceso.

Las constantes de velocidad para las reacciones de radicales OH con *(Z)* -3-hepten-1-ol y *(Z)* -3-octen-1-ol no se encuentran informados previamente en literatura, por lo tanto, el presente trabajo representa el primer estudio de la cinética para estas reacciones, no pudiéndose realizar una comparación directa de las constantes determinadas.

5.3.4 Relaciones de estructura-reactividad y análisis de las tendencias de reactividad

Se utilizó la relación de estructura-reactividad (SAR) desarrollada por Kwok y Atkinson para calcular las constantes de velocidad determinadas experimentalmente en este capítulo.[15] Los valores de k se determinaron utilizando el software de cálculo de la Agencia de Protección Ambiental AOPWIN v1.91.[16] Los resultados calculados para los isómeros de 6 átomos de carbono (hexenoles) fueron 6,99, 6,28 y 6,23, en unidades de 10^{-11} cm^3 $molécula^{-1}$ s^{-1}, para las reacciones del radical OH con (*E*)-2-hexen-1-ol, (*E*)-3-hexen-1-ol y (*Z*)-3-hexen-1-ol, respectivamente. Estos valores calculados son cercanos, pero algo inferiores a los valores experimentales obtenidos en este trabajo. Se puede apreciar una tendencia de subestimación que se adjudica posiblemente a un error sistemático en el tipo de cálculo utilizado por el software. Esta hipótesis planteada se vio reforzada al realizar los cálculos para los alcoholes insaturados de 7 y 8 átomos de carbono. Los

valores de $k_{alcohol}$ arrojados por el software predijeron para el (*Z*)-3-hepten-1-ol y (*Z*)-3-octen-1-ol un valor de 0,64, y 0,66 × 10^{-10} cm^3 molécula^{-1} s^{-1} respectivamente. Estos valores evidenciaron nuevamente una subestimación sistemática por parte del modelo de cálculos, siendo en este caso en un factor de 1,98 y 2,24 respectivamente. Es posible observar además, que la discrepancia entre la $k_{experimental}$ y la $k_{calculada}$ obtenida por el software es mayor cuanto mayor es la longitud de la cadena carbonada de los alcoholes insaturados. Resulta interesante también poder comparar la reactividad de los alcoholes estudiados en este trabajo con otros similares de bibliografía, relacionando las variaciones en las constantes de velocidad con las estructuras de los compuestos. La Tabla 4 enumera las constantes de velocidad a 298 K obtenidas en este trabajo y para las reacciones del radical OH con otros alcoholes insaturados (como así también las constantes de velocidad de los mismos alcoholes frente a los átomos de cloro para facilitar el estudio del siguiente apartado).

	Alcohol insaturado	k_{Cl} × 10^{-10} cm^3 molécula^{-1} s^{-1}	k_{OH} × 10^{-10} cm^3 molécula^{-1} s^{-1}
1	 3-buten-2-ol	1,44 ± 0,17 [17]	0,59 ± 0,02 [21]
2	 2-metil-3-buten-2-ol	2,13 ± 0,19 [17]	0,66 ± 0,05 [22]
3	 1-penten-3-ol	2,35 ± 0.31 [18]	0,67 ± 0.09 [23]
4	 2-metil-2-propen-1-ol	2,17 ± 0,39 [19]	1,40 ± 0,3 [23]
5	 (Z)-3-hexen-1-ol	2,94 ± 0,72 [20]	1,4 ± 0,3 (Este trabajo)

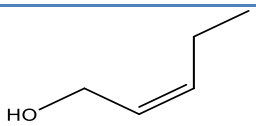
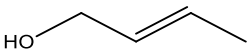
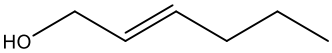
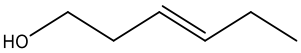
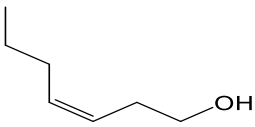
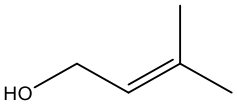
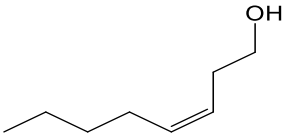
	Alcohol insaturado	k_{Cl} × 10^{-10} cm^3 molécula^{-1} s^{-1}	k_{OH} × 10^{-10} cm^3 molécula^{-1} s^{-1}
6	 (Z)-2-penten-1-ol	3,00 ± 0,49 [18]	0,98 ± 0,15 [6]
7	 2-buten-1-ol	3,12 ± 0,64 [19]	1,0 ± 0,3 [6]
8	 (E)-2-hexen-1-ol	3,49 ± 0,82 [20]	1,14 ± 0,14 (Este trabajo)
9	 (E)-3-hexen-1-ol	3,92 ± 0,79 [20]	1,2 ± 0,2 (Este trabajo)
10	 (z)-3-hepten-1-ol	3,80 ± 0,86 [20]	1,28 ± 0,23 (Este trabajo)
11	 3-metil-2-buten-1-ol	4,02 ± 0,56 [19]	1,49 ± 0,35 [22]
12	 z-3-octen-1-ol	4,13± 0,68 [20]	1,49 ± 0,35 (Este trabajo)

Tabla 4. Constantes de velocidad de las reacciones de radicales OH y átomos de Cl con alcoholes Insaturados a 298 K.

A partir de esta tabla es posible observar una muy pequeña diferencia entre las constantes de velocidad de los hexenoles medidos. Sin embargo, comparando el 2-hexen-1-ol y 3-hexen-1ol las *k* aumentan de 1,0 a 1,2 consistente con la ubicación del sustituyente electronegativo -OH con respecto al doble enlace. Puede inferirse en este caso, que el efecto inductivo negativo del grupo OH sobre el centro nucleofílico (electrones π del doble enlace) es menos pronunciada cuanto más alejado se encuentra el -OH respecto al doble enlace ($k_{3\text{-hexen-1-ol}} > k_{2\text{-hexen-1-ol}}$). Comparando los diferentes isómeros (*E* / *Z*), la disminución de las constantes de velocidad, con valores de (1,4 del (*Z*) a 1,2 del (*E*)) x 10^{-10} cm^3 molécula^{-1} s^{-1}, podría explicarse por una diferencia en el impedimento estérico hacia el ataque electrofílico de los radicales OH. Por otra parte, puede identificarse un pequeño incremento según: $k_{Hexenol} < k_{Heptenol} < k_{Octenol}$, y esto no resulta inesperado ya que en esta serie de compuestos hay una adición de un grupo -CH_2-

desde el hexenol al heptenol y de este al octenol. Por ello, se esperaría que la adición de un grupo $-CH_2-$ conlleve a un aumento en la constante de velocidad debido a la contribución adicional que tendrá el canal de abstracción de hidrógeno en la reacción con el radical OH al aumentar la longitud de la cadena carbonada.

La diferencia entre la constante de velocidad obtenida en el estudio en las grandes cámaras de simulación para las reacciones de OH con (*E*)-3-hexen-1-ol y (*Z*)-3-hepten-1-ol es de $1,4 \times 10^{-11}$ cm^3 $molécula^{-1}$ s^{-1} mientras que para la reacción de OH con (*Z*)-3-hepten-1-ol y (*Z*)-3-octen-1-ol es $2,1 \times 10^{-11}$ cm^3 $molécula^{-1}$ s^{-1}. De acuerdo con el método SAR de Kwok y Atkinson, la adición de un grupo $-CH_2$ en la serie de alcoholes insaturados estudiados debería añadir sólo $1,149 \times 10^{-12}$ cm^3 $molécula^{-1}$ s^{-1} al valor de la constante de la reacción global. El incremento observado en la reactividad al pasar de (*E*)-3-hexen-1-ol a (*Z*)-3-Hepten-1-ol y de este a (*Z*)-3-octen-1-ol es más de un orden de magnitud mayor que el incremento esperado en la adición de un grupo $-CH_2$ a la cadena carbonada, posiblemente indicando que el incremento en la donación de densidad electrónica al doble enlace por el aumento de la longitud de la cadena podría ser la responsable de facilitar la adición electrofílica del OH al doble enlace. Sin embargo, las constantes de velocidad para estas reacciones se acercan al límite de las colisiones en fase gaseosa, por lo tanto, las incertidumbres en las mediciones podrían estar siendo también el factor responsable del aparente aumento, mayor a lo esperado, en la reactividad. Por ejemplo, las constantes de velocidad informados para la reacción entre el radical OH + (*Z*)-2-penten-1-ol y (*E*) -2-hexen-1-ol son prácticamente las mismas (véase la Tabla 4) aunque en esta comparación no se sabe si la estereoquímica también puede tener un efecto sobre el coeficiente de velocidad medido. En conclusión, la dependencia de la constante de velocidad con el número de átomos de carbono del alcohol insaturado parece ser muy débil y se encuentra dentro del error experimental en las determinaciones informadas.

5.3.5 Relaciones de energía libre (k_{OH} *vs* k_{Cl})

Según lo sugerido por varios autores, las constantes de velocidad de degradación troposférica para los COV´s insaturados frente al radical OH pueden estar relacionadas linealmente con las constantes de velocidad frente a otros oxidantes troposféricos como radicales NO_3, moléculas de O_3 y átomos de Cl, los cuales comparten el mismo mecanismo de adición al doble enlace al inicio del proceso oxidativo en la atmósfera. [24-27]

En este trabajo se generó por primera vez una ecuación que relaciona exclusivamente las constantes de velocidad para la degradación iniciada por radicales OH de alcoholes insaturados y las constantes para las reacciones de oxidación iniciada por átomos de Cl de dichos alcoholes,

utilizando para ello una amplia familia de alcoholes insaturados, incluyendo los estudiados en este trabajo. La Tabla 4 enumera las constantes de velocidad de las reacciones con átomos de Cl y radicales OH a 298 K que han sido utilizadas para la correlación, mientras que la Figura 5.3 muestra la relación obtenida de las constantes de velocidad para las reacciones de radicales OH con los alcoholes insaturados enumerados en la Tabla 4 en función de las constantes de velocidad para las reacciones correspondientes con átomos de Cl.

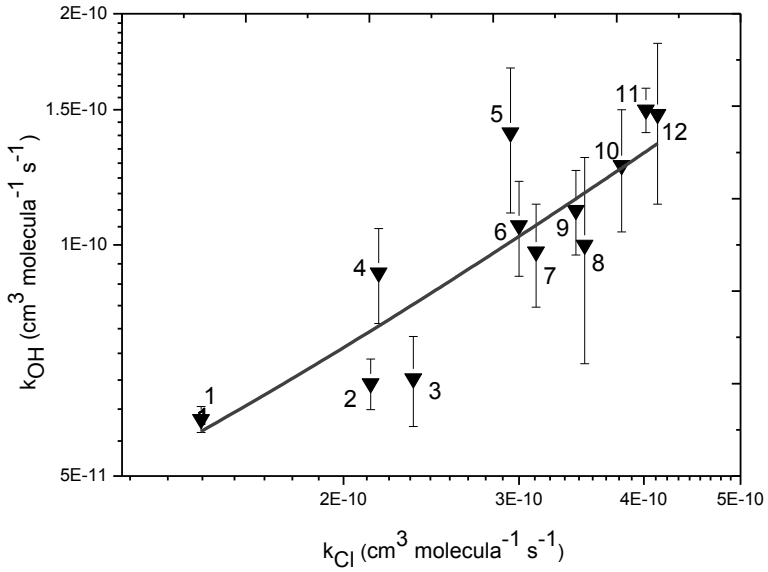


Figura 5.3. Gráfico de log k_{OH} vs. log k_{Cl} para una serie de compuestos insaturados.

Del ajuste por cuadrados mínimos de la recta obtenida, se deduce la siguiente correlación de la reactividad entre ambos oxidantes para un mismo alcohol insaturado:

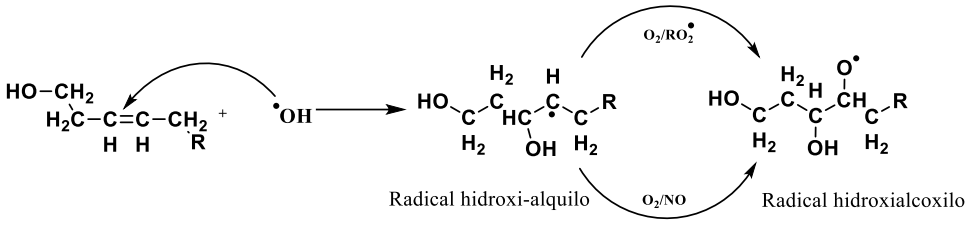
$$\log k(OH)(cm^3 molécula^{-1} s^{-1}) = (0{,}29 \pm 0{,}04) \log k_{Cl} - 10{,}8 \qquad (12)$$

El análisis correlativo realizado indicaría que los mecanismos para las reacciones de los alcoholes insaturados con átomos de Cl y las reacciones iniciadas por radicales OH son equivalentes en cuanto a su mecanismo de adición, es decir, adición del átomo de Cl o radical OH al doble enlace en una primera etapa, formando un aducto que luego reaccionará para formar rápidamente productos. [28]

La ecuación obtenida representa un interesante aporte ya que puede ser empleada para realizar estimaciones razonables de constantes de velocidad para las reacciones de radicales OH o átomos de Cl con alcoholes insaturados cuando las mismas no se encuentren determinadas experimentalmente por presentar complicaciones experimentales para su determinación como también ser de utilidad en estudios de modelado atmosférico.

5.4 Mecanismos de degradación y cuantificación de productos

Una vez emitidos a la tropósfera, se sabe que los alcoholes insaturados, al igual que otros COVO´s insaturados, reaccionan principalmente adicionando la especie reactiva (radical OH) al doble enlace formando un radical 1,2-hidroxialquilo ($R(C^{\bullet})HCH_2OH$), el cual posteriormente reaccionará con O_2 para formar el correspondiente radical 1,2 hidroxialquilperoxilo ($RCH(OO^{\bullet})CH_2OH$). Según la evidencia experimental, a temperatura ambiente la reacción de abstracción de átomos de hidrógeno también ocurre pero en muy baja proporción. [8] El radical 1,2 hidroxialquilperoxilo podrá luego oxidar al NO (si es el caso de una atmósfera contaminada) formándose el radical hidroxialcoxilo ($RCH(O^{\bullet})CH_2OH$) y NO_2, o producirse una recombinación de radicales 1,2 hidroxialquilperoxilo si se trata de una atmósfera libre de NO_x (atmósfera remota o rural) formándose principalmente radicales hidroxialcoxilo y O_2 como se muestra en el Esquema 1.



Esquema 1. Posibles vías de formación del radical hidroxi-alcoxilo en atmósferas contaminadas (presencia de NO_x) y en atmósferas remotas (ausencia de NO_x).

Posteriormente el radical así formado puede sufrir diferentes vías de reacción: una reacción de descomposición con la formación de un aldehído (RCHO) y el radical metilhidroxilo ($(CH_2^{\bullet})OH$, quien finalmente sufre un proceso de oxidación o una reacción de abstracción con O_2 para formar un compuesto carbonílico estable y el radical $HO^{\bullet}_2$. Además, si el número de átomos de carbono del COVO es de 5 o más, puede sufrir un reordenamiento intramolecular (isomerización) y posterior descomposición, involucrando un estado de transición de 5 ó 6 miembros formando compuestos más estables.

Identificación de productos de reacción por FTIR

En la Figura 5.4 se muestra una serie de espectros infrarrojos obtenidos en los experimentos de cuantificación realizados. El espectro *A* muestra un ejemplo de un espectro de una mezcla de reacción compuesta por *(Z)*-3-hepten-1-ol (Z3H) / H_2O_2 / aire antes de ser irradiada y el espectro de IR *B* muestra uno adquirido después de irradiación UV y sustracción de las absorciones residuales debido a Z3H. El espectro *C* muestra un espectro de referencia de butanal y el espectro *D* muestra el espectro residual obtenido después de realizar la sustracción de

butanal sobre el espectro *B*. La absorción de CO_2 se eliminó en los espectros *B* y *C* para mayor claridad ya que la banda se encontraba saturada, impidiendo obtener información útil a partir de ella. Como puede observarse, la similitud de muchas de las bandas de absorción en el espectro de referencia de butanal (Figura 4C) con los del espectro del producto (Figura 4B) sugiere casi indiscutiblemente la formación de butanal en el sistema.

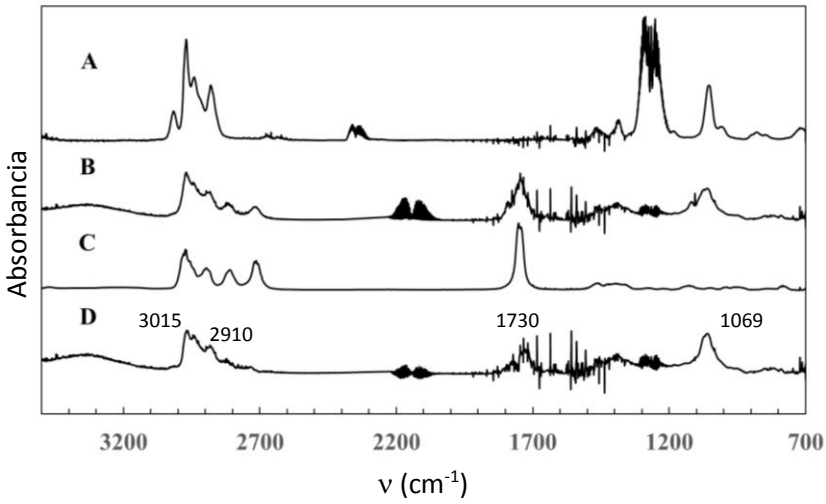
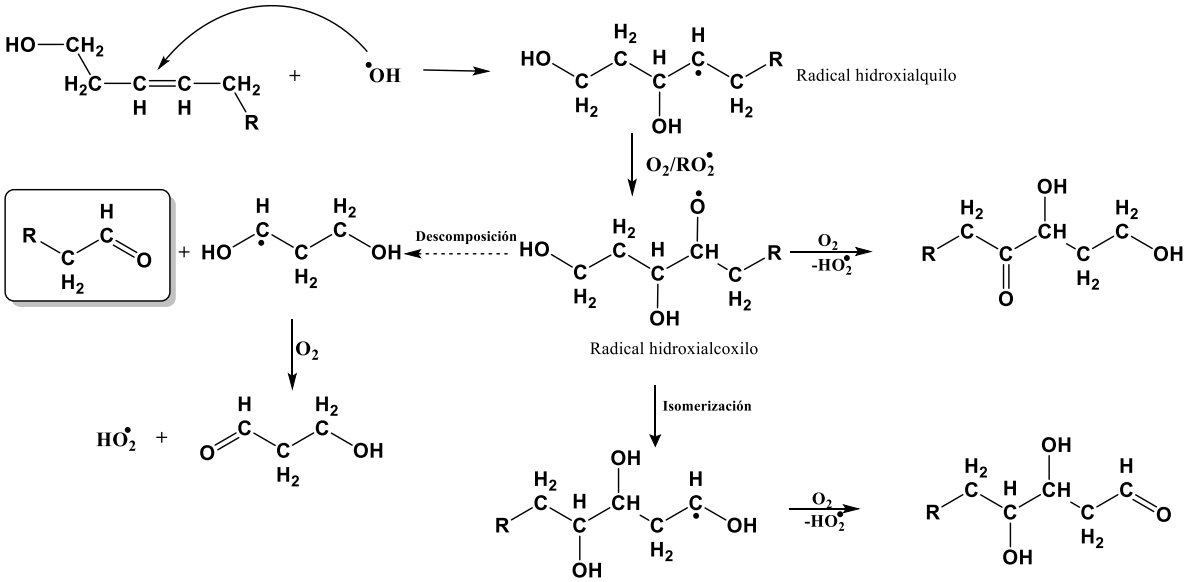


Figura 5.4. Espectros de absorción infrarroja obtenidos en un experimento de cuantificación de productos para el (*Z*)-3-hepten-1-ol.

Como se puede observar en el espectro *D* incluso después de la sustracción de absorciones fuertes correspondientes al butanal (1750 cm^{-1}, 2970 cm^{-1}) aún permanecen algunas bandas correspondientes al estiramiento C-H en la región que se extiende entre 3000-2700 cm^{-1}, lo que indica que otros productos de esqueleto carbonado están presentes también en la mezcla de reacción.

De acuerdo con el mecanismo que se muestra en el Esquema 2, para la adición del radical OH al carbono C_3, el canal de descomposición dará lugar a la formación de 3-hidroxipropanal como co-producto. Desafortunadamente, este compuesto no es sencillo de conseguir comercialmente así que no se pudo realizar una comparación directa con el espectro de producto residual. Sin embargo, entre los productos observados para la degradación del (*Z*) -3-hepten-1-ol, es posible identificar en el espectro *D* de la Figura 5.4, una fuerte absorción centrada alrededor de 1069 cm^{-1} lo que apoyaría la hipótesis de la existencia de un alcohol primario (3-hidroxipropanal). Las absorciones de alcoholes secundarios y terciarios se esperan cerca de 1100 y 1150 cm^{-1}, respectivamente, por lo que interpretamos la presencia de la banda centrada a 1069 cm^{-1} como evidencia directa de la formación de 3-hidroxipropanal en la reacción de OH con (Z)-3-hepten-1-

ol. Además, las bandas alrededor de 1069 cm^{-1} sugieren que más de un compuesto con funcionalidad OH está contribuyendo a la banda. El espectro de producto residual (Figura 5.4D) muestra además la presencia de diferentes grupos carbonilo, siendo la absorción más intensa la correspondiente a la banda que se centra alrededor de 1730 cm^{-1}, característica de un carbonilo aldehídico más que un grupo carbonilo de cetona.



Esquema 2. Mecanismo de reacción simplificado para el canal de adición en la oxidación iniciada por radicales OH de los alcoholes insaturados estudiados en este trabajo (en ausencia de NOx), donde R = $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, o $-CH_2-CH_2-CH_3$.

En forma análoga, bandas características de propanal y pentanal se detectaron en las reacciones de OH con *(E)*-3-hexen-1-ol y *(Z)*-3-octen-1-ol respectivamente por comparación con los espectros de referencia de los aldehídos correspondientes. Los espectros de producto residual obtenidos para el *(E)*-3-hexen-1-ol y *(Z)*-3-octen-1-ol también mostraron absorciones fuertes alrededor de 1725 y 1050 cm^{-1}, lo que sugiere la presencia de un carbonilo aldehídico debido a la formación de 3-hidroxipropanal y otros productos con un grupo funcional OH en el sistema de reacción.

Identificación de productos de reacción por CG-EM

Mediante el uso de cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas se llevaron a cabo experimentos para identificar los productos de reacción en condiciones similares a los experimentos cinéticos para las reacciones (1-3). En la mezcla de reacción se pudo identificar butanal como el principal producto de la reacción de radicales OH con (*E*) -2-hexen-1-ol. En condiciones similares, el propanal fue identificado como producto único de las reacciones en fase

gaseosa de OH con (*E*) -3-hexen-1-ol y (*Z*) -3-hexen-1-ol. Los perfiles de fragmentación indicaron la presencia de butanal por comparación con un patrón del mismo compuesto donde se observan las fragmentaciones con m/z = 72, 57 y 44; y la presencia de propanal cuando se comparó con su respectivo perfil de fragmentación (m/z= 58, 57 y 29).

