

Química atmosférica de acrilatos y metacrilatos emitidos por la industria de polímeros

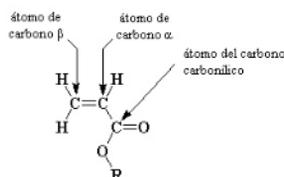
María B. Blanco y Mariano A. Teruel*

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..

E-mail: mteruel@fcq.unc.edu.ar.

Los ésteres acrilatos son una familia de compuestos orgánicos que pertenecen a un tipo de polímeros vinílicos. Los monómeros acrilato son ésteres que contienen grupos vinílicos, es decir, dos átomos de carbono unidos por una doble ligadura, directamente enlazados al carbono del grupo éster.



Debido a su doble enlace muy reactivo poseen una reacción principal que es la polimerización. Los poli acrilatos resultantes son a menudo transparentes pero quebradizos. Para modificar sus propiedades físicas y químicas, pueden combinarse con otros componentes (copolimerización). Algunos acrilatos poseen un grupo metilo extra enlazado al carbono alfa, y se denominan metacrilatos. La presencia de este grupo metilo modifica considerablemente las

propiedades de los polímeros resultantes de la unión de estos monómeros. Estos compuestos son ampliamente utilizados en la industria en forma de homopolímeros o copolímeros para la fabricación de diversos productos. Entre ellos, son utilizados en la producción de adhesivos, disolventes, selladores, revestimientos, materiales de construcción, resinas, productos dentales, etc.

Su gran utilidad explicaría entonces la causa de las grandes emisiones que se producen a la atmósfera como resultado de estas actividades. Una vez en la troposfera estos compuestos son degradados químicamente por reacción con especies oxidantes como OH, NO₃, O₃ y Cl.

En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos en el estudio cinético y análisis de los productos formados para las reacciones de una familia de acrilatos y metacrilatos iniciadas por radicales OH y átomos de Cl.

Los radicales OH se forman mayoritariamente por la acción de la luz del sol y son muy reactivos. Se encuentran en una concentración promedio durante 12 horas de 2×10^6 radicales cm⁻³[1] y reaccionan con la mayoría de los compuestos químicos. Debido a esto, al radical OH se lo conoce como el detergente atmosférico. Dada la importancia de la acción del radical OH, se han realizado numerosos estudios sobre sus reacciones con compuestos orgánicos emitidos a la

atmósfera, tanto de origen natural como antropogénico.[2,3] Estos estudios revelan que las reacciones del OH con estos compuestos constituyen la principal vía de degradación diurna de las especies trazas emitidas a la atmósfera.

Los átomos de Cl son importantes agentes oxidantes en la química troposférica, principalmente de la capa litosfera marina, la cual es una parte de la troposfera que se encuentra directamente influenciada por la presencia de la superficie terrestre, y que responde a las fuerzas de la superficie en una escala temporal de horas o incluso menores [4], además se han encontrado altas concentraciones de Cl en zonas continentales en los últimos años.[5] Los átomos de cloro son muy reactivos con una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos[2], de modo que pequeñas concentraciones pueden competir con el radical OH determinando el destino troposférico de tales compuestos.

Para el estudio cinético de las reacciones de estos ésteres insaturados con radicales OH y átomos de Cl, se utilizaron dos técnicas diferentes:

- Cámaras colapsables de 80 L utilizando la técnica de cromatografía gaseosa con detección por FID presente en los laboratorios de la Universidad Nacional de Córdoba [6] (ver Foto1).

Esta técnica se utilizó para el estudio cinético de las siguientes reacciones a 298 K y presión atmosférica.

- $OH + CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_3$ (metacrilato de metilo) Productos (1)
- $OH + CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_3$ (metacrilato de etilo) Productos (2)
- $OH + CH_2=C(CH_3)C(O)O(CH_2)_3CH_3$ (metacrilato de n-butilo) Productos (3)
- $OH + CH_2=CHC(O)O(CH_2)_3CH_3$ (acrilato de n-butilo) Productos (4)

Por otro lado los resultados se complementaron con mediciones en grandes cámaras de simulación de 405 L y 1080 L utilizando espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) como sistema de detección. Estos reactores se encuentran en la Universidad de Wuppertal, Alemania [7] (ver foto 2).

