

# ESTUDIO TEÓRICO DE LA REMOCIÓN DEL FORMALDEHÍDO TROPOSFÉRICO POR REACCIÓN CON LOS RADICALES OH<sup>•</sup> Y NO<sub>3</sub><sup>•</sup>

Jesús A. Cjuno H., Juan Arroyo C. y Roger Cubas C.

Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de san Marcos.

## RESUMEN

Dentro del contexto de la química atmosférica, se han estudiado dos reacciones radical-molécula del tipo abstracción de hidrógeno. Estos son los radicales OH<sup>•</sup> y NO<sub>3</sub><sup>•</sup> (agentes oxidantes presentes en la tropósfera) con el formaldehído en fase gaseosa. Para los cálculos se han empleado los métodos PM3 y ab initio «no restringidos» del tipo UHF. Los resultados han permitido estimar los correspondientes tiempos de permanencia troposférica y las implicaciones de estas reacciones en la remoción del formaldehído y análogos de la baja atmósfera.

**Palabras clave:** Radicales OH<sup>•</sup> y NO<sub>3</sub><sup>•</sup>; Formaldehído, Oxidación, Tropósfera, Ab initio.

## ABSTRACT

In the context of atmospheric chemistry, two reactions radical-molecule of hydrogen abstraction have been studied. These are the OH<sup>•</sup> and NO<sub>3</sub><sup>•</sup> radical (oxidizers agents in the troposphere) with formaldehyde in gas-phase. The calculations were carried out using the PM3 and «non restricted» Ab initio methods of the UHF type. The results have allowed us to estimate the corresponding times of tropospheric permanency and the implications of these reactions in the removal of formaldehyde and similars from the low atmosphere.

**Keyword:** Radical OH<sup>•</sup> and NO<sub>3</sub><sup>•</sup>; Formaldehyde, Oxidation, Tropósfera, Ab initio.

## I. INTRODUCCIÓN

La complejidad del sistema químico atmosférico<sup>1</sup> ha generado en los últimos años, el interés en el estudio de los diversos procesos químicos, especialmente aquellos que impliquen problemas de contaminación ambiental.

Los aldehídos, como compuestos carbonílicos son emitidos a la atmósfera desde fuentes antropogénicas y naturales<sup>2</sup>, ya sean como contaminantes primarios (generados por la oxidación parcial de los hidrocarburos) o secundarios (a partir de los compuestos orgánicos volátiles), estas contribuciones pueden tener lugar durante las 24 horas<sup>1</sup>.

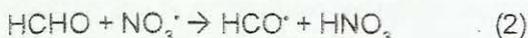
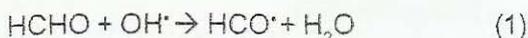
En la tropósfera, el tiempo de vida del contaminante es estimado desde el inicio de las diversas reacciones de remoción consideradas. Bajo estas condiciones, los ciclos de vida de las especies están interrelacionados entre sí.

La degradación aldehídica ocurre por dos procesos: a) fotolíticos, produciendo radicales alquílicos, átomos de hidrógeno y monóxido de carbono como productos primarios; b) por reacciones de oxidación que «limpian la atmósfera», por medio de los radicales libres (OH<sup>•</sup> y NO<sub>3</sub><sup>•</sup>) altamente activos, los que pueden abstraer el átomo de hidrógeno aldehídico, dando lugar a la formación de agua o ácido nítrico y un radical acilo. La adición instantá-

Rev.  
nea  
peró  
acci  
Las  
rada  
cion  
HCF  
HCF  
En la  
princ  
oxida  
conti  
tas e  
res c  
en la  
sario  
estár  
famil  
CO<sub>2</sub>  
La ar  
OH<sup>•</sup>,  
grupo  
ment  
impos  
tos; s  
una b  
Cálcu  
adició  
carbo  
Existe  
se cor  
tituido  
revers  
forma  
ble er  
forma  
reacci  
ción d  
sido si  
aldehí  
nea, e  
acetal  
velocid  
cionax  
parám

nea del O<sub>2</sub> conduce a la formación del radical peróxido de acilo (HC(O)O<sub>2</sub>·), que puede reaccionar con NO, NO<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>, etc<sup>3</sup>.

