

ESTUDIO DE REACCIONES FOTOQUÍMICAS DE INTERÉS ATMOSFÉRICO DEL TIOGLICOLATO DE METILO

Yanina B. Bava,^a Luciana M. Tamone,^a A. Lorena Picone,^a Yeny A. Tobón,^b Sophie Sobanska^b y Rosana M. Romano^a

^aCEQUINOR, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, UNLP, 47 esq. 115, CC 962, (1900) La Plata, República Argentina. ybava@quimica.unlp.edu.ar

^bLaboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, UMR CNRS 8516, Université Lille 1 Sciences et Technologies, Bât. C5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, Francia.

Introducción:

Los compuestos de azufre en estado reducido son emitidos a la atmósfera en procesos industriales, la quema de biomasa, el transporte, así como también en procesos naturales como partículas de sales de mar, emisiones volcánicas y pólenes.

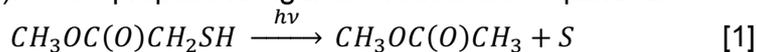
En la tropósfera y estratósfera este tipo de compuestos azufrados son oxidados fácilmente dando lugar a la formación de SO₂, el cual es posteriormente convertido en H₂SO₄, el principal responsable de la lluvia ácida.^{1,2}

El tioglicolato de metilo (MTG, por sus siglas en inglés) o metilmercapto acetato, es ampliamente utilizado en procesos industriales y agrícolas tales como la fabricación de papel, refinación de petróleo y aceites, compostaje, tratamiento de aguas residuales, entre otras. En este trabajo se ha utilizado al MTG como molécula modelo de compuestos azufrados, siendo el dimetilsulfóxido el compuesto azufrado más estudiado en literatura. Se ha realizado el estudio de la descomposición fotoquímica del MTG y su reacción con oxígeno tanto en fase gaseosa como aislado en matriz de argón, utilizando como fuente de irradiación una lámpara UV-visible de Hg-Xe (200-800nm) y como técnica de detección la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, FTIR.

Resultados y conclusiones:

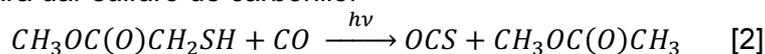
Una muestra comercial de MTG, CH₃OC(O)CH₂SH, (Aldrich 95%) se purificó por destilación trampa a trampa haciendo uso de una línea de vacío, y su pureza se determinó por medio del espectro FTIR en fase gaseosa.

Para el estudio fotoquímico del MTG en fase gaseosa se utilizó una celda para gases en forma de cruz con dos de ventanas paralelas de KBr, transparentes a la radiación IR, y dos ventanas de cuarzo, transparentes al UV. Los espectros IR tomados antes y después de la irradiación revelaron el decaimiento de las bandas del MTG (35% con respecto al valor inicial en 42 minutos de irradiación) y la aparición y crecimiento de nuevas absorciones correspondientes principalmente al acetato de metilo, CH₃OC(O)CH₃, productos de su fotólisis como CO y CH₄, y en pequeña proporción OCS (Figura 1).^{3,4} Se propuso la siguiente reacción fotoquímica:



donde no es posible detectar azufre con la técnica empleada.

Se propone también una reacción secundaria donde el MTG reacciona con monóxido de carbono para dar sulfuro de carbonilo.