Utilizando esta última técnica se determinaron las constantes de velocidad entre 287 y 313K y se analizaron los productos formados de las siguientes reacciones a presión atmosférica:

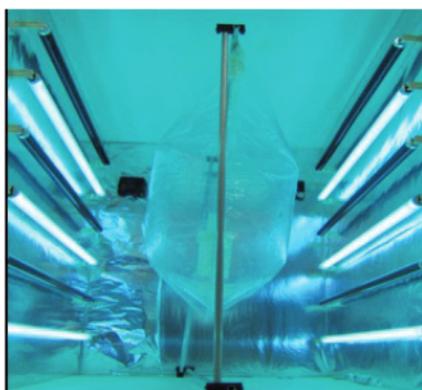


Foto 1: Cámara colapsable de 80 L.

- $OH + CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_3$ (metacrilato de metilo) Productos (5)
- $OH + CH_2=C(CH_3)C(O)O(CH_2)_3CH_3$ (metacrilato de n-butilo) Productos (6)
- $OH + CH_2=CHC(O)O(CH_2)_3CH_3$ (acrilato de n-butilo) Productos (7)
- $Cl + CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_3$ (metacrilato de metilo) Productos (8)
- $Cl + CH_2=CHC(O)OCH_3$ (acrilato de metilo) Productos (9)
- $Cl + CH_2=C(CH_3)C(O)O(CH_2)_3CH_3$ (metacrilato de n-butilo) Productos (10)

En la Tabla 1 se presentan los valores de las constantes de velocidad obtenidas para la reacciones del radical OH con los diferentes ésteres estudiados a 298 K y a 760 Torr (reacciones 1-4) y las distintas relaciones $k_{\text{Éster}}/k_{\text{Referencia}}$ obtenidas utilizando el método relativo de las velocidades de reacción.

En las Figuras 1 y 2, se presentan los gráficos de Arrhenius obtenidos entre 287 y 313 K para las reacciones 5, 6, 7 y 8, 9, 10, respectivamente.

Tabla 1
 $k_{\text{Éster}} / k_{\text{Referencia}}$ y constantes de velocidad obtenidas, utilizando diferentes compuestos de referencia, para las reacciones de radicales OH con diferentes ésteres insaturados a 298 K. Estos valores son extraídos de las referencias [8 y 9]

Éster	Referencia	$k_{\text{Éster}} / k_{\text{Ref}}$	$k_{\text{Éster}} (\times 10^{11})$ ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)
Metacrilato de metilo	3-cloropropeno	$2,46 \pm 0,09$	$4,15 \pm 0,32$
Metacrilato de etilo	3-cloropropeno	$2,61 \pm 0,19$	$4,41 \pm 0,31$
	Éter dietílico	$3,50 \pm 0,15$	$4,76 \pm 0,59$
	Promedio		$4,58 \pm 0,67$
Metacrilato de n-butilo	3-cloropropeno	$4,22 \pm 0,25$	$7,13 \pm 0,72$
	Éter dietílico	$5,17 \pm 0,14$	$7,03 \pm 0,69$
	Promedio		$7,08 \pm 0,99$
Acrilato de n-butilo	n-pentano	$4,49 \pm 0,14$	$1,78 \pm 0,20$
	Éter dietílico	$1,33 \pm 0,04$	$1,81 \pm 0,11$
	Promedio		$1,80 \pm 0,23$



Foto 2: Cámara de simulación de cuarzo de 1080 L

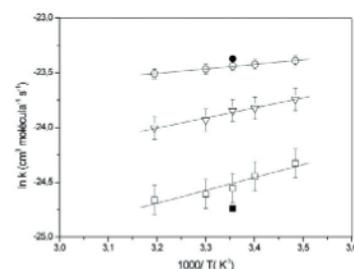


Figura 1: Gráfico de Arrhenius para las reacciones de radicales OH con metacrilato de metilo (□); metacrilato de n-butilo (○) y acrilato de n-butilo (△). Los puntos en negrita corresponden a valores medidos a 298 K utilizando las cámaras colapsables de 80 L con detección por CG-FID. Gráfico extraído de la referencia [10].

