

La imagen utilizada en esta portada es un retrato de la distribución global de los aerosoles obtenida a partir de una simulación GEOS-5 con una resolución de 10 km.

Los diferentes tipos de aerosoles se han representado con distintos colores:

- Rojo: Polvo mineral procedente de la superficie terrestre.
- Azul: Sal marina.
- Verde: Humo generado en incendios.
- Blanco: Sulfatos procedentes de volcanes y quema de combustibles fósiles.

*Estudio espectroscópico del efecto de los ácidos orgánicos
en la higroscopicidad, reactividad y nucleación
de aerosoles atmosféricos*

*Estíbaliz Méndez Alija
Leioa, 2015*

"It was a foggy day in London, and the fog was heavy and dark. Animate London, with smarting eyes and irritating lungs, was blinking, wheezing and choking; inanimate London was a sooty spectre, divided in purpose between being visible and invisible, and so being wholly neither. Gaslights flared in the shops with a haggard and unblest air, as knowing themselves to be night-creatures that had no business abroad under the sun; while the sun itself, when it was for a few moments dimly indicated through circling. Even in the surrounding country it was a foggy day, but there the fog was grey, whereas in London it was, at about the boundary line, dark yellow, and a little within it brown, and then browner, and then browner, until at the heart of the city- which call Saint Mary Axe-it was rusty-black. "

Charles Dickens, "Our mutual friends", (1865)

Agradecimientos

Es innumerable el número de personas a las que debo agradecer la ayuda prestada en la elaboración de esta Tesis Doctoral, y las que me han apoyado durante los últimos años, sin las que no hubiera sido posible la realización de este trabajo. Es por ello que agradezco enormemente a cada una de esas personas, que saben bien quienes son, que durante estos años me hayan ayudado a crecer tanto en el campo profesional como en el personal que han ido, inevitablemente, unidos. También, me gustaría agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación, al Gobierno Vasco/Eusko Jaurlaritza y a la Universidad del País Vasco la financiación recibida por el grupo a través de los proyectos: CGL2011-22441, Consolider CSD-2007-00013, IT520-10 y UFI11/23.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mi director de tesis Francisco J. Basterretxea Elguezabal haberme brindado la posibilidad de realizar mi tesis doctoral en su grupo, poniendo su confianza en mí. También, me gustaría agradecer a Lorena, mi compañera de batalla, su dedicación y atención diaria a lo largo de la tesis doctoral. A ambos daros las gracias por ayudarme y permitir que esto haya sido posible.

Agradecer también a todo el grupo de Espectroscopia del Departamento de Química Física el hecho de haberme sentido parte de él durante este tiempo, a todos los que me acompañaron en mis inicios, los que estuvieron siempre presentes y a las últimas incorporaciones. El trabajo en equipo ha sido excepcional y a todos os agradezco la disponibilidad para ayudarme siempre que lo he necesitado, de alguna manera u otra todos habéis hecho posible que este trabajo llegue a su fin. De forma especial, me gustaría agradecer a Patri y Emilio la disponibilidad y paciencia mostrada en mis inicios en el mundo microondero. También me gustaría dar las gracias a personas que visitaron el laboratorio durante mi tesis doctoral, en especial a Montse, Lorenzo y Camilla, por todos los momentos que hemos vivido.

A toda la gente que he conocido durante este tiempo y que me ha ayudado a crecer como investigadora, especialmente a Joan por compartir conmigo su forma de vivir la ciencia, por sus grandes consejos tan útiles en mi formación y por los momentos cómicos vividos de forma muy expresiva.

A todos los que me habéis apoyado en este largo camino, a los amigos, los que he tenido la suerte de encontrar y los que me han apoyado desde el principio de esta tesis. Gracias por la paciencia, consejos, tiempo dedicado y sobre todo, las sesiones de risoterapia que me dieron fuerza en los momentos más duros. En especial: Jon, Sergio, Kepa, Lidia, Marta, Ima, Vir, Jorge, Bea, Luis, Andoni, Rubén, Ainhoa... de verdad gracias!

Finalmente, me gustaría agradecer a mi familia todo el apoyo y cariño recibido durante estos años, porque sin vosotros esto no hubiese sido posible. Gracias a mis padres, hermana y abuelo por apoyarme siempre en las decisiones que he tomado y estar siempre disponibles para mí. Sé que siempre puedo y podré contar con vosotros. En especial me gustaría dar las gracias a mis padres por conseguir dejarnos la mejor herencia que se le puede dejar a alguien, su formación. También quiero recordar a mis padrinos, que siempre han estado ahí, compartiendo conmigo los momentos más importantes de mi vida. Por último, me gustaría agradecerle todo lo que hemos vivido y crecido juntos a Pablo, por ser ya parte de mi familia.

TABLA DE CONTENIDOS

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1: HIGROSCOPICIDAD DE AEROSOLES INTERNAMENTE MEZCLADOS DE SULFATO AMÓNICO Y ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS	19
Introducción	21
Sistema Experimental	25
1. Sistema de generación de aerosoles	26
2. Celda de flujo	28
3. Sistema de control de humedad relativa	28
4. Espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier	29
5. Contador de partículas por condensación	31
6. Analizador de distribución de tamaños aerodinámicos	33
Resultados y discusión	36
1. Distribución de tamaños	36
2. Espectros infrarrojos de extinción	38
2.1. Espectro infrarrojo de sulfato de amonio	38
2.2. Espectro infrarrojo de ácidos dicarboxílicos	40
2.3. Espectro infrarrojo de sulfato de amonio y ácidos dicarboxílicos internamente mezclados	41
3. Comportamiento higroscópico de las partículas	47
3.1. Aerosoles de sulfato de amonio y ácido malónico	50
3.2. Aerosoles de sulfato de amonio y ácido maleico	51
3.3. Aerosoles de sulfato de amonio y ácido glutárico	51
3.4. Aerosoles de sulfato de amonio y ácido pimélico	53
3.5. Aerosoles de sulfato de amonio y ácido succínico	53
3.6. Aerosoles de sulfato de amonio y ácido oxálico	53
4. Cambio de fase del sulfato de amonio con la humedad relativa	55
5. Higroscopicidad y características espectrales	58
Referencias	61

**CAPÍTULO 2: HIGROSCOPICIDAD DE AEROSOLES DE HALUROS DE SODIO RECUBIERTOS
DE ÁCIDOS CON PROPIEDADES SURFACTANTES 65**

Introducción 67

Sistema Experimental 74

Resultados y discusión 78

1. Espectros infrarrojos de extinción	78
1.1 Espectros infrarrojos de ácidos orgánicos puros	78
1.2 Espectros de extinción de partículas de ácidos nucleadas homogéneamente	79
1.3 Espectros de extinción de partículas de halogenuros de sodio a HR bajas nucleadas heterogéneamente	81
1.4 Características espectrales diferenciadas de partículas nucleadas homogénea y heterogéneamente	84
2. Comportamiento higroscópico de las partículas	85
2.1 Espectros de extinción de partículas de halogenuros de sodio nucleadas heterogéneamente con ácidos a HR variable en modo de delicuescencia y eflorescencia	85
2.2 Curvas de delicuescencia y eflorescencia	88
3. Otras determinaciones	92
3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	92
3.2 Estimación de la cantidad relativa de ácido con respecto a agua	96
3.3 Estimación del grado de recubrimiento de las partículas	98
4. Discusión del comportamiento higroscópico de las partículas	100
4.1 Factores que pueden afectar al comportamiento higroscópico	101
4.2 Correlación del comportamiento higroscópico con las características espectrales de las partículas secas recubiertas	103

Referencias 107

CAPÍTULO 3: REACTIVIDAD HETEROGÉNEA Y MULTIFASE DE AEROSOL INTERNAMENTE MEZCLADOS	116
Introducción	118
Sistema Experimental	126
Resultados y discusión	133
1. Caracterización espectroscópica de reactivos y productos	133
2. Evolución temporal de reactivos y productos de la ozonólisis	137
2.1 Curvas de evolución temporal de ácido fórmico	139
2.2 Discusión cualitativa de los resultados de la evolución del ácido fórmico	141
3. Modelado cinético de reactividad	144
3.1 Modelo cinético PRA	144
3.2 Aplicación al mecanismo de ozonólisis de ácido maleico	146
3.3 Ecuaciones cinéticas y obtención de las constantes de velocidad de reacción	151
3.4 Discusión de los resultados obtenidos en los ajustes cinéticos	157
4. Otras determinaciones: ESI-MS y SEM	159
4.1 Espectrometría de masas acoplada a una fuente de ionización por electrospray: ESI-MS	159
4.2 Microscopía electrónica de barrido: SEM	161
Apéndice	168
Referencias	174

**CAPÍTULO 4: HACIA LA COMPRENSIÓN MOLECULAR DE LA NUCLEACIÓN DE NUEVAS
PARTÍCULAS EN LA ATMÓSFERA** **180**

Introducción **182**

Metodología **188**

1. Métodos computacionales 188

2. Métodos experimentales: espectroscopia rotacional en jets supersónicos 190

3. Aspectos teóricos 197

Resultados y discusión **206**

1. Estructura del ácido succínico 206

1.1. Problemática estructural 206

1.2. Búsqueda conformacional previa y cálculos mecanocuánticos 207

1.3. Espectro rotacional 211

1.4. Asignación espectral 212

1.5. Especies sustituidas isotópicamente (isotópómeros) 215

1.6. Determinación de la estructura del ácido succínico 219

2. Búsqueda del complejo de ácido succínico con ácido sulfúrico 222

2.1. Estudio conformacional previo y cálculos mecanocuánticos 222

2.2. Búsqueda de transiciones rotacionales 224

Anexo **228**

Referencias **238**

**CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES, IMPLICACIONES ATMOSFÉRICAS Y PERSPECTIVAS DE
FUTURO** **243**

ARTÍCULOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS **252**

Resumen

In this work I present a laboratory study of various physico-chemical properties of submicrometer particles representative of tropospheric aerosol, that are of interest in atmospheric chemistry and physics. Three main issues have been addressed: the influence of organic compounds, both water-soluble and insoluble, on the hygroscopic properties of inorganic aerosol, the chemical reactivity of organic particles exposed to ozone, and the structural properties of condensation nuclei that are relevant in the formation of new particles in the atmosphere.

Firstly, the hygroscopic properties of internally mixed particles of ammonium sulfate with various dicarboxylic acids (oxalic, malonic, maleic, glutaric, succinic and pimelic acid) have been studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in an aerosol flow cell at several solute mass ratios at ambient temperature. A correlation has been found between the vibrational band positions and widths with the hygroscopic behavior of the internally mixed particles. This relationship has been attributed to intermolecular interactions between sulfate ions and organic acid molecules in the internally mixed solids.

Secondly, this work has studied the influence of a surface covering of low water-soluble organic acids (hexanoic, octanoic and lauric acid) on the hygroscopic properties of sodium halide (NaX, X=Cl, Br, I) aerosols by FTIR. The results indicate that the deliquescence behavior of covered NaX particles is dependent on both the halide ion and the organic acid. In efflorescence mode, the overall effect of the organic covering is to retard the loss of water in the particles. It has been observed that the presence of gaseous water in heterogeneously nucleated particles tends to displace the cover of hexanoic acid to energetically stabilize the system.

Thirdly, the time evolution of the ozonolysis of maleic acid internally mixed with NaX salts has been studied at different relative humidities (RHs) by FTIR spectroscopy. In addition, the morphology of the internally mixed aerosol particles before and after the ozonolysis has been studied by Scanning Electron Microscopy (SEM). Also, the characterization of the reaction products has been supplemented with Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESI-MS) off-line analysis. The main result is that the ozonolysis rate is highly dependent on the water content of the particles and nature of each NaX salt.

Finally, as dicarboxylic acids are believed to play an important role in the formation and growth of atmospheric secondary organic aerosols, we have carried out an accurate determination of the chemical structure of the most stable conformer of succinic acid in the gas phase by Fourier transform microwave spectroscopy, supported

with computational methods. The interaction of succinic acid with sulfuric acid, a fundamental nucleating agent in the troposphere, has also been explored employing quantum chemical methods. The structures of the heterodimer clusters show that dicarboxylic acids enhance nucleation because one carboxylic group is bonded to sulfuric acid and the free one allows the growth of the complex until the cluster is formed.

Introducción

El interés por la meteorología ha sido una constante a lo largo de la historia de la humanidad, ya que el tiempo condiciona todas las actividades humanas, desde las más lúdicas como planificar unas vacaciones o elegir el atuendo, hasta las más serias como decidir los momentos de siembra o recogida de los productos agrícolas. En los últimos años, el clima se ha vuelto un tema de gran actualidad. El hecho de que la humanidad podría estar sometiendo al planeta a una presión excesiva, con riesgo de inducir un cambio climático, es algo que en general preocupa a la población.

En el último informe de evaluación del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC), los expertos de diversos países han establecido con un alto grado de confianza que el proceso del calentamiento global que sufre el planeta es inequívoco, y desde la década de 1950, muchos de los cambios observados no tienen precedentes desde las últimas décadas a milenios. La atmósfera y los océanos se han calentado, las cantidades de nieve y el hielo han disminuido, el nivel del mar se ha elevado, y las concentraciones de gases de efecto invernadero han aumentado. ^[1] No obstante, los procesos climáticos son complejos y existen aspectos que necesitan estudio adicional para reducir las incertidumbres y mejorar los modelos usados para la predicción del clima del futuro. Es el caso del aerosol atmosférico. En este sentido, la ciencia atmosférica se presenta como un tema de interés general y el efecto de los aerosoles en la atmósfera, en el clima y en la salud pública son temas centrales en la investigación medioambiental actualmente.

De forma global, las metodologías más importantes en el estudio de los procesos físicos y químicos de la atmósfera son las medidas atmosféricas "in situ", los estudios de laboratorio en condiciones controladas y la modelización computacional. Los avances en esta ciencia se logran en gran medida gracias a las interacciones entre estos campos, que contribuyen a la comprensión global de la ciencia atmosférica. Las medidas atmosféricas "in situ" dan información acerca de la situación atmosférica actualizada. Esto estimula nuevos estudios de modelización y de laboratorio que aumentan la comprensión científica a un punto en que las observaciones pueden ser explicadas. ^[2] En este trabajo se han realizado estudios químico-físicos de laboratorio de aerosoles atmosféricos acerca de la influencia de la

composición en las propiedades higroscópicas (capítulos 1 y 2), la reactividad química en partículas (capítulo 3) y la formación de nuevas partículas en la atmósfera (capítulo 4).

La palabra aerosol (partícula llevada por aire) fue creada en 1920 por August Schmaus^[3] y se define como una partícula en fase sólida o líquida suspendida en un medio gaseoso como puede ser la atmósfera terrestre, donde los tamaños de las partículas pueden variar de 1-2 nm a 100 µm. Los aerosoles desempeñan un papel fundamental en procesos atmosféricos tanto físicos como químicos (véase figura 1).^[4, 5, 6, 7,8] Estos influyen de forma activa en la cantidad de radiación que llega a la Tierra procedente del Sol, ya que la absorben y la dispersan participando activamente en el balance radiativo terrestre, que determina la temperatura global del planeta. Por otra parte, los aerosoles atmosféricos pueden actuar como núcleos de condensación y de formación de nubes, tienen un fuerte impacto en los procesos de transporte atmosférico, además de participar en reacciones químicas, bien como medio (generalmente acuoso) o bien como reactivos, tanto en reacciones homogéneas como heterogéneas. Asimismo, la participación en este tipo de reacciones hace que influyan en la abundancia y distribución de gases traza atmosféricos. Por otro lado, las partículas atmosféricas presentan un papel muy importante en un tema tan vital como es la salud pública, ya que pueden causar o favorecer enfermedades de tipo respiratorio, cardiovascular y/o alérgico al ser inhalados e introducirse en el tracto respiratorio.^[2, 8, 9]

Cabe destacar la importancia del efecto de la humedad (higroscopicidad) en las partículas, ya que muchas tienen la capacidad de absorber grandes cantidades de agua, con la consiguiente modificación de su fase, sus propiedades físicas y reactividad química.^[2, 10] A pesar de su importancia, hoy en día la magnitud de estos efectos representa una gran incertidumbre sobre todo en las medidas atmosféricas in situ, en gran medida por la limitada comprensión acerca de los procesos químico-físicos citados anteriormente. Este hecho ha impulsado que se haya prestado especial atención a la influencia de la humedad relativa en los diferentes sistemas estudiados en esta tesis.

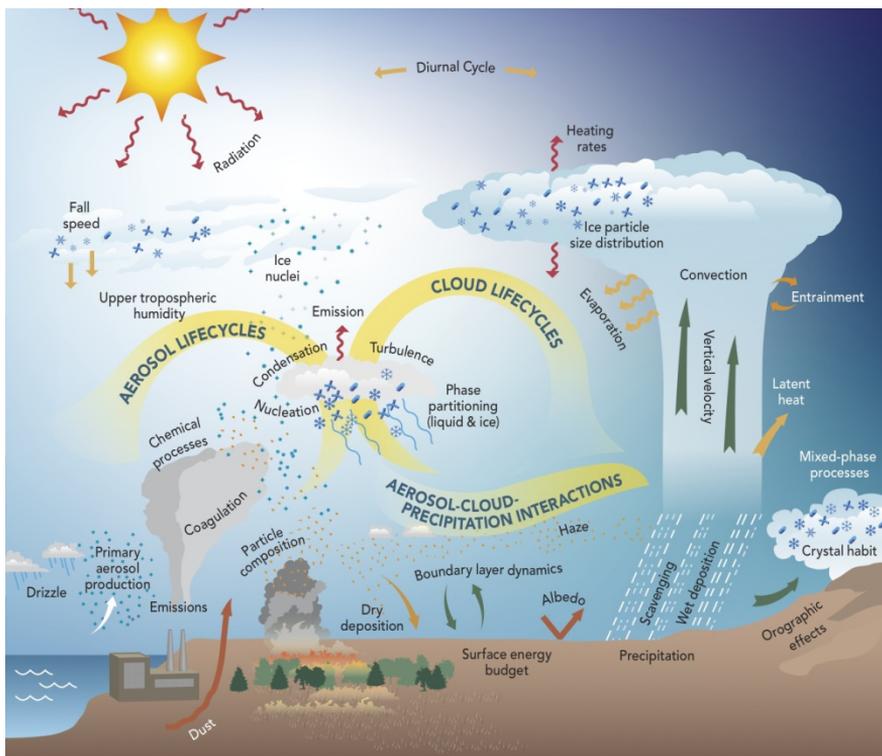


Figura 1: Esquema de procesos químico-físicos de aerosoles implicados en el sistema atmosférico y vías de emisión de los aerosoles en la troposfera y baja estratosfera.^[11]

El origen de los aerosoles en la atmósfera radica en una gran variedad de fuentes, tanto naturales como antropogénicas. En función de su origen, estas fuentes se pueden clasificar en primarias o secundarias. Las primarias emiten partículas directamente a la atmósfera en fase sólida o líquida a partir de quema de biomasa, quema incompleta de combustibles fósiles, erupciones volcánicas o por la acción mecánica del viento sobre la tierra y el mar. Por medio de estos mecanismos, podemos encontrar polvo mineral, sales marinas o material biológico, entre otros. Por otra parte, las partículas secundarias se forman en la atmósfera por nucleación y condensación de gases precursores mediante una conversión gas-partícula.^[12] Algunos ejemplos de las fuentes de emisión de aerosoles se muestran en la figura 2.



Figura 2: Imágenes de fuentes de emisión de aerosoles naturales y antropogénicos. ^[11]

La concentración, composición y distribución de tamaños de los aerosoles atmosféricos son muy variables tanto temporal como espacialmente. El trabajo expuesto en esta memoria se centra en aerosoles presentes en la troposfera (capa inferior de la atmósfera que está en contacto con la superficie terrestre). El número total de partículas troposféricas y las concentraciones en masa de las mismas varían en un rango de 10^2 - 10^5 partículas/cm³ y 1-100 µg/m³, respectivamente. En general, los componentes químicos predominantes de la materia particulada en la troposfera son sulfato, nitrato, amonio, sodio, sales marinas, polvo mineral, compuestos orgánicos, carbono elemental y negro, cada uno de los cuales contribuye típicamente entre un 10-30% de la masa total. Sin embargo, la abundancia relativa de los diferentes componentes químicos puede variar hasta en un orden de magnitud o más en función de la localización, el tiempo o las condiciones meteorológicas. ^[4, 13, 14,15] La variabilidad de la composición, concentración y distribución de tamaño de los aerosoles implica alteraciones en las propiedades químico-físicas de las partículas como la dispersión de la luz, higroscopicidad, transiciones de fase, solubilidad o reactividad química. ^[16,17]

Como ya se ha mencionado anteriormente, los aerosoles atmosféricos pueden absorber una gran cantidad de agua presentando fenómenos de **delicuescencia** y **eflorescencia** en condiciones atmosféricas. ^[16] La delicuescencia es un proceso de cambio de fase mediante el cual una partícula cristalina absorbe agua en fase gas hasta que se transforma en una disolución acuosa saturada, aumentando su tamaño a medida que incorpora agua. Este fenómeno tiende a confundirse con el crecimiento higroscópico, que consiste en la condensación de vapor de agua en una disolución acuosa con el aumento de la humedad relativa. La **humedad relativa** ^[18, 19] se define como

$$HR(\%) = 100 \frac{p}{p_s}$$

donde p es la presión parcial de un gas y p_s es la presión de vapor del mismo gas a la temperatura especificada.

Por otra parte, la eflorescencia es el proceso inverso a la delicuescencia, en el que una partícula acuosa pasa a estado sólido a medida que disminuye la HR. La absorción de agua de las partículas provoca alteraciones tanto en su fase, factores de crecimiento, propiedades ópticas o reactividad química.

En esta memoria se recogen estudios sobre diferentes tipos de aerosoles troposféricos tanto naturales como antropogénicos. Los **aerosoles de sulfato** son los mayores contribuyentes a la concentración total de partículas finas en la atmósfera (diámetro < 2.5 μ m). Estos se forman a partir de la oxidación del SO₂ que se emite a la atmósfera, dando como producto ácido sulfúrico que rápidamente condensa en forma de disolución (H₂SO₄-H₂O). Las partículas acuosas resultantes pueden neutralizarse parcial o totalmente con amoníaco atmosférico, dando lugar a partículas de sulfato de amonio que podrán ser sólidas o líquidas en función de la humedad relativa de la atmósfera (Capítulo 2).

El **aerosol de origen marino** es el segundo tipo de partículas naturales en suspensión más abundante en la troposfera terrestre después de los aerosoles en polvo. Estas partículas se generan por acción mecánica del

oleaje en la superficie marina (aerosol marino primario) o por procesos de conversión gas-partícula (aerosol marino secundario) principalmente en forma de especies salinas no marinas (sulfato) y otros compuestos orgánicos. El cloruro sódico es el principal componente de las sales marinas, siguiendo los componentes principales el orden de abundancia: Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ y Br^- .^[20] Aunque se dispone de abundantes datos bibliográficos del NaCl, que, debido a su abundancia, se ha estudiado en profundidad, hay sales marinas a las que no se les ha prestado tanta atención pero que tienen efectos atmosféricos muy importantes. A modo de ejemplo, en presencia de agua los iones Br^- tienden a segregarse por la superficie salina de las partículas, aumentando la relación molar superficial del Br/Cl , lo que se traduce en un aumento de la reactividad de las partículas.^[21,22,23] Además, los aerosoles marinos son la fuente principal de BrO en la atmósfera, especie que participa activamente en los ciclos catalíticos que destruyen el ozono.^[24,25,26,27,28] Por otro lado, a pesar de que la concentración de los iones yoduro en el agua marina es mucho más pequeña que la de los iones Cl^- y Br^- , el I^- está implicado en la destrucción de la capa de ozono y su capacidad oxidante en la troposfera es significativa.^[29,30]

Los **compuestos orgánicos** están presentes en la atmósfera y su origen radica tanto en fuentes naturales como antropogénicas. El efecto de este tipo de aerosoles en la salud pública, en el clima, en la visibilidad y en la formación de nuevas partículas en la atmósfera ha impulsado que una gran parte de este estudio se haya centrado en ellos. La composición orgánica de las partículas incluye una gran variedad de compuestos orgánicos y una gran variabilidad debido a diferencias en la longitud de cadena, grupos funcionales y solubilidades, siendo un tema muy demandado y de creciente interés.^[2] Los aerosoles orgánicos suelen tener tamaños submicrométricos.^[31, 32, 33,34]

La **mezcla de compuestos orgánicos e inorgánicos en partículas atmosféricas** ha sido el principal objeto de estudio a lo largo de esta tesis doctoral. El motivo reside en que, a pesar de que es sabido que las propiedades de las partículas inorgánicas varían con la presencia de compuestos orgánicos (higroscopicidad, absorción de gases, reactividad, propiedades ópticas),^[35,36] a día de hoy el modo en que estas propiedades se alteran está insuficientemente caracterizado.

En el **capítulo 1** de este trabajo se ha estudiado el comportamiento higroscópico de aerosoles de sulfato de amonio puro y la variación del mismo al mezclarlo internamente con ácidos orgánicos dicarboxílicos solubles en agua. Por una parte, se han correlacionado algunas características espectrales con el comportamiento higroscópico e interacciones intermoleculares en las partículas. Asimismo, se han analizado las variaciones estructurales originadas al mezclar internamente las partículas y se han relacionado con absorción de agua a humedades relativas inferiores a los puntos de deliquesencia y con la naturaleza de las interacciones intermoleculares.

Por otra parte, se ha llevado a cabo un estudio de la influencia de ácidos orgánicos poco soluble en aerosoles de origen marino. En este caso, la componente orgánica se encuentra recubriendo las partículas inorgánicas como una capa hidrofóbica en forma de micela invertida.^[37, 38, 39] La presencia de esta capa se traduce en una variación de tensión superficial de las partículas que influye en las propiedades higroscópicas y ópticas de los aerosoles atmosféricos.^[40, 41] Además, también modifica la adsorción de gases atmosféricos, la reactividad o el crecimiento de las partículas.^[37, 42, 43, 44]

En el **capítulo 2** se resume un estudio del comportamiento higroscópico de aerosoles de origen marino puros (NaX, X=Cl, Br, I) y recubiertos por ácidos orgánicos poco solubles en agua (ácido hexanoico, octanoico y láurico). Se ha confirmado que los ácidos orgánicos nuclean fácilmente sobre las partículas sólidas y acuosas de NaX. Además, el comportamiento higroscópico de las partículas deliquescentes presenta una alta especificidad química tanto en función de la sal inorgánica como del ácido orgánico. Sin embargo, en el proceso de eflorescencia el recubrimiento del ácido orgánico poco soluble tiende a impedir la pérdida de agua de las partículas.

La técnica empleada para llevar a cabo este tipo de estudios ha sido principalmente la **espectroscopia infrarroja** por transformada de Fourier. Esta es una técnica adecuada ya que permite caracterizar tanto la composición del aerosol como el contenido en agua y la fase de las partículas. Asimismo, las características espectrales de los aerosoles pueden

revelar información acerca de interacciones moleculares específicas o la formación de nuevas especies en los sistemas estudiados.

Por otra parte, las partículas atmosféricas experimentan **reacciones químicas** y procesos fisicoquímicos que se traducen en un envejecimiento químico (oxidación) de las mismas. Las reacciones químicas suceden tanto en la superficie como en el seno de las partículas sólidas y acuosas, influyendo en la química atmosférica en fase gas así como en las propiedades químico-físicas de las partículas. El estudio de la reactividad de los aerosoles es muy importante ya que supone modificaciones en el tamaño, la estructura y la composición de las partículas. Además, generalmente disminuye la reactividad de las partículas y aumenta su higroscopicidad y su actividad como núcleos de condensación, pudiéndose modificar también sus propiedades ópticas.^[45]

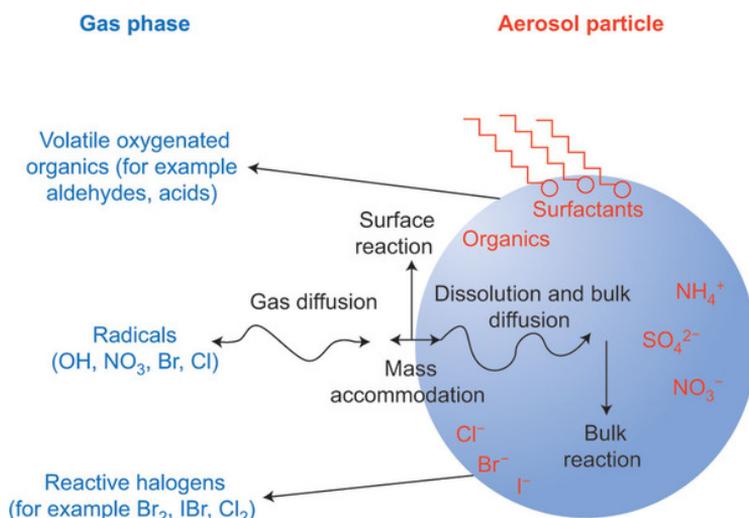


Figura 3: Esquema general de la reactividad heterogénea y multifase de un aerosol.^[46]

En la atmósfera se pueden dar diversas reacciones heterogéneas con oxidantes atmosféricos como radicales hidroxilo, ozono, radicales nitrato y radicales de halógenos (véase figura 3).^[47, 48] El ozono es una especie muy reactiva que se produce en la troposfera a partir de la oxidación de hidrocarburos y CO catalizada por radicales de óxido de hidrógeno ($\text{HO}_x \equiv \text{OH} + \text{H} + \text{radicales peróxido}$) y de nitrógeno ($\text{NO}_x \equiv \text{NO} + \text{NO}_2$). La evidencia de la presencia de ozono en la troposfera ha servido para iniciar estudios relacionados con la química troposférica heterogénea.^[49]

Estas razones han impulsado a estudiar la ozonólisis de aerosoles de ácido maleico (ácido orgánico presente en la atmósfera) puro e internamente mezclado con sales de halogenuros de origen marino, lo cual constituye el contenido del **capítulo 3**. La participación de las sales marinas en diferentes reacciones atmosféricas es un tema muy importante, ya que pueden liberarse halógenos a la atmósfera haciéndola más oxidante.^[50] Además pueden favorecer o inhibir la reactividad en función de las condiciones en que se produzca la reacción. De nuevo, debido a las ventajas que presenta, se ha utilizado la espectroscopia infrarroja como técnica experimental principal en este estudio. El trabajo se ha completado con estudios de microscopía electrónica de barrido para estudiar las variaciones morfológicas de las partículas debidas a la reacción y con experimentos de espectrometría de masas para identificar productos de reacción principales.

Por último, la **formación de nuevas partículas en la atmósfera** es actualmente la fuente principal de incertidumbre a la hora de predecir el clima o desarrollar modelos atmosféricos. En los últimos años, ha habido un crecimiento continuo en investigación en el área de nucleación de aerosoles atmosféricos. La incertidumbre del proceso radica en la composición química del complejo molecular que da origen a la formación de las partículas y en la identificación de las especies químicas que participan en la nucleación y crecimiento de partículas en la atmósfera.

Los aerosoles secundarios se forman en la atmósfera por medio de reacciones químicas y mediante conversiones de gas a partícula de compuestos orgánicos volátiles (COV) y precursores nucleantes como H_2SO_4 en la atmósfera.^[51,52] En este último caso, los aerosoles atmosféricos se generan a partir de compuestos en fase gas mediante la nucleación de grupos moleculares y posterior crecimiento mediante la condensación de otras moléculas en fase gas (véase figura 4).^[53,54]

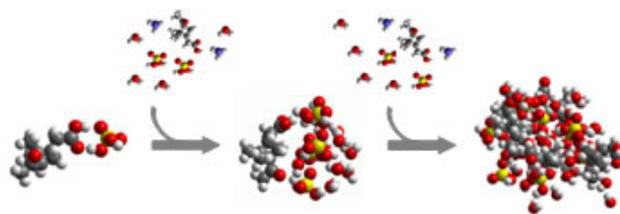


Figura 4: Esquema de la nucleación de partículas en la atmósfera.

En el **capítulo 4** se recoge el comienzo del estudio de los grupos moleculares presentes en la nucleación de aerosoles favorecida por compuestos orgánicos como el ácido succínico y se recogen los primeros pasos realizados para estudiar el complejo de ácido succínico y ácido sulfúrico. Este tema se ha abordado con la técnica de espectroscopia rotacional en fase gas, empleando el espectrómetro de microondas por transformada de Fourier disponible en nuestro laboratorio. Esta es una técnica de espectroscopia de alta resolución que actualmente es la herramienta más potente que permite obtener información detallada y precisa de la estructura de moléculas en fase gas en el estado electrónico fundamental.

Además, los estudios en fase gas permiten estudiar las propiedades intrínsecas de las moléculas, las preferencias de unión y las preferencias estructurales de la molécula aislada sin la influencia de un entorno químico como puede ser un disolvente. También, el uso de jets supersónicos permite “congelar” diferentes conformeros de una misma molécula permitiendo su estudio de manera independiente y también permite aislar complejos intermolecularmente débiles pudiéndose estudiar las interacciones intermoleculares que gobiernan estos complejos.

Referencias

[1] Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley, *IPCC, 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp, 2013.

[2] Pöschl, U., *Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects*, Angewandte Chemie International Edition, 44, 7520-7540, 2005.

[3] *Brevier to Aerosol Technology*, second edition, Palas® GmbH, Karlsruhe, Germany, 2011.

[4] Seinfeld, J.H. and Pandis, S. N., *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, Toronto, Canada, 1999.

[5] Prenni, A. J., DeMott, P. J., & Kreidenweis, S. M., *Water uptake of internally mixed particles containing ammonium sulfate and dicarboxylic acids*, *Atmospheric Environment*, 37, 4243-4251, 2003.

[6] Saxena, P., Hildemann, L.M., McMurry, P.H. and Seinfeld, J.H., *Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles*, *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)*, 100, 18755-18770, 1995.

[7] Grosjean, D., Cauwenberghe, K.V., Schmid, J.P., Kelley, P. E. and Pitts Jr., J.N., *Identification of C3-C10 aliphatic dicarboxylic acids in airborne particulate matter*, *Environmental Science and Technology*, 12, 313-317, 1978.

[8] Kawamura K. and Kaplan I.R., *Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air*, *Environmental Science and Technology* 21, 105-110, 1987.

[9] Sempéré R. and Kawamura K., *Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere*, *Atmospheric Environment*, 28, 449-459, 1994.

[10] Martin, S.T., *Phase Transitions of Aqueous Atmospheric Particles*, *Chemical Reviews*, 100, 3403-3453, 2000.

- [11] Atmospheric System Research, US Department of Energy, <http://asr.science.energy.gov/science>.
- [12] Myrhe, G., Myhre, C.E.L., Samset, B.H. & Storelvmo, T., *Aerosols and their relation to Global Climate and Climate Sensitivity*, Nature Education Knowledge 4:7, 2013.
- [13] Finlayson-Pitts, B. J. & Pitts, J. N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, San Diego, 2000.
- [14] Raes, F., Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J. P., Seinfeld, J. H., Adams, P., *Formation and cycling of aerosols in the global troposphere*, Atmospheric Environment, 34, 4215-4240, 2000.
- [15] Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Höglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Torseth, K., Wiedensohler, A., *A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe*, Atmospheric Environment, 38, 2579-2595, 2004.
- [16] Lightstone, J.M., Onasch, T.B., Imre, D., Oatis, S., *Deliquescence, efflorescence and water activity in ammonium nitrate and mixed ammonium nitrate/succinic acid microparticles*, Journal of Physical Chemistry A 104, 9337-9346, 2000.
- [17] Marcolli, C., Krieger, U.K. *Phase changes during hygroscopic cycles of mixed organic/inorganic model systems of tropospheric aerosols*, Journal of Physical Chemistry A 110, 1881-1893, 2006.
- [18] Prenni, A.J., DeMott, P.J., Kreidenweis, S.M., Sherman, D.E., Russell, L.M., Ming, Y., *The effects of low molecular weight dicarboxylic acids on cloud formation*, Journal of Physical Chemistry A 105, 11240-11248, 2001.
- [19] Hinds W.C., *Aerosol Technology, Properties, Behavior and Measurements of Airborne Particles*, John Wiley & Sons: New York, 1999.
- [20] O'Dowd, C.D., Smith, M.H., Consterdine, I.E., and Lowe, J.A., *Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulphur cycle: A short review*, Atmospheric Environment, 31, 73-80, 1997.

[21] Baker, A.R., *Marine aerosol iodine chemistry: the importance of soluble organic iodine*, Environmental Chemistry, 2, 295-298, 2005.

[22] Ghosal, S., Brown, M.A., Bluhm, H., Krisch, M. J., Salmeron, M., Jungwirth, P., and Hemminger, J.C., *Ion partitioning at the liquid/vapor interface of a multicomponent alkali halide solution: a model for aqueous sea salt aerosols*, Journal of Physical Chemistry A, 112, 12378-12384, 2008.

[23] Zangmeister, C. D., Turner, J. A. and Pemberton, J.E., *Segregation of NaBr in NaBr/NaCl crystals grown from aqueous solutions: implications of sea salt surface chemistry*, Geophysical Research Letters, 28, 995-998, 2001.

[24] Finlayson-Pitts, B.J., *Reactions at surfaces in the atmosphere: integration of experiments and theory as necessary (but not necessarily sufficient) for predicting the physical chemistry of aerosols*, Physical Chemistry Chemical Physics 11, 7760-7779, 2009.

[25] Frinak, E. K. and Abbatt, J.P.D., *Br₂ production from the heterogeneous reaction of gas phase OH with aqueous salt solutions: impacts of acidity, halide concentration and organic surfactants*, Journal of Physical Chemistry A 110, 10456 – 10464, 2006.

