

# CINÉTICA Y DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS DE LA OXIDACIÓN INICIADA POR RADICALES OH DE ALIL METIL SULFURO Y ALIL ETIL SULFURO

L. Cardona Alejandro<sup>1</sup>, Gibilisco Rodrigo<sup>2</sup>, Rivela Cynthia<sup>1</sup>, Blanco Belen<sup>1</sup>, Wiesen Peter<sup>2</sup> y Teruel Mariano<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Laboratorio Universitario de Química y Contaminación del Aire (L.U.Q.C.A.). Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (I.N.F.I.Q.C.), CONICET, Dpto. de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup> Institute for Atmospheric and Environmental Research, Faculty for Mathematics and Natural Sciences, University of Wuppertal, D-42097 Wuppertal, Germany.

acardona@unc.edu.ar

## INTRODUCCIÓN

Las reacciones de compuestos orgánicos volátiles que contienen azufre (VOSC) son especialmente interesantes ya que, en la mayoría de los casos, tienden a formar dióxido de azufre, que es conocido por su capacidad para acidificar las lluvias y su participación en la formación de núcleos de condensación de aerosoles y nubes (CCN), lo que afecta el equilibrio radiativo de la Tierra y sirve como marco para reacciones heterogéneas en la atmósfera.<sup>1</sup> En este trabajo se ha realizado el estudio de la cinética, distribución de productos y de mecanismos de oxidación de alil metil sulfuro (AMS, H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>) y alil etil sulfuro (AES, H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) iniciados por radicales OH.

## RESULTADOS

### Estudio Cinético

Tabla 2. Relaciones k(Alil)/k(Ref) y coeficientes de velocidad para la oxidación de AMS y AES iniciada con radicales OH a (298 ± 2) K y presión atmosférica de aire sintético.

Reacción	Referencia	k <sub>Alil</sub> /k <sub>Ref</sub>	k <sub>Alil</sub> <sup>a</sup>
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub> + OH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	1,034 ± 0,011	(5,27 ± 1,39) × 10 <sup>-11</sup>
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	1,076 ± 0,008	(5,49 ± 1,42) × 10 <sup>-11</sup>
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	1,017 ± 0,009	(5,19 ± 1,35) × 10 <sup>-11</sup>
	CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	0,706 ± 0,002	(4,52 ± 1,14) × 10 <sup>-11</sup>
	CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	0,764 ± 0,002	(4,89 ± 1,24) × 10 <sup>-11</sup>
	CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	0,749 ± 0,007	(4,80 ± 1,24) × 10 <sup>-11</sup>
Promedio			(4,98 ± 1,42) × 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> + OH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	1,349 ± 0,014	(6,88 ± 1,80) × 10 <sup>-11</sup>
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	1,519 ± 0,015	(6,87 ± 2,14) × 10 <sup>-11</sup>
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	1,468 ± 0,015	(6,76 ± 2,11) × 10 <sup>-11</sup>
	CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	1,257 ± 0,012	(7,29 ± 1,90) × 10 <sup>-11</sup>
	CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	1,193 ± 0,010	(6,65 ± 1,78) × 10 <sup>-11</sup>
	CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	1,072 ± 0,011	(6,86 ± 1,68) × 10 <sup>-11</sup>
Promedio			(6,88 ± 1,49) × 10 <sup>-11</sup>

<sup>a</sup>(cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)

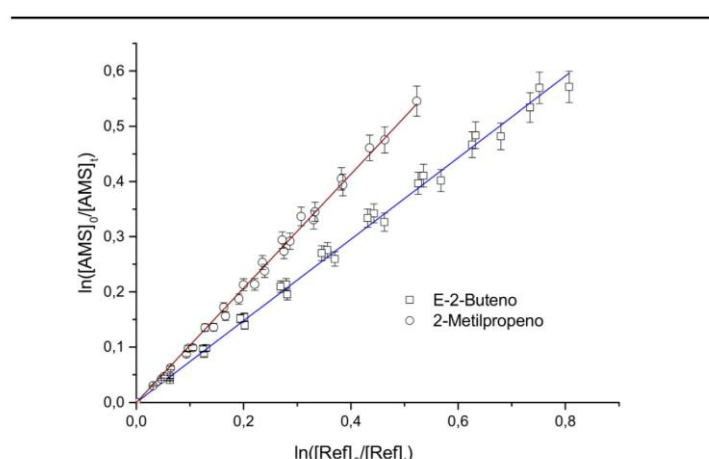


Figura 3. Gráficos de los datos cinéticos para la oxidación de AMS iniciada por radicales OH a 298K y presión atmosférica de aire sintético usando 2-metilpropeno y E-2-buteno como compuestos de referencia.

