

ESTUDIO DEL MECANISMO Y DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS DE LA FOTO-OXIDACIÓN TROPOSFÉRICA DE 2-CLORO ETIL VINIL ÉTER INICIADA POR EL RADICAL OH



Aranguren J. Pablo; Barrera Javier A., Taccone Raúl A.; Pino Gustavo A.

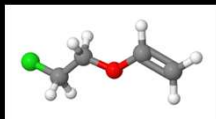


Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET – UNC. Dpto. de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Centro Láser de Ciencias Moleculares, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina

jparanguren@unc.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Los **éteres insaturados** son emitidos a la atmósfera por numerosas fuentes biogénicas y antropogénicas. En particular el 2-cloro etil vinil éter (2CIEVE) se emplea en numerosas industrias como solvente, aditivo e intermediario de síntesis de fragancias y productos farmacéuticos (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 éteres insaturados en fase gaseosa, es iniciado por la adición del radical OH al doble enlace.



OBJETIVOS

Determinar el rendimiento de productos y el mecanismo de la reacción del 2CIEVE ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$) con el radical OH.

EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

El sistema experimental consta de una **cámara de simulación de condiciones atmosféricas** (4500 L) de paredes no colapsables de teflón (2). Dicha cámara está rodeada de lámparas UV que emiten radiación a 254 y 365 nm; cuenta además con un ventilador de paletas de teflón, un transmisor digital para medir la temperatura y humedad y un medidor de O_3 (Figura 1). Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente, presión atmosférica y humedad relativa < 5%.

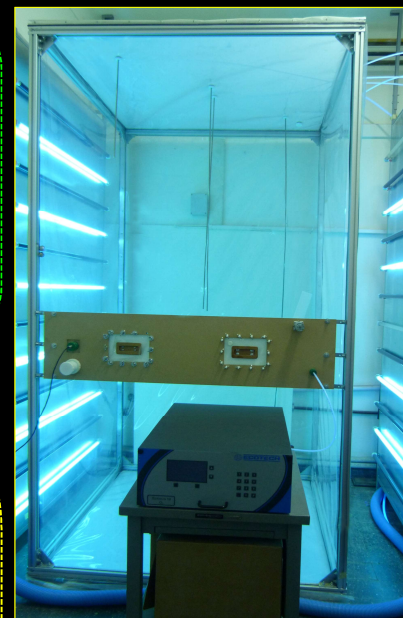


Figura 1: Fotografía de la cámara de 4500 L utilizada en los experimentos

El **radical OH** es generado por **fotólisis de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$** a una $\lambda = 365$ nm, en presencia de NO_x y aire. Con un sistema de vacío se realizó la manipulación y carga de los distintos gases dentro de la cámara. Las reacciones se siguen cuantitativamente utilizando un **cromatógrafo de gases con un detector por ionización de llama, acoplado a un espectrómetro de masas**. (Ver esquema en la Figura 2)

Los productos observados para la reacción estudiada se muestran en la Tabla 1.

Los rendimientos correspondientes fueron calculados a partir de la pendiente de las rectas obtenidas al graficar la concentración absoluta del producto formado como función de la cantidad absoluta del éter consumido (ver Figura 3). Según el producto cuantificado se utilizó una técnica de muestreo diferente: en el caso de los formiatos, micro extracción en fase sólida fue la elegida (microfibra PDMS/DVB 65 μm) mientras que para el rendimiento de formaldehído se acopló esta técnica a una posterior derivatización (o-2,3,4,5,6 – pentafluorobenzil)-hidroxilamina como derivatizante)

Éter insaturado	Producto observado	Técnica muestreo	Rendimiento
2CIEVE	formaldehído	SPME (microfibra PDMS/DVB 65 μm) con derivatización	76 \pm 1 %
	2-cloro etil formiato	SPME (microfibra DVB/CAR/PDMS)	83 \pm 2 %

Tabla 1: Productos formados y sus rendimiento para la reacción de 2CIEVE con el radical OH.

Los altos rendimientos alcanzados para ambos productos indican que la vía principal de reacción es la **adición del radical OH a los carbonos del doble enlace** del éter, siendo la abstracción un canal minoritario (ver Figura 4).