Las rutas elementales de remoción consideradas<sup>1,3</sup> se focalizan en las siguientes reacciones:



En la atmósfera, las reacciones (1) y (2) son principalmente los responsables de iniciar la oxidación de una vasta mayoría de especies contaminantes que contienen hidrógeno. Estas especies se generan en las capas inferiores de la atmósfera, a través de reacciones en las que interviene el ozono (O<sub>3</sub>). Es necesario resaltar, que los procesos mencionados están relacionados con contaminantes de la familia PAN<sup>3</sup> (nitrato de peroxiacetilo), NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>.

La amplia caracterización cinética del radical OH<sup>o</sup>, con moléculas que presenten diversos grupos funcionales<sup>4</sup>, requieren de una instrumentación y recursos informáticos costosos, imposibles de realizar en laboratorios modestos; *sin embargo los métodos teóricos son una buena alternativa para éstos estudios.*

Cálculos teóricos previos, muestran que la adición del radical sobre el doble enlace carbonílico, no ocurre<sup>1</sup>.

Existe un consenso en la literatura por el que se considera un mecanismo complejo<sup>1</sup>, constituido por dos reacciones competitivas: Una reversible, donde un reactante complejo es formado, seguida de una reacción irreversible en la que se abstrae el hidrógeno, para formar los respectivos productos. En ambas reacciones, los datos cinéticos para la reacción del radical NO<sub>3</sub>· con los aldehídos no han sido suficientes para comprender el rol de los aldehídos en la atmósfera inferior. En esta línea, existe un estudio experimental para el acetaldehído<sup>5</sup>, que contiene constantes de velocidad de los procesos moleculares mencionados, así como métodos relativos y parámetros de Arrhenius, pero tampoco han

sido suficientes para la comprensión de los mecanismos de reacción o las variaciones de las propiedades electrónicas y geométricas involucradas.

## II. METODOLOGÍA DE CÁLCULO

Los cálculos se han procesado en PCs Pentium IV de 2.0 GHz, 1 GB y 256 MB en RAM, implementados con el programa Gaussian 98/DFT<sup>6</sup> y Hyperchem 7.5/DFT<sup>7</sup>, para Windows.

Para los cálculos de energías electrónicas, simulaciones de dinámica molecular<sup>8</sup>, optimizaciones de geometría de los reactivos y productos<sup>1</sup>, se ha utilizado el método semiempírico PM3<sup>9</sup>. Este modelo, es una primera aproximación en el estudio de los puntos estacionarios en los mecanismos en estudio.

Para el cálculo de las coordenadas de reacción, se inició optimizando individualmente las geometrías de las especies. Paralelamente se realizaron cálculos para evaluar sus reactividades.

Los reactivos, en sus configuraciones tridimensionales, se dispusieron en el vacío separados a una distancia mayor de 5 Å. Se dispuso en la posición de un ataque nucleofílico (radical activo) diseccionado hacia el átomo de hidrógeno aldehídico, a una velocidad de 100 Å. Å / ps.

El grado de interacción energética de los reactivos se describió en las curvas de las coordenadas de reacción a determinadas temperaturas.

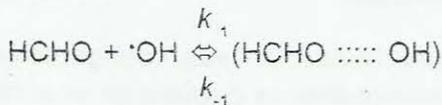
De estos cálculos se obtuvieron algunas de las propiedades termoquímicas como la energía de activación (kcal/mol) y el calor de reacción (ΔH<sub>r</sub>). Así mismo, se identificaron las estructuras de los intermediarios de reacción (con apreciables tiempos de vida), calculándose sus propiedades electrónicas con métodos de alto nivel y con mayor exactitud. Los intermediarios de reacción identificados han sido la base para determinar los posibles caminos de la reacción.

Los radicales OH<sup>•</sup> y NO<sub>3</sub><sup>•</sup> presentaron valores altos para los momentos dipolares eléctricos, lo cual ha indicado su capacidad para formar complejos intermediarios con fuertes enlaces de hidrógeno, entre el grupo carbonilo del aldehído y el átomo de hidrógeno<sup>4</sup>.