## METODOLOGIA

Tabla 1. Coeficientes de velocidad a 298K de la oxidación iniciada por radicales OH de los compuestos de referencia usados para el estudio cinético de AMS y AES.

Compuesto de referencia	k × 10 <sup>11</sup> (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> + OH	5,14 ± 1,03 <sup>b</sup>
CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub> + OH	6,39 ± 1,28 <sup>b</sup>

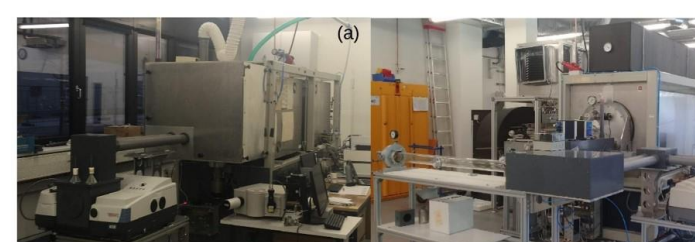


Figura 2. Fotografías de la cámara de simulación atmosférica de paso múltiple de cuarzo de (a) 3m - 400L y 6,2m - 1080L, con detección por espectroscopia FTIR in situ.

$$\ln([S]_0/[S]_t) = \frac{k_S}{k_R} \ln([R]_0/[R]_t)$$

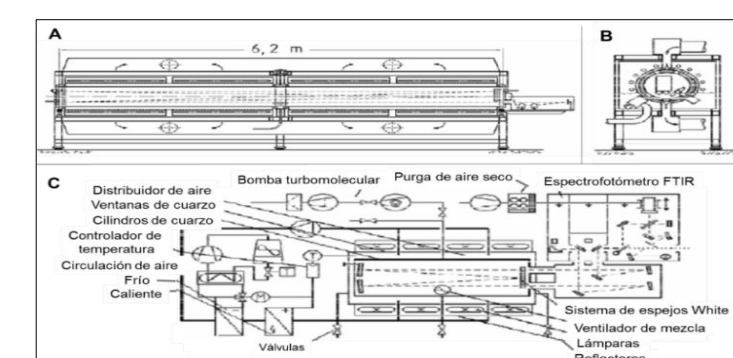


Figura 1. Esquema de la cámara de simulación atmosférica de paso múltiple de cuarzo de 6,2 m con detección por espectroscopia FTIR in situ. A) Vista transversal, B) Vista frontal y C) Vista superior con los componentes de esta.

## Identificación de Productos

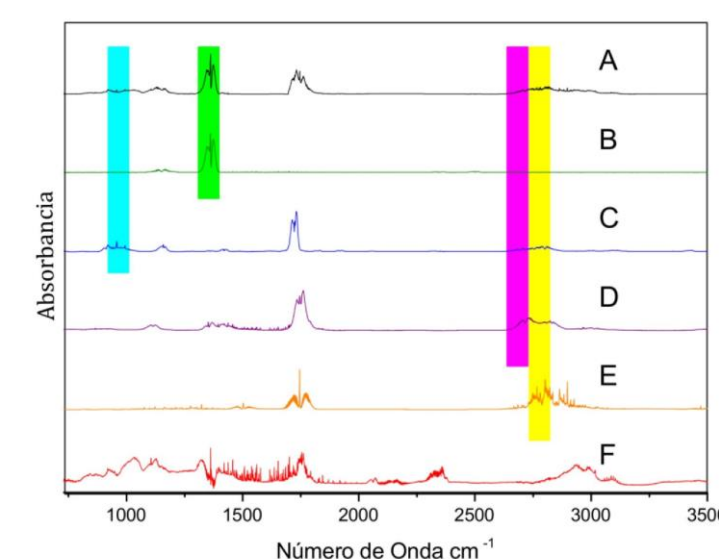


Figura 4. Espectros IR tomados durante la identificación de productos de la reacción de AES y radicales OH. (A) espectro después de la sustracción de las absorciones de AES, CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. (B)(C)(D)(E) Espectros de referencia de SO<sub>2</sub>, acroleína (H<sub>2</sub>C=CHCHO), formaldehído (HCHO) y acetaldehído (CH<sub>3</sub>CHO). (F) Espectro residual después de sustraidas las absorciones de los productos identificados. Por propósitos de comparación todos los espectros han sido normalizados.