[26] Hunt, S.W., Roeselova, M., Wang, W., Wingen, L.M., Knipping, E.M., Tobias, D.J., Dabdub, D. and Finlayson-Pitts, B.J., *Formation of molecular bromine from the reaction of ozone with deliquesced NaBr aerosol: evidence of the interface chemistry*, Journal of Physical Chemistry A, 108, 11559-11572, 2004.

[27] Read, K.A., Mahajan, A. S., Carpenter, L.J., Evans, M.J., Faria, B.V., Heard, D.E., Hopkins, J.R., Lee, J.D., Moller, S.J. and Lewis, A.C., *Extensive halogen-mediated ozone destruction over the tropical Atlantic Ocean*, Nature, 453, 1232-1235, 2008.

[28] Von Glasow, R., *Atmospheric chemistry – sun, sea and ozone destruction*, Nature, 453, 1195-1196, 2008.

[29] Carpenter, L.J., *Iodine in the marine boundary layer*, Chemical Reviews, 103, 4953-4962, 2003.

[30] Saiz-Lopez, A., Plane, J. M. C., Mahajan, A. S., Anderson, P. S., Bauguitte, S. J.-B., Jones, A. E., Roscoe, H. K., Salmon, R. A., Bloss, W. J., Lee, J. D., and Heard, D. E., *On the vertical distribution of boundary layer halogens over coastal Antarctica: implications for O₃, HOx, NOx and the Hg lifetime*, Atmospheric Chemistry and Physics, 8, 887-900, 2008.

- [31] Stephanou E. G., *Atmospheric chemistry: The decay of organic aerosols*, Nature, 434, 31-31, 2005.
- [32] Cavalli, F., Facchini, M.C., Decesari, S., Mircea, M., Emblico, L., Fuzzi, S., Ceburnis, D., Yoon, Y.J., O'Dowd, C.D., Putaud, J.P. and Dell'Acqua, A: *Advances in characterization of size resolved organic matter in marine aerosol over North Atlantic*, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 109, D24215, 2004.
- [33] Gantt, B. and Meskhidze, N., *The physical and chemical characteristics of marine primary organic aerosol: a review*, Atmospheric Chemistry and Physics, 13, 3979-3996, 2013.
- [34] Middlebrook, A.M., Murphy, D.M. and Thomson, D.S., *Observations of organic material in individual marine particles at Cape Grim during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1)*, Journal of Geophysical Research, 103, 16475-16483, 1998.
- [35] Lightstone, J.M., Onasch, T.B., Imre, D., Oatis, S., *Deliquescence, efflorescence and water activity in ammonium nitrate and mixed ammonium nitrate/succinic acid microparticles*, Journal of Physical Chemistry A 104, 9337-9346, 2000.
- [36] Cruz, C.N., Pandis, S.N., *Deliquescence and hygroscopic growth of mixed inorganic-organic atmospheric aerosol*. Environmental Science and Technology 34, 4313-4319, 2000.
- [37] Donaldson, D.J. and Vaida, V., *The influence of organic films at the air-aqueous boundary on atmospheric processes*, Chemical Reviews, 106, 1445-1461, 2006.
- [38] Ellison, G.B., Tuck, A.F., and Vaida, V., *Atmospheric processing of organic aerosols*, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 104, 11633-11641, 1999.
- [39] Chakraborty, P. and Zachariah, M.R., *Sticking coefficient and processing of water vapor on organic-coated nanoaerosols*, Journal of Physical Chemistry A, 112, 966-972, 2008.
- [40] Tabazadeh, A., *Organic aggregate formation in aerosols and its impact on the physicochemical properties of atmospheric particles*, Atmospheric Environment, 39, 5472-5480, 2005.
- [41] Kwamena, N.A., Buajarn, J., and Reid, J.P., *Equilibrium morphology of mixed organic/inorganic/aqueous aerosol droplets: investigating the effect of relative humidity and surfactants*, Journal of Physical Chemistry A, 114, 5787-5795, 2010.

[42] Finlayson-Pitts, B.J., *The tropospheric chemistry of sea salt: a molecular level view of the chemistry of NaCl and NaBr*, Chemical Reviews 103, 4801-4822, 2003.

[43] Andrews E. and Larson, S.M., *Effect of surfactant layers on the size changes of aerosol-particles as a function of relative humidity*, Environmental Science and Technology, 27, 857-865, 1993.

[44] Chuang, P.Y., *Measurement of the timescale of hygroscopic growth for atmospheric aerosols*, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 108, 4282, 2003.

[45] Pöschl, U., Rudich, Y., & Ammann, M., *Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas-particle interactions—Part 1: General equations, parameters, and terminology*. Atmospheric Chemistry and Physics, 7, 5989-6023, 2007.

[46] George, I. J. & Abbatt, J. P. D., *Heterogeneous oxidation of atmospheric aerosol particles by gas-phase radicals*, Nature Chemistry 2, 713–722, 2010.

[47] Hung, H.; Tang, C. *Effects of Temperature and Physical State on Heterogeneous Oxidation of Oleic Acid Droplets with Ozone*, Journal of Physical Chemistry A, 114, 13104– 13112, 2010.

[48] Dennis-Smith, B. J.; Hanford, K. L.; Kwamena, N.-O. A.; Miles, R. E. H.; Reid, J. P. *Phase, Morphology, and Hygroscopicity of Mixed Oleic Acid/ Sodium Chloride/ Water Aerosol Particles before and after Ozonolysis* Journal of Physical Chemistry A, 116, 6159– 6168, 2012.

[49] Jacob, D.J., *Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone*, Atmospheric Environment 34, 2131-2159, 2000.

[50] Rossi, M.J., *Heterogeneous reactions on salts*, Chemical Reviews 103, 4823 – 4882, 2003.

[51] Almeida, J., Schobesberger, S., Kürten, A., Ortega, I. K., Kupiainen-Määttä, O., Praplan, A. P., & Santos, F. D. *Molecular understanding of sulphuric acid-amine particle nucleation in the atmosphere*, Nature 502, 359-363, 2013.

[52] Zhang, R., Khalizov A., Wang L. Hu M., Xu W., *Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere*, Chemical Reviews, 112, 1957 – 2011, 2012.

[53] Zhang, R., *Getting to the Critical Nucleus of Aerosol Formation*, Science, 328, 1366-1367, 2010.

[54] Zhang, R, Suh I., Zhao, J., Zhang, D., Fortner, E. C., Tie, X., Molina, L.T, Molina, M. J., *Atmospheric New Particle Formation Enhanced by Organic Acids*, *Science* 304, 1487-1490, 2004.

Capítulo 1

***Higroscopicidad de aerosoles
internamente mezclados de sulfato
amónico y ácidos dicarboxílicos***

Introducción

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de las propiedades higroscópicas de las partículas internamente mezcladas de sulfato de amonio y diferentes ácidos dicarboxílicos mediante espectroscopia infrarroja.

Los aerosoles atmosféricos raramente están formados por un único componente, sino que se encuentran en la atmósfera compuestos de una mezcla de especies procedentes de diferentes fuentes. El estado mezcla de un aerosol viene definido, además de por las cantidades de cada componente, por la distribución espacial de los componentes en la partícula. De este estado van a depender tanto el comportamiento como las propiedades de los aerosoles. Existen dos estados bien diferenciados que se representan en la siguiente figura de forma muy general: aerosoles internamente y externamente mezclados.

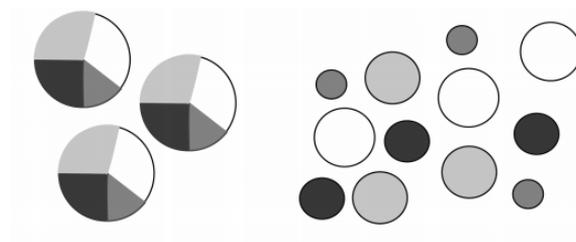


Figura 1. Esquema del estado de mezcla de aerosoles internamente (izquierda) y externamente (derecha) mezclados.

En el caso de los aerosoles externamente mezclados podemos encontrar una población de partículas independientes unas de otras que proceden de diferentes fuentes. En cambio, en el caso de los aerosoles internamente mezclados, todas las partículas de un tamaño determinado contienen una mezcla uniforme de los componentes procedentes de cada una de las fuentes. Este hecho implica que las propiedades higroscópicas o la absorción de radiación de las mismas sean en general diferentes al de las

partículas de los componentes puros por separado.^[1] En este capítulo se recoge el estudio de las variaciones que provocan algunos de los principales ácidos dicarboxílicos presentes en la atmósfera en las propiedades de los aerosoles de sulfato de amonio, cuando ambos componentes (sulfato y ácidos) se encuentran internamente mezclados en las partículas.

Los aerosoles de sulfato son los mayores contribuyentes a la concentración total de partículas finas en la atmósfera (diámetro < 2.5µm). Estos se forman a partir de la oxidación del SO₂ que se emite a la atmósfera, dando como producto ácido sulfúrico que rápidamente condensa en forma de disolución (H₂SO₄-H₂O). Las partículas acuosas resultantes pueden neutralizarse parcial o totalmente con amoniaco atmosférico, dando lugar a partículas de sulfato de amonio que podrán ser sólidas o líquidas en función de la humedad relativa de la atmósfera.

Estudios de campo indican que entre un 20 y un 70% de la materia orgánica en fase condensada que se encuentra en la atmósfera es soluble en agua. En general, estos compuestos presentan una gran variedad de grupos funcionales y pueden variar su polaridad. Por tanto, es de esperar que los aerosoles que contienen compuestos orgánicos presenten un comportamiento higroscópico muy diferente al de las partículas inorgánicas puras, influyendo tanto en la visibilidad como en el clima terrestre.^[2]

Los ácidos dicarboxílicos de bajo peso molecular solubles en agua constituyen una fracción significativa de la materia orgánica presente tanto en aerosoles marinos como de origen continental^[3, 4, 5, 6] y presentan una presión de vapor muy baja, por tanto, tomarán un papel muy importante en el comportamiento de las partículas atmosféricas.^[3]

El origen de los ácidos dicarboxílicos en la atmósfera radica principalmente en la combustión incompleta de combustibles fósiles, quema de biomasa (fuentes primarias)^[5] o emisión directa de origen biogénico y como productos de reacción de ozonólisis y fotooxidación de compuestos orgánicos antropogénicos (olefinas cíclicas) y biogénicos (ácidos grasos insaturados) (fuentes secundarias).^[4]

Las propiedades de partículas constituidas por ácidos dicarboxílicos como el fórmico, acético, succínico, glutárico, oxálico, pirúvico y malónico han sido objeto de estudios de laboratorio a lo largo de los años. [7, 8, 9, 10, 11, 12] Se ha estudiado el efecto de estos compuestos en aerosoles de sulfato de amonio tanto internamente mezclado como recubiertos en propiedades como transiciones de fase [13] e higroscopicidad [14, 9, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 19] utilizando diferentes técnicas como calorimetría de barrido diferencial, [22] espectroscopia infrarroja, [20, 21, 22, 23] balanza electrodinámica [9, 12, 24, 19] o experimentos de movilidad eléctrica. [17, 25] En general, los resultados de los estudios de higroscopicidad concluyen que la influencia de los ácidos solubles en agua en aerosoles de sulfato de amonio puede resultar en comportamientos dispares en función del sistema estudiado.

A modo de ejemplo, la absorción de agua en sistemas formados por sulfato de amonio y ácidos dicarboxílicos internamente mezclados antes de alcanzar el punto de deliquesencia muestra desviaciones que hacen que el proceso de deliquesencia sea parcial o no definido. [12, 18] Este hecho implica que las partículas cambian de fase a humedades relativas muy diferentes a las de los compuestos puros por separado y que, además, los aerosoles absorben agua de forma más gradual en la mayoría de los casos. Por tanto, es importante conocer el comportamiento de las partículas a diferentes humedades relativas, además de la influencia de los diferentes compuestos orgánicos en el aerosol de naturaleza inorgánica.

En el trabajo recogido en esta memoria se ha utilizado la espectroscopia infrarroja ya que es una técnica que permite caracterizar tanto la composición del aerosol como el contenido en agua y la fase de las partículas. Además, las características espectrales de los aerosoles pueden revelar información acerca de interacciones moleculares específicas o la formación de nuevas especies en los sistemas estudiados.

En este capítulo se recoge el estudio de las propiedades higroscópicas de los aerosoles de sulfato de amonio (SA) y ácidos dicarboxílicos (AD) internamente mezclados en distintas proporciones en peso. Los ácidos estudiados han sido ácido oxálico (AO), ácido maleico (AM), ácido malónico (AMo), ácido succínico (AS), ácido glutárico (AG) y ácido pimélico (APi), cuyas

fórmulas moleculares se pueden ver en la figura 2. Después, se ha correlacionado el comportamiento delicuescente con las características espectrales vibracionales observadas en términos de interacciones ion-molécula.

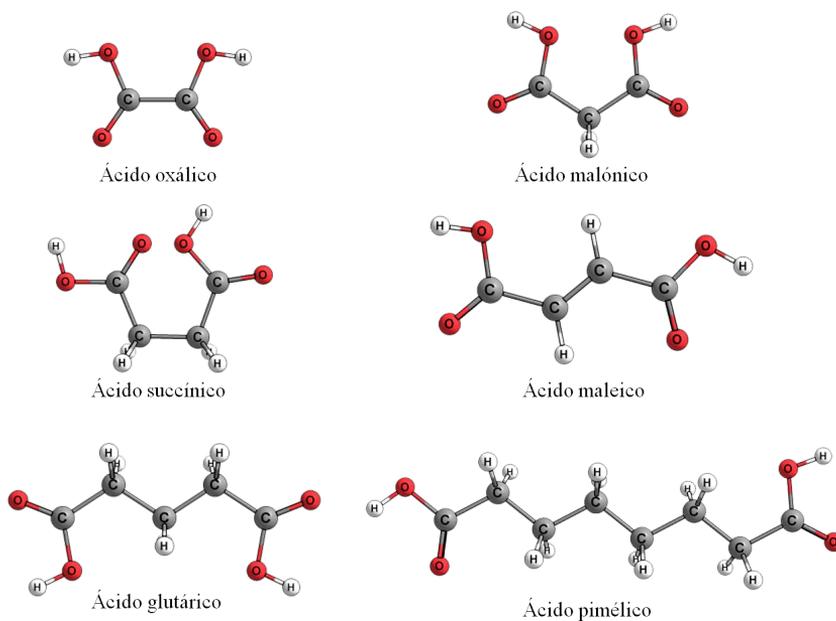


Figura 2: Estructuras de ácidos estudiados en este capítulo.

Sistema Experimental

El sistema experimental con el que se ha llevado a cabo la caracterización espectroscópica de los aerosoles presentados en esta memoria se detalla en la figura 3.

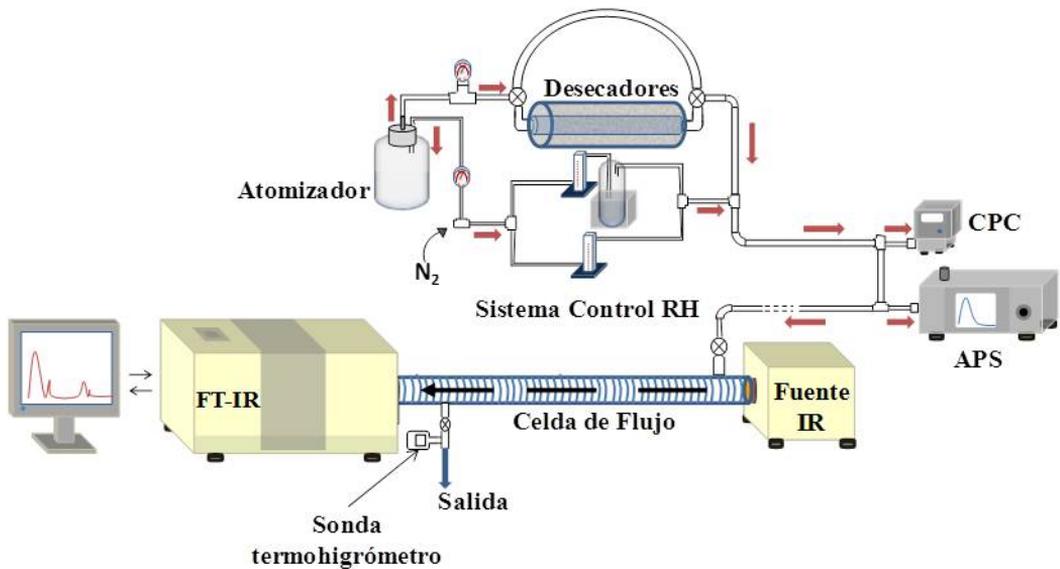


Figura 3: Esquema general del sistema experimental.

De manera general, el sistema experimental consta de seis partes fundamentales bien diferenciadas.

- Sistema de generación de aerosoles: Atomizador.
- Celda de flujo.
- Sistema de control de humedad relativa (HR).
- Espectrómetro infrarrojo con Transformación de Fourier (FTIR).
- Contador de partículas por condensación (CPC).
- Analizador de distribuciones de tamaños aerodinámicos (APS).

1. Sistema de generación de aerosoles

La generación de aerosoles se ha llevado a cabo utilizando un atomizador. Inicialmente, se prepara una disolución de un reactivo de gran pureza en agua desionizada a una concentración dada en función del sistema objeto de estudio. A continuación, la disolución se lleva al atomizador comercial (Constant Output Atomizer 3076, TSI) que atomiza la disolución generando aerosoles de tamaño submicrométrico.

El funcionamiento del aparato consiste en la inyección de N₂ gaseoso puro (Praxair, 99.990%) a una presión de 2,5 bar que se expande a través de un pequeño orificio o tobera generando un jet de alta velocidad. De esta manera, la disolución es aspirada hacia la sección de atomización a través de un conducto vertical y, después, es atomizada por el jet generado. Las gotas más grandes se eliminan por impacto en las paredes y el líquido restante es drenado hacia la parte inferior del atomizador permitiéndose, por tanto, la recirculación de la disolución en el atomizador (véase figura 4). Únicamente las partículas submicrométricas abandonan el atomizador y lo hacen con una distribución lognormal de tamaños determinada.^[26] El diámetro medio de las partículas varía en función de la evaporación del disolvente utilizado.

En general, los aerosoles atmosféricos son polidispersos y presentan tamaños que pueden variar hasta dos órdenes de magnitud. La distribución lognormal es una función estadística que ha sido seleccionada empíricamente para representar distribuciones de tamaño de amplio rango y forma sesgada ya que generalmente presentan colas largas. El uso de esta función se debe a la amplitud del rango de tamaño de partículas y a la dependencia de las propiedades físicas de los aerosoles con el diámetro de los mismos.^[27]

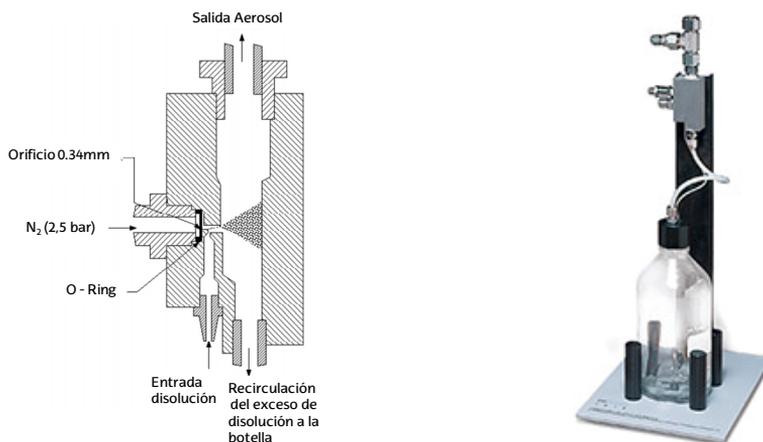


Figura 4: Esquema e imagen del atomizador comercial TSI (modelo 3076).

La humedad relativa (HR) del aerosol generado es aproximadamente de un 80%. Este puede secarse haciéndose pasar de manera opcional a través de dos desecadores comerciales dispuestos en serie (TSI, modelo 3062) para obtener partículas secas con una HR en torno al 0%, o dirigirse directamente a la celda de flujo (véase figura 3). Cada uno de los desecadores difusionales está formado por dos cilindros concéntricos; el interno consiste en una malla metálica por cuyo interior fluyen las partículas, mientras que el externo es acrílico y contiene un volumen de gel de sílice determinado. El vapor de agua se elimina de las partículas por difusión y la pérdida de la muestra es mínima ya que las partículas no entran en contacto con el gel de sílice (véase figura 5).

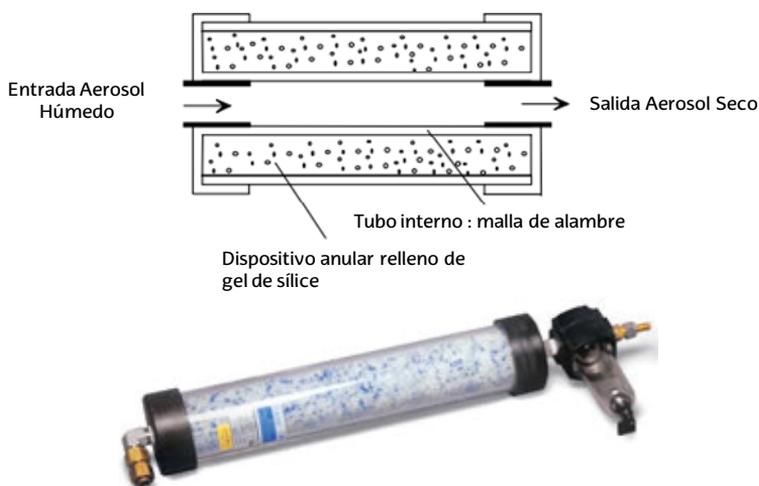


Figura 5: Esquema e imagen del desecador difusional TSI (modelo 3062).

2. Celda de flujo

Una vez formado el aerosol seco o en fase líquida se direcciona hacia una célula de flujo de vidrio pyrex de 1 metro de longitud y 50 mm de diámetro. Esta presenta en sus extremos dos ventanas de ZnSe que permiten el paso de radiación IR comprendido entre 650 y 4000 cm^{-1} . Para visualizar de una manera sencilla el flujo de aerosol, se hace incidir el haz de un láser de He-Ne a través de la célula, manifestándose la presencia de aerosoles gracias a la dispersión de la radiación láser. Cabe mencionar que el flujo de partículas es laminar a lo largo de toda la célula excepto al inicio de esta donde es turbulento. La celda está térmicamente aislada mediante un tubo hueco enrollado a lo largo de la misma por cuyo interior circula agua líquida y está conectado a un recirculador (Thermo Scientific Haake A10, SC100) con el objetivo de mantener la celda a temperatura constante a lo largo del experimento en un rango de 20 a 24°C.

3. Sistema de control de humedad relativa

A fin de controlar la HR de los aerosoles, se divide un flujo de N_2 puro gaseoso (99,990%) en dos. Uno de ellos se hace borbotear en un burbujeador de agua desionizada, obteniéndose N_2 saturado en vapor de agua, mientras que el otro se mantiene seco. En ocasiones el burbujeador se introduce en un baño que se calienta de 25 a 30°C con el objetivo de alcanzar HR próximas a la saturación. Ambos flujos se mezclan antes de adicionarse al flujo total de aerosol y se ajustan mediante rotámetros (flujo total: 5 L/min) con el objetivo de obtener un flujo resultante con el valor de HR deseado. Finalmente, la HR se determina mediante el sensor de un termohigrómetro digital (Vaisala Humicap®HMT337) que presenta un error de un 1% en el intervalo de HR: 0-90%, y de un 1,7% en el resto. La sonda se coloca a la salida de la célula (véase figura 3). Cabe mencionar que la suma de los dos flujos de N_2 siempre es constante para que la concentración de las partículas no varíe.

4. Espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier

La detección del aerosol se ha llevado a cabo empleando espectroscopia de extinción infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). La técnica es adecuada ya que presenta una alta sensibilidad para caracterizar la composición del aerosol, el contenido en agua y la fase en que se encuentran las partículas. A su vez, realizando un estudio detallado de las características espectrales, se puede obtener información acerca de las interacciones moleculares y de las posibles nuevas especies que se formen.

El sistema consta de una fuente infrarroja (Oriel 6580) montada dentro de un iluminador que proporciona un haz colimado de unos 5 cm de diámetro mediante una lente de sílice fundida. La curva espectral de irradiancia que muestra la lámpara de arco se asemeja a la de un cuerpo negro a la temperatura de 1130 K y trabaja a 9 W, con un intervalo espectral de emisión de 1-25 μm e irradiancia máxima en 2,5 μm .

La radiación emergente de la fuente atraviesa la celda y se dirige al espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (Nicolet Magna 860), que registra el espectro de extinción en la región de infrarrojo medio. La extinción es el proceso mediante el cual las partículas de aerosoles iluminadas por un haz de luz dispersan y absorben la radiación disminuyendo la intensidad del haz lumínico en un único eje. Mientras que todos los aerosoles dispersan la radiación, sólo los que contengan componentes absorbentes absorberán la luz. La trayectoria del haz IR se direcciona con espejos esféricos de oro (50mm de diámetro, $f=1\text{m}$). La distancia focal es adecuada para evitar la divergencia del haz IR en un recorrido largo.

Cabe destacar que el camino óptico se encuentra sellado herméticamente y atravesado por una corriente de aire seco para eliminar la humedad ambiental y reducir la interferencia de absorción del vapor de agua ambiental. El aire seco es aire atmosférico limpio que ha pasado por varios filtros de carbono activo, sometido a cambios bruscos de temperatura y por un compresor.

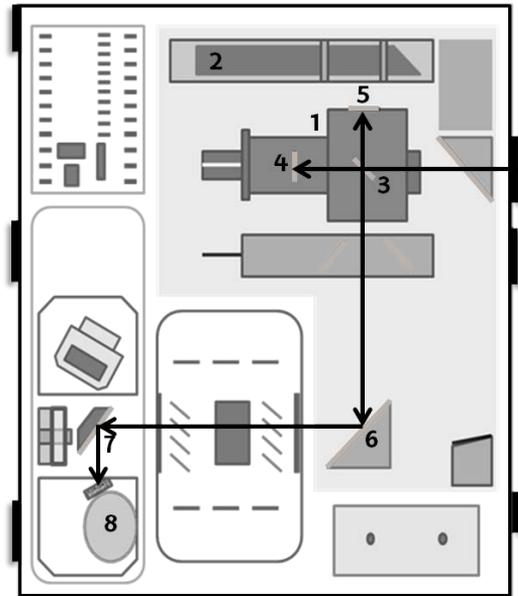


Figura 6: Esquema espectrómetro Infrarrojo (Oriel Magna 860), 1- Interferómetro de Michelson, 2- Láser He-Ne, 3- Divisor de haz, 4- Espejo móvil del interferómetro, 5- Espejo fijo del interferómetro, 6- Espejo, 7-Espejo, 8-Detector MCT-A.

El espectrómetro se encuentra esquematizado en la figura 6. La radiación infrarroja procedente de la fuente se dirige al interferómetro de Michelson, elemento clave del espectrómetro, el cual modula cada longitud de onda infrarroja a diferentes frecuencias. El interferómetro consta de dos espejos: uno fijo y otro móvil cuya posición está calibrada por un láser de He-Ne. El haz de radiación IR incide en un divisor de haz (KBr en IR medio), el cual divide espacialmente el haz incidente en dos, uno transmitido (50 %, haz 1) y otro reflejado (50 %, haz 2). El haz 1 es reflejado por el espejo móvil a través del divisor de haz y se dirige al detector MCTA, mientras que el haz 2 se refleja en el espejo fijo y parte del mismo es reflejado por el divisor de haz, llegando también al detector. El detector MCT (Mercury Cadmium Telluride) de banda estrecha es criogénico (trabaja a la temperatura de N_2 líquido) y convierte la señal detectada en señal eléctrica. Este detector es óptimo para medidas con poca intensidad de radiación y de alta velocidad. Su rango espectral es de $7400-600\text{cm}^{-1}$.

Los haces llegan al detector con una diferencia en recorrido (δ). La magnitud del retardo es función de la posición relativa del espejo móvil con respecto al fijo. Cuando los haces se recombinan, se dan interferencias bien constructivas ($\delta = 0\lambda, 1\lambda, 2\lambda \dots$) o destructivas ($\delta = \lambda/2, 3\lambda/2, 5\lambda/2 \dots$); en este

último caso, no se detecta señal. Cuando los dos haces recorren la misma distancia ($\delta = 0$, ZPD Zero Path Difference), es decir, se encuentran a la misma distancia del divisor de haz, están totalmente en fase, en cuyo caso se obtiene la señal de máxima intensidad.

La intensidad de la señal procedente de la fuente de radiación varía como una función coseno, se modula en el interferómetro y llega al detector en forma de interferogramas; estos son representaciones de la intensidad de la señal frente a la posición de los espejos. ^[28] El MCTA detecta intensidades pertenecientes a varias funciones coseno a distintas frecuencias con la siguiente forma:

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) \nu d\nu$$

$B(\nu)$: intensidad de la radiación al número de onda

$$B(\nu) = 2 \int_0^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) \delta d\delta$$

Finalmente, el software del espectrómetro convierte la señal en un espectro infrarrojo (representación de la intensidad frente al número de onda) utilizando la técnica de la transformada de Fourier (FT). La amplitud para cada componente de la señal viene determinada por la intensidad a cada número de onda.

5. Contador de partículas por condensación

La concentración numérica de partículas por unidad de volumen de aerosol se mide con un contador de partículas por condensación o CPC (water-based Condensation Particle Counter, TSI 3781) el cual detecta partículas con un límite inferior de 6 nm de tamaño. El fundamento del CPC se basa en aumentar el tamaño de las partículas por condensación de agua sobre ellas hasta alcanzar un tamaño lo suficientemente grande para ser detectado ópticamente (véase figura 7).

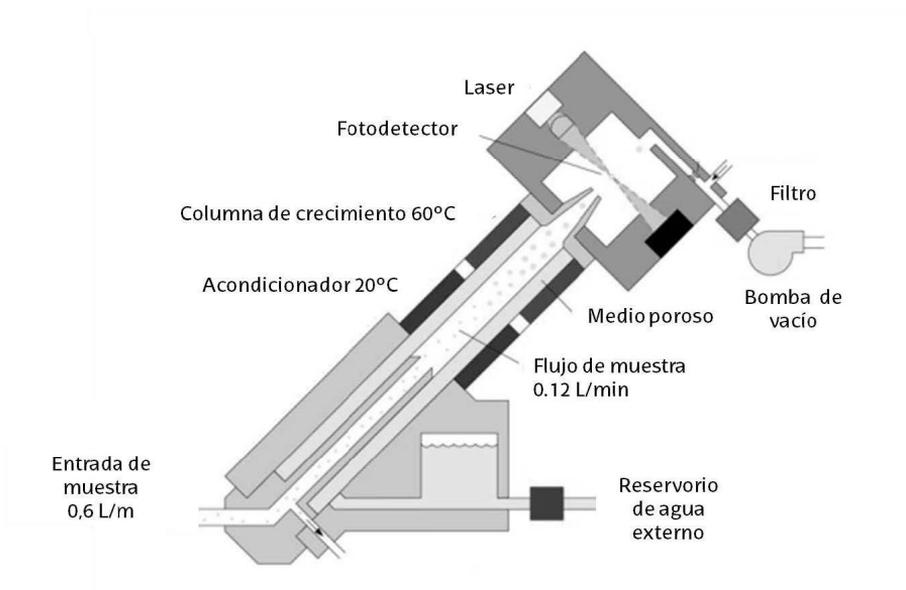


Figura 7: Esquema Contador de Partículas con agua (TSI 3781).

Inicialmente, se introduce un flujo continuo de partículas de 0,6 L/min, que se reduce posteriormente a 0,48 L/min antes de entrar en la columna de crecimiento. Este caudal de transporte es el óptimo para minimizar la pérdida de partículas. El flujo restante, 0,12 L/min, se direcciona a un recubrimiento poroso que envuelve la columna de crecimiento para hacer filtrar agua procedente de una fuente externa.

La muestra se hace pasar por dos zonas, una de acondicionamiento a 20°C y la otra de crecimiento a 60°C, donde las paredes porosas se calientan para crear condiciones de supersaturación (presión parcial > presión vapor), permitiendo que las partículas crezcan por condensación de núcleos hasta alcanzar tamaños micrométricos. A la salida de la columna de crecimiento, un láser incide sobre la partícula produciendo luz dispersada lo suficientemente intensa como para ser detectada por un fotodiodo y realizar así el recuento del número de partículas por minuto procedentes de la muestra.

6. Analizador de distribución de tamaños aerodinámicos

El diámetro aerodinámico de una partícula se define como el diámetro físico de una esfera de densidad unidad que atraviesa el aire con una velocidad igual a la de la partícula en cuestión. Es el parámetro de tamaño más significativo, ya que determina el comportamiento de la partícula mientras se encuentra en el aire. Las partículas que presentan el mismo comportamiento aéreo tienen el mismo diámetro aerodinámico, independientemente del tamaño físico, forma, densidad y composición. El diámetro aerodinámico se relaciona con el diámetro geométrico a través de la siguiente ecuación:

$$D_g = D_a \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho}}$$

donde ρ_0 es la densidad unidad (1kg/L) y ρ es la densidad de la partícula.

El analizador de distribuciones de tamaño (Aerodynamic Particle Sizer, TSI3321, APS) mide diámetros aerodinámicos en tiempo real utilizando una técnica de tiempo de vuelo. En el caso en que la densidad de las partículas a analizar sea menor que 0.9 g/cm³ o mayor que 1.1 g/cm³, el analizador aplica la corrección de Stokes.^[27] Esta ley de Stokes es válida cuando las fuerzas inerciales son despreciables respecto a las fuerzas viscosas. El número de Reynolds se define como la fracción de la fuerza inercial entre la fuerza viscosa:

$$Re = \frac{\rho V d}{\eta}$$

donde ρ es la densidad del fluido, V es la velocidad característica del flujo, d es el diámetro de la celda a través de la cual circula el flujo y η es la viscosidad del fluido. La magnitud de la fuerza viscosa hace que el número de Reynolds sea muy pequeño, por lo que el flujo se trata como laminar.

Por lo general, los aerosoles con los que se ha trabajado en esta tesis son de tamaños pequeños y la velocidad a la que se transportan es muy baja,

presentando números de Reynolds en torno a 172, a 1 atm y 20°C, por tanto, se puede confirmar que se está trabajando en régimen laminar ya que el número de Reynolds es menor a 2000. [27] Para calcular el número de Reynolds se ha tenido en cuenta la densidad y la viscosidad del gas portador del aerosol (N_2 , $\rho = 1.165 \text{ kg m}^{-3}$, $\eta = 1.8 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y el flujo de trabajo (6.27L/min) a partir del cual se ha calculado el caudal Q ($1.045 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) y con la sección eficaz de la celda ($A = \pi d^2/4 = 1.96 \times 10^{-3} \text{ m}^2$) se ha determinado la velocidad del flujo ($V=Q/A$) 0.053 m/s. [27]

El APS acelera un flujo de aerosol a través de un pequeño orificio o tobera. El tamaño aerodinámico de las partículas determina su aceleración, por tanto las partículas mayores se acelerarán más lentamente debido a su gran inercia. Como las partículas tienen que atravesar la tobera, al pasarla se aceleran y atraviesan dos haces láser parcialmente solapados en la zona de detección, dispersando la radiación (véase figura 8).

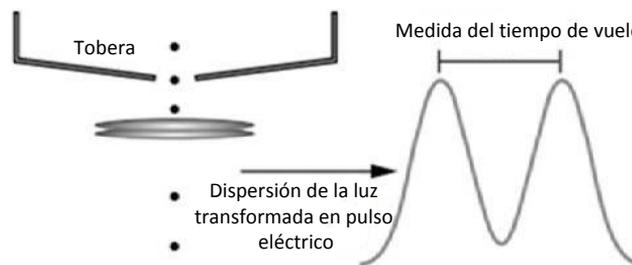


Figura 8: Fundamento de medida del APS (TSI 3321).

Un espejo elíptico situado perpendicularmente al eje del haz láser recoge la luz y la enfoca en un fotodiodo de avalancha (APD). Este convierte los pulsos lumínicos en pulsos eléctricos. El uso de dos haces de radiación láser implica que cada partícula va a generar una señal de doble cresta. A partir de la medida del tiempo de vuelo como el intervalo entre dos crestas sucesivas (véase figura 8), que se realiza con una resolución de 4 ns, se determina el tamaño de la partícula. La concentración máxima aceptable es de 1000 partículas/cm³. [27]

Cada señal generada por cada partícula se procesa en tiempo real clasificándola en uno de los cuatro eventos siguientes (ver figura 9):

- Evento 1: Se da en el caso de que las partículas sean muy pequeñas y generan una señal que no sobrepasa el umbral de detección, de forma que solamente se detecta una cresta. En este caso, el tiempo de vuelo de la partícula no se recoge pero el evento se registra en el canal de partículas con tamaño inferior a $0,523 \mu\text{m}$.
- Evento 2: Esta es una medida válida de partículas. La señal se encuentra por encima del umbral de detección; por tanto, se detectan las dos crestas y se registra el tiempo de vuelo, ubicándose en uno de los canales de la distribución de tamaños.
- Evento 3: Ocurre en caso de coincidencia de dos o más partículas. Aunque la señal se encuentre por encima del umbral de detección, se detectan tres o más crestas. Estas medidas se registran pero no se tienen en cuenta a la hora de obtener la distribución de tamaños.
- Evento 4: Sucede cuando la señal está fuera del rango máximo del temporizador. Esto quiere decir que la señal se mantiene sobre el umbral una vez sobrepasado el rango temporal de detección y sólo una cresta es detectada. El evento 4 se debe generalmente a la presencia de partículas grandes o que se encuentren recirculando. De nuevo, este evento se registra pero no se graba en los tiempos de vuelo.

