

DEGRADACIÓN TROPOSFÉRICA DE ÁCIDO BUTANOICO, DERIVADO DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL, CON ÁTOMOS DE CLORO: CINÉTICA, PRODUCTOS E IMPLICANCIAS AMBIENTALES

Sánchez Domínguez, María Virginia₁; Straccia, Gianni₁; Cynthia B. Rivela₁; Wiesen, Peter₂; Blanco, Belén₁ y Teruel, Mariano₁

1- LUQCA-Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

2- Bergische Universität Wuppertal, Institute for Atmospheric and Environmental Research, 42097 Wuppertal/Germany.
vir.sanchez@unc.edu.ar; mteruel@fcq.unc.edu.ar

INTRODUCCIÓN

La biomasa algal es una buena candidata como materia prima para la producción de biodiesel, a través de su pirólisis(1,2). A partir de este proceso se obtienen compuestos gaseosos que pueden liberarse a la atmósfera con potencial capacidad contaminante(3). Aunque existen estudios de las reacciones con radicales OH, y también de la cinética de otros ácidos similares(4,5). Esta investigación informa el primer estudio cinético e identificación de los productos de las reacciones de los átomos de Cl con $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

EN ESTE TRABAJO SE REALIZARON ESTUDIOS CINÉTICOS Y DE PRODUCTOS, DE LA REACCIÓN DE ÁCIDO BUTANOICO ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), LIBERADO EN LA PIRÓLISIS DE MICROALGAS, INICIADA POR ÁTOMOS DE CLORO. SE ESTUDIÓ ESTE COMPUESTO COMO POSIBLE FUENTE DE COMPUESTOS CARBONÍLICOS Y SU IMPACTO AMBIENTAL.

METODOLOGÍA

Se emplearon dos reactores para simular condiciones atmosféricas. Los experimentos se realizaron a (298 ± 2) K y 1000 mbar de presión de N_2 o aire sintético mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier FTIR "in situ" y cromatografía gaseosa con detector de ionización por llama (FID). Las constantes de velocidad se midieron con diferentes compuestos de referencia mediante el método relativo(7) (Figura 1, Gráfico 1).

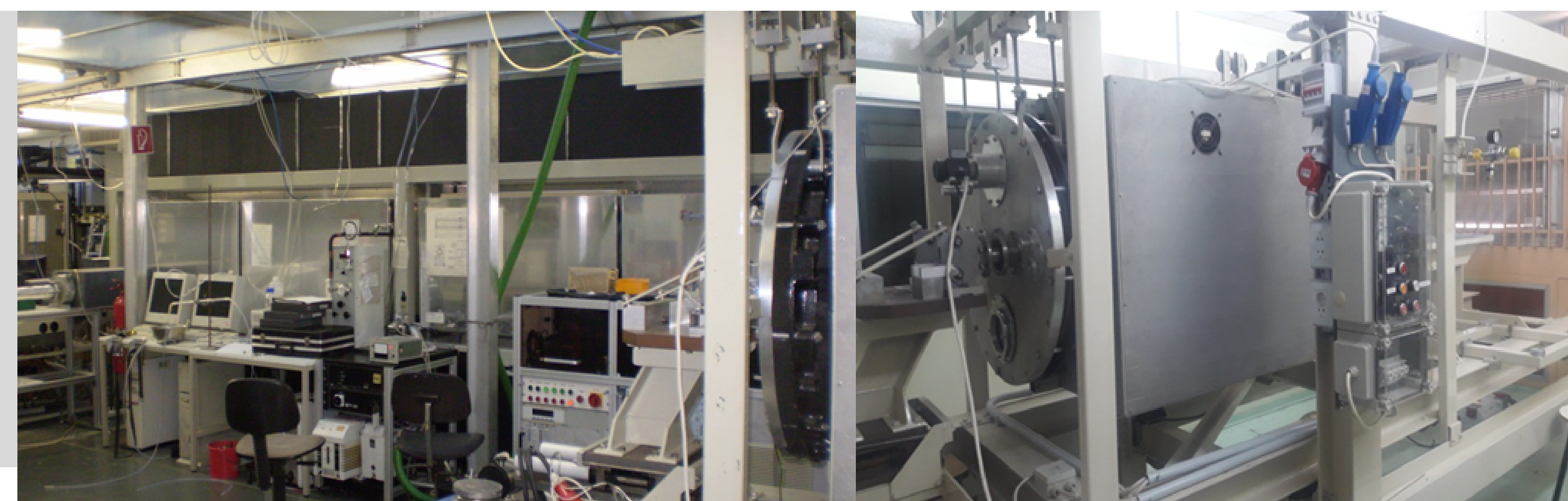


Figura 1. Reactor de cuarzo en laboratorio de Wuppertal con FTIR y reactor de pyrex en LUQCA con CG-FID