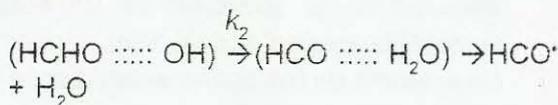
Para las diferentes vías permitidas de las reacciones en estudio, se consideraron 2 posibles mecanismos: un primer mecanismo directo<sup>4</sup>, en el cual la abstracción de hidrógeno toma lugar en una etapa elemental como se muestra en las reacciones (1) y (2); y otro segundo mecanismo, que involucra un rápido pre-equilibrio, entre los reactivos y reactantes complejos (*pre-reactivos*), seguido por la irreversible abstracción del átomo de hidrógeno.

Ha quedado evidente, que la abstracción del hidrógeno sucede en el estado de transición, antes de formar los productos finales. De forma similar que en otro trabajo<sup>1</sup>, se ha identificado también la formación de productos complejos; los mismos que se muestran en los pasos 1 y 2.

**Paso 1:**



**Paso 2:**



La constante de velocidad total ( $K_{tot}$ ) para el mecanismo complejo, puede ser escrita como:

$$K_{tot} = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 = K_{eq} \times k_2$$

Para diferentes temperaturas de reacción, se cumplirá la ley de Arrhenius:

$$\log \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{R(T_2 T_1)}$$

$T_1$  y  $T_2$  = Temperaturas (K)

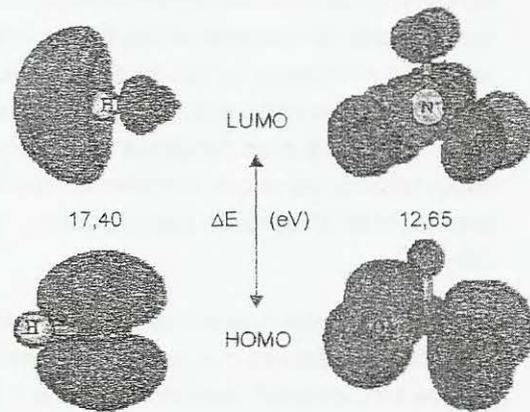
$E_a$  = Energía de activación

$R$  = Constante universal de los gases.

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los grados de reactividad de los radicales OH<sup>•</sup> y NO<sub>3</sub><sup>•</sup> (principales agentes oxidantes troposféricos) provienen de sus configuraciones electrónicas, debidos principalmente a la naturaleza nucleofílica o electrofílica de sus orbitales frontera.

Los cálculos realizados a las estructuras optimizadas de estos radicales, con el método PM3, ha servido para definir la forma de los orbitales involucrados (Figura 1), así como sus propiedades electrónicas inherentes.



**Figura N° 1.** Orbitales frontera de los radicales OH<sup>•</sup> y NO<sub>3</sub><sup>•</sup>. Los orbitales ocupados y virtuales se han esquematizado para mostrar la alta reactividad química de las especies con un contorno de 0.005 e/a<sub>0</sub><sup>3</sup>. El color oscuro denota una carga negativa y el color claro identifica la carga positiva del sistema.

Los mecanismos de oxidación que se predicen a partir de los cálculos teóricos, involucran un rápido pre-equilibrio, entre los reactivos y reactantes complejos; seguido por la irreversible abstracción del hidrógeno aldehídico que se realiza en el *estado de transición*, para luego formar los *productos complejos* y finalmente los productos.

Este estudio nos ha permitido estimar las constantes de velocidad de las reacciones atmosféricas. Para esto, se partió de sus energías de activación teóricas a diferentes temperaturas obtenidas de sus coordenadas de reacción.

