

# DEGRADACIÓN QUÍMICA DE $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2$ Y $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ EN LA TROPOSFERA.

María Belén Blanco<sup>a,b</sup>, Ian Barnes<sup>b</sup>, Peter Wiesen<sup>a</sup> y Mariano Andrés Teruel<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (I.N.F.I.Q.C.), Dpto. de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina. \* E-mail: mblanco@fcq.unc.edu.ar  
<sup>b</sup>Physikalische Chemie/FB-C, Bergische Universitaet Wuppertal, Wuppertal, Germany.

## Introducción

Diferentes Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) primarios son emitidos en la atmósfera desde diferentes fuentes: antropogénicas, biogénicas y geogénicas.

El destino de estos COVs en la troposfera y su persistencia en la misma depende de su reactividad frente a diferentes oxidantes presentes allí (generalmente radicales OH, radicales  $\text{NO}_3$  y moléculas de  $\text{O}_3$ ).

Estas reacciones juegan un rol importante en la capacidad oxidativa y en la química de la baja troposfera.<sup>(1)</sup>

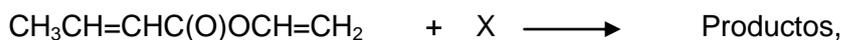
Los ésteres insaturados como crotonato de vinilo ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2$ ) y 1-acetoxi-1,3-butadieno ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ ) son ampliamente usados en la producción de polímeros. Si bien, sus copolímeros son resinas quebradizas, las mismas son utilizadas como agentes de reticulación para otras resinas elevando el punto de reblandecimiento y aumentando su resistencia a la abrasión.<sup>(2,3)</sup> El uso generalizado industrial de estos ésteres a gran escala, inevitablemente resulta en emisiones fugitivas de los mismos a la atmósfera.

## Objetivos

- Determinar las constantes de velocidad para las reacciones de crotonato de vinilo y 1-acetoxi-1,3-butadieno con radicales OH y  $\text{NO}_3$  y moléculas de  $\text{O}_3$  a 298 K y a presión atmosférica.
- Con los resultados obtenidos discutir las tendencias de reactividad de estos compuestos según la estructura química de los mismos.
- Evaluar el impacto troposférico que poseen las reacciones estudiadas comparando la reactividad frente a los diferentes oxidantes presentes en la troposfera.

## Resultados

En este trabajo se determinaron las constantes de velocidad relativas de las siguientes reacciones:

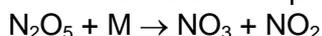


Donde X: OH,  $\text{NO}_3$  u  $\text{O}_3$ .

Los experimentos fueron realizados utilizando una cámara cilíndrica de vidrio borosilicato de 480 L a 298 K y 1000 mbar de aire sintético. Las dimensiones de la cámara son 3 m de longitud y 45 cm de diámetro interno equipada con un sistema de espejos de reflexión múltiple tipo "White" operando con un paso óptico de 48,11 m.

Los radicales OH se produjeron a partir la la fotólisis de de nitrito de metilo a 360nm.

Los radicales NO<sub>3</sub> se generaron través de la descomposición térmica de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, según:



Y las moléculas de O<sub>3</sub> se produjeron haciendo pasar O<sub>2</sub> através de un generador de ozono, tomando las precauciones necesarias para aislar los radicales OH formados en este procedimiento. En este caso, se utilizaron monóxido de carbono y ciclohexano como atrapadores de OH.

Las mezclas de reacción fueron analizadas mediante Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).

Los espectros fueron colectados con una resolución de 1 cm<sup>-1</sup> utilizando un espectrómetro FT-IR Nicolet Magna equipado con un detector de mercurio-cadmio-telurio (MCT) enfriado con nitrógeno líquido.

Las contantes de velocidad (en unidades de cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) obtenidas para las reacciones de crotonato de vinilo con los diferentes oxidantes fueron:  $k_{\text{OH}} = (4,49 \pm 1,05) \times 10^{-11}$ ,  $k_{\text{NO}_3} = (2,12 \pm 0,53) \times 10^{-14}$  y  $k_{\text{O}_3} = (0,98 \pm 0,34) \times 10^{-17}$ . Para las reacciones correspondientes con 1-acetoxi-1,3-butadieno los resultados obtenidos fueron los siguientes:  $k_{\text{OH}} = (9,07 \pm 0,30) \times 10^{-11}$ ,  $k_{\text{NO}_3} = (3,17 \pm 0,57) \times 10^{-14}$  y  $k_{\text{O}_3} = (2,71 \pm 0,64) \times 10^{-17}$  utilizando isobuteno y 1-buteno como compuestos de referencia.

El isómero *trans* fue estudiado para crotonato de vinilo mientras que una mezcla de isómeros *trans* y *cis* fue analizada para 1-acetoxi-1,3-butadieno.

Con los datos cinéticos obtenidos se determinaron los tiempos de vida troposféricos de estas especies frente a OH, NO<sub>3</sub> y O<sub>3</sub>. Estos tiempos de vida se encuentran presentados en la siguiente tabla:

COV	$\tau_{\text{OH}}$ (horas)	$\tau_{\text{NO}_3}$ (horas)	$\tau_{\text{O}_3}$ (horas)
Crotonato de vinilo	3	26	40
1-acetoxi-1,3-butadieno	2	18	15

Estos tiempos de vida troposféricos fueron calculados a partir de las constantes de velocidad obtenidas en este trabajo y utilizando las siguientes concentraciones atmosféricas de los oxidantes:

$[\text{OH}] = 2 \times 10^6$  radicales cm<sup>-3</sup> <sup>(4)</sup>,  $[\text{NO}_3] = 5 \times 10^8$  radicales cm<sup>-3</sup> <sup>(5)</sup> y  $[\text{O}_3] = 7 \times 10^{11}$  moléculas cm<sup>-3</sup> <sup>(6)</sup>.

## Conclusiones

El presente trabajo constituye el primer estudio cinético de las reacciones de crotonato de vinilo y 1-acetoxi-1,3-butadieno con OH, NO<sub>3</sub> y O<sub>3</sub>.

A partir de la tabla presentada podemos observar que la principal vía de degradación de estos compuestos en la atmósfera la constituye el radical OH con tiempos de vida del orden de 2 a 3 horas.

Estos cortos tiempos de vida indican que estos dienos serán degradados en las cercanías de sus fuentes de emisión tendiendo un claro impacto a nivel local. La degradación troposférica de estos compuestos iniciada por  $\text{NO}_3$  y/o  $\text{O}_3$  es de menor importancia comparada con las reactividades de los mismos hacia radicales OH.

### **Referencias bibliográficas**

1. Finlayson-Pitts B. J., Pitts Jr. J.N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Academic Press, California, (2000).
2. Su, T., Liao, J., Guo, L., La, M. Technol. Develop. Chem. Ind. (2007) 3, 26–29.
3. [www.basf.com](http://www.basf.com).
4. Hein, R., Crutzen, P.J., Heimann, M. Glob. Biogeochem. Cycl. (1997) 11, 43–76.
5. Shu, Y., Atkinson, R. J. Geophys. Res. (1995) 100, 7275–7281.
6. Logan, J. A. J. Geophys. Res. (1985) 90, 463–482.