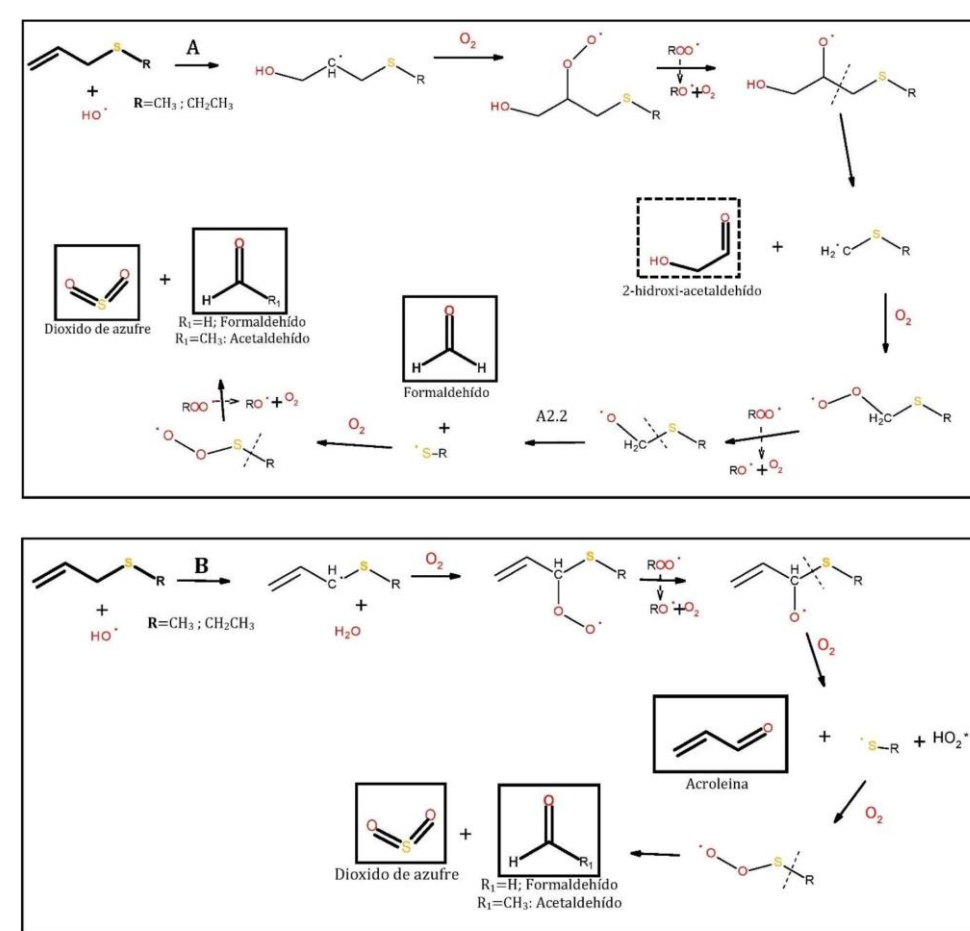


Figura 5. Mecanismo propuesto para la oxidación de AMS iniciada por radicales OH. Se muestran los canales de reacción más probables en base a los productos identificados. (A) Adición al carbono C1. (B) Abstracción de hidrógeno en C3. Las moléculas encerradas en rectángulo punteado son los productos propuestos de degradación y las encerradas en rectángulo completo fueron identificadas experimentalmente.

## Cuantificación de Productos

Tabla 3. Comparación entre los rendimientos determinados de formación de productos en la oxidación iniciada por radicales OH de AMS y AES, usando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>ONO como precursores de radicales, en condiciones de presión atmosférica y 298K.

Producto	COVS's	Precursor	Rendimiento (%)
SO <sub>2</sub>	AMS	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	95 ± 12
		CH <sub>3</sub> ONO	51 ± 12
	AES	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	88 ± 13
		CH <sub>3</sub> ONO	56 ± 12
Acroleína	AMS	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50 ± 9
		CH <sub>3</sub> ONO	41 ± 9
	AES	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	36 ± 9
		CH <sub>3</sub> ONO	41 ± 9
Formaldehído	AMS	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	57 ± 13
		CH <sub>3</sub> ONO	...
	AES	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	22 ± 13
		CH <sub>3</sub> ONO	...
Acetaldehído	AES	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	64 ± 9
		CH <sub>3</sub> ONO	68 ± 9

\* No se consideró, ya que la fotodisociación del CH<sub>3</sub>ONO contribuye a la formación de formaldehído.