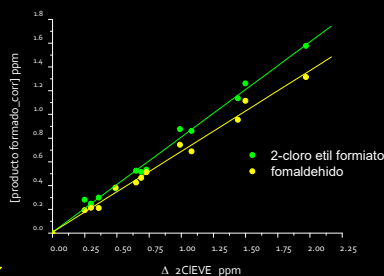


Figura 3: Rendimiento de productos formados para la reacción de 2CIEVE con el radical OH.

El 2-cloro etil formiato, uno de los productos principales, no registra datos en bibliografía con respecto a su reacción con el radical OH. Se empleó un método indirecto para el cálculo de éste parámetro. Si se sigue la concentración del producto en función del $\ln([\text{2CIEVE}]_0 / [\text{2CIEVE}]_t)$ se obtiene la siguiente función (3):

$$[\text{producto primario}]_t = A (e^{-x} - e^{-Bx})$$

$$A = \alpha [\text{2CIEVE}]_0 k_1 / (k_y - k_2)$$

$$B = k_y / k_2$$

$$x = \ln([\text{2CIEVE}]_0 / [\text{2CIEVE}]_t)$$

En la Figura 5 se muestran este perfil. El parámetro B es la relación de constantes de la reacción con el radical OH del 2-cloro etil formiato (k_y) y de 2-cloro etil vinil éter (k_2) respectivamente. Como k_2 es conocida, se puede obtener k_y .

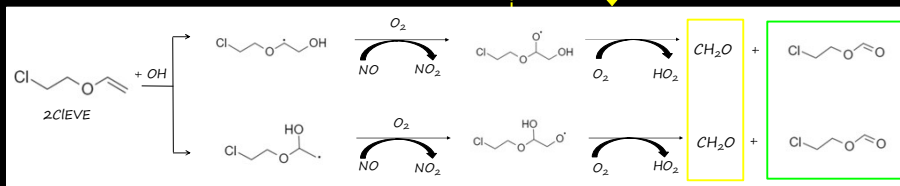


Figura 4: Mecanismo propuesto para la reacción de 2CIEVE con el radical OH, en presencia de NO y O_2 .

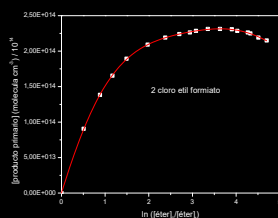


Figura 5: Perfil [2-cloro etil formiato]_t en función de $\ln([\text{2CIEVE}]_0 / [\text{2CIEVE}]_t)$

$$K_1 = (0.82 \pm 0.22) \times 10^{-12} \text{ molécula cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

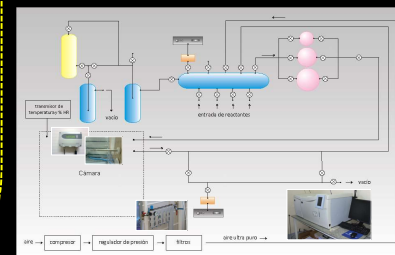


Figura 2: Esquema experimental.

CONCLUSIONES

Se identificaron como productos principales de la reacción del radical OH con 2CIEVE, **formaldehído y 2-cloro etil formiato**. Los resultados indican que la principal vía de reacción es la **adición del radical OH** a los átomos de carbono del doble enlace del éter y los productos obtenidos son independientes que la adición sea a cualquiera de los carbonos del doble enlace.

El coeficiente de velocidad del producto de reacción, 2-cloro etil formiato, con el radical OH, obtenida mediante un método indirecto, indica que el tiempo de remoción de este compuesto de la atmósfera será de algunas horas, por lo que su potencial impacto ambiental será local.

BIBLIOGRAFÍA

- George, C., et al. Multiphase Chemistry of Oxygenated Species in the Troposphere, MOST Final Report EU contract EVK2-CT-2001e00114, 2005
- Peirone, Silvana, et al. *Atmospheric Environment*. 45: 5325-5331. 2011
- Ian W. M. Smith and A. R. Ravishankara. *J. Phys. Chem. A* 2002, 106, 4798-4807