Cuantificación de productos de reacción por FTIR

Para el análisis cuantitativo de los productos de reacción fue necesario determinar la concentración de reactante inicial que corresponde a los espectros de referencia, tanto para los alcoholes insaturados como para los productos formados en cada reacción. Una vez conocida la concentración, a partir de estos espectros se determinó la concentración de cada compuesto por sustracción a cada tiempo t en el transcurso de la reacción. El procedimiento mediante el cual se realizó este proceso se encuentra detallado en el Capítulo 4.

A continuación, y a modo de ejemplo, se presenta el perfil de decaimiento en la concentración de (*E*)-3-hexen-1-ol y el aumento de propanal (principal producto de reacción frente al radical OH) respecto al tiempo (Figura 5.5). Puede observarse como la concentración de propanal comienza a aumentar con el tiempo a medida que el (E)-3-hexen-1-ol reacciona con el radical OH.

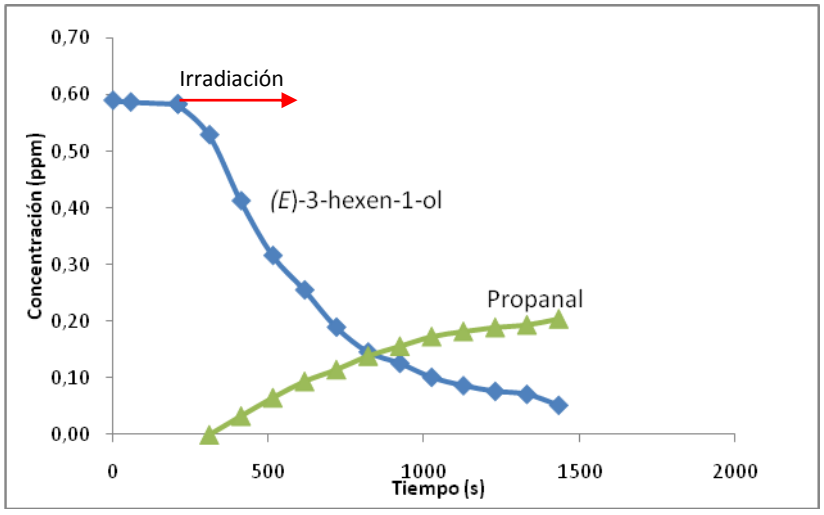


Figura 5.5. Perfil temporal de la concentración de (*E*)-3-hexen-1-ol y el producto de reacción (propanal) obtenido a partir de fotólisis sucesivas de la mezcla de reacción.

En las Figuras 5.6 y 5.7 se presentan ejemplos del gráfico de rendimiento obtenido para la cuantificación de los productos de reacción del radical OH con *(E)*-3-hexen-1-ol y el *(Z)*-3-hepten-1-ol respectivamente. Los productos formados fueron identificados como productos primarios de reacción, de acuerdo a los gráficos obtenidos, donde los productos comienzan a formarse al encenderse las lámparas dentro del reactor.

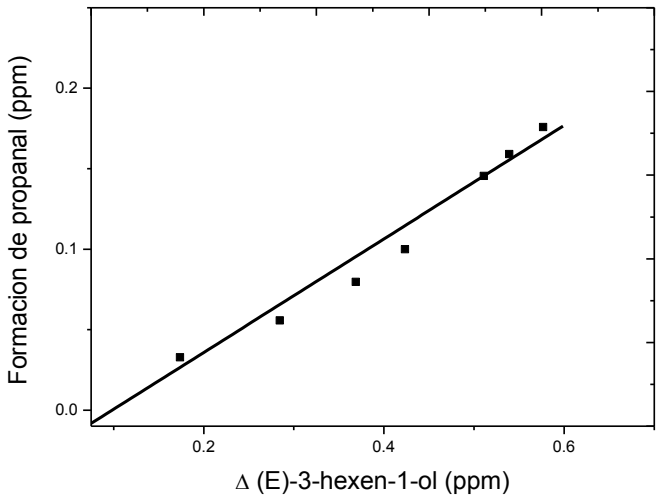


Figura 5.6. Gráfico de rendimiento obtenido para la formación de propanal en la reacción de *(E)*-3-hexen-1-ol con radical OH. El Δ [*(E)*-3-hexen-1-ol]corresponde al consumo del reactante, es decir: [*(E)*-3-hexen-1-ol]0 - [*(E)*-3-hexen-1-ol]t.

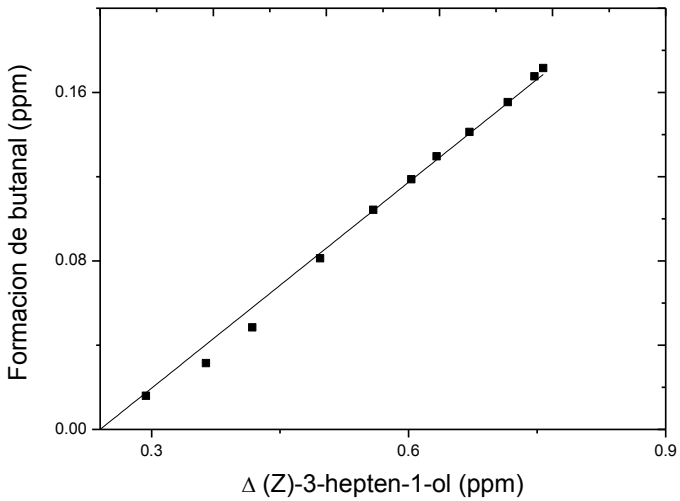


Figura 5.7. Gráfico de rendimiento obtenido para la formación de butanal en la reacción de *(Z)*-3-hepten-1-ol con radical OH. El Δ[*(E)*-3-hexen-1-ol]corresponde al consumo del reactante, es decir: [*(Z)*-3-hepten-1-ol]0 - *(Z)*-3-hepten-1-ol]t.

El análisis de las pendientes de las gráficos de concentraciones de productos en función del Δ*(E)*-3-hexen-1-ol y Δ *(Z)*-3-hepten-1-ol dieron como resultado un rendimiento de producto del (37 ± 7)% para la formación de propanal y (33 ± 3)% para butanal para la reacción de oxidación iniciada por el radical OH en ausencia de NO_x, respectivamente (Tabla 5).

Alcohol insaturado	Producto	Rendimiento % $_{promedio}$
(*E*)-3-hexen-1-ol	Propanal	(37 ± 7)%
(*Z*)-3-hepten-1-ol	Butanal	(33 ± 3)%

Tabla 5. Rendimiento obtenido para la formación de butanal en la reacción de *(Z)*-3-hepten-1-ol y de propanal en la reacción de *(E)*-3-hexen-1-ol con radicales OH.

Estos rendimientos fueron obtenidos del ajuste por cuadrados mínimos de la pendiente de los gráficos obtenidos. Los errores fueron calculados teniendo en cuenta las incertezas relativas obtenidas a partir de los gráficos de rendimiento combinados, con los errores experimentales en las calibraciones realizadas para obtener las secciones eficaces correspondientes. Los rendimientos de propanal y butanal fueron corregidos tomando en cuenta reacciones secundarias por OH utilizando el método descrito por Tuazón y colaboradores (Ver Capítulo 4). [29]

Mecanismo de reacción propuesto

En base a los resultados obtenidos, se espera que en una primera etapa los alcoholes insaturados, como otros compuestos orgánicos volátiles insaturados, reaccionen por adición del radical OH al doble enlace (más del 90%),[7] conduciendo a la formación de dos radicales hidroxi-alquilo. Al igual que en la troposfera, los radicales ß-hidroxialquilo adicionarán O_2 para formar radicales peroxialquilicos. En condiciones de una atmósfera remota (libre de NO_x) como las del presente estudio, los radicales peroxialquílicos reaccionarán a través de una recombinación de radicalaria generando principalmente radicales alcoxilos y O_2. Sin embargo, los canales moleculares son igualmente posibles, lo que resultaría en la formación de productos polifuncionales.[30] Los radicales alcoxilo formados podrán luego descomponerse, isomerizar o reaccionar con O_2. Las reacciones posibles de los radicales $RCH_2CH(O^{\bullet})CH(OH)CH_2CH_2OH$ formados como así también las etapas para su formación descriptas en el párrafo anterior se muestran en el Esquema 2. La reacción de descomposición de los radicales $RCH_2CH(O^{\bullet})CH(OH)CH_2CH_2OH$, indicada por la línea de puntos en el Esquema 2 es la vía que dará lugar a la formación de aldehídos, junto con el co-producto 3-hidroxialdehído.

Es interesante destacar que estudios anteriores sobre productos de degradación de alcoholes insaturados iniciada por el radical OH muestran una mayor contribución del canal de descomposición en presencia de NO_x. Un ejemplo de esto es el rendimiento de (75 ± 7)% de propanal como producto formado a partir del canal de descomposición del *(Z)* -3-hexen-1-ol + OH en presencia de NO_x. [30] Estos resultados contrastan con los obtenidos en este trabajo, con un rendimiento de (37 ± 7)% de propanal para la reacción de OH con el isómero *(E)*-3-hexen-1-ol en

condiciones de ausencia de NO_x. De la misma manera, el rendimiento de butanal obtenido en nuestro trabajo para la reacción de OH + *(Z)*-3-hepten-1-ol muestra una disminución importante en comparación con otros alcoholes insaturados estudiados en presencia de NO_x. Considerando una vía de reacción similar para el isómero *(Z)*-3-hexen-1-ol (estudiada por Aschmann y colaboradores)[30] y el estudiado en este trabajo *(E)*-3-hexen-1-ol, las diferencias observadas en los rendimientos indicarían que la presencia de NO_x modifica significativamente la contribución de cada canal de reacción de manera similar a la observada para otros compuestos orgánicos insaturados oxigenados. [31,32] Aunque se sabe que las reacciones entre radicales RO_2 + RO_2 / HO_2 afectarán el rendimiento de aldehído a través de la formación de hidroperóxidos y otros productos, [33] la gran diferencia en los rendimientos de aldehídos en presencia y ausencia de NO_x y la ausencia de bandas correspondientes a hidroperóxidos en los espectros infrarrojos son evidencia de que otros factores también estarían jugando un papel importante en el mecanismo de descomposición de estos alcoholes insaturados. Los radicales 1,2-hidroxialcoxilo formados después de la reacción de los radicales 1,2-hydroxyperoxilo con NO quedarían energéticamente activados, una situación que favorecería la descomposición de los radicales hidroxialcoxilo para formar el aldehído. En cambio, los radicales 1,2-hidroxialcoxilo formados en la recombinación de radicales peróxido ($RO_2^{\bullet}$) serían energéticamente menos favorecidos y las reacciones de este radical con O_2 u otros canales moleculares tomarían relevancia. Similares efectos de activación química de radicales alcoxilos en procesos de degradación troposféricos se han informado previamente en otros estudios observándose tendencias similares. [31, 32]

Por otro lado, también se logró identificar monóxido de carbono y ácido acético como productos de reacción formados en el sistema, los mismos fueron caracterizados tentativamente como productos secundarios de reacción ya que los productos comenzaban a formarse a tiempos largos de reacción. Si bien no se realizaron experimentos de productos para todos los alcoholes estudiados, se espera que tanto el mecanismo de reacción como el rendimiento del canal de descomposición transcurran de manera análoga a las reacciones del *(E)*-3-hexen-1-ol y *(Z)*-3-hepten-1-ol con OH generando cantidades similares del aldehído correspondiente.

5.5 Bibliografía

[1] Heiden, A. C., Kobel, K., Langebartels, C., Schuh-Thomas, G., Wildt, J., J. of Atmos. Chem., 45 (2003) 143.

[2] Farag, M. A., Fokar, M., Abd, H., Zhang, H., Allen, R. D. Pare,. Planta 220 (2005) 900.

[3] Ryall K.L., Silk P.J., Mayo P., Crook D., Khrimian A., Cossé A.A., Sweeney J., Scarr T., Environ. Entom. 3 (2012) 648.

[4] Dalai, A.; Schoenau, G.; Das, D.; Adapa, P., Biosyst. Eng., 94 (2006) 57.

[5] Cilek, J.E.; Ikediobi, C.O.; Hallmon, C.F.; Johnson, R.; Onyeozili, E.N.; Farah, S.M.; Mazu, T.; Latinwo, L.M.; Ayuk-Takem, L.; Berniers, U.R., J. Am. Mosquito Control Assoc., 27 (2011) 256.

[6] Cometto, P. M., Dalmasso, P. R., Taccone, R. A., Lane, S. I., Oussar, F., Daele, V., Mellouki, A., Le Bras, G., J. Phys. Chem. A. 112 (2008) 4444.

[7] Bernard, F., Daële, V., Mellouki, A., J. Phys. Chem. A. 116 (2012) 6113.

[8] Calvert, J. G., Mellouki, A., Orlando, J. J., Pilling, M. J., Wallington, T. J., The mechanism of atmospheric oxidation of the oxygenates. Oxford University Press, New York 2011.

[9] Atkinson, R., Arey, J., Aschmann S. M., Corchnoy, S. B., Shu, Y., Int. J. Chem. kin. 27 (1995) 941

[10] Jimenez, E., Lanza, B., Antiñolo, M., Albaladejo, J., Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 1831.

[11] Davis M. E., Burkholder, J. B.,. Atmos. Chem. Phys. Discus. 11 (2011) 2377.

[12] Pfrang C., Martin R. S., Canosa-Mas C. E., Wayne R. P., Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 315.

[13] Teruel, M.A.; Lane, S.I., Mellouki, A., Solignac, A., Le Bras, G. Atmos. Environ. 40 (2006) 3764.

[14] Atkinson, R.; Aschmann S. M., Int. J. Chem. Kinet., 16 (1984) 1175.

[15] Kwok, E., Atkinson, R., Atmos. environ. 29 (1995) 1685.

[16] US Environmental Protection Agency, 2000. AOPWIN v1.91. Washington D.C., http://www.epa.gov/opptintr/exposure/ docs/episuite.htm.

[17] Rodríguez, A.; Rodríguez, D.; Soto, A.; Notario, A.; Aranda, A.; Díaz-de-Mera, Y.; Bravo, I., Atmos. Environ., 41 (2007) 4693.

[18] Rodríguez, A.; Rodríguez, D.; Garzón, A.; Soto, A.; Aranda, A.; Notario, A., Phys. Chem. Chem. Phys., 12 (2010) 12245.

[19] Rodríguez, D.; Rodríguez, A.; Soto, A.; Aranda, A.; Díaz-de-Mera, Y.; Notario, A., J. Atmos. Chem., 59 (2008) 187.

[20] Gibilisco R. G.; Bejan I.; Barnes I.; Wiesen P.; Teruel M. A., Atmos. Environ., 94 (2014) 564.

[21] Atkinson, R., J. Phys. Chem., 26 (1997) 215.

[22] Imamura, T., Lida, Y., Obi, K., Nagatani, I., Nacagawa, K., Patroescu-Klotz, I., Hatakeyama, S., Int. J. Chem. Kin. 36 (2004) 379.

[23] Orlando J. J., Tyndall G. S., Ceazan N., J. Phys. Chem. A. 105 (2001) 3564.

[24] Atkinson, R. J. Phys. Chem., 26 (1997) 215.

[25] Wayne, R.P.; Barnes, I.; Biggs, P.; Burrows, J.P.; Canosa – Mas, C.E.; Hjorth, J.; Le Bras, G.; Moortgat, G.K.; Pernon, D.; Poulet, G.; Restelli, G.; Sidebottom, H., Atmos. Environ. Part A. 25 (1991) 1.

[26] Baumgartner, M.T.; Teruel, M.A.; Taccone, R.A.; Lane, S.I., Phys. Chem. Chem. Phys. 2002, 4, 1028–1032.

[27] Blanco M. B.; Bejan I.; Barnes I.; Wiesen P.; Teruel M. A., Atmos. Environ., 43 (2009) 5996.

[28] Calvert, J.G.; Atkinson, R.; Kerr, J.A.; Madronich, S.; Moortgat, G.K.; Wallington, T.J.; Yarwood, G. Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkanes. Oxford University Press: New York, USA, 2000.

[29] Tuazon, E.C.; Mac Leod, H.; Atkinson, R.; Carter W.P.L. *Environ. Sci. Technol.* 20 (1986) 383.

[30] Aschmann, S.; Yonghui, S.; Arey J.; Atkinson, R., Atmos. Environ., 31 (1997) 3551.

[31] Blanco M. B.; Bejan I.; Barnes I.; Wiesen P.; Teruel M. A. Env. Sci. Technol., 48, (2014) 1692.

[32] Blanco M. B.; Bejan I.; Barnes I.; Wiesen P.; Teruel M. A. Env. Sci. Technol., 46 (2012) 8817.

[33] Navarro M. A.; Dusanter, S.; Hites R A., Stevens P. S., Environ. Sci. Technol., 45 (2011) 923.

Capítulo 6

El ozono como oxidante troposférico: Determinación por FTIR de las constantes de velocidad entre Hexenoles y moléculas de ozono en condiciones atmosféricas.

Capítulo 6

6.1 Introducción y antecedentes

El estudio de los COVO´s de origen biogénico en la atmósfera y los productos que resultan de su degradación oxidativa son de gran importancia debido a la alta reactividad de los mismos y el potencial de formación de ozono de muchos de estos compuestos. Esto los convierte en contribuyentes substanciales a la formación de smog fotoquímico como también de aerosoles orgánicos secundarios (SOA)[1].

Como se indicó previamente en el Capítulo 5, entre los compuestos orgánicos oxigenados emitidos por las plantas, conocidos como compuestos volátiles de hojas verdes (GLVs) se encuentran tres isómeros de hexenol: *(E)*-2-hexen-1-ol, *(Z)*-3-hexen-1-ol y el *(E)*-3-hexen-1-ol. Estudios previos demostraron que las cantidades de estos compuestos aumentan cuando las plantas sufren cualquier daño mecánico o el ataque de una peste, dependiendo también de las condiciones prevalentes de temperatura y luz solar[2]. Por consiguiente, es de esperar que en zonas cálidas con una intensa actividad agrícola se registren altas tasas de emisión de estos COVO´s insaturados por fuentes biogénicas. Mediciones de campo realizadas estiman una tasa de emisión global de aproximadamente 520 Tg C / año, lo que deja en evidencia la importancia de incluir a los GLV´s en el estudio de los procesos atmosféricos al momento de intentar establecer el comportamiento, evolución y composición de la misma[3].

En los últimos años se han realizado una serie de estudios y evaluaciones de datos de las reacciones entre el O_3 y los alcoholes insaturados.[4-11] Sin embargo, un análisis sobre la reactividad y el mecanismo de degradación para las reacciones entre O_3 y los isómeros de hexenoles que componen parte de la lista de los GLV´s es aún limitada. Grosjean y colaboradores informaron el coeficiente de velocidad para la reacción del O_3 con *(Z)*-3-hexen-1-ol utilizando un método absoluto y también identificaron los productos formados en la reacción cuando se sometía a fotólisis una mezcla de *(Z)*-3-hexen-1-ol / NO / aire.[4] Por otra parte, Atkinson y colaboradores determinaron el coeficiente de velocidad para la misma reacción utilizando una técnica cinética relativa.[11] Ambos estudios, se llevaron a cabo a presión atmosférica y 298 K. Sin embargo, existe una discrepancia significativa en valores, ya que aquel informado por Grosjean y colaboradores [4] es aproximadamente un 40% más alto que el comunicado por Atkinson y colaboradores.[11] Dichos trabajos representan los únicos antecedentes disponibles en la literatura sobre la química atmosférica de los hexenoles y sus procesos de oxidación iniciados por las moléculas de O_3.

Resulta evidente que existe una necesidad de profundizar los estudios sobre estos importantes GLVs, no sólo para establecer mejor un valor confiable del coeficiente de velocidad para la reacción del O_3 con *(Z)*-3-hexen-1-ol, sino también para ampliar los estudios cinéticos y mecanísticos de la ozonólisis a otros isómeros del hexenol en áreas contaminadas por smog fotoquímico. En este capítulo se aborda una nueva determinación del coeficiente de velocidad para la reacción del O_3 con *(Z)*-3-hexen-1-ol y se presenta el primer estudio cinético de la reacción del O_3 con *(E)*-2-hexen-1-ol y *(E)*-3-hexen-1-ol; reacciones (1), (2) y (3) respectivamente. Todas las reacciones se han estudiado a temperatura ambiente y presión atmosférica de aire sintético:

$$O_3 + (Z)\text{-3-hexen-1-ol} \rightarrow \text{Productos } (k_1) \quad (1)$$

$$O_3 + (E)\text{-2-hexen-1-ol} \rightarrow \text{Productos } (k_2) \quad (2)$$

$$O_3 + (Z)\text{-3-hexen-1-ol} \rightarrow \text{Productos } (k_3) \quad (3)$$

De manera complementaria, nuestro trabajo tiene como objetivo definir de manera más clara la reactividad de compuestos del tipo RCH=CHR´ hacia las moléculas de O_3, donde R y R´ = H, alquilo y / o sustituyentes oxigenados. En este sentido, los resultados también se discuten en términos de los efectos inducidos por los sustituyentes en la reactividad de los compuestos olefínicos hacia el O_3.

6.2 Condiciones experimentales

Los experimentos se realizaron en una cámara de reacción de cuarzo de 480 L a una temperatura de (298 ± 2) K y una presión total de (760 ± 10) Torr de aire sintético (760 Torr = 101,325 kPa).

El decaimiento de los reactivos y la formación de productos fueron monitoreados con un espectrómetro de FTIR. Los espectros de 64 interferogramas cada uno fueron tomados durante un período de aproximadamente 1 min y se recogieron de 15 a 20 espectros por experimento realizado.

Se utilizó una descarga eléctrica sobre un flujo de oxígeno puro para generar O_3 que se introdujo luego en el reactor a través de una válvula de dosificación. Las concentraciones iniciales de reactivos en ppmV (1 ppmV = $2{,}46 \times 10^{13}$ moléculas cm^{-3} a 298 K) fueron: *(Z)*-3-hexen-1-ol (3-4), *(E)*-2-hexen-1-ol (3-4), *(E)*-3-hexen-1-ol (3-4), 1, 4-ciclohexadieno (4-5), isopreno (4-5). El O_3 se añadió paso a paso en 6 adiciones sucesivas de un volumen de 30-50 cm^3 traduciéndose en la reducción de un 40-75% de la concentración inicial de los alcoholes estudiados.

Los compuestos utilizados se monitorearon a las siguientes frecuencias de absorción IR (en cm^{-1}): *(Z)*-3-hexen-1-ol a 1053.6 y 3616.5, *(E)*-2-hexen-1-ol a 1388.7 y 3653.7, *(E)*-3-hexen-1-ol a 1385.8 y 3619.3, 1, 4-ciclohexadieno a 965,5 y 3038 e isopreno en 897 y 3.098.

