

Degradación fotoquímica de 2-metilbutanal en la atmósfera

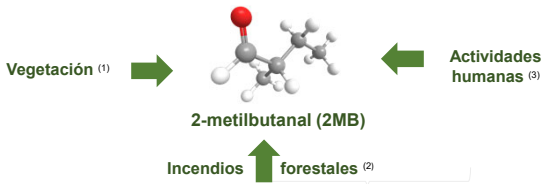
María Asensio, Sergio Blázquez, María Antiñolo, José Albadalejo y Elena Jiménez



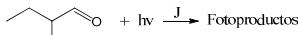
Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Departamento de Química Física. Universidad de Castilla-La Mancha. Avda. Camilo José Cela, 1B. Ciudad Real, 13071. España
 Instituto de Investigación en Combustión y Contaminación Atmosférica. Universidad de Castilla-La Mancha. Camino de Moledores s/n. Ciudad Real, 13071. España.
 Escuela de Ingeniería Industrial y Aeroespacial de Toledo, Departamento de Química Física. Universidad de Castilla-La Mancha. Avda. Carlos III. Toledo, 45071. España
Elena.Jimenez@uclm.es; María.Antiñolo@uclm.es; María.Asensio@uclm.es



1. INTRODUCCIÓN



OBJETIVOS



- Estudio fotoquímico de 2MB a 298 K y 760 Torr de aire
- Determinación del rendimiento cuántico efectivo Φ_{eff}
- Identificación de los productos de reacción en fase gaseosa
- Propuesta de un mecanismo de reacción para la formación de los productos detectados en presencia de O_2
- Evaluación de las implicaciones atmosféricas

2. SISTEMA EXPERIMENTAL

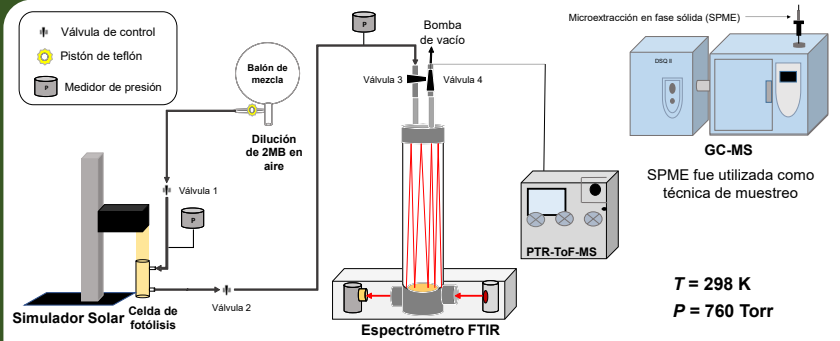


Figura 1. Sistema experimental utilizado en este trabajo para el estudio de la degradación fotoquímica de 2MB utilizando un simulador solar como fuente de irradiación continua ($\lambda=220-395 \text{ nm}$)

Se utilizó un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) acoplado a una celda de gas multipaso para seguir la cinética de la reacción y para detectar posibles fotoproductos. Además, para completar la identificación de los fotoproductos, se emplearon la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) y la espectrometría de masas de tiempo de vuelo por transferencia de protones (PTR-ToF-MS) (4)

3. ESTUDIO FOTOQUÍMICO DE 2MB

$\lambda=220-395 \text{ nm}$: La pérdida de 2MB por fotólisis sigue una cinética de primer orden.

$$\ln \left(\frac{[\text{2MB}]_0}{[\text{2MB}]_t} \right)_{\lambda=220-395 \text{ nm}} = Jt$$

$J_{\lambda=220-395 \text{ nm}}$ es la constante de velocidad de fotólisis

Este valor de J se obtiene corrigiendo las pérdidas de 2MB debidas a procesos heterogéneos. Estas pérdidas han contribuido un 24% al decaimiento total de 2MB.

$$J_{\lambda=220-395 \text{ nm}} = (1.95 \pm 0.34) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

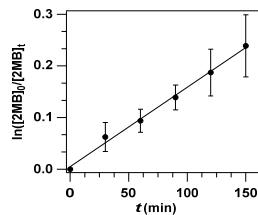


Figura 2. Pérdida de 2MB debida a su degradación por fotólisis en el intervalo $\lambda=220-395 \text{ nm}$

El rendimiento cuántico efectivo de fotólisis, Φ_{eff} , en el intervalo $\lambda=220-395 \text{ nm}$ se relaciona con la constante de fotólisis de la siguiente forma:

$$J = \Phi_{\text{eff}} \sum_{\lambda=220-395 \text{ nm}} I_{\lambda} \sigma_{\lambda} \Delta \lambda \quad \Phi_{\text{eff}} = (0.30 \pm 0.05)$$

I_{λ} = Irradiancia del simulador solar en fotones $\text{cm}^{-2} \text{ nm}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 σ_{λ} = sección eficaz de absorción UV (determinada en este trabajo)
 $\Delta \lambda$ = intervalo de longitudes de onda

$\lambda > 290 \text{ nm}$: En la troposfera, la constante de velocidad de fotólisis del 2MB para una altitud (z) y un ángulo zénit solar (θ) determinados se puede estimar según:

$$J(z, \theta) = \Phi_{\text{eff}} \sum_{\lambda > 290 \text{ nm}} F(\lambda, z, \theta) \sigma_{\lambda} \Delta \lambda$$

$F(\lambda, z, \theta)$ = flujo actínico solar espectral en fotones $\text{cm}^{-2} \text{ nm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (obtenido usando "TUV radiative transfer model" (2))

Tabla 1. Valores de J para una altitud y un ángulo determinado, $J(z, \theta)$.

z / km	$J^a / 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$J^b / 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$J^c / 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
0	2.89	2.74	1.64
2	4.09	3.93	2.67

^a Solsticio de verano en Ciudad Real (España) ($\theta = 16^\circ$); ^b Solsticio de verano en el Ecuador ($\theta = 23.45^\circ$); ^c Equinoccio en el Polo Norte ($\theta = 93.03^\circ$).

