

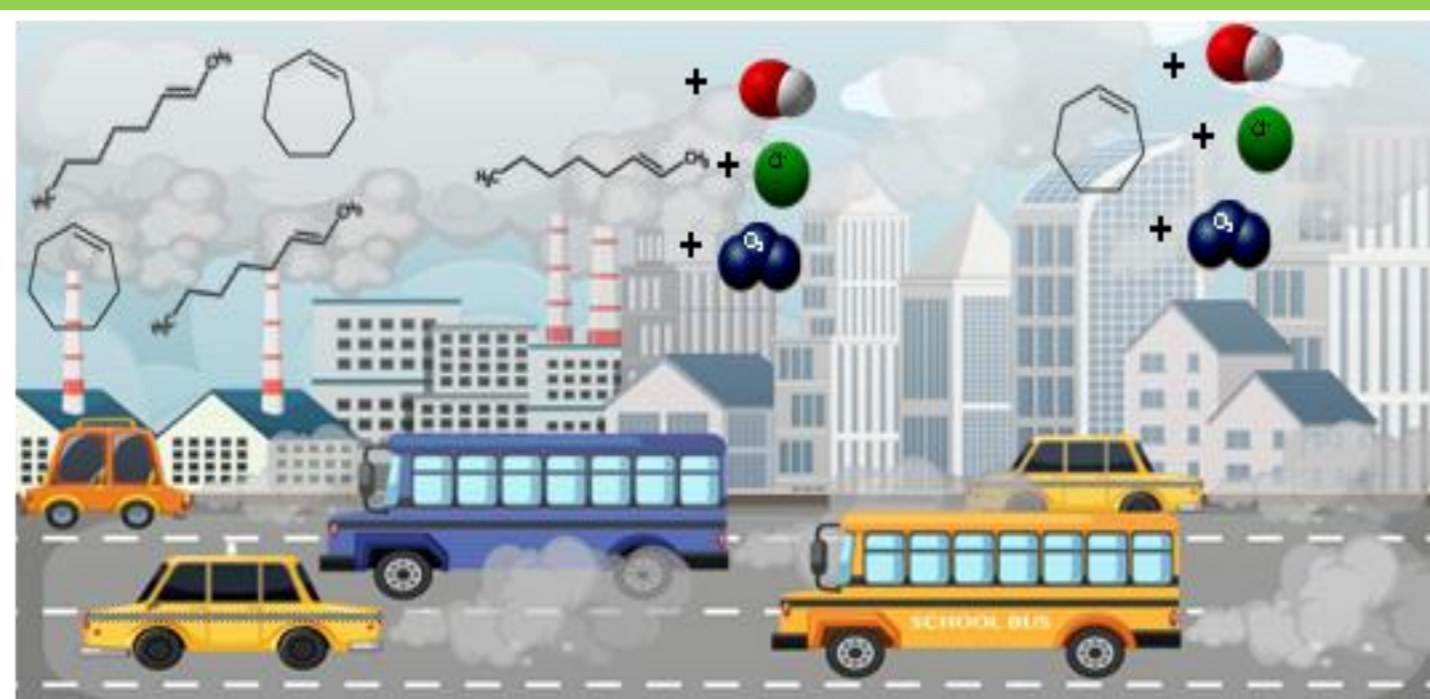
# FOTOOXIDACIÓN DE TRANS-2-OCTENO Y CICLOHEPTENO POR RADICALES OH, ÁTOMOS Cl Y MOLÉCULAS DE O<sub>3</sub> A 298 K Y PRESIÓN ATMOSFÉRICA.

Imwinkelried, Gabriel<sup>1</sup>, Wiesen, Peter<sup>2</sup>, Teruel, Mariano Andrés<sup>1</sup> y Blanco, Maria Belén<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), 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, University of Wuppertal, DE-42097 Wuppertal, Germany.  
 gimwinkelried@unc.edu.ar, mblanco@fcq.unc.edu.ar

## INTRODUCCIÓN

En la tropósfera, los compuestos orgánicos volátiles (COVs) reaccionan con diversas especies oxidantes como los radicales OH, las moléculas de ozono (O<sub>3</sub>) y los átomos de cloro (Cl) en zonas marinas y/o industriales. La fotooxidación de éstos compuestos genera productos de reacción que contribuyen al smog fotoquímico y a núcleos de condensación favoreciendo la formación de aerosoles orgánicos secundarios (SOA)<sup>[1]</sup>. Parte de los COVs son alquenos emitidos por diversas actividades humanas, como por ejemplo el uso de motores de combustión.<sup>[2]</sup> Por lo tanto, en este trabajo se presenta el estudio cinético de las reacciones del *trans*-2-octeno y el ciclohepteno con radicales OH, átomos de Cl y moléculas de O<sub>3</sub> a 298 K y presión atmosférica.