La técnica cinética relativa (descripta detalladamente en el Capítulo 4) fue utilizada para determinar las constantes de velocidad para las reacciones entre el O_3 y el *(Z)*-3-hexen-1-ol, *(E)*-2-hexen-1-ol y *(E)*-3-hexen-1-ol. Isopreno y 1,4-ciclohexadieno fueron utilizados como compuestos de referencia:

$$O_3 + \text{Alcohol} \rightarrow \text{Productos} \tag{4}$$

$$O_3 + \text{Referencia} \rightarrow \text{Productos} \tag{5}$$

En este punto se hace necesario retomar, en parte, el tratamiento del método relativo para tener en cuenta ciertas consideraciones que podrían afectar la determinación del valor de k. Siempre que el alcohol y el compuesto de referencia se consumen sólo por las reacciones (4) y (5), respectivamente, entonces se puede demostrar que:

$$\ln\left\{\frac{[\text{Alcohol}]_0}{[\text{Alcohol}]_t}\right\} = \frac{k_4}{k_5}\ln\left\{\frac{[\text{Referencia}]_0}{[\text{Referencia}]_t}\right\} \tag{6}$$

donde $[\text{Alcohol}]_0$, $[\text{Referencia}]_0$, $[\text{alcohol}]_t$ y $[\text{Referencia}]_t$ son las concentraciones de alcohol y el compuesto de referencia en tiempos t = 0 y t, respectivamente, y k_4 y k_5 son las constantes de velocidad de las reacciones (4) y (5), respectivamente.

La técnica del método relativo se basa en la suposición de que el alcohol y los compuestos de referencia se eliminan únicamente por reacción con el oxidante, en este caso el O_3. No se observó pérdida de cualquiera de los hexenoles o los compuestos de referencia dejando las mezclas de los compuestos durante 1 h en ausencia de O_3, esto demuestra que la pérdida de los compuestos por reacciones o deposición en las paredes del reactor fue insignificante. Por otra parte, se conoce que la reacción de O_3 con compuestos olefínicos produce radicales OH, por lo tanto las reacciones tanto de los hexenoles y los compuestos de referencia de 1,4-ciclohexadieno y el isopreno producirán radicales OH en los sistemas de reacción que pueden reaccionar con los hexenoles y los compuestos referencia, interfiriendo así con las determinaciones cinéticas.[13] Normalmente, en este tipo de experimento el monóxido de carbono (CO) o un compuesto orgánico tal como ciclohexano se añaden en exceso para secuestrar cualquier formación de radicales OH. Sin embargo, tanto los isómeros del hexenol y los compuestos de referencia 1,4-ciclohexadieno e isopreno reaccionan con los radicales OH a velocidades que están cerca del

límite colisional en fase gaseosa.[14, 15] Estas altas constantes de velocidad requerirían añadir aproximadamente de 4.000 ppmV de CO (≅ 30 Torr) y 700 ppm de ciclohexano al reactor para secuestrar más del 90% de los radicales OH formados. Además del riesgo asociado al trabajar con tan elevadas concentraciones de CO en el reactor, las mismas tornarían imposible el seguimiento de los hexenoles y los compuestos de referencia a través de sus señales de infrarrojo.

Puesto que no hemos añadido una cantidad suficiente de secuestrador, los términos de decaimiento del hexenol y el compuesto de referencia deberían ser corregidos mediante la inclusión de los términos en la ecuación (6):

$$-k_{hexenol}\int[OH]dt \qquad \text{y} \qquad -k_{referencia}\int[OH]dt$$

donde $k_{hexenol}$ y $k_{referencia}$ son las constantes de velocidad para la reacción de OH con el hexenol y la referencia, respectivamente, y [OH] es la concentración del radical OH.

Tanto el isopreno como el 1,4-ciclohexadieno tienen constantes de velocidad frente al radical OH a temperatura ambiente de 1×10^{-10}cm^{3}molécula^{-1}s^{-1} [14] mientras que las constantes de velocidad frente al radical OH con *(E)*-2-hexen-1-ol, *(E)*-3 hexen-1-ol y *(Z)*-3-hexen-1-ol (en unidades de 10^{-10}cm^{3}molécula^{-1}s^{-1}) son (1,0 ± 0,3), (1,2 ± 0,2) y (1,4 ± 0,3), respectivamente. [13] En literatura se encuentra informado de que el rendimiento de radical OH para la reacción de O_3 con *(Z)*-3-hexen-1-ol es de ≅ 26%,[11] y es de esperar que el rendimiento de generación de radicales OH para los isómeros del hexenol sean similares. No se pudo encontrar un rendimiento de producción de OH para la reacción de O_3 con 1,4-ciclohexadieno pero se estimó que sería similar a la de los mono-cicloalquenos que es alrededor del 40%.[12] Los rendimientos de formación de radicales OH para la reacción de O_3 con los dienos conjugados son bastante bajos[12] siendo un valor del 26% el valor recomendado actualmente para el isopreno. [16]

En conclusión, dado que la integral de la concentración de radicales OH será la misma tanto para los hexenoles como para los compuestos de referencia, y las constantes de velocidad frente al radical OH son muy similares, se realizó la aproximación de que los factores de corrección para la reacción con radicales OH se cancelarán entre sí y sólo afectará de forma despreciable las constantes de velocidad medidos para la reacción de los hexenoles con O_3. Además, los rendimientos relativamente bajos de producción de radicales OH por parte de los compuestos olefínicos utilizados en las investigaciones también ayudarán a disminuir dichas interferencias.

6.3 Resultados

6.3.1 Constantes de velocidad obtenidas (k_{O3})

Las Figuras 6.1-6.3 muestran los gráficos típicos de los datos cinéticos obtenidos para la reacción de O_3 con *(Z)*-3-hexen-1-ol, *(E)*-2-hexen-1-ol y *(E)*-3-hexen- 1-ol, respectivamente, obtenidas de acuerdo con la Ecuación (6). Para mayor claridad, cada gráfico muestra un ejemplo para cada uno de los dos compuestos de referencia empleados. Se realizaron dos experimentos para cada combinación hexenol - compuesto de referencia. Como puede observarse, en todos los casos se obtuvieron buenas relaciones lineales con ordenada cercana a cero.

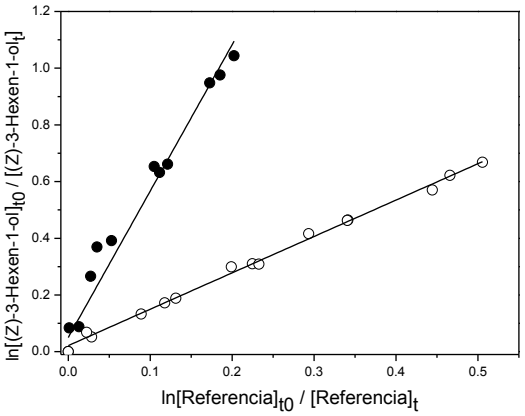


Figura 6.1. Datos cinéticos obtenidos para la reacción del (*Z*)-3-hexen-1-ol con O_3 usando 1,4-cyclohexadieno (○) e isopreno (●) como referencias.

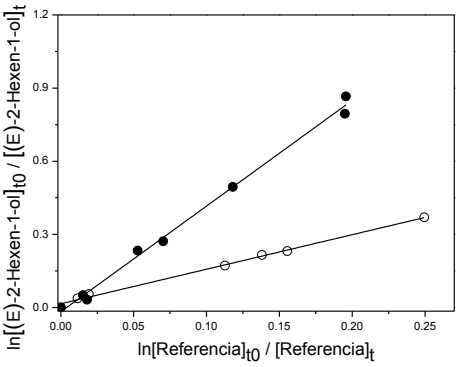


Figura 6.2. Datos cinéticos obtenidos para la reacción del (*E*)-2-hexen-1-ol con O_3 usando 1,4-cyclohexadieno (○) e isopreno (●) como referencias.

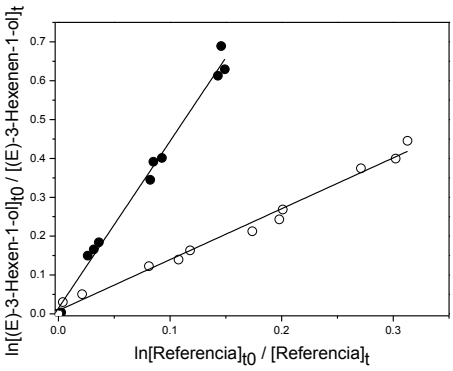


Figura 6.3. Datos cinéticos obtenidos para la reacción del (*E*)-3-hexen-1-ol con O_3 usando 1,4-cyclohexadieno (○) e isopreno (●) como referencias.

En la Tabla 1 se muestran las relaciones de constantes de velocidad k4 / k5 obtenidas de los gráficos de los datos cinéticos para cada combinación de isómeros del hexenol y el compuesto de referencia. Las constantes de velocidad $k_{Alcohol}$ para la reacción de O_3 con los hexenoles se han obtenido usando valores de (4,75 ± 0,23) × 10^{-17}cm^3 molécula^{-1}s^{-1} [17] y (1,27 ± 0,08) × 10^{-17}cm^{3}molécula^{-1}s^{-1} [8] para las reacciones de O_3 con 1,4-ciclohexadieno e isopreno, respectivamente. Los errores se calcularon tomando dos veces la desviación estándar de los valores obtenidos por cuadrados mínimos, considerando además los errores correspondientes a los valores de las constantes de los compuestos utilizados como referencias.

Como se puede observar en la Tabla 1 hay relativamente un buen acuerdo entre los valores de las constantes de velocidad obtenidas para las 2 determinaciones con cada compuesto de referencia para los hexenoles, los valores obtenidos con 1,4-ciclohexadieno como compuesto de referencia son sólo un 15% superior a los obtenidos con isopreno como compuesto de referencia. Este acuerdo entre los valores obtenidos con el 1,4-ciclohexadieno e isopreno es otro indicador para demostrar que la interferencia por los radicales OH en las determinaciones de las constantes de velocidad, como se explicó en la sección experimental, es despreciable para las combinaciones de hexenol / referencia utilizados en las investigaciones.

Alcohol insaturado	Referencia	$k_{alcohol}/k_{referencia}$	K_{O3} (10^{-17} cm^3 molécula^{-1} s^{-1})
	Isopreno	4,68±0,20	5,95±0,62
	Isopreno	4,70±0,16	5,98±0,58
***(Z)*-3 hexen-1-ol**	1,4-ciclohexadieno	1,33±0,04	6,32±0,31
	1,4-ciclohexadieno	1,28±0,02	6,10±0,30
		Promedio	**6,04±0,95**
	Isopreno	4,41±0.17	5,60±0,57
	Isopreno	4,60±0,87	5,70±0,15
	1,4-ciclohexadieno	1,37±0,03	6,52±0,32
	1,4-ciclohexadieno	1,31±0,03	6,21±0,30
***(E)*-2-hexen-1-ol**		**Promedio**	**5,98±0,73**
	Isopreno	4,29±0,12	5,45±0,50
	Isopreno	4,58±0,16	5,60±0,56
***(E)*-3-hexen-1-ol**	1,4-ciclohexadieno	1,28±0,10	6,06±0,29
	1,4-ciclohexadieno	1,31±0,04	6,22±0,30
		Promedio	**5,83±0,86**

Tabla 1. Valor del cociente de las constantes $k_{Alcohol}/k_{referencia}$ y constantes de velocidad para la reacción de O_3 con el (*E*)-2-hexen-1-ol, (*E*)-3-hexen-1-ol y (*Z*)-3-hexen-1-ol a 298 ± 3 K en 760 ± 10 Torr de aire.

Los valores informados con sus errores asociados que se obtuvieron como un promedio de 3 a 5 mediciones usando diferentes concentraciones de los alcoholes se informan de forma sintética a continuación:

$$k_1 = (6{,}02 \pm 0{,}31)\ x10^{-17}\ cm^3\ molécula^{-1}\ s^{-1}$$

$$k_2 = (5{,}92 \pm 0{,}32)\ x10^{-17}\ cm^3\ molécula^{-1}\ s^{-1}$$

$$k_3 = (5{,}76 \pm 0{,}30)\ x10^{-17}\ cm^3\ molécula^{-1}\ s^{-1}$$

6.3.2 Comparación con determinaciones cinéticas previas

En este trabajo se presentan los primeros valores informados en la literatura para las constantes de velocidad de las reacciones entre O_3 y las especies *(E)*-2-hexen-1-ol y *(E)*-3-hexen-1-ol. Por lo tanto, no se puede realizar una comparación directa con valores previos. Sin embargo, el valor obtenido en este estudio para la reacción del *(Z)*-3-hexen-1-ol de k_1 = (6,04 ± 0,95) x 10^{-17}cm^3 molécula^{-1}s^{-1} se encuentra en excelente acuerdo con lo informado por Atkinson y coaboradores [11] de (6,4 ± 1,7) x 10^{-17}cm^3 molécula^{-1}s^{-1}. Este valor fue obtenido a 296 ± 2 K y presión atmosférica de aire tomando como referencia la reacción de O_3 con *(Z)*-2-buteno mediante la técnica de CG-FID para el monitoreo de las especies y ciclohexano para secuestrar los radicales OH formados. Por otro lado, Grosjean y colaboradores[4] informaron un valor de $k_{(Z)\text{-3-hexen-1-ol}}$ = (1,05 ± 0,07) x 10^{-16}cm^3 molécula^{-1}s^{-1} para la reacción con O_3 en condiciones de pseudo-primer orden en una cámara de teflón a presión atmosférica y 298 K. La misma es un 40% mayor que el valor obtenido en este trabajo y también por Atkinson y colaboradores utilizando técnicas cinéticas relativas. No se encontró ninguna razón que explique esta discrepancia, sin embargo, la diferencia que puede observarse es que mientras Grosjean y colaboradores monitorearon el decaimiento de O_3, tanto en nuestro trabajo como en el de Atkinson y colaboradores Se siguió la descomposición de los compuestos (hexenol y referencia) utilizando *in situ* FTIR y CG-FID, respectivamente.

6.3.3 Análisis de la reactividad atmosférica entre diferentes COVO´s de igual longitud de cadena frente a moléculas de O_3

Teniendo en cuenta que dentro de los errores experimentales, las constantes de velocidad para las reacciones de O_3 con *(Z)*-3-hexen-1-ol, *(E)*-2-hexen-1-ol y *(E)*-3-hexen-1-ol son similares, los resultados apoyan la hipótesis de que el doble enlace y la disposición espacial de los átomos en estos compuestos no tienen influencia en su reactividad hacia O_3. Sin embargo, es interesante comparar la reactividad de compuestos insaturados análogos de 6 átomos de carbono hacia el O_3 con la de los alcoholes insaturados estudiados en este trabajo, ya que van a reaccionar a través de mecanismos de adición similares. [18] La Tabla 2 muestra una comparación entre los valores de las constantes de velocidad para alquenos y aldehídos de igual longitud de cadena disponibles en la literatura con los de los alcoholes insaturados estudiados en este trabajo.

Alcohol	k_{O3} (10^{-17}cm^3 molécula^{-1} s^{-1})	Aldehído	k_{O3} (10^{-18} cm^3 molécula^{-1} s^{-1})	Alqueno	k_{O3} (10^{-16} cm^3 molécula^{-1} s^{-1})
***(Z)*-3-hexen-1-ol**	(6,02 ± 0,31)*	*(Z)*-3-hexenal	(35 ± 2) [18]	*(Z)*-3-hexeno	(1,44 ± 0,17) [19]
***(E)*-2-hexen-1-ol**	(5,92 ± 0,32)*	*(E)*-2-hexenal	(2.0 ± 1.0) [11]	*(E)*-2-hexeno	(1,51 ± 0,05) [20]
***(E)*-3-hexen-1-ol**	(5,76 ± 0,30)*			*(E)*-3-hexeno	(1,57 ± 0,25) [19]

Tabla 2. Comparación de las constantes de velocidad para las reacciones de O_3 con alquenos insaturados, aldehídos insaturados y alcoholes de 6 átomos de carbono. * Este trabajo.

En la Tabla 2 se puede observar que las constantes de velocidad a temperatura ambiente para los hexenos están en un orden de entre 2,4 y 2,7 mayores que las de las constantes de velocidad para los correspondientes hexenoles insaturados. La menor reactividad de los hexenoles hacia O_3 se puede atribuir al efecto inductivo negativo de grupo OH sobre el grupo >C=C < que disminuye la disponibilidad de los electrones π para la adición electrofílica de O_3 a los alcoholes insaturados. El coeficiente de velocidad para la reacción de O_3 con *(Z)*-3-hexenal es casi un factor de dos veces menor con respecto a la reacción con su análogo *(Z)*-3-hexen-1-ol, este hecho refuerza la hipótesis de que en este tipo de reacciones la contribución del efecto inductivo negativo de grupos que contienen carbonilo (CHO o C(O)OR) es mayor que la de un grupo OH. [21] La diferencia es aún más evidente para el *(E)*-2-hexenal donde el grupo CH(O) está unido directamente al doble enlace y el coeficiente de velocidad para la reacción con O_3 es más lenta, en un factor de 30, que para el correspondiente alcohol insaturado *(E)*-2-hexen-1-ol. Una comparación similar para *(E)*-3-hexen-1-ol con su análogo aldehído no ha sido posible ya que no hay disponible en la literatura una determinación del coeficiente de velocidad para la reacción de O_3 con *(E)*-3-hexenal, aunque se espera la misma tendencia que se observó para el (E)-2-hexen-1-ol.

7.4 Bibliografía

[1] Bernard, F., Daële, V., Mellouki, A., Sidebottom, H., J. Phys. Chem. A 116 (24) (2012) 6113.

[2] Heiden, A.C., Kobel, K., Langebartels, C., Schuh-Thomas, G., Wildt, J., J. Atmos.Chem. 45 (2003) 143.

[3] Guenther, A., et al., J. Geophys. Res. 100 (1995) 8873.

[4] Grosjean, D., Grosjean, E., Williams, E.L., Int. J. Chem. Kinet. 25 (1993) 783.

[5] Grosjean, D., Grosjean, E., Williams, E.L., Environ. Sci. Technol. 27 (1983) 2478.

[6] Rossignol, S., Chiappini, L., Perraudin, E., Rio, C., Fable, S., Valorso, R., Doussin, J.F.,Atmos. Meas. Tech. 5 (2012) 1459.

[7] Carrasco, N., Doussin, J.F., O'Connor, M., Wenger, J.C., Picquet-Varrault, B., Durand-Jolibois, R., Carlier, P., J. Atmos. Chem. 56 (2007) 33.

[8] Atkinson, R., et al., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: volume II – gas phase reactions of organic species, Atmos. Chem.Phys. 6 (2006) 3625, http://www.atmos-chemphys.net/6/3625/2006/ and http://www.iupackinetic.ch.cam.ac.uk/

[9] Ham, J.E., Proper, S.P., Wells, J.R., Atmos. Environ. 40 (2006) 726.

[10] Wells, J.R., Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 6937.

[11] Atkinson, R., Arey, J., Aschmann, S.M., Corchnoy, S.B., Shu, Y., Int. J. Chem. Kinet.27 (1995) 941.

[12] Calvert, J.G., Atkinson, R., Kerr, J.A., Madronich, S., Moortgat, G.K., Wallington, T.J., Yarwood, G., The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes, Oxford University Press, New York, USA, 2000.

[13] Gibilisco, R., Santiago, A., Teruel, M., Atmos. Environ. 77 (2013) 358.

[14] Atkinson, R., Arey, J., Chem. Rev. 103 (2003) 4605.

[15] Malkin, T.L., Goddard, A., Heard, D.E., Seakins, P.W., Atmos. Chem. Phys. 10 (2010) 1441.

[16] Greene, C.R., Atkinson, R., Int. J. Chem. Kinet. 24 (1992) 803.

[17] Calvert, J., Mellouki, A., Orlando, J., Pilling, M., Wallington, T., Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Oxygenates, Oxford University Press, New York, USA,2011.

[18] Xing, J.H., Ono, M., Kuroda, A., Obi, K., Sato, K., Imamura, T., J. Phys. Chem. A 116 (2012) 8523.

[19] Grosjean, E., Grosjean, D., Int. J. Chem. Kinet. 28 (1996) 461.

[20] McGillen, M.R., Carey, T.J., Archibald, A.T., Wenger, J.C., Shallcross, D.E., Percival, C.J.,Phys. Chem. Chem. Phys. 10 (2008) 1757.

[21] Aschmann, S.M., Shu, Y., Arey, J., Atkinson, R., Atmos. Environ. 31 (1997) 3551.

Capítulo 7

Oxidación troposférica de alcoholes insaturados iniciada por átomos de cloro

Capítulo 7

7.1 Introducción y antecedentes

Aunque la reacción de los COV´s insaturados con el radical OH es considerada una de las principales vías de remoción de estos compuestos en la atmósfera (y en una menor medida las reacciones con radicales NO_3 y O_3), la eliminación mediada por las reacción con átomos de cloro puede desempeñar un papel importante en la química atmosférica. Esto se debe a que, en general, las reacciones iniciadas por átomos de Cl tienen una constante de velocidad un orden de magnitud mayor que las reacciones iniciadas por el radical OH, compensando en parte su menor abundancia atmosférica respecto al radical OH.

En principio se pensaba que la mayor parte de los átomos Cl eran producidos principalmente por la fotólisis del cloro molecular originario de ciclos de reacción heterogéneos que implicaban a los aerosoles marinos.[1-3] En zonas urbanas que se encuentran cerca de una costa marítima se estima que la concentración de átomos de Cl producido a partir de la fotólisis de cloro molecular (Cl_2) puede llegar a superar un valor de 1×10^5 átomos cm^3.[4-6] Considerando estas concentraciones en las zonas costeras, podemos pensar en una gran contribución por parte de estas reacciones en la degradación de los COV´s. Por otro lado, la detección de niveles significativos de cloruro de nitrilo ($ClNO_2$) en áreas lejanas a las costas marinas, como por ejemplo en zonas industrializadas, ha ampliado el potencial impacto del Cl en las reacciones de oxidación troposférica.[7-9]

Si bien en la actualidad hay muchos estudios sobre las reacciones de los átomos de Cl con COV´s, sólo hay unos pocos para alcoholes insaturados en comparación con la gran variedad de estudios cinéticos y de productos realizados para las reacciones de alcoholes saturados con radicales OH y O_3.[10-13] Mediante el uso de una técnica cinética relativa Rodríguez y colaboradores[14] informaron las constantes de velocidad para las reacciones de átomos de Cl con 3-buten-2-ol y 2-metil-3-buten-2-ol en el intervalo de temperaturas de 256-298 K y para 2-propen-1-ol a temperatura ambiente. Rodríguez y colaboradores determinaron también, con el uso de técnicas cinéticas relativas, las constantes de velocidad para las reacciones de átomos de Cl con 2-buten-1-ol, 2-metil-2-propen1-ol y 3-metil-2-buten-1-ol como función de la temperatura en el intervalo de 255-298 K.[15, 16] Por su parte, Liang y colaboradores Informaron las constantes de velocidad para la reacción de el 3-buten-1-ol, 2-buten-1-ol con átomos de Cl en un intervalo de temperaturas de 298-363 K.[17] En 1998, dos grupos de investigación determinaron separadamente

la constante de velocidad para la reacción entre Cl y 2-metil-3-buten-2-ol usando métodos cinéticos relativos, [18, 19] dichos resultados fueron cuestionados años después argumentando que los valores obtenidos parecían ser demasiado altos debido posiblemente al sistema experimental utilizado.[14] Por último, existe en literatura también la determinación de la constante de velocidad para dos pentenoles, 1-penten-3-ol y (*Z*) -2-penten-1- ol, en el intervalo de temperatura de 258-333 K utilizando técnicas relativas, en el mismo se informa también que este tipo de reacciones conducen a la formación de grandes rendimientos de aldehídos halogenados y no halogenados.[20]

Los alcoholes insaturados demostraron ser especies que contribuyen considerablemente en la formación de contaminantes secundarios tales como ozono, nitrato de peroxiacetilo (PAN) y una gran variedad de compuestos carbonílicos. [10, 21] Además, se han observado altos rendimientos de formación de aerosoles orgánicos secundarios (SOA) en la degradación de alcoholes insaturados para las reacciones iniciadas por el radical OH y el O_3.[22] Por ello, se puede especular que el mismo efecto tenga lugar para las reacciones iniciadas por átomos de Cl.