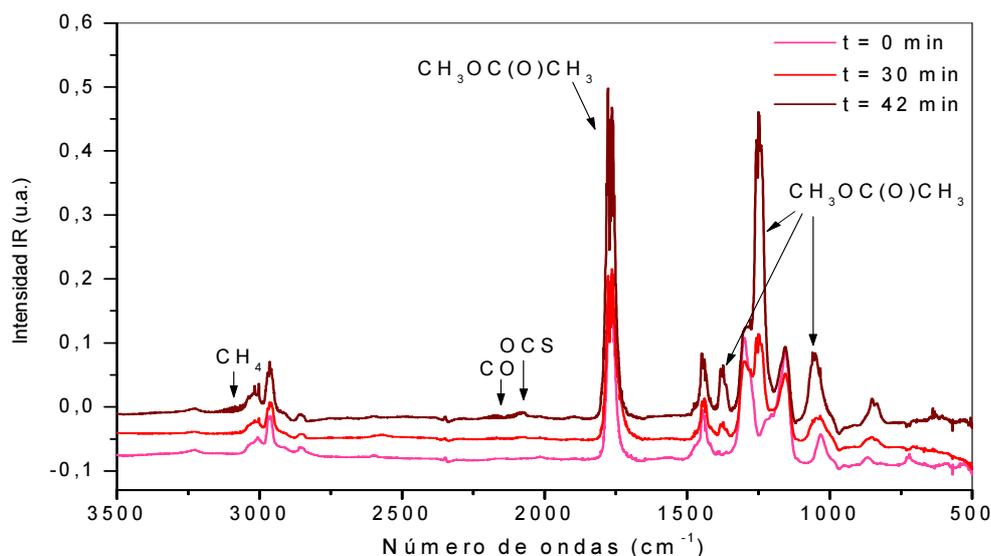


Figura 1: Espectros FTIR tomados a diferentes tiempos de irradiación para el MTG en fase gaseosa junto con asignación de las absorciones más intensas de los productos de su fotólisis.

Se estudió la reacción fotoquímica en fase gaseosa del MTG con oxígeno a fin de simular las condiciones oxidantes presentes en la atmósfera. A medida que aumentó el tiempo de irradiación se observó un decaimiento de las bandas del MTG (89% con respecto al valor inicial en 42 minutos de irradiación) junto con la aparición de nuevas absorciones de los siguientes productos: SO_2 , HC(O)OH y CH_3OH (Figura 2). Además pudieron observarse los productos asociados la fotólisis del MTG en fase gaseosa.

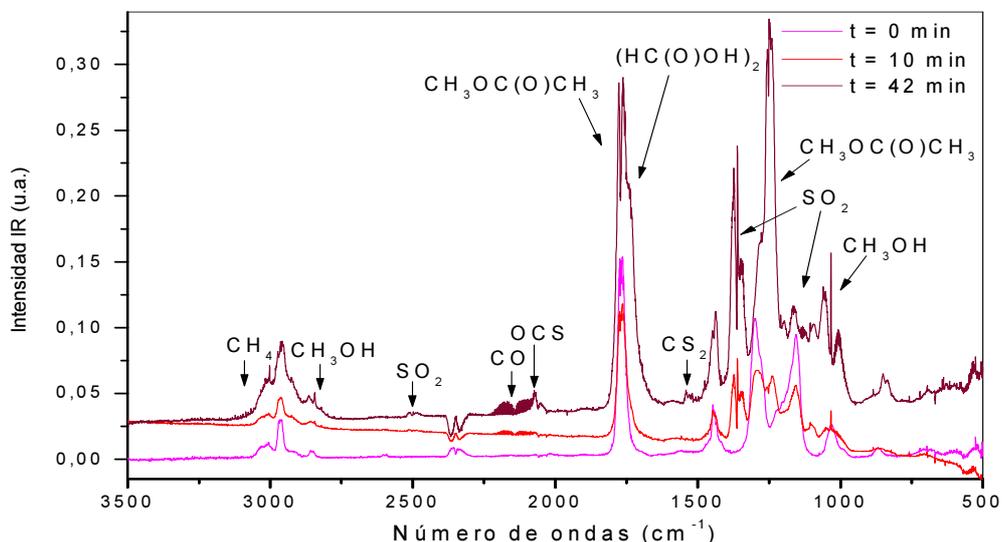


Figura 2: Espectros FTIR tomados a diferentes tiempos de irradiación para la mezcla gaseosa de $\text{MTG}:\text{O}_2$ 1:2. En los espectros se señalan las principales absorciones de los productos de la reacción fotoquímica.

Con el fin de obtener mayor información sobre la fotoquímica de ese compuesto se realizaron medidas depositando MTG aislado en una matriz de Ar sobre una ventana de Csl enfriada a 15K. La técnica de matrices acoplada a FTIR permite obtener espectros vibracionales con menor ancho de bandas ($\sim 1\text{cm}^{-1}$) al eliminar las contribuciones rotacionales, es decir, espectros con mayor resolución. Además es

posible el aislamiento y la detección de intermediarios de reacción. Se realizaron mezclas gaseosas de MTG:Ar en proporción 1:200 y MTG:O₂:Ar 1:20:200. Las mismas se prepararon usando métodos manométricos estándares en una línea de vacío. Los resultados encontrados no fueron los mismos que los observados en fase gaseosa. Una vez aislado el MTG en matriz de Ar se tomaron espectros FTIR antes y después de irradiar, se observó la disminución de las bandas correspondientes al MTG (45% en 60 minutos de irradiación) y la aparición de absorciones que se asignaron a las especies estables CO₂, CO, OCS y CS₂, en una notable mayor proporción que en fase gaseosa (Figura 3).