## RESULTADOS

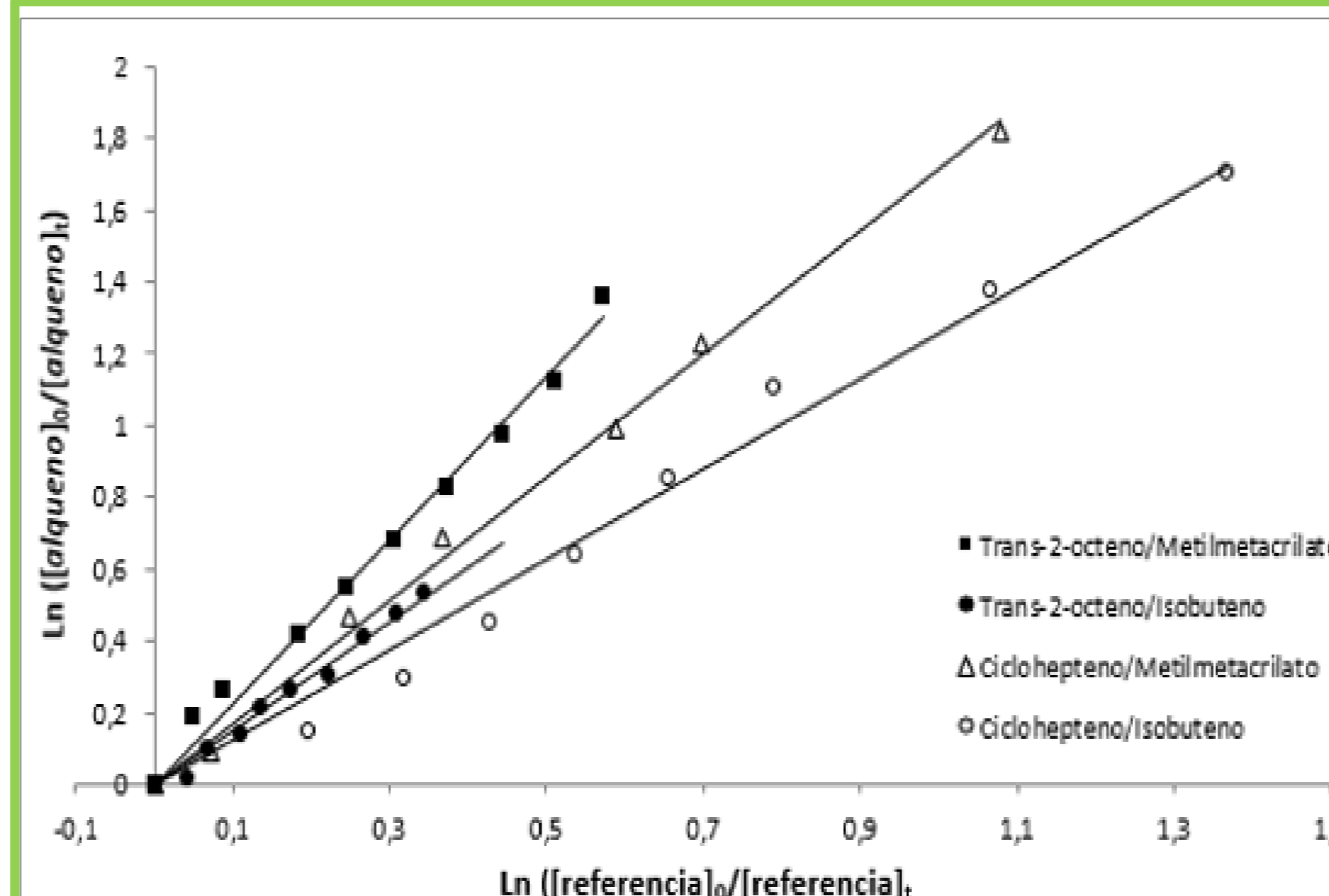


Figura 1. Datos cinéticos de las reacciones de *trans*-2-octeno y ciclohepteno con radicales OH a 298 K y 760 Torr