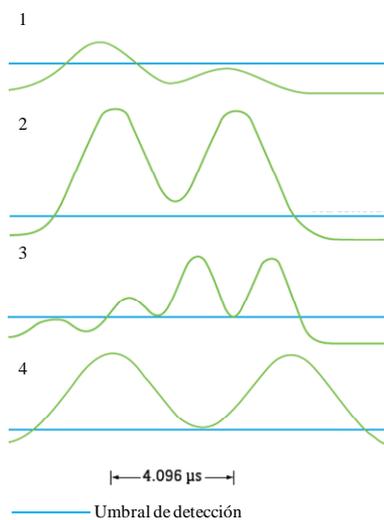


Figura 9: Eventos registrados en el APS (TSI 3321).

Resultados y Discusión

El objetivo de este trabajo ha consistido en realizar un estudio detallado de la influencia de varios ácidos dicarboxílicos (ácido oxálico C2, ácido malónico C3, ácido succínico C4, ácido maleico C4 insaturado, ácido glutárico C5, ácido pimélico C7) cuando se encuentran internamente mezclados con aerosoles de sulfato de amonio. Para ello, se han determinado las distribuciones de tamaño de las partículas generadas y también se han estudiado las propiedades higroscópicas (curvas de deliquesencia y eflorescencia) y la fase de las partículas empleando la técnica de absorción infrarroja.

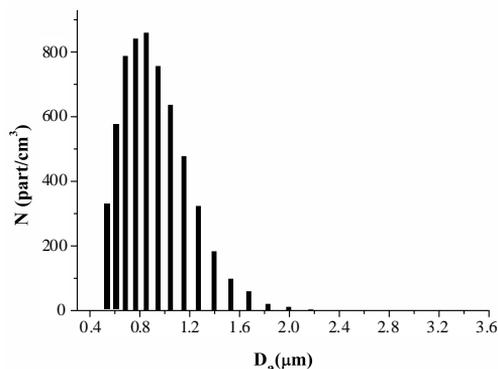
El estudio espectroscópico en la región del infrarrojo ha permitido además de verificar el comportamiento higroscópico de las partículas, relacionarlo con características espectrales de las partículas que han permitido determinar las interacciones a nivel molecular entre el sulfato y el ácido orgánico en los aerosoles. Además, también se han podido relacionar las propiedades higroscópicas con las interacciones moleculares a partir de las variaciones espectrales del sulfato en presencia de los ácidos.

1. Distribución de tamaños

Se generó aerosol a partir de disoluciones acuosas de los compuestos puros e internamente mezclados al 50% en masa a concentraciones totales de 0,05 kg/L y 0,1 kg/L respectivamente, y se obtuvo la distribución de tamaños empleando el APS. Cabe destacar que la mezcla al 50% se refiere a que la composición de los aerosoles se obtuvo a partir de una disolución preparada a partir de sulfato de amonio (50%) y de cada uno de los ácidos estudiados (50%).

Los datos obtenidos presentan una forma que se asemeja a una distribución lognormal, ^[27] con distribuciones anchas y colas largas como puede apreciarse a modo de ejemplo en la figura 10. Los diámetros

aerodinámicos medios de los sistemas estudiados se presentan en la tabla que acompaña a la figura. Atendiendo a estos resultados, se puede observar que las partículas del compuesto inorgánico son algo más grandes que las de los ácidos orgánicos puros. Cuando se mezclan internamente con la sal inorgánica, los diámetros tienden a aumentar. Este comportamiento puede explicarse considerándose que el empaquetamiento de los ácidos orgánicos consiste en largas cadenas en forma de zig-zag unidas mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxílicos, por los que los grupos metileno de la cadena se empaquetan formando columnas mediante interacciones de tipo hidrofóbico.^[29] Cuando los aerosoles orgánicos se mezclan internamente con el sulfato de amonio, este rompe las cadenas entrecruzándose entre los grupos carboxílicos y, por tanto, provocando un aumento del tamaño de las partículas de los ácidos dicarboxílicos.



Partículas puras	\bar{D}_a (μm)	Partículas mezcladas	\bar{D}_a (μm)
Sulfato de Amonio (SA)	0,91		
Ácido Malónico	0,89	Ácido Malónico + SA	0,93
Ácido Maleico	0,85	Ácido Maleico + SA	0,91
Ácido Glutárico	0,88	Ácido Glutárico + SA	0,88
Ácido Pimélico	0,83	Ácido Pimélico + SA	0,86

Figura 10: Distribución de diámetros aerodinámicos de partículas puras e internamente mezcladas.

2. Espectros IR de extinción

El comportamiento higroscópico que presenta el aerosol de sulfato de amonio (SA) internamente mezclado con varios ácidos dicarboxílicos (AD) en diferentes proporciones (0-100 %) y bajo diferentes condiciones de humedad relativa (HR), se pudo analizar tras realizar el estudio del comportamiento de los componentes puros por separado. Como ya se ha mencionado anteriormente, los espectros de extinción incluyen las contribuciones de absorción y dispersión de las partículas de aerosoles así como de especies en fase gas.

2.1 Espectro infrarrojo de sulfato de amonio

En primer lugar, se obtuvieron los espectros de las partículas sólidas y líquidas de sulfato amónico (véase figura 11). Cada espectro es el resultado del promedio de 32 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} a temperatura ambiente en el intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} . Las partículas se generaron a partir de la atomización de una disolución acuosa de SA (Fluka Analytical, $\geq 99,5\%$) a una concentración de $0,05\text{ kg/L}$. Estos espectros se contrastaron con el espectro de la fase sólida del sulfato de amonio tomado de la bibliografía,^[30] pudiéndose asignar las bandas experimentales en su totalidad ya que no se apreciaron diferencias significativas.

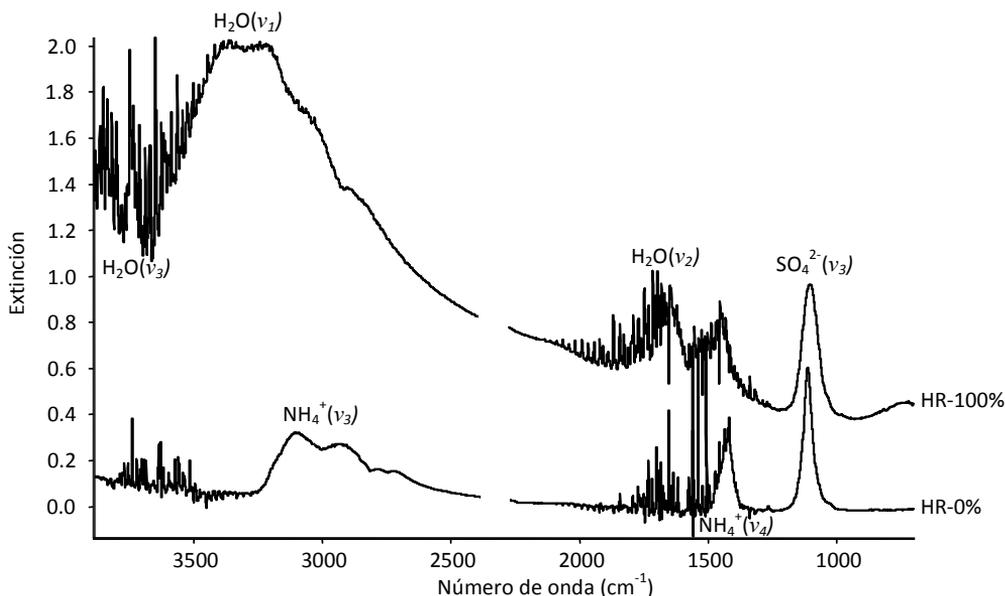


Figura 11: Espectros IR de extinción de partículas de sulfato de amonio puro a HR-100% y HR-0% obtenidos a partir de una disolución 0,05 kg/L.

En ambos espectros se puede apreciar un aumento en la extinción a elevados números de onda debido a la dispersión de la radiación por las partículas que se manifiesta en un aumento de la línea base del espectro a frecuencias altas. A pesar de que en los espectros de la figura 11 se han sustraído las bandas de agua en fase gas, estas persisten en los intervalos 4000-3500 y 2000-1500 cm^{-1} debido a una sustracción imperfecta. Además, en ambos espectros se ha eliminado para aportar claridad al espectro una banda de tensión centrada en 2300 cm^{-1} que corresponde a dióxido de carbono en fase gas. A lo largo de esta memoria se omitirá dicha banda para aportar claridad a los espectros infrarrojos presentados. Por otra parte, la principal diferencia que existe entre ambos espectros es la presencia de las bandas del agua líquida a HR-100%: ν_1 tensión simétrica (3450 cm^{-1}), ν_2 flexión (1640 cm^{-1}) y ν_3 tensión asimétrica (3615 cm^{-1}).

El espectro de aerosoles de SA secos presenta dos transiciones vibracionales permitidas para cada uno de los iones de la sal (SO_4^{2-} y NH_4^+). El grupo amonio exhibe una banda de tensión N-H ν_3 (T_2), donde T_2 es la simetría de la especie de vibración triplemente degenerada que aparece en el intervalo de 2500 a 3300 cm^{-1} , y otra de deformación ν_4 (T_2) que aparece en

torno a 1400 cm^{-1} . El grupo sulfato presenta una banda de tensión ν_3 de simetría T_2 centrada en 1115 cm^{-1} y otra banda de absorción centrada en 620 cm^{-1} , que se encuentra fuera del rango espectral del espectrómetro utilizado en este trabajo.

Por otra parte, en el espectro de partículas acuosas pueden observarse además algunos cambios en los modos de absorción de los iones y un significativo aumento de la dispersión a frecuencias altas. También se observa un desplazamiento de la deformación de NH_4^+ a frecuencias mayores, además de un ensanchamiento y un desplazamiento de la tensión de SO_4^{2-} a frecuencias menores (1105 cm^{-1}). La tensión del SO_4^{2-} se encuentra en una región libre de interferencias, por lo que esta banda es la elegida para estudiar las variaciones espectrales de la misma en presencia de ácido orgánico. Sin embargo, la tensión del NH_4^+ se encuentra solapada casi en su totalidad por la tensión simétrica del agua líquida, por lo que esta banda de absorción no nos servirá para analizar la influencia de los ácidos dicarboxílicos en los aerosoles de sulfato de amonio.

2.2 Espectro infrarrojo de los ácidos dicarboxílicos

Posteriormente, se registraron los espectros infrarrojos de partículas formadas por los ácidos dicarboxílicos puros objeto de estudio: el ácido oxálico (C2), malónico (C3), maleico (C4 insaturado), succínico (C4), glutárico (C5) y pimélico (C7) a HR altas y bajas. De nuevo, cada espectro es el resultado del promedio de 32 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} a temperatura ambiente en el intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} . Los aerosoles se generaron a partir de la atomización de disoluciones acuosas de los ácidos (pureza $\geq 99,5\%$ en todos los casos) de concentración de $0,05\text{ kg/L}$.

La figura 12 presenta algunos ejemplos representativos de los espectros de los ácidos puros recogidos a HR bajas. En todos ellos se pueden observar la banda de tensión del enlace $\text{C}=\text{O}$ en torno a 1700 cm^{-1} y un rango de absorción en la región de 2000 a 3200 cm^{-1} debido a las tensiones de vibración O-H y C-H . Cabe destacar que en la región IR de 1500 a 650 cm^{-1} se encuentra la huella dactilar de cada ácido; esta región recibe este nombre ya que cualquier molécula a muy parecida que sea presenta un patrón único de absorción que incluye tensiones de enlaces simples, así como una gran

variedad de flexiones. Como la tensión del CO₂ en este espectro presenta una fuerte absorción, esta banda se ha eliminado para aportar claridad a otras bandas de absorción de interés.

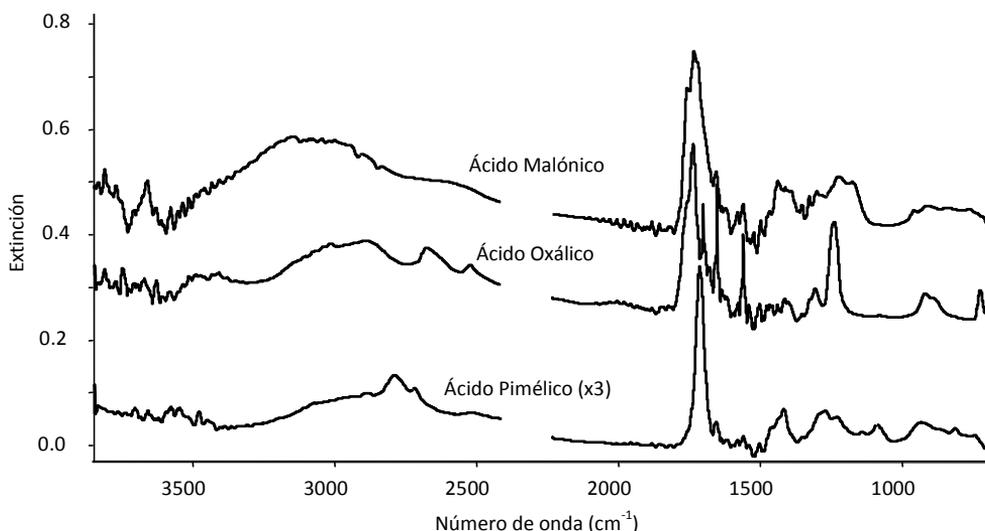


Figura 12: Espectros IR de extinción de partículas de algunos ácidos orgánicos puros a HR bajas. El espectro de los aerosoles de ácido pimélico se ha amplificado 3 veces a efectos de comparación.

2.3 Espectro infrarrojo de sulfato de amonio y ácidos dicarboxílicos internamente mezclados

La obtención de espectros de partículas secas (HR ~ 0%) de SA internamente mezclado con distintos AD fue posible a partir de disoluciones acuosas de los mismos en diferentes fracciones en peso de los ácidos (0-100 %) con una concentración total de 0,05 kg/L.

Los espectros de ácidos dicarboxílicos mezclados internamente con SA se compararon con los espectros de los componentes puros por separado. La diferencia más notable se detectó en la tensión simétrica del SO₄²⁻ ($\nu_3(T_2)$) centrada en 1115 cm⁻¹. Hemos seleccionado la región de 950 a 1250 cm⁻¹ para el análisis posterior, ya que es una zona libre de interferencias sin bandas procedentes del agua. Como ya se ha explicado anteriormente, en condiciones de HR baja esta banda de absorción experimenta un desplazamiento espectral a longitudes de onda menores y un ensanchamiento que varía al aumentar la fracción en masa de los ácidos

dicarboxílicos con respecto a la fracción de SA. La variación más pronunciada se observa en los sistemas formados por ácido oxálico, ácido malónico y ácido maleico al 50% en peso, para los que la anchura de la banda es tres veces mayor que en el caso de los aerosoles de sulfato de amonio puro, como puede apreciarse en la figura 13.

En el sistema formado por ácido oxálico y SA se puede observar la aparición de nuevas bandas a 1050, 1090 y 1150 cm^{-1} que aumentan en intensidad a medida que aumenta la proporción de ácido en el sistema. El origen de las bandas radica en la formación de hidrógeno oxalato e hidrógeno sulfato que se forman cuando se mezclan SA y ácido oxálico en agua.

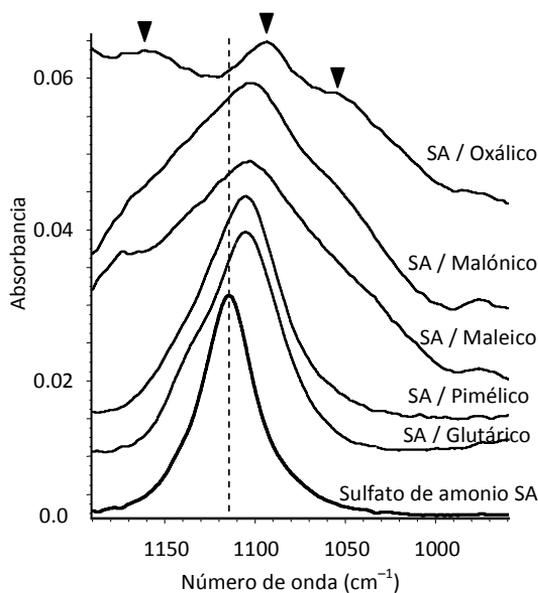


Figura 13: Variación de la banda ν_3 del SO_4^{2-} del sulfato de amonio en torno a 1115 cm^{-1} en partículas secas mezcladas en una proporción del 50% en ácido.

En el ácido oxálico/SA, se han marcado las posiciones de las nuevas bandas.

Los espectros están desplazados verticalmente para que se puedan observar por separado.

El ensanchamiento observado puede explicarse en términos de pérdida de la triple degeneración de la banda debido a la disminución de la simetría local tetraédrica del ion SO_4^{2-} causada por la presencia de moléculas de ácido orgánico en su entorno.^[31, 32] Con el fin de explicar este fenómeno y comprobar la hipótesis planteada, se decidió modelar el entorno de las bandas del SO_4^{2-} en partículas internamente mezcladas mediante la suma de tres curvas lorentzianas inicialmente idénticas, con la misma anchura a media altura y posición que la banda ν_3 (T_2) del ion SO_4^{2-} puro ($\text{FWHM} = 36$

cm^{-1} , $\nu = 1115 \text{ cm}^{-1}$). Variando principalmente la posición y la FWHM de cada una de las tres lorentzianas, en todos los casos se lograron reproducir de manera satisfactoria las formas de las bandas observadas en las partículas internamente mezcladas, como se puede observar en la figura 14. El ajuste se realizó utilizando el programa Origin 8.0. El desplazamiento de la ν_3 (T_2) del ion SO_4^{2-} puede explicarse por la presencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre las moléculas de ácido orgánico que disminuyen la constante de fuerza interna del ion SO_4^{2-} .

En la figura 14 se muestran las bandas del ion sulfato (SA) obtenidas para partículas internamente mezcladas de sulfato amónico y ácido dicarboxílico (AD) en diferentes fracciones másicas: $f(\text{AD}) = \text{masa de ácido carboxílico} / (\text{masa de sulfato amónico} + \text{masa de ácido carboxílico}) = 0,15, 0,30 \text{ y } 0,50$. Se representan los mejores ajustes obtenidos al sumar tres funciones lorentzianas (representadas en verde) con diferentes intensidades relativas. Los datos experimentales del espectro se representan con puntos azules y la envolvente de las tres funciones lorentzianas se representa en color rojo. Se puede observar que, a igual proporción de ácido dicarboxílico con respecto al sulfato, la naturaleza de dicho ácido influye de manera significativa en el desdoblamiento de las funciones. Esto sugiere unas interacciones ion-molécula ligeramente diferentes para cada caso.

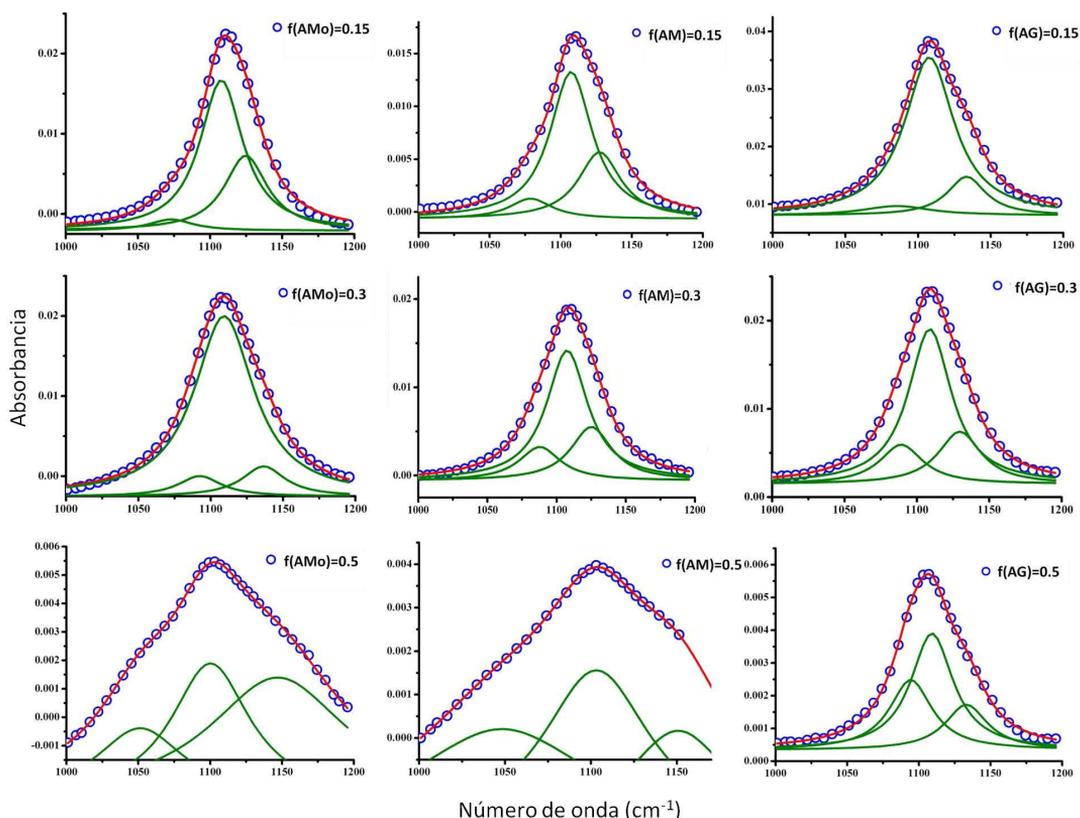


Figura 14: Superposición de subbandas para la banda $\nu_3 (T_2)$ del ion SO_4^{2-} en sistemas internamente mezclados con fracciones máscas de ácido 0,15, 0,30 y 0,50. Los sistemas expuestos son SA/ácido malónico (AMo) (izquierda), SA/ácido maleico (AM) (centro) y SA/ácido glutárico (AG) (derecha).

En el caso $f(AD)=0.15$, el mejor ajuste se obtiene combinando una lorentziana de elevada intensidad centrada en el intervalo de 1107 a 1111 cm^{-1} y dos lorentzianas de menor intensidad en los laterales. Como el componente mayoritario en este sistema es el sulfato de amonio, se esperan unas interacciones ion-molécula pequeñas y, por tanto, la perturbación que se produce en la banda del sulfato no es tan apreciable como en los demás casos.

En el caso $f(AD)=0.30$ la contribución de las lorentzianas laterales es apreciablemente mayor que en el caso anterior. Se puede observar un desdoblamiento más pronunciado, lo que se puede atribuir a un mayor número de moléculas de ácido dicarboxílico rodeando al ion-sulfato que

originan interacciones más fuertes que se traducen en una mayor asimetría en la banda objeto de estudio.

Finalmente, para $f(AD)=0.50$ se observa una mayor distorsión de la banda SO_4^{2-} y, por tanto, una mayor asimetría. El desdoblamiento es muy grande lo que puede indicar la presencia de interacciones muy fuertes entre las moléculas de ácido dicarboxílico que rodean el ion sulfato.

Las variaciones se han cuantificado midiendo el número de onda correspondiente a la intensidad máxima de la banda objeto de estudio $\nu(I_{max})$ y la anchura a media altura (FWHM) para cada proporción de ácido. En la figura 15 se puede ver como se han cuantificado estas variaciones (izquierda) y los resultados para cada sistema (derecha). En la figura 15.1, la línea vertical indica la posición de la banda del SA puro, pudiéndose cuantificar el desplazamiento de la frecuencia correspondiente a la intensidad máxima con respecto a la posición de dicha (indicado en la figura mediante flechas). Por último, la anchura a media altura (FWHM) para cada sistema está indicada con flechas horizontales de color gris.

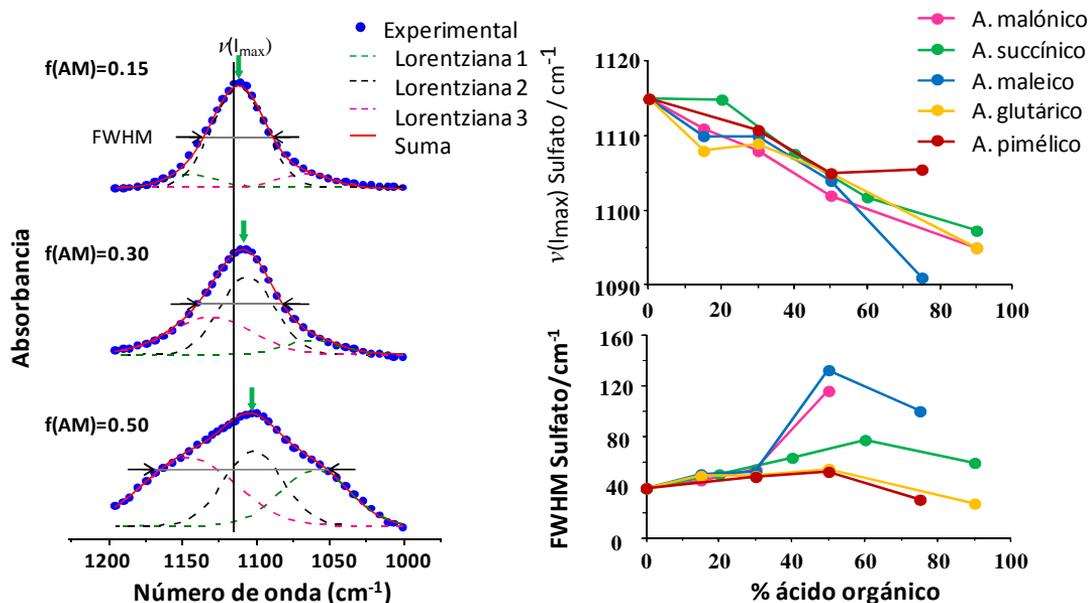


Figura 15: 1. Ajuste de la banda ν_3 del ion sulfato a la suma de tres curvas lorentzianas para partículas secas de SA y ácido maleico en proporciones de 0,15, 0,30 y 0,50 en peso de ácido (izquierda). 2. Variación de la frecuencia a la intensidad máxima (arriba) y de la FWHM (abajo) de la banda del $SO_4^{2-}(\nu_3)$ en función de la proporción de ácido internamente mezclado con SA (derecha).

En la figura 15 (derecha) se representan las variaciones de la frecuencia a la intensidad máxima y la FWHM del ion sulfato en función de la proporción de ácido del sistema. En ella podemos ver que en todos los sistemas, la $\nu(I_{m\acute{a}x})$ disminuye aproximadamente de forma lineal con el aumento en proporción de ácido, excepto en los casos de SA/ácido pimélico y SA/ácido maleico en los que las $\nu(I_{m\acute{a}x})$ se desvían para proporciones de ácido elevadas. Por otro lado, la FWHM de la banda del sulfato en todos los sistemas aumenta de 0 a 50% en proporción de ácido orgánico, alcanzándose un máximo a proporciones iguales de ácido y sulfato de amonio. Al continuar aumentando la proporción de ácido, la FWHM disminuye. La mayor FWHM detectada se da en los sistemas de SA/ácido malónico y SA/ácido maleico con unos valores de 115,6 y 132 cm^{-1} respectivamente. Estos valores son aproximadamente tres veces mayores que en el caso del sulfato de amonio puro (39 cm^{-1}). El ácido oxálico no se muestra en la figura 15 debido a que la aparición de bandas adicionales comentadas anteriormente dificulta la obtención de valores fiables de $\nu(I_{m\acute{a}x})$ y FWHM. Cabe destacar que en las mezclas de ácido al 75 y 90% las medidas de la frecuencia y la FWHM están sometidas a un mayor error debido al solapamiento con otras bandas de los ácidos dicarboxílicos estudiados.

Las variaciones observadas pueden explicarse en términos de interacciones intermoleculares. Al aumentar la proporción de ácido orgánico, el número de moléculas de ácido que se encuentren rodeando a los iones inorgánicos será mayor. Este hecho implica un aumento de enlaces de hidrógeno que tenderán a debilitar los enlaces intramoleculares S-O. Como resultado se observa un desplazamiento a menores frecuencias en la frecuencia de vibración y un ensanchamiento de la banda debido a la pérdida de la degeneración que aumenta a medida que aumenta la proporción de ácido orgánico. El hecho de que el ensanchamiento de la banda muestre un máximo cuando tenemos el ácido y el SA al 50% puede deberse a que esta proporción maximice el desorden local alrededor de los iones sulfato, traduciéndose en el máximo desdoblamiento degeneracional. Por otra parte, la medida de la intensidad del enlace de hidrógeno y la transferibilidad de un protón de un ácido orgánico viene determinada por la constante de disociación del ácido orgánico en disolución acuosa o su pK_a . Los valores de

pK_a ^[34] de los ácidos son 1,23 (ácido oxálico), 1,83 (ácido maleico), 2,83 (ácido malónico), 4,2 (ácido succínico), 4,31 (ácido glutárico) y 4,71 (ácido pimélico). Estos valores siguen aproximadamente el mismo orden que la magnitud de las perturbaciones observadas en el espectro infrarrojo.

3. Comportamiento higroscópico de las partículas

Como ya se ha explicado en la introducción, los aerosoles son capaces de absorber agua dando lugar a fenómenos de deliquesencia. La deliquesencia es el fenómeno mediante el cual una partícula sólida absorbe agua en fase gas hasta que se convierte en una disolución saturada. A medida que la partícula incorpora agua en su seno aumenta su tamaño. ^[35] La información del comportamiento higroscópico se recoge en las curvas de deliquesencia en las que se representan el contenido de agua líquida en las partículas frente a la HR. El proceso describe el cambio de fase del aerosol pero cabe tener en cuenta que algunos sistemas no son deliquescentes, otros absorben agua a cualquier HR, y otros no presentan deliquesencias abruptas sino graduales.

Se han estudiado las variaciones en los puntos de deliquesencia así como en la forma de las curvas de deliquesencia por medio de espectros IR de aerosol internamente mezclado de SA y AD en diferentes estados de mezcla (porcentaje en peso $f(SA)=0-1\%$) y HR. Para ello se prepararon disoluciones en agua desionizada de 0,1 kg/L para todos los casos excepto para el ácido succínico, el ácido oxálico y el ácido pimélico, que fueron de 0,05 kg/L. En los dos primeros casos porque las señales eran lo suficientemente intensas y en el último debido a la baja solubilidad del ácido.

A modo de ejemplo, en la figura 16 se muestran espectros de partículas de ácido maleico internamente mezclado con sulfato de amonio al 50% en peso a varias HRs en modo deliquescente (HR creciente). Se aprecia la presencia de agua líquida desde HR=34%, aumentando la proporción a medida que aumenta la HR. A su vez, cabe destacar el desplazamiento que

experimenta la banda ν_3 (T_2) del ion SO_4^{2-} en torno a 1100 cm^{-1} a medida que aumenta la HR, indicando una transición gradual de fase sólida a fase líquida.

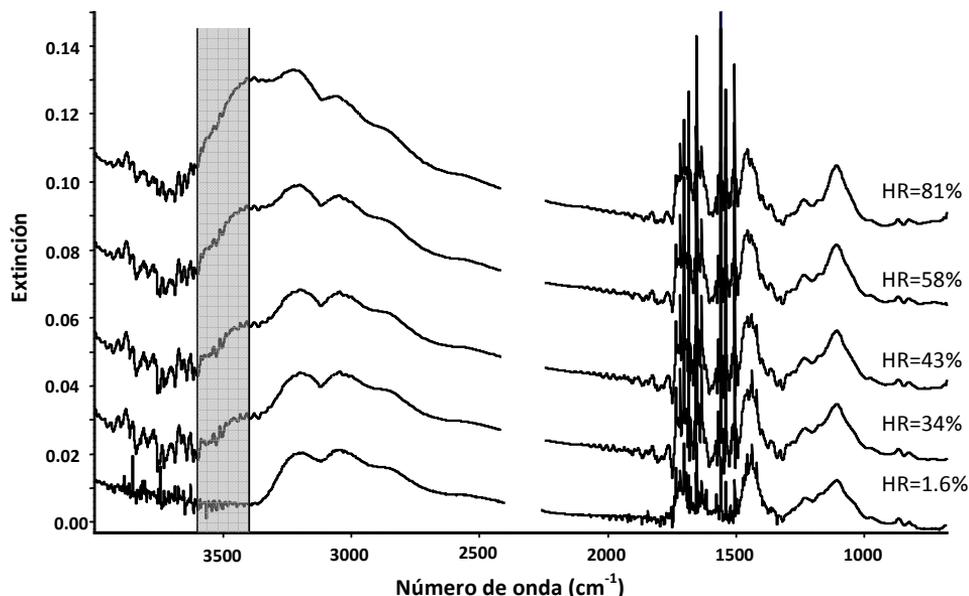


Figura 16: Espectros infrarrojos de aerosoles internamente mezclados de sulfato de amonio y ácido maleico al 50% en peso en diferentes condiciones de HR. La región sombreada indica la región elegida para la integración de la banda del agua líquida.

Las curvas de delicuescencia se obtuvieron calculando el área integrada de la banda de absorción infrarroja del agua líquida entre 3400 y 3600 cm^{-1} proporcional a la cantidad de agua presente en las partículas y representando este valor frente a la HR del sistema. Se ha elegido este intervalo con el objetivo de evitar la contribución de las bandas características del SA y AD. Previo al cálculo se ha realizado la sustracción del espectro de agua gaseosa en cada medida realizada.

En la figura 17 se muestran las curvas de delicuescencia de las partículas internamente mezcladas de sulfato de amonio y ácido malónico (AMo), ácido maleico (AM), ácido glutárico (AG), ácido oxálico (AO), ácido succínico (AS) y ácido pimélico (APi) en distintas proporciones en peso, desde partículas puras de SA ($f(\text{AD})=0$) hasta partículas puras de ácido ($f(\text{AD})=1$). En el caso del ácido pimélico solamente se presentan resultados correspondientes a las fracciones en peso $f(\text{APi})=0$, $f(\text{APi})=0,30$ y $f(\text{APi})=0,50$ debido a limitaciones experimentales.

Como se puede observar, en el caso de los aerosoles de sulfato de amonio puros, las partículas no comienzan a admitir agua en su seno hasta humedades relativas mayores al 80%, y pasado este punto, la absorben de forma abrupta, resultado que está en concordancia con los puntos de deliquesencia publicados anteriormente: $HR=79,9 \pm 0,5\%$.^[25,35]

En la Tabla 1 se recogen los resultados más relevantes de medidas de deliquesencia de los ácidos dicarboxílicos mezclados con SA estudiados mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de aerosol en tubo de flujo (AFT-FTIR), analizador de higroscopicidad en tándem de la movilidad diferencial de (HTDMA) y balanza electrodinámica (EDB). Esta tabla se ha incluido con el objetivo de comparar los resultados recogidos en la bibliografía con los obtenidos experimentalmente a pesar de que los datos incluidos se limiten en general a valores de $f(SA)=0-50\%$.

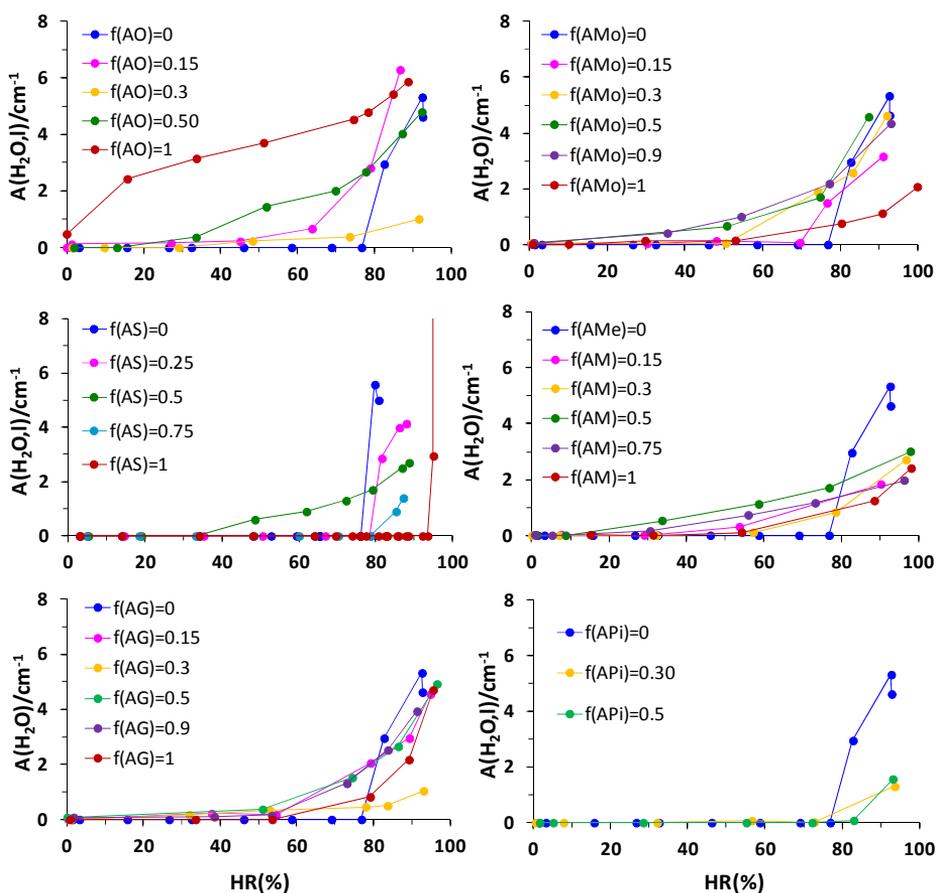


Figura 17: Curvas de deliquesencia de partículas internamente mezcladas de sulfato de amonio y ácido malónico (AMo), ácido maleico (AM), ácido glutárico (GA), ácido oxálico (OA), ácido succínico (AS) y ácido pimélico (APi) en distintas proporciones en peso en las que se representan el área de la banda de absorción de agua líquida A(H₂O) frente a la HR (%). Las líneas que unen los puntos experimentales se han incluido por claridad.