Es evidente la importancia de profundizar los estudios sobre los procesos de oxidación de los alcoholes insaturados en la atmósfera, incluyendo para ello el estudio de otros alcoholes insaturados que aún no fueron estudiados, como por ejemplo, aquellos de cadena carbonada más larga, ya que aún existe un considerable desconocimiento acerca del destino de estos compuestos oxigenados en la atmósfera.

En este capítulo se informan las constantes de velocidad para las reacciones (1)-(5) a presión atmosférica y temperatura ambiente utilizando una técnica cinética relativa.

(*E*)-2-hexen-1-ol + Cl $\longrightarrow$ Productos (k_1) (1)

(*E*)-3-hexen-1-ol + Cl $\longrightarrow$ Productos (k_2) (2)

(*Z*)-3-hexen-1-ol + Cl $\longrightarrow$ Productos (k_3) (3)

(*Z*)-3-hepten-1-ol + Cl $\longrightarrow$ Productos (k_4) (4)

(*Z*)-3-octen-1-ol + Cl $\longrightarrow$ Productos (k_5) (5)

Se presenta además una comparación entre las reactividades frente a los átomos de Cl de diferentes alcoholes insaturados y los alquenos análogos. Por último, a través de la teoría de orbitales moleculares de frontera, se investigó sobre la relación entre las constantes de velocidad obtenidas para estos compuestos y para otros informados en literatura con la energía del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) de dichas especies.

7.2 Condiciones experimentales

Los experimentos se realizaron en una cámara de reacción de cuarzo de 480 L como la descripta en el Capítulo 4 a una temperatura de (298 ± 2) K y una presión total de (760 ± 10) Torr de aire sintético.

El decaimiento de los reactivos y la formación de productos fueron monitoreados con un espectrómetro de FTIR. Los espectros fueron tomados durante un período de aproximadamente 1 min y se recogieron de 15 a 20 espectros por experimento realizado.

Los átomos de cloro fueron generados por la fotólisis del Cl_2 gaseoso introducido en el interior del reactor con una mezcla de aire utilizando las lámparas fluorescentes ($\lambda = 360$ nm):

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2\ Cl \qquad (6)$$

Las concentraciones iniciales (en ppmV) utilizadas en los experimentos fueron: (*E*)-2-hexen-1-ol (3-4), (*E*)-3-hexen-1-ol (3-4), (*Z*)-3-hexen-1-ol (3-4), (*Z*)-3-hepten-1-ol (2-3) y (*Z*)-3-octen-1-ol (2-3), isobuteno (4-5), 1-buteno (4-5) y Cl_2 (8-9). Los compuestos utilizados se monitorearon a las siguientes frecuencias de absorción de infrarrojos (en cm^{-1}): *(E)*-2-hexen-1-ol a 1388,7 y 3653,7; *(E)*-3-hexen-1-ol a 1050,8, 1385.8 y 3619,3; *(Z)*-3-hexen-1-ol a 1053,6 y 3616,5; *(Z)*-3-hepten-1-ol 1053,7 y 3616,5; *(Z)*-3-octen-1-ol a 1054,1 y 3616,8; isobuteno a 889,2 y 1-butene a 910,8.

7.3 Resultados

7.3.1 Constantes de velocidad obtenidas (k_{Cl})

En presencia del oxidante tanto los alcoholes estudiados como las referencias decayeron siguiendo las siguientes reacciones:

$$Cl + Alcohol \rightarrow Productos \quad (k_s) \qquad (7)$$

$$Cl + Referencia \rightarrow Productos \quad (k_R) \qquad (8)$$

Las constantes relativas de velocidad para las reacciones de átomos de Cl con los alcoholes insaturados estudiados fueron determinados por comparación con las reacciones de los compuestos de referencia utilizando el método relativo como se indicó en el Capítulo 4.

Los siguientes compuestos fueron utilizados como referencias para determinar el valor de las constantes de velocidad de las reacciones (1)-(5):

$$Cl + (CH_3)_2C{=}CH_2 \rightarrow \text{Productos} \quad (9)$$

$$Cl + CH_2{=}CHCH_2CH_3 \rightarrow \text{Productos} \quad (10)$$

donde $k_9 = (3{,}40 \pm 0{,}28) \times 10^{-10}$ cm^3 molécula^{-1} s^{-1} y $k_{10} = (3{,}38 \pm 0{,}48) \times 10^{-10}$ cm^3 molécula^{-1} s^{-1}.[5]

Representando ln ([Alcohol]$_0$/ [Alcohol]$_t$) *vs* ln ([Referencia]$_0$/[Referencia]$_t$) se obtiene una línea recta, cuya pendiente obtenida a través del ajuste por cuadrados mínimos representa la relación de constantes de velocidad $k_{Alcohol}/k_{Referencia}$. Como la constante de velocidad del compuesto de referencia es conocida (k_R) podemos calcular en términos absolutos la constante de velocidad del compuesto de interés (k_S).

En todos los casos, la reacción de las especies orgánicas con el precursor de átomos de Cl en ausencia de luz UV fue despreciable. Sin embargo, estas pruebas revelaron una pérdida significativa para el (*Z*) -3-octen-1-ol (C3O1Ol) por reacciones secundarias con las paredes del reactor (k_{pared}). Por otro lado, para corroborar que no existían pérdidas por la fotólisis de los reactantes en ausencia de Cl, se irradió durante 30 min una mezcla de alcohol/compuesto de referencia en ausencia del precursor de átomos de Cl utilizando todas las lámparas del reactor. En ningún caso se observó una pérdida significativa por fotólisis de cualquiera de los reactantes. Para tener en cuenta la pérdida del (*Z*) -3-octen-1-ol (C3O1Ol) con las paredes del reactor, se consideró en la ecuación cinética utilizada anteriormente un nuevo término:

$$\ln\left\{\frac{[\text{C3O1Ol}]_0}{[\text{C3O1Ol}]_t}\right\} - kpared(t - to) = \frac{k_7}{k_8}\ln\left\{\frac{[\text{Referencia}]_0}{[\text{Referencia}]_t}\right\} \quad (11)$$

donde k_{pared} representa la constante de velocidad de primer orden para la pérdida con la pared del (*Z*) -3-octen-1-ol. La misma se determinó en cada experimento durante un período antes de encender las lámparas de fotólisis.

En la Figura 7.1 se muestran los gráficos de los datos cinéticos obtenidos sobre las reacciones de los átomos de Cl con *(Z)*-3-hexen-1-ol (como ejemplo para los isómeros del hexenol), *(Z)*-3-hepten-1-ol y *(Z)*-3-octen-1-ol en relación a los diferentes compuestos de referencia. Para una mejor interpretación de los resultados, en los diagramas sólo se muestra un ejemplo para cada combinación del alcohol insaturado y el compuesto de referencia.

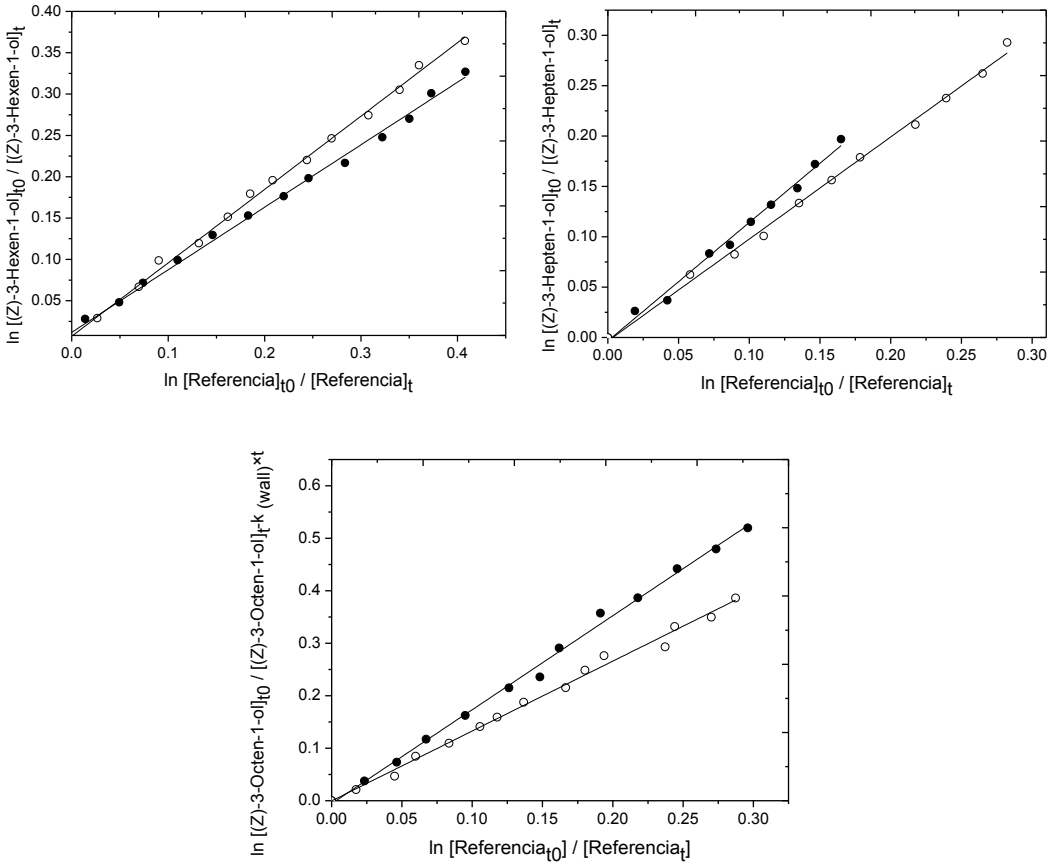


Figura 7.1. Gráfico de los datos cinéticos para la reacción de (Z) -3-hexen-1-ol, (Z) -3-hepten-1-ol y (Z) -3-octen-1-ol con átomos de Cl utilizando isobuteno(●) y 1-buteno (○) como compuestos de referencia.

La Tabla 1 muestra los valores de las constantes relativas de $k_{Alcohol}/k_{Referencia}$ para cada experimento realizado y el valor de la constante absoluta $k_{Alcohol}$ a temperatura ambiente (298 K). Los errores que se indican para los cocientes $k_{Alcohol}$ / $k_{Referencia}$ se calcularon de la misma forma que en los capítulos anteriores.

Alcohol insaturado	Referencia	$k_{Alcohol}/k_{Referencia}$.	k_{Cl} (10^{-10} cm^3 molécula^{-1} s^{-1})
	$(CH_3)_2C=CH_2$	0,89±0,02	3,03±0,25
***(E)*-2-hexen-1-ol**	$(CH_3)_2C=CH_2$	1,09±0,02	3,71±0,31
	$CH_2=CHCH_2CH_3$	1,07±0,02	3,62±0,51
	$CH_2=CHCH_2CH_3$	1,06±0,03	3,59±0,51
	Promedio		**3,49±0,82**
	$(CH_3)_2C=CH_2$	0,96±0,02	3,27±0,27
(*E*)-3-hexen-1-ol	$(CH_3)_2C=CH_2$	1,05±0,06	3,57±0,29
	$CH_2=CHCH_2CH_3$	1,09±0,04	3,67±0,52
	$CH_2=CHCH_2CH_3$	0,95±0,03	3,20±0,45
	Promedio		**3,42±0,79**
	$(CH_3)_2C=CH_2$	0,82±0,02	2,80±0,23
***(Z)*-3-hexen-1-ol**	$(CH_3)_2C=CH_2$	0,76±0,01	2,57±0,21
	$CH_2=CHCH_2CH_3$	0,89±0,01	3,00±0,43
	$CH_2=CHCH_2CH_3$	1,00±0,03	3,37±0,48
	Promedio		**2,94±0,72**
	$(CH_3)_2C=CH_2$	1,17±0,06	3,98±0,33
***(Z)*-3-hepten-1-ol**	$(CH_3)_2C=CH_2$	1,18±0,04	4,00±0,33
	$CH_2=CHCH_2CH_3$	1,07±0,03	3,62±0,51
	$CH_2=CHCH_2CH_3$	1,06±0,05	3,60±0,51
	Promedio		**3,80±0,86**
	$(CH_3)_2C=CH_2$	1,67±0,04	4,27±0,35
***(Z)*-3-Octen-1-ol**	$(CH_3)_2C=CH_2$	1,79±0,03	4,66±0,38
	$CH_2=CHCH_2CH_3$	1,47±0,04	3,97±0,33
	$CH_2=CHCH_2CH_3$	1,58±0,64	3,63±0,29
	Promedio		**4,13±0,68**

TABLA 1: Relaciones de constantes de velocidad $k_{Alcohol}/k_{Referencia}$ y valores de las constantes de velocidad para átomos de Cl con, *(E)*-2-hexen-1-ol *(E)*-3-hexen-1-ol, *(Z)*-3-hexen-1-ol, *(Z)*-3-hepten-1-ol and *(Z)*-3-octen-1-ol a 298 K y 1 atm de aire.

De la Tabla 1 se puede observar que las constantes de velocidad obtenidas se encuentran en buen acuerdo utilizando diferentes compuestos de referencia. Los valores finales se informan como resultado de un promedio de 3-5 experimentos realizados para cada reacción en estudio con los distintos compuestos referencias. Los errores finales asociados para cada constante de velocidad se informan como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de los errores individuales para cada determinación cinética:

k_1 = (3,49 ± 0,82) x 10^{-10} cm^3 molécula^{-1} s^{-1}

k_2 = (3,42 ± 0,79) x 10^{-10} cm^3 molécula $^{-1}$ s^{-1}

k_3 = (2,94 ± 0,72) x 10^{-10} cm^3 molécula $^{-1}$ s^{-1}

k_4 = (3,80 ± 0,86) x 10^{-10} cm^3 molécula $^{-1}$ s^{-1}

k_5 = (4,13 ± 0,68) x 10^{-10} cm^3 molécula $^{-1}$ s^{-1}

Los resultados cinéticos obtenidos para las reacciones estudiadas en este capítulo representan los primeros datos informados, por lo que no fue posible realizar una comparación directa con la bibliografía disponible.

7.3.2 Tendencias de reactividad

No se observó una diferencia sustancial entre las constantes de velocidad para los alcoholes insaturados estudiados, lo que resulta normal si tomamos en cuenta que los valores obtenidos se encuentran cercanos al límite de velocidad predicho por la teoría de las colisiones en fase gaseosa. Sin embargo, se observa un pequeño pero perceptible incremento en las constantes de velocidad (aunque no más grandes que los errores asociados) cuando aumenta la longitud de la cadena del carbono, es decir, $k_{hexenol} < k_{heptenol} < k_{octenol}$.

Un análisis realizado sobre las constantes de velocidad para alcoholes lineales insaturados de 1 a 8 átomos de carbono frente a átomos de Cl muestra que hay un aumento de intervalos regulares por cada grupo -CH_2- que se adiciona a la cadena de 5 x 10^{-11} cm^3 molécula^{-1} s-^{1}. [23, 24] Una tendencia similar se observa para las reacciones de Cl con alquenos terminales, aunque en este caso el aumento observado no es de un intervalo regular.[5, 25]

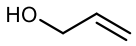
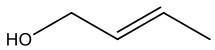
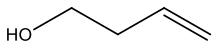
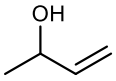
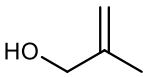
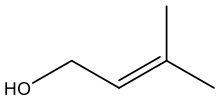
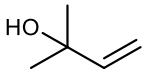
En la Tabla 2, se muestran las constantes de velocidad para una serie de alcoholes insaturados de 3 a 8 átomos de carbono para facilitar un análisis de los mismos en cuanto a su reactividad frente a los átomos de Cl. De la misma se puede observar que las constantes de velocidad para los alcoholes con más de 5 átomos de carbono están cerca del límite de las colisiones, por lo que las tendencias no son fácilmente discernibles. No obstante, los alcoholes de 3 a 5 átomos de carbono, para los cuales su constante de velocidad aún se encuentra lejos del límite de las colisiones en fase gaseosa, se pueden apreciar algunas diferencias en cuanto a su reactividad. Para los alcoholes insaturados con el grupo -OH en posición terminal es claro el aumento de la reactividad al pasar de C_3 a C_5, y en este caso, mayor que el error asociado en las mediciones.

La alquilación del doble enlace tiene por su parte el efecto esperado de aumentar la reactividad del compuesto hacia la adición electrofílica de átomos de Cl como puede verse al

comparar las constantes de velocidad para 2-propen-1-ol, 2-buten-1-ol, 3-metil-2-buten-1-ol y 2-penten-1-ol.

La presencia del grupo -OH en el carbono α respecto al doble enlace parece tener un efecto de desactivación frente a la adición de Cl, como se observa para las constantes de velocidad para 2-propen-1-ol, 3-buten-2-ol, 2-metil-2-propen-1-ol, y 1-penten-3-ol. El 2-metil-3-buten-2-ol también encontraría relación en esta tendencia si tomamos como referencia el valor más bajo informado.

El efecto de desactivación aparente relacionado a la posición del grupo -OH se ve claramente al comparar las constantes de velocidad para el 3-buten-2-ol y el 3-buten-1-ol en donde el cambio del grupo OH de un carbono α a un carbono β incrementa la k_{Cl} en un factor de 1,8.

Alcohol insaturado	k_{Cl} (10^{-10}cm^3 molécula^{-1} s^{-1})	Referencia
 2-propen-1-ol	1,72 ± 0,19	Rodríguez et al. (2007)[14]
 2-buten-1-ol	3,12 ± 0,64 3,90 ± 0,35	Rodríguez et al. (2008, 2009)[15, 16] Liang et al. (2011)[17]
 3-buten-1-ol	2,63 ± 0,25	Liang et al. (2011)[17]
 3-buten-2-ol	1,44 ± 0,17	Rodríguez et al. (2007)[14]
 2-metil-2-propen-1-ol	2,17 ± 0,39	Rodríguez et al. (2008, 2009)[15, 16]
 3-metil-2-buten-1-ol	4,02 ± 0,56	Rodríguez et al. (2008, 2009) [15, 16]
 2-methyl-3-buten-2-ol	4,8 ± 1,0 3,3 ± 0,4 2,13 ± 0,19	Fantechi et al. (1998)[17] Ferronato et al. (1998)[18] Rodríguez et al. (2007)[14]

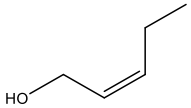
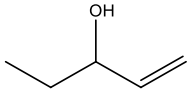
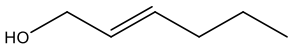
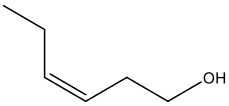
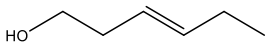
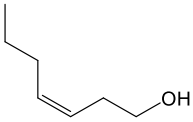
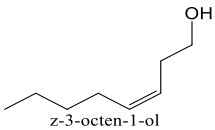
Alcohol insaturado	k_{Cl} (10^{-10}cm^3 molécula^{-1} s^{-1})	Referencia
 (Z)-2-penten-1-ol	3,00 ± 0,49	Rodriguez et al. (2010)[20]
 1-penten-3-ol	2,35 ± 0,31	Rodriguez et al. (2010)[20]
 (E)-2-hexen-1-ol	3,49 ± 0,82	***Este trabajo***
 (Z)-3-hexen-1-ol	2,94 ± 0,72	***Este trabajo***
 (E)-3-hexen-1-ol	3,92 ± 0,79	***Este trabajo***
 z-3-hepten-1-ol	3,80 ± 0,86	***Este trabajo***
 z-3-octen-1-ol	4,13± 0,68	***Este trabajo***

Tabla 2. Comparación de las constantes de velocidad para las reacciones entre átomos de Cl y alcoholes insaturados a 298 K.

Las constantes de velocidad para las reacciones entre Cl y propeno, 1- buteno y 1-penteno (en unidades de 10^{-10} cm^3 molécula^{-1} s^{-1}) son 2,64, 3,38 y 3,97 [5] respectivamente, se puede observar que son significativamente más altos que los valores de 1,72, 1,44 y 2,35 informados para las reacciones entre Cl con 2-propen-1-ol, 3-buten-2-ol y 1- penten-3-ol (Tabla 2). Esta serie volvería a mostrar, en forma más destacada, el efecto de desactivación del grupo -OH en posición α respecto al doble enlace. Este efecto de desactivación aparente hacia el doble enlace en las reacciones con Cl es completamente opuesto a lo que ha sido observado para las reacciones de radicales OH con alcoholes insaturados donde se observó la activación del doble enlace hacia la adición del radical OH para los grupos sustituyentes -C(OH)(CH_3)$_2$, -CH_2OH y -CH(OH)CH_3. [26]

Se debe tener en cuenta al realizar estas comparaciones de reactividad que se tomaron en cuenta tanto mediciones realizadas con técnicas absolutas como relativas y que la mayoría de las constantes de velocidad enumeradas en la Tabla 2 se han determinado sólo una vez. [17, 27] Por otra parte, un buen número de ellos fueron informados solamente por un grupo de investigación y donde existe más de una determinación disponible, como para el 2-metil-3-buten-2-ol, hay una gran discrepancia entre los valores informados. Por lo tanto, para validar el efecto desactivación del grupo -OH situado en el carbono-α al doble enlace es, obviamente, necesario realizar mediciones que involucren a otros grupos de investigación con el uso de diferentes técnicas cinéticas.