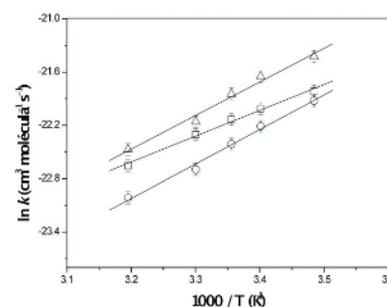


Figura 2: Gráfico de Arrhenius obtenido entre 287 y 313 K de las reacciones de átomos de Cl con metacrilato de metilo (□); acrilato de metilo (○) y metacrilato de n-butilo (△). Gráfico extraído de la referencia [11].

Apartir de las Figuras 1 y 2, se obtuvieron las siguientes ecuaciones de Arrhenius entre 287 y 313 K:

$$\begin{aligned} k_5 &= (1,97 \pm 0,95) \times 10^{-12} \exp [(921 \pm 52)/T] & (I) \\ k_6 &= (1,65 \pm 1,05) \times 10^{-11} \exp [(413 \pm 34)/T] & (II) \\ k_7 &= (4,4 \pm 0,25) \times 10^{-13} \exp [(1117 \pm 105)/T] & (III) \\ k_8 &= (13,9 \pm 7,8) \times 10^{-15} \exp [(2904 \pm 420)/T] & (IV) \\ k_9 &= (0,4 \pm 0,2) \times 10^{-15} \exp [(3884 \pm 879)/T] & (V) \\ k_{10} &= (0,98 \pm 0,42) \times 10^{-15} \exp [(3779 \pm 850)/T] & (VI) \end{aligned}$$

Los estudios presentados representan las primeras determinaciones de la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura en el intervalo de 287 a 313 K para las reacciones (5-7) (iniciadas por radicales OH) y para las reacciones (8-10) (iniciadas por átomos de Cl).

Existe un único estudio para la reacción (5) (metacrilato de metilo + OH) realizado por Teruel y colaboradores [12] utilizando la técnica de PLP-LIF, el cual fue realizado entre 253 y 363 K.

El valor de energía de activación obtenido en este trabajo para esta reacción de ($E_a/R = -921 \pm 52$) K poseen un muy buen acuerdo con el valor de Teruel y colaboradores ($E_a/R = -821 \pm 55$) K [12].

Para las reacciones de degradación de estos ésteres insaturados con átomos de Cl, no existen estudios previos de dependencia de las constantes de velocidad con la temperatura.

Las energías de activación obtenidas para las reacciones mencionadas tanto con radicales OH como con átomos de Cl se encuentran dentro del mismo orden que las energías de activación de las reacciones de alquenos y otros compuestos oxigenados insaturados con los mismos oxidantes (OH y Cl). En todos los casos se observan energías de activación aparentes negativas, con una disminución de la constante de velocidad con el aumento de la temperatura. Estos datos aportan evidencia de que el mecanismo dominante de degradación será el de adición al doble enlace formando un complejo, el cual puede descomponer y volver hacia reactivos o estabilizarse colisionalmente. Este mecanismo general fue observado en las reacciones de adición a alquenos [13] y además fue observado en las reacciones de adición del radical OH y átomos de Cl a otros

compuestos oxigenados insaturados.

Utilizando los datos cinéticos obtenidos para estos ésteres insaturados a 298 K, se realizó un gráfico de energía libre, correlacionando las constantes de velocidad de radicales OH y átomos de Cl para una serie de compuestos insaturados (ésteres, alcoholes, éteres, cetonas, aldehídos y alquenos) (Figura 3). Del ajuste por cuadrados mínimos de la recta obtenida, se deduce la siguiente correlación de la reactividad entre ambos oxidantes para un mismo compuesto orgánico:

$$\log k_{OH} = 1,09 \log k_{Cl} - 0,10 \quad (VII)$$

Esta correlación obtenida indicaría que el mecanismo de las reacciones de átomos de Cl con compuestos insaturados es similar al mecanismo observado y ampliamente estudiado de las reacciones de radicales OH con compuestos insaturados, es decir la adición al doble enlace ocurre en una primera etapa reversible formándose un aducto, el

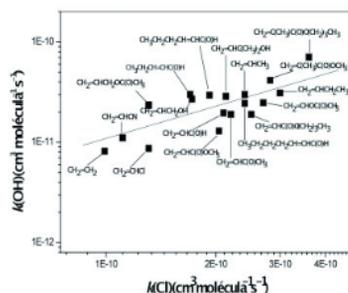


Figura 3. Gráfico de $\log k_{OH}$ vs. $\log k_{Cl}$ a 298 K para una serie de compuestos insaturados. Los valores fueron obtenidos de esta tesis para los ésteres insaturados y de NIST Chemical Kinetics Database, para el resto de los compuestos [14]. Gráfico extraído de la referencia [11].

cual reacciona formando productos en subsecuentes reacciones rápidas.

