

# FOTODEGRADACION TROPOSFERICA DE UNA SERIE DE HEXENOLES INICIADA POR EL RADICAL OH UTILIZANDO CÁMARAS DE SIMULACIÓN ATMOSFERICAS Y SPME

Rodrigo G. Gibilisco, Ana N. Santiago y Mariano A. Teruel

Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (I.N.F.I.Q.C.), Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina. \* E-mail: mteruel@fcq.unc.edu.ar

## Introducción

Entre los compuestos orgánicos volátiles (COVs) ampliamente emitidos a la atmósfera por las plantas encontramos a los hexenoles, compuestos característicos por su intenso olor a hierba verde o pasto recién cortado.

Una vez liberados a la troposfera estos compuestos serán degradados por diferentes oxidantes atmosféricos. Es por ello que se debe tener en cuenta, al momento de diseñar modelos de calidad del aire en zonas urbanas, a la forma en que estos COVs y sus productos de degradación interactúan con la química de la atmósfera. Ya que, por ejemplo, los bosques que se encuentran rodeando áreas metropolitanas pueden liberar estos y otros COVs más reactivos aún que los de origen antropogénico<sup>1</sup>.

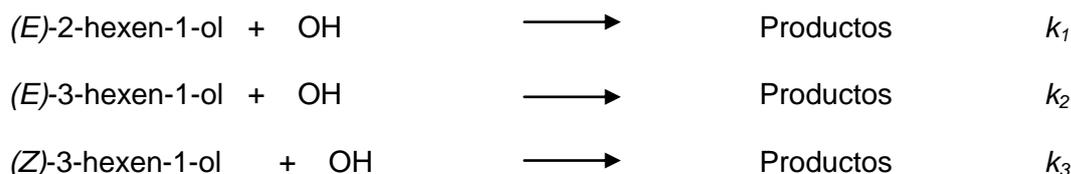
En este trabajo se determinan las constantes de velocidad de las reacciones del radical OH de una serie de tres hexenoles: (*E*)-2-Hexen-1-ol, (*E*)-3-hexen-1-ol y (*Z*)-3-hexen-1-ol.

## Objetivos

- Determinar la constante de velocidad para la reacción de: (*E*)-2-Hexen-1-ol, (*E*)-3-hexen-1-ol y (*Z*)-3-hexen-1-ol con el radical OH a 298 K y a presión atmosférica.
- Proponer tendencias de reactividad de estos compuestos según la estructura química de los mismos.
- Evaluar el impacto troposférico que poseen las reacciones estudiadas.

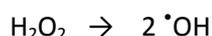
## Resultados

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



Los experimentos fueron realizados a presión atmosférica y a 298K, utilizando una cámara de reacción colapsable de teflón de 80 L de capacidad y SPME acoplada a cromatografía gaseosa con detección por ionización de llama (FID).

El radical OH fue generado “*in situ*” fotolizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con una serie de lámparas germicidas:



Dichas lámparas emiten luz UV a una longitud de onda máxima  $\lambda=254$  nm. En este trabajo se utilizaron 6 de dichas lámparas colocadas dentro de una cámara de fotólisis.

Las mezclas de reacción fueron preconcentradas mediante la técnica de microextracción en fase sólida (SPME) y analizadas mediante cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama (GC-FID).

Las constantes de velocidad obtenidas para estas reacciones fueron:

$$k_1 = (1.0 \pm 0.3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = (1.2 \pm 0.2) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = (1.4 \pm 0.3) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Con los datos cinéticos obtenidos se determinaron los tiempos de vida troposféricos de estas especies frente al radical OH, comparándose con las degradaciones iniciadas por otros oxidantes, fotólisis o sumideros físicos.

## Conclusiones

El presente trabajo constituye el primer estudio cinético de la reacción del (*E*)-2-hexen-1-ol y (*E*)-3-hexen-1-ol con el radical OH, mientras que el valor del (*Z*)-3-hexen-1-ol está en acuerdo, dentro del error experimental, con valores comunicados anteriormente por Atkinson y colaboradores<sup>2</sup>.

Los valores de la constante de velocidad de descomposición frente al radical OH fueron comparados con los alquenos análogos (hexenos), observándose que los alcoholes insaturados poseen un valor de *k* mayor. Este aumento en la reactividad observado puede ser explicado por el efecto de sustituir un átomo de H en el alqueno por un grupo OH. Este actúa como un donador de electrones por efecto mesomérico o de conjugación de los electrones no enlazantes del átomo de O con los electrones  $\pi$  del doble enlace, produciendo un incremento en la densidad electrónica sobre el enlace  $\pi$ , favoreciendo así el ataque electrofílico del radical OH. La misma tendencia se observó en investigaciones anteriores de alcoholes insaturados de menor número de átomos de carbono.<sup>3</sup>

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 6 horas. Sin embargo, una vez emitidos a la atmósfera, estos compuestos pueden ser removidos también por otras vías, las cuales pueden ser reacciones químicas homogéneas o heterogéneas, deposición seca y húmeda o fotólisis.

### **Referencias bibliográficas**

1. Chameides, W. L.; Lindsay, R. W.; Richardson, J.; Kiang, C. S. *Science* 1988, 241, 1473–1475.
2. Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Corchnoy, S. B.; Shu, Y., *Int. J. Chem. Kinet.*, 1995, 27, 941-955.
3. P. M. Cometto, P. R. Dalmaso, R. A. Taccone, S. I. Lane, F. Oussar, V. Daele, A. Mellouki, and G. Le Bras, *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112(19), 4444-4450