Ácido	Solubilidad en agua	f (SA) (%)	Intervalo de HR (%) en que se observa absorción de agua
Oxálico	11.2 ^[27] (24°C)	0	15-89, >40 ^[25] DHR=99 ^[38] , 93-99 ^[10,36,39]
		50	>34, 30-95 ^[8] DHR=78 ^[10] , 77 ^[8]
Malónico	62.2 ^[36] (24°C)	0	80-100, 50-95 ^[8] , 69-91 ^[38] DHR=71.9 ^[10]
		50	51, 20-95 ^[8] DHR=67.8 ^[10] , 69 ^[18]
		25 - 90	Entero ^[22]
Succínico	8.7 ^[36] (24°C)	0	DHR=98
		60-40	DHR=40
Maleico	41.3 ^[36] (24°C)	0	54 - 98, 20 - 89 ^[36] DHR=88.9 ^[10] , 89 ^[36]
		50	34, 20 ^[36] DHR=68.5 ^[10]
Glutárico	60.3 ^[36] (24°C)	0	>80 ^[14,39] DHR=80, 89 ^[10]
		50	>43, 69 - 77 ^[17] , >70 ^[18] DHR=76.7 ^[40] , 77.3 ^[8]
Pimélico	4.6 ^[37] (23°C)	0	Ninguno, >90 ^[24]
		50	>80

Tabla 1: Datos bibliográficos de deliquesencia y solubilidad de los sistemas estudiados.

A continuación se presentan las propiedades higroscópicas de cada sistema estudiado y se detallan los comportamientos predeliquescentes en las partículas de aerosol internamente mezclados. Posteriormente, se relacionarán las características espectrales más relevantes con el comportamiento higroscópico de las partículas pudiendo aportar un comprensión más detallada del tipo de interacciones moleculares y energías de los sistemas.

3.1 Aerosoles de sulfato de amonio y ácido malónico

En el caso de los aerosoles de ácido malónico puro, se detectó un contenido en agua líquida insignificante en el rango de 0 a 55%, pero aumentó significativamente a humedades relativas mayores: 80, 91 y 100%. Estos resultados son consistentes con los recogidos en la literatura en la Tabla 1, que presentan una deliquesencia gradual para este tipo de

partículas^[8, 10, 38]. En el caso de las partículas internamente mezcladas al 50%, se detectó agua a HR=51%, punto de deliquesencia (DHR) menor que el de los componentes puros. A mayores HR (75 y 87%) el contenido en agua detectado se incrementó significativamente. Wise y colaboradores^[10] realizaron una serie de estudios en fase condensada con los que pudieron determinar un DHR=67.8%, algo más bajo que para el ácido malónico puro, aunque este tipo de experimento no permitió medir el agua absorbida previa al proceso de deliquesencia completo. Esto se debe a que los experimentos en fase condensada no permiten analizar disoluciones metaestables a HR bajas. Otros autores han publicado que los aerosoles de ácido malónico y SA incorporan agua en un amplio rango de HR^[17, 18, 22] y concluyen que la diferencia de resultados puede radicar en varios factores como el método de preparación de las partículas, el tamaño, la morfología, y el contenido inicial de agua residual en las partículas.

3.2 Aerosoles de sulfato de amonio y ácido maleico

Al monitorizar el comportamiento higroscópico de ácido maleico puro, se determinó que las partículas empezaban a mostrar agua a HR ~54%, seguido de una fuerte absorción a elevadas HR. En otros estudios en fase condensada^[10] se determinó un DHR =88,9%, mientras que las medidas de infrarrojo en un tubo de flujo (AFT-FTIR)^[36] concluyeron que los aerosoles comienzan a absorber agua a HR~20% y continúan haciéndolo de manera constante hasta alcanzar un DHR=89%. Una posible explicación de este fenómeno puede ser la formación de ácido maleico hidratado a partir de HR=20%. En las medidas realizadas recogidas en esta memoria, no se ha detectado la presencia de agua líquida en las partículas hasta una HR próxima al 31%, aunque pueden detectarse pequeñas cantidades de la forma hidratada del ácido a partir de HR=52%. Existen notables diferencias con respecto al ácido maleico y sulfato de amonio al 50% en peso, donde se ha detectado agua a HR=34%, valor que se encuentra en concordancia con trabajos realizados previamente publicados que indican que los aerosoles internamente mezclados absorben agua antes que los componentes de la mezcla puros por separado.

3.3 Aerosoles de sulfato de amonio y ácido glutárico

En el caso de los aerosoles de ácido glutárico puro, no se observó la presencia de agua líquida hasta HR=80%. Estos resultados están en concordancia con los publicados anteriormente. [10, 14, 39] Sin embargo, el comportamiento de las partículas mezcladas al 50% en peso es bastante diferente.

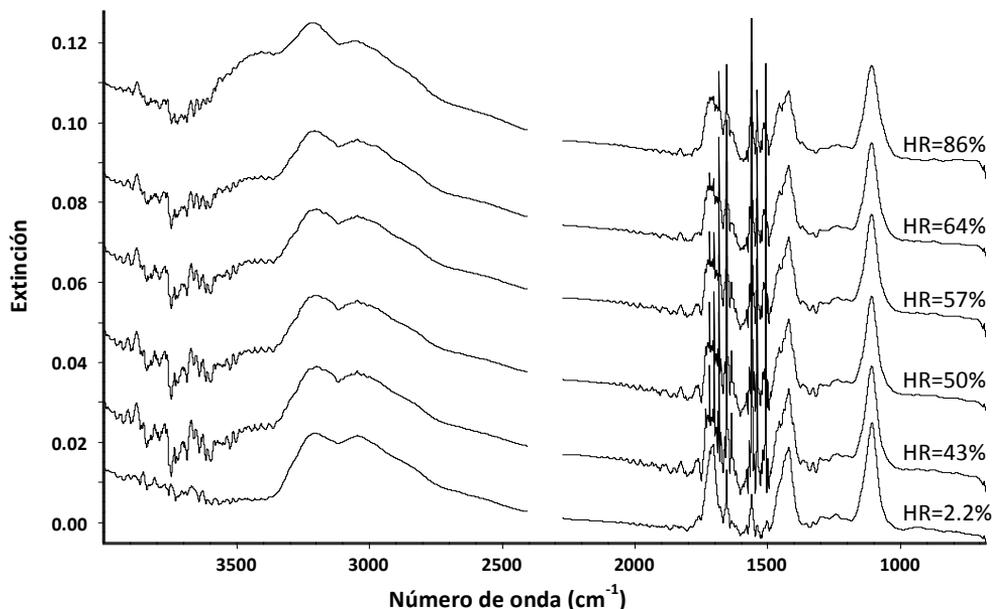


Figura 18: Espectros IR de partículas de sulfato de amonio y ácido glutárico mezclados internamente al 50% a diferentes humedades relativas.

En los correspondientes espectros mostrados en la Figura 18, se puede apreciar que en la región de 3400 a 3600 cm^{-1} se detecta una señal débil en el espectro de HR=43%. Cabe mencionar que esta región es un tanto ruidosa y es difícil cuantificar la absorbancia integrada de la señal. Esta banda de absorción se mantiene constante hasta HR=50%, y aumenta a humedades relativas altas. En este caso se ha asignado esta banda a agua que puede estar presente tanto como disolvente libre o en forma hidratada. Otros indicadores de cambios estructurales en las partículas a medida que se varía la humedad pueden apreciarse en la variación de la FWHM de la banda de vibración $\nu_4 (T_2)$ del NH_4^+ en torno a 1400 cm^{-1} y la aparición de una nueva banda en la tensión del C=O en forma de hombro, que aumenta en intensidad a medida que aumenta la HR.

Otros autores han constatado que las partículas internamente mezcladas absorben agua a HR menores que el DHR del SA puro. ^[9,10, 17,18] No se han encontrado datos en la bibliografía acerca de estudios infrarrojos del sistema en función de la composición del soluto, por lo que los resultados obtenidos en este trabajo no pueden compararse.

3.4 Aerosoles de sulfato de amonio y ácido pimélico

Las partículas de ácido pimélico puro no absorben agua a ninguna humedad relativa, en concordancia con observaciones previas realizadas, en las que no se observó ningún comportamiento deliquescente a $HR < 90\%$. ^[24] En el sistema mezclado al 50% no se detectó agua líquida hasta valores de HR elevados ($>80\%$); en todos los casos el contenido en agua es muy pequeño.

3.5 Aerosoles de sulfato de amonio y ácido succínico

Las partículas de ácido succínico puras permanecen completamente secas hasta casi la HR de saturación ($DHR \geq 95\%$), donde empiezan a incorporar agua. Sin embargo, en el sistema mezclado al 50% la absorción de agua se da a humedades relativas menores, comenzando en el rango de 35 a 40%. A partir de entonces continúa absorbiendo agua de manera más gradual. ^[41]

3.6 Aerosoles de sulfato de amonio y ácido oxálico.

Los aerosoles de ácido oxálico puros presentan un comportamiento especial al compararlos con el resto de los presentados en esta memoria.

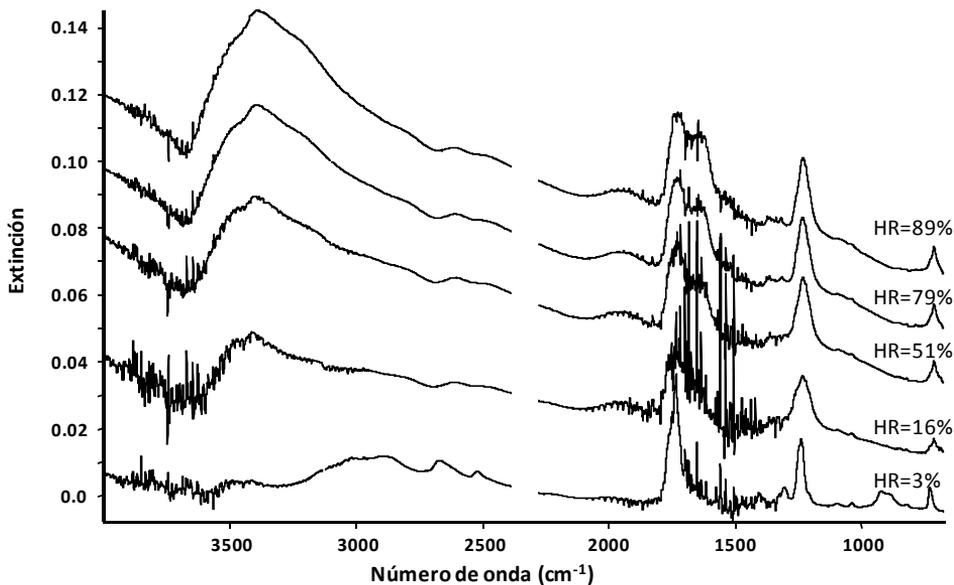


Figura 19: Espectros IR de aerosoles de ácido oxálico puro a distintas HR.

En los espectros de humedades relativas bajas más bajas se pueden observar dos especies diferentes. A HR=3%, el espectro corresponde al ácido oxálico anhidro, y sin embargo, a HR=16% el espectro medido pertenece a ácido oxálico dihidratado. El cambio de fase entre estas dos especies se da a HR=12%.^[8, 38] El ácido oxálico dihidratado presenta características espectrales diferentes a la especie anhidra, pudiéndose apreciar la aparición de nuevas bandas anchas en torno a 3400 cm^{-1} , 2000 cm^{-1} y otra banda cercana a 1680 cm^{-1} , visible en forma de codo en la banda del carbonilo. Otra variación notable es el ensanchamiento de la banda centrada en 1250 cm^{-1} . A mayor humedad relativa, las bandas de 3400 cm^{-1} y 1680 cm^{-1} aumentan en intensidad, así como el ensanchamiento de la banda de 1250 cm^{-1} .

En varios estudios en fase condensada se ha determinado que el DHR del ácido oxálico se encuentra en el rango de 93 a 99%.^[10, 39, 40] En este estudio, no se ha alcanzado la humedad relativa necesaria para observar el cambio de fase del dihidratado a disolución acuosa. Mikhailov y cols. realizaron una serie de experimentos con partículas de ácido oxálico empleando la técnica HTDMA, determinando un incremento gradual del contenido en agua de las partículas de ácido oxálico.^[25] Estos autores atribuyeron este comportamiento a una transición gradual de estructuras

amorphas tipo gel en gotas acuosas. En nuestro caso, se pensó que las modificaciones espectrales observadas entre HR=15-89% pueden ocurrir porque la especie dihidratada absorba cierta cantidad de agua pero no la suficiente como para observar un comportamiento deliquescente.

En el caso de las partículas internamente mezcladas al 50% en peso se observó además otra peculiaridad: la formación de hidrogeno oxalato e hidrogeno sulfato en el caso de las mezclas como se ha indicado anteriormente. Este hecho, junto a la transición ácido oxálico anhidro ácido oxálico dihidratado hace que la cuantificación del contenido en agua líquida de las partículas sea complicada. Por tanto, para medir el área del agua líquida en los espectros se restó la contribución de la especie dihidratada. Los resultados muestran un continuo incremento de la absorción de agua para HR>34%. En la bibliografía se ha encontrado que el DHR para el ácido oxálico puro se encuentra en torno al 78%,^[10, 17] aunque la absorción de agua pudo observarse en el rango de HR de 30-95%.^[17]

4. Cambio de fase del sulfato de amonio con la humedad relativa

El comportamiento higroscópico de las partículas internamente mezcladas y la evolución de la fase del sulfato de amonio de las partículas con la humedad relativa son fenómenos relacionados: cuando las partículas del SA son sólidas (a baja HR), la FWHM de la banda ν_3 (T_2) del ion SO_4^{2-} se mantiene constante a un valor de 36 cm^{-1} . Sin embargo, cuando las partículas se transforman en una disolución acuosa saturada (DHR~80%), la anchura de la banda ν_3 (T_2) del ion SO_4^{2-} se incrementa abruptamente hasta $\sim 73\text{ cm}^{-1}$ (véase figura 20). Por tanto, monitorizando la variación de la anchura de la banda ν_3 (T_2) del ion SO_4^{2-} (FWHM) con la HR, podemos seguir el cambio de fase del sulfato de amonio con la humedad relativa. Esta evolución se muestra en la figura 20.

En general, se observa la existencia de cambios graduales de fase en función de la composición de las partículas y estas transiciones son muy

variables según el sistema AD/SA estudiado. Por este motivo, a continuación se detallarán los resultados obtenidos para cada caso.

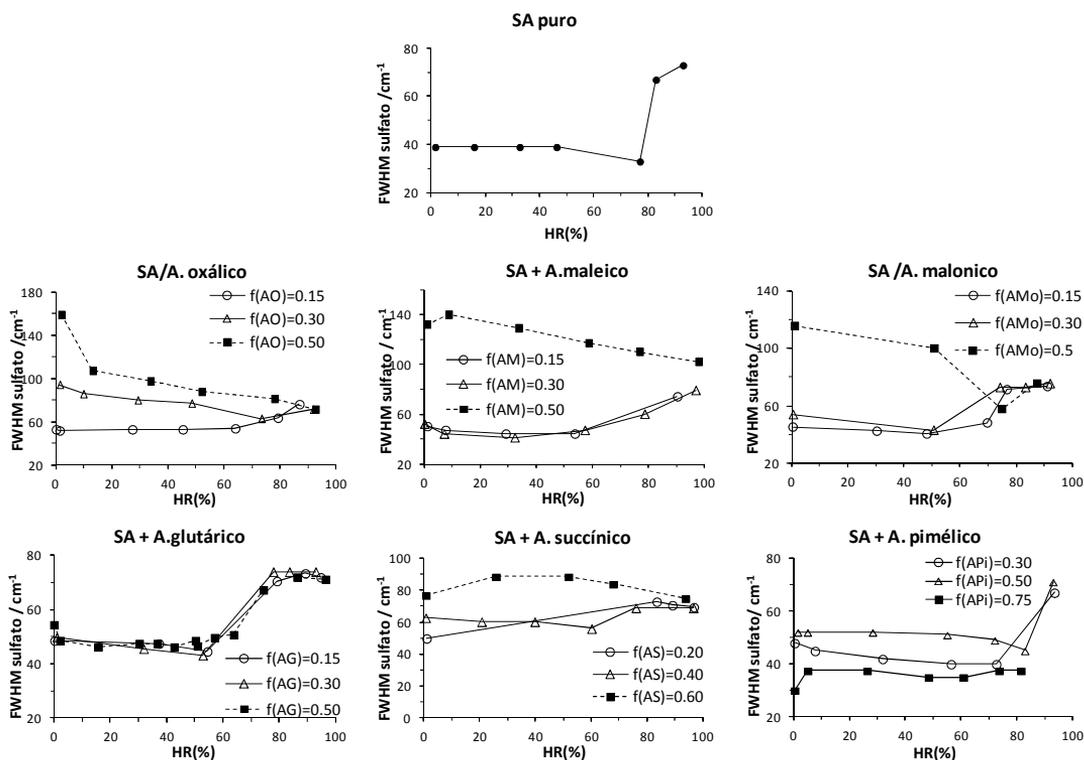


Figura 20: Evolución de la fase del sulfato de amonio con HR en partículas internamente mezcladas de sulfato de amonio y varios ácidos en distintas proporciones ($f(AD)$). Se ha monitorizado la FWHM de la banda $\nu_3(T_2)$ del ion SO_4^{2-} .

En el caso del sistema formado por ácido glutárico y sulfato de amonio y para todas las composiciones estudiadas, la FWHM de la banda se mantiene constante o disminuye ligeramente en el intervalo de $HR=0-55\%$. En este intervalo la FWHM es muy parecida al de SA puro. Después, da un salto de aproximadamente 30 cm^{-1} en el rango de $HR=50-80\%$ y a humedades relativas mayores las partículas alcanzan el estado de solución saturada. Este comportamiento puede correlacionarse con la absorción de agua del sistema representado en la figura 17; la región de pre-delicuescencia donde los aerosoles comienzan a absorber agua se corresponde con la región de HR en que la FWHM de la banda del sulfato aumenta. A $HR > 80\%$ la FWHM

corresponde a una disolución saturada y el sistema ha sobrepasado el punto de deliquesencia.

Los sistemas formados por ácido malónico/sulfato de amonio y ácido maleico/sulfato de amonio presentan comportamientos similares entre ellos pero distintos del SA/ácido glutárico. La FWHM de la banda del sulfato varía a medida que la HR cambia y el patrón es dependiente del porcentaje en peso del ácido en cada sistema. En condiciones de HR baja hay disparidad en los valores de FWHM con la composición de las partículas. Cuando la proporción de ácido es de un 15 o 30%, la FWHM alcanza el valor propio en disolución (73 cm^{-1}) a HR altas, pasando por un mínimo a HR $\sim 50\%$; sin embargo, cuando la proporción de ácido asciende al 50%, la FWHM disminuye con la HR, comportamiento que continúa hasta el valor en que el SA se convierte en una disolución saturada (DHR $\sim 80\%$). Este comportamiento puede correlacionarse de nuevo con la continua absorción de agua de los sistemas ácido malónico/sulfato de amonio y ácido maleico/sulfato de amonio internamente mezclados al 50%. Estos resultados indican que las pequeñas absorciones de agua en las partículas antes de alcanzar el punto de deliquesencia implican modificaciones estructurales en el sólido tal y como indican los correspondientes espectros infrarrojos.

En el caso del ácido oxálico y sulfato de amonio, el cambio de fase es más complicado de estudiar debido al solapamiento de las bandas de hidrógeno sulfato e hidrógeno oxalato con la banda ν_3 (T_2) del ion SO_4^{2-} (1115 cm^{-1}), especialmente en la mezcla al 50% en peso. A pesar de ello, la variación continua de FWHM con la HR es indicativa del cambio de fase gradual que se da en el sistema.

En el caso del sistema formado por ácido succínico y sulfato de amonio, la FWHM aumenta significativamente (20 cm^{-1}) a medida que la humedad relativa aumenta para el caso de $f(\text{AS})=0.20$. Al aumentar la proporción de ácido en el sistema, la FWHM es similar en condiciones extremas de HR=0% y HR= 100%. A HR intermedias, cuando la proporción de ácido es mayor (60%) la FWHM aumenta (10 cm^{-1}) y cuando la proporción de ácido es menor (40%) la FWHM disminuye (10 cm^{-1}).

Por último, en el caso de los aerosoles formados por ácido pimélico y sulfato de amonio, la FWHM se mantiene prácticamente constante hasta HR=80-90%, valor en que la transición de fase ocurre abruptamente.

Finalmente, cabe resaltar que los diferentes comportamientos observados para los distintos ácidos dicarboxílicos al mezclarlos internamente con sulfato de amonio en distintas proporciones están relacionados con las interacciones intermoleculares que se dan en las partículas sólidas.

5. Higroscopicidad y características espectrales

En este apartado se resumen razones que permiten explicar el comportamiento predelicuescente que se observa en aerosoles internamente mezclados de SA y ácidos dicarboxílicos. Además, se correlacionan las propiedades higroscópicas con las características espectrales de las partículas internamente mezcladas sólidas.

Brooks y cols. determinaron que, a medida que aumenta la solubilidad de los ácidos dicarboxílicos en agua, el proceso de deliquesencia ocurre a humedades relativas menores que en el caso del sulfato de amonio puro.^[40] Este comportamiento ha permitido sugerir definiciones más generales para los procesos de deliquesencia y eflorescencia,^[25] de acuerdo con las cuales los componentes cristalinos y amorfos pueden experimentar un proceso de deliquesencia o eflorescencia parcial o completo de forma gradual o abrupta. Además, el cambio de fase puede tener lugar en alguno de los componentes pero no en otros.^[18,22] Las solubilidades de los ácidos dicarboxílicos estudiados, que se recogen en la Tabla 1, disminuyen en el siguiente orden: malónico > glutárico > maleico > oxálico > succínico > pimélico.

El contenido total de agua absorbida previa al punto de deliquesencia del SA puro para el sistema SA/AD mezclados al 50% puede obtenerse a partir de la representación del área de absorción integrada de agua líquida frente a la humedad relativa representada en la figura 17. Sin embargo, estas áreas

deberían corregirse sustrayendo el contenido en agua que absorben los ácidos puros antes de la deliquesencia del SA puro, también recogidas en la figura 17. El resultado de esta substracción ($A_{\text{agua, corr}}$) se ha representado frente a la solubilidad de los ácidos dicarboxílicos estudiados en la figura 21.

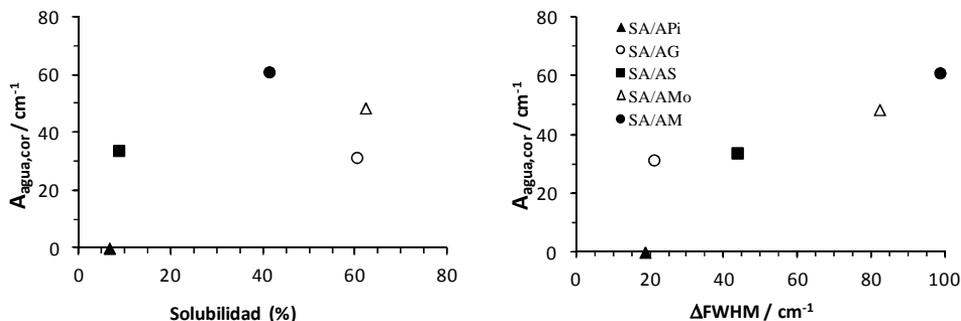


Figura 21: Representación de la cantidad total de agua absorbida por las partículas internamente mezcladas de SA/AD a $f(\text{AD})=0.5$ antes del punto de deliquesencia ($A_{\text{agua, corr}}$) frente a la solubilidad en agua de los ácidos dicarboxílicos (izquierda). Representación de $A_{\text{agua, corr}}$ frente a la diferencia ΔFWHM entre la FWHM de la banda ν_3 del ion sulfato de los aerosoles internamente mezclados al 50% en peso y la FWHM de la banda del sulfato de los aerosoles de SA puro (derecha).

En esta figura puede observarse que el área $A_{\text{agua, corr}}$ se puede correlacionar con la solubilidad de los ácidos orgánicos para el caso del pimélico, succínico y maleico, pero la tendencia varía para los ácidos más solubles: el ácido glutárico y malónico. Estos comportamientos sugieren que se pueden estar dando otros mecanismos como efectos de capilaridad debidos a la morfología superficial,^[18] la forma y la porosidad de las partículas y la formación mayoritaria de fases amorfas frente a fases cristalinas.^[25]

Adicionalmente al mecanismo anterior, en esta memoria se propone la existencia de una correlación entre la cantidad de agua absorbida por las partículas internamente mezcladas previamente al punto de deliquesencia y la magnitud de las interacciones intermoleculares entre los iones de la sal inorgánica y las moléculas de ácido orgánico que se han descrito en el apartado 2 de este capítulo. Es razonable suponer que la magnitud de las interacciones de los sistemas internamente mezclados será proporcional al aumento de la FWHM de la banda del sulfato con respecto al SA puro, a partir de ahora denominado ΔFWHM . La magnitud $A_{\text{agua, corr}}$ frente a ΔFWHM también se ha recogido en la figura 21. Todos los datos representados

corresponden a una proporción de ácido del 50%, excepto para el caso del ácido succínico que es de un 60%. El sistema formado por ácido oxálico y sulfato de amonio no se ha incluido debido al solapamiento con otras bandas mencionadas anteriormente.

Para los sistemas formados por SA y ácido glutárico, succínico, malónico y maleico, $A_{\text{agua, corr}}$ aumenta con ΔFWHM con una tendencia no lineal. Aunque el incremento ΔFWHM del SA/ácido pimélico es similar al del SA/ácido glutárico, el primer sistema no absorbe agua a $\text{HR} < 80\%$. Este hecho puede indicar que se estén dando otros mecanismos. Como se ha mencionado anteriormente, si los enlaces de hidrógeno son los responsables de las interacciones intermoleculares, la medida de la intensidad de este enlace y la transferencia del protón del ácido orgánico vendrá determinada por la constante de equilibrio de disociación del ácido, que se encuentra en el siguiente orden para las especies estudiadas: oxálico \succ maleico \succ malónico \succ succínico \succ glutárico \succ pimélico. Este orden se reproduce en la figura 21. Basándonos en los hechos experimentales anteriores, proponemos que la absorción de agua de los sistemas internamente mezclados de ácidos dicarboxílicos y sulfato de amonio a HRs menores al punto de delicuescencia viene determinada por las interacciones ion-molécula que se dan entre las moléculas de ácido orgánico y los iones SO_4^{2-} y NH_4^+ . Los resultados obtenidos en este estudio se basan en evidencias espectroscópicas experimentales. En este caso, sería muy interesante llevar a cabo cálculos de dinámica molecular o experimentos de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X en los sólidos internamente mezclados para tratar de obtener más información acerca de las interacciones moleculares que se dan en los mismos.

Referencias

[1] Seinfeld, J.H. and Pandis, S. N., *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, Toronto, Canadá, 1999.

[2] Prenni, A. J., DeMott, P. J., & Kreidenweis, S. M., *Water uptake of internally mixed particles containing ammonium sulfate and dicarboxylic acids*, *Atmospheric Environmental*, 37(30), 4243-4251, 2003.

[3] Saxena, P., Hildemann, L.M., McMurry, P.H. and Seinfeld, J.H., *Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles*, *Journal of Geophysical Research (Atmospheric)*, 100, 18755-18770, 1995.

[4] Grosjean, D., Cauwenberghe, K.V., Schmid, J.P., Kelley, P. E. and Pitts Jr., J.N., *Identification of C3-C10 aliphatic dicarboxylic acids in airborne particulate matter*, *Environmental Science and Technology*, 12, 313-317, 1978.

[5] Kawamura K. and Kaplan I.R., *Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air*, *Environmental Science and Technology* 21, 105-110, 1987.

[6] Sempéré R. and Kawamura K., *Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere*, *Atmospheric Environmental*, 28, 449-459, 1994.

[7] Lightstone, J.M., Onasch, T.B., Imre, D., Oatis, S., *Deliquescence, efflorescence and water activity in ammonium nitrate and mixed ammonium nitrate/succinic acid microparticles*, *Journal of Physical Chemistry A* 104, 9337-9346, 2000.

[8] Prenni, A.J., DeMott, P.J., Kreidenweis, S.M., Sherman, D.E., Russell, L.M., Ming, Y., *The effects of low molecular weight dicarboxylic acids on cloud formation*, *Journal of Physical Chemistry A* 105, 11240-11248, 2001.

[9] Choi, M.Y., Chan, C.K., *The effects of organic species on the hygroscopic behaviors of inorganic aerosols*, *Environmental Science and Technology* 36, 2422-2428, 2002.

- [10] Wise, M.E., Surratt, J.D., Curtis, D.B., Shilling, J.E., Tolbert, M.A., *Hygroscopic growth of ammonium sulfate/dicarboxylic acids*. Journal of Geophysical Research 108 (D20), AAC4/1- AAC4/8, 2003.
- [11] Lightstone, J.M., Onasch, T.B., Imre, D., Oatis, S., *Deliquescence, efflorescence and water activity in ammonium nitrate and mixed ammonium nitrate/succinic acid microparticles*, Journal of Physical Chemistry A 104, 9337-9346, 2000.
- [12] Marcolli, C., Krieger, U.K. *Phase changes during hygroscopic cycles of mixed organic/inorganic model systems of tropospheric aerosols*, Journal of Physical Chemistry A 110, 1881-1893, 2006.
- [13] Beyer, K.D., Schroeder, J.R., Pearson, C.S., *Solid/Liquid phase diagram of the ammonium sulfate/maleic acid/water system*, Journal of Physical Chemistry A 115, 13842-13851, 2011.
- [14] Cruz, C.N., Pandis, S.N., *Deliquescence and hygroscopic growth of mixed inorganic-organic atmospheric aerosol*. Environmental Science and Technology 34, 4313-4319, 2000.
- [15] Brooks S.D., Wise M.E., Cushing M., Tolbert, M.A. *Deliquescence behavior of organic/ammonium sulfate aerosol*. Geophysical Research Letters, 29, 23/1-23/4, 2002.
- [16] Hämeri, K., Charlson, R., Hansson, H.C., *Hygroscopic properties of mixed ammonium sulfate and carboxylic acid particles*, AIChE Journal 48, 1309-1316, 2002.
- [17] Prenni, A.J., DeMott, P.J., Kreidenweis, S.M., *Water uptake of internally mixed particles containing ammonium sulfate and dicarboxylic acids*. Atmospheric Environment 37, 4243-4251, 2003.
- [18] Ling, T.Y., Chan, C.K., *Partial Crystallization and deliquescence of particles containing ammonium sulfate and dicarboxylic acids*, Journal of Geophysical Research 113, D14205/1-D14205/15., 2008.
- [19] Treuel, L., Pederzani, S., Zellner, R., *Deliquescence behavior and crystallization of ternary ammonium sulfate/dicarboxylic/ water aerosols*, Physical Chemistry Chemical Physics 11, 7976-7984, 2009.
- [20] Weis, D.D., Ewing, G.E., *Infrared spectroscopic signatures of (NH₄)₂SO₄ aerosols*, Journal of Geophysical Research 101, 18709-18720, 1996.
- [21] Cziczo, D.J., Nowak, J.B., Hu, J.H., Abbatt, J.P.D., *Infrared spectroscopy of model tropospheric aerosols as a function of relative humidity: observation of*

deliquescence and crystallization, Journal of Geophysical Research 102, 18843-18850, 1997.

[22] Braban, C.F., Abbatt, J.P.D., *A study of the phase transition behavior of internally mixed ammonium sulfate-malonic acid aerosols*. Atmospheric Chemistry and Physics 4, 1451-1459, 2004.

[23] Garland, R.M., Wise, M.E., Beaver, M.R., Dewitt, H.L., Aiken, A.C., Jimenez, J.L., Tolbert, M.A., *Impact of palmitic acid coating on the water uptake and loss of ammonium sulfate particles*, Atmospheric Chemistry and Physics 5, 1951-1961, 2005.

[24] Chan, M.N., Kreidenweis, S.M., Chan, C.K., *Measurements of the hygroscopic and deliquescence properties of organic compounds of different solubilities in water and their relationship with cloud condensation nuclei activities*, Environmental Science and Technology 42, 3602-3608, 2008.

[25] Mikhailov, E., Vlasenko, S., Martin, S.T., Koop, T., Pöschl, U., *Amorphous and crystalline aerosol particles interacting with water vapor: conceptual framework and experimental evidence for restructuring, phase transitions and kinetic limitations*, Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 9491-9522, 2009.

[26] Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J. N., *Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles*, Science, 276, 1045-1051, 1997.

[27] Hinds W.C., *Aerosol Technology, Properties, Behavior and Measurements of Airborne Particles*, John Wiley & Sons: New York, 1999.

[28] Nicolet Magna User Guide, Nicolet Instrument Corporation, Madison, USA, 1996.

[29] Thalladi, V.R., Nüsse, M. and Boese, R., *The melting point alternation in alkanedicarboxylic acids*, Journal of American Chemical Society, 122, 9227-9236, 2000.

[30] NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>.

[31] Elliott S. *The Physics and Chemistry of Solids*. John Wiley and Sons, Chichester, 1998.

[32] Lutz, H.D., Haeuseler H., *Infrared and Raman Spectroscopy in inorganic solids research*, Journal of Molecular Structure, 511-512, 69-75, 1998.

[33] Lide, D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73 ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1993.

[34] Lewis, E. R., Schwartz S. E., *Sea Salt Aerosol Production: mechanisms, methods, measurements and models*, first edition, American Geophysical Union, 2004.

[35] Tang, I. N., Munkelwitz, H.R., *Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols*, Atmospheric Environment, 27A, 467-473, 1993.

[36] Brooks, S.D., Garland, R.M., Wise, M.E., Prenni, A.J., Cushing, M., Hewitt, E., Tolbert, M.A., *Phase changes in internally mixed maleic acid/ammonium sulfate aerosols*, Journal of Geophysical Research 108 (D15), 23/1-23/10, 2003.

[37] Cooke, C.L., Davey R.J., Black, Simon, Muryn, Chris, Pritchard, *Binary and ternary phase diagrams as routes to salt discovery: ephedrine and pimelic acid*. Crystal Growth and Design 10, (12), 5270-5278, 2010.

[38] Braban, C.F., Carrol, M.F., Styler, S.A., Abbatt, J.P.D. *Phase transitions of malonic and oxalic aerosols*. Journal of Physical Chemistry A 107, 6594-6602, 2003.

[39] Peng, C., Chan, M.N., Chan C.K., *The hygroscopic properties of dicarboxylic and multifunctional acids: measurements and UNIFAC predictions*, Environmental Science and Technology 35, 4495-4501, 2001.

[40] Brooks, S.D., Wise M.E., Cushing M., Tolbert, M.A. *Deliquescence behavior of organic/ammonium sulfate aerosol*. Geophysical Research Letter 29, 23/1-23/4, 2002.

[41] Miñambres, L., Sánchez, M.N., Castaño, F., Basterretxea, F.J., *Hygroscopic properties of internally mixed particles of ammonium sulfate and succinic acid studied by infrared spectroscopy*, Journal of Physical Chemistry A, 114(20), 6124-6130, 2010.

Capítulo 2

***Higroscopicidad de aerosoles de
haluros de sodio recubiertos de
ácidos con propiedades surfactantes***

Introducción

En este capítulo se estudia la influencia de ácidos poco solubles en agua en propiedades físico-químicas como la higroscopicidad de aerosoles de origen marino y también se ha estudiado la morfología de las partículas. Para ello, se han recubierto aerosoles de NaCl, NaBr, NaI, representativos de aerosoles marinos, con ácidos monocarboxílicos de naturaleza surfactante: el ácido hexanoico, el ácido octanoico y el ácido láurico de 6, 8 y 12 carbonos respectivamente.

En el capítulo anterior se estudiaban sistemas internamente mezclados en los que los compuestos orgánicos e inorgánicos se distribuían uniformemente tanto en el interior como en la superficie de la partícula. La diferencia del estudio planteado en este capítulo es que los ácidos orgánicos se encuentran únicamente en la superficie de las partículas inorgánicas. Cabe mencionar que se desconoce si el recubrimiento es homogéneo o parcial.

El aerosol de origen marino es el segundo tipo de partículas naturales en suspensión más abundante en la troposfera terrestre después de los aerosoles en polvo. Estas partículas presentan un papel fundamental en el balance radiativo terrestre, influyen en la transferencia de masa de compuestos gaseosos y en los mecanismos de formación de nubes. Así mismo, también contribuyen a la formación de núcleos de condensación de nubes y presentan superficies altamente reactivas que participan en reacciones químicas multifase y heterogéneas. ^[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7] Además, pueden absorber cantidades de agua significativas exhibiendo fenómenos de deliquesencia y eflorescencia en condiciones atmosféricas, ^[8, 9, 10, 11, 12] que pueden modificar tanto la fase como el tamaño de las partículas y sus propiedades químico-físicas. A modo de ejemplo, cuando estas partículas absorben agua, aumentan su tamaño favoreciendo su sedimentación. A su vez, las partículas grandes aumentan la dispersión de la radiación solar visible, influyendo en el balance radiativo terrestre y afectando a la visibilidad.

