

IDENTIFICACIÓN Y DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO DE PRODUCTOS PARA LA FOTO-OXIDACIÓN TROPOSFÉRICA DEL 3-METIL-3-BUTEN-1-OL (331MBO) INICIADA POR EL RADICAL OH

Peirone Silvina, Taconne Raúl, Nieto Jorge, Cometto Pablo, Lane Silvia

*I.N.F.I.Q.C. - Depto. de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, UNC. CP 5000
Córdoba, Argentina. E-mail: speirone@fcq.unc.edu.ar*

Introducción: Los alcoholes insaturados son emitidos a la atmósfera por numerosas fuentes biogénicas y antropogénicas. En particular el 331mbo fue detectado por primera vez en 1995 proveniente de emisiones de centeno [1]. Para determinar el impacto de estos compuestos sobre la calidad del aire y el cambio climático, es necesario el estudio de la cinética, los mecanismos de reacción y los productos resultantes de su degradación en la atmósfera. El principal proceso de remoción de alcoholes insaturados en fase gaseosa, es iniciado por la adición del radical OH al doble enlace [2]. En este contexto es esencial la obtención de información cinética y mecanística de las reacciones de degradación foto-oxidativa en la atmósfera de los compuestos emitidos, como así también de los productos resultantes.

Objetivos: Determinar el rendimiento de productos y el mecanismo de la reacción del 331mbo ($C^{(1)}H_2=C^{(2)}(CH_3)CH_2CH_2(OH)$) con el radical OH, en presencia de NO_x . Además se propuso realizar la determinación de las constantes de velocidad de las reacciones de los productos primarios con el radical OH.

Metología: El estudio del rendimiento y la cinética de los productos, a 298 K y presión atmosférica, se llevaron a cabo en una cámara de simulación de condiciones atmosféricas de 4500 L, empleando la técnica de micro-extracción en fase sólida con derivatización. Las concentraciones de los reactivos fueron monitoreadas a través de un cromatógrafo de gases con detección por ionización de llama, acoplado a un espectrómetro de masas por impacto de electrones.

Resultados: Se identificaron y cuantificaron como productos primarios formaldehído y 4-hidroxi-2-butanona con un rendimiento de $(84 \pm 12)\%$ y $(69 \pm 7)\%$ respectivamente, empleando la técnica de. Los rendimientos obtenidos indican que la reacción del radical OH con 3-metil-3-buten-1-ol procede principalmente por la adición del radical OH a los átomos de carbono del doble enlace del alcohol. Los dos radicales β -hidroxialquílico formados $C^{(1)}H_2(OH)C^{(2)}(CH_3)CH_2CH_2(OH)$ y $C^{(1)}H_2C^{(2)}(CH_3)(OH)CH_2CH_2(OH)$, en condiciones atmosféricas, puede adicionar O_2 y en presencia de NO reaccionar para formar los radicales β -hidroxialcóxido, $C^{(1)}H_2(OH)C^{(2)}(O\cdot)(CH_3)CH_2CH_2(OH)$ y $C^{(1)}H_2(O\cdot)C^{(2)}(CH_3)(OH)CH_2CH_2(OH)$ más NO_2 . La descomposición por ruptura del enlace $C^{(1)}-C^{(2)}$, y la posterior reacción de los radicales formados con O_2 daría lugar a los productos mencionados. Se identificó además la formación de 4-metil-2,3-dihidrofurano como producto primario. El valor de las constantes de velocidad de las reacciones de formaldehído y 4-hidroxi-2-butanona con el radical OH, determinadas a partir del tratamiento de cuadrados mínimos no lineales son, en unidades de $cm^3 molec^{-1} s^{-1}$: $(8 \pm 3) \times 10^{-12}$ y $(13 \pm 5) \times 10^{-12}$ respectivamente. Dichos valores están en muy buen acuerdo con los informados en literatura previa: $(8,5 \pm 1,6) \times 10^{-12}$ [4] y $(8,1 \pm 1,8) \times 10^{-12}$ [5] para las reacciones de formaldehído y 4-hidroxi-2-butanona con el radical OH, respectivamente.

Referencias: [1] Georg König, Monika Brunda and Hans Puxbaum. Atmospheric Environment, 29, 861-874, 1995. [2] H. Levy. Planetary and Space Science 20, 919, 1972. [3] IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry 2006. "Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry". [4] Sara M. Aschmann, Janet Arey, and Roger Atkinson. J. Phys. Chem. A 2000, 104, 3998-4003