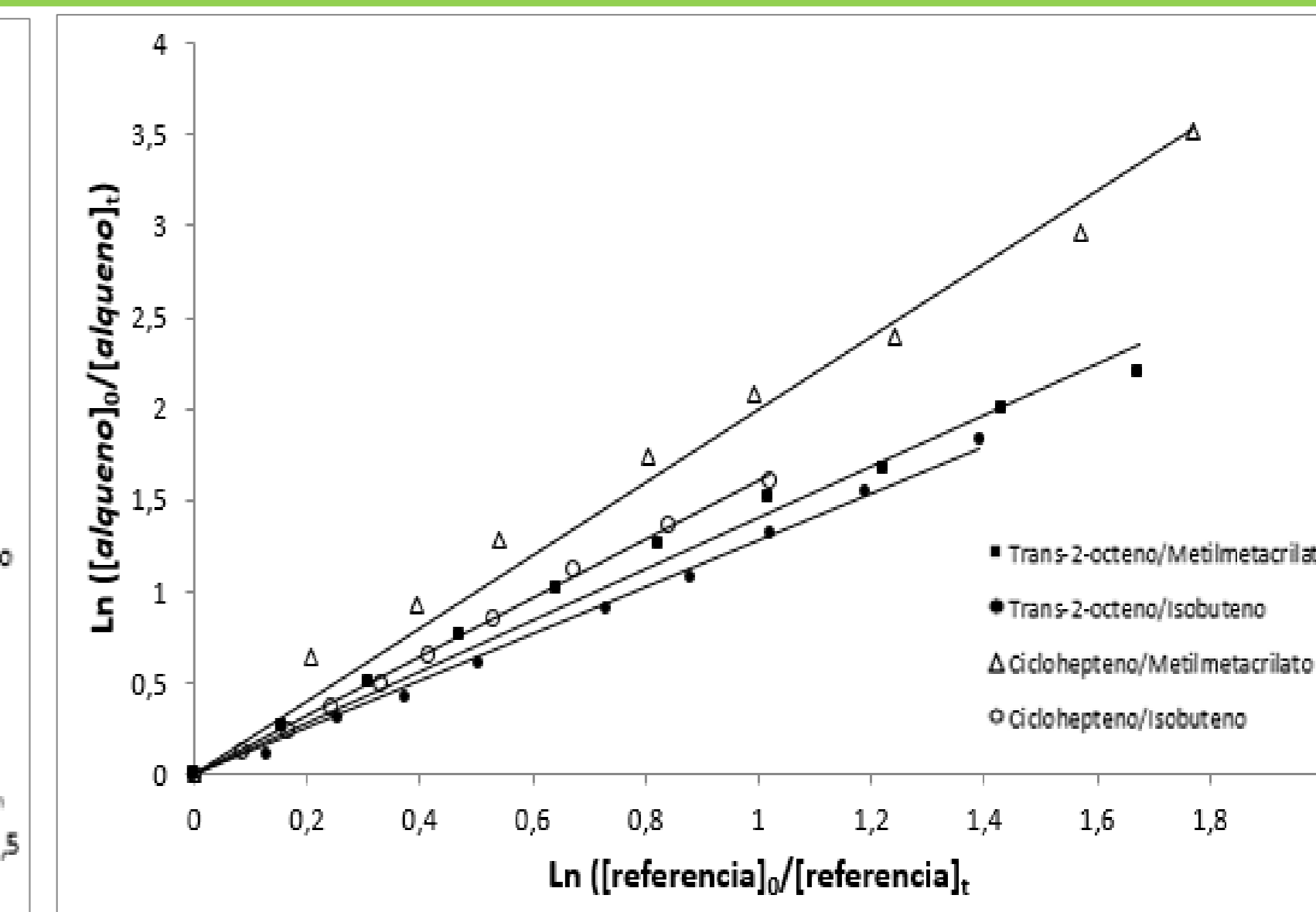
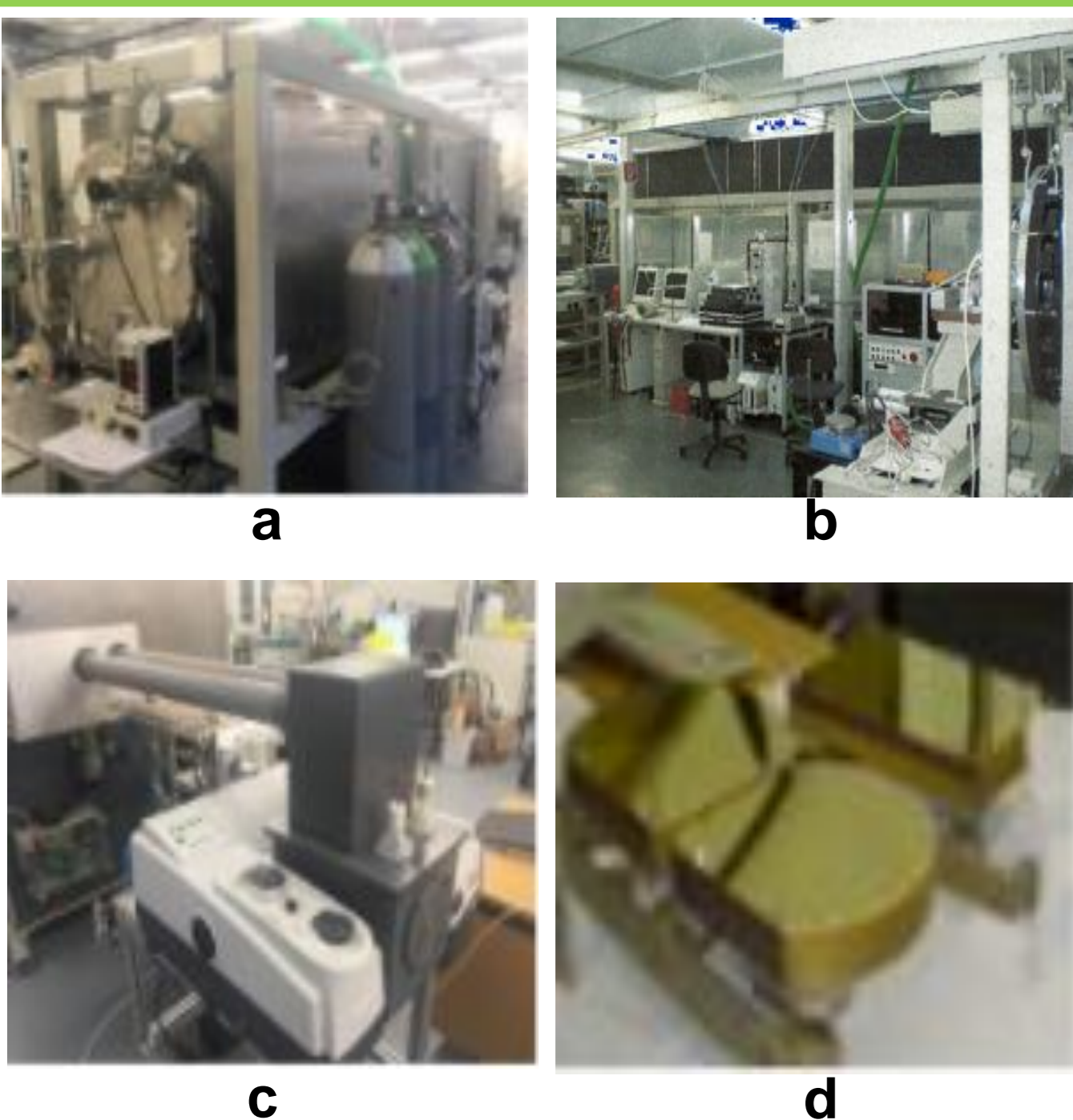