7.3.3 Relaciones de estructura-reactividad (Cl-SAR)

En 1995, Aschmann y Atkinson desarrollaron un análisis entre la estructura y la reactividad para las reacciones de oxidación de alcanos iniciadas por átomos de Cl denominada *Cl-SAR*, involucrando en él el proceso de abstracción de átomos de hidrógeno del alcano. [28]

Utilizando como base este modelo, Ezell y colaboradores[5] estudiaron la reacción de Cl con alquenos, obteniendo constantes de velocidad de adición del Cl al doble enlace como así también las constantes de velocidad para la abstracción de átomos de hidrógeno alílico, es decir, los átomos de hidrógeno unidos a los carbonos del doble enlace. Al aplicar el modelo sobre una serie de alquenos ramificados y de cadena lineal se observó que las constantes de velocidad estimadas utilizando el método Cl-SAR tenían una gran concordancia con los valores de la literatura. Ahora, si retomamos el análisis planteado acerca de la posibilidad de desactivación del doble enlace por la presencia de un grupo –OH en las reacciones de adición electrofílica de Cl, es muy interesante observar que éste se pone de manifiesto también a través del análisis planteado por Ezell y colaboradores En dicho análisis, se calculó k_{Cl} para el propeno, 1-buteno y 1-penteno, resultando significativamente mayores que las constantes de velocidad globales ($k_{abstracción\text{-}H} + k_{adición}$) para las reacciones entre átomos de Cl y los alcoholes insaturados correspondientes. Es decir, el efecto desactivante sobre el doble enlace por parte del –OH se vuelve a poner en aparente manifiesto.

Por otro lado, Cheema y colaboradores[24] en su estudio sobre la reacción de Cl con propanol obtuvieron una constante de velocidad de 8,7 x 10^{-11} cm^3 $molécula^{-1}$ s^{-1} para la abstracción de H del grupo -CH_2OH. En el mismo estudio, Cheema y colaboradores encontraron evidencia de que el grupo OH disminuye también la constante de velocidad para el ataque a los hidrógenos unidos al grupo β-CH_2 en alcoholes lineales.

Los errores asociados a las constantes de velocidad analizadas no permiten realizar un estudio más profundo sobre los factores citados anteriormente, es por ello que se hace difícil el

uso de dichos datos para extender el análisis del método Cl-SAR de Ezell y colaboradores incluyendo en él a los alcoholes insaturados estudiados.

Puede notarse que para los alcoholes insaturados de más de 5 átomos de carbono presentados en la Tabla 2 las constantes de velocidad para la reacción con Cl son por lo general ligeramente menores o similares a aquellas para las reacciones de alquenos análogos que se encuentran informadas en literatura. [5, 25] Esto probablemente refleja que las constantes de velocidad ya se encuentran cerca del límite de velocidad predicha por la teoría de las colisiones en fase gaseosa. Por lo tanto, es de esperarse que los cambios en la topografía molecular de los alcoholes insaturados no juegue un papel relevante, y aún si lo tuviera, la precisión de los dispositivos experimentales disponibles actualmente no permitiría percibirlos.

7.3.4 Relaciones de energía libre (k *vs* E_{HOMO})

En el Capítulo 5, como parte del estudio sobre la reactividad de los alcoholes insaturados frente a la reacción con el radical OH se generó una ecuación que relaciona las constantes de velocidad (k_{OH}) de los mismos con sus potenciales de ionización (IP), es decir, con la energía del orbital molecular más alto ocupado (E_{HOMO}). En este capítulo se presenta un análisis análogo al realizado en el capítulo 5 para las reacciones de oxidación iniciadas por los átomos de Cl. Además, en el presente análisis se incluyen compuestos orgánicos insaturados de diferente naturaleza, evaluando así la posibilidad de generar una expresión matemática que abarque no solo a alcoholes insaturados, sino que sea aplicable también para otra clase de compuestos orgánicos que presenten una o más insaturaciones en su estructura de modo que las reacciones involucradas sean principalmente aquellas de adición del electrófilo al doble enlace. Los compuestos seleccionados para realizar el estudio se enumeran en la Tabla 4, a cada uno se le asignó un número para poder luego ser identificado fácilmente en el análisis gráfico.

	COV´s insaturados	E_{HOMO} (eV)	k_{Cl} ($10^{-10}cm^3molécula^{-1}\ s^{-1}$)	ln k_{Cl}
1-	**CH_2=CHCN**	10,89 [30]	1,11	-22,92
2-	**CH_2=$CHCH_3$**	10,11 [31]	2,45	-22,13
3-	**CH_2=$CHOCH_2CH_3$**	9,57 [31]	3,30	-21,83
4-	**CH_2=$CHCH_2OH$**	10,36 [14]	1,72	-22,48
5-	**CH_2=CHC(O)H**	10,69 [31]	2,10	-22,28
6-	**CH_2=CHC(O)CH_3**	10,72 [31]	2,20	-22,23
7-	**CH_2=CHC(O)OH**	11,14 [31]	3,99	-21,64
8-	**CH_2=CHC(O)OCH_3**	11,06 [32]	2,04	-22,31
9-	**CH_2=CHC(O)O$(CH_2)_3CH_3$**	11,04[e]	2,50	-22,11
10-	**CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_3**	10,56 [32]	2,82	-21,99
11-	**CH_2=C(CH_3)C(O)O$(CH_2)_3CH_3$**	10,53 [32]	3,60	-21,74
12-	**CH_2=$CHCH_2$OC(O)CH_3**	10,41 [33]	1,30	-22,76
13-	**CH_2=CHOC(O)CH_3**	10,64 [33]	2,68	-22,04
14-	**(*E*)-2- $HOCH_2CH_2CH$=$CHCH_2CH_3$**	9,44*	3,49	-21,77
15-	**(*E*)-3- $HOCH_2CH$=CH$(CH_2)_2CH_3$**	9,58*	3,42	-21,79
16-	**CH_2=$CHCH_2CH_2CH_2OH$**	10,18 [20]	2,35	-22,17
17-	**$HOCH_2CH_2CH$=$CHCH_2CH_2CH_3$**	9,50*	3,80	-21,72
18-	**$HOCH_2CH_2CH$=$CHCH_2CH_2CH_2CH_3$**	9,46*	4,13	-21,61

Tabla 4. Constantes de velocidad para las reacciones entre Cl y compuestos insaturados y las E_{HOMO} correspondientes calculadas con el paquete Gaussian 03. *Este trabajo.

Las energías E_{HOMO} de dichos compuestos se calcularon utilizando el paquete Gaussian 03.[29] De esta forma, utilizando las constantes de velocidad determinadas en este trabajo junto con otros valores informados en literatura para diferentes COV´s insaturados se obtuvo una relación matemática entre k_{Cl} y E_{HOMO} que dio lugar a la siguiente ecuación:

$$\ln k_{Cl}(cm^3 molécula^{-1} s^{-1}) = -(0{,}3 \pm 0{,}1)(E_{HOMO}) - (19{,}0 \pm 1{,}4) \qquad (12)$$

Los Ecuación (12) obtenida representa en parte una actualización de la ecuación obtenida en investigaciones previas realizadas en nuestro grupo de investigación.[32] La incorporación de los

alcoholes insaturados estudiados en este capítulo se indican en rojo en la gráfica obtenida por regresión lineal (Figura 7.2).

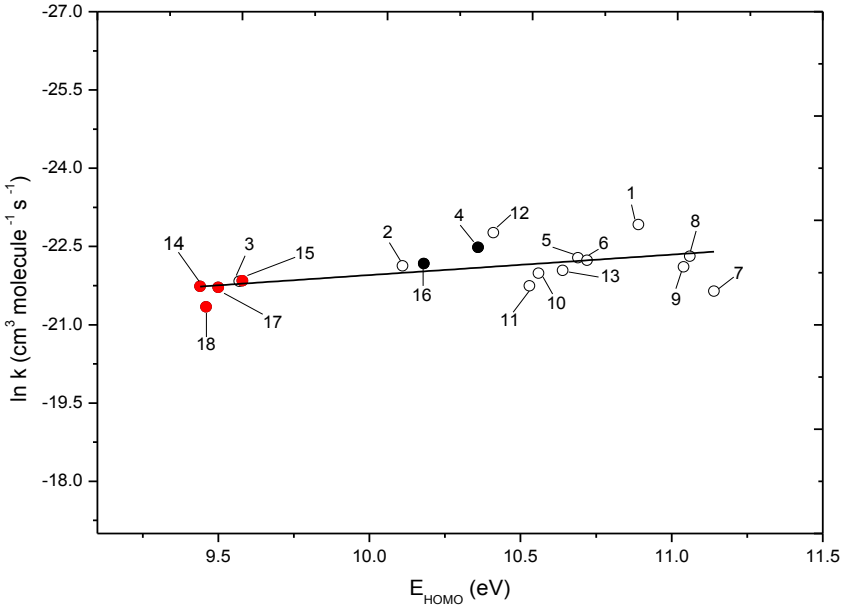


Figura 7.2. Gráfico de la correlación de – ln (*k*/ cm^3molécula^{-1}s^{-1}) *vs* E_{HOMO} (eV) de Tabla 4.

La Ecuación (12) obtenida en este análisis de reactividad podría ser de utilidad para predecir, de manera aproximada, constantes de velocidad para compuestos orgánicos volátiles insaturados frente a la adición electrofílica de átomos de Cl para aquellas reacciones que aún no hayan sido determinadas experimentalmente.

7.4 Bibliografía

[1] Erickson, D.J., Seuzaret, C., Keene, W.C., Gong, S.L., J. Geophys. Res. 104 (1999) 8347.

[2] Keene, W.C., Khalil, M.A.K., Erickson, D.J., Mc Culloch, A., Graedel, T.E., Lobert, J.M., Aucott, M.L., Gong, S.L., Harper, D.B., Kleiman, G., Midgley, P., Moore, R.M., Seuzaret, C., Sturges, W.T., Benkovitz, C.M., Koropalov, V., Barrie, L.A., Li, Y.F., J. Geophys. Res. Atmos. 104 (1999) 8429.

[3] Knipping, E.M., Dabdub, D., Environ. Sci. Technol. 37 2003 275.

[4] Spicer, C.W., Chapman, E.G., Finlayson-Pitts, B.J., Plastridge, R.A., Hubbe, J.M., Fast, J.D., Berkowitz, C.M., Nature 394 (1998) 353.

[5] Ezell, M.J., Wang, W., Ezell, A.A., Soskin, G., Finlayson-Pitts, B.J., Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (2002) 5813.

[6] Lawler, M.J., Finley, B.D., Keene, W.C., Pszenny, A.A.P., Read, K.A., von Glasow, R., Saltzman, E.S.,. Geophys. Res. Lett. 36 (2009) L08810.

[7] Riedel, T.P., Bertram, T.H., Crisp, T.A., Williams, E.J., Lerner, B.M., Vlasenko, A., Li, S.M., Gilman, J., de Gouw, J., Bon, D.M., Wagner, N.L., Brown, S.S., Thornton, J.A., Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 10463.

[8] Thornton, J.A., Kercher, J.P., Riedel, T.P., Wagner, N.L., Cozic, J., Holloway, J.S., Dube, W.P., Wolfe, G.M., Quinn, P.K., Middlebrook, A.M., Alexander, B., Brown, S.S., Nature 464 (2010) 271.

[9] Mielke, L.H., Furgeson, A., Osthoff, H.D., Environ. Sci. Technol. 45 (2011) 8889.

[10] Atkinson, R., Arey, J., Chem. Rev. 103 (2003) 4605.

[11] Mellouki, A., Le Bras, G., Sidebottom, H., Chem. Rev. 103 (2003) 5077.

[12] Calvert, J.G., Mellouki, A., Orlando, J.J., Pilling, M.J., Wallington, T.J., (2011). The Mechanism of Atmospheric Oxidation of the Oxygenates. Oxford University Press, New York.

[13] Bernard, F., Daële, V., Mellouki, A., Sidebottom, H., J. Phys. Chem. A 116 (2012) 6113.

[14] Rodríguez, A., Rodríguez, D., Soto, A.,Notario, A., Aranda, A., Díaz de Mera, Y., Bravo, I., Atmos. Environ. 41 (2007) 4693.

[15] Rodríguez, D., Rodríguez, A., Soto, A., Aranda, A., Díaz-de-Mera, Y., Notario, A., J. Atmos. Chem. 59 (2008) 187.

[16] Rodríguez, D., Rodríguez, A., Soto, A., Aranda, A., Díaz-de-Mera, Y., Notario, A., J. Atmos. Chem. 63 (2009) 95.

[17] Liang, P., Mua, Y.J., Daële, V., Mellouki, A., Chem. Phys. Lett. 502 (2011) 154.

[18] Fantechi, G., Jensen, N.R., Hjorth, J., Peeters, J., Int. J. Chem. Kinet. 30 (1998) 589.

[19] Ferronato, C., Orlando, J.J., Tynall, G.S., Geophys. Res. Atmos.103 (1998) 25579.

[20] Rodríguez, A., Rodríguez, D., Garzón, A., Soto, A., Aranda, A., Notario, A., Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 12245.

[21] Shu, Y., Kwok, E.S.C., Tuazon, E.C., Atkinson, R., Arey, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 896.

[22] Bernard, F., Daële, V., Mellouki, A., Sidebottom, H., J. Phys. Chem. A 116 (2012) 6113.

[23] Nelson, L., Rattigan, O., Neavyn, R., Sidebottom, H., Treacy, J., Nielsen, O.J., Int. J. Chem. Kinet. 22 (1990) 1111.

[24] Cheema, S.A., Holbrook, K.A., Oldershaw, G.A., Walker, R.W., Int. J. Chem. Kinet. 34 (2002) 110.

[25] Walavalkar, M., Sharma, A., Alwe, H.D., Pushpa, K.K., Dhanya, S., Naik, P.D., Bajaj, P.N., Atmos. Environ. 67 (2013) 93.

[26] Papagni, C., Arey, J., Atkinson, R., Int. J. Chem. Kinet. 33 (2001) 142.

[27] Xing, J.-H., Takahashi, K., Hurley, M.D.,Wallington, T.J., Chem. Phys. Lett. 474 (2009) 268.

[28] Aschmann, S.M., Atkinson, R., Int. J. Chem. Kinet. 27 (1995) 613.

[29] Frisch, M. J.; Schlegel, G. W. T.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R. J.; Montgomery, A. Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M; et al., 2003. Gaussian 03 Revision-D.01 Gian 03 Revision-D.01; Gaussian, Inc.; Pittsburgh PA.

[30] Teruel, M.A., Blanco, M.B., Luque, G.R., Atmos. Environ. 41 (2007) 5769.

[31] NIST-Chemical Kinetics Database on the Web e Standard Reference Database 17, Version (Web Version), http://physics.nist.gov/PhysRefData/Contents.html.

[32] Blanco, M.B., Bejan, I., Barnes, I., Wiesen, P., Teruel, M.A.,. Atmos. Environ. 43 (2009) 5996.

[33] Blanco, M.B., Bejan, I., Barnes, I., Wiesen, P., Teruel, M.A., Environ. Sci. Pollut. Res. 16 (2009) 641.

Capítulo 8

Estudio teórico-experimental de la degradación de metacrilato de metilo iniciada por radicales OH en atmósferas urbanas y rurales

Capítulo 8

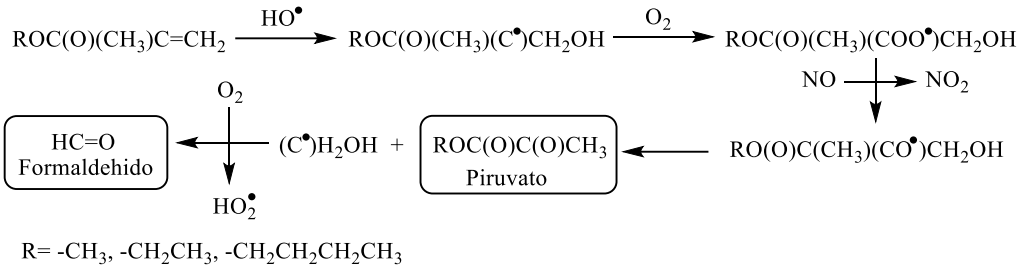
8.1 Introducción y antecedentes

Los materiales poliméricos construidos a partir de monómeros de metacrilato de metilo (MMA) se utilizan en grandes cantidades por diversas industrias debido a sus amplios usos domésticos e industriales. De acuerdo con una encuesta realizada por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), los principales usos del MMA son: lámina moldeada, carteles publicitarios, pantallas de PC y televisores, iluminación, paneles de construcción y recubrimientos (pinturas de látex, laca y resinas de esmalte). [1]

Estudios recientes reflejaron la necesidad de trabajar en un sistema optimizado para el reciclaje de residuos de metacrilato de metilo ya que son emisores de Gases de Efecto Invernadero (GEI) en una proporción dos veces mayor que la cantidad generada por otras resinas básicas.[2]

Una vez en la atmósfera, el MMA y compuestos similares están sujetos a la degradación química iniciada principalmente por los radicales OH durante el día, por los radicales NO_3 durante la noche, el O_3 y, en ciertos ambientes, también adquiere relevancia la reacción con átomos de Cl.[3] En los últimos años se realizaron algunos estudios cinéticos de la reacción del MMA con el radical OH, demostrando que el principal proceso de eliminación de la troposfera es a través de la oxidación iniciada por los radicales OH. [4-7]

A pesar de que se llevaron a cabo diferentes estudios sobre la cinética de este compuesto, sigue siendo incierto el destino de los productos formados por la oxidación del MMA iniciada por los radicales OH en ciertos escenarios atmosféricos (atmósfera rural o remota). En estudios previos se describieron cualitativamente los productos de degradación para una serie de ésteres.[4] Los autores encontraron piruvatos de alquilo como principales productos de degradación de acuerdo con la adición del radical OH al átomo de carbono menos sustituido del doble enlace, seguido por la descomposición de los radicales 1-2-hidroxialcoxilo formados en presencia de óxidos de nitrógeno (NO_x) a través del mecanismo sugerido a continuación:

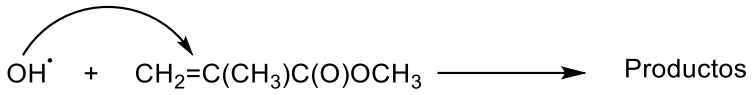


A través de perfiles de similitud encontrados por espectrometría de masas corroboraron la presencia de piruvato de metilo como único producto de reacción del metacrilato de metilo. Recientemente, se realizó un estudio cuantitativo sobre los productos formados en la oxidación iniciada por radicales OH simulando una atmósfera contaminada (en presencia de NO_x). Estudiando los perfiles de decaimiento y formación de las especies (concentración *vs* tiempo) se determinó la formación de piruvato de metilo y formaldehído como productos primarios, y la formación de monóxido de carbono como producto secundario. Las concentraciones de piruvato de metilo y formaldehído dieron rendimientos molares de (92 ± 16)% y (87 ± 12)%, respectivamente. Estos resultados sugieren que, en presencia de NO_x, el canal de descomposición del alcoxilo formado es mayoritario. En sus espectros FTIR de los productos residuales, se observaron bandas de absorción en el intervalo de 940 a 3000 cm^{-1} que no pudieron ser identificadas, pero que se asociaron a la presencia de otros productos que contendrían compuestos carbonílicos. Sin embargo, sobre la base de los rendimientos de piruvato de metilo y formaldehído, los rendimientos molares de estos compuestos se estimaron menores a un 8%.[8]

Uno de los objetivos del presente capítulo fue determinar experimentalmente el rendimiento de los productos formados en la reacción del MMA con radicales OH en ausencia de NO_x con el fin de simular la química troposférica de zonas rurales. Además, comparar los mecanismos y los rendimientos de las vías de reacción obtenidos en este estudio, con aquellos obtenidos simulando la química de las zonas contaminadas (altas concentraciones de NO_x) para determinar las posibles diferencias que operan en la química degradativa de cada tipo de atmósfera.

El planteo de este interrogante surge por la evidencia de que el rendimiento de los canales degradativos para las reacciones de los radicales OH con ésteres de acrilato son particularmente sensibles a la presencia de NO_x, afectando la naturaleza de los intermediarios de reacción mediante la promoción de los canales moleculares como la reacción con el oxígeno o isomerización. [8-10]

Es conocido que la ruta de reacción principal para la reacción entre el radical OH y el MMA es inicialmente la adición del radical al doble enlace C=C como se muestra en la ecuación 1



(1)

Luego de la adición del radical OH, como ya lo establecieron muchos estudios, la química subsiguiente dará lugar a la formación de radicales peroxilos que serán reducidos en presencia o ausencia de NO_x formando radicales alcoxilo ($RO^{\bullet}$).

En esta fase de reducción existe actualmente una discusión importante respecto a las especies que participarían en la formación de estos radicales alcoxilo.[11]

Cuando se trata de atmósferas con bajas concentraciones de NO_x, como en zonas rurales y aquellas en la capa límite marina, el tiempo de vida de los radicales $RO_2^{\bullet}$ aumenta considerablemente y otras vías de reacción comienzan a tomar relevancia. Los modelos que estudian los procesos de degradación troposférica de los COV´s consideran que el principal destino para $RO_2^{\bullet}$ en estas condiciones es la recombinación radicalaria $RO_2^{\bullet}$ + $RO_2^{\bullet}$ o la reacción con radicales HO_2. Sin embargo, la evidencia reciente sugiere la importancia de considerar las reacciones entre los radicales OH y los radicales $RO_2^{\bullet}$, proponiendo que estos serían en realidad un sumidero importante de radicales $RO_2^{\bullet}$ en atmósferas no contaminadas.[12, 13]

Sin embargo, la discusión mencionada anteriormente se centra en pequeñas moléculas tales como los radicales metilperoxilos ($CH_3O_2^{\bullet}$), mientras que la química de los radicales $RO_2^{\bullet}$ de cadenas carbonadas más largas aún permanece sin ser explorada. Por esta razón, se hace necesario realizar un estudio exhaustivo tanto teórico como experimental para entender el destino en la atmósfera de estos radicales.

Por otro lado existen estudios computacionales realizados por Gao y colaboradores sobre las constantes de velocidad de los posibles canales de oxidación atmosférica del MMA frente a los radicales OH y los radicales NO_3.[14] Este estudio describe teóricamente la oxidación de MMA simulando concentraciones elevadas de NO_x. A pesar de que reportan un análisis cinético global que tiene un razonable acuerdo con las mediciones experimentales, el trabajo no proporciona una descripción exhaustiva en relación a los mecanismos y los intermediarios involucrados, como tampoco hay una interpretación molecular sobre la reactividad de estas especies en términos de sus propiedades electrónicas.

En este contexto, en este capítulo se buscó presentar un estudio computacional usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) en vista de la ausencia de cálculos teóricos que podrían ayudar a interpretar la tendencia de reactividad desde el punto de vista de la cinética y dinámica molecular en el mecanismo de la reacción de oxidación de MMA en diferentes escenarios atmosféricos.

8.2 Condiciones experimentales

- Cuantificación de los productos formados:

Las medidas experimentales fueron realizadas en una cámara de teflón 80 L a presión atmosférica (760 ± 10) Torr y (298 ± 2) K.

Los reactivos orgánicos se introdujeron en el reactor con la ayuda de una corriente de aire sintético como se explica en el Capítulo 4. El reactor fue llenado hasta su capacidad máxima a presión atmosférica. La mezcla de reacción, constituida por el compuesto utilizado como estándar interno (ácido acético), el H_2O_2 y el MMA fue diluída con aire en el interior de la cámara de reacción y se dejó reposar durante una hora antes de realizar la primera fotólisis. Antes de cada serie de experimentos, el reactor se limpió llenándolo con una mezcla de O_2 y N_2 y se fotolizó durante 15-25 minutos con 4 lámparas germicidas (Philips 30W, UV ≈ 254 nm) para producir O_3. Después de este procedimiento, se limpió nuevamente por lavados sucesivos con aire. La ausencia de impurezas se comprobó mediante CG-FID antes de realizar los experimentos.