El aerosol marino se genera por acción mecánica del oleaje en la superficie marina (aerosol marino primario) o por procesos de conversión gas-partícula (aerosol marino secundario) principalmente en forma de especies salinas no marinas (sulfato) y otros compuestos orgánicos. [13] A efectos ilustrativos, la figura 1 muestra un esquema del ciclo químico y fotoquímico de los halógenos en la atmósfera.

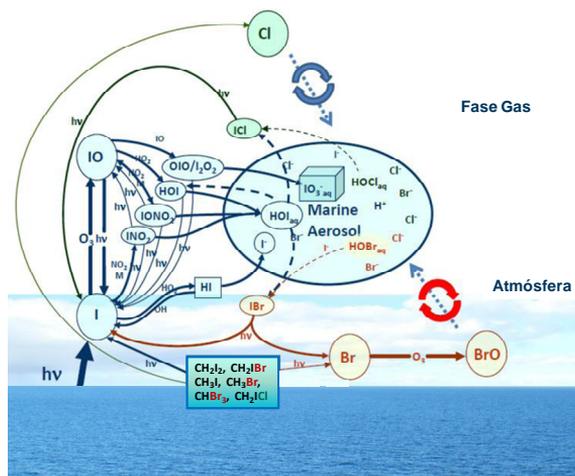


Figura 1: Esquema general del ciclo de los halógenos en la capa superficial marina.

El cloruro sódico es el componente principal de la sal marina: la composición típica del agua marina consta de $1.05 \times 10^4 \text{ mg L}^{-1}$ de Na^+ y $1.9 \times 10^4 \text{ mg L}^{-1}$ de Cl^- . [14] Los iones Br^- son un componente minoritario de las partículas de sales marinas con una proporción molar de $\text{Br}^- : \text{Cl}^-$ de 1:650. [14] A pesar de que la contribución es muy pequeña, el ion Br^- participa en más procesos químicos de la troposfera que el ion Cl^- . El más importante es la caída de la concentración de ozono a nivel superficial en el ártico tras el amanecer ártico. Este fenómeno ocurre debido a que, en presencia de agua, el Br^- tiende a segregarse a la superficie de la sal, incrementando la relación molar superficial de Br/Cl . Además, cabe mencionar que los iones bromuro presentan mayor reactividad superficial que el cloruro. [15, 16, 17] Así mismo, se ha demostrado que la fuente del radical BrO en la atmósfera son las partículas marinas, y que esta especie está implicada en los ciclos catalíticos que destruyen la capa de ozono. [18, 19, 20, 21, 22] Por otra parte, las concentraciones de I^- presentes en el agua marina son mucho más pequeñas que las de Br^- y Cl^- (la proporción molar de I^- y Cl^- en el agua marina es de 1:10⁶

aproximadamente), pero existen evidencias de que el I^- influye en la destrucción de la capa de ozono, la capacidad oxidante de la troposfera o la formación de partículas.^[23,24]

Por otra parte, los compuestos orgánicos están presentes en la sal marina en varias proporciones, representando una gran porción de la masa seca de las partículas de origen marino.^[25, 26, 27] Medidas realizadas in situ sobre el Océano Atlántico Norte revelaron que la fracción orgánica de la masa de aerosol submicrométrico supone un 63% de la masa total, de la cual alrededor del 45% es insoluble y el 18% es soluble en agua.^[28] Del componente orgánico detectado en las partículas se observó que un 37% correspondía a hidrocarburos y un 63% a hidrocarburos oxigenados, con lo que al menos el 37% de la masa orgánica se produce a través de la espuma marina.^[29] Las partículas de naturaleza orgánica en el mar proceden entre el 25 y el 30% del fondo marino, un 35% de casos de nucleación en mar abierto, y en torno a un 60% de casos de influencia antropogénica.^[30] Además, gran parte de la fracción orgánica corresponde a ácidos grasos insolubles en agua presente en forma de películas superficiales en partículas^[31, 32, 33] y también como materia orgánica homogéneamente mezclada con cationes y aniones.^[34]

Los aerosoles marinos primarios mezclados con compuestos orgánicos que muestran propiedades surfactantes se pueden generar por la acción mecánica del viento sobre la superficie marina, la cual está cubierta por una fina capa orgánica de baja solubilidad (véase figura 2).^[31] Alternativamente, las partículas nucleadas heterogéneamente se pueden formar al condensar compuestos orgánicos de baja presión de vapor en partículas de aerosol pre-existentes, formando un revestimiento de la superficie que puede ser o no uniforme. Estos compuestos orgánicos se pueden ordenar en una monocapa orgánica hidrófoba que encapsula la partícula acuosa, formando una estructura de "micela invertida".^[34] Se han llevado a cabo simulaciones teóricas de dinámica molecular en concordancia con el modelo propuesto.^[35] Sin embargo, otros modelos predicen que algunos ácidos grasos se organizan formando pequeñas micelas en las partículas que modifican su tensión superficial y, por tanto, varían las propiedades higroscópicas de estos aerosoles.^[36] Cabe destacar que la

estructura de recubrimiento en capa de las partículas no es siempre estable, afectando de nuevo a las propiedades higroscópicas y ópticas de las partículas.^[37]

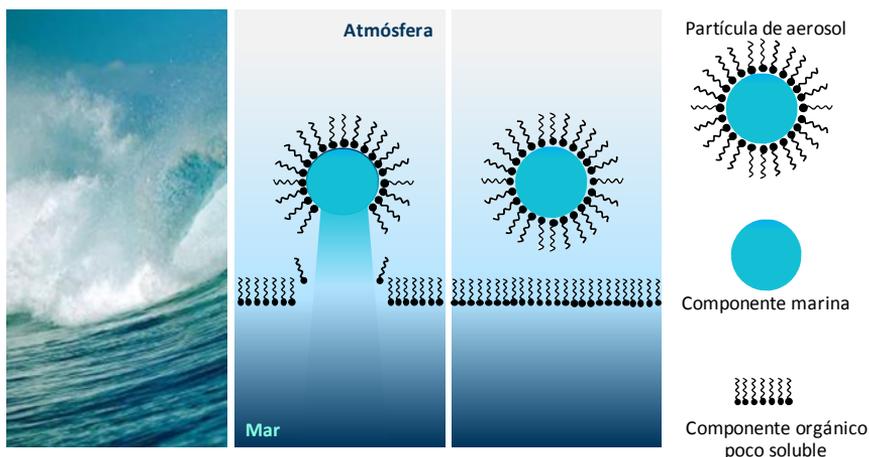


Figura 2: Esquema general de formación de aerosoles marinos primarios recubiertos de una capa de compuestos orgánicos insolubles, en disposición de micela invertida.

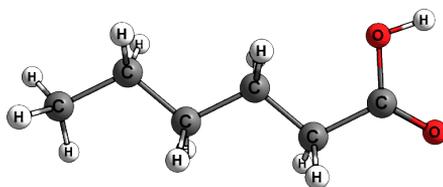
De la manera expuesta, la película orgánica en la superficie de las partículas puede influir en sus propiedades físicas y químicas de diferentes maneras. Por ejemplo, puede actuar como una barrera en el transporte a través de la interfaz, produciendo una inhibición de absorción de gases atmosféricos o reacciones superficiales en las partículas.^[4,31] Además, puede tener un papel esencial en el proceso de formación de nubes a partir de la formación de núcleos de condensación de origen marino y posterior crecimiento^[38, 39] o en la dispersión de luz de las partículas.^[40, 41, 42]

A pesar del considerable trabajo que se ha llevado a cabo en los últimos años, existe una gran incertidumbre acerca de propiedades de los aerosoles marinos como la composición química, el estado de mezcla, la higroscopicidad, la capacidad de formar núcleos de condensación de nubes, la génesis o el envejecimiento de las partículas.^[26,43] Se han llevado a cabo varios estudios de laboratorio sobre el efecto de tensoactivos de naturaleza orgánica como el ácido palmítico y el oleico en aerosoles de NaCl, sulfato de amonio o de polvo mineral en una función de la humedad relativa, utilizando diferentes técnicas experimentales como balanza electrodinámica, espectroscopia infrarroja, movilidad eléctrica, espectroscopia de cavidad

resonante o espectroscopia no lineal. [7, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52] Las conclusiones generales son que tanto el crecimiento higroscópico como el punto de delicuescencia y eflorescencia pueden verse afectados por factores como el espesor del recubrimiento o la disposición estructural de la película orgánica. Además, se ha realizado un esfuerzo especial en estudiar la morfología y la fase de partición de partículas que consisten en fases hidrofóbicas e hidrofílicas. [37, 53, 54, 55] Por otra parte, en los últimos años se han realizado cálculos de dinámica molecular con el fin de modelizar aerosoles atmosféricos formados por partículas de marinas mezcladas con moléculas orgánicas. [56, 57, 58, 59]

En general, los estudios de laboratorio de partículas inorgánicas recubiertas con compuestos orgánicos con propiedades surfactantes se han centrado en unos pocos compuestos orgánicos, y la mayoría de ellos se han llevado a cabo con sulfato de amonio o cloruro de sodio. Sin embargo, se han presentado muy pocos estudios sobre aerosoles de NaBr o NaI, los cuales exhiben propiedades higroscópicas muy diferentes al NaCl. [60] Además, Hayase y colaboradores realizaron un estudio en el que se concluyó que los índices de las emisiones de I₂ gaseoso durante la reacción heterogénea de O₃ con yoduro interfacial aumentaban notablemente en presencia de ácidos alcanoicos en agua como el ácido octanoico y hexanoico. [61]

Los ácidos estudiados en esta memoria contienen un grupo carboxílico en el extremo de la molécula y son el ácido hexanoico (CH₃(CH₂)₄COOH), el ácido octanoico (CH₃(CH₂)₆COOH) y el ácido dodecanoico o láurico (CH₃(CH₂)₁₀COOH), abreviados en este capítulo como AH, AO y AL, respectivamente. En la figura 3 se muestran sus estructuras geométricas.



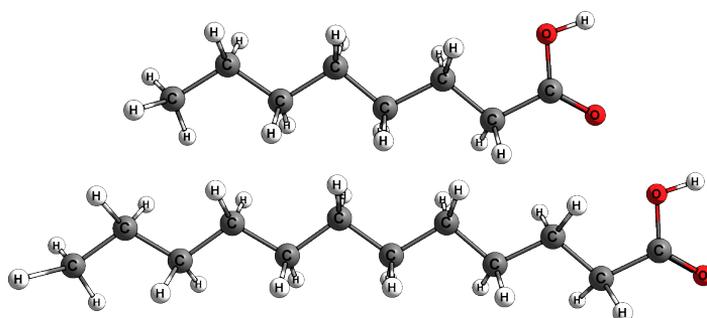


Figura 3: Estructuras moleculares de ácido hexanoico, ácido octanoico y ácido láurico.

Estos ácidos pertenecen a la familia de los ácidos alcanoicos y su presencia en la atmósfera se debe a varias fuentes de emisión como la producción de aceites de semillas y procedimientos de cocción de carne o emisión por las plantas. Los compuestos emitidos en zonas costeras pueden condensar en aerosoles marinos preexistentes y modificar sus propiedades. Cabe mencionar que tanto el AH, el AO y el AL se han detectado en la atmósfera de regiones marinas y continentales remotas. [62, 63, 64, 65, 66, 67,68]

El AO es líquido y el AL es sólido a temperaturas y presiones troposféricas (véase tabla 1). La presión de vapor del AH es mayor que la de los ácidos de cadena larga más abundantes en la atmósfera que participan en procesos atmosféricos en fase gas. Por otra parte, la solubilidad en agua del AH, AO y AL es de 9.9, 0.68 y 0.058 g L⁻¹ a 20°C y se seleccionaron como objeto de estudio ya que se espera que influyan en las propiedades higroscópicas de las partículas de sal marina de diferente manera en vista de sus solubilidades. El AH presenta una solubilidad intermedia entre ácidos orgánicos altamente solubles y los altamente insolubles, mientras que el ácido láurico puede representar a los ácidos grasos insolubles en agua. Por último, el ácido octanoico presenta una solubilidad intermedia entre el AH y AL. Además, no se espera que estos ácidos presenten propiedades higroscópicas intrínsecas significativas debido a su baja solubilidad en agua.

Nombre	Nº de C	Punto de fusión ^[69] (K)	Punto de ebullición ^[69] (K)	Solubilidad en agua ^[14] (20°C, gL-1)	Presión de Vapor ^[14] (25°C, mbar)
Ácido hexanoico	6	269.7	477 ± 4	9.9	0.272
Ácido octanoico	8	289.3 ± 0.7	510 ± 4	0.68	5.05x10 ⁻³
Ácido Láurico	12	317 ± 2	571	0.058	2.18x10 ⁻⁵

Tabla 1: Propiedades físicas de los ácidos carboxílicos estudiados.

En la bibliografía pueden encontrarse diferentes estudios de los efectos del ácido octanoico y láurico en la higroscopicidad de aerosoles de NaCl. ^[49, 70,71] Los resultados indican que la formación de capas de naturaleza surfactante recubriendo las partículas tiende a ralentizar la deliquesencia de los aerosoles de NaCl y a disminuir su punto de deliquesencia. Esto afectará al tamaño y fase de las partículas, modificando la dispersión de la radiación solar y también la adsorción de gases traza. A su vez se han realizado simulaciones de dinámica molecular de moléculas de agua en fase gas que inciden en una capa de agua recubierta de un film de ácido octanoico. Dichas simulaciones mostraron que el coeficiente de acomodación de masa disminuía a medida que aumentaba el grado de recubrimiento de la capa orgánica. ^[59]

En esta memoria se presenta el estudio de las propiedades higroscópicas de las sales de haluros de sodio (NaBr, NaCl, NaI) recubiertas con cada uno de los ácidos carboxílicos de naturaleza surfactante mediante espectroscopia de extinción infrarroja por transformada de Fourier en un tubo de flujo de aerosoles y otros métodos de caracterización de tamaños de partículas. Los espectros infrarrojos se han combinado con microscopía electrónica de barrido (SEM) de partículas, una técnica que ha demostrado ser útil para estudiar la morfología y química de las partículas individuales aisladas con relevancia atmosférica. ^[55,72]

Sistema Experimental

El sistema experimental con el que se ha llevado a cabo la caracterización espectroscópica de los aerosoles presentados en este capítulo es básicamente el presentado en el capítulo 1, con algunas modificaciones (véase figura 4).

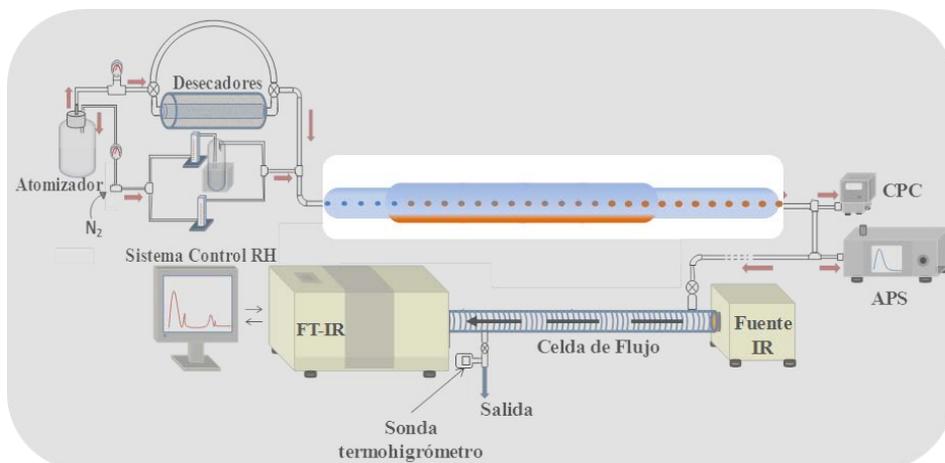


Figura 4: Esquema general del sistema experimental donde se destacan las modificaciones implementadas con respecto a la figura 3 del capítulo 1.

De forma resumida, los aerosoles submicrométricos inorgánicos se generan a partir de una disolución acuosa de las sales de sodio (NaCl, NaBr y NaI; pureza $\geq 98\%$) de concentración 0.01 kg/L que se introduce en un atomizador comercial (TSI 3076). Tal como se ha descrito en el capítulo 1, la humedad relativa del sistema se controla combinando dos desecadores difusionales en serie y un flujo de nitrógeno con vapor de agua en proporción controlada.

Una vez generadas las partículas inorgánicas, se recubren superficialmente haciéndolos pasar por una celda de calentamiento que contiene la muestra orgánica: ácido hexanoico (pureza 99%), ácido octanoico (pureza $\geq 98\%$) o ácido láurico (pureza $\geq 98\%$).

La celda de calentamiento consiste en un tubo cilíndrico de borosilicato dispuesto horizontalmente 30 cm de longitud y 3 cm de diámetro interno. A su vez, tiene incorporados coaxialmente dos tubos de vidrio en los extremos de 30 y 20 cm de longitud y 1 cm de diámetro interno. La muestra orgánica (sólida o líquida) se introduce uniformemente a temperatura ambiente en la zona central del tubo. La celda de calentamiento se encuentra aislada térmicamente con un recubrimiento de una fibra cerámica refractaria de aluminosilicatos (véase figura 5).

El tubo central y el brazo de salida de la celda de calentamiento se calentaron con resistencias flexibles (mantas calefactoras) dispuestas rodeando la celda y permitían alcanzar 100°C para evaporar el ácido y condensarlo sobre las partículas a temperatura ambiente. Las temperaturas en la parte central de la celda (T_1) y el brazo de salida (T_2) se controlan mediante respectivos termopares de tipo K colocados en la pared externa de la celda (véase figura 5).

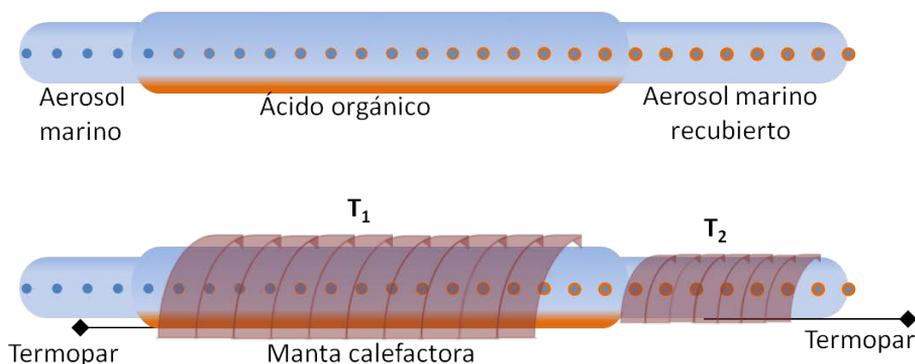


Figura 5: Celda de calentamiento en la que se recubren las partículas inorgánicas de NaX (X: Cl, Br, I). La celda que contenía el ácido se calentó con dos resistencias independientes a dos temperaturas diferentes: T_1 (75-100°C) en la parte central de la célula y T_2 (60-90°C) en el brazo de salida de la celda.

Mediante este sistema, además de producirse nucleación heterogénea del vapor orgánico sobre las partículas inorgánicas, también se generan partículas de ácido homogéneamente nucleadas. Con el fin de poder separar la contribución de partículas nucleadas de manera homogénea de la heterogénea, se establecieron diferentes condiciones experimentales. Por un lado, se generaron partículas nucleadas homogéneamente haciéndose pasar un flujo de N_2 gaseoso (1.8 L/min) a través de la celda de calentamiento que

contenía el ácido a temperaturas $T_1 = 80-100\text{ }^\circ\text{C}$ y $T_2 = 60-90\text{ }^\circ\text{C}$. Por otro lado, las partículas nucleadas heterogéneamente se generaron haciendo pasar un flujo de partículas de NaX (X: Cl, Br, I) por la celda de calentamiento que contenía el ácido (AH, AO o AL) a temperaturas $T_1 = 75-100\text{ }^\circ\text{C}$ y $T_2 = 60-90\text{ }^\circ\text{C}$ según el ácido objeto de estudio. Las condiciones experimentales establecidas para generar partículas heterogéneamente permiten reproducir el grado de recubrimiento de las mismas.^[73, 74, 75,76]

El flujo final de aerosoles se dirigió simultáneamente a un contador de partículas condensadas (CPC) de agua (TSI 3781) y de butanol (MSP 1040XP models), a un espectrómetro aerodinámico de partículas (APS, TSI 3321) y a un espectrómetro infrarrojo por Transformada de Fourier (Nicolet Magna 860), para obtener el número de partículas, la distribución de tamaños y los espectros de extinción infrarroja, respectivamente.

El estudio se completó con la determinación de la forma y el tamaño de las partículas puras y recubiertas utilizando microscopía electrónica de barrido. Esta técnica consiste en el escaneo punto a punto de la muestra que se irradia con un haz de electrones de alta energía. La interacción del haz de electrones y la muestra genera diferentes señales que proporcionan información microscópica de la naturaleza de la muestra:

- Electrones secundarios: Proporcionan información tipográfica sobre la muestra y son los óptimos para obtener información acerca de la morfología y el tamaño de las partículas.
- Electrones retrodispersados: Proporcionan información sobre las heterogeneidades en la composición de la muestra cuando se compara la imagen obtenida (de baja resolución) con la obtenida a partir de los electrones secundarios.
- Rayos X: Permiten obtener información sobre la composición elemental a partir del análisis de los espectros de rayos X.

En este estudio se han detectado las señales procedentes de los electrones secundarios. Estos se generan cuando un electrón del haz incidente excita electrones en la muestra. Dichos electrones excitados se desplazan hacia la superficie perdiendo energía en el proceso por medio de colisiones elásticas e inelásticas. Una vez alcanzada la superficie se detectan y

se procesa la señal de manera que se obtienen imágenes donde aparecen píxeles brillantes, y la intensidad de cada uno de ellos es directamente proporcional a la cantidad de electrones arrancados de la muestra. Así se obtienen imágenes en forma de mapas de distribución de intensidades de la señal emitida por cada área escaneada del material.

Las muestras se prepararon depositando partículas sólidas sobre una placa de vidrio enfocando un tubo de silicona que procede de la celda de calentamiento durante 30 minutos. Después, se recubrieron las partículas con una capa de 20 nm de oro con un equipo de sputtering Quorum Q150T Sputter Coater para aportar a la muestra la conductividad eléctrica necesaria para realizar el análisis mediante microscopía electrónica de barrido. Este recubrimiento aumenta la respuesta de electrones secundarios, ya que necesitan menos energía para escapar de la muestra. El recubrimiento de oro limitó la resolución de las imágenes obtenidas utilizando esta técnica.

El equipo utilizado en este trabajo pertenece a los Servicios Generales de la Universidad del País Vasco y se trata de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo tipo Schottky (JEOL JSM-7000F) con una resolución a 30 kV, en modo electrones secundarios, de 1.2 nm. El voltaje de aceleración del cañón de electrones utilizado fue de 20 kV y una intensidad de corriente de 10^{-10} A, con una distancia de trabajo a la muestra de 10 mm.

Resultados y Discusión

En primer lugar, se presentan los espectros infrarrojos de extinción y sus características espectrales más relevantes. El estudio mediante espectroscopia infrarroja ha permitido establecer las condiciones experimentales óptimas de nucleación homogénea y heterogénea, y obtener información acerca de la composición del aerosol y el comportamiento higroscópico de las partículas en modo de deliquesencia y eflorescencia.

Por otra parte, se han realizado determinaciones adicionales como el estudio de la morfología de las partículas inorgánicas y la variación de la misma al recubrir las partículas. También, se ha estimado el grado de recubrimiento y la relación de la cantidad relativa de agua y ácido en las partículas.

1. Espectros infrarrojos de extinción

1.1 Espectros infrarrojos de ácidos orgánicos puros

En primer lugar, se examinaron las características espectrales de los ácidos objeto de estudio tanto en fase líquida como en fase gas a temperatura ambiente. Los espectros de ácido hexanoico y ácido octanoico en fase líquida se obtuvieron experimentalmente utilizando una celda infrarroja para líquidos. En cambio, para obtener el espectro de ácido láurico en fase líquida se depositó una gota de ácido disuelto en etanol en una ventana de BaF₂ y se recogió el espectro de absorción del film tras evaporar el disolvente. Estos espectros pueden verse en la figura 6. Por otra parte, los espectros de los compuestos en fase gas se obtuvieron de la base de datos NIST Chemistry Webbook.^[69]

En la tabla 2 se resumen las características principales de los ácidos en fase condensada y en fase gas comunes a los tres ácidos pero con pequeñas diferencias en la posición e intensidad.

	Fase condensada			Fase gas		
	AH	AO	AL	AH	AO	AL
Tensión C=O	1710	1713	1700	1780	1780	1790
Tensión COO-H	2000-3200			3575		
Tensión -C-H	2800-3000			2800-3000		

Tabla 2: Características espectrales relevantes de los ácidos orgánicos en fase condensada y en fase gas (AH=ácido hexanoico, AO=ácido octanoico y AL=ácido láurico).

En los tres casos se aprecia que la tensión del enlace C=O aparece a frecuencias mayores en fase gas. Además, las tensiones COO-H en fase condensada está ensanchadas debido a interacciones intermoleculares de tipo enlace de hidrógeno mientras que en fase gas la ausencia de este tipo de interacciones hace que la tensión del COO-H se situó a mayores números de onda y sea más estrecha. Por otra parte, las tensiones de los enlaces -C-H aparecen en la misma región pero son ligeramente diferentes para cada ácido. En todos los casos, a frecuencias menores de 1500 cm^{-1} se puede observar la huella dactilar común para cada ácido.

1.2 Espectros de extinción de partículas de ácidos nucleadas homogéneamente.

Una vez identificadas las características espectrales de los ácidos en fase gas y en fase condensada, se exploró la tendencia de los ácidos orgánicos a formar partículas nucleadas homogéneamente a diferentes temperaturas. En todos los casos la intensidad de las bandas infrarrojas correspondientes a cada ácido aumentaba a medida que se incrementaban las temperaturas T_1 y T_2 . Los espectros obtenidos pueden visualizarse en la figura 6. Asimismo, la presencia de partículas de los ácidos en el sistema se pudo confirmar haciendo uso del contador de partículas (CPC).

1.2.1 Ácido hexanoico

La nucleación homogénea está limitada en las condiciones experimentales establecidas, ya que la mayor proporción de ácido hexanoico se detecta en fase gas a temperaturas T_1 mayores a 60°C . En los espectros infrarrojos, la línea base aumenta ligeramente a frecuencias altas a medida que se incrementa la temperatura T_2 , efecto indicativo de dispersión por partículas.^[78] Además, el contador de partículas (CPC) detectó un total de 120

partículas/cm³ en el flujo de nitrógeno que había atravesado la celda de calentamiento a $T_1=80^\circ\text{C}$ y $T_2=70^\circ\text{C}$. Por otra parte, se puede obtener de forma aproximada la proporción de ácido hexanoico en fase líquida y gas a partir de la relación de intensidades de la banda del C=O en cada fase.

Cabe resaltar que en 1730 cm^{-1} se aprecia una pequeña señal que se ha asignado a la tensión del enlace C=O de partículas de ácido nucleadas homogéneamente muy pequeñas en fase líquida. Esta banda está desplazada a una frecuencia 21 cm^{-1} mayor que la del ácido hexanoico en fase condensada, debiéndose posiblemente a efectos superficiales (véase figura 6a). En partículas pequeñas la relación superficial por unidad de volumen es mayor que en el caso de aerosoles de mayor tamaño y también presentan unas características espectrales ligeramente diferentes procedentes de las moléculas que se encuentran en la capa superficial de la partícula. Esta hipótesis está apoyada por el estudio que realizaron Soule y colaboradores en el que analizaron el espectro de ácido hexanoico líquido adsorbido en una interfase aire/agua mediante espectroscopia vibracional de suma de frecuencias.^[77] Ellos situaron la tensión C=O en el rango espectral de $1726\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$ según las condiciones de polarización.

1.2.2 Ácido octanoico

En los espectros no se aprecian señales del ácido en fase gas en cualquier condición de temperatura estudiada (véase figura 6b). La tensión del C=O se sitúa en torno a 1700 cm^{-1} y aparece más ensanchada que en el caso de la tensión correspondiente a la fase condensada (film). Por otra parte, aparece un grupo de bandas solapadas en la región de $1540\text{ a }1650\text{ cm}^{-1}$.

1.2.3 Ácido láurico

Por último, en el caso del ácido láurico tampoco se detectaron bandas características al compuesto en fase gas de acuerdo con su pequeña presión de vapor. Además, la línea base de los espectros aumentaba a frecuencias mayores a medida que se incrementaba la temperatura T_2 , hecho que revela la presencia de partículas de mayor tamaño.^[78]

Por otra parte, en los espectros de partículas nucleadas homogéneamente de ácido octanoico y láurico se observa una banda ensanchada en la región de 3100 a 3500cm^{-1} que no aparece en los espectros de los mismos en fase condensada. Esta característica espectral puede deberse a una presencia muy pequeña de moléculas de agua procedentes del ácido que han quedado atrapadas en las partículas (véase figura 6c).^[79]

1.3 Espectros de extinción de partículas de halogenuros de sodio a HR bajas nucleadas heterogéneamente con ácidos.

Las partículas de NaX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) se generaron a partir de la atomización de una disolución acuosa de concentración de $0,01$ kg/L y se hicieron pasar por la celda de calentamiento que contiene el ácido orgánico. Las condiciones experimentales se optimizaron recogiendo espectros a diferentes gradientes de temperatura en el horno de calentamiento (T_1 y T_2) para cada uno de los ácidos. Al aumentar la temperatura, se incrementaba la concentración de ácido orgánico en fase gas que podía condensarse en las partículas y se observó un aumento de las intensidades de las bandas de absorción de los ácidos en fase condensada, lo que implicaba un mayor grado de recubrimiento en las partículas. A su vez, en todos los sistemas se observó un aumento de la línea base de acuerdo con la formación de nuevas partículas o la formación de partículas más grandes al aumentar la temperatura de la celda de calentamiento.

A continuación, se presentan en la figura 6 algunos de los espectros más representativos de aerosoles de haluros de sodio nucleados heterogéneamente (superior), homogéneamente (central) y el espectro en fase condensada de cada ácido estudiado (inferior). Las intensidades de las bandas de los ácidos de partículas heterogéneas son mucho mayores que las correspondientes a los ácidos nucleados homogéneamente, por ejemplo, la relación de intensidades para el sistema formado por ácido octanoico/ NaCl a $T_1=90^\circ\text{C}$, $T_2=80^\circ\text{C}$ es de 4:1.

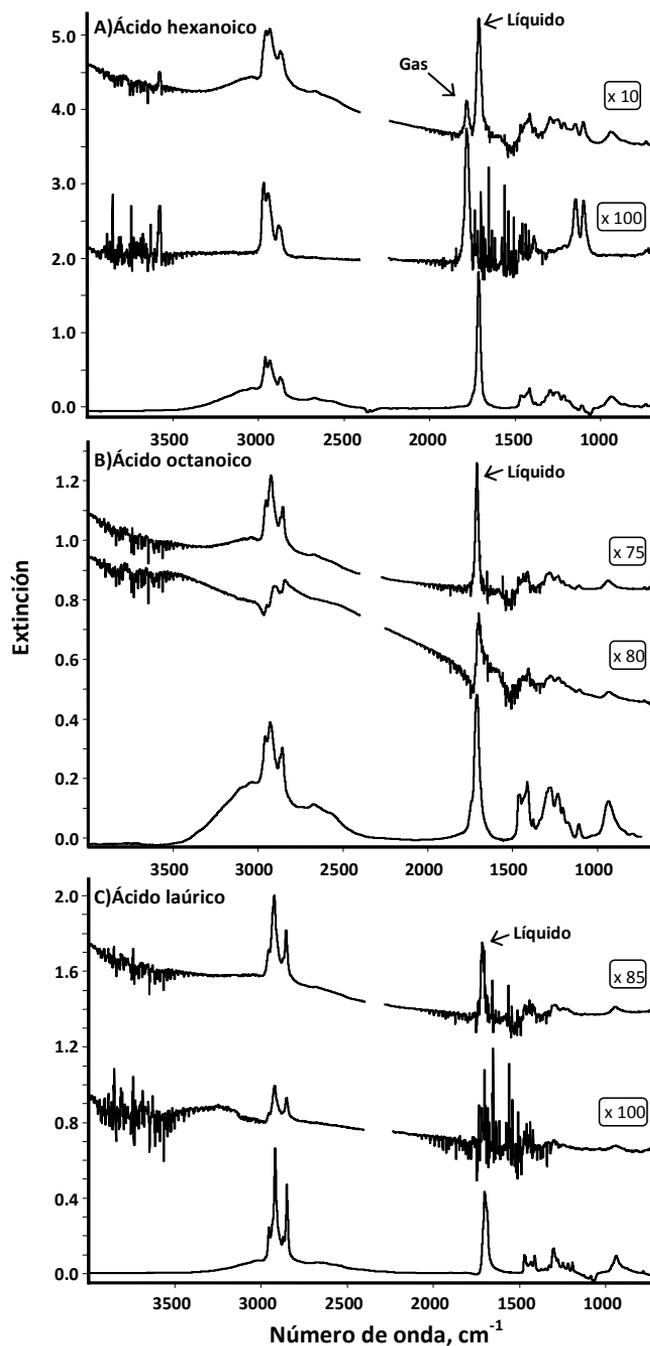


Figura 6: Espectros de extinción IR de AH (a), AO (b) y AL (c) recogidos en distintas condiciones. En cada sistema, el espectro inferior corresponde al del ácido en fase condensada, el intermedio al de las partículas del ácido nucleado homogéneamente y el superior al del ácido nucleado heterogéneamente sobre partículas de NaCl. En todos los casos, los espectros se han multiplicado por diferentes factores para aportar claridad a la figura.

En el caso de las partículas formadas por ácido hexanoico y NaX se observaron bandas del ácido tanto en fase gas como en fase líquida. Mientras la intensidad de la banda del C=O en fase condensada aumentaba a medida que aumentaban T_1 y T_2 , la señal del C=O en fase gas se mantiene constante. Este hecho indica que al aumentar la temperatura, la mayor proporción de ácido hexanoico se encuentra en fase condensada recubriendo las partículas de NaX. Además, el aumento de la línea base a mayores números de onda constata la formación de partículas más grandes. Por otra parte, al analizar los aerosoles de NaX recubiertos de ácido octanoico o ácido láurico, se puede ver que prácticamente todas las bandas infrarrojas se corresponden a la fase condensada aunque en el caso del ácido octanoico se pueden entrever bandas muy débiles del mismo en fase gaseosa.

En conclusión, a medida que T_2 aumenta, la eficiencia de la nucleación heterogénea es mayor por lo que existirá un mayor recubrimiento de las partículas inorgánicas. A pesar de que la nucleación homogénea también aumenta con T_2 , se han establecido diferentes condiciones de temperatura para llevar a cabo el estudio de las propiedades higroscópicas de los aerosoles, ya que en estas condiciones, la proporción de partículas nucleadas heterogéneamente con respecto a las homogéneas es mucho mayor. Las condiciones óptimas se muestran en la siguiente tabla:

Ácido	T_1 (°C)	T_2 (°C)
Hexanoico	80	70
Octanoico	90	80
Láurico	100	90

Tabla 3: Resumen de las condiciones óptimas de nucleación heterogénea para cada ácido.

Sin embargo, cabe mencionar que, a partir de los datos experimentales obtenidos por espectroscopia infrarroja no es posible cuantificar el grado de recubrimiento de las partículas, ni si estas se encuentran recubiertas uniformemente.

1.4 Características espectrales diferenciadas de partículas nucleadas homogénea y heterogéneamente

A continuación, se detallarán las características espectrales más relevantes que se postularán como responsables del comportamiento higroscópico de las partículas estudiadas. Las diferencias más notables en número de onda $\nu(I_{\text{máx}})$ y anchura a media altura FWHM de los tres ácidos se dan en la tensión del enlace C=O. En la tabla 4 se recogen los $\nu(I_{\text{máx}})$ y FWHM de la banda de la tensión del carbonilo de los ácidos en fase gas, fase condensada, nucleación homogénea y heterogénea con todas las sales (NaCl, NaBr, NaI). Como ya se ha indicado anteriormente, los datos correspondientes a la fase gas se obtuvieron a partir de la base de datos del NIST^[69] y los correspondientes a la nucleación heterogénea se obtuvieron a partir de partículas sólidas en condiciones de humedad relativa próximas al 0%.

	Ácido hexanoico (AH)		Ácido octanoico (AO)		Ácido láurico (AL)	
	$\nu(I_{\text{máx}})$	FWHM	$\nu(I_{\text{máx}})$	FWHM	$\nu(I_{\text{máx}})$	FWHM
gas	1780	26	1780	62	1790	30
condensada	1710	20	1713	26	1700	29
Nucl. homogénea	1730	26	1700	46	1710	21
Nucl. Heter. NaCl	1717	27-40	1707	19	1710	19
Nucl. Heter. NaBr	1711-1720	27-37	1713	23	1708	26
Nucl. Heter. NaI	1720	33	1713	36	1707	13

Tabla 4: Números de onda y anchuras de banda de la tensión de la banda IR del enlace C=O en distintas condiciones del AH, AO y AL. Las unidades de la tabla son cm^{-1} en todos los casos. En el caso del AH nucleado heterogéneamente con NaBr o NaCl se da un intervalo ya que su valor depende del ácido depositado en los aerosoles salinos.

Las diferencias observadas son significativas y pueden estar relacionadas con efectos superficiales. La FWHM de los ácidos en fase condensada varía en el intervalo de 20 a 29 cm^{-1} y aumenta a medida que se incrementa el peso molecular de los ácidos. Estos valores de FWHM cambian en el caso de las partículas de ácido orgánico nucleadas homogéneamente, aumentando en el caso de ácido hexanoico y octanoico y disminuyendo en el caso de ácido láurico. Las variaciones relativas de esta magnitud se encuentran entre un 25 y un 75%.