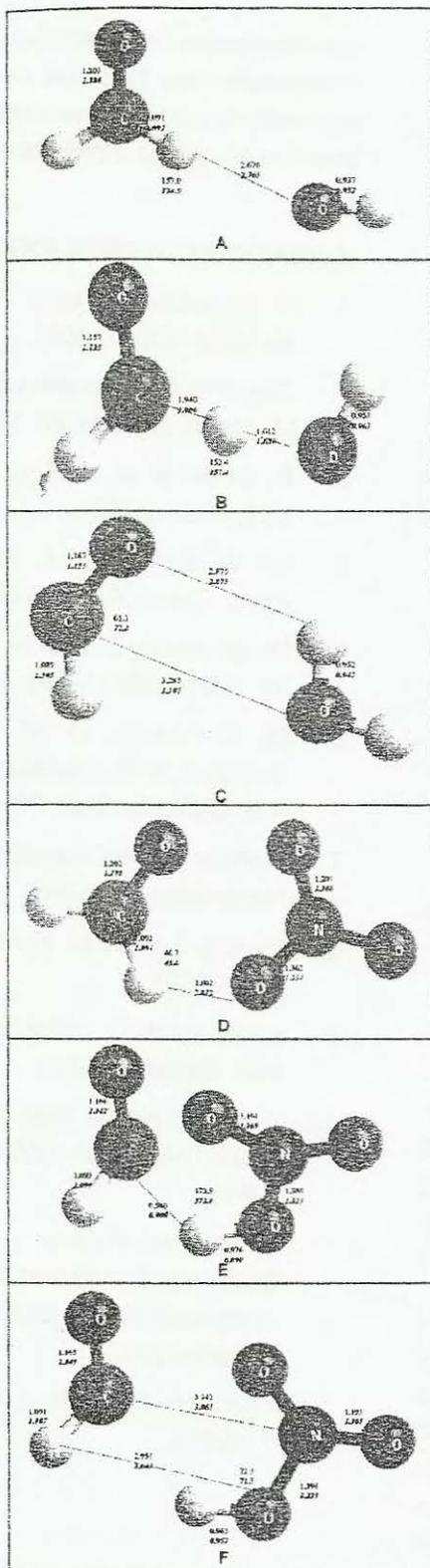


Figura N° 2. Parámetros estructurales de los *Intermediarios Complejos* (A,C,D,F) y los *estados de transición* (B,E) a lo largo de los 2 caminos de reacción:  $\text{HCHO} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}^- + \text{H}_2\text{O}$  a 298 K (A, B, C) y  $\text{HCHO} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{HCO}^- + \text{HNO}_3$  a 0 K (D, E, F). De los pares de valores (Å o grados), los de arriba corresponden al nivel PM3 y los de abajo al método UHF/6-311g\*\* (*negrita cursiva*).

Tabla 1. Energías electrónicas de los puntos estacionarios en la reacción:

MÉTODO	HCHO-OH (A)	HCO-H-OH (B)	HCO-H2O (C)
UHF/6-31G*	-118755.85	-118691.50	-118762.07
UHF/6-31+G*	-118761.63	-118697.49	-118768.92
UHF/6311G**	-118794.43	-118730.76	-118805.56
UHF/6311++G**	-118799.10	-118735.73	-118810.59
MP2/6311G**	-118794.43	-118730.77	-118805.59

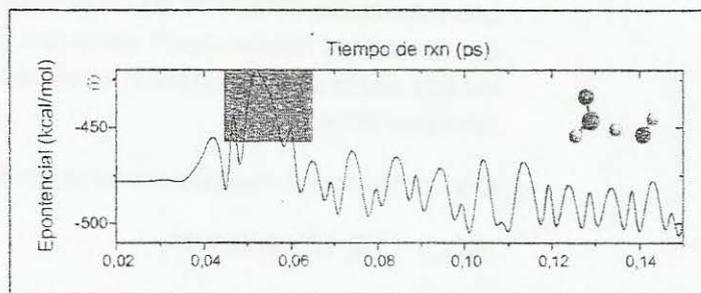


Figura 3. Coordenada de reacción donde los *Intermediarios Complejos* son (A,C) y el *Estado de transición* (B) mostrado en el recuadro ampliado.

A partir de la figura 3, se ha obtenido:

Energía de activación a 298 K = 57.32 kcal/mol.

y a 293 K = 57.44 kcal/mol

$$\Delta H_{rx}^{298K} = -28.39 \text{ kcal/mol}$$

Tabla 2. Energías electrónicas de los puntos estacionarios en la reacción:  $\text{HCHO} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{HCO}^- + \text{HNO}_3$  a 0 K.