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) fue utilizado para generar los radicales OH *in situ* por fotólisis utilizando un conjunto de lámparas germicidas:

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,^{\bullet}OH \qquad (2)$$

Las muestras fueron tomadas periódicamente del reactor de teflón usando la técnica de SMPE, para ello se empleó una fibra constituida por DVB / CAR / PDMS ya que mostró una buena respuesta para estos compuestos. El tiempo de adsorción de los analitos en el interior del reactor fue de 15 minutos a 298 K y la desorción se llevó a cabo en el puerto de inyección del cromatógrafo durante 2 minutos a 473 K.

La cuantificación del producto de reacción (piruvato de metilo) se realizó usando la técnica del estándar interno. El compuesto utilizado como estándar interno fue ácido acético, ya que mostró conversiones despreciables a los tiempos de reacción utilizados y una buena separación cromatográfica del resto de las señales bajo las condiciones empleadas. Además, para eliminar posibles contribuciones de reacciones oscuras, se prepararon mezclas de peróxido de hidrógeno, MMA y ácido acético en aire y se dejaron reposar en la oscuridad durante dos horas. En todos los casos, la reacción de las especies orgánicas con el precursor de radicales OH (H_2O_2) en ausencia de luz UV fue despreciable (menor al 2%).

Por otro lado, para comprobar que no existían pérdidas por fotólisis de los reactivos, se irradiaron durante 30 minutos mezclas del éster insaturado y el estándar interno en aire (en

ausencia de H_2O_2) utilizando todas las lámparas germicidas que rodean la cámara. No se detectó fotólisis significativa de ninguno de los reactivos, lo que se comprobó mediante la reproducibilidad de las áreas cromatográficas en el tiempo.

Las concentraciones iniciales utilizados en los experimentos fueron 80-120 ppm para MMA y 50 ppm para ácido acético. Los compuestos orgánicos se monitorearon mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama con un equipo Shimadzu GC-14B utilizando una columna capilar HP-20M (Carbowax 20M, 25 m x 0,2 mm x 0,1 m), con un programa de temperaturas entre 40 y 120 ºC.

La técnica analítica empleada para la identificación cualitativa de los productos formados después de la irradiación fue la cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas utilizando un equipo Shimadzu QP 5050 equipado con una columna DB-5MS (30 m - 0,12 mm).

- *Métodología de cálculos*

Los cálculos mecanocuánticos se realizaron con el paquete Gaussian 09.[15] La optimización de la geometría de los reactivos, productos y estados de transición se realizó con la teoría del funcional de la densidad, con el funcional MPWB1K[16] y la base 6-31+G(d, p) ya que la misma base fue utilizada para el desarrollo de este funcional. Este método fue aplicado con éxito en estudios cinéticos, mecanísticos y termoquímicos sobre reacciones con ésteres fluorados [17, 18] y otros compuestos carbonílicos.[19] Para determinar si los estados de transición identificados conectaban efectivamente entre reactivos y productos se realizaron cálculos de la coordenada intrínseca de reacción al mismo nivel de cálculo (IRC).[20, 21] Las energías de los estados estacionarios relevantes fueron refinados por MPWB1K/6-311++G(d,p) // MPWB1K/ 6-311+G(d, p) con fines comparativos.

En todos los casos, la contaminación por spin no fue significativa para los radicales calculados porque se encontró que $\langle S \rangle^2$ era de 0,76 en MPWB1K / 6-31 + G (d, p) antes de la aniquilación de spin, sólo ligeramente mayor que el valor esperado de $\langle S \rangle^2 = 0,75$ para dobletes. Las energías reportadas incluyen las correcciones de energía del punto cero (ZPE) a menos que se especifique lo contrario.

8.3 Resultados

8.3.1 Cuantificación de los productos de reacción

Para llevar a cabo la determinación de los productos se tomaron muestras cada 30 minutos después de cada período de 30 segundos de fotólisis de la mezcla de H_2O_2 / éster / ácido acético.

El análisis de los cromatogramas obtenidos por CG-EM mostró la formación de piruvato de metilo ($C_4H_6O_3$) como producto mayoritario de reacción, esto se pudo corroborar por comparación con un patrón puro en cuanto a su tiempo de retención y perfil de fragmentación. Se observó el ion con relación m/z = 43, característica del piruvato, y también los iones con relación m/z = 15, 102 y 42 correspondiente a las fragmentaciones más probables del piruvato de metilo.

De acuerdo a los productos observados, el destino principal de los radicales 1,2-hidroxialcoxilo formados parece ser la ruptura C1-C2. Esto se encuentra en acuerdo con los estudios anteriores de productos por FTIR en la reacción de OH con metacrilato de metilo en presencia de NO_x, realizado por Blanco y colaboradores.[4, 8]

El perfil de decaimiento en la concentración de MMA y el aumento de piruvato de metilo respecto al tiempo (Figura 8.1) demuestran que la formación de piruvato de metilo sería el resultado de un proceso primario de reacción.

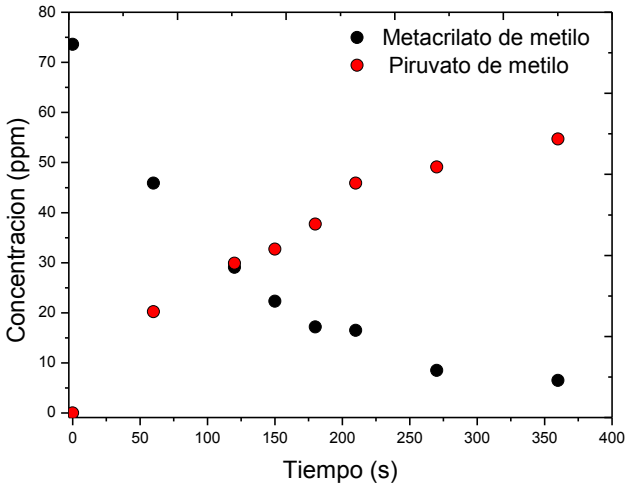


Figura 8.1. Gráfico del perfil concentración-tiempo de metacrilato de metilo y el producto de reacción obtenido a partir de fotólisis sucesivas de la mezcla de reacción en ausencia de NOx.

El análisis por cuadrados mínimos de los datos de la concentración de piruvato de metilo como una función de la cantidad de metacrilato de metilo que reaccionó (Figura 8.2) arrojó un valor de rendimiento molar de (76 ± 13) %. Se estimó que la contribución por reacciones

secundarias entre el piruvato de metilo formado y los radicales OH fue insignificante, por dicha razón no se hicieron correcciones al respecto.

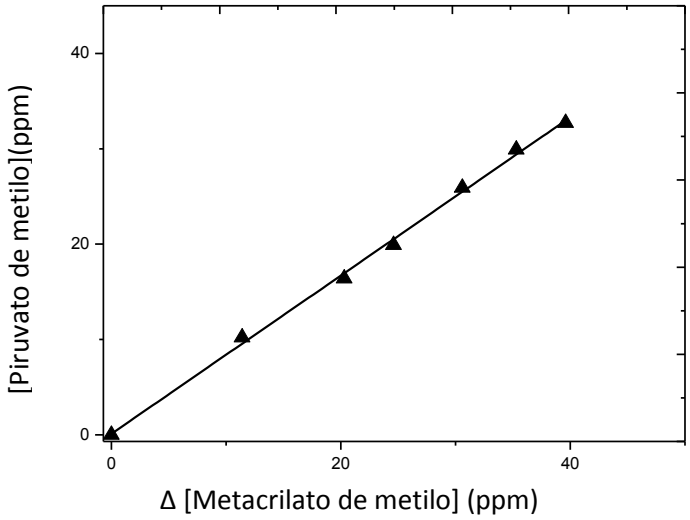


Figura 8.2. Gráfico de rendimiento obtenido para los productos de la reacción de metacrilato de metilo con radical OH. El Δ[metacrilato de metilo] corresponde al consumo del reactante, es decir: [metacrilato de metilo]$_0$ - [metacrilato de metilo]$_t$.

La cuantificación de piruvato de metilo se realizó por CG-FID utilizando la técnica de SPME para la preconcentración de los analitos. La Tabla 1 muestra el rendimiento de formación obtenido por análisis de cuadrados mínimos de los datos. Se prefiere citar el rendimiento final como un promedio de tres experimentos realizados en las mismas condiciones iniciales. Al menos siete cromatogramas fueron recogidos durante el curso de cada experimento. Los errores indicados se calcularon tomando dos veces la desviación estándar de los valores obtenidos por regresión lineal.

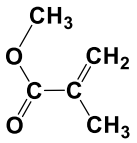
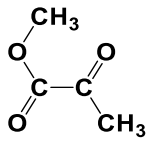
Ester insaturado	Producto	Rendimiento (%)	Comparación con determinaciones previas
 Metacrilato de metilo	 Piruvato de metilo	73 ± 9 72 ± 8 83 ± 5 **Promedio** **76 ± 13** Ausencia de NO_x	(92 ± 16)% [8] Presencia de NO_x

Tabla 1. Rendimientos de formación del producto identificado a partir de la oxidación iniciada por radicales OH de metacrilato de metilo en ausencia de NO_x.

Según lo sugerido por Blanco y colaboradores[8], los rendimientos de los diferentes canales de reacción para la reacción entre ésteres insaturados y radicales OH se ven afectados por la presencia de NO_x, por dicho motivo, recomiendan realizar nuevos estudios considerando el tipo de atmósfera (contaminada y remota) y así lograr representar correctamente los mecanismos de oxidación de esta clase de compuestos.

Observando la Tabla 1 se puede notar que existe una ligera variación en el rendimiento del canal de descomposición que lleva a la formación de piruvato de metilo, siendo este de (92%) cuando la reacción ocurre en presencia de NO_x y (76%) en ausencia de NO_x. Este hecho conduce a la suposición de que la presencia de NO_x podría afectar la naturaleza de los intermedios de reacción mediante la promoción de los canales moleculares como la reacción con oxígeno o isomerización. Esto podría deberse a que los radicales 1,2-hidroperoxilo sean favorecidos energéticamente, o sea, salen excitados colisonalmente y pueden remontar la barrera de activación después de la reacción con NO_x, lo que lleva preferiblemente, a la descomposición del aducto por su inestabilidad.

A través de la técnica de CG-EM empleada en este trabajo no hemos podido determinar con éxito la presencia de otros compuestos orgánicos, aunque se espera una apreciable contribución de los otros canales de reacción. La Figura 8.3 sugiere las posibles vías para la reacción entre metacrilato de metilo con radicales OH. La ruta de reacción principal implica la adición inicial de radical OH al átomo de carbono terminal del enlace C = C, formando radicales 1,2-hidroxialquilo como se ve en el mecanismo propuesto. Se espera que el mecanismo de adición al doble enlace represente el 98% de la reacción, según lo predicho por los cálculos de relación estructura-reactividad (SAR) realizado utilizando el software de cálculo de la Agencia de Protección Ambiental (EPA), AOPWIN v1.91.[22] Por su parte, para la abstracción de hidrógeno por el radical OH se calculó una constante de velocidad $k_{OH} = 3{,}54 \times 10^{-13}$ cm^3 $molécula^{-1}$ s^{-1}, lo que representa una contribución menor al 2% del valor total de la constante de velocidad global k_{OH} para el metacrilato de metilo. Por lo tanto, su contribución se consideró despreciable.

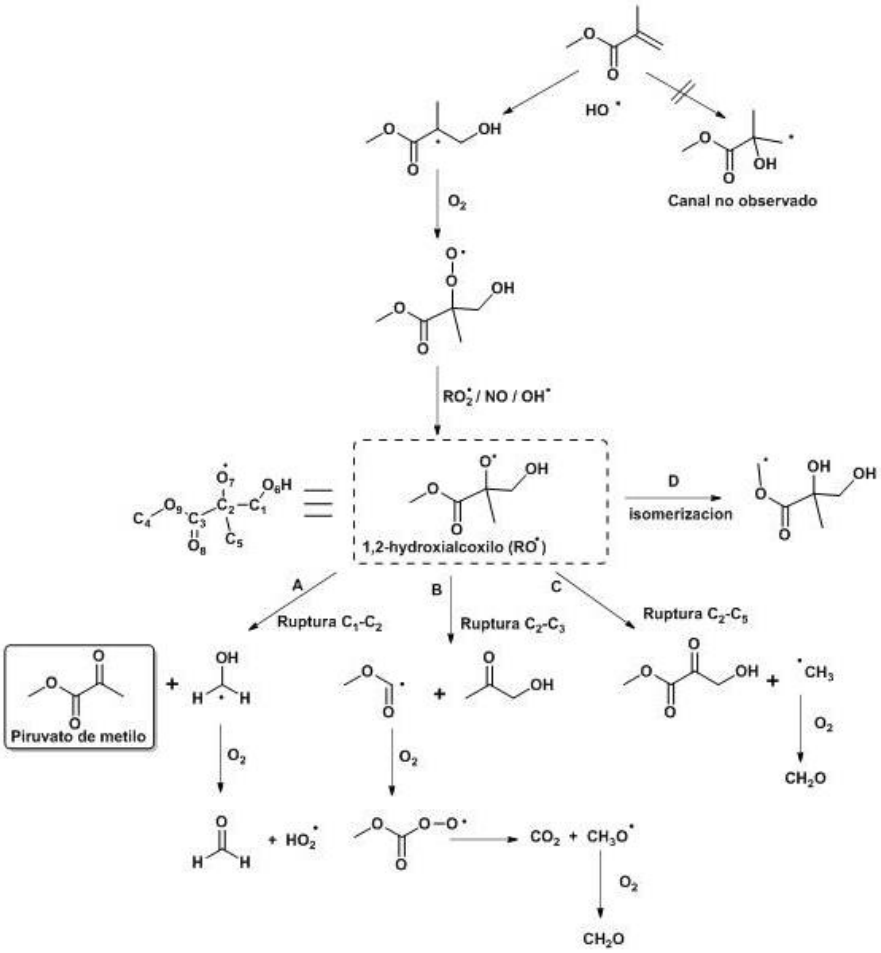


Figura 8.3. Mecanismo de reacción simplificado para el canal de adición en la oxidación iniciada por radicales OH de metacrilato de metilo. En línea de trazos, el radical alcoxilo a través del cual se plantean las fragmentaciones ($RO^{\bullet}$). En recuadro, el producto de degradación identificado y cuantificado.

Los radicales 1,2-hidroxialquilo formados reaccionarán luego con O_2 para formar los radicales 1,2-hidroperoxialquilo correspondientes ($RO_2^{\bullet}$). Estos radicales peroxilos formarán los radicales hidroxialcoxilos desde donde seguirán evolucionando por diferentes canales.

El 1,2-hidroxialcoxilo puede descomponer por varios canales (Figura 8.3) que incluyen: **(A)** ruptura C_1-C_2 para dar piruvato de metilo y los radicales $^{\bullet}CH_2OH$, **(B)** la ruptura de C_2-C_3 para dar hidroxiacetona y radicales $CH_3OC(O^{\bullet})$, o **(C)** eliminación de un grupo metilo para formar metil-3-hidroxi-2-oxopropanoato de etilo $CH_2(OH)$-C(O)-C(O)OCH_3. Además de los canales de descomposición, la posible reacción de isomerización por un cambio de posición de un átomo de H (canal D) no se puede excluir, por lo tanto, también se considera en el presente análisis.

8.3.2 Análisis teórico y discusión sobre la distribución de los productos observados experimentalmente

En el presente estudio fue elegido un funcional de densidad de capacidad probada para asistir a este tipo de reacciones, con el fin de entender las propiedades electrónicas que prevalecen en la distribución del producto observado. En este sentido, nuestro análisis se centra sólo en el seguimiento de los intermediarios relevantes en los procesos de oxidación fotoquímicos.

Teniendo en cuenta los resultados experimentales, está bien establecido que la adición inicial y la química posterior resultará en la formación de radicales 1,2-hidroxialcoxilo. La evolución de este intermediario de reacción desempeñará un papel central en la generación de nuevas especies; por ello el conocimiento sobre su reactividad química nos proporcionará también un valioso enfoque para entender su destino en la atmósfera.

Teniendo en cuenta los productos de degradación observados, este estudio no se ocupa de otras posibles reacciones del radical OH con el MMA (como abstracción de hidrógeno); por lo tanto el análisis se centró en las posibles rutas de fragmentación C-C del radical RO• (canales A, B y C de la Figura 8.3).

El rendimiento determinado experimentalmente muestra que la adición inicial se produce en el carbono olefínico terminal, de acuerdo con la estabilidad predicha teóricamente de los dos posibles aductos (señalados como aductos primarios y conjugados en la Figura 8.4). Como se puede ver, la adición al C terminal proporciona un aducto que tiene la posibilidad de estabilizarse por conjugación, mientras que el aducto primario lleva a la formación de un radical aislado menos favorecida. Sumado a esto, está el hecho de que el carbono primario está menos impedido estéricamente que el terciario para el proceso de adición.

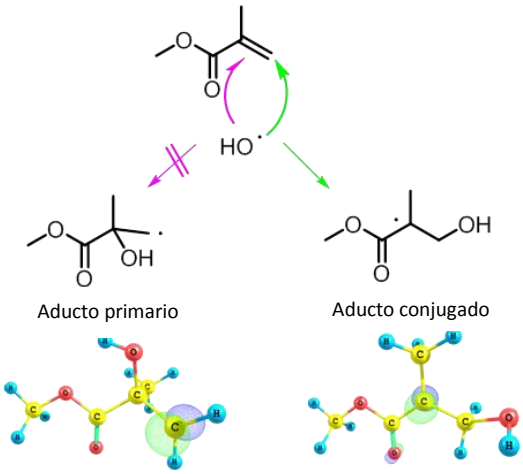


Figura 8.4. Gráfico esquemático para los dos posibles sitios de adición del radical OH al metacrilato de metilo (MMA). El Orbital SOMO se muestra para los aductos resultantes después de la adición del radical OH al doble enlace.

Una vez que la ruta de adición más favorable se estabiliza, y considerando que el aducto evoluciona hacia RO•, se simularon los diferentes canales de descomposición y de isomerización (canales A, B, C y D en la Figura 8.3). Tomando a este intermediario clave (aducto conjugado) como punto de partida, se realizó un análisis conformacional y el confórmero más estable fue considerado en nuestro análisis.

Los canales de reacción del radical RO• se representan esquemáticamente en la Figura 8.5. Teniendo en cuenta las diferentes vías, hay una diferencia importante de energía entre el canal A (ruptura C1-C2) y las vías alternativas de ruptura C-C.

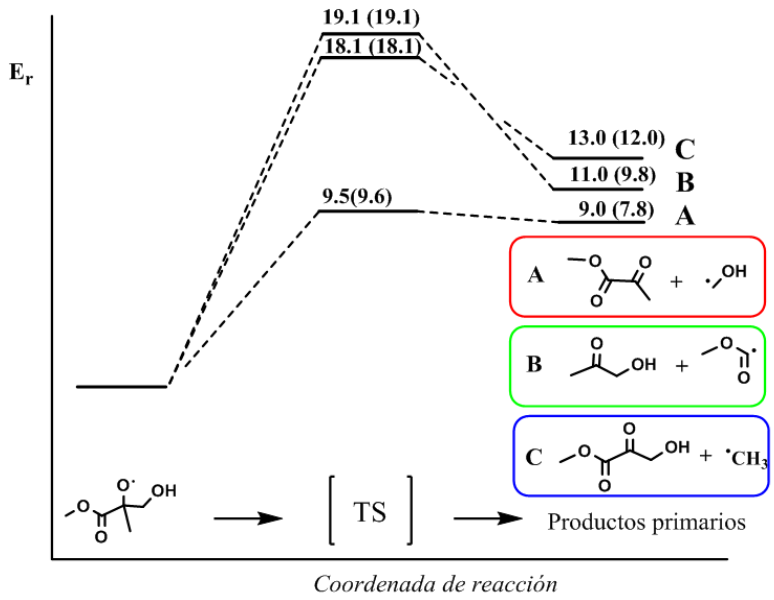
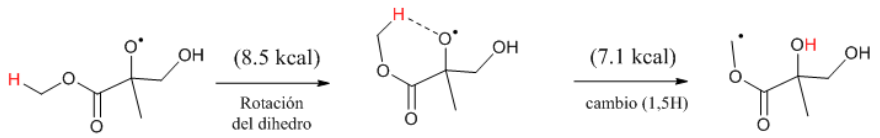


Figura 8.5. Perfiles esquemáticos de energía para los canales de reacción A-C al nivel MPWB1K / 6-31+G(dp). Los valores entre paréntesis son los valores de energías relativas corregidos por ZPE en MPWB1K / 6-311++G(d, p). Las energías relativas (en kcal) se representan con respecto a la energía del radical hidroxialcoxilo tomada arbitrariamente como cero.

Este canal de reacción (A) tiene la barrera de energía más baja (AE = 9,5 kcal mol^{-1}), lo que lo convierte en el camino de reacción más favorable. Esta altura de la barrera está en acuerdo con estudios anteriores en los que se informó que la barrera de activación era de alrededor de 10 kcal mol^{-1} para radicales β-hidroxialkoxilos similares.[23, 24] Por otra parte, la fragmentación C_2-C_5 que genera el hidroxi-metilpiruvato y la eyección de un radical metilo (canal C) muestra una barrera de activación de 18,1 kcal mol^{-1}. Por último, la fragmentación C_2-C_3 para producir hidroxi acetona es la menos favorecida cinéticamente (AE = 19,1 kcal mol^{-1}). Además de los datos sobre la cinética, los cálculos muestran que el canal A es también el más favorable desde el punto de vista termodinámico (9,0 kcal <11.0 kcal <13.0 kcal).

En el caso de la reacción de isomerización (canal D, Figura 8.3), la molécula requiere de dos pasos endotérmicos consecutivos, una rotación inicial del diedro para formar un segundo confórmero que posteriormente reaccionará a través de un estado de transición de seis miembros para formar el correspondiente radical alquilo (eq. 3). La rotación del diedro muestra una barrera de activación de 8,5 kcal y la barrera de energía para el segundo paso de migración (H-1,5) es de 7,1 kcal. Así, la isomerización puede considerarse un canal desfavorecido en comparación con el canal A.



(3)

De acuerdo con estos perfiles de energía, se espera que el radical RO• evolucione con predominio del canal A dada la gran diferencia de las barreras de activación calculadas. En todos los canales de reacción fue posible caracterizar las correspondientes estructuras del estado de transición.

La Figura 8.6 muestra las moléculas optimizadas y algunos parámetros geométricos y electrónicos obtenidos para los radicales hidroxialcoxilo iniciales y los posteriores estados de transición (ET) para los canales de descomposición. Los diferentes canales de descomposición generan dos fragmentos, uno radical y su contraparte de capa cerrada.

