

**ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DE LA OZONÓLISIS DE 2,5 DIHIDROFURANO
EN PRESENCIA DE SO₂. FORMACIÓN DE PARTÍCULAS ORGÁNICAS
SECUNDARIAS (SOA)**

Alfonso Aranda ^a, Larisa L. B. Bracco^b, Yolanda Díaz de Mera^a

a. Departamento de Química-Física, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas,
Universidad de Castilla-La Mancha. Avenida Camilo José Cela s/n, 13071 Ciudad Real,
España.

b. Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento
de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Casilla de
Correo 16, Sucursal 4, La Plata (1900), Argentina.
E mail: lbracco@inifta.unlp.edu.ar

Introducción

Durante muchos años la investigación en química de la atmósfera se había centrado en los estudios de procesos en fase gaseosa. Recientemente¹, se ha puesto de manifiesto que hay una contribución muy significativa todavía por cuantificar de procesos heterogéneos en los que intervienen fases condensadas, como las superficies marinas, aerosoles líquidos, y materia sólida particulada como polvo mineral, cenizas, partículas con agua en estado sólido, etc. Los aerosoles juegan un papel relevante en el sistema climático², interviniendo en el balance radiativo de manera directa, al modificar la cantidad de radiación incidente o reflejada por la superficie terrestre, o de manera indirecta al actuar sobre la cubierta nubosa como núcleos de condensación.

Los aerosoles orgánicos secundarios (SOA) constituyen proporciones de hasta el 70% de la masa orgánica presente en la contaminación urbana³. Los (SOA) se originan a partir de reacciones químicas en fase gaseosa de compuestos orgánicos en las que se forman productos de reacción mucho menos volátiles que sus precursores.

En este trabajo se presenta el estudio de la ozonólisis de 2,5 Dihidrofurano (2,5 DHF) en cámara de simulación atmosférica en presencia de SO₂, evaluando la producción de partículas en función del tiempo y el perfil de masa total de las mismas.

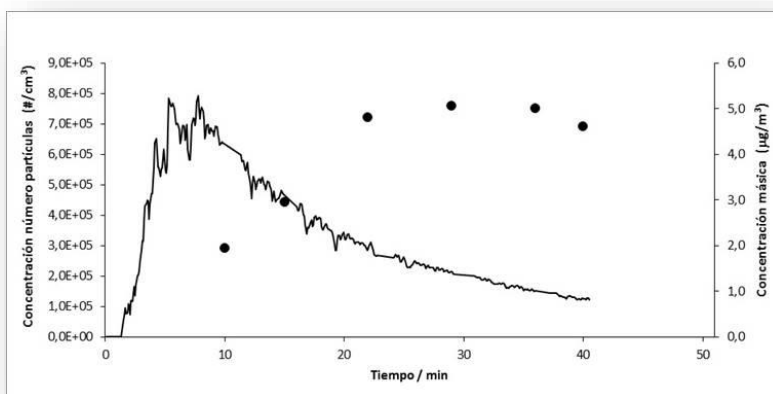
Experimental

El 2,5 DHF fue purificado en una línea de vacío, se introdujo en un balón de referencia con volumen y presión conocida y luego en el reactor haciendo uso de controladores de flujo másico, de forma que es posible calcular la concentración en el reactor. A continuación se introdujo el reactivo de captura de radicales OH (scavenger), ciclohexano. En este momento la mezcla presente en el reactor es todavía inerte. El SO₂ se introdujo en el siguiente paso y por último el O₃, que se genera a partir de oxígeno molecular en un ozonizador BMT 802N. Las concentraciones de O₃ se analizaron por absorción UV a 255nm (minispec.UV-Vis Hamamatsu L10290). Desde la inyección del ozono y la agitación de la mezcla reactiva, la formación de partículas es seguida continuamente por un contador de partículas CPC 3775 y, a ciertos intervalos de tiempo, la muestra es derivada a un equipo FMPS(TSI,3091) para obtener la distribución de tamaños de partículas y la masa total para partículas con diámetro entre 6-560 nm. El SO₂ fue seguido por un analizador de fluorescencia, Teledyne 101-E.

Es sabido que las moléculas orgánicas con dobles enlaces al reaccionar con O_3 forman en primer lugar un ozónido cíclico que luego se descompone rápidamente para dar un intermediario de Criegee estabilizado, sCI. Para intentar dilucidar el mecanismo de reacción y producción de aerosoles se realizó además, un estudio termoquímico teórico de la reacción. Para ello se realizaron cálculos de orbitales moleculares *ab initio* y de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT). En particular se utilizó el nivel de teoría BMK/6-311++G(3dr,3pd) para la optimización de todas las moléculas involucradas y para la obtención de los estados de transición. La energía de cada una de las moléculas se obtuvo al nivel CCSD(T)/6-311G(d,p). Con dichas energías se realizó el esquema de superficie de energía potencial de la reacción.

Resultados y discusión

La figura muestra el comportamiento del sistema con 0.5 ppm de 2,5 DHF, 1 ppm de O_3 y 0.5 ppm de SO_2 con 0% de humedad relativa. Puede observarse que rápidamente se generan partículas nanométricas, creciendo en número hasta aproximadamente 8 minutos para luego comenzar a descender debido a la coagulación y pérdidas en las paredes. La figura también muestra la masa total de partículas en suspensión que comienza a crecer luego del evento de nucleación y baja ligeramente a partir de unos 30 minutos.



experimentos testigos, sin la presencia de SO_2 , no se observa la formación de partículas por lo que puede inferirse que éste es partícipe esencial para la nucleación y formación de SOA. Las medidas de SO_2 indican que el mismo se mantiene constante a lo largo del tiempo de observación del experimento.

El estudio teórico indica que en primer lugar el intermediario de Criegee sCI generado por la ozonólisis del 2,5 DHF forma con el SO_2 un aducto más estable que los reactivos que le dan origen, el cual puede descomponerse vía dos procesos, por un lado regenera SO_2 y un ácido orgánico y por otro puede generar SO_3 y un aldehído. Dicho estudio revela que la regeneración de SO_2 es la vía más probable de reacción con una energía de reacción de $-117.58 \text{ kcal mol}^{-1}$, mientras que la generación de SO_3 presenta una energía de reacción de $-59.58 \text{ kcal mol}^{-1}$.

En base a los resultados experimentales y teóricos puede concluirse que el SO_2 es necesario para la nucleación y formación de partículas a partir del producto de ozonólisis de 2,5DHF, y su concentración se mantiene constante a lo largo de la reacción.

Referencias

1- Crowley, J. N.; Ammann, M.; Cox, R. A.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Mellouki, A.; Rossi, M. J.; Troe, J.; Wallington, T. J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume V–Heterogeneous reactions on solid substrates. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 10, 9059–9223, 2010.

XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

2- Charlson, R. J.; Schwartz, S. E.; Hales, J. M.; Cess, R. D.; Coakley Jr. J. A.; Hansen, J. E.; Hoffman, D. J. Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science*, 255, 423-430, 1992.

3- Na, K.; Sawant, A.A.; Song, C.; Cocker, D.R. III. Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California. *Atmospheric Environment*, 38, 1345–1355, 2004.