MÉTODO	HCHO-NO <sub>3</sub> (A)	HCO-H-NO <sub>3</sub> (B)	HCO-HNO <sub>3</sub> (C)
UHF/6-31G*	-246369.32	-246292.89	-246400.47
UHF/6-31+G*	-246389.91	-246264.63	-246406.53
UHF/6311G**	-246450.63	-246368.17	-246475.48
UHF/6311++G**	-246475.24	-246335.83	-246475.24
MP2/6311G**	-247199.27	-247036.38	-247237.40

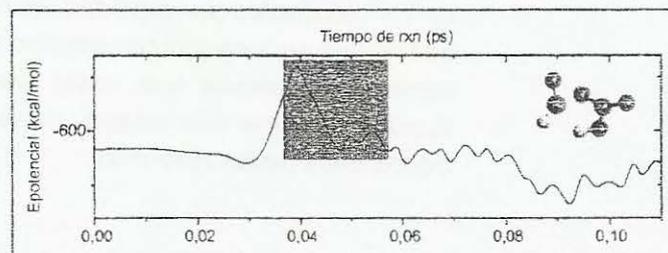


Figura 4. Coordenada de reacción, donde los *Intermediarios Complejos* son (D,F) y el *Estado de transición* (E) mostrado en el recuadro ampliado.

De la figura 4, se obtiene:

Energía de activación a 0 K = 77.43 kcal/mol y a 10 K = 76.95 kcal/mol. La entalpía de reacción,

$$\Delta H_{rx}^{298K} = -50.56 \text{ kcal/mol.}$$

Los resultados obtenidos son concordantes con los de las referencias<sup>12</sup> utilizadas. Para los dos sistemas de oxidación a baja temperatura se tiene:

Concentraciones iniciales predominantes:

$$[\text{NO}_3] = 1.2 \cdot 10^8 \text{ molec./cc,}$$

$$[\text{OH}^*] = 1.6 \cdot 10^6 \text{ molec/cc y}$$

$$[\text{Aldehído}] = (0.6-5.2) \cdot 10^{14} \text{ molec/cc.}$$

Constante de velocidad experimental  $\text{NO}_3^*$ :

$$5.80 \text{ E-16 cm}^3/\text{molec.sec}$$

Constante de velocidad experimental  $\text{OH}^*$ :

9.37 E-12 cm<sup>3</sup>/molec.s y con un tiempo de vida de 18.1949 h durante las 24 horas.

#### IV. CONCLUSIONES

Las reacciones radical-molécula del tipo abstracción de hidrógeno, involucran a los más importantes agentes oxidantes troposféricos, como el radical hidroxilo ( $\text{OH}^*$ ) con abundancia predominante en el día y nitrato ( $\text{NO}_3^*$ ) durante la química nocturna.

Los valores que se incluyen en la literatura y las escasas determinaciones experimentales de las constantes de velocidad, no han sido suficientes para esclarecer este tipo de reacciones. Planteamos que, estas reacciones pueden ser una ruta segura de remoción troposférica de los aldehídos.

Los resultados han permitido estimar los correspondientes tiempos de permanencia troposférica y las implicaciones de estos compuestos en la baja atmósfera.

#### V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. N. Mora-Diez et al. *J. Phys. Chem. A*, 39, 9034-9039 (2001).
2. Guenther A., Zimmerman P. & Wildermuth M. *Atmos. Environ*, 28, 1197-1210 (1994).
3. R. Griffin et al. *J. Geophys. Research*, D17, 4332 (2002).
4. Ian W. Smith and A. Ravishankara. *J. Phys. Chem. A.*, 19, 4798-4807 (2002).
5. Dlugokencky E. J. et al. *J. Phys. Chem.*, 93, 1091-1096 (1989).
6. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al. Gaussian 98W, Revision A.9, Gaussian Inc., Pittsburg PA (1998).
7. Manual HyperChem® 6.0 for windows, Hypercube Inc (1996).
8. Lipeng Sun et al. *Science*, 5569, 875-878 (2002).
9. Iran. Levine. Química Cuántica. Prentice Hall, España (2001).
10. Warren J. Hehre, et al. Ab initio Molecular orbital theory. John Wiley and sons, USA (1986).
11. J. Bertran Rusca y otros. Química Cuántica: Fundamentos y aplicaciones computacionales. Editorial Síntesis S.A., España (2002).
12. Atkinson, R; *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1 (1991).