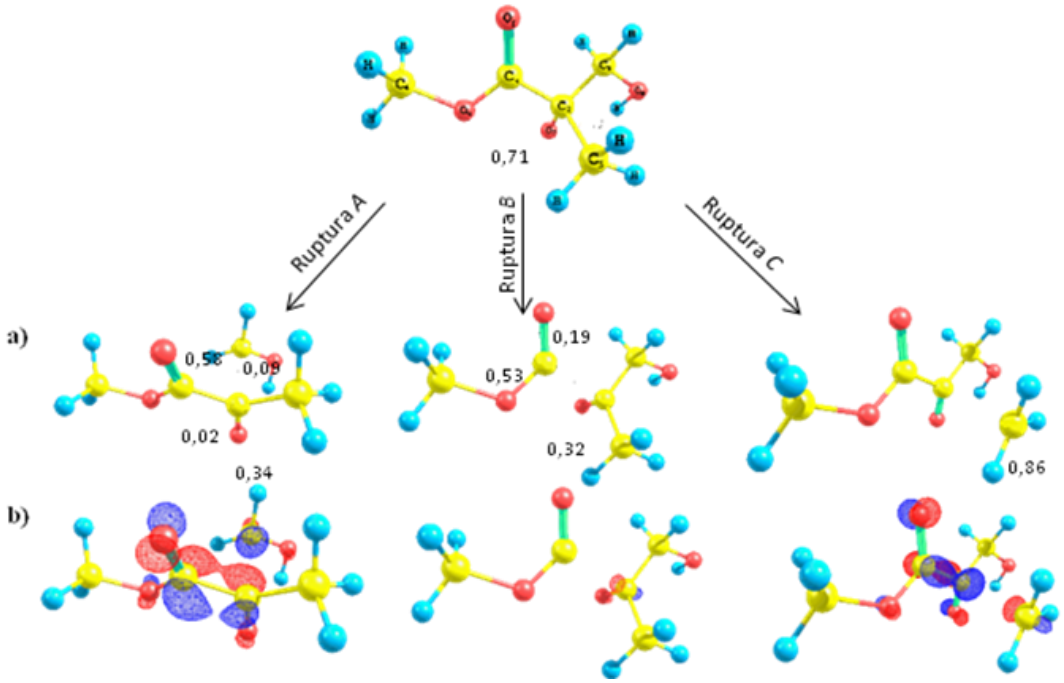


Figura 8.6. Estructuras de los estados de transición para los canales de fragmentación del radical hidroxialcoxilo (A, B y C). a) Muestra la densidad de spin atómico principal obtenido del análisis poblacional de Mulliken correspondiente a las estructuras del estado de transición. b) Gráfico del Orbital molecular (SOMO -1) a la geometría del estado de transición.

Ambos fragmentos requieren algún efecto de estabilización que podría ser analizado en la geometría del estado de transición a fin de comprender las barreras de activación desde un punto de vista electrónico. La visualización de la estructura optimizada del ET para el canal A (ET_A) a nivel electrónico revela que la densidad de spin molecular se encuentra deslocalizada entre diferentes átomos. Este efecto ayuda a estabilizar la estructura de capa abierta. También se puede observar que, mientras que el C_1 tiene sólo una parte del total de la densidad de spin, el resto está localizado en los átomos de oxígeno (O_7), favoreciendo su estabilización por deslocalización. La geometría optimizada del ET_A tiene los cuatro átomos (O_7, C_2, C_3 y O_8), casi en un mismo plano. Esta geometría promueve una conjugación entre ambos grupos carbonilo, como se muestra en el orbital molecular SOMO -1.

El estado de transición del canal C no se puede estabilizar debido al hecho de que la densidad de spin se encuentra casi en su totalidad en el carbono del grupo metilo (C_5), con alta localización electrónica. Sin embargo, los grupos carbonilo también pueden conseguir la conjugación de una manera similar a la observada para ET_A, como se ve en la Figura 8.6 b. La ausencia de deslocalización de spin en la estructura del ET_C explicaría su energía más alta en comparación con ET_A. En el último caso (ET_B), se observa una deslocalización electrónica inusual en el que el grupo carbonilo comparte la naturaleza radical entre el carbono (C_3) y oxígeno (O_8). Esta estructura no planar pierde la posibilidad de conjugación entre grupos carbonilo, resultando en un alto costo energético. El último efecto permite comprender la razón por la que este estado de transición es energéticamente menos accesible. En resumen, ET_A tiene dos efectos estabilizadores, la deslocalización del electrón no apareado y conjugación del sistema π. Estos dos efectos disminuyen la barrera de activación para este canal, mostrando grandes diferencias respecto a las fragmentaciones alternativas (canales B y C). Los otros canales sólo tienen un efecto estabilizador; entre ellos, es posible inferir que la conjugación de orbitales π es ligeramente más importante en términos de energía.

Una vez descriptas las propiedades electrónicas que explican la oxidación de MMA, es interesante comparar el rendimiento del producto formado bajo diferentes condiciones experimentales. Las diferencias en los rendimientos observados con y sin NO_x pueden ser analizadas por las diferencias termodinámicas asociadas a las reacciones que producen los radicales 1,2-hidroxialcoxilo. La Figura 8.7 resume las principales diferencias termodinámicas que se encuentran en los canales de reacción alternativos en presencia y ausencia de NO_x.

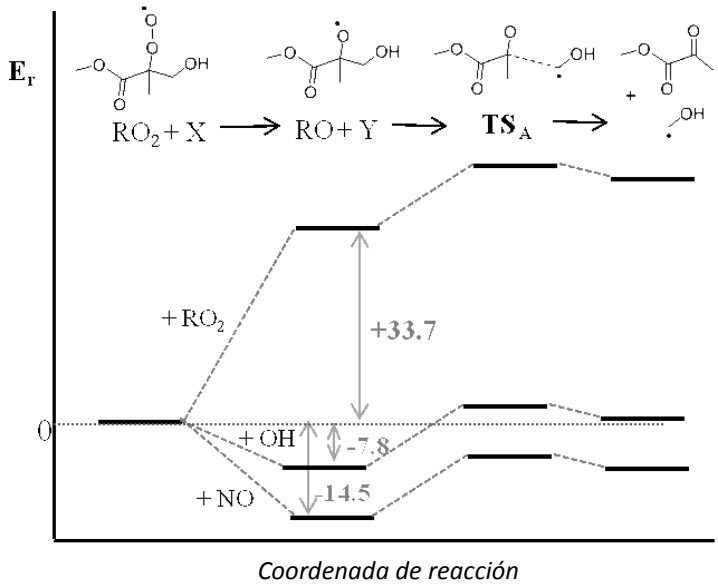


Figura 8.7. Perfiles esquemáticos de energía para la formación de radicales 1,2-hidroxialcoxilo y fragmentación del enlace C_1-C_2 al nivel MPWB1K / 6-31+G(d,p). Los valores totales de energía tienen las correcciones de ZPE en el mismo nivel. Las energías relativas (en kcal) se representan con respecto a la energía del estado fundamental del radical peroxilo tomada como cero a efectos comparativos.

En presencia de NO_x, el $RO^\bullet$ formado por la reacción entre $RO_2^\bullet$ y NO es exotérmico (-14,5 kcal mol^{-1}). Este valor calculado está dentro del intervalo (11-17 kcal mol^{-1}) determinados para los radicales peroxialquilo no sustituidos y algunos radicales peroxialquilo halogenados.[25-27] De acuerdo con este perfil de energía, el $RO^\bullet$ tendrá una considerable cantidad de energía de excitación interna, lo que se traduciría en una rápida descomposición a través de la ruptura del enlace C_1-C_2 de estos radicales alcoxilos "activados". Se espera por tanto que la descomposición compita eficazmente con la termalización colisional de los radicales $RO^\bullet$.

En ausencia de NO_x, se consideraron dos posibles mecanismos para la formación del $RO^\bullet$, la recombinación de 2 radicales peroxilos ($RO_2^\bullet$ + $RO_2^\bullet$) y la reacción entre el radical peróxilo y el radical OH ($RO_2^\bullet$ + $OH^\bullet$). Los cálculos muestran que la reacción entre radicales peroxilos será fuertemente endotérmica (33,7 kcal mol^{-1}), y por ello no parecería ser un canal favorecido. Por el contrario, la reacción entre el radical peroxilo y el radical OH para formar $RO^\bullet$ + $HO^\bullet_2$ evoluciona por un camino de reacción ligeramente exotérmico (-7,8 kcal mol^{-1}). En base a estos valores se espera que esta sea la ruta de reacción dominante en la formación de radical alcoxilo cuando nos encontramos en ausencia de NO_x. Además de nuestra hipótesis basada en un análisis termodinámico, la importancia de la reacción $RO_2^\bullet$ + $OH^\bullet$ ha sido demostrada cinéticamente para la reacción entre CH_3O_2 y radicales OH, encontrándose una constante de velocidad de (2.8 ± 1.4) x 10^{-10} cm^3 $molécula^{-1}s^{-1}$. Dicho valor es significativamente mayor en comparación con la constante de velocidad que se informó anteriormente para la reacción entre radicales peroxilos obtenido por Atkinson y colaboradores de (3.5 ± 0.12) x 10^{-13} $cm^3molécula^{-1}s^{-1}$).[12, 28] Teniendo en cuenta la

alta concentración de radicales OH en las condiciones experimentales utilizadas y la constante de velocidad asociada en su reacción con el radical $RO_2^{\bullet}$, la reacción entre CH_3O_2 y radicales OH sería seguramente el destino de esta especie en la cámara de simulación.

La reacción estudiada en esta investigación puede proceder a través de tres caminos de reacción alternativos como se muestra en las siguientes ecuaciones:

$$RO_2^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow RO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \quad (4\text{-a})$$

$$RO_2^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow R_{(-H)}O_2^{\bullet} + H_2O^{\bullet} \quad (4\text{-b})$$

$$RO_2^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow ROH^{\bullet} + O_2 \quad (4\text{-c})$$

Es interesante observar que en el caso de obtener un radical $RO_2^{\bullet}$ a partir del MMA, las reacciones 4-b y 4-c serían insignificantes. La ausencia de un α-H en el $RO_2^{\bullet}$ impide la reacción de abstracción de hidrógeno que plantea la reacción 4-b. Por otro lado, existe un impedimento estérico que impediría una reacción tipo SN_2 como lo plantea la reacción 4-c. De acuerdo con el producto observado, sólo la transferencia de un átomo de oxígeno (reacción 4-a) se lleva a cabo y podría ser la responsable del rendimiento informado.

Teniendo en cuenta tanto la formación del radical $RO^{\bullet}$ y el canal posterior de descomposición (canal A), que es un proceso termoneutro (1,2 kcal mol^{-1}), el $RO^{\bullet}$ producido tendrá poca o ninguna excitación interna. Como consecuencia de ello, parte de este intermediario podría ser termalizado y llevar a una formación menor de piruvato de metilo que cuando la reacción transcurre en presencia de NO_x, como se ha visto anteriormente en el caso de otros COV´s insaturados.[29] Estudios anteriores evidenciaron estos efectos de activación química de diferentes radicales alcoxilos en la química atmosférica. [30-32] Este trabajo explica por primera vez desde el punto de vista electrónico las posibles razones de dicho fenómeno.

8.4 Bibliografía

[1] U.S. Environmental Protection Agency. Health and Environmental Effects Profile for Methyl Methacrylate. EPA/600/x-85/364. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH. 1985.

[2] Kikuchi, Y., Hirao, M., Ookubo, T., Sasaki, A., Int. J. Life Cycle Assess. 19 (2014) 120.

[3] Finlayson-Pitts, B. J., Pitts Jr., J. N., Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere; Academic Press, New York, (2000).

[4] Blanco, M. B., Taccone, R. A., Lane, S. I., Teruel, M. A., Chem. Phys. Lett. 429 (2006) 389.

[5] Blanco, M. B., Bejan, I., Barnes, I., Wiesen, P., Teruel, M. A., Atmos. Environ. 43, (2009) 5996.

[6] Teruel, M. A., Lane, S. I., Mellouki, A., Solignac, G., Le Bras, G., Atmos. Environ. 40 (2006) 3764.

[7] Saunders, S.M., Baulch, D.L., Cooke, K.M., Pilling, M. J., Smurthwaite, P. I., Int. J. Chem. Kinet. 26 (1994) 113.

[8] Blanco, M. B., Bejan, I., Barnes, I., Wiesen, P., Teruel, M. A., Env. Sci. Techol. 48 (2014) 1692.

[9] Smith, D. F., McIver, C. D., Kleindienst, T. E., J. Atmos. Chem. 30 (1998) 209.

[10] Onel, L., Blitz, M., Dryden, M., Thonger, L., Seakins, P., Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 9935.

[11] Fittschen, C., Whalley, L. K., Heard, D. E., Environ Sci. Technol. 48 (2014) 7700.

[12] Bossolasco, A., Faragó, E. P., Schoemaecke, C., Fittschen, C., Chem. Phys. Lett. 593 (2014) 7.

[13] Archibald, A.T., Petit, A.S., Percival, C.J., Harvey, J.N., Shallcross, D.E., Atmos. Sci. Lett. 10 (2009) 102.

[14] Gao, R., Zhu, L., Zhang, Q., Wang, W., Int. J. Mol. Sci. 15 (2014) 5032.

[15] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., et al. Gaussian 09, Revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2010.

[16] Zhao, Y., Truhlar, D. G., J. Phys.Chem. A 108 (2004) 6908.

[17] Mishra, B. K., RSC Adv. 4 (2014) 16759.

[18] Mishra, B. K., Lily, M., Deka, R.C., Chandra, A. K., J. Mol. Graph. Model. 50 (2014) 90.

[19] Deka, R. C., Mishra, B. K., Chem. Phys. Lett. 595 (2014) 43.

[20] Gonzalez, C., Schlegel, H.B., J. Chem. Phys., 90 (1989) 2154.

[21] Hratchian, H.P., Schlegel, H.B., J. Chem. Theor. Comput. 1 (2005) 61.

[22] US Environmental Protection Agency, 2000. AOPWIN v1.91. Washington D.C., http://www.epa.gov/opptintr/exposure/docs/episuite.htm.

[23] Vereecken, L., Peeters, J., J. Phys. Chem. A 103 (1999) 1768.

[24] Orlando, J. J., Tyndall, G. S., Bilde, M., Ferronato, C., Wallington, T. J., Vereecken, L., Peeters, J., J. Phys. Chem. A 102 (1998) 8116.

[25] Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson Jr., R. F., Kerr, J. A., Rossi, M. J., Troe, J., J. Phys. Chem. Ref. Data 28 (1999) 191.

[26] Schneider, W. F., Nance, B. I., Wallington, T. J., J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 478.

[27] Schneider, W. F., Wallington, T. J., Barker, J. R., Stahlberg, E. A., Ber. Bunsen-Ges, 102 (1998) 1850.

[28] Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., Troe, J., J. Atmos. Chem. Phys. 6 (2006) 3625.

[29] Blanco, M. B., Bejan, I., Barnes, I., Wiesen, P., Teruel, M. A., Env. Sci. & Technol. 46 (2012) 8817.

[30] Hurley, M. D., Wallington, T. J., Bjarrum, M., Javadi, M. S., Nielsen, O. J., J. Phys. Chem. A 112 (2008) 8053.

[31] Hurley, M. D., Wallington, T. J., Laursen, L., Javadi, M. S., Nielsen, O. J., Yamanaka, T., Kawasaki, M., J. Phys. Chem. A 113 (2009) 7011.

[32] Thüner, L. P., Barnes, I., Becker, K. H., Wallington, T. J., Christensen, L. K., Orlando, J. J., Ramacher, B., J. Phys. Chem. A 103 (1999) 8657.

Capítulo 9

Implicaciones atmosféricas y Conclusiones

Capítulo 9

9.1 Tiempos de residencia en la atmósfera de los COV´s

Una vez en la atmósfera, un compuesto orgánico volátil se encuentra sometido a diferentes procesos de eliminación incluyendo fotólisis, reacciones homogéneas y heterogéneas y la remoción por deposición húmeda y seca. Para determinar la importancia real en la atmósfera de las reacciones estudiadas en este trabajo, se puede comparar la reactividad que presentan los compuestos estudiados con los principales oxidantes troposféricos utilizados en este trabajo: $OH^{\bullet}$, O_3 y Cl. Así, los tiempos de residencia o de vida (τ) de los alcoholes insaturados en la atmósfera con respecto a la pérdida por reacciones en fase gaseosa pueden ser calculados utilizando las constantes de velocidad obtenidas en este estudio de la siguiente forma:

El tiempo de vida se define como el tiempo necesario para que la concentración de un compuesto se reduzca en 1/e de su valor inicial. Así, para una reacción bimolecular:

$$\text{Alcohol + oxidante} \longrightarrow \text{Productos} \qquad (1)$$

Donde el oxidante será la especie reactiva que inicia el proceso de oxidación en la atmósfera: Radical OH, átomos de Cl y moléculas de O_3.

La expresión matemática que define la velocidad de ocurrencia de este tipo de reacciones está dada por:

$$\frac{\partial[Alcohol]}{\partial t} = -k_{alcohol} \times [oxidante] x [Alcohol] \qquad (2)$$

Integrando la ecuación (2) entre un tiempo t_0 y t_t:

$$\ln \frac{[Alcohol]_0}{[Alcohol]_t} = k_{alcohol} \times [oxidante]_t \qquad (3)$$

Por lo tanto, cuando el término $[Alcohol]_t = 1/e\ [Alcohol]_0$, entonces $t = \tau$. Es decir, será equivalente al tiempo de vida del compuesto y este vendrá dado por:

$$\tau = \frac{1}{k_{alcohol} \times [oxidante]} \qquad (4)$$

De esta forma, a partir de las constantes cinéticas obtenidas en este trabajo a temperatura ambiente y de la concentración media troposférica de cada una de las especies oxidantes podemos estimar los tiempos de vida de los alcoholes insaturados respecto a sus reacciones en fase gaseosa con OH, O_3 y Cl.

Las concentraciones típicas de oxidantes utilizadas para realizar los cálculos de τ fueron las siguientes:

- [OH]: Se tomó un valor promedio de 12 hs de medición durante el día, siendo este de 2×10^6 radicales cm^{-3}.[1]
- [O_3] = Se tomo un valor promedio de 24 hs, el valor utilizado fue de 7×10^{11} moléculas cm^{-3}.[2]
- [Cl]: Se tomó un valor promedio de la concentración entre la capa límite marina y áreas urbanas, siendo este de 1×10^4 átomos cm^{-3}.[3-5]

9.1.1 Cálculo de los tiempos de vida de los alcoholes insaturados estudiados

En la Tabla 1 se presentan los tiempos de vida calculados para los alcoholes insaturados estudiados, sólo se tomaron en consideración los tiempos de vidas que fueron posibles calcular como producto de las determinaciones en este trabajo. La remoción por reacciones en fase gaseosa con el radical NO_3 no se considera en la tabla, pero si se incluye un breve análisis en la discusión de los resultados.

Alcohol insaturado	τ_{OH} (horas)	τ_{O3} (horas)	τ_{Cl} (horas)
***(E)*-2-hexen-1-ol**	1,40	6,7	**81**
***(E)*-3-hexen-1-ol**	1.25	6.9	**81**
***(Z)*-3-hexen-1-ol**	1,00	6.6	**95**
***(Z)*-3-hepten-1-ol**	1.09	-	**73**
***(Z)*-3-octen-1-ol**	**0.94**	**-**	**67**

Tabla 1. Tiempos de vida en la atmósfera estimados para las reacciones de los alcoholes insaturados estudiados en este trabajo tomando en cuenta la remoción en fase gaseosa por radicales OH, O_3 y átomos de Cl.

La remoción atmosférica de estos compuestos por medio del proceso de fotólisis puede considerarse insignificante ya que estos poseen gran estabilidad en la región actínica del espectro electromagnético. Respecto a sus reacciones en fase gaseosa, considerando el intervalo de unas pocas horas en los tiempos de vida calculados frente a los distintos oxidantes podríamos asumir que los alcoholes insaturados estudiados serán eliminados rápidamente de la atmósfera principalmente por esta vía. Durante el día, cuando la concentración de radical OH es apreciable, se espera que sea la principal especie encargada de remover a los alcoholes insaturados de la tropósfera, mientras que por la noche adquirirá relevancia la química asociada a la degradación por radicales NO_3. Los tiempos de vida calculados entre 1 y 2 hs frente al radical OH nos indica también que estos compuestos volátiles no se transportarán largas distancias desde su lugar de emisión, teniendo por lo tanto un claro impacto a escala local.

En cuanto a la reacción con moléculas de O_3, ésta podrá colaborar en la remoción atmosférica también pero solo en menor medida ya que por su concentración y constantes de velocidad de reacción frente a los alcoholes se estiman tiempos de vida tres veces mayores respecto a aquellos con el radical OH. Particularizando el análisis para la ciudad de Córdoba, estudios previos revelaron la presencia de concentraciones muy bajas de O_3 en la zona urbana de la ciudad. Como posible causa, los autores argumentan que este oxidante sería consumido a través de una serie de reacciones donde intervendrían los oxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos abundantes debido principalmente al poco mantenimiento y a veces remoción de los catalizadores que forman parte del sistema de escape de los gases de automóviles.[6] Las ecuaciones (1)-(3) describen el proceso planteado:

$$NO_2 \rightarrow NO + O \quad (1)$$

$$O + O_2 \rightarrow O_3 \quad (2)$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (3)$$

Sin embargo, es interesante citar también un fragmento de este trabajo donde se refiere a la posible interacción entre los NO_x emitidos en las ciudades con las zonas rurales colindantes donde existe una concentración significativa de COV´s de origen biogénico. Bajo estas condiciones la química degradativa asociada al O_3 podría adquirir relevancia: Por ejemplo, si tomamos en cuenta las altas concentraciones de NO_x que pueden ser emitidas en una ciudad poblada y el traslado de estas especies a zonas rurales donde se producen importantes episodios de emisiones de COV´s a la atmósfera por causa de un incendio a cielo abierto (ya sea este intencional como para preparar un terreno para cultivo o accidental) o durante la época de cosecha de grandes extensiones de cultivos liberándose a la atmósfera grandes concentraciones de compuestos orgánicos oxigenados como los alcoholes insaturados estudiados en este trabajo (como respuesta

al daño mecánico producido a la planta que se cosecha) sería lógico pensar que en dichas zonas las concentraciones medias de ozono troposférico podrían aumentar considerablemente teniendo así un mayor impacto en la química de la atmósfera.