Figura 2. Datos cinéticos de las reacciones de *trans*-2-octeno y ciclohepteno con átomos Cl a 298 K y 760 Torr

## MATERIALES Y MÉTODOS



- Un fotoreactor de vidrio de 480 litros<sup>a</sup> y otro de cuarzo de 1080 litros<sup>b</sup> a 1000 mbar de presión de N<sub>2</sub> o aire sintético a 298 ± 2 K.
- Longitud de paso óptico de 48,11 m para el fotoreactor de 480 L y de 484,7 m para el de 1080 L.
- FTIR *in situ* Thermo Nicolet Nexus equipado con un detector MCT<sup>c</sup> (4000-700 cm<sup>-1</sup>).
- Sistema de reflexión múltiple mediante espejos tipo White<sup>d</sup>.
- 32 lámparas fluorescentes dentro de los fotoreactores (Philips TLA 40 W, 300 ≤ λ ≤ 450 nm, λ<sub>max</sub> = 360 nm) para generar los átomos de cloro (Cl) y radicales hidroxilos (OH) como producto de la fotólisis de CH<sub>3</sub>ONO y Cl<sub>2</sub> respectivamente. Una descarga eléctrica en un flujo de oxígeno generó las moléculas de ozono (O<sub>3</sub>).

Las constantes de velocidad de las reacciones mencionadas fueron determinadas a través del método relativo, utilizando la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{[\text{COV}]_0}{[\text{COV}]_t}\right) = \left(\frac{k_{\text{COV}}}{k_{\text{referencia}}}\right) \ln\left(\frac{[\text{referencia}]_0}{[\text{referencia}]_t}\right)$$

Se emplearon como compuestos de referencia isobuteno y metilmetacrilato. Los datos cinéticos son presentados en las Figuras 1-3. Las constantes de velocidad son presentadas en las Tablas 1-3.

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Este trabajo reportó por primera vez el uso de FTIR como técnica de detección analítica para dichas reacciones bajo presión atmosférica. Además, este es el primer estudio cinético para las reacciones del *trans*-2-octeno con átomos de Cl y moléculas O<sub>3</sub>.

Las Tablas 1-3 permiten evidenciar un buen ajuste y acuerdo de los resultados utilizando ambas referencias. Además, dichos valores se encuentran en buen acuerdo con valores reportados previamente por diversos autores para las reacciones de ambos compuestos con radicales OH empleando la técnica GC-FID<sup>[3,4]</sup>. Una comparación con compuestos de estructura análoga revela un aumento de la constante de velocidad con el aumento de la cadena carbonada para ambos compuestos con dicho radical.

Respecto a las reacciones del ciclohepteno, la comparación con estudios previos empleando la técnica GC-FID reveló una gran correlación tanto con átomos Cl<sup>[5]</sup> como con moléculas O<sub>3</sub><sup>[6]</sup>. Por otra parte, la ausencia de estudios previos para las reacciones del *trans*-2-octeno con átomos cloro y moléculas de ozono llevó a la comparación con compuestos de estructura similar, encontrando una buena correlación para ambos oxidantes.