Al evaluar los datos correspondientes a la nucleación heterogénea y compararlos con los de la fase condensada, las variaciones pueden indicar diferentes tipos de interacciones ion inorgánico-molécula orgánica que dan idea del efecto de la naturaleza del ion inorgánico y del entorno que generan alrededor de las moléculas de naturaleza orgánica. En el caso de los aerosoles nucleados heterogéneamente, la posición de la tensión del C=O varía con la naturaleza de la sal y se encuentra entre la $\nu(l_{\text{máx}})$ del ácido en fase condensada y el nucleado homogéneamente.

En todos los casos la posición de la banda del C=O en fase condensada se encuentra desplazada a menores números de onda unos 70 cm^{-1} con respecto a la correspondiente en fase gas, siendo el ácido láurico el que presenta un número de onda menor: 1700 cm^{-1} . Por otra parte, la FWHM de la tensión del C=O de los aerosoles nucleados heterogéneamente depende de la naturaleza de la sal inorgánica, del ácido orgánico y del grado de recubrimiento del ácido. En el caso de las partículas recubiertas de ácido hexanoico, la FWHM alcanza valores de 40 cm^{-1} , duplicando el valor de la anchura a media altura del C=O en fase condensada, mientras que en el caso del ácido láurico la FWHM es más pequeña que la de la fase condensada del ácido.

2. Comportamiento higroscópico de las partículas

2.1 Espectros de extinción de partículas de halogenuros de sodio (NaX) nucleadas heterogéneamente con ácidos a HR variable en modo de deliquesencia y eflorescencia

Las partículas secas de NaX recubiertas con los ácidos orgánicos objeto de estudio se mezclaron con un flujo de N_2 saturado en agua para estudiar el comportamiento deliquescente de las partículas a diferentes humedades relativas (HR). Un ejemplo representativo se muestra en la figura 7 en la que se recogen espectros infrarrojos de partículas de NaI recubiertas con ácido hexanoico a diferentes humedades relativas. La presencia de agua

líquida se puede detectar siguiendo la banda en la región de 3400 a 3600 cm^{-1} (zona sombreada de la figura).

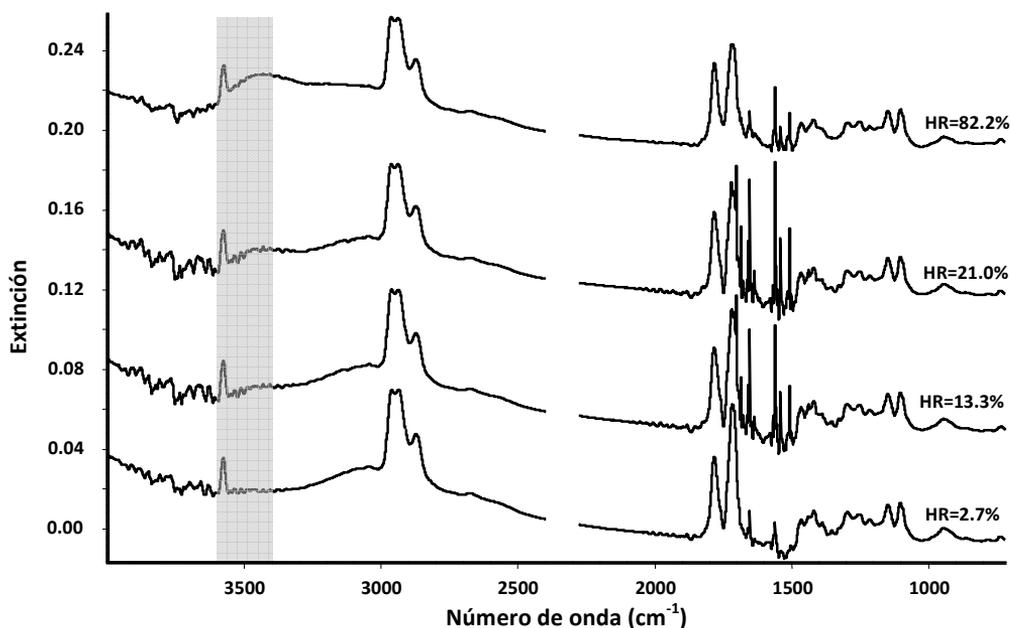


Figura 7: Espectros infrarrojos de partículas de NaI recubiertas con ácido hexanoico a diferentes humedades relativas en modo de deliquesencia.

En todos los casos, se ha prestado especial atención a la tensión del carbonilo de los ácidos y se ha analizado la variación de la misma con la humedad relativa, el ácido orgánico y la naturaleza del anión de la sal inorgánica.

En los sistemas formados por ácido octanoico/NaX y ácido láurico/NaX, la intensidad de la banda de absorción del carbonilo en fase condensada se mantiene constante al variar la HR. Sin embargo, la intensidad de la banda del ácido hexanoico en fase líquida disminuye a medida que la humedad relativa aumenta, mientras que la señal del ácido hexanoico en fase gas se mantiene constante. Este hecho se puede racionalizar en términos simples teniendo en cuenta las interacciones de tipo repulsivo entre el agua y el ácido que tienden a desplazar las moléculas de ácido de las partículas.

En el caso del NaCl/AH, la intensidad de la banda del AH en fase condensada a HR=85% es aproximadamente la mitad que la intensidad a HR=3%. El mayor descenso en intensidad se observó en los aerosoles de NaBr y el más pequeño en las partículas de NaI. En todas las sales, los aerosoles retienen ácido hexanoico a humedades relativas superiores a los puntos de deliquesencia. A su vez, la línea base a números de onda elevados disminuye con la HR, por tanto, la dispersión disminuye indicando que el recubrimiento de ácido es más delgado a medida que aumenta la HR.

El comportamiento efluorescente de las partículas se analizó recogiendo espectros de extinción IR de las partículas acuosas a diferentes HR y después de haber pasado por el horno de calentamiento que contenía el ácido orgánico. De esta manera, el vapor del ácido se nuclea en las partículas inorgánicas de naturaleza acuosa. En la figura 8 se muestran espectros correspondientes al experimento de efluorescencia de partículas de ácido hexanoico nucleadas heterogéneamente sobre aerosoles de NaBr.

En todos los sistemas, a HR altas (cercasas al 100%) los espectros recogidos muestran bandas del ácido orgánico en fase líquida. La intensidad de estas bandas se mantiene constante con la HR en el caso del ácido octanoico y del ácido láurico pero no en el ácido hexanoico. La intensidad de la banda del AH líquido disminuye notablemente con la HR (un factor de reducción de 3-7 entre HR=100%-27%, dependiendo de la naturaleza de la sal). Además la dispersión de los espectros es más pequeña a medida que la humedad relativa disminuye, indicando que las partículas se hacen más pequeñas como consecuencia de la progresiva desaparición del agua y ácido en fase líquida.

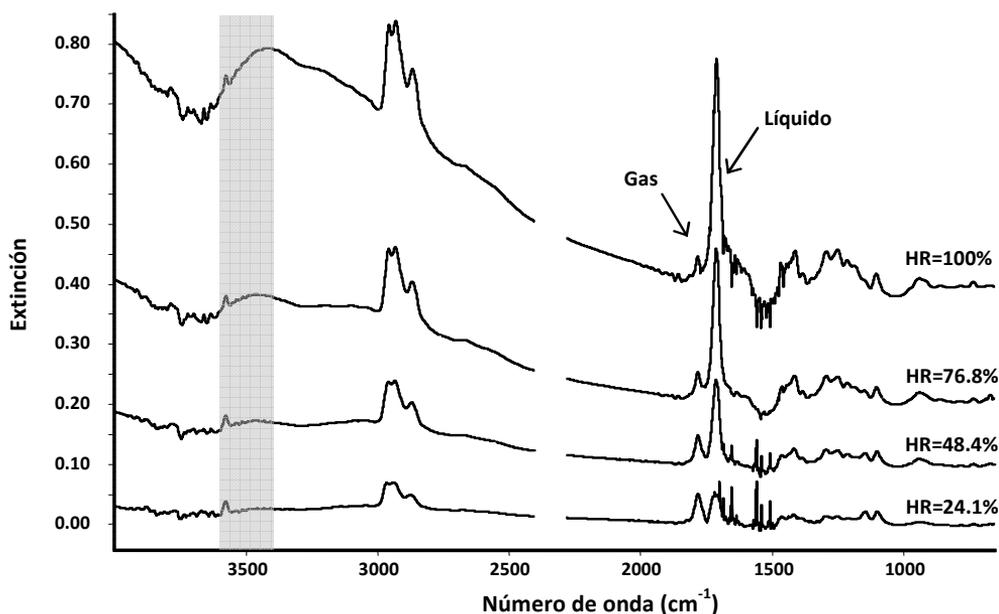


Figura 8: Espectros infrarrojos de partículas de NaBr recubiertas con ácido hexanoico a diferentes humedades relativas en modo de eflorescencia.

2.2 Curvas de deliquesencia y eflorescencia

Las curvas de deliquesencia y eflorescencia se obtuvieron midiendo el área de absorción infrarroja del agua líquida en la región de 3400 a 3600 cm^{-1} y representando estos valores frente a la humedad relativa. Como ya se explicó en el capítulo anterior, se eligió este intervalo de integración ya que es una región casi libre de interferencias procedentes de otras bandas de absorción. La contribución de la dispersión de las partículas en el espectro de extinción se suprimió mediante la substracción de la pendiente de la línea base para obtener absorbancias integradas de agua líquida puras.

Los resultados obtenidos para todos los sistemas se muestran en la figura 9, tanto para el proceso de deliquesencia como para el de eflorescencia. Además, las curvas correspondientes a las partículas inorgánicas puras también se midieron y se han incluido en la figura. A continuación, se explicará el efecto de los ácidos orgánicos en cada una de las sales inorgánicas al variar la HR en cuanto a propiedades higroscópicas se refiere.

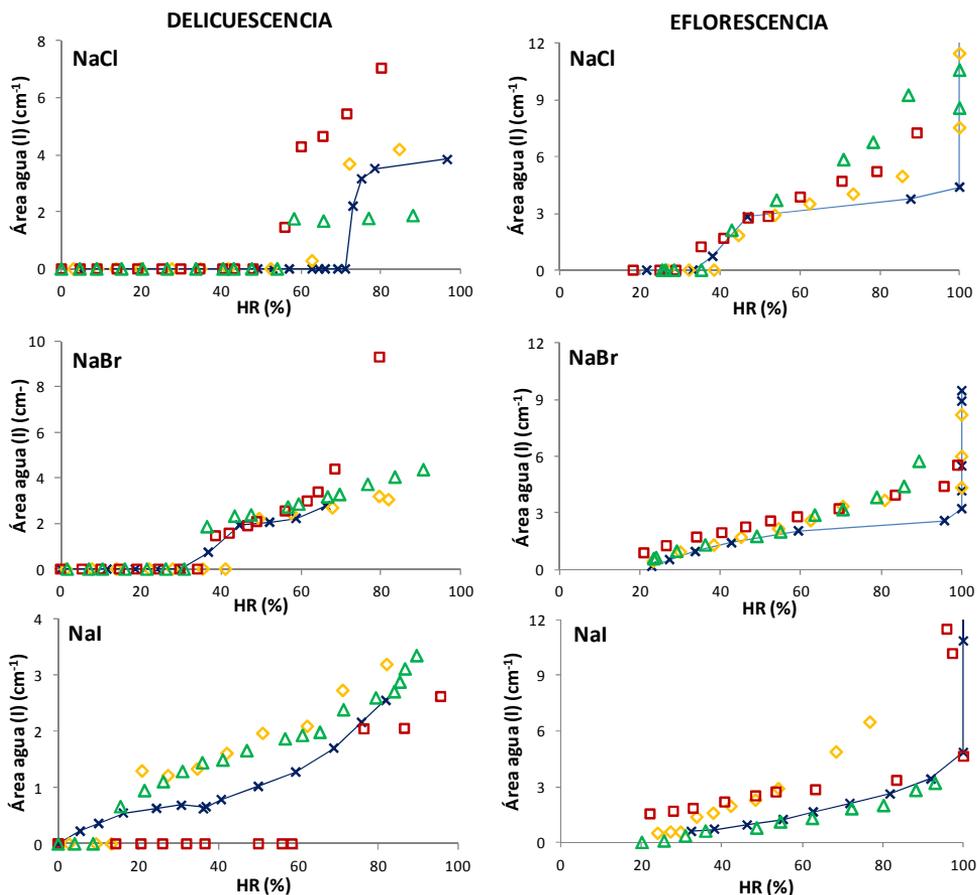


Figura 9 Curvas de deliquescencia y eflorescencia de partículas de NaX (X=Cl, Br, I) recubiertas con AH, AO y AL. Las curvas de las sales inorgánicas puras se muestran con líneas. En la parte de la izquierda se pueden ver las curvas de deliquescencia y en la derecha las de eflorescencia.

2.2.1 Partículas de NaCl

La curva de deliquescencia del sistema formado por NaCl/AH es muy similar a la de las partículas de NaCl puras, cuyo punto de deliquescencia (HRD) a 298K es 75.3%.^[80] En nuestros experimentos no se detectó absorción de agua por parte de las partículas hasta HR=73%, punto en el que las partículas se vuelven líquidas de forma abrupta. Por tanto, la presencia del recubrimiento del AH no influye en la absorción de agua líquida en las partículas de NaCl. Sin embargo, en los aerosoles formados por AO/NaCl y AL/NaCl la deliquescencia de las partículas ocurre a HR cercanas al 56%, valor substancialmente menor al de las partículas puras. Estos resultados están en

concordancia con los previamente publicados por Hansson y colaboradores que vieron que el punto de deliquesencia del NaCl disminuía ligeramente cuando estaban recubiertas de ácido octanoico y láurico respectivamente.^[49] En el sistema NaCl/AO las partículas absorben más cantidad de agua mientras que las partículas de NaCl/AL absorben menos.

Las curvas de eflorescencia de las partículas recubiertas por los tres ácidos sitúan el punto de eflorescencia HRE a HR cercanas al 40%, muy similar al de las partículas de NaCl puras. Las curvas son análogas en el intervalo de HR de 20 al 60% pero divergen a HR mayores. En los sistemas formados por los tres ácidos, las partículas retienen mayor cantidad de agua que las inorgánicas puras en el intervalo de HR del 60 al 95% siguiendo el orden AL > AO > AH. Además la cantidad de AH y de AO en las partículas disminuye a medida que el agua líquida en las partículas va disminuyendo hasta alcanzar el punto de eflorescencia, punto a partir del cual la cantidad de ácido no varía con la humedad relativa. En el caso del AL, no se ha observado ninguna variación con la HR.

2.2.2 Partículas de NaBr

El punto de deliquesencia de las partículas de NaBr/AH es ligeramente mayor que el de las partículas de NaBr puras, no se detecta agua líquida hasta HR=50%. Este dato no varía con el grado de recubrimiento y difiere significativamente con el punto de deliquesencia de las partículas puras, HRD=37%.^[81] Por otra parte, los recubrimientos de AO y de AL no influyen en el punto de deliquesencia de las partículas de NaBr puras. Como se puede ver en la figura, las curvas de deliquesencia son prácticamente idénticas a la del NaBr puro. Además, la cantidad de agua que absorben las partículas externamente mezcladas y las puras es similar, excepto en el caso de las recubiertas por AO que crecen más rápido a partir de HR > 70%. La concentración de AH en las partículas disminuye a medida que aumenta la HR hasta alcanzar el HRD.

Las curvas de eflorescencia de cada uno de los ácidos recubriendo los aerosoles de NaBr son muy similares a la curva de eflorescencia del NaBr pura (HRE=23%) en el intervalo de HR=60-20%, aunque en el caso del AO las partículas retienen algo más de agua en todo el rango de HR. Sin embargo,

por encima de 60% de HR las partículas recubiertas retienen más agua líquida que las partículas puras, en el caso de NaBr/AL a HR= 90% retienen el doble de agua que las puras. Por tanto, la presencia del recubrimiento de ácido orgánico hace que el proceso de eflorescencia sea más gradual que en el caso de las partículas puras a HR altas.

2.2.3 Partículas de NaI

Las curvas de deliquesencia de NaI recubiertas de ácidos orgánicos son substancialmente diferentes a la curva de los aerosoles de NaI puros. Mientras que las partículas inorgánicas puras absorben agua en todo el intervalo de humedad relativa, ^[60] en los sistemas formados por AL/NaI y AH/NaI no absorben agua hasta HR=16% y HR=21%, respectivamente. Por otra parte, el sistema formado por AO y NaI no absorbe agua hasta HR=75%. A partir de estos datos se puede concluir que el recubrimiento de ácido orgánico en las partículas de NaI inhibe la absorción de agua de las partículas puras, especialmente el ácido octanoico. También la cantidad de agua líquida que absorben las partículas recubiertas por AH y AL es mayor que en el caso de las partículas inorgánicas puras en el rango de humedades del 20 al 80%.

La curva de eflorescencia de los aerosoles de NaI recubiertos por AL coincide prácticamente en su totalidad con la de las partículas inorgánicas puras. Sin embargo, cuando las partículas de NaI están recubiertas por AH estas pierden agua gradualmente, reteniendo mayor cantidad de agua que las partículas de NaI puras en el rango de 30 a 80% de HR. Por último, las partículas recubiertas por AO presentan la misma curva de eflorescencia que las puras a HR > 80%, pero retienen más agua a menores HR. En conclusión, la tendencia general es que la presencia del recubrimiento de ácido hace que las partículas retengan más agua en las partículas excepto en el caso de AL que muestra un efecto menor.

3. Otras determinaciones

Como se ha comentado al comienzo del apartado, el estudio realizado se complementó con medidas realizadas con microscopía electrónica de barrido. Además, se estimó la cantidad relativa de ácido con respecto a agua en las partículas y el grado de recubrimiento de ácido de las partículas.

3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las partículas de NaCl puro, ácido láurico puro y partículas de NaCl puro recubiertas de ácido láurico se estudió a partir de imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy). Los requisitos que deben cumplir las muestras para ser analizadas mediante SEM son: a) la ausencia de líquidos, y b) que la muestra conduzca la corriente eléctrica. Para cumplir el último requisito la muestra se hace conductora mediante un recubrimiento de una capa de algún material conductor como el cromo o el oro. La preparación de la muestra se ha explicado en el sistema experimental. El ácido hexanoico y el octanoico no pudieron estudiarse por ser líquidas y por las altas presiones de vapor que presentan a temperatura ambiente, ya que el estudio requiere condiciones de alto vacío.

Como se ha explicado, se utilizó el detector de electrones secundarios para obtener información sobre las características topográficas de cada muestra en forma de imágenes como puede verse en las figuras 10, 11 y 12 que se muestran a continuación.

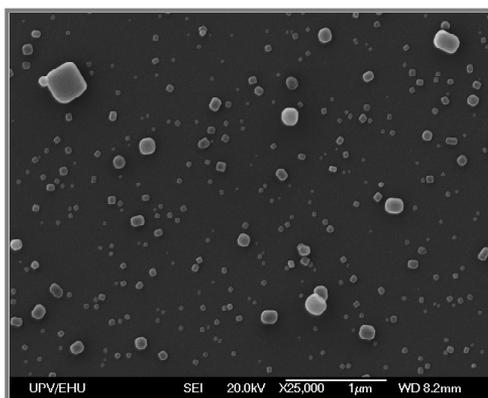


Figura 10: Imagen SEM de partículas de aerosol de NaCl puras.

Las imágenes de los aerosoles de NaCl muestran partículas cúbicas (véase figura 10). Las aristas de los cubos aparecen ligeramente distorsionadas debido a la resolución limitante del recubrimiento de Au y su tamaño de grano, además de una posible deformación de las partículas debido a sus propiedades higroscópicas. A medida que la partícula es más pequeña se aprecia más circular por estos motivos. Como muestra la imagen, las partículas aparecen aisladas unas de otras y no presentan tendencia a agregarse.

Por otra parte, las imágenes de partículas de ácido láurico puro reflejan que la cantidad de partículas generadas es mucho más pequeña y que existe una tendencia a formar grandes agregados de partículas de entre 1-2 μm de longitud, en concordancia con estudios previos realizados por Gadermann y colaboradores.^[82] Como puede verse en la siguiente imagen las partículas son amorfas y la mayoría alargadas (véase figura 11).



Figura 11: Imagen SEM de partículas de aerosol de ácido láurico puros.

Por último, las imágenes que se tomaron de aerosoles de NaCl recubiertos de ácido láurico nucleados heterogéneamente denotan que hay menos partículas que en la muestra de aerosoles de NaCl puras (véase figura 12). Este hecho llama la atención, ya que la concentración inicial es la misma en los ambos casos (puede deberse a la baja afinidad de la muestra por el portamuestras utilizado o a posibles pérdidas en el sistema experimental). La mayoría de las partículas presentan forma cúbica y tienden a aparecer en forma de agregados. Aunque pueden observarse partículas de ácido puro, la presencia en el portamuestras de las mismas es muy escasa. Por otra parte,

puede observarse una capa de ácido sobre las partículas de NaCl que, en el caso de que estas sean pequeñas, se aprecia más gruesa. Por tanto, se puede confirmar la presencia de una fina capa de ácido sobre las partículas de NaCl que actúa como aglomerante y tiende a pegarlas formándose agregados de aerosoles de NaCl.

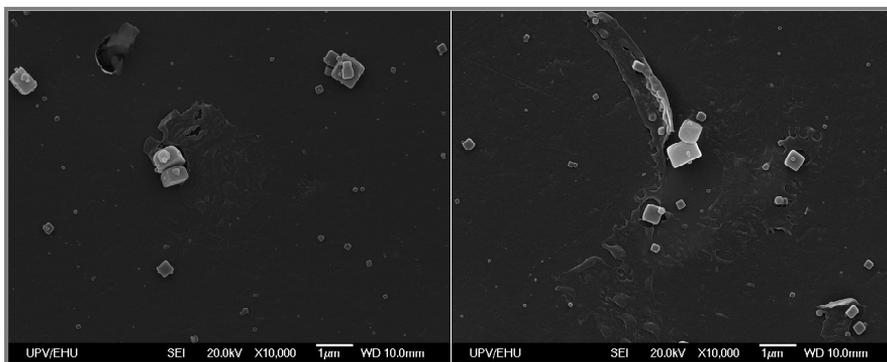


Figura 12: Imagen SEM de partículas de aerosol de NaCl recubiertas con ácido láurico.

La distribución del tamaño en número de las partículas de NaCl se obtuvo procesando varias imágenes SEM con ayuda del programa ImageJ.^[83] Este es un programa de procesamiento de imágenes que permite analizarlas y procesarlas en forma de píxeles. Asimismo, el usuario puede definir dicho píxel y calcular estadísticamente los valores del área de cada píxel, de esta manera se pueden obtener histogramas de densidad de cada píxel definido.

La distribución de tamaños, obtenida de las imágenes SEM de partículas de NaCl en el rango de 0 a 0,3µm, se ajustó de manera satisfactoria a una distribución lognormal con un diámetro medio de 46 nm y una desviación $\sigma=2,0$. Por otra parte, se realizaron medidas compatibles de distribución con el espectrómetro de partículas aerodinámico y se obtuvo una distribución de tamaños que correspondía a una cola que se encontraba en el rango de 0.5 a 6 µm (véase figura 13). La comparación de las obtenidas mediante SEM y con el APS permite ver que el número de partículas pequeñas es mucho más grande que el de las partículas de mayor tamaño.

A su vez, se midieron las distribuciones de tamaño de partículas de NaCl recubiertas con ácido hexanoico con el APS. Estas presentan una

distribución lognormal con un diámetro medio de $0.68 \mu\text{m}$ y una desviación $\sigma=1.96$ (véase figura 13).

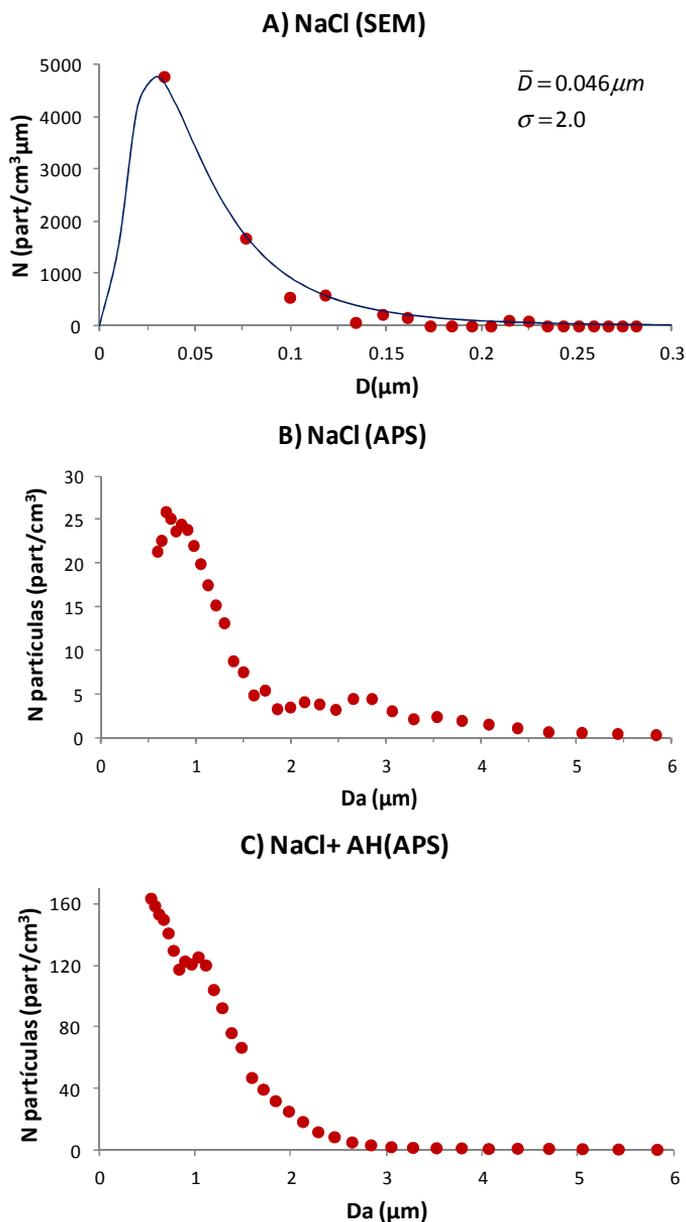


Figura 13: Distribuciones de tamaños de partículas secas de NaCl y de partículas de NaCl recubiertas de ácido hexanoico. La distribución A) se ha obtenido tratando las imágenes SEM mediante el programa ImageJ mientras que las distribuciones B) y C) se obtuvieron utilizando el espectrómetro aerodinámico de partículas.

3.2 Estimación de la cantidad relativa de ácido con respecto a agua

La composición química de las partículas determina sus propiedades termodinámicas. Por ello, sería deseable conocer las proporciones relativas de NaX/ácido/H₂O. En nuestro caso no es posible determinar el grado de dilución de la sal debido que los iones Na⁺ y X⁻ no pueden cuantificarse con la espectroscopia utilizada, ya que iones monoatómicos no presentan espectros vibracionales. Sin embargo, la proporción ácido/agua si se puede calcular. Por ello, se ha realizado un cálculo de la cantidad relativa de agua/ácido en fase líquida en las partículas de NaX acuosas a partir de la integración de las bandas de absorción de los espectros infrarrojos.

El número de moléculas N_i de una determinada especie i por unidad de volumen de aerosol está relacionado con el área de absorción integrada de las especies mediante la ecuación de Lambert-Beer.^[84]

$$\bar{A}_i = \frac{\bar{\sigma}_i N_i z}{2.303 \times 10^2}$$

donde \bar{A}_i es la absorbancia integrada de una banda de absorción (cm⁻¹), $\bar{\sigma}_i$ la sección eficaz de absorción integrada de la banda por molécula (m molécula⁻¹) y z es el camino óptico de la celda de flujo del aerosol (m).

Si se aplica esta ecuación al H₂O y al ácido orgánico, se puede obtener la relación molecular de agua y ácido en fase líquida en una muestra de aerosol en la celda de flujo.

$$\frac{N_{AH}}{N_{H_2O}} = \frac{\bar{A}_{AH} \bar{\sigma}_{H_2O}}{\bar{A}_{H_2O} \bar{\sigma}_{AH}}$$

La sección eficaz de absorción del agua líquida en la región de 2800 a 3600 cm⁻¹ se obtuvo a partir de los datos de agua líquida pura recogidos en la bibliografía, $\bar{\sigma}_{H_2O} = 1.3 \times 10^{-18}$ m molécula⁻¹.^[85] Por otra parte, las secciones eficaces de absorción del ácido hexanoico y del octanoico en fase líquida se obtuvieron midiendo la absorbancia integrada de una disolución de ácido disuelto en metanol de concentración conocida en una celda para líquidos de 150 μm de camino óptico. La banda de absorción elegida fue la tensión del

C=O en la región de 1774-1668 cm^{-1} en los dos casos. Los valores obtenidos son $\bar{\sigma}_{AH}=9.87 \times 10^{-19} \text{ m molecula}^{-1}$ y $\bar{\sigma}_{AO}=1.71 \times 10^{-19} \text{ m molecula}^{-1}$. Con estos datos se calcularon las relaciones medias de ácido/agua en los aerosoles inorgánicos a varias humedades relativas. Los resultados se reflejan en la figura 14.

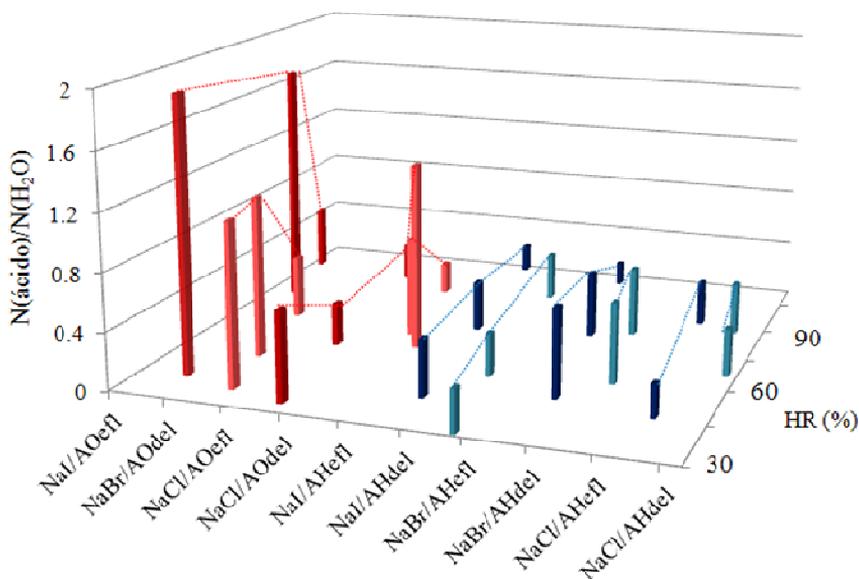


Figura 14: Proporción de moléculas de ácido y agua $N(\text{ácido})/N(\text{H}_2\text{O})$ en partículas nucleadas heterogéneamente a varias HR en condiciones de deliquesencia y eflorescencia. Las abreviaturas "del" y "eff" corresponden a deliquesencia y eflorescencia y "HR" a humedad relativa. Las líneas que unen las columnas ayudan a seguir la evolución de $N(\text{ácido})/N(\text{H}_2\text{O})$ con la HR.

Los resultados obtenidos indican que los valores de $N_{[AH]}/N_{[H_2O]}$ están comprendidos en el rango de 0.1 a 0.6 para HR entre un 30 y un 98% y los valores más pequeños corresponden a HR altas. Sin embargo, la proporción $N_{[AO]}/N_{[H_2O]}$ varía entre 0.2 y 1.9 para HR comprendidas en el intervalo de 40 al 96%, donde de nuevo los valores más altos corresponden a HR bajas. El valor de $N_{[AO]}/N_{[H_2O]}=1.9$ es el más alto y corresponde a las partículas de NaI en un experimento de eflorescencia.

En general, con estos datos se puede corroborar que las partículas recubiertas de ácido octanoico tienden a desplazar el agua líquida de manera más eficaz que las recubiertas de ácido hexanoico.

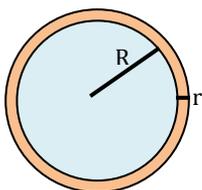
3.3 Estimación del grado de recubrimiento de las partículas

Los resultados espectroscópicos indican que el ácido hexanoico, octanoico y láurico nucleon fácilmente en las partículas inorgánicas NaX tanto secas como acuosas y que la cantidad de ácido que recubre las partículas aumenta a medida que aumenta la temperatura del horno. Además, las imágenes de SEM de las partículas de NaCl y ácido láurico denotan la presencia de partículas inorgánicas agregadas por efecto del ácido.

Sin embargo, estas imágenes no proporcionan evidencias visuales del recubrimiento de surfactante, sólo es posible observar su efecto sobre las partículas. Por tanto, podemos concluir que el espesor del recubrimiento ha de ser mucho más pequeño que el tamaño de los aerosoles de NaCl. Además, cabe tener en cuenta que, como las muestras no eran conductoras, se trataron recubriéndolas con una capa de Au de 20 nm de espesor. Esto implica que la resolución de las imágenes SEM estará limitada por el espesor del recubrimiento de oro. Aún así, se puede realizar una estimación del grado de recubrimiento de las partículas a partir de los datos obtenidos por espectroscopia infrarroja.

Esta estimación se puede aplicar al grosor del recubrimiento de ácido octanoico y hexanoico en partículas acuosas, teniendo en cuenta que los ácidos son hidrofóbicos y asumiendo que se distribuyen formando una capa que recubre la partícula acuosa de acuerdo con el modelo propuesto por Ellison y colaboradores.^[86] Además, se tendrán en cuenta las proporciones relativas de agua y ácido medidas espectroscópicamente.

El volumen de una partícula acuosa esférica de radio R y el volumen del ácido orgánico en fase líquida de espesor r que recubre la partícula asumiendo un recubrimiento uniforme vienen definidos por las siguientes relaciones:



$$V_{H_2O} = \frac{4}{3} \pi R^3$$

$$V_{Org} = \frac{4}{3} \pi [(R + r)^3 - R^3]$$

Por otra parte, la masa de un compuesto *i* en la partícula viene definida por

$$m_i = \rho_i V_i$$

donde ρ_i es la densidad del compuesto *i* y V_i es el volumen que ocupa. Además, el cociente de las dos masas está relacionado con el cociente entre el número de moléculas de ambos compuestos (calculados previamente) de la siguiente manera:

$$\frac{N_{Org}}{N_{H2O}} = \frac{m_{Org}}{m_{H2O}} = \frac{\rho_{Org} \frac{4}{3} \pi [(R+r)^3 - R^3]}{\rho_{H2O} \frac{4}{3} \pi R^3}$$

Desarrollando el paréntesis del miembro derecho y tras simplificar, obtenemos

$$\frac{N_{Org}}{N_{H2O}} = \frac{\rho_{Org}}{\rho_{H2O}} \left(1 + \frac{r}{R}\right)^3 - 1$$

De esta ecuación se puede despejar el espesor del recubrimiento *r* de ácido orgánico en términos del radio *R* de una partícula acuosa, obteniéndose la ecuación

$$\frac{r}{R} = \left[1 + \frac{N_{Org}\rho_{H2O}}{N_{H2O}\rho_{Org}}\right]^{\frac{1}{3}} - 1$$

Para valores típicos de $N_{AH}/N_{H2O} = 0.1, 0.3$ y 0.6 , la relación de radios *r/R* toma valores de 0.035, 0.098 y 0.181, respectivamente, indicando que el espesor de la capa orgánica aumenta de forma casi lineal con el número de moléculas de ácido hexanoico en fase condensada. A modo de ejemplo, si la relación $N_{AH}/N_{H2O} = 0.3$ y el radio $R = 0.3 \mu\text{m}$ (valor aproximado del radio de las partículas de NaCl determinado a partir de las imágenes SEM), el espesor del recubrimiento de ácido hexanoico toma un valor estimado de $r=29 \text{ nm}$ para una partícula recubierta de ácido hexanoico.

Este valor puede compararse con el límite superior de 20 nm del espesor del recubrimiento en el sistema de NaCl/ácido láurico. El espesor del recubrimiento es mucho más grande que el estimado para una monocapa de ácido orgánico, aunque este hecho no implica que las partículas estén

recubiertas uniformemente. Estudios previos indican que el grado de recubrimiento de un ácido insoluble no altera significativamente el punto de delicuescencia de un aerosol inorgánico. Además, Andrews y Larson observaron que un recubrimiento completo de un ácido graso en partículas inorgánicas no produce un efecto dramático en el punto de delicuescencia de aerosoles de NaCl.^[38] Por otra parte, el punto de delicuescencia de aerosoles de sulfato de amonio disminuyó ligeramente al recubrirse de una capa de más de 109 nm de ácido oleico,^[50] espesor superior al estimado para nuestras partículas. En este estudio no se han observado variaciones en el punto de delicuescencia a medida que se aumentaba el espesor del recubrimiento de los aerosoles.

4. *Discusión del comportamiento higroscópico de las partículas*

Los resultados obtenidos en el estudio de la higroscopicidad de las partículas de haluros de sodio recubiertas por ácidos orgánicos poco solubles en agua muestran, en general, comportamientos muy complejos.