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

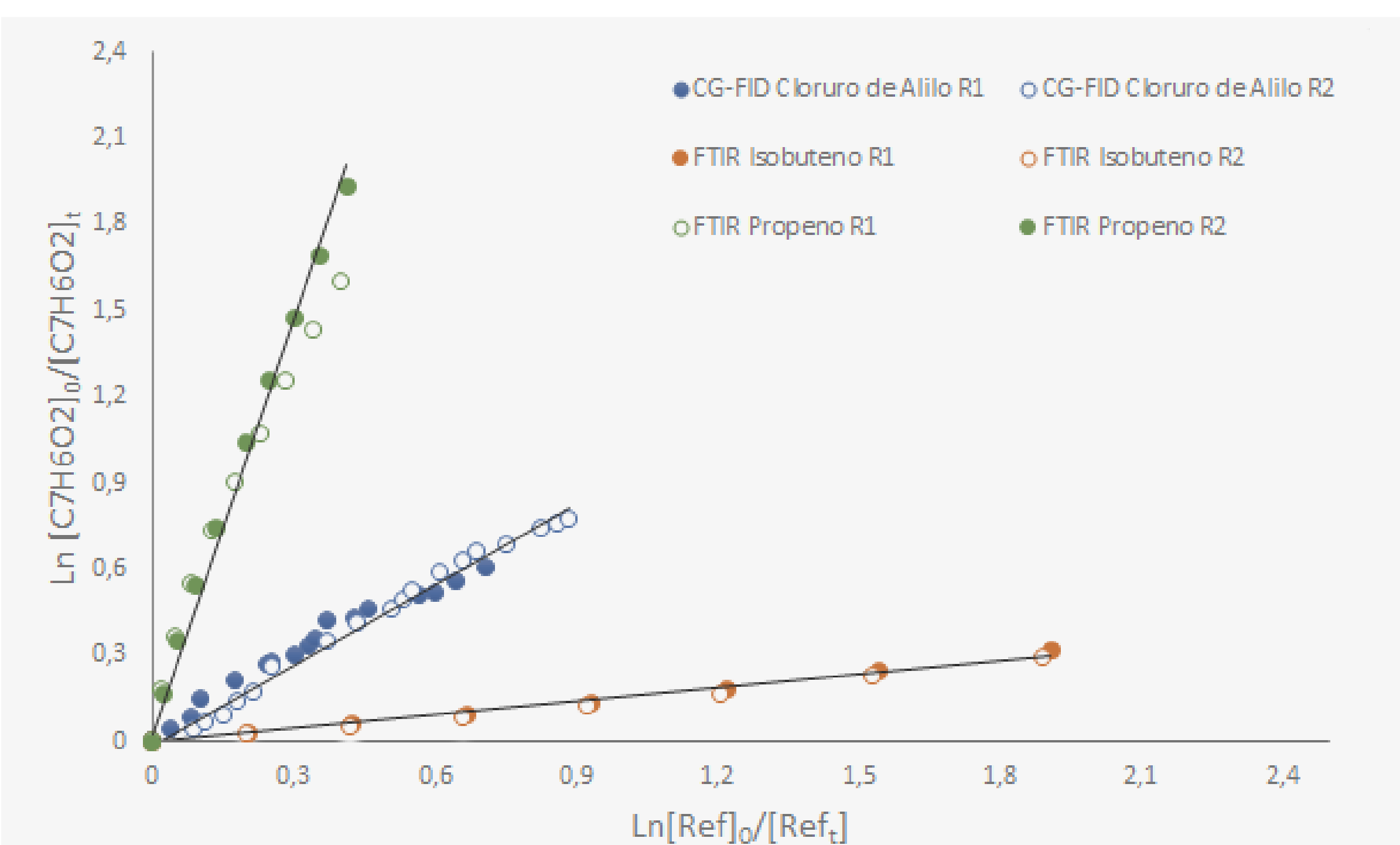
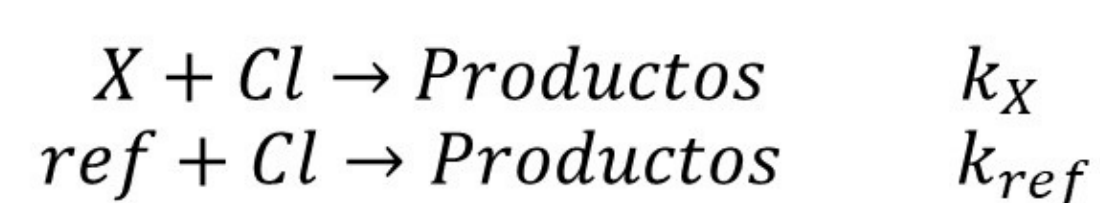