Las Figuras 4-5 muestran una razonable correlación entre log k<sub>Cl</sub> vs log k<sub>OH</sub> y log k<sub>O<sub>3</sub></sub> vs log k<sub>OH</sub> respectivamente para una serie de compuestos insaturados, de las cuales se obtuvieron las siguientes expresiones:

$$\log k_{\text{OH}} = 1,7987 \log k_{\text{Cl}} + 6,6726 \quad (r^2 = 0,80)$$

$$\log k_{\text{OH}} = 0,3317 \log k_{\text{O}_3} - 4,6072 \quad (r^2 = 0,76)$$

Se estiman vías similares para las reacciones de alquenos acíclicos y cíclicos con radicales OH, átomos de Cl y moléculas de O<sub>3</sub> por la adición de oxidantes a un carbono del doble enlace. Además, los compuestos insaturados utilizados en las Figuras 4 y 5 muestran una fuerte prevalencia a la degradación a través de la adición del oxidante al doble enlace a pesar de la presencia de otros grupos funcionales en sus estructuras. Por último, éstos diagramas permiten estimar constantes de velocidad para reacciones que no dispongan de estudios experimentales.

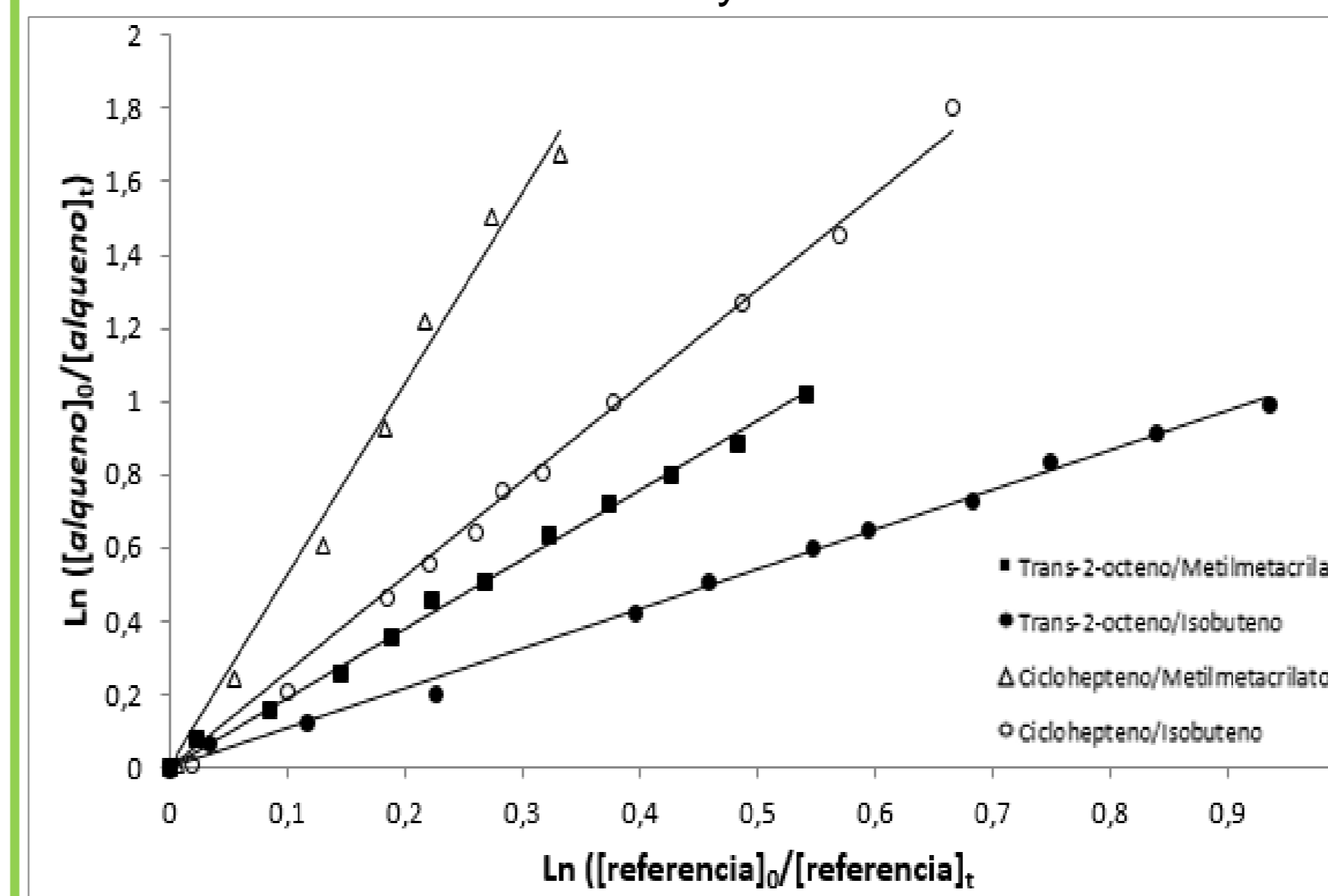


Figura 3. Datos cinéticos de las reacciones de *trans*-2-octeno y ciclohepteno con moléculas O<sub>3</sub> a 298 K y 760 Torr

Tabla 2. Pendiente k<sub>reactante</sub>/k<sub>referencia</sub> y constante de velocidad para las reacciones de átomos Cl con *trans*-2-octeno and ciclohepteno a 298 K y 760 Torr.