Además, debido a la muy buena correlación entre las k_{Cl} y k_{OH} presentada en este gráfico, se pueden estimar constantes de velocidad que aún no han sido investigadas.

Además de los estudios cinéticos se realizaron estudios de los productos de las reacciones antes mencionadas observándose que para las reacciones de ésteres insaturados con radical OH, la principal vía de reacción del radical $\text{CH}_2\text{OHCO}(\cdot)\text{HC}(\text{O})\text{OCH}_3$ (radical alcóxilo) formado, es la descomposición para formar el glioxalato de metilo y glioxalato de n-butilo (para el caso de los acrilatos estudiados) y el metil y n-butil piruvato para el caso de los metacrilatos, formándose además como co-producto el radical $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, el cual reacciona con O_2 para formar el CH_2O y HO_2 (Figura 4, paso E). No se pudo confirmar la presencia de compuestos hidroxycarbonílicos o $\text{CH}_2\text{OHCH}(\text{O})$, los cuales podrían provenir de la vía de reacción con O_2 (Figura 4, paso C) o la vía de clivaje (C1-C2) del radical 1,2-hidroxicoxi formado (Figura 4, paso D). En estas condiciones experimentales estos canales parecen ser poco significativos.

La distribución de productos obtenida en este trabajo está en excelente acuerdo con lo encontrado por Butt y colaboradores [15] para la reacción de radical OH con $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C})\text{CH}=\text{CH}_2$ en presencia de NO_x , los cuales informan un rendimiento de $(102 \pm 7)\%$ para la formación de CH_2O . Ellos informan que la vía de clivaje (C2-C3) del radical hidroxialcoxi formado es de un 100%, sin embargo ellos no pudieron cuantificar el glioxalato formado en esa reacción. En el caso de las reacciones en ausencia de NO_x la principal vía de reacción la constituye también el clivaje en el (C2-C3) del radical 1,2-hidroxicoxi para formar el glioxalato o piruvato (para acrilatos o metacrilatos respectivamente) y el CH_2O como co-producto de reacción.

Por otro lado, en las reacciones de ésteres insaturados iniciadas por átomos de Cl, la principal vía de re-

acción del radical $CH_2ClCO.HC(O)OCH_3$ formado es la reacción con O_2 (vía abstracción de H) para formar el $ClCH_2C(O)C(O)OCH_3$ en el caso de la reacción de acrilato de metilo con átomo de Cl (Figura 5, paso C). Los bajos rendimientos de glioxalatos ($HC(O)C(O)OCH_2R$) o piruvatos ($CH_3C(O)C(O)OCH_2R$) formados, así también como el bajo rendimiento de su co-producto formado ($HC(O)Cl$) indican la menor importancia del canal de β -fragmentación (Figura 5, paso E) en estas reacciones. Esto está en acuerdo con lo encontrado por Butt y colaboradores[15] los cuales informan un rendimiento del 3% de $HC(O)Cl$ en la reacción de $Cl + C_4F_9CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$. Estos autores informan que la principal vía de reacción del radical 1,2-cloroalcoxilo formado es la reacción con O_2 contrariamente a lo informado en la reacción del radical OH con este mismo éster. Además estos autores informan un rendimiento de un 18 y 10 % para el canal de abstracción de H (Figura 5, paso B) en ausencia y presencia de NO_x , respectivamente.

Las constantes de velocidad de cada reacción estudiada se pueden emplear para calcular el tiempo de vida troposférico (τ) de un compuesto frente a un proceso reactivo dado, y se define como el tiempo necesario para que su concentración se reduzca en 1/e de su valor inicial según: $\tau = 1/k$, donde [X] es la concentración del oxidante, OH, Cl, NO_3 u O_3 y k es la constante de velocidad determinada experimentalmente.