En cuanto a las reacciones iniciadas por átomos de cloro, los tiempos de vida en el orden de los días sugieren una pequeña contribución en la remoción atmosférica de estas especies. Las reacciones con átomos de Cl serán significativas sólo cuando nos encontremos en zonas urbanas con actividades industriales que tengan asociadas emisiones de especies precursoras de átomos de cloro ($ClNO_2$ y HCl) y en las regiones vecinas a la costa marina donde la concentración de Cl puede llegar a niveles de 1 x 10^5 moléculas cm^{-3} o superiores.[7, 8]

9.1.2 Impacto atmosférico de los productos formados por la degradación de los alcoholes insaturados estudiados

De los pocos estudios de productos que se han sido realizado sobre la degradación atmosférica de los alcoholes insaturados en la atmósfera por los radicales OH, O_3 y átomos de Cl, se sabe que los productos principales consisten en una variedad de aldehídos, cetonas y nitratos orgánicos.[9, 10] Como se indicó en los capítulos 5 y 6, los productos formados por la oxidación iniciada por radicales OH de los alcoholes insaturados estudiados serán en gran medida aldehídos, hidroxialdehídos y otros compuestos carbonílicos. Éstos compuestos pueden a su vez contribuir a través de su oxidación a la formación de compuestos nitrogenados como el peroxiacetilnitrato (PAN) y otros peroxinitratos que actúan como importantes reservorios de NO_x facilitando su transporte a través de la tropósfera hacia zonas donde no existe contaminación asociada a estos óxidos de nitrógeno.[11] Sumado a esto, se encuentra el hecho de que estudios recientes demostraron también la formación de aerosoles orgánicos secundarios (SOA) en la degradación iniciada por radicales OH de alcoholes insaturados, fenómeno que también fue observado por la degradación de los compuestos estudiados en este trabajo por la técnica de FTIR.[9]

Como parte del estudio de la cuantificación de productos, se encontró que los rendimientos obtenidos en este trabajo para los productos generados por descomposición del *(E)*-3-hexen-1-ol y el *(Z)*-3-hepten-1-ol en la reacción iniciada por radicales OH muestran una marcada diferencia con aquellos informados para el isómero *(Z)*-3-hexen-1-ol en presencia de NO_x.[12] Es por ello que sería interesante evaluar experimentalmente los cambios en la distribución de productos generados en presencia y ausencia de NO_x en este tipo de compuestos para determinar de forma más clara cuales son las posibles causas que dan lugar a dicho fenómeno.

Por otro lado, considerando la degradación iniciada por átomos de Cl, esta podría dar lugar a la formación de especies ligeramente diferentes, como aldehídos y cetonas halogenados

que se comportarían de manera diferente en la atmósfera, sin embargo dichos estudios escapan a los objetivos de esta tesis.

9.2 Análisis de la química degradativa del metacrilato de metilo en atmósferas urbanas y rurales

Para una mejor aproximación a la comprensión de los mecanismos relacionados con la degradación troposférica del metacrilato de metilo en diferentes condiciones atmosféricas, este trabajo se centró en el estudio de la oxidación iniciada por radicales OH en zonas remotas, donde la presencia de NO_x es escasa. En este sentido se realizó un estudio teórico y experimental con el fin de comprender el mecanismo de reacción y determinar el rendimiento del producto mayoritario formado.

En ausencia de NO_x, se observó que el piruvato de metilo era el producto mayoritario de reacción, con un rendimiento de (76 ± 13)% de acuerdo a la descomposición de los radicales 1,2-hydroxialcoxilo formado. Comparando estos resultados, en entornos ricos en NO_x, la generación de radicales $RO^{\bullet}$ a través de la reacción $RO_2^{\bullet}$ + NO demostró ser la más exotérmica, lo que podría traducirse en un mayor rendimiento del producto de descomposición debido a un efecto de activación química. En comparación con lo obtenido en estudios previos por Blanco y colaboradores, [13] es posible observar una diferencia en la tendencia de reactividad del metacrilato de metilo si la reacción se produce en presencia o ausencia de NO_x. Es posible que, como se explicó en el capítulo 9, que el canal de descomposición se vea favorecido en presencia de NO_x por generar radicales peroxilos más energéticos e inestables. Un análisis teórico proporcionó información a nivel electrónico sobre la prevalencia de la fragmentación A (ruptura C_1-C_2), lo que sugiere que la formación de piruvato de metilo es cinéticamente y termodinámicamente más favorable que los canales alternativos (B y C). De acuerdo con nuestros resultados fue posible explicar también la diferencia en el rendimiento de piruvato de metilo observada en presencia y ausencia de NO_x.

9.2.1 Análisis de la importancia de la reacción entre los radicales hidroperoxilo y el radical OH en la degradación de metacrilato de metilo

Como producto del análisis teórico fue posible investigar sobre la reacción entre el radical $RO_2^{\bullet}$ y el radical OH, aportándose una explicación teórico -experimental. Fue interesante notar que ésta reacción mostró ser ligeramente exotérmica, lo que llevó a considerarla un camino de reacción más probable en la formación del radical $RO^{\bullet}$, a diferencia de la vía generalmente aceptada donde los radicales alcoxilos se generan por la recombinación de dos radicales $RO^{\bullet}_2$. Los

cálculos sugieren que la vía de recombinación es fuertemente endotérmica y poco probable desde el punto de vista termodinámico.

Sobre la base de los estudios actuales y anteriores, se hace evidente la necesidad de una discusión más profunda sobre la influencia de la reacción $RO_2^{\bullet}$ + OH en el mecanismo de degradación atmosférica, sobre todo en condiciones libres de NO_x. La necesidad es evidente, ya que de tener mayor relevancia que la reacción de recombinación radicalaria entre las especies $RO_2^{\bullet}$, que se plantea hasta hoy como la reacción general en los modelos atmosféricos, los productos finales que se esperarían como resultado de la degradación podrían ser significativamente diferentes. Con tal fin, se requerirá de un enfoque combinado entre mediciones experimentales y predicciones teóricas para entender especialmente aquel radical peróxido derivado de especies químicamente más complejas, con el fin de comprender completamente la reactividad química y las repercusiones atmosféricas de estas especies.

9.3 Objetivos alcanzados en esta tesis

✓ Se determinaron las constantes de velocidad para las reacciones de OH, Cl y O_3 con una serie de alcoholes insaturados biogénicos. Dichos estudios pudieron ser realizados en diferentes cámaras de simulación atmosférica utilizando diferentes técnicas de detección de las especies.

✓ La reactividad de los alcoholes insaturados fue relacionada con su estructura química obteniéndose evidencia de factores preponderantes sobre las tendencias de reactividad frente a las reacciones con OH, O_3 y Cl.

✓ Se presentaron relaciones de energía libre correlacionando las reactividades de distintos compuestos orgánicos volátiles con OH y Cl obteniéndose una expresión matemática útil para predecir de forma aproximada valores de *k* que no hayan sido determinadas experimentalmente.

✓ Se puso a punto una metodología de cuantificación utilizando la técnica de microextracción en fase sólida acoplada a la cromatografía gaseosa.

✓ Se identificaron y cuantificaron los productos de degradación atmosférica en las reacciones iniciadas por el radical OH de una serie de alcoholes insaturados y de un éster antropogénico (metacrilato de metilo) simulando atmósferas rurales.

✓ Se determinaron desde el punto de vista teórico y experimental los factores preponderantes que marcan las diferencias en los rendimientos de los canales de degradación atmosférica de metacrilato de metilo iniciada por el radical OH cuando se consideran distintos tipos de atmósferas (urbanas y rurales).

9.4 Bibliografía

[1] Hein, R., Crutzen, P. J., Heimann, M., Glob. Biogeochem. Cycles. 11 (1997) 43.

[2] Logan, J. A., J. Geophys. Res. 90 (1985) 463.

[3] Wingenter, O.W., Kubo, M.K., Blake, N.J., Smith, T.W., Blake, D.R., Rowland, F.S., J. Geophys. Res. 101 (1996) 4331.

[4] Wingenter, O.W., Sive, B. C., Blake, N. G., Blake, D. R., Rowland, F. S., J. Geophys. Res., 110 (2005) D20308.

[5] Tanaka, P. L., Riemer, D. D., Chang, S., Yarwood, G., Mc Donald-Buller, E. C., Apel, E. C., Orlando, J. J., Silva, P. J., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Neece, J. D., Mullins, C. B., Allen, D. T., Atmos. Environ. 37 (2003) 1393.

[6] Olcese, L. E., Toselli, B. M., Atmos. Environ. 36(2) (2002) 299.

[7] Singh, H.B., Gregory, G.L., Anderson, B., Browell, E., Sachse, G.W., Davis, D.D., Crawford, J., Bradshaw, J.D., Talbot, R., Blake, D.R., Thornton, D., Newell, R., Merrill, J., J. Geophys. Res. 101 (1996) 1907.

[8] Riedel, T.P., Wagner, N.L., Dubé, W.P., Middlebrook, A.M., Young, C.J., Öztürk, F., Bahreini, R., VandenBoer, T.C., Wolfe, D.E., Williams, E.J., Roberts, J.M., Brown, S.S., Thornton, J.A., J. Geophys. Res. Atmos. 118 (2013) 8702.

[9] Bernard, F., Daële, V., Mellouki, A., Sidebottom, H., J. Phys. Chem. A 116 (2012) 6113.

[10] Calvert, J.G., Mellouki, A., Orlando, J.J., Pilling, M.J., Wallington, T.J., 2011. The Mechanism of Atmospheric Oxidation of the Oxygenates. Oxford University Press, New York.

[11] Benjamin, S. F., Roberts, C. A., Appli. Math. Model. 31 (2007) 2446.

[12] Aschmann, S.; Yonghui, S.; Arey J.; Atkinson, R., Atmos. Environ., 31 (1997) 3551.

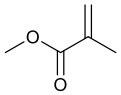
[13] Blanco, M. B., Bejan, I., Barnes, I., Wiesen, P., Teruel, M. A., Env. Sci. Techol. 48 (2014) 1692.

Anexo

1. *Parámetros de cálculos teóricos para las reacciones de Metacrilato de metilo*

1.1 *Coordenadas cartesianas*

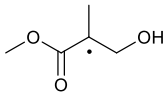
Metacrilato de metilo (MMA)



scf done: -345,630085

C	0,036328	-0,036411	0,057846
O	-0,036198	-0,026827	1,471158
C	1,135483	0,022621	2,099388
O	2,188119	0,057088	1,515419
C	1,028783	0,031606	3,577546
C	2,334136	0,085709	4,292998
C	-0,158252	-0,007020	4,172042
H	-0,987561	-0,080425	-0,290240
H	0,523996	0,863725	-0,303236
H	0,594746	-0,900802	-0,287678
H	-0,237656	-0,000441	5,248542
H	-1,069445	-0,045397	3,597970
H	2,184684	0,089351	5,367826
H	2,955048	-0,765266	4,023318
H	2,891181	0,975202	4,008510

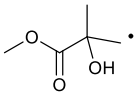
Radical alquilo para la adición terminal



scf done: -421,395390

C	0,025108	0,105537	0,040453
O	0,267838	0,528534	1,367747
C	1,269330	-0,103078	1,991690
C	1,475784	0,362149	3,342252
O	1,922694	-0,975063	1,455617
C	2,621740	-0,199571	4,106191
O	2,273771	-0,532445	5,429007
C	0,642419	1,428336	3,934683
H	-0,807727	0,699979	-0,312700
H	0,901839	0,271499	-0,578386
H	-0,222554	-0,951471	0,016751
H	3,042857	-1,045036	3,566371
H	3,404201	0,556049	4,196789
H	1,717486	-1,308303	5,416025
H	0,764126	1,445376	5,013175
H	0,935248	2,405132	3,540176
H	-0,407817	1,302191	3,685227

Radical alquilo de la adición terciaria

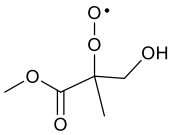


scf done: -421,377624

C	0,364379	0,415335	-0,043094
O	0,388704	0,551436	1,369708
C	0,898470	-0,479300	2,036645
C	0,944450	-0,215851	3,535934

O	0,044404	0,787532	3,918095
O	1,327772	-1,464666	1,506208
C	0,583697	-1,455483	4,260720
C	2,383119	0,211907	3,854114
H	-0,080689	1,325982	-0,421331
H	1,372598	0,291136	-0,424624
H	-0,230233	-0,447655	-0,323313
H	0,019786	-1,369418	5,173326
H	0,966475	-2,402695	3,923385
H	2,454804	0,408370	4,919234
H	3,087562	-0,568213	3,581429
H	2,635178	1,122848	3,312813
H	0,049755	1,476510	3,254423

Radical peroxilo $RO_2^{\bullet}$

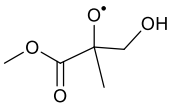


scf done: -571,696330

C	0,002782	0,006441	0,011731
O	0,004539	0,013700	1,432284
C	1,194182	0,049158	1,997967
C	1,109080	0,095834	3,512116
O	-0,017142	-0,760913	3,846571
O	2,230368	0,093183	1,394555
C	2,388850	-0,462030	4,121705
O	2,567813	-0,117020	5,457446
C	0,794911	1,501628	3,969858

H	-1,037706	-0,041108	-0,279188
H	0,468826	0,909859	-0,367978
H	0,545546	-0,856983	-0,358413
H	2,398029	-1,543841	3,971803
H	3,220520	-0,044359	3,565339
H	1,857608	-0,508347	5,964684
H	0,673426	1,503089	5,047739
H	1,620217	2,161624	3,719833
H	-0,115108	1,857292	3,496668
O	-0,094363	-0,973548	5,117294

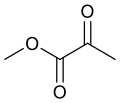
Radical 1,2 hidroxialcoxilo (RO•)



scf done: -496,568271

C	0,420989	0,421109	-0,098255
O	0,511603	0,608007	1,305725
C	0,682240	-0,490362	2,012987
O	0,769335	-1,593985	1,546713
C	0,799289	-0,220286	3,505132
C	0,552714	-1,502696	4,308337
O	0,615869	-1,229425	5,671930
C	2,216213	0,323145	3,781550
O	-0,033980	0,763129	3,925266
H	0,274656	1,407546	-0,517248
H	1,333583	-0,026872	- -0,478457
H	-0,417263	-0,225219	-0,337233

H	-0,414137	-1,917786	4,019099
H	1,313128	-2,240249	4,077573
H	0,013584	-0,506650	5,851658
H	2,346723	0,421050	4,853284
H	2,933868	-0,395151	3,394348
H	2,352163	1,281341	3,292715

Piruvato de metilo 

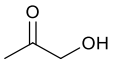
scf done: -381,541188

C	0,029519	0,034578	0,042854
O	0,026766	0,024152	1,461622
C	1,210499	0,035378	2,027405
O	2,259269	0,053318	1,441285
C	1,135917	0,023139	3,556850
O	0,074849	0,004743	4,112106
C	2,458322	0,035892	4,241349
H	-1,010689	0,023088	-0,252804
H	0,524237	0,928007	-0,324724
H	0,547456	-0,840073	-0,337669
H	2,310011	0,025763	5,313762
H	3,045860	-0,823542	3,927022
H	3,022310	0,915585	3,940216

Radical CH_2OH

scf done: -115,006264

C	-0,001133	0,051375	0,006700
H	0,016388	-0,066966	1,075275
H	0,910739	0,009703	-0,569381
O	-1,148465	-0,375216	-0,563074
H	-1,097922	-0,299364	-1,512787

Hidroxi acetona 

scf done: -268,246995

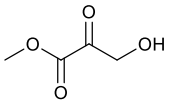
C	-0,093938	0,034678	-0,271898
H	-0,500414	0,574101	0,579967
H	0,983900	-0,049757	-0,203881
H	-0,359663	0,614926	-1,153977
C	-0,696968	-1,329560	-0,359497
O	-0,041161	-2,332797	-0,480562
C	-2,204144	-1,438642	-0,253286
H	-2,543254	-2,184978	-0,970940
H	-2,419440	-1,832661	0,738973
O	-2,883122	-0,221729	-0,366914
H	-3,027157	-0,011661	-1,285635

$CH_3O(C^{\bullet})(O)$

scf done: -228,299152

C	0,011342	0,004625	0,028514
O	0,001040	0,020443	1,464816
C	1,171664	0,021249	2,034221
O	2,251950	0,010980	1,554192
H	-1,027256	0,006800	-0,271280
H	0,523700	0,886032	-0,341484
H	0,514318	-0,890063	-0,321980

Hidroximetil piruvato



scf done: -456,729732

O	0,051440	-0,129219	0,065401
C	0,030238	-0,015597	1,443170
H	0,940623	0,080179	-0,233090
H	-0,701768	0,726006	1,771636
H	-0,257344	-0,956998	1,917272
C	1,371715	0,384342	1,970078
O	2,308258	0,569414	1,243730
C	1,472346	0,541043	3,480234
O	0,524923	0,352147	4,193523
O	2,670924	0,891694	3,874284
C	2,829106	1,054481	5,276975
H	2,610712	0,122244	5,787636
H	3,861407	1,340640	5,423415
H	2,159038	1,826598	5,640798

Radical metilo $^{\bullet}CH_3$

scf done: -39,809093

C	0,384241	0,221842	0,093707
H	-0,083314	-0,048101	1,023944
H	1,085825	-0,448427	-0,370595
H	0,154563	1,164566	-0,370595

Estados de transición

Estados de transición para el canal **A**

scf done: -496,550272

C	-0,002138	-0,001669	0,002743
O	-0,000566	0,001592	1,420183
C	1,194969	0,004069	1,981748
O	2,228954	-0,033116	1,367531
C	1,127090	0,047108	3,499006
C	2,458311	0,129117	4,189199
O	0,084390	0,416242	4,053588
C	0,760030	-2,027497	3,663359
O	0,534033	-2,146337	4,965959
H	-1,043295	0,002548	-0,291305
H	0,505215	0,880346	-0,375005
H	0,501596	-0,885757	-0,376219
H	-0,094028	-2,012814	2,998684
H	1,663987	-2,523221	3,341656
H	-0,208055	-1,584918	5,209653
H	2,353535	-0,231995	5,206623
H	3,228738	-0,420624	3,661023
H	2,756499	1,175610	4,224501

Estado de transición para el canal **B**

scf done: -496,534862

C	-0,004846	-0,008868	-0,011288
C	0,000893	0,003558	2,202026
C	1,502374	0,002955	2,380554
O	2,004215	1,273604	2,136903
C	-0,665496	-1,359230	2,235736
O	-0,030539	-2,371789	2,366439
O	-1,972798	-1,294072	2,123215
C	-2,651028	-2,539819	2,174950
O	-0,630513	1,030103	2,411308
H	-3,700641	-2,307371	2,056810
H	-2,307929	-3,189219	1,375655
H	-2,471324	-3,025447	3,128574
H	1,692699	-0,324975	3,408640
H	1,988697	-0,710398	1,724292
H	1,333143	1,899108	2,422961
H	0,710046	0,795264	-0,085605
H	0,336644	-1,010958	-0,221830
H	-1,045839	0,218046	-0,171144

Estado de transición para el canal **C**

scf done: -496,535218

C	0,000002	0,000177	-0,001118
O	0,000246	0,003981	1,435063
C	1,166215	0,002007	1,993947
O	2,251959	0,021586	1,527378
C	0,855805	-0,318736	4,070480
C	-0,033711	0,864920	4,348814
O	0,373174	-1,453517	3,978893
C	2,317719	-0,187277	4,470415
O	2,400170	-0,276527	5,868578
H	-1,041630	-0,007718	-0,289053
H	0,498493	0,889967	-0,369455
H	0,507846	-0,888273	-0,359453
H	2,890489	-0,969307	3,975480
H	2,723450	0,779821	4,191532
H	2,139121	-1,158394	6,129358
H	-0,150544	0,934519	5,429178
H	0,401133	1,798971	4,004107
H	-1,006373	0,710839	3,895957

1.2 *Cálculos computacionales de las coordenadas de reacción*

Table A1: Cinética y termoquímica para los principales canales de descomposición obtenidos al nivel BPWB1K/6-31+G(d)//BPWB1K/6-31+G(d)

Compuesto		Energias electronicas (El)	ZPE	El+ZPE
Radical 1,2-hidroxialcoxilo (RO•)		-496,5682714	0,147405	-496,4208664
ET_A		-496,5502718	0,144489	-496,4057828
ET_B		-496,5348622	0,142814	-496,3920482
ET_C		-496,5352183	0,144745	-496,3904733
Energia de activación para el canal A				9,465085351
Energia de activación para el canal B				18,08370055
Energia de activación para el canal C				19,07195396
radical CH_2OH	**A**	-115,0062642	0,038539	-114,9677252
Piruvato de metilo		-381,5411881	0,102422	-381,4387661
radical $CH_3OC(O)$	**B**	-228,2991522	0,051079	-228,2480732
hidroxiacetona		-268,2469948	0,091808	-268,1551868
radical metilo	**C**	-39,80909311	0,030454	-39,77863911
Hidroximetil piruvato		-456,7297316	0,108272	-456,6214596
Termoquímica para el canal A				9,020521854
Termoquímica para el canal B				11,04819581
Termoquímica para el canal C				13,03194247

$ET_{A, B, C}$: Energia del estado de transición para los canals correspondientes.

Tabla A2: Cinética y termoquímica para los principales canales de descomposición obtenidos al nivel BPWB1K/6-311++G(d,p)//BPWB1K/6-31+G(d).

Compuesto		Energías electrónicas (El)	ZPE	El+ZPE
Radical 1,2-hidroxialcoxilo(RO•)		-496,6830788	0,147405	-496,5356738
ET_A		-496,6662137	0,144489	-496,5217247
ET_B		-496,6511135	0,142814	-496,5082995
ET_C		-496,6518898	0,144745	-496,5071448
Energía de activación para el canal A				8,753196532
Energía de activación para el canal B				17,17759252
Energía de activación para el canal C				17,90219656
radical CH_2OH		-115,0347565	0,038539	-114,9962175
Piruvato de metilo	**A**	-381,6294673	0,102422	-381,5270453
radical $CH_3OC(O)$		-228,354096	0,051079	-228,303017
Hidroxiacetona	**B**	-268,3087878	0,091808	-268,2169798
radical metilo		-39,81611054	0,030454	-39,78565654
Hidroximetil piruvato	**C**	-456,8392365	0,108272	-456,7309645
Termoquímica para el canal A				7,787973341
Termoquímica para el canal B				9,837418741
Termoquímica para el canal C				11,95574925

$ET_{A,\ B,\ C}$: Energía del estado de transición para los canales correspondientes.

Tabla S3: Termoquímica para las reacciones alternativas para formar el radical RO• al nivel BPWB1K/6-31+G(d)//BPWB1K/6-31+G(d).

Especies	Energías electrónicas (El)	ZPE	El+ZPE
R•	-421,3953904	0,142361	-421,2530294
RO•	-496,5682713	0,147413	-496,4208583
RO_2•	-571,6963305	0,15224	-571,5440905
O_2	-150,1969096	0,004106	-150,1928036
NO_2	-204,9871764	0,009489	-204,9776874
NO	-129,8362223	0,004836	-129,8313863
HO_2•	-150,8437898	0,014952	-150,8288378
OH	-75,7027081	0,008819	-75,6938891
H_2O	-76,39337634	0,022115	-76,37126134
	Termoquímica de reacción		
RO_2• + NO --> RO• + NO_2			-14,47603736
RO_2. + RO_2 --> 2RO• + O_2			33,67257832
RO_2•+ OH• --> RO• + HO_2•			-7,352235074