Las curvas de delicuescencia que se muestran en la figura 9 indican que el proceso de absorción de agua es dependiente tanto de la sal inorgánica como del ácido orgánico. Aunque el efecto que producen los ácidos en la absorción de agua de las partículas de NaBr es pequeño, en el caso de los aerosoles de NaCl producen una disminución del punto de delicuescencia con respecto a las partículas puras. Por el contrario, en el caso de las partículas de NaI, los ácidos impiden que las mismas absorban agua a HR bajas ya que los aerosoles puros absorben agua a HR tan pequeñas como un 6%. Este retardo se aprecia especialmente en el caso del ácido octanoico. En los procesos de eflorescencia, el comportamiento observado es similar en los tres sistemas (NaX). La presencia del ácido hace que las partículas retengan más agua a una HR dada pero todas las curvas observadas convergen en el mismo punto de eflorescencia (HRE).

4.1 Factores que pueden afectar al comportamiento higroscópico

El comportamiento higroscópico observado puede deberse a distintos factores:

I. Morfología de las partículas

En algunos casos, la morfología de las partículas puede influir en su comportamiento higroscópico. Sin embargo, todos los sólidos NaX presentan una estructura cristalina octaédrica, por lo que se espera que las partículas secas de haluros de sodio sean cúbicas, hecho que ha sido verificado mediante las imágenes SEM de las partículas de NaCl (véase figura 10). Por tanto, en este caso no se espera una dependencia de la higroscopicidad con la morfología de las partículas de las sales NaX.

II. Interacciones ion-molécula

Otra posibilidad es que cada ácido orgánico interactúe de forma diferente con cada una de las sales inorgánicas. Los ácidos orgánicos en la superficie de las partículas inorgánicas tenderán a orientarse con sus grupos polares hacia la superficie de la sal generándose interacciones de tipo ion-dipolo que disminuirán la energía libre de Gibbs del sistema.

Por otra parte, la polarizabilidad de los átomos de halógeno aumenta con su peso atómico: Cl (14.7 u.a.) < Br (21,8 u.a.) < I (35.1 u.a.)^[14] por lo que se pueden esperar diferencias en la magnitud de las interacciones con los ácidos orgánicos. Además, la superficie de las partículas se poblará de más átomos de halógeno a medida que la polarizabilidad aumenta como puede verse en la imagen de la figura 15 obtenida de simulaciones de dinámica molecular de interfaz disolución de haluros de Na/aire.^[87]

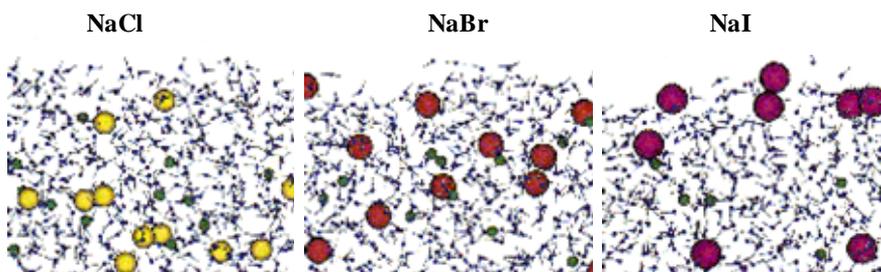


Figura 15: Simulaciones de dinámica molecular de cada interfaz disolución de sal halogenada/aire. Las esferas verdes corresponden a los iones Na^+ mientras que los amarillos, rojos y magentas a los iones Cl^- , Br^- y I^- , respectivamente.^[87]

Nuestros resultados muestran que, para el mismo ácido, el punto de delicuescencia aumenta con la polarizabilidad del anión haluro, efecto que también se observa en el caso de las partículas puras.

III. Longitud de la cadena carbonada

Las cadenas de carbono alargadas son fácilmente polarizables. En el caso de las partículas de NaCl y NaBr, un aumento de la longitud de la cadena carbonada del ácido implica una disminución del punto de delicuescencia (HRD). Para la secuencia AH-AO, la disminución es de un 17% en el caso de las partículas de NaCl y de un 13% en el de las de NaBr. Sin embargo, un aumento mayor en la longitud de la cadena (AL) no produce alteraciones en el HRD. Por otra parte, esta tendencia no se cumple en el caso de las partículas de NaI, y se observa un incremento en el HRD cuando están recubiertas de AO.

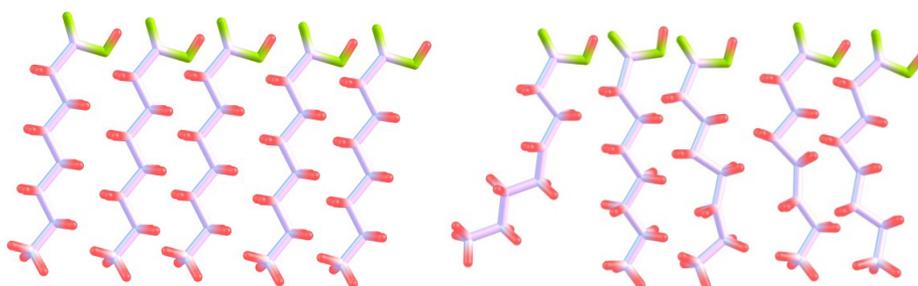


Figura 16: Esquema de una estructura de una monocapa "compacta" (izquierda) frente a otra "dispersa" (derecha).

En otros estudios se ha propuesto que la estructura de las monocapas formadas por surfactantes insolubles determina su resistencia a absorber

cualquier gas. ^[76] Los ácidos grasos en fase líquida condensada forman una película altamente ordenada, mientras que en un estado líquido expandido forman una película menos ordenada que no inhibe la absorción de cualquier gas. Por tanto, el retardo de la absorción de agua de las partículas puede proceder del grado de compresión de las películas orgánicas que recubren las partículas. ^[31,59] Esta puede ser una de las razones que justifiquen el comportamiento observado en el caso de las partículas de NaI/AO, aunque no se ha podido verificar experimentalmente. Otra posibilidad es que el transporte de agua en fase gas ocurra a través de secciones abiertas en la superficie cuya aparición puede deberse a un reordenamiento incompleto de la película orgánica o a fluctuaciones aleatorias en la misma. ^[31] Las imágenes SEM obtenidas de partículas de NaCl recubiertas con AL no revelan ninguna sección abierta en la superficie, pero no podemos aportar datos del resto de los ácidos.

4.2 Correlación del comportamiento higroscópico con las características espectrales de las partículas secas recubiertas

El comportamiento higroscópico puede correlacionarse con las características espectrales de los ácidos orgánicos recogidas en la tabla 4 (página 84), donde se recogen datos del número de onda y de la anchura a media altura (FWHM) de la tensión del carbonilo (C=O) en distintas condiciones. El centro de la banda se encuentra desplazado entre -6 y 10 cm^{-1} en presencia de las sales inorgánicas NaX. La FWHM de la vibración del C=O de los ácidos puros en fase condensada se encuentra en el rango de 20 y 29 cm^{-1} , pero varía substancialmente en las partículas nucleadas heterogéneamente y se expande de 13 a 62 cm^{-1} . La anchura de la banda del C=O del AH en fase condensada es de 20 cm^{-1} , valor que aumenta en el caso de las partículas de NaX recubiertas del ácido de 27 a 40 cm^{-1} . En el caso del AO (FWHM= 26 cm^{-1} en fase condensada) la anchura de la banda puede bien o disminuir (19 cm^{-1} en NaCl/AO) o aumentar (36 cm^{-1} en NaI/AO). Por último, la FWHM de las partículas de AL/NaX se encuentra en el rango de 13 - 26 cm^{-1} , valores mucho más grandes que la FWHM del ácido láurico en fase condensada (29 cm^{-1}). Tanto el desplazamiento como el ensanchamiento de la banda espectral puede deberse a una variación en la constante de fuerza interna del enlace C=O ocasionada por la formación de enlaces

intermoleculares con otras moléculas, por ejemplo, enlaces de hidrógeno con moléculas de agua.^[88] Estos resultados son indicativos del efecto del entorno que genera la sal iónica cerca de moléculas de ácido orgánico, como se observó y explicó más detalladamente en el capítulo 1.

Aunque no es sencillo establecer claras correlaciones con las variaciones de las propiedades higroscópicas, se pueden resumir algunas observaciones. En los sistemas de NaBr las variaciones en FWHM de la banda del C=O son las más pequeñas, hecho que se correlaciona con las pequeñas variaciones en el HRD observadas, excepto en los aerosoles de AH/NaBr cuyo HRD es un 13% mayor que en las partículas puras. En el caso de los aerosoles de NaI recubiertos de ácidos orgánicos las variaciones en la FWHM son considerables: desde -16 cm^{-1} en el AL hasta 13 cm^{-1} en el AH. Esto indica una fuerte interacción ion-grupo polar orgánico. Sin embargo, en este caso la explicación del comportamiento higroscópico puede atribuirse al efecto hidrofóbico ejercido por los ácidos orgánicos, los cuales forman una barrera que impide la entrada de moléculas de agua en fase gas dentro de las partículas. Este efecto es muy acusado en el caso de AO/NaI aunque no se ha hallado una explicación satisfactoria para el fenómeno observado. Finalmente, en el sistema formado por NaCl/ácido orgánico, se observa el efecto opuesto: la presencia de ácido orgánico favorece ligeramente la condensación de agua en las partículas. Este hecho puede atribuirse a una interacción ion-grupo polar orgánico que disminuye ligeramente la energía libre de Gibbs del sistema, favoreciéndose entonces la absorción de agua por parte de las partículas.

El proceso de eflorescencia en las partículas acuosas de NaX no se ve afectado substancialmente por el recubrimiento del ácido orgánico. Como en la eflorescencia no existe una barrera energética (al contrario que en la deliquesencia), la pérdida de agua tiene lugar de forma gradual a medida que disminuye la HR. Conjuntamente, el efecto "salting out" o precipitación salina del NaCl hace que las moléculas de ácido orgánico disueltas (especialmente el más soluble en agua, AH) se desplacen hacia la superficie a medida que aumenta la concentración de la solución salina,^[89] y además, eventualmente se retirarán de la superficie junto con el agua al variar la HR.

Sin embargo, como la magnitud del efecto “salting out” pequeño en el caso del AH,^[89] se espera que la contribución del mismo sea también pequeña.

Los resultados de absorción y evaporación de moléculas de agua junto con los de evaporación del ácido en partículas de AH aportan información acerca de cómo influye la presencia de un recubrimiento de un compuesto poco soluble en la dinámica del intercambio de agua en partículas inorgánicas. En los experimentos de deliquesencia existe una competencia por la posición superficial de ácido hexanoico adsorbido y agua gaseosa en la partícula como se puede ver en la figura 17, donde se comparan las cantidades de H₂O condensada y AH líquido en las partículas en función de la HR.

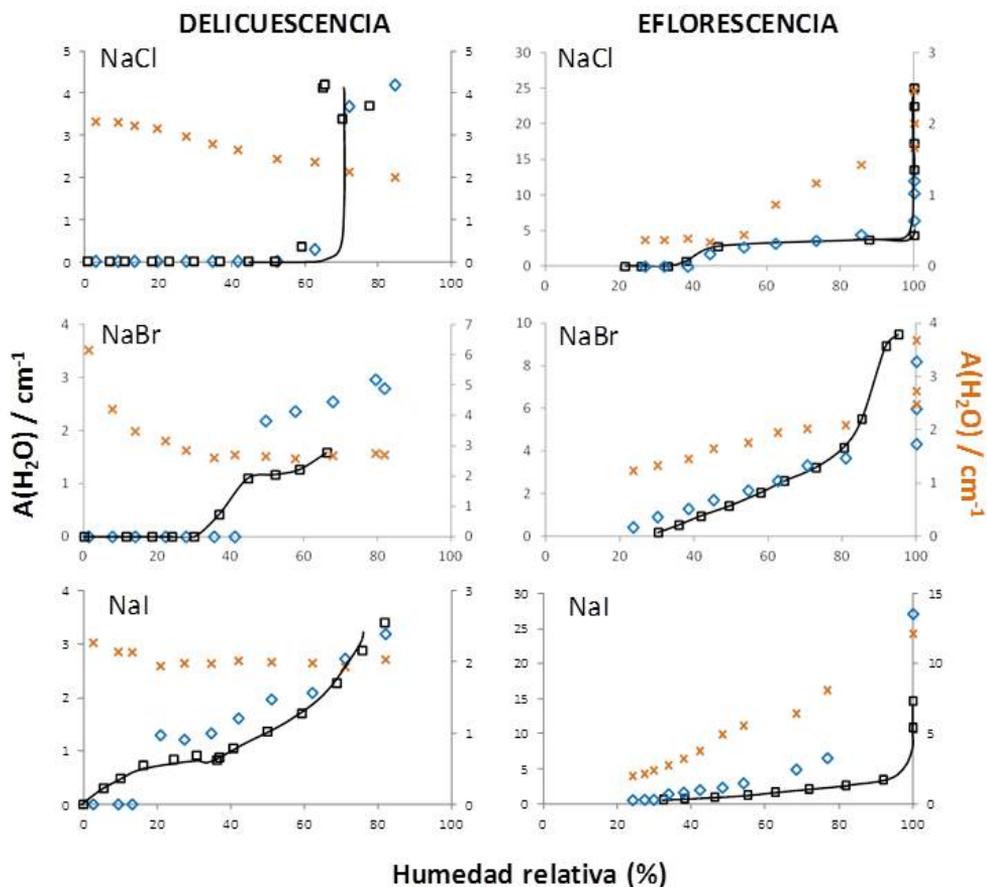


Figura 17: Evolución del AH(x) (C=O, 1747.220-1668.151 cm⁻¹) y el H₂O en fase condensada (partículas puras (□) y heterogéneas (◇)) con la HR en experimentos de deliquesencia y eflorescencia.

Este comportamiento se puede describir de la siguiente manera: en los espectros de deliquesencia de la figura 11, se puede ver que la cantidad de AH en fase condensada disminuye a medida que la HR aumenta, y por tanto, también aumenta la concentración de vapor de agua. Es decir, si se inicia el experimento con partículas inorgánicas recubiertas de AH, al aumentar la HR las moléculas de agua gaseosas tienden a desplazar las moléculas de AH de la superficie de la partícula para formar parte de la superficie de la partícula inorgánica NaX. Este efecto puede producirse debido a la variación de la energía libre de Gibbs del sistema en el proceso de deliquesencia. Como el sistema es energéticamente más estable cuando las moléculas de agua gaseosa se mantienen cercanas a la superficie de la partícula (produciéndose la deliquesencia cuando se alcanza un valor dado de moléculas de H₂O), el AH tiende a retirarse de la superficie de la partícula.

En el proceso de eflorescencia, el comportamiento observado es completamente diferente: la evaporación del agua de las partículas acuosas recubiertas de AH por efecto de la disminución de la HR viene acompañada también de la evaporación del AH que recubre dicha partícula. Este efecto se puede explicar asumiendo que el ácido hexanoico en fase líquida recubre uniformemente la partícula acuosa de NaX. Cuando las moléculas de agua abandonan la partícula, consiguen desplazar las moléculas de AH de la posición superficial.

Las interacciones NaX-H₂O (g) deben ser mayores en el NaCl que en el NaBr y NaI, o alternativamente, las interacciones NaX-AH deben ser más débiles en el NaCl que en el NaBr o NaI. Por eso en los aerosoles de NaX/AH, el AH es desplazado de forma más efectiva de la superficie en el punto de deliquesencia de las partículas de NaCl puras. Sin embargo, en las partículas de NaBr o NaI, la densidad de moléculas de H₂O (g) cerca de las partículas en el punto de deliquesencia de las partículas puras no es suficiente para retirar el recubrimiento de ácido hexanoico y, por tanto, se necesita una mayor cantidad de moléculas de agua gaseosa (mayor HR) para alcanzar el punto de deliquesencia de las partículas.

Referencias

[1] Andreae, M. and Rosenfeld, D., *Aerosol Cloud Precipitation interactions. Part 1: The nature and sources of cloud-active aerosols*, Earth-Science Review, 89, 13 – 41, 2008.

[2] Carslaw, K.S., Boucher, O., Spracklen, D.V., Mann, G.V., Mann, G.W., Rae, J.G.L., Woodward, S. and Kulmala, M.: *A review of natural aerosol interactions and feedbacks within the Earth System*, Atmospheric Chemistry and Physics, 10, 1701-1737, 2010.

[3] O'Dowd, C.D. and De Leeuw, G, *Marine aerosol production: a review of the current knowledge*, Philosophical Transactions of The Royal Society A, 365, 1753-1774, 2007.

[4] Finlayson-Pitts, B.J., *The tropospheric chemistry of sea salt: a molecular level view of the chemistry of NaCl and NaBr*, Chemical Reviews 103, 4801-4822, 2003.

[5] Lewis E.R and Schwartz S.E., *Sea Salt Aerosol Production: mechanisms, methods, measurements and models*, first edition, American Geophysical Union, 2004.

[6] Quinn, P. and Bates, T., *The case against climate regulation via oceanic phytoplankton sulphur emissions*, Nature, 480, 51-56, 2011.

[7] Rossi, M.J., *Heterogeneous reactions on salts*, Chemical Reviews 103, 4823 – 4882, 2003.

[8] Freney, E.J., Martin, S.T., and Buseck, P.R., *Deliquescence and efflorescence of potassium salts relevant to biomass burning aerosol particles*, Aerosol Science and Technology, 43, 799 – 807, 2009.

[9] Martin S.T., *Phase Transitions of Aqueous Atmospheric Particles*, Chemical Reviews, 100(9), 3403-3453, 2000.

[10] Metzger, S. and Lelieveld, J., *Reformulating atmospheric aerosol thermodynamics and hygroscopic growth into fog, haze and clouds*, Atmospheric Chemistry and Physics, 7, 3163-3193, 2007.

[11] Mikhailov, E., Vlasenko, S., Rose, D. and Pöschl, U.: *Mass-based hygroscopicity parameter interaction model and measurement of atmospheric aerosol water uptake*, Atmospheric Chemistry and Physics, 13, 717-740, 2013.

- [12] Wise, M.E., Baustian, K.J., Koop, T., Freedman, M.A., Jensen, E.J., and Tolbert, M.A., *Depositional ice nucleation onto crystalline hydrated NaCl particles: a new mechanism for ice formation in the troposphere*, Atmospheric Chemistry and Physics, 12, 1121- 1134, 2012.
- [13] O'Dowd, C.D., Smith, M.H., Consterdine, I.E., and Lowe, J.A., *Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulphur cycle: A short review*, Atmospheric Environment, 31, 73-80, 1997.
- [14] Lide, D.R.: CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.
- [15] Baker, A.R., *Marine aerosol iodine chemistry: the importance of soluble organic iodine*, Environmental Chemistry, 2, 295-298, 2005.
- [16] Ghosal, S., Brown, M.A., Bluhm, H., Krisch, M. J., Salmeron, M., Jungwirth, P., and Hemminger, J.C., *Ion partitioning at the liquid/vapor interface of a multicomponent alkali halide solution: a model for aqueous sea salt aerosols*, Journal of Physical Chemistry A, 112, 12378-12384, 2008.
- [17] Zangmeister, C. D., Turner, J. A. and Pemberton, J.E., *Segregation of NaBr in NaBr/NaCl crystals grown from aqueous solutions: implications of sea salt surface chemistry*, Geophysical Research Letters, 28, 995-998, 2001.
- [18] Finlayson-Pitts, B.J., *Reactions at surfaces in the atmosphere: integration of experiments and theory as necessary (but not necessarily sufficient) for predicting the physical chemistry of aerosols*, Physical Chemistry Chemical Physics 11, 7760-7779, 2009.
- [19] Frinak, E. K. and Abbatt, J.P.D., *Br₂ production from the heterogeneous reaction of gas phase OH with aqueous salt solutions: impacts of acidity, halide concentration and organic surfactants*, Journal of Physical Chemistry A 110, 10456 – 10464, 2006.
- [20] Hunt, S.W., Roeselova, M., Wang, W., Wingen, L.M., Knipping, E.M., Tobias, D.J., Dabdub, D. and Finlayson-Pitts, B.J., *Formation of molecular bromine from the reaction of ozone with deliquesced NaBr aerosol: evidence of the interface chemistry*, Journal of Physical Chemistry A, 108, 11559-11572, 2004.
- [21] Read, K.A., Mahajan, A. S., Carpenter, L.J., Evans, M.J., Faria, B.V., Heard, D.E., Hopkins, J.R., Lee, J.D., Moller, S.J. and Lewis, A.C., *Extensive halogen-mediated ozone destruction over the tropical Atlantic Ocean*, Nature, 453, 1232-1235, 2008.

[22] Von Glasow, R., *Atmospheric chemistry – sun, sea and ozone destruction*, Nature, 453, 1195-1196, 2008.

[23] Carpenter, L.J., *Iodine in the marine boundary layer*, Chemical Reviews, 103, 4953-4962, 2003.

[24] Saiz-Lopez, A., Plane, J. M. C., Mahajan, A. S., Anderson, P. S., Bauguitte, S. J.-B., Jones, A. E., Roscoe, H. K., Salmon, R. A., Bloss, W. J., Lee, J. D., and Heard, D. E., *On the vertical distribution of boundary layer halogens over coastal Antarctica: implications for O₃, HOx, NOx and the Hg lifetime*, Atmospheric Chemistry and Physics, 8, 887-900, 2008.

[25] Cavalli, F., Facchini, M.C., Decesari, S., Mircea, M., Emblico, L., Fuzzi, S., Ceburnis, D., Yoon, Y.J., O'Dowd, C.D., Putaud, J.P. and Dell'Acqua, A: *Advances in characterization of size resolved organic matter in marine aerosol over North Atlantic*, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 109, D24215, 2004.

[26] Gantt, B. and Meskhidze, N., *The physical and chemical characteristics of marine primary organic aerosol: a review*, Atmospheric Chemistry and Physics, 13, 3979-3996, 2013.

[27] Middlebrook, A.M., Murphy, D.M. and Thomson, D.S., *Observations of organic material in individual marine particles at Cape Grim during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1)*, Journal of Geophysical Research, 103, 16475-16483, 1998.

[28] O'Dowd, C.D., Facchini, M.C., Cavalli, F., Ceburnis, D., Mircea, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Yoon, Y.J., and Putaud, J., *Biogenically driven organic contribution to marine aerosol*, Nature, 431, 676-680, 2004.

[29] Ovadnevaite, J., Ceburnis, D., Martucci, G., Bialek, J., Monahan, C., Rinaldi, M., Facchini, M.C., Berresheim, H., Worsnop, D.R. and O'Dowd, C., *Primary marine organic aerosol: A dichotomy of low hygroscopicity and high CNN activity*, Geophysical Research Letters, 38, L21806, 2011a.

[30] Bialek, J., Dall'Ósto, M., Monahan, C., Beddows, D., and O'Dowd, C., *On the contribution of organics to the North East Atlantic aerosol number concentration*, Environmental Research Letters, 7, 044013, 7pp.

[31] Donaldson, D.J. and Vaida, V., *The influence of organic films at the air-aqueous boundary on atmospheric processes*, Chemical Reviews, 106, 1445-1461, 2006.

[32] Mochida, M., Kitamori, Y., Kawamura, K., Nojiri, Y. and Suzuki, K., *Fatty acids in the marine atmosphere: factors governing their concentrations and evaluation of*

organic films on sea-salt particles, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 107, 4325, 2002.

[33] Tervahattu, H., Hartonen, K., Kerminen, V.M., Kupiainen, K., Aarnio, P., Koskentalo, T., Tuck, A. F., and Vaida, V., *New evidence of an organic layer on marine aerosols*, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 107, 4053, 2002.

[34] Ellison, G.B., Tuck, A.F., and Vaida, V., *Atmospheric processing of organic aerosols*, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 104, 11633-11641, 1999.

[35] Chakraborty, P. and Zachariah, M.R., *Sticking coefficient and processing of water vapor on organic-coated nanoaerosols*, Journal of Physical Chemistry A, 112, 966-972, 2008.

[36] Tabazadeh, A., *Organic aggregate formation in aerosols and its impact on the physicochemical properties of atmospheric particles*, Atmospheric Environment, 39, 5472-5480, 2005.

[37] Kwamena, N.A., Buajarn, J., and Reid, J.P., *Equilibrium morphology of mixed organic/inorganic/aqueous aerosol droplets: investigating the effect of relative humidity and surfactants*, Journal of Physical Chemistry A, 114, 5787-5795, 2010.

[38] Andrews E. and Larson, S.M., *Effect of surfactant layers on the size changes of aerosol-particles as a function of relative humidity*, Environmental Science and Technology, 27, 857-865, 1993.

[39] Chuang, P.Y., *Measurement of the timescale of hygroscopic growth for atmospheric aerosols*, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 108, 4282, 2003.

[40] Dall'Osto, M., Ceburnis, D., Martucci, G., Bialek, J., Dupuy, R., Jennings, S. G., Berresheim, H., Wenger, J., Healy, R., Facchini, M. C., Rinaldi, M., Giulianelli, L., Finessi, E., Worsnop, D., Ehn, M., Mikkilä, J., Kulmala, M., and O'Dowd, C. D., *Aerosol properties associated with air masses arriving into the North East Atlantic during the 2008 Mace Head EUCAARI intensive observing period: an overview*, Atmospheric Chemistry and Physics, 10, 8413-8435, 2010.

[41] Fierz-Schmidhauser, R., P. Zieger, A. Vaishya, C. Monahan, J. Bialek, C. D. O'Dowd, S. G. Jennings, U. Baltensperger, and E. Weingartner, *Light scattering enhancement factors in the marine boundary layer (Mace Head, Ireland)*, Journal of Geophysical Research, 115, D20204, 2010.

[42] Vaishya, A., J. Ovadnevaite, J. Bialek, S. G. Jennings, D. Ceburnis, and C. D. O'Dowd, *Bistable effect of organic enrichment on sea spray radiative properties*, *Geophysical Research Letters*, 40, 6395–6398, 2013.

[43] Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.), *IPCC, 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 571-658, 2013.

[44] Cwiertny, D.M., Young, M.A. and Grassian, V.H., *Chemistry and photochemistry of mineral dust aerosol*, *Annual Review of Physical Chemistry*, 59, 27-51, 2008.

[45] Davies, J.F., Miles, R.E., Haddrell, A.E. and Reid, J.P., *Influence of organic films on the evaporation and condensation of water in aerosol*, *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 110, 8807-8812, 2013.

[46] Dennis-Smith, B.J., Hanford, K.L., Kwamena, N.A., Miles, R.E.H., and Reid, J.P., *Phase, morphology and hygroscopicity of mixed oleic acid/sodium chloride/water aerosol particles before and after ozonolysis*, *Journal of Physical Chemistry A*, 116, 6159-6168, 2012.

[47] Ebben, C.J., Ault, A.P., Ruppel, M.J., Ryder, O.S., Bertram, T.H., Grassian, V.H., Prather, K.A., and Geiger, F.M., *Size-resolved sea spray aerosol particles studied by vibrational sum frequency generation*, *Journal of Physical Chemistry A*, 117, 6589-6601, 2013.

[48] Garland, R.M., Wise, M.E., Beaver, M.R., DeWitt, H.L., Aiken, A.C., Jimenez, J.L. and Tolbert M.A., *Impact of palmitic acid coating on the water uptake and loss of ammonium sulfate particles*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1951-1961, 2005.

[49] Hansson, H.C., Rood, M.J., Koloutsou-Vakakis, S., Hameri, K., Orsini, D., and Wiedensohler, A., *NaCl aerosol particle hygroscopicity dependence on mixing with organic compounds*, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 31, 321-346, 1998.

[50] Nájera, J.J. and Horn, A.B., *Infrared spectroscopic study of the effect of oleic acid on the deliquescence behavior of ammonium sulfate aerosol particles*, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 11, 483-494, 2009.

[51] Robinson, C.B., Schill, G.P., Zarzana, K.J. and Tolbert, M.A., *Impact of organic coating on optical growth of ammonium sulfate particles*, Environmental Science and Technology, 47, 13339-13346, 2013.

[52] Rubasinghege, G., Ogden, S., Baltrusaitis, J., and Grassian, V.H., *Heterogeneous uptake and adsorption of gas-phase formic acid on oxide and clay particle surfaces: the roles of the surface hydroxyl groups and adsorbed water in formic acid adsorption and the impact of formic acid adsorption on the water uptake*. Journal of Physical Chemistry A, 117, 11316-11327, 2013.

[53] Ciobanu, V.G., Marcolli, C., Krieger, U.K., Weers, U. and Peter, T., *Liquid-liquid phase separation in mixed organic/inorganic aerosol particles*, Journal of Physical Chemistry A, 113, 10966-10978, 2009.

[54] Reid, J.P., Dennis-Smith, B.J., Kwamena, N.A., Miles, R.E., Hanford, K.L., and Homer, C.J., *The morphology of aerosol particles consisting of hydrophobic and hydrophilic phases: hydrocarbons, alcohols and fatty acids as the hydrophobic component*, Physical Chemistry and Chemical Physics, 13, 15559-15572, 2011.

[55] Veghte, D.P., Altaf, M.B., and Freedman, M.A., *Size dependence of the structure of organic aerosol*, Journal of the American Chemical Society, 135, 16046-16049, 2013.

[56] Ma, X., Chakraborty, P., Henz, B.J. and Zachariah, M.R., *Molecular dynamic simulation of dicarboxylic acid coated aqueous aerosol: structure and processing of water vapor*, Physical Chemistry and Chemical Physics, 13, 9374-9384, 2011.

[57] Sun, L., Li, X., Hede, T., Tu, Y., Leck, C. and Ågren, H., *Molecular dynamics simulations of the surface tension and structure of salt solutions and clusters*, Journal of Physical Chemistry B, 116, 3198-3204, 2012.

[58] Sun, L., Hede, T., Tu, Y., Leck, C. and Ågren, H., *Combined effect of glycine and sea salt on aerosol cloud droplet activation predicted by molecular dynamics simulations*, Journal of Physical Chemistry A, 117, 10746-10752, 2013.

[59] Takahama, S. and Russell, L., *A molecular dynamics study of water mass accommodation on condensed phase water coated by fatty acid monolayers*, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 116, D02203, 2011.

[60] Miñambres, L., Mendez, E., Sánchez, M.N., Castaño, F., Basterretxea, F.J., *Water uptake properties of internally mixed sodium halide and succinic acid particles*, Atmospheric Environment, 45, 5896-5902, 2011.

[61] Hayase, S., Yabushita, A., Kawasaki, M., Enami, S., Hoffmann, M.R., and Colussi, A.J., *Weak acids enhance halogen activation on atmospheric water's surfaces*, Journal of Physical Chemistry A, 115, 4935-4940, 2011.

[62] Duce, R., Mohnen, V., Zimmerman, P., Grosjean, D., Cautreels, W., Chatfield, R., Jaenicke, R., Ogren, J., Pellizzari, E., and Wallace, G., *Organic material in the global troposphere*, Review of Geophysics, 21, 921-952, 1983.

[63] Gill, P., Graedel, T., and Weschler, C., *Organic films on atmospheric aerosol particles, fog droplets, cloud droplets, raindrops, and snowflakes*, Review of Geophysics, 903-920, 1983.

[64] Limbeck, A. and Puxbaum, H., *Organic acids in continental background aerosols*, Atmospheric Environment, 33, 1847-1852, 1999.

[65] Samy, S., Mazzoleni, L.R., Mishra, S., Zielinska, B., and Hallar, A.G., *Water-soluble organic compounds at a mountain-top site in Colorado, USA*, Atmospheric Environment, 44, 1663-1671, 2010.

[66] Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., and Simoneit, B.R., *Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C₁ through C₂₉ organic compounds from meat charbroiling*, Environmental Science and Technology, 33, 1566-1577, 1999.

[67] Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., and Simoneit, B.R., *Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C₁-C₂₇ through C₂₉ organic compounds from cooking with seed oils*, Environmental Science and Technology, 36, 567-575, 2002.

[68] Yassaa, N., Meklati, B.Y., Brancaleoni, E., Frattoni, M., and Ciccioli, P., *Polar and non-polar volatile organic compounds (VOCs) in urban Algiers and saharian sites of Algeria*, Atmospheric Environment, 35, 787-801, 2001.

[69] NIST Chemistry Webbook: <http://webbook.nist.gov/chemistry>.

[70] Hämeri, K., Rood, M., and Hansson, H., *Hygroscopic properties of NaCl aerosol coated with organic compounds*, Journal of Aerosol Science, 23, 437-440, 1992.

[71] Wagner, J., Andrews, J.E., and Larson, S.M., *Sorption of vapor phase octanoic acid onto deliquescent salt particles*, Journal of Geophysical Research, 101, 19533-19540, 1996.

[72] Krueger, B.J., Grassian, V.H., Iedema, M.J., Cowin, J.P., and Laskin, A., *Probing heterogeneous chemistry of individual atmospheric particles using scanning electron*

microscopy and energy- dispersive X-ray analysis, Analytical Chemistry, 75, 5170-5179, 2003.

[73] Abbatt, J. P. D., Broekhuizen, K., & Pradeep Kumar, P. *Cloud condensation nucleus activity of internally mixed ammonium sulfate/organic acid aerosol particles*, Atmospheric Environment, 39, 4767-4778, 2005.

[74] Garland, E. R., Rosen, E. P., Clarke, L. I., & Baer, T., *Structure of submonolayer oleic acid coverages on inorganic aerosol particles: evidence of island formation*, Physical Chemistry and Chemical Physics, 10, 3156-3161, 2008.

[75] Rouviere, A., & Ammann, M., *The effect of fatty acid surfactants on the uptake of ozone to aqueous halogenide particles*, Atmospheric Chemistry and Physics, 10, 11489-11500, 2010

[76] Stemmler, K., Vlasenko, A., Guimbaud, C., & Ammann, M., *The effect of fatty acid surfactants on the uptake of nitric acid to deliquesced NaCl aerosol*, Atmospheric Chemistry and Physics, 8, 5127-5141, 2008.

[77] Soule, M.C. K., Blower, P.G., and Richmond, G.L., *Effects of atmospherically important solvated ions on organic acid adsorption at the surface of aqueous solutions*, Journal of Physical Chemistry B, 111, 13703-13713, 2007.

[78] Hinds, W.C., *Aerosol Technology: Properties, behavior and Measurement of Airborne Particles*, John Wiley & Sons, Los Angeles, California, 1998.

[79] Safar, M., Bertrand, D., Robert, P., Devaux, M., and Genot, C., *Characterization of edible oils, butters and margarines by Fourier Transform Infrared spectroscopy with attenuated total reflectance*, Journal of American Oil Chemical Society, 71, 371-377, 1994.

[80] Tang, I.N. and Munkelwitz, H.R., *Composition and Temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols*, Atmospheric Environment Part A, 27, 467-473, 1993.

[81] Miñambres L., Sánchez M.N., Castaño F., Basterretxea F.J, *Infrared spectroscopic properties of sodium bromide aerosols*, Journal of Physical Chemistry A, 112, 6601-6608, 2008.

[82] Gadermann, M., Preston, T.C., Troster, C., and Signorell, R., *Characterization of palmitic acid and lauric acid aerosols from rapid expansion of supercritical CO₂ solutions*, Molecular Physics, 106, 945-953, 2008.

[83] ImageJ: <http://rsbweb.nih.gov/ij/docs/intro.html>

[84] Weis, D.D. and Ewing, G.E., *Infrared spectroscopic signatures of (NH₄)₂SO₄ aerosols*, Journal of Geophysical Research, 101, 18709-18720, 1996.

[85] Downing, H.D., and Williams, D.; *Optical Constants of water in the infrared*, Journal of Geophysical Research, 80, 1656-1661, 1975.

[86] Ellison, G.B., Tuck, A.F. and Vaida, V., *Atmospheric processing of organic aerosols*, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 104, 11633-11641, 1999.

[87] Jungwirth, P., and Tobias, D. J., *Molecular structure of salt solutions: a new view of the interface with implications for heterogeneous atmospheric chemistry*, The Journal of Physical Chemistry B, 105, 10468-10472, 2001.

[88] Kalsi, P., *Spectroscopy of organic compounds*, 6th Edition, New Age International, New Delhi, 2007.

[89] Demou, E. and Donaldson, D.J., *Adsorption of atmospheric gases at the air-water interface. 4: The influence of salts*, Journal of Physical Chemistry A, 106, 982-987, 2002.

Capítulo 3

Reactividad heterogénea y multifase

de aerosoles internamente

mezclados

Introducción

En este capítulo se resume un estudio de la oxidación heterogénea y multifase de aerosoles de ácido maleico con ozono y la influencia de sales de halogenuros de sodio internamente mezcladas en la reactividad de las partículas de ácido maleico; también se ha estudiado la influencia de la humedad relativa.

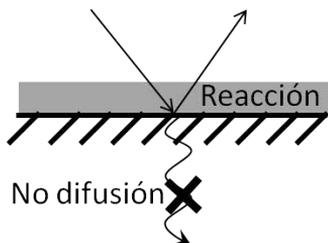
Las reacciones heterogéneas y multifase juegan un papel importante en la determinación de la composición gaseosa de la troposfera. Por tanto, deberían estar incluidas en modelos teóricos que traten de explicar el efecto de gases de naturaleza antropogénica en la composición de la troposfera.

En el contexto de la reactividad de aerosoles troposféricos es importante diferenciar dos tipos de reacciones químicas:

- las heterogéneas, que tienen lugar en la superficie de los aerosoles (generalmente sólidos) y,
- las reacciones químicas multifase, que comprenden, además de los procesos superficiales, aquellos que tienen lugar en el seno de las partículas líquidas de aerosol.