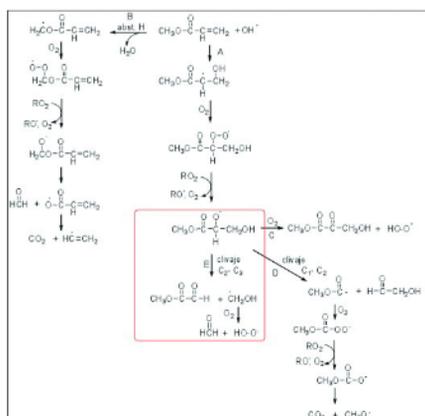


Figura 4. Mecanismo propuesto para la oxidación de acrilato de metilo ($CH_2=CHC(O)OCH_3$) iniciada por radical OH en atmósfera libre de NO_x .

Los ésteres son fotolíticamente estables en la región actínica del espectro electromagnético por lo que la vía de degradación provocada por la fotólisis solar es despreciable[12]. Además las reacciones con radicales NO_3 y moléculas de O_3 son relativamente lentas, el proceso de pérdida de los ésteres por deposición húmeda es también despreciable debido los bajos valores de solubilidad obtenidos a partir de la ley de Henry $10 M atm^{-1}$ a 298 K (es decir, escasa solubilidad en agua). La deposición seca de estos compuestos es insignificante debido a la alta volatilidad de estos ésteres. Por lo tanto la vía principal de degradación de los ésteres en la atmósfera es la reacción dominante

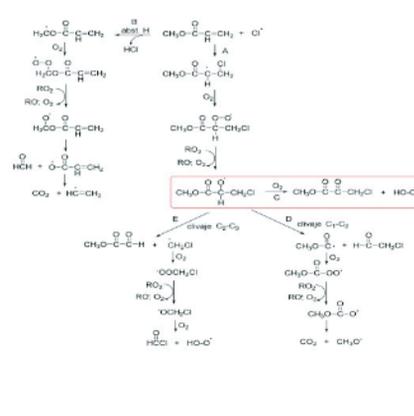


Figura 5. Mecanismo propuesto para la oxidación de acrilato de metilo ($CH_2=CHC(O)OCH_3$) iniciada por átomo de Cl en atmósfera libre de NO_x .

con el radical OH, el cual en presencia de NO_x inicia rápidas reacciones de degradación involucrando los radicales peróxilos (RO_2), los radicales alcoxi-los (RO) y los radicales hidropéroxilos (HO_2), conduciendo finalmente a la regeneración de radicales OH.

Mientras las reacciones con radicales OH dominan los tiempos de vida atmosféricos de los ésteres y otros COVs en la troposfera, las reacciones con radicales peróxilos, RO_2 e hidropéroxilos, HO_2 , proporcionan un acoplamiento a la química de los NO_x a través de la oxidación de NO a NO_2 causando un incremento de ozono troposférico a partir de la fotólisis de NO_2 y la subsecuente reacción con O_2 .

Tabla 2. Tiempos de vida troposféricos a 298 K para los ésteres insaturados estudiados con diferentes especies oxidantes: OH, NO_3 , O_3 y Cl.

Éster	τ_{OH}^a (horas)	τ_{Cl}^b (días)	$\tau_{NO_3}^c$ (días)	$\tau_{O_3}^d$ (días)
Metacrilato de metilo	3	4	7	1
Metacrilato de n-butilo	2	3	3	-
Acrilato de metilo	10	5	230	10
Acrilato de n-butilo	8	5	110	1

^a $k_{OH} + \text{éster} = \text{este trabajo}$

^b $k_{Cl} + \text{éster} = \text{este trabajo}$

^c $k_{NO_3} + \text{metacrilato de metilo}$, $k_{NO_3} + \text{metacrilato de n-butilo}$ y $k_{NO_3} + \text{acrilato de metilo}$ [16]; $k_{NO_3} + \text{acrilato de n-butilo}$ [17].

^d $k_{O_3} + \text{metacrilato de metilo}$ y $k_{O_3} + \text{acrilato de metilo}$ [18]; $k_{O_3} + \text{acrilato de n-butilo}$ [19].

En la Tabla 2 se presentan los tiempos de vida atmosféricos estimados para los ésteres insaturados estudiados.