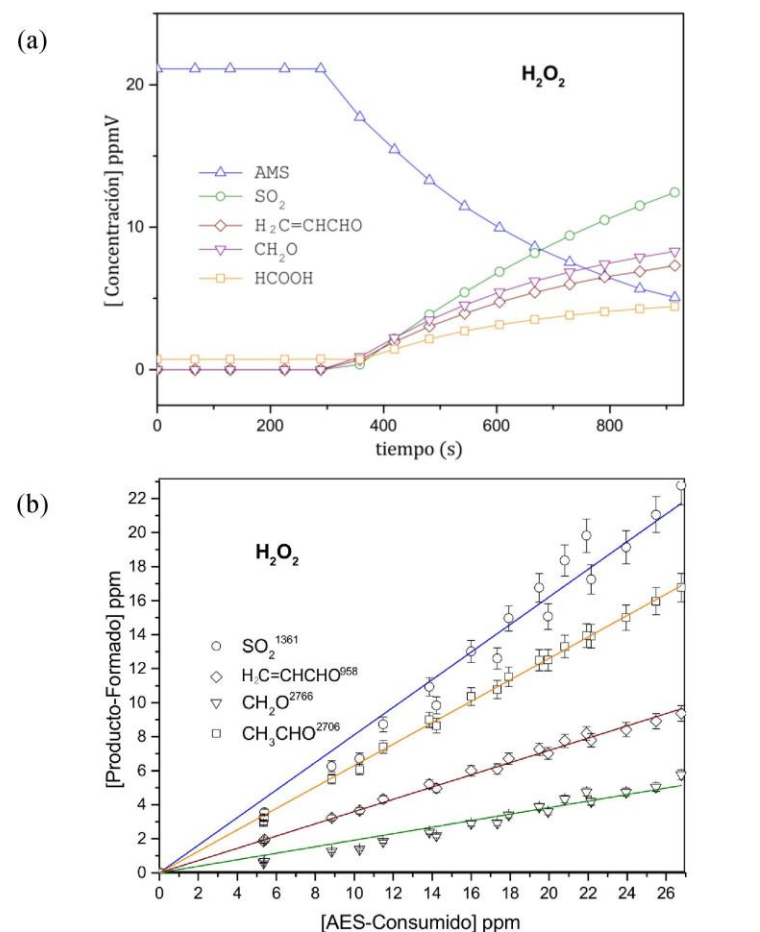


Figura 6. (a) Concentración de AMS y productos en función del tiempo. (b) Gráfico de rendimientos de productos identificados.

## CONCLUSIONES

Se obtuvo experimentalmente los coeficientes cinéticos de la oxidación iniciada por radicales OH de Alil Metil Sulfuro y Alil Etil Sulfuro a condiciones atmosféricas de presión y temperatura. Además, se hizo la identificación y cuantificación de los productos usando peróxido de hidrógeno y nitrito de metilo como precursores de radicales OH. Como se ha reportado anteriormente para otros compuestos orgánicos volátiles de azufre, el dióxido de azufre es uno de los productos principales de la oxidación iniciada por radicales OH. Se observó que en los experimentos en los que se utilizó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como fuente de radicales OH, los rendimientos fueron casi el doble de los obtenidos en los experimentos con CH<sub>3</sub>ONO. Trabajos anteriores reportaron que la presencia de NO<sub>x</sub> en la reacción de radicales DMS + OH provocó una reducción del rendimiento de SO<sub>2</sub> a 20-30%, a través de la formación de radicales CH<sub>3</sub>S(O)<sub>x</sub>.<sup>4</sup> Se ha propuesto que niveles altos de NO<sub>x</sub> juegan un papel significativo en la química del radical CH<sub>3</sub>S(O)<sub>x</sub> influyendo en la relación SO<sub>2</sub>/metil sulfonil peroxi nitrito (MSPN) así como en la cantidad de compuestos de azufre en la fase condensada. La hidrólisis de MSPN podría ser una fuente importante de MSA (MSA: CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>OH) y NO<sub>x</sub> en la atmósfera marina. En la atmósfera, estas situaciones probablemente solo ocurrirán cerca de áreas costeras contaminadas. Los rendimientos obtenidos para la formación de acroleína por encima del 35% sugieren que la abstracción de Hidrogeno en C3 podría jugar un papel importante en el mecanismo de oxidación como la adición del doble enlace. Dado que, según los mecanismos propuestos, la acroleína está formada exclusivamente por la vía de abstracción de hidrógeno.

## BIBLIOGRAFIA.

- Forster, P. *et al.* Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. Chapter 2. in *Climate Change 2007. The Physical Science Basis* (2007).
- Atkinson, R. & Arey, J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem. Rev.* **103**, 4605-4638 (2003).
- Atkinson, R. & Aschmann, S. M. Rate constants for the reaction of OH radicals with a series of alkenes and dialkenes at 295 ± 1 K. *Int. J. Chem. Kinet.* **16**, 1175-1186 (1984).
- Patroescu, I. V., Barnes, I., Becker, K. H. & Mihalopoulos, N. FT-IR product study of the OH-initiated oxidation of DMS in the presence of NO<sub>x</sub>. *Atmos. Environ.* **33**, 25-35 (1998).

## AGRADECIMIENTOS.