Gráfico 1. Método relativo para la cinética de la reacción de Ác. Butanoico con FTIR y SPMS-CG-FID, y distintos compuestos de referencia. (Propeno, Isobuteno y Cloruro de Alilo).



$$\ln \frac{[X]_0}{[X]_t} = \frac{k_X}{k_{\text{ref}}} \ln \frac{[\text{ref}]_0}{[\text{ref}]_t}$$

Empleando la constante de velocidad determinada, y la concentración troposférica media de Cl, se calculó el tiempo de vida media troposférico del Ácido Butanoico el cual es de **18 días**.

Tabla 1. Valores de la constante cinética de Ác. Butanoico calculada con ambas técnicas y distintos compuestos de referencia (Propeno, Isobuteno y Cloruro de Alilo).

Ácido Butanoico	Técnica	Referencia	$k_{\text{ref}} \times 10^{11} [\text{cm}^3 \cdot \text{molecula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	$k_{\text{Comp}}/k_{\text{ref}}$	$k_{\text{Comp}} \times 10^{11} [\text{cm}^3 \cdot \text{molecula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	FTIR	C_4H_8	$34,0 \pm 2,8$	$0,18 \pm 0,01$	$6,12 \pm 0,84$
		C_3H_6	$23,7 \pm 4,7$	$0,26 \pm 0,01$	$6,16 \pm 1,46$
		Promedio			$6,14 \pm 1,15$
	CG-FID	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	$7,47 \pm 1,49$	$0,84 \pm 0,03$	$6,27 \pm 1,48$
				$0,93 \pm 0,02$	$6,95 \pm 1,54$
		Promedio			$6,61 \pm 1,51$