Apesar de que la reacción con radicales OH constituye la principal vía de degradación de estos ésteres insaturados como se observa en la Tabla 2, las reacciones iniciadas por átomos de Cl podrían ser importantes e incluso hasta llegar a competir con las reacciones iniciadas por radicales OH en regiones costeras urbanizadas o zonas continentales donde la concentración de átomos de Cl es incrementada.

Los cortos tiempos de vida obtenidos para estas reacciones con radicales OH del orden de horas, sugieren que estos ésteres insaturados serán degradados en las cercanías de sus fuentes de emisión contribuyendo a la formación local de ozono y otros fotooxidantes constituyentes del "smog fotoquímico".

Los resultados experimentales del estudio de productos para las reacciones de estos compuestos ayudan a elucidar los mecanismos de degradación atmosférica de estos compuestos, donde se observa que el radical alcoxilo formado en estas reacciones puede seguir distintas vías de reacción con diferente importancia relativa. Entre estas vías se destacan la descomposición, la reacción con oxígeno y/o la isomerización.

En general las reacciones de estos ésteres insaturados con radical OH producen compuestos oxigenados polifuncionales como $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{H}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{H}$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{H}$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$, entre otros, los cuales poseen menor reactividad hacia el radical OH que los ésteres insaturados correspondientes. Estos productos formados al estar más oxigenados son más solubles que los correspondientes ésteres, por lo que podrían ser incorporados en las nubes y gotas de agua llegando a la tierra por una deposición húmeda.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Hein, P. J. Crutzen, M. Heimann, *Global Biogeochem. Cycl.* 1997, 11, 43-76.
- [2] R. Atkinson, *J. Arey. Chem. Rev.* 2003, 103, 4605.
- [3] A. Mellouki, G. Le Bras, H. Sidebottom. *Chem. Rev.* 2003, 103, 5077-5096.
- [4] C. W. Spicer, E. G. Chapman, B. J. Finlayson-Pitts, R. A. Plastidge, J. M. Hubbe, J. D. Fast, C. M. Berkowitz, *Nature* 1998, 394, 353-356.
- [5] J. A. Thornton, J. P. Kercher, T. P. Riedel, N. L. Wagner N.L., J. Cozic, J. S. Holloway, W. P. Dubé, G. M. Wolfe, P. K. Quinn, A. M. Middlebrook, B. Alexander, S. S. Brown. *Nature* 2010, 464, 271- 274.
- [6] M. B. Blanco, M. A. Teruel, *Atmos. Environ.* 2007, 4, 7330- 7338.
- [7] I. Barnes, K.H. Becker, N. Mihalopoulos, *J. Atmos. Chem.* 1994, 18, 267-289.
- [8] M. B. Blanco, R.A. Taccone, S.I. Lane, M.A. Teruel. *Chem. Phys. Lett.* 2006, 429, 389-394.
- [9] M. B. Blanco and M.A. Teruel. *J. Phys. Org. Chem.* 2008, 21, 397-401.
- [10] M. B. Blanco, I. Bejan, I. Barnes, P. Wiesen and M.A. Teruel. *J. Phys. Chem. A.* 2009, 113, 5958-5965.
- [11] M. B. Blanco, I. Bejan, I. Barnes, P. Wiesen and M.A. Teruel. *Atmos. Environ.* 2009, 43, 5996-6002.
- [12] M. A. Teruel, S. I. Lane, A. Mellouki, G. Solignac, G. Le Bras, *Atmos. Env.* 2006, 40, 3764-3772.
- [13] R. Atkinson, *Chem. Rev.* 1986, 86, 69- 201.
- [14] NIST-Chemical Kinetics Database on the Web - Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.3, Data Version 2011.06.
- [15] C. M. Butt, C. J. Young, S. A. Mabury, M. D. Hurley, T. J. Wallington, *J. Phys. Chem. A.* 2009, 113, 3155-3161.
- [16] S. Salgado; M. P. Gallego-Iniesta; M. P. Martín; A. Tapia; B. Cabañas. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2011, 18, 940-948.
- [17] K. Wang, M. Ge, W. Wang, *Atmos. Environ.* 2010, 44, 1847-1850.
- [18] F. Bernard, G. Eyghuent, V. Daele, A. Mellouki. *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 8376-8383.
- [19] Y. Gai, M. Ge, W. Wang. *Chem. Phys. Lett.* 2009, 473, 57-60.