

# Índice

<b>1-Introducción general</b>	1
1.1-Estructura y composición de la atmósfera	1
1.2-La Química en la atmósfera	5
1.2.1-Los protagonistas: O <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>•</sup> y OH <sup>•</sup>	6
1.2.2-Los aerosoles en la atmósfera: la química heterogénea	8
1.2.2.1- Definiciones y características	9
1.2.2.2- Aerosoles en la troposfera: tipos de aerosoles	9
1.2.3-Objetivos de la Química Atmosférica	11
1.3-Los compuestos orgánicos estudiados	13
1.3.1-Los solventes orgánicos	13
1.3.2-Los retardantes de la combustión	14
1.4-Objetivos de este trabajo	16
<b>2-Determinación experimental de los coeficientes de extinción molar (<math>\epsilon</math>) y de las secciones eficaces de absorción (<math>\sigma</math>) UV de una serie de vinil éteres en distintas fases</b>	17
2.1-Introducción	17
2.2-Materiales	19
2.3-Sección Experimental	21
2.3.1-Determinación de los coeficientes de extinción molar de distintas soluciones	21
2.3.2-Determinación de las secciones eficaces de absorción UV en fase gaseosa	22
2.3.2.1-Cálculo de las concentraciones en fase gaseosa	22
2.4-Resultados	25
2.4.1-Generalidades	25
2.4.1.1-Etil vinil éter (CAS 109-92-2)	25
2.4.1.2-Dietilenglicol divinil éter (CAS 764-99-8)	25
2.4.1.3-1,4-Butanodiol divinil éter (CAS 3891-33-6)	26
2.4.1.4-Isobutil vinil éter (CAS 109-53-5)	27
2.4.1.5-Ciclohexil vinil éter (CAS 2182-55-0)	27
2.4.1.6-4-Hidroxibutil vinil éter (CAS 17832-28-9)	28
2.4.1.7-1,4-Ciclohexanodimetanol divinil éter (CAS 17351-75-6)	28
2.4.1.8-Octadecil vinil éter (CAS 930-02-9)	29
2.5-Discusión - Comparación entre los espectros de absorción UV en fase gaseosa y en solución	30
2.5.1-El espectro de absorción UV del etileno en fase gaseosa	30
2.5.2-Los espectros de absorción UV de vinil éteres en fase gaseosa	31
2.5.2.1-Cálculo de la constante de reacción fotolítica	36
2.5.3- Espectros de absorción UV de vinil éteres en solución	39
2.5.3.1-Efecto del solvente en espectros de absorción UV: Polaridad	41
2.5.3.2-Solvatocromismo	43
2.5.3.3-Compuestos solvatocrómicos	44
2.5.3.4-Parámetros empíricos de polaridad basados en espectroscopia UV/vis/IR cercano	45

2.5.3.5-Relaciones Lineales de Energía Libre	45
2.5.3.5.1-Escala $\pi^*$ de Kamlet, Abboud y Taft (KAT)	46
2.5.3.5.2-Escala ET(30) de Dimroth y Reichardt	48
2.5.3.6-Efecto de la polaridad en los espectros de absorción UV de vinil éteres	56
<b>3-Coeficientes de captura de ozono sobre superficies orgánicas sólidas</b>	<b>57</b>
3.1-Introducción	57
3.1.1-Coeficiente de captura de una especie en fase gaseosa sobre una superficie	59
3.2-Materiales	61
3.3-Sección experimental	62
3.3.1-Preparación de la película orgánica sólida	62
3.3.2-Reactores tubulares de flujo	63
3.4-Resultados	68
3.4.1-Generalidades	68
3.4.2-Coeficiente de captura de ozono sobre películas orgánicas sólidas en oscuridad	71
3.4.2.1- Octadecil vinil éter (CAS 930-02-9)	71
3.4.2.1.1- Cálculo de $k_s$ y $\gamma_{net}$	72
3.4.2.1.2- Estimación de la constante de velocidad de segundo orden, $k_r$	72
3.4.2.2.-POPs	74
3.4.2.2.1-Difenil éter (CAS 101-84-8)	74
3.4.2.2.2-4-Bromodifenil éter (CAS 101-55-3)	75
3.4.2.2.3-4,4'-Dibromodifenil éter (CAS 2050-47-7)	75
3.4.2.2.4-2,2',3,3',4,4',6,6'-Octabromodifenil éter (CAS 32536-52-0)	76
3.4.3-Coeficiente de captura de ozono sobre películas orgánicas sólidas: Fotosensibilización	77
3.5-Discusión	81
3.5.1-Reacción ozono-superficies sólidas	81
3.5.1.1-Reacción ozono-alqueno	81
3.5.1.2-Reacción ozono-ciclo aromático	83
3.5.1.2.1-Fotosensibilización	84
<b>4-Estudios espectroscópicos sobre modelos de aerosoles</b>	<b>86</b>
4.1-Introducción	86
4.2-Materiales	88
4.3-Sección experimental	90
4.3.1-Purificación de ODVE por destilación molecular	90
4.3.2-Preparación de modelos de partículas recubiertas con distintos compuestos orgánicos	91
4.3.2.1-Preparación de ODVE adsorbido en partículas	91
4.3.2.2-Preparación de pastillas de KBr	92
4.3.2.3-Preparación de BDEs adsorbidos a partículas	93
4.3.2.4-Preparación de mezclas sólidas de CaF <sub>2</sub>	93
4.3.3-Ozonólisis de ODVE absorbido sobre una superficie	93
4.3.4-Cromatografía gaseosa-Espectroscopia de masa	94
4.3.5-Fotólisis de BDE 209	94
4.3.6-Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	94
4.4-Resultados	96
4.4.1-Espectros IR de los materiales particulados como modelos de aerosoles	96
4.4.2-ODVE	97

4.4.2.1-Análisis IR de ODVE destilado	97
4.4.2.2-Espectros IR de ODVE adsorbido a partículas	98
4.4.2.3-Espectros IR de la ozonólisis de ODVE	101
4.4.2.4-Espectroscopía de masa de los productos de la ozonólisis de ODVE	102
4.4.3-BDEs	104
4.4.3.1-Espectros DRIFTS de BDEs puros	104
4.4.3.2-Espectros DRIFTS de BDEs adsorbidos a partículas	109
4.4.3.3-Espectros DRIFTS de BDE 209 a distintos tiempos de fotólisis	111
4.5-Discusión	114
4.5.1-ODVE	114
4.5.2-BDEs	116
<b>5-Química computacional-Estudio vibracional teórico</b>	119
5.1-Introducción	119
5.2-Sección experimental	121
5.3-Resultados	123
5.3.1-Análisis conformacional	123
5.3.1.1-Análisis de la abundancia relativa de los conformeros de ODVE-Distribución de Boltzmann	136
5.3.2-Análisis vibracional teórico	137
5.4-Discusión	138
<b>6-Conclusiones generales e implicaciones atmosféricas</b>	144
6.1-COVs	144
6.1.1-Estimación del tiempo de vida media ( $\tau$ ) de ODVE para la reacción con ozono	146
6.1.2-Mecanismo de reacción de ozono con compuestos insaturados sobre una superficie	147
6.2-BDEs	149
<b>Epilogo y Perspectivas</b>	152
<b>Anexo I</b>	154
<b>Anexo II</b>	156
<b>Anexo III</b>	161
<b>Anexo IV</b>	167
<b>Anexo V</b>	171
<b>Referencias</b>	178