La reacción fotoquímica del MTG y oxígeno aislados en matriz de Ar muestra un gran cambio con respecto a la fotólisis en ausencia de un oxidante. A medida que aumenta el tiempo de irradiación puede observarse una disminución de las bandas correspondientes al MTG (80% en 60 minutos de irradiación) y aparición de absorciones asignadas a CO₂ en mayor medida comparada con la experiencia anterior, entre otras especies como CO, OCS y SO₂ (Figura 3).

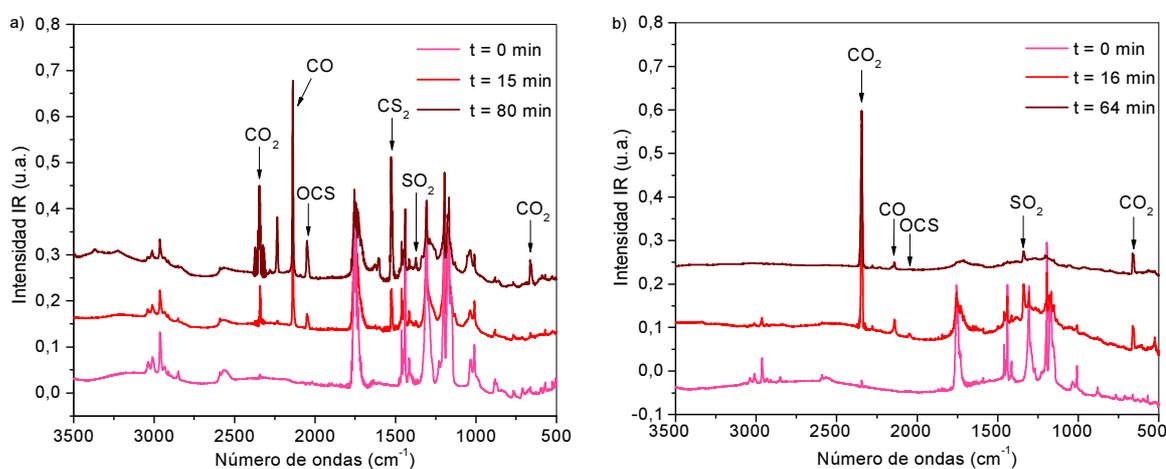


Figura 3: Espectros FTIR tomados a diferentes tiempos de irradiación para las mezclas de: a) MTG:Ar y b) MTG:O₂:Ar, y la asignación de los principales productos de fotólisis.

Conclusiones:

Se estudió la fotoquímica del tioglicolato de metilo en fase gaseosa y aislado en matriz de argón, así como también con en presencia de un agente oxidante ampliamente distribuido en la atmósfera. Mediante el análisis de los espectros FTIR fue posible determinar todos los productos de su fotoquímica y proponer algunos mecanismos de reacción. Es importante destacar la presencia de dióxido de azufre como producto de fotólisis, el cuál es el principal responsable de la lluvia ácida, así como también otros productos responsables del efecto invernadero como CO₂ y CH₄.

Es notable la gran variedad de mecanismos de reacción fotoquímica que presenta el MTG, abriendo el interés por el estudio de las reacciones fotoquímicas con diferentes agentes oxidantes (como OH·, Cl·, NO_x, SO_x, entre otros), así como también el modelado con diferentes moléculas azufradas.

Referencias:

- ¹ M. HosseinHabibi, H. Vosooghian, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2005**, 174, 45-52.
- ² I. Barnes, J Hjorth, N. Mihalopoulos, *ChemicalReview* **2006**, 106, 940-975.
- ³ M. H. Wijnen, *Journal of ChemicalPhysics* **1957**, 27, 710-715.
- ⁴ J. W. Linnett, J. R. Gilbert, I. A. Read, *Nature* **1964**, 201, 1211-1212.

Agradecimientos: Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, al CONICET, a la ANPCyT y al Programa MinCyT-ECOS por el apoyo financiero.