Alqueno + Cl	Referencia	k <sub>referencia</sub> × 10 <sup>19</sup>	k <sub>reactante</sub> /k <sub>referencia</sub>	k <sub>reactante</sub> × 10 <sup>10</sup> (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
<i>Trans</i> -2-octeno	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	3,40 ± 0,28	(1,24 ± 0,02)	(4,22 ± 0,41)
	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C(O)OCH <sub>3</sub>	2,82 ± 0,40	(1,25 ± 0,01)	(4,25 ± 0,38)
	Promedio		(1,46 ± 0,02)	(4,96 ± 0,47)
Ciclohepteno	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	3,40 ± 0,28	(1,52 ± 0,01)	(5,17 ± 0,46)
	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C(O)OCH <sub>3</sub>	2,82 ± 0,40	(1,65 ± 0,01)	(5,61 ± 0,49)
	Promedio		(1,67 ± 0,03)	(5,88 ± 0,57)

Tabla 1. Pendiente k<sub>reactante</sub>/k<sub>referencia</sub> y constante de velocidad para las reacciones de radicales OH con *trans*-2-octeno and ciclohepteno a 298 K y 760 Torr.

Alqueno + OH	Referencia	k <sub>referencia</sub> × 10 <sup>11</sup>	k <sub>reactante</sub> /k <sub>referencia</sub>	k <sub>reactante</sub> × 10 <sup>11</sup> (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	k calculada por SARs (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
<i>trans</i> -2-octeno	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	5,07 ± 0,51	(1,71 ± 0,03)	(8,67 ± 1,02)	6,94 × 10 <sup>-11</sup>
	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C(O)OCH <sub>3</sub>	4,15 ± 0,32	(1,65 ± 0,03)	(8,36 ± 0,99)	
	Promedio		(2,09 ± 0,05)	(8,68 ± 0,88)	
Ciclohepteno	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	5,07 ± 0,51	(1,53 ± 0,03)	(7,76 ± 0,93)	6,29 × 10 <sup>-11</sup>
	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C(O)OCH <sub>3</sub>	4,15 ± 0,32	(1,54 ± 0,04)	(7,81 ± 0,98)	
	Promedio		(1,89 ± 0,07)	(7,84 ± 0,89)	

Tabla 3. Pendiente k<sub>reactante</sub>/k<sub>referencia</sub> y constante de velocidad para las reacciones de moléculas O<sub>3</sub> con *trans*-2-octeno and ciclohepteno a 298 K y 760 Torr.

Alqueno + O <sub>3</sub>	Referencia	k <sub>referencia</sub> × 10 <sup>17</sup>	k <sub>reactante</sub> /k <sub>referencia</sub>	k <sub>reactante</sub> × 10 <sup>17</sup> (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
<i>Trans</i> -2-octeno	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	1,13 ± 0,12	(1,07 ± 0,07)	(1,21 ± 0,20)
	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C(O)OCH <sub>3</sub>	0,57 ± 0,05	(1,07 ± 0,08)	(1,21 ± 0,21)
	Promedio		(1,06 ± 0,11)	(1,20 ± 0,25)
Ciclohepteno	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	1,13 ± 0,12	(1,89 ± 0,08)	(1,09 ± 0,14)
	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C(O)OCH <sub>3</sub>	0,58 ± 0,05	(1,84 ± 0,07)	(1,06 ± 0,14)
	Promedio		(1,83 ± 0,03)	(1,05 ± 0,11)