PRODUCTOS

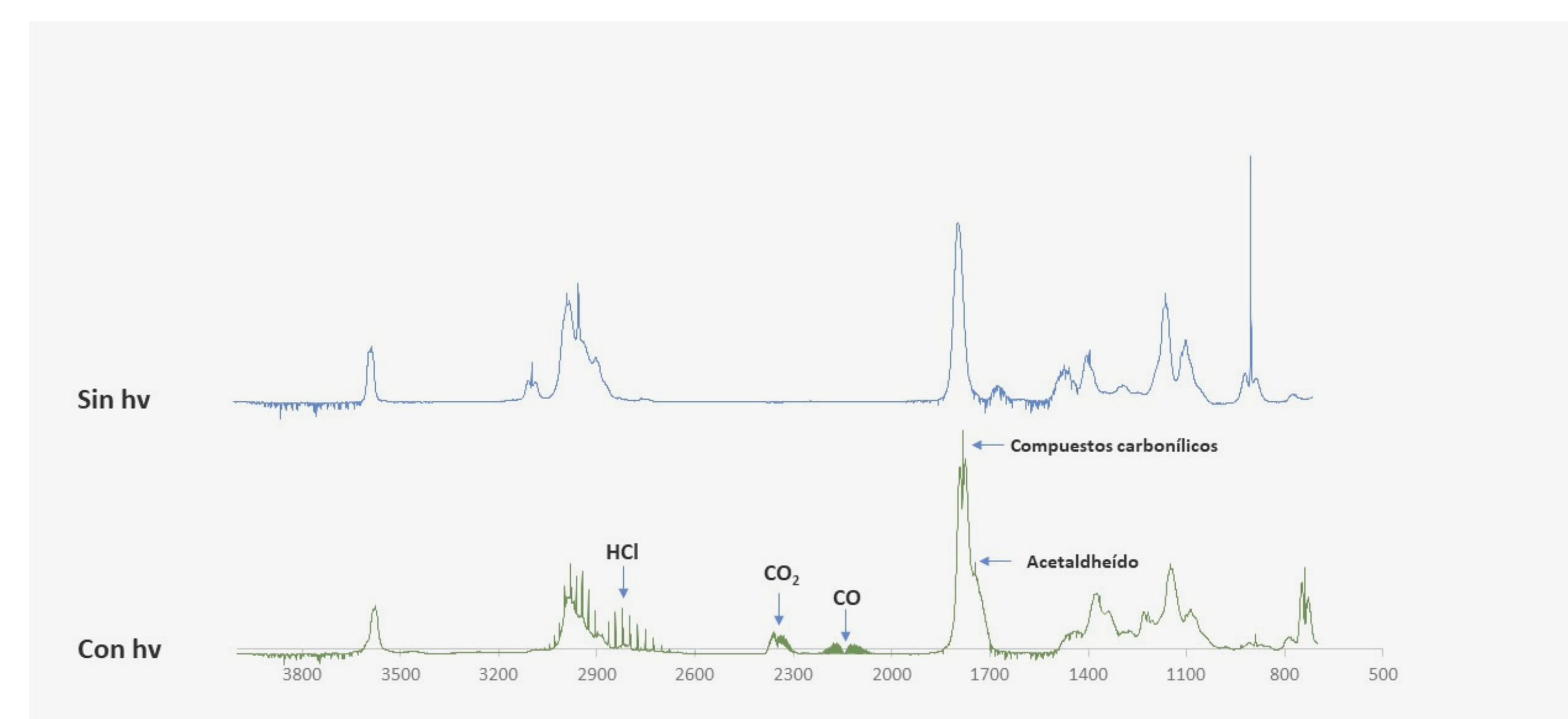
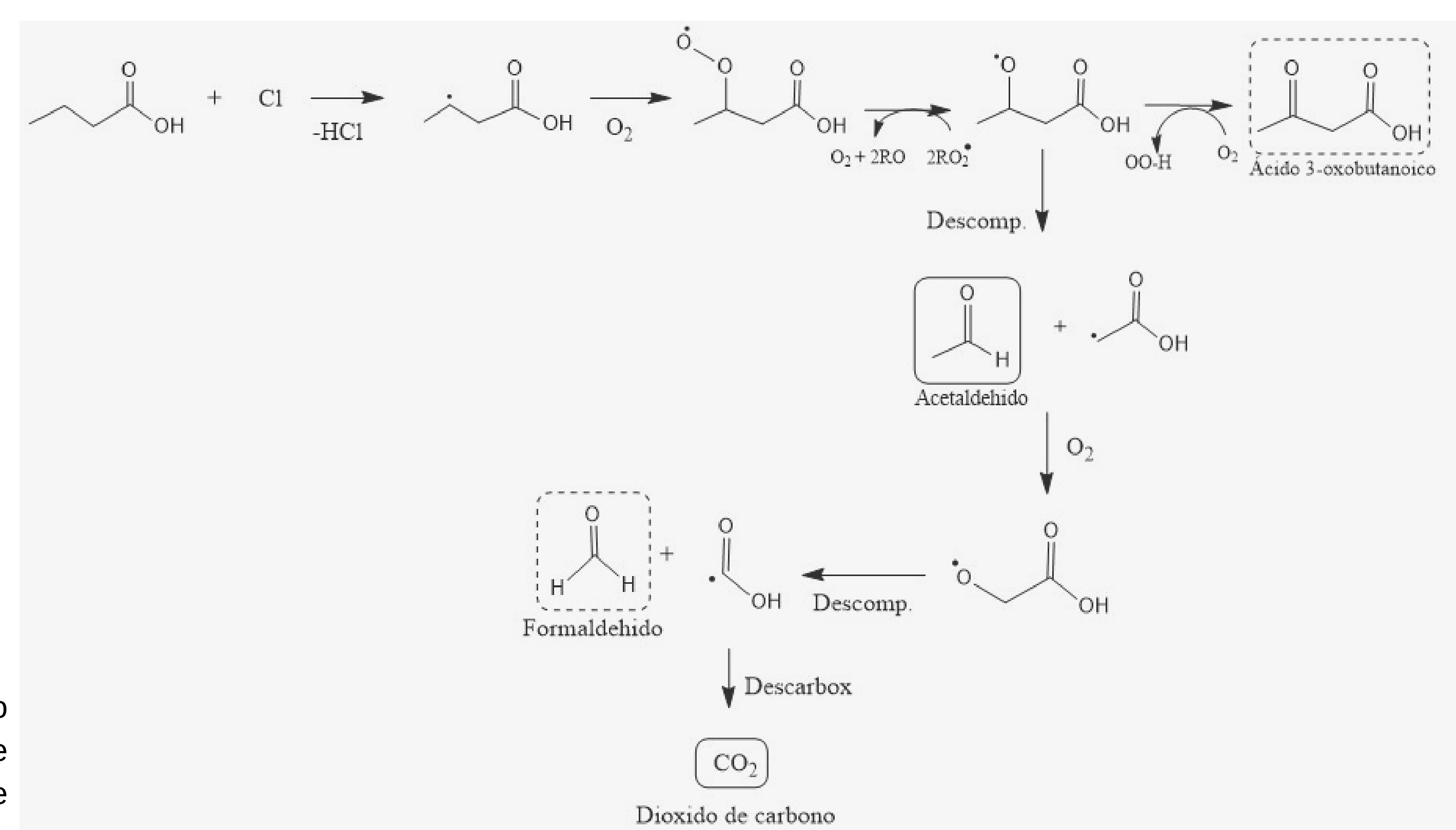