5. IMPLICACIONES ATMOSFÉRICAS

TIEMPO DE VIDA TROPOSFÉRICO

Tabla 2. Tiempos de vida troposférico para el 2MB según su reacción con OH y Cl considerando una concentración promedio en 24 horas de 10^6 radical cm^{-3} para OH (6) y 10^3 atom cm^{-3} para Cl (7)

Oxidante	$k_{\text{Oxid}} / \text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (a)	τ_{Oxid}
OH	2.68×10^{-11}	10 horas
Cl (24h)	2.16×10^{-10}	54 días

(a) Todos estos valores de constantes cinéticas (k_{Oxid}) se han medido en nuestro laboratorio.

- La fotodisociación de 2MB es rápida, pero puede competir con la degradación iniciada por OH, ya que los tiempos de vida atmosféricos son similares, siendo ambas las principales rutas de degradación de 2MB en la troposfera durante el día
- Productos de reacción identificados: CO y compuestos carbonílicos pueden contribuir a la formación del smog fotoquímico.

$$\tau_{\text{oxid}} = \frac{1}{k_{\text{Oxid}} [\text{Oxid}]} \quad \tau_{h\nu} = \frac{1}{J}$$

$$J = 2.89 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \rightarrow \tau_{h\nu} = 10 \text{ horas}$$

El tiempo de vida total diurno de 2MB teniendo en cuenta estos tres procesos de degradación es $\tau_{\text{total}} = 5 \text{ horas}$.

4. PRODUCTOS DE FOTÓLISIS

Detección por espectroscopia FTIR

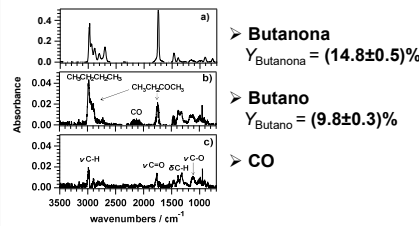


Figura 3. Espectros FTIR de la mezcla 2MB/aire (a) antes de irradiar; (b) después de 150 min de fotólisis con el reactivo sustraído y (c) después de sustraer las características de los productos identificados.

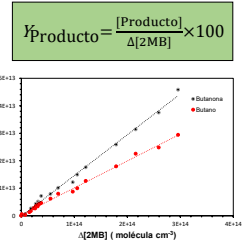


Figura 4. Gráfica para la determinación del rendimiento de formación de productos Y_{producto} , obtenido de la pendiente de $[\text{Producto}]$ vs $\Delta[\text{2MB}]$.

Detección por GC-MS y PTR-ToF-MS

En ambos casos solo se detectó butanona como producto de reacción.



Figura 5. Cromatograma obtenido antes de irradiar ($t = 0$) y después de 150 min de fotólisis.

Figura 6. Espectro de masas obtenido después de 150 min de fotólisis con las características de 2MB sustraídas.

Mecanismo de reacción propuesto

Se han propuesto tres vías diferentes de degradación fotoquímica de 2MB en función de los productos observados:

- Canal a: sustracción del átomo de H del grupo formilo
- Canal b: fotodisociación por ruptura en α del enlace C-C
- Canal c: eliminación molecular de CO + butano

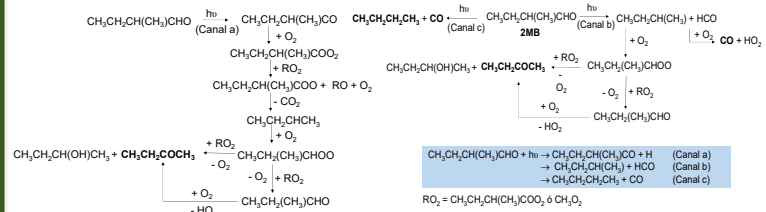


Figura 7. Mecanismo propuesto para la degradación fotoquímica de 2MB considerando tres vías distintas (a, b y c).

6. REFERENCIAS

- L. Szwajkowska-Michale et al. *Sylvan*, 2018, 162, 499-508.
- S.P. Urbanski et al. *Dev. Environ. Sci.* 2008, 8 (08), 79-107.
- P. Kolar et al. *Chemosphere*, 2010, 78 (9), 1110-1115.
- M. Antiñolo et al. *Atmosphere* 2020, 11 (7), 715.
- S. Madronich et al. *Environmental Chemistry*, ed. P. Boule, Springer-Verlag, Heidelberg, 1999, 1-26.
- R.G. Prinn et al. *Int. J. Chem. Kinet.* 2003, 35(8), 334.
- U. Platt et al. *Faraday Discussions*, 1995, 100, 175

AGRADECIMIENTOS

Todos los autores desean agradecer a la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha (proyecto "CINEMOL" SBPLY/19/180501/I000052), a la UCLM (Plan Propio de Investigación) y a la "ayuda a grupos" (2019-GRIN-27175) por financiar esta investigación.