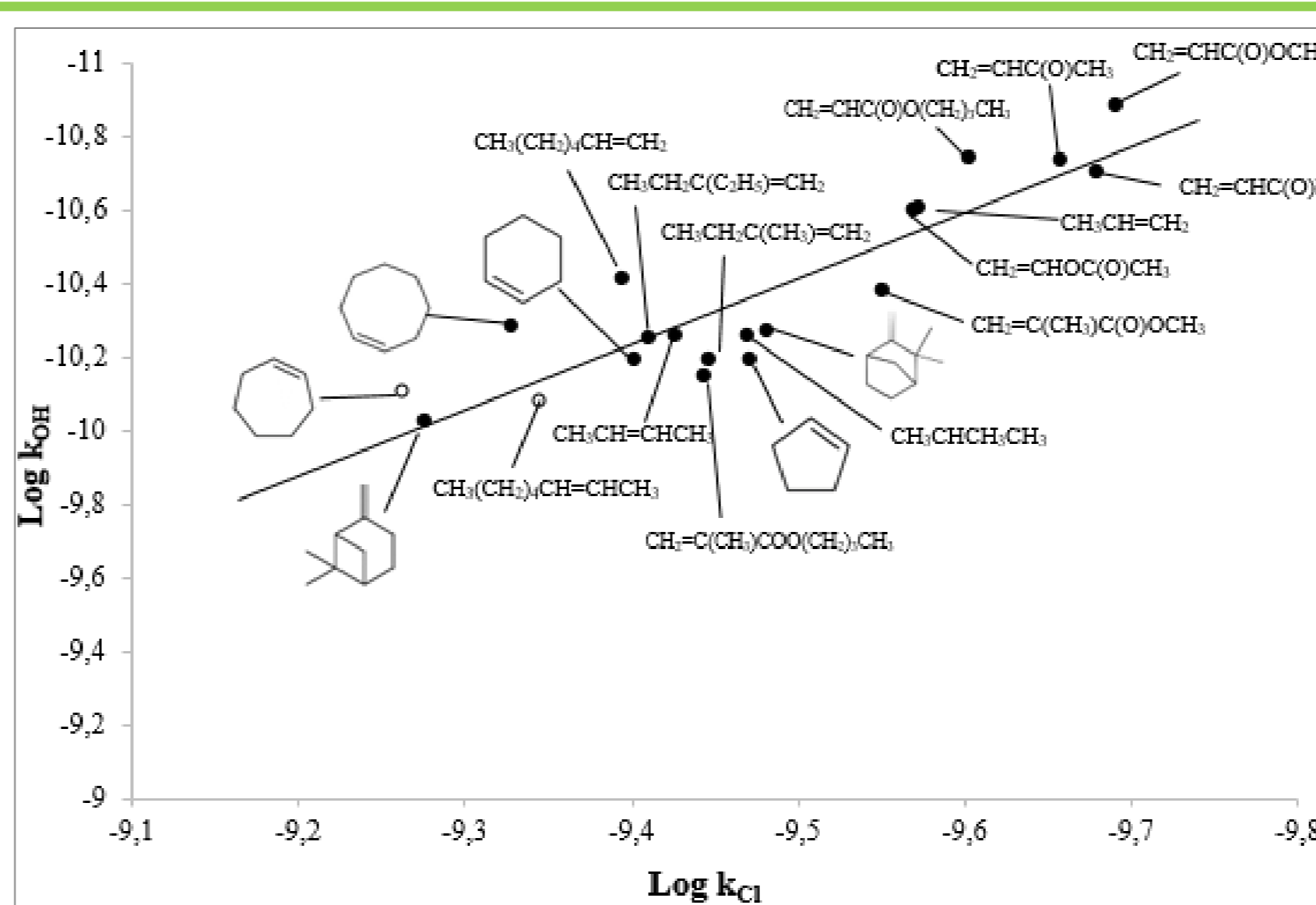


Figura 4: Diagrama de energía libre de log k<sub>Cl</sub> vs log k<sub>OH</sub>, con círculos vacíos para los compuestos estudiados