Gráfico 2. Espectros Infrarrojos obtenidos de la reacción de Ác. Butanoico con átomos de Cloro con y sin luz UV.

La degradación ocurre inicialmente por la abstracción de átomos de hidrógeno de los grupos alquilo, siendo la posición más favorecida la del Carbono secundario más alejado del grupo COOH (6).

Esquema 1. Mecanismo propuesto para la reacción de Ác. Butanoico con átomos de Cloro.

MECANISMO DE REACCIÓN



CONCLUSIONES

LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD DETERMINADAS MUESTRAN VALORES CERCANOS PARA AMBAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS. DURANTE LA REACCIÓN DE DEGRADACIÓN EL SITIO CON MAYOR PROBABILIDAD DE ABSTRACCIÓN DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO ES EN EL C3.

EL TIEMPO CALCULADO DE RESIDENCIA EN LA ATMÓSFERA LE PERMITE TRANSPORTARSE A DISTANCIAS MEDIAS DE SU FUENTE DE EMISIÓN, CON UN IMPACTO LOCAL Y REGIONAL. LAS REACCIONES DEL ÁCIDO BUTANOICO TENDRÍAN UN IMPACTO DIRECTO EN LOS ECOSISTEMAS YA QUE PUEDEN AFECTAR LA CALIDAD DEL AIRE POR LA PRODUCCIÓN DE PRODUCTOS DE TIPO PEROXI ACETIL NITRATO (PAN) COMO PARTE DEL SMOG FOTOQUÍMICO

REFERENCIAS

- (1) Salomon, R. et al. (2014). Cultivo en efluentes urbanos del alga *Scenedesmus quadricauda* (Sphaeropleales: Scenedesmaceae) y su potencial para biodiesel; perfil de ésteres metílicos de ácidos grasos. UNED Research Journal, 6(2), 213-221.
(2) Feroso, J. et al. (2017). Pyrolysis of microalgae for fuel production. In *Microalgae-Based Biofuels and Bioproducts* (pp. 259-281). Woodhead Publishing. (3) López-González, D. et al. *Energetic, economic and environmental assessment of the pyrolysis and combustion of microalgae and their oils*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 51, 1752-1770. (4) Zetzsch, C. & Stuhl, F. Rate constants for reactions of OH with carbonic acids. Phys. Chem. Behav. Atmos. Pollut. Proc. Eur. Symp. 1982. (5) Dagaut, P. et al. (1988). The gas phase reactions of hydroxyl radicals with a series of carboxylic acids over the temperature range 240–440 K. International Journal of Chemical Kinetics, 20(4), 331-338. (6) Michael J. Pilling and Paul W. Seakins. *Reaction Kinetics*. Oxford University: New York, 1995.

AGRADECIMIENTOS

