

ESTUDIO CINÉTICO DE LAS REACCIONES DE OZONÓLISIS DE UNA SERIE DE ÉSTERES MEDIANTE FTIR “IN SITU” UTILIZANDO CÁMARAS DE SMOG DE PASO MÚLTIPLE.

Elizabeth Gaona Colmán^a, María Belén Blanco^{b,c}, Ian Barnes^c y Mariano Teruel^b.

^a Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción, Campus Universitario, San Lorenzo, Paraguay.

^b 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

^c Physikalische Chemie/FB-C, Bergische Universitaet Wuppertal, Wuppertal, Germany.

Introducción

Metacrilato de *n*-butilo, crotonato de etilo y propionato de vinilo son ésteres que forman parte de los compuestos orgánicos volátiles oxigenados insaturados (COVOIs), los cuales son ampliamente utilizados en la fabricación de plásticos, solventes y materias primas de otras industrias¹; por lo que las fuentes antropogénicas constituyen el origen de su liberación a la atmósfera.

Una vez liberados a la troposfera estos compuestos pueden tener un rol importante en la química atmosférica ya que los mismos serán degradados por diferentes oxidantes atmosféricos, dentro de los cuales se encuentran las moléculas de ozono, contribuyendo a la formación de aerosoles orgánicos secundarios (AOS)².

Objetivos

- Determinar la constante de velocidad para la reacción de metacrilato de *n*-butilo, crotonato de etilo y propionato de vinilo con ozono 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.

Resultados

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



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. Las moléculas de O₃ se produjeron haciendo pasar O₂ a través de un generador de ozono, tomando las precauciones necesarias para aislar los radicales OH formados en este procedimiento. En este caso, se utilizó monóxido de carbono como atrapador 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⁻¹ utilizando un espectrómetro FT-IR Nicolet Magna equipado con un detector de mercurio-cadmio-telurio (MCT) enfriado con nitrógeno líquido.

Las constantes de velocidad (en unidades de cm³ molécula⁻¹ s⁻¹) obtenidas para estas reacciones fueron: $k_1=(1.04 \pm 0.26) \times 10^{-17}$, $k_2=(8.06 \pm 1.81) \times 10^{-18}$ y $k_3=(5.34 \pm 1.25) \times 10^{-18}$, utilizando isobuteno, ciclohexeno y 1,3-butadieno como compuestos de referencia.

Con los datos cinéticos obtenidos se determinaron los tiempos de vida troposférico de estas especies frente al ozono, comparándose con las degradaciones iniciadas por otros oxidantes. Estos tiempos de vida se encuentran presentados en la siguiente tabla:

Ésteres insaturados	k_{OH} $\times 10^{11}$	τ_{OH} (h)	k_{Cl} $\times 10^{10}$	τ_{Cl} (h)	k_{NO_3} $\times 10^{15}$	τ_{NO_3} (h)	k_{O_3} $\times 10^{17}$	τ_{O_3} (h)
CH ₂ =C(CH ₃)C(O)OC ₄ H ₉ Metacrilato de n-butilo	6.63 ^a	2	3.60 ^d	77	7.87 ^f	71	1.04 ^g	38
CH ₃ CH=CHC(O)OCH ₂ CH ₃ Crotonato de etilo	4.96 ^b	3	2.52 ^b	110	-	-	0.81 ^g	49
CH ₃ CH ₂ C(O)OCH=CH ₂ Propionato de vinilo	2.46 ^c	6	2.06 ^e	135	-	-	0.53 ^g	74

^{a)} Ref. 3; ^{b)} Ref. 4; ^{c)} Ref. 5; ^{d)} Ref. 6; ^{e)} Ref. 7; ^{f)} Ref. 8; ^{g)} Este trabajo.

Conclusiones

El presente trabajo constituye el primer estudio cinético de la reacción del metacrilato de *n*-butilo, crotonato de etilo y propionato de vinilo con ozono.

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, si la concentración de OH disminuye bajo condiciones de relativa oscuridad (invierno o tarde-noche) o la concentración de ozono se incrementa por algún episodio de contaminación atmosférica como el smog fotoquímico por lo que estas reacciones podrían competir, siendo este caso la reacción con ozono una importante vía de degradación de estos ésteres en la troposfera.

La ozonólisis de estos compuestos insaturados podría contribuir a la formación de AOS además de la generación intrínseca de radicales OH.

Referencias bibliográficas

1. Graedel T. E, Chemical Compounds in the Atmosphere, Academic Press, New York, (1978).
2. Finlayson-Pitts B. J., Pitts Jr. J.N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Academic Press, California, (2000).
3. Blanco M.B., Bejan I., Barnes I., Wiesen P., Teruel M. J. Phys. Chem. A. (2009), 113, 5958–5965.
4. Teruel M., Benitez J., Caballero N., Blanco M. B. J. Phys. Chem. A. (2012), 116, 6127–6133.
5. Blanco M. B., Teruel M. Chem. Phys. Lett. (2011), 502, 159–162.
6. Blanco M.B., Bejan I., Barnes I., Wiesen P., Teruel M. Atmos. Env. (2009) 43, 5996–6002.
7. Teruel M., Achad M., Blanco M. B. Chem. Phys. Lett.(2009), 479, 25–29.
8. Salgado M. S., Gallego-Iniesta M. P., Martín M. P., Tapia A., Cabañas B. Env. Sci. Pollut. Res. (2011), 940– 948.