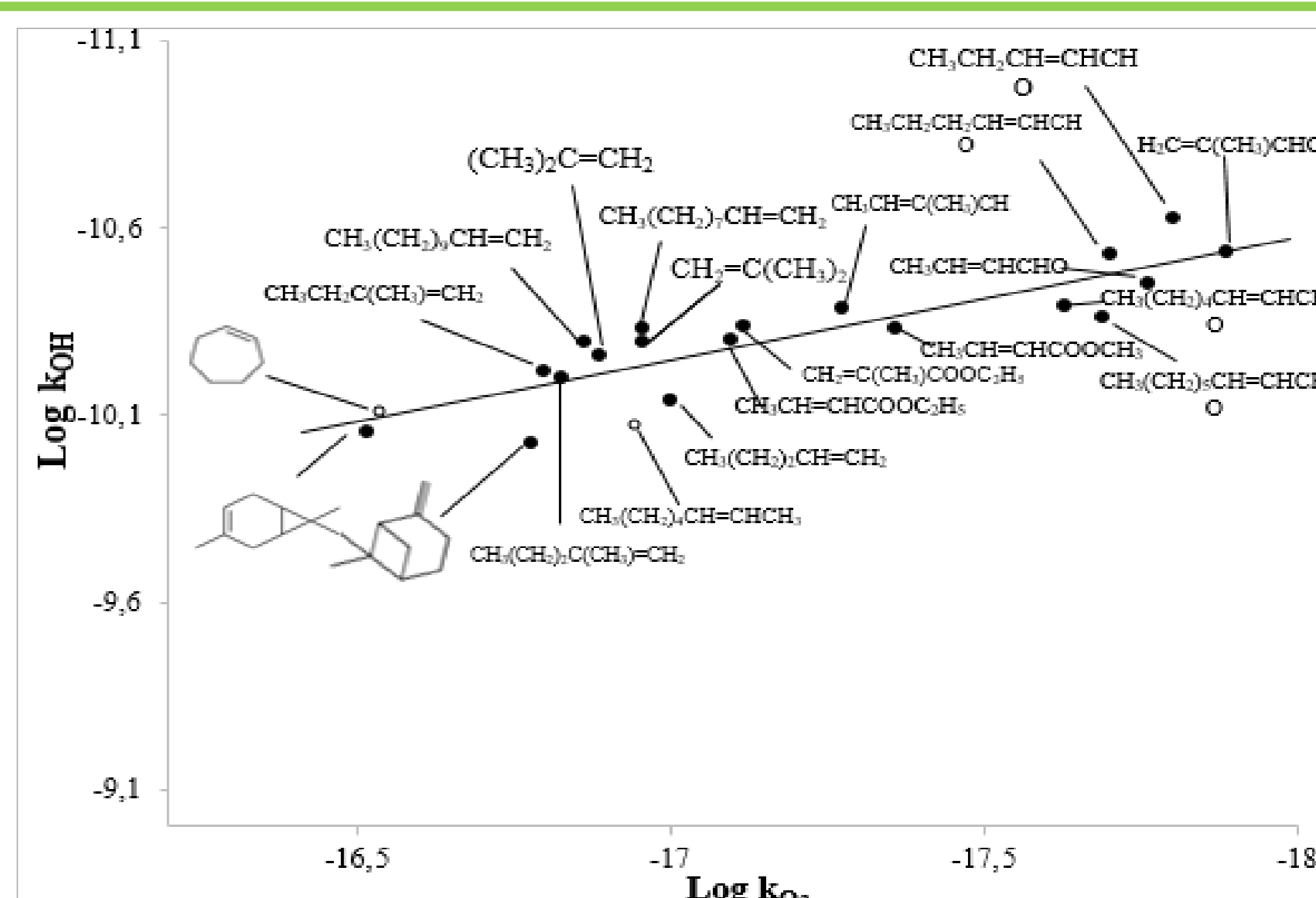


Figura 5: Diagrama de energía libre de log k<sub>O<sub>3</sub></sub> vs log k<sub>OH</sub>, con círculos vacíos para los compuestos estudiados

## Implicancias atmosféricas

- Según se observa en la Tabla 4, el principal proceso de remoción de ambos alquenos de la atmósfera es la reacción con el radical diurno (OH).
- La reacción con los átomos Cl constituiría otra vía de remoción principalmente en zonas marinas y/o industriales.
- Las reacciones de ambos alquenos con O<sub>3</sub> serían de poca importancia en la tropósfera.

Tabla 4. Constantes de velocidad y tiempos de vida troposférica del *trans*-2-octeno y ciclohepteno con radicales OH, átomos Cl y moléculas de O<sub>3</sub>

Compuesto	k <sub>OH</sub> × 10 <sup>11</sup> (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	τ <sub>OH</sub> <sup>(b)</sup> Horas	k <sub>Cl</sub> × 10 <sup>10</sup> (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	τ <sub>Cl</sub> <sup>(b)</sup> Horas	k <sub>O<sub>3</sub></sub> × 10 <sup>17</sup> (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	τ <sub>O<sub>3</sub></sub> <sup>(b)</sup> Horas
Ciclohepteno	7,84	1,77	5,46	50,87	2,90	13,68
<i>Trans</i> -2-octeno	8,51	1,63	4,47	62,14	1,14	34,80

<sup>1</sup> τ<sub>X</sub> = 1 / (k(COV) [X]) X = Cl, OH o O<sub>3</sub>  
<sup>(b)</sup> [OH] = 2 × 10<sup>9</sup> radicales cm<sup>-3</sup> (Hein et al, 1997), [Cl] = 1 × 10<sup>4</sup> átomos cm<sup>-3</sup> (Wingenter et al, 1996), [O<sub>3</sub>] = 7 × 10<sup>11</sup> moléculas cm<sup>-3</sup> (Logan, 1985)  
<sup>a</sup> Este trabajo  
<sup>b</sup> τ<sub>OH</sub> = 1 / (k<sub>compuesto</sub> × [OH]), τ<sub>Cl</sub> = 1 / (k<sub>compuesto</sub> × [Cl]), τ<sub>O<sub>3</sub></sub> = 1 / (k<sub>compuesto</sub> × [O<sub>3</sub>])

## REFERENCIAS

- Atkinson, R. y Arey, J. Atmos. Environ. 2003, 37, S197-S219.
- Lindgren, M.; Arrhenius, K.; Larsson, G.; Bálver, L.; Arvidsson, H.; Wetterberg, C.; Hansson, P. A y Rosell, L. Atmos. Environ. 2011, 45 (30), 5394-5398.
- Nishino, N.; Arey, J.; Atkinson, R. J. Phys. Chem. A 2009, 113 (5), 852-857.
- Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; William, P.; Carter, L. Int. J. Chem. Kinet. 15 (1983), 1161-1177.
- Sharma, A.; Pushpa, K. K.; Dhanya, S.; Naik, P. D.; Bajaj, P. N. Int. J. Chem. Kinet. 2009, No. 2.
- Atkinson, R. J. Phys. Chem. Ref. Data 1997, 26 (2), 215-290.

## AGRADECIMIENTOS