En el caso de que la partícula sea sólida, la reactividad superficial es mucho más rápida que la difusión tanto en el interior como en la superficie del sólido, por tanto, se puede tomar la aproximación de que la reacción transcurre en la superficie de la partícula. Sin embargo, en el caso de que la partícula sea líquida, es posible que la reacción tenga lugar en el interior de la misma una vez el reactivo se haya incorporado al seno de la partícula, como se esquematiza en la figura 1.^[1]

REACCION HETEROGENEA (Sólido)



REACCION MULTIFASE (Líquido)

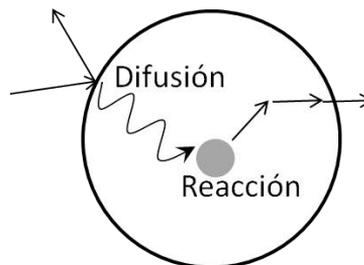


Figura 1: Esquema de reactividad heterogénea y reactividad multifase.

En muchos casos, el agua actúa como reactivo en este tipo de reacciones. Además, otros substratos como los iones sulfato, aerosoles orgánicos o aerosoles marinos juegan un papel importante, pero su efecto en la reactividad heterogénea ha sido poco estudiado. [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7] Por tanto, la comprensión global de la ciencia troposférica dependerá en gran medida del conocimiento de la naturaleza, de la microfísica y de la reactividad heterogénea y multifase de los aerosoles que están presentes en ella. [1]

El análisis in situ de la química heterogénea y multifase de la troposfera es complicado debido principalmente a dos factores:

- a) la mezcla ultrarrápida de compuestos en la atmósfera, que impide atribuir variaciones de la composición a procesos específicos y,
- b) la gran variabilidad de especies gaseosas y en fase condensada que participan en este tipo de reacciones.

Por estas razones, son necesarios estudios de laboratorio que reproduzcan reacciones que se dan en la atmósfera en condiciones controladas para posteriormente incluirlas en modelos atmosféricos que predicen la formación de nuevas partículas en la atmósfera o el clima. [1]

Como ya se ha mencionado en los capítulos anteriores, los aerosoles atmosféricos presentan un elevado contenido orgánico que puede variar desde un 20 a un 70% en función de la zona en la que se encuentren. Con el fin de comprender el impacto ambiental de estos aerosoles orgánicos, debe

tenerse en cuenta que su composición química puede variar íntegramente por medio de procesos de envejecimiento químico que afectan a la composición química, a la concentración y a las propiedades físicas de las partículas. ^[8, 9, 10] Dentro de los compuestos orgánicos presentes en la atmósfera, los ácidos orgánicos, una vez se encuentran en fase particulada, pueden experimentar diversas reacciones heterogéneas con oxidantes atmosféricos como radicales hidroxilo, ozono, radicales nitrato y radicales de halógenos. ^[11,12]

El ozono es una especie muy reactiva que puede participar en reacciones heterogéneas. Se produce en la troposfera a partir de la oxidación de hidrocarburos y CO catalizada por radicales de óxido de hidrógeno ($\text{HO}_x \equiv \text{OH} + \text{H} + \text{radicales peróxido}$) y de nitrógeno ($\text{NO}_x \equiv \text{NO} + \text{NO}_2$). En regiones muy contaminadas con fuentes de NO_x e hidrocarburos, las concentraciones de O_3 representan el principal problema de contaminación atmosférica. La evidencia de la presencia de ozono en la troposfera ha servido para iniciar estudios relacionados con la química troposférica heterogénea. Además, el O_3 troposférico también es de interés global como fuente primaria de radicales hidroxilo (principal oxidante atmosférico) y como gas de efecto invernadero. ^[13]

En los últimos años, el interés del mecanismo de formación y procesos de envejecimiento químico de compuestos orgánicos en la atmósfera ha crecido de manera significativa. Inicialmente, el modelo de referencia era el ácido oleico, un ácido graso de cadena larga insaturado que se utilizaba para estudiar la reactividad química de los aerosoles orgánicos por acción del ozono. La presencia de un enlace doble (cis) lo hace muy susceptible a experimentar una ozonólisis. ^[14] Recientemente, el ácido maleico o cis-butenodioico ha sido elegido como reactivo de referencia dentro de los compuestos orgánicos menos reactivos y solubles en agua. ^[2, 15, 16] Además, su presión de vapor es baja (3.6×10^{-5} Pa) ^[17] y su solubilidad en agua es muy alta (109 mg L^{-1}). ^[16]

Una reacción química que se da en varias etapas puede transcurrir por distintos canales en función de las condiciones en que se produzca dicha reacción: diferentes tipos de iniciadores, la estructura de la molécula

orgánica, la fase de los aerosoles, la concentración de otras especies presentes en la reacción o las condiciones ambientales (temperatura y humedad relativa).^[2] Por tanto, las variaciones en las condiciones iniciales de reacción jugarán un papel importante en la determinación del desarrollo del mecanismo de la reacción.

En los últimos años se han llevado a cabo estudios de laboratorio de la ozonólisis de ácido maleico. Pope y colaboradores realizaron experimentos utilizando una balanza electrodinámica, y demostraron que las partículas acuosas de ácido maleico se oxidan más eficazmente que las secas.^[18] Además, los autores propusieron la formación de productos volátiles justificada por la observación de pérdida de masa continua en las partículas tras la ozonólisis. También, realizaron una caracterización de los productos formados en la reacción tanto volátiles como los remanentes en las partículas. Por otra parte, Nájera y colaboradores investigaron la ozonólisis de partículas de ácido maleico sólidas^[19] y acuosas,^[20] utilizando un tubo de flujo acoplado a un sistema de detección espectroscópica infrarroja. Examinaron la formación de ácido fórmico en el experimento, un producto de reacción esperado de un mecanismo tipo Criegee, para estudiar la cinética de reacción. Sin embargo, las limitaciones instrumentales les impedían detectar algunos de los productos de reacción en fase condensada esperados.^[21] A partir de la velocidad de formación de ácido fórmico, puede deducirse que la oxidación heterogénea de ácido maleico es consistente con un mecanismo de tipo Langmuir-Hinshelwood.^[22] Gallimore y colaboradores llevaron a cabo un estudio de la ozonólisis de partículas de ácido maleico sólidas y acuosas utilizando un tubo de flujo acoplado a un espectrómetro de masas de alta resolución.^[23] Estos propusieron que el intermedio de Criegee se descompone formando ácido fórmico y CO₂ en condiciones de HR bajas, mientras que en presencia de agua el intermedio de Criegee reacciona con agua formando una gran variedad de productos.

El mecanismo de reacción de la ozonólisis del ácido maleico sigue la química planteada por Criegee (véase figura 2).^[25] La reacción se inicia mediante la adición del ozono al doble enlace de la cadena del ácido orgánico insaturado para formar un ozónido primario inestable. Sucesivamente, este puede reordenarse y/o descomponerse para formar el primer intermedio de

Criegee en estado excitado y ácido glioxílico. El ácido glioxílico es líquido a temperatura ambiente, por tanto, permanecerá en la superficie o en el seno de la partícula a medida que avance la reacción. El intermedio de Criegee en estado excitado se podrá estabilizar y dar lugar a una serie de reacciones obteniendo productos en fase gas como el CO_2 y el ácido fórmico, o en fase condensada como el ácido oxálico. De forma adicional, el intermedio de Criegee estabilizado también puede reaccionar con el ácido glioxílico para formar un ozónido secundario.^[19]

Además, en condiciones de HR alta, una molécula de agua puede adicionarse al intermedio de Criegee estabilizado, originando una nueva vía de reacción que da lugar a la formación de hidroxiacetil hidroxiperóxido (HAHP). Este compuesto se descompone de forma inmediata en ácido fórmico y CO_2 . Los dos productos de reacción, formaldehído y H_2O_2 , no se detectaron ni en fase condensada ni en fase gas en los experimentos llevados a cabo, y en la literatura se recoge que esta vía no está favorecida.^[20]

Por tanto, cabría esperar que una de las diferencias entre la ozonólisis de los sistemas estudiados a humedades relativas altas y bajas sea que tanto la velocidad de formación como el rendimiento de obtención de ácido fórmico y CO_2 sean mayores en condiciones de HR alta. Esto se debe a la existencia de una nueva vía de reacción que da lugar a la formación de ácido fórmico y CO_2 , compuestos elegidos para monitorizar la reacción en este estudio.

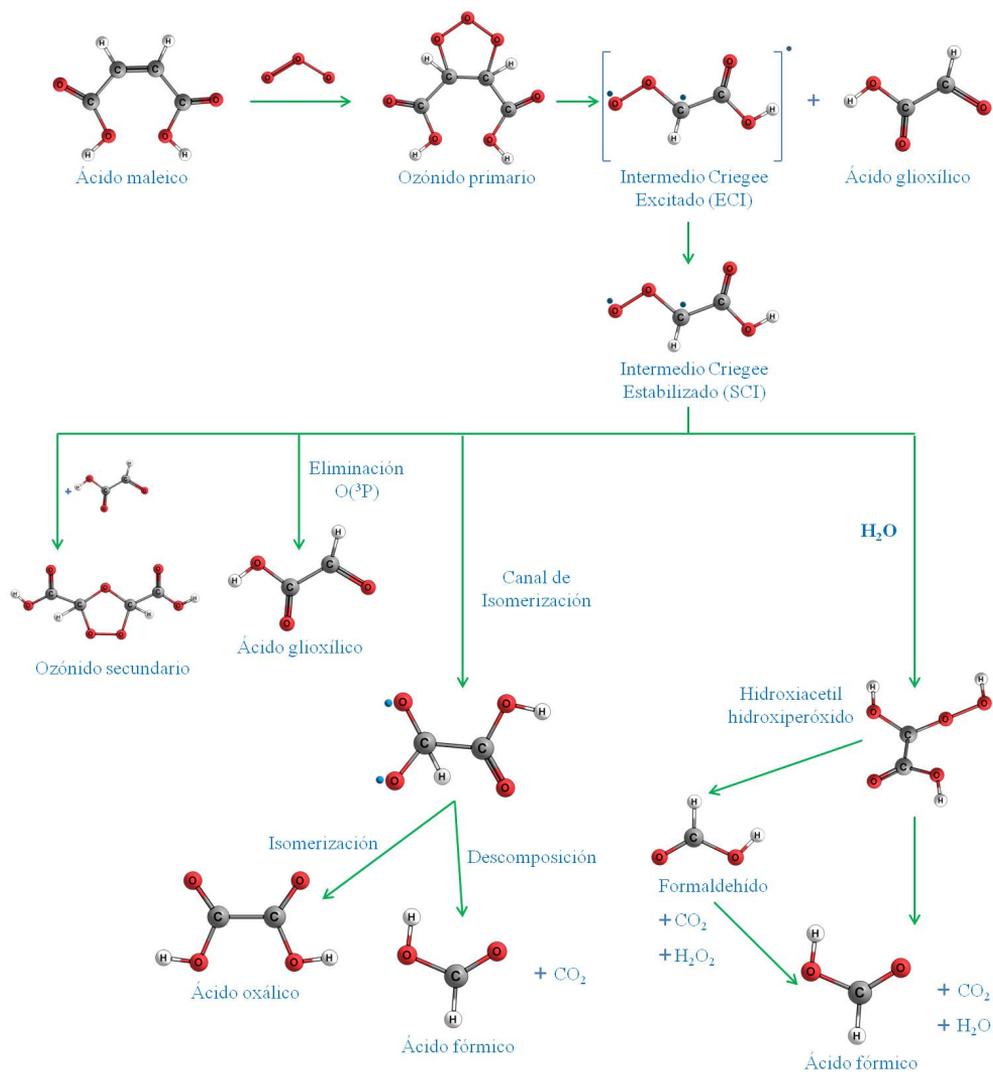


Figura 2: Mecanismo de ozonólisis de ácido maleico.

Se han realizado estudios de reactividad de ácido maleico mezclado internamente con sulfato de amonio en diferentes condiciones de humedad relativa para saber cómo influye el estado físico de las partículas así como el contenido en agua en la reactividad de las mismas. ^[24] Sin embargo, a pesar del extenso conocimiento acerca de la reactividad de aerosoles de ácido maleico con ozono, hoy en día no se conoce muy bien qué ocurre cuando este ácido de naturaleza soluble se encuentra internamente mezclado con sales marinas en condiciones de humedad relativa alta y baja, unas condiciones habituales en la troposfera. Por tanto, en este trabajo se ha

elegido el ácido maleico como molécula orgánica modelo a la hora de realizar un estudio de la influencia del estado físico de las partículas, de la humedad relativa y de la presencia de componentes marinos en la reactividad de los aerosoles.

La motivación de este trabajo radica en que estudios previos han demostrado la variabilidad de la reactividad de las partículas de sales marinas en función de que se encuentren por encima o por debajo del punto de deliquesencia.^[12, 15, 26, 27] Asimismo, la adsorción de diferentes compuestos en estos aerosoles puede dar lugar a la liberación de halógenos de la sal aumentando la concentración de halógenos en la troposfera con una función oxidante notable.^[1]

En la pasada década, el abordaje de los estudios de química heterogénea se ha llevado a cabo utilizando diferentes técnicas. La mayor parte de los datos actuales de transformación química de compuestos orgánicos atmosféricos se han obtenido mediante la ionización química acoplada a un espectrómetro de masas (CIMS) o el estudio de la reactividad de partículas suspendidas en una cámara o tubo de flujo acoplados a un espectrómetro de masas de aerosol (AMS).^[28,29] También se han utilizado técnicas basadas en deposición de aerosoles sobre un soporte químicamente inerte, donde se ha estudiado su reactividad mediante microscopía electrónica de barrido acoplada a un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDX).^[30, 31, 32] Asimismo, la espectroscopia infrarroja de reflexión total atenuada en un reactor de flujo ha sido una técnica ampliamente utilizada para estudiar reactividad heterogénea de aerosoles.^[11, 33, 34,35]

Las técnicas utilizadas en el estudio recogido en esta memoria han sido las siguientes:

1. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, que ha permitido caracterizar la aparición y desaparición de algunos compuestos presentes en la reacción con el tiempo (cinéticas de reacción).^[36] Esta ha sido la principal técnica empleada.
2. La espectrometría de masas acoplada a una fuente de ionización de electrospray (ESI-MS), que ha permitido identificar cualitativamente productos del mecanismo de reacción en fase

condensada que no se han podido detectar mediante espectroscopia infrarroja.

3. Por último, la microscopía electrónica de barrido (SEM) de partículas, una técnica que ha permitido estudiar la morfología de las partículas puras e internamente mezcladas antes y después de reaccionar con ozono.

Sistema Experimental

El sistema experimental descrito en capítulos anteriores tuvo que ampliarse para llevar a cabo estudios de ozonólisis de aerosoles. Para ello, se puso a punto un generador de ozono y un sistema de detección del gas por espectroscopia de absorción ultravioleta para monitorizar el ozono generado.

En la figura 3 se muestra una imagen del sistema de generación de ozono. Inicialmente, se regula la presión del O_2 que previamente se hace pasar por un filtro para eliminar posibles impurezas. Además, pasa por una válvula que evita grandes variaciones de presión de oxígeno en el generador de ozono. A continuación, se genera O_3 con un flujo controlado mediante un rotámetro.

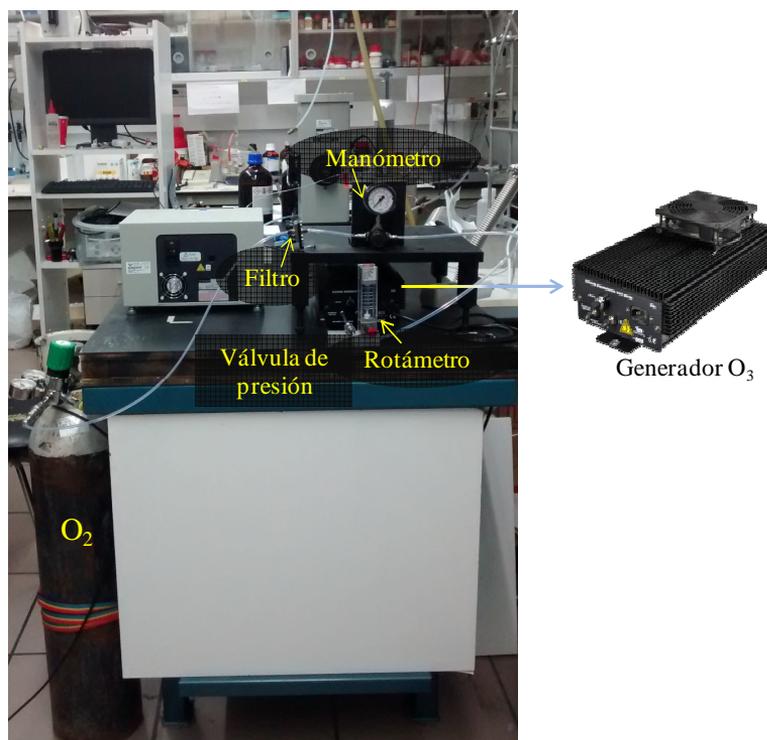


Figura 3: Imagen del montaje de generación de ozono.

El generador utilizado (modelo 802N de BMT) produce ozono por medio de una descarga en corona sobre un flujo de O₂ (Praxair, 99,9%). El oxígeno pasa por un arco eléctrico donde se disocia en átomos, que después se recombinan con otras moléculas de oxígeno para formar O₃. El generador está formado por un material cerámico plano dieléctrico y dos electrodos de tungsteno. El gas se conduce por tubos de perfluoroalcoóxido (PFA), polímero que presenta la misma estructura del teflón (PTFE) pero con modificaciones que permiten mayor resistencia al O₃ y a altas temperaturas.

El ozono se ha monitorizado por espectroscopia ultravioleta (UV) de absorción. El O₃ absorbe fuertemente radiación UV en la región de 200 a 300 nm (banda Hartley) y también en la región de Huggins (300 a 360 nm) aunque esta banda de absorción presenta una dependencia elevada con la temperatura. A su vez, también absorbe radiación entre las longitudes de onda de 440 a 1180 nm, aunque de forma débil. Esta banda presenta su máximo de absorción a 600 nm y es la única absorción fuerte en el visible. Se eligió la banda Hartley para llevar a cabo los experimentos de ozonólisis por su estabilidad e intensidad: la sección eficaz de absorción del ozono a 254 nm es $1.15 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$. [37] En la figura 4 se muestra un espectro de dicha banda obtenido experimentalmente.

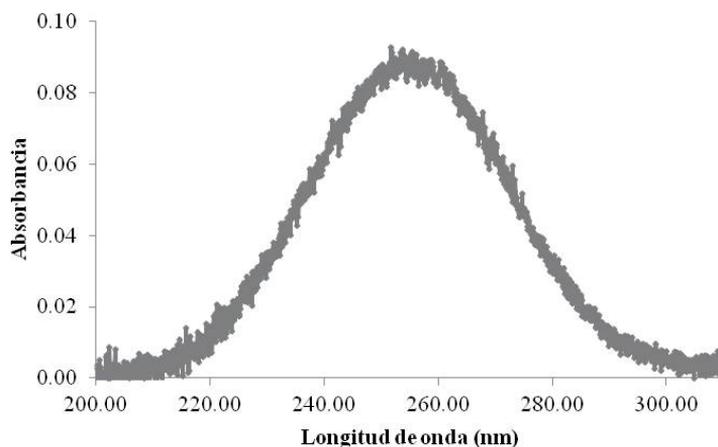


Figura 4: Espectro de absorción UV del ozono adquirido experimentalmente.

El sistema de monitorización del O₃ está compuesto principalmente por una fuente de radiación ultravioleta, un portacubetas donde se coloca una cubeta de flujo y un espectrómetro (véase figura 5). Las conexiones entre

la fuente de radiación, el portacubetas y el espectrómetro se realizaron mediante fibra óptica. A continuación, se detallan las características más relevantes de los componentes del sistema.

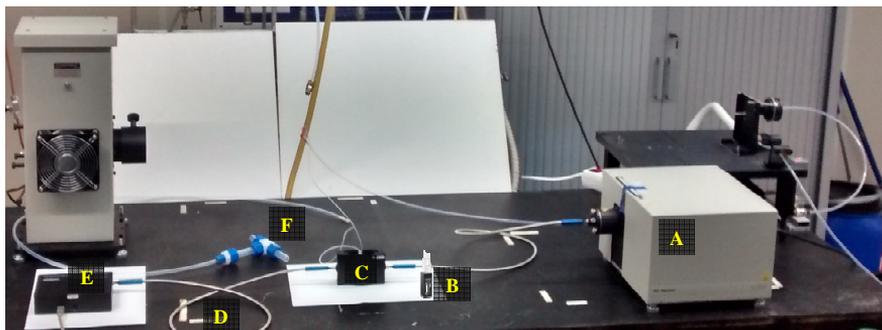


Figura 5: Imagen del sistema de monitorización del O₃. A) Fuente UV, B) Cubeta, C) Portacubetas, D) Fibra óptica, E) Espectrómetro de absorción UV, F) Adaptador para acoplar el ozono al sistema experimental infrarrojo.

- A. La fente de emisión UV es una lámpara de deuterio de 30 W que emite un espectro ultravioleta continuo entre 160 y 370 nm. La lámpara se encuentra dentro de un iluminador (Apex Fiber 70543) con un adaptador de fibra óptica a la salida que incluye una lente esférica de sílice fundida cuya función es focalizar la radiación UV en la fibra óptica.

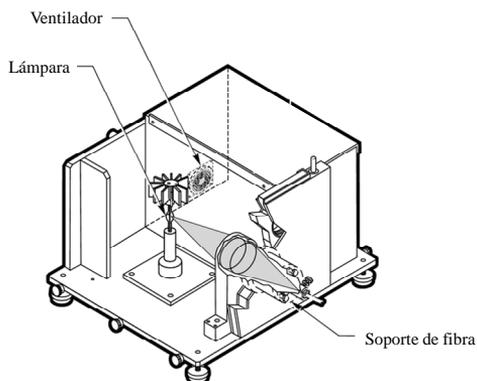


Figura 6: Esquema general del iluminador APEX que contiene la fuente de radiación UV.

- B. La cubeta utilizada es una celda de flujo de cuarzo (Hellma) que permite el paso de la radiación entre 200 y 2500 nm. El camino óptico es de 10 mm, el volumen de la misma es de 124 μ L y las dimensiones son de 35 mm x 12,5 mm x 12,5 mm.



Figura 7: Imagen de la celda de flujo.

- C. El portacubetas (modelo Newport 30750) es un compartimento que permite el paso de radiación procedente de fibra óptica que alberga la cubeta. Tiene incorporado un sistema óptico que permite acoplar radiación procedente de fibra óptica.
- D. La radiación en el sistema se transmitió mediante fibra óptica (Newport 78365). Estas fibras permiten el paso de radiación entre 180 y 1100 nm y tienen 1 m de longitud. El diámetro del núcleo de las fibras es de 600 μm .
- E. El espectrómetro utilizado (Mightex HRS-UV1-025) es un modelo compacto de alta resolución que tiene implantado un sistema de detección CCD, el cual detecta radiación en el rango de longitudes de onda de 200 a 400 nm y con una resolución de 0.25 nm.

La concentración de O_3 en el UV se calculó utilizando la ley de Lambert-Beer,

$$C_{\text{O}_3} = \frac{1}{\sigma l} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

La concentración habitual de O_3 detectado a la salida del generador mediante el sistema de monitorización es de $7,83 \times 10^{15}$ moléculas cm^{-3} . Por otro lado, se partió de una disolución de ácido maleico de 0,05 kg/L, bien puro o bien mezclado con sales en una proporción 1:1 en masa.

La concentración de ozono se estabiliza en 15 minutos a partir de la fijación de la potencia de la descarga eléctrica del generador y el flujo de salida de ozono generado. Una vez que la intensidad de la banda de absorción de O_3 se mantiene constante durante al menos 5 minutos, el flujo de ozono generado se mezcla con el de aerosol mediante una conexión en T (véase figura 5, F) previa a la celda de flujo descrita en el capítulo 1. Una vez controladas las condiciones de humedad relativa, los experimentos se llevan

a cabo en condiciones estancas, tomando como tiempo cero de la cinética el momento en que se cierra la celda de flujo.

Por otra parte, los experimentos de microscopía electrónica de barrido se llevaron a cabo utilizando el equipo explicado en el capítulo 2. La muestra se preparó atomizando las disoluciones de partida de ácido maleico puro y mezclado con sales. El flujo de aerosoles (6.78 L/min) se mezcló, con ayuda de una conexión en forma de T, con un flujo de O₃ (0.9 L/min). La mezcla se condujo por un tubo de silicona de 1 m de longitud hasta una bolsa de guantes que contenía un portamuestras de vidrio. El tubo de silicona se dirigió al portamuestras con el objetivo de favorecer la deposición de las partículas. La bolsa estanca tenía habilitada una salida de evacuación de gases. El tiempo de deposición de cada muestra fue de 30 minutos. Posteriormente, se metalizó la muestra con objeto de hacerla conductora y se analizó.

Los experimentos de espectrometría de masas se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro de masas QTOF de Waters modelo SYNAPT™ G2 HDMSTM disponible en el Servicio General de Análisis de la UPV/EHU. Este equipo consta de un espectrómetro de masas en tándem (QTOF) de masa exacta y alta resolución con diferentes fuentes de ionización. La exactitud de masa se encuentra en torno a 1 ppm y la sensibilidad es elevada. En este estudio se utilizó una fuente de ionización por electrospray (ESI).

La técnica ESI permite generar iones a presión atmosférica. La muestra, en nuestro caso una disolución acuosa de ácido maleico ozonizado, se bombea a través de un capilar de acero inoxidable cargado con una corriente eléctrica que oscila entre 2000 y 4000 V. La disolución se atomiza a medida que atraviesa el capilar a presión atmosférica. Después, las gotitas desolvatadas que contienen los iones se dirigen al espectrómetro de masas para ser analizadas. La dirección de los iones a lo largo del espectrómetro se induce por los efectos combinados de la atracción electrostática y de vacío.

El sistema cuenta con un gas de apoyo denominado gas de cono cuya función es desolvatar las gotas generadas por el electrospray. La ionización por electrospray es un proceso eficiente. Sin embargo, la energía de

activación varía para cada analito. Por tanto, es necesario definir el flujo de entrada de muestra así como el voltaje del capilar que se debe aplicar en cada sistema. Cabe tener en cuenta que tiene lugar una competición entre especies por la ionización y que además se pueden dar fenómenos de supresión de iones.^[38]

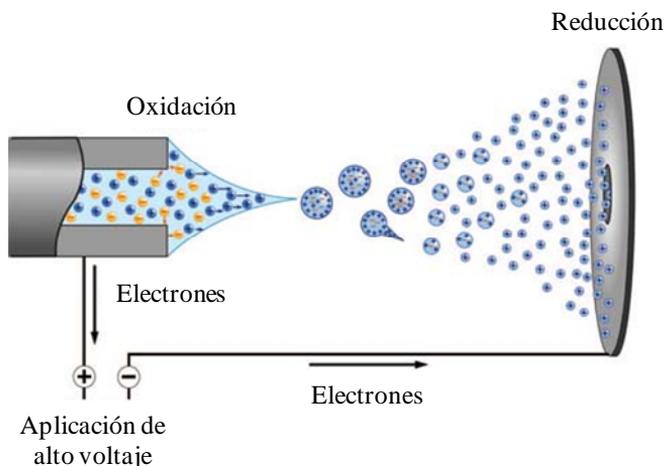


Figura 8: Esquema de ionización por ESI.^[38]

Inicialmente, se preparó una disolución de ácido maleico de concentración 0,05 kg/L. Esta se diluyó a alícuotas de entre 10 y 50 ppb que se analizaron para establecer la concentración óptima de trabajo que permitiese detectar ácido maleico con una intensidad de señal suficiente para poder detectar los productos de reacción. La concentración elegida fue de 50 ppb y se estableció el mismo procedimiento de dilución para las muestras ozonolizadas.

La muestra para ESI-MS se preparó burbujeando 100 mL de la disolución de ácido maleico puro o mezclada con las sales de concentración 0.05 kg/L con una concentración de 1.56×10^{17} molécula cm^{-3} de O_3 . La concentración es superior a la utilizada en la ozonólisis de los aerosoles ya que con 7.83×10^{15} molécula cm^{-3} no se detectaban productos de reacción hasta pasadas 24 horas.

También se modificaron los intervalos temporales de muestreo, tomándose alícuotas cada 30 minutos, ya que se observó que la reacción en disolución era mucho más lenta que en los aerosoles. Cabe mencionar que no

se pudieron extender los estudios de la reacción a disoluciones de ácido maleico mezclado con halogenuros de sodio debido a la alta concentración de ozono necesaria para llevar a cabo los experimentos, que deterioraba las juntas de la bolsa de guantes produciendo fugas. Por tanto, no se pudieron detectar nuevos productos de reacción en la ozonólisis de ácido maleico por la influencia de las sales en fase condensada.

Resultados y discusión

1. Caracterización espectroscópica de reactivos y productos

En este apartado se presenta la caracterización espectroscópica infrarroja de los reactivos y productos de la reacción de ozonólisis de los aerosoles de ácido maleico puro e internamente mezclados con sales de halogenuro en diferentes condiciones de HR.

Como se recordará del capítulo 1, el ácido maleico AM es un ácido dicarboxílico de 4 carbonos con un doble enlace. En la figura 9 se muestran espectros infrarrojos de aerosoles de AM generados a partir de una disolución acuosa de 0.05 kg/L en condiciones de humedad relativa baja (HR~0%) y elevada (HR~100%).

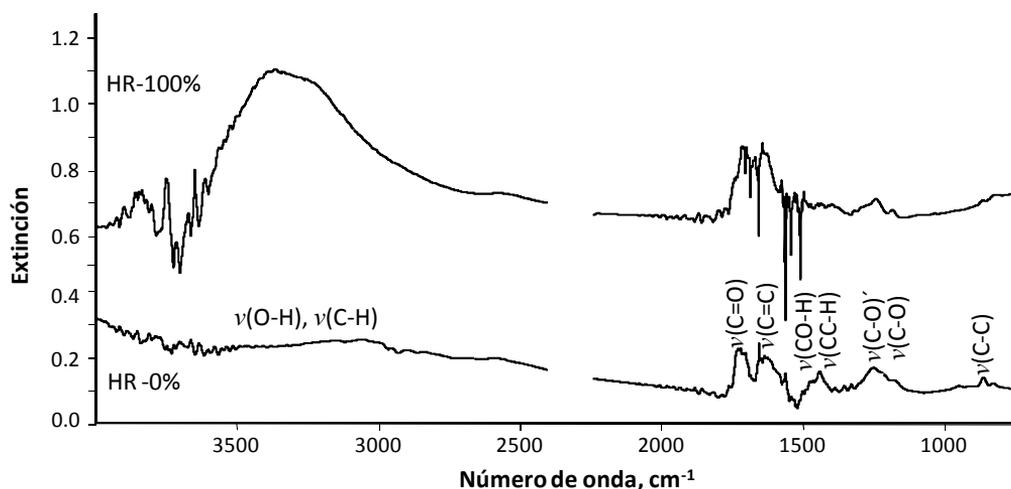


Figura 9: Espectro de aerosoles de AM puro a HR altas y bajas a temperatura ambiente.

El espectro de extinción infrarroja de las partículas de ácido maleico secas coincide en su totalidad con los recogidos en la literatura ^[39] y las

principales bandas de absorción, junto con algunas asignaciones, se resumen en la siguiente tabla:

Número de onda (cm^{-1})	Asignación	Comentarios
3400-2400	$\nu(\text{O-H}), \nu(\text{C-H})$	
1733	$\nu(\text{C=O})$	
1707	$\nu(\text{C=O})'$	Tensión del enlace C=O cuando forma parte de un enlace de hidrógeno intramolecular
1630	$\nu(\text{C=C})$	
1460	$\delta(\text{CO-H})$	
1436	$\delta(\text{CC-H})$	Deformación del enlace C-H en el plano
1332		Característica espectral del confórmero trans de AM superficial
1247	$\nu(\text{C-O})', \nu(\text{C-O})$	
1218		
1175	$\delta(\text{CC-H})$	Deformación del enlace C-H en el plano
949	$\nu(\text{C-C})$	
862	$\gamma(\text{CH}), \gamma(\text{CH})'$	Deformación del enlace CH fuera del plano
825	$\tau(\text{C-O})$	

Tabla 1: Caracterización espectral IR de los aerosoles de ácido maleico.

Una vez caracterizados los aerosoles de naturaleza orgánica antes de reaccionar, se registró la evolución temporal de los aerosoles de ácido maleico expuestos a ozono en condiciones estacionarias, de la manera descrita en el apartado del sistema experimental. En general, los espectros se recogían a intervalos de 30 segundos en los primeros 20 minutos de la reacción y cada 5 minutos en el tiempo restante de la reacción. En la figura 10 se pueden ver los espectros infrarrojos correspondientes a la evolución temporal de la ozonólisis de aerosoles de ácido maleico puro en condiciones de HR~ 0% y a temperatura ambiente.

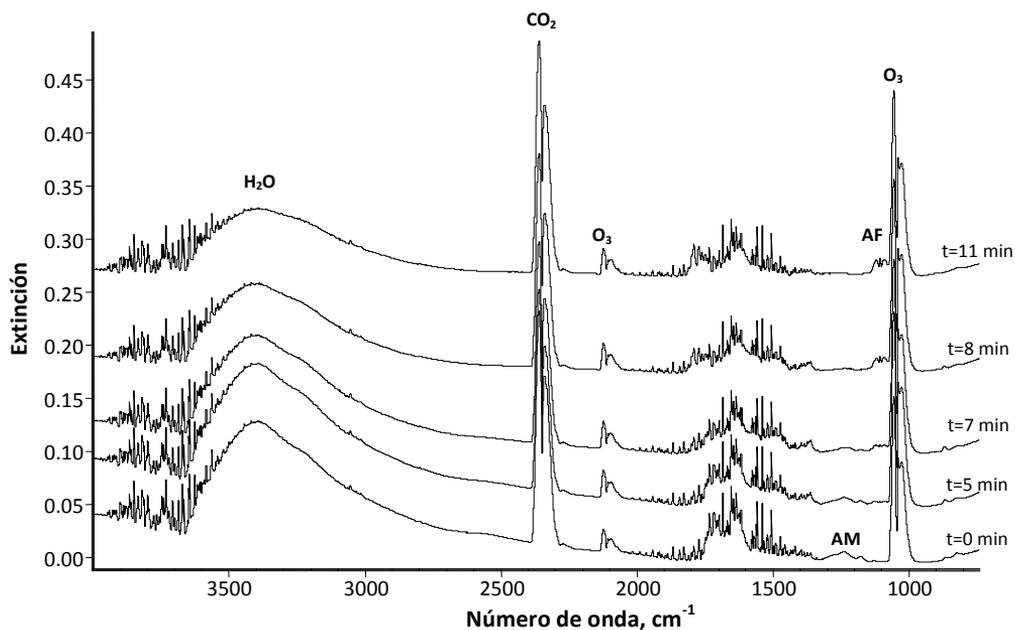


Figura 10: Espectros IR de aerosoles de ácido maleico (AM) recogidos a diferentes tiempos de ozonólisis en condiciones de HR-0%. La abreviatura AF corresponde a ácido fórmico.

En la figura 11 se muestra un zoom en el intervalo $1000 - 1340 \text{ cm}^{-1}$ de algunos de los espectros de la figura 10 para hacer incidencia en la evolución temporal de las bandas de ácido maleico expuestas a ozono. En la figura se puede ver cómo la tensión del enlace C-O y la deformación del enlace CC-H del ácido maleico (1247 y 1175 cm^{-1}) desaparecen a medida que avanza la reacción. Sin embargo, al mismo tiempo aparecen nuevas bandas de absorción correspondientes a productos (1120 y 1092 cm^{-1}).

Estas variaciones espectrales demuestran que el ácido maleico reacciona de forma inmediata con el ozono, y que a medida que el tiempo de exposición de ozono aumenta, el AM se consume gradualmente y aparecen nuevos productos de reacción.

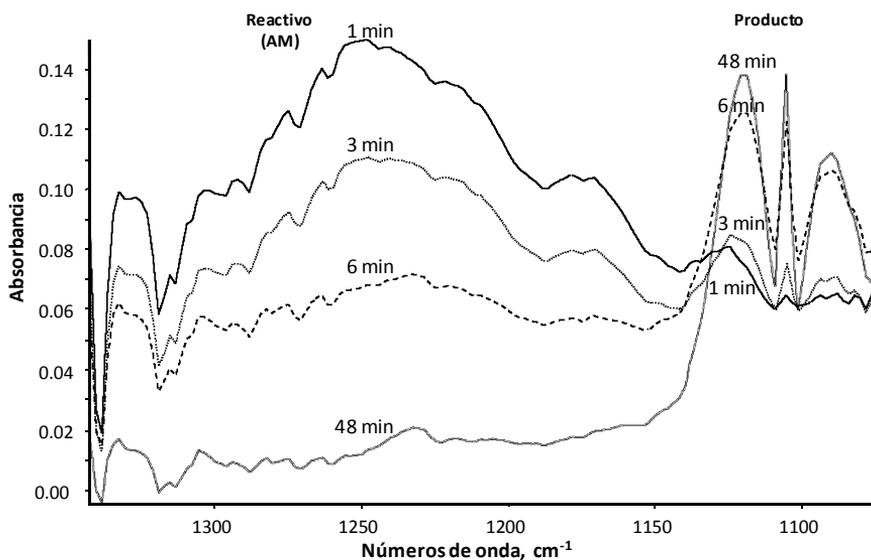


Figura 11: Espectros IR de aerosoles de AM expuestos a ozono recogidos a diferentes tiempos de la ozonólisis.

Las bandas de absorción de los espectros a obtenidos a diferentes tiempos de reacción se compararon con los espectros infrarrojos de los productos de reacción principales propuestos en la literatura: ácido glioxílico, ácido oxálico y ácido fórmico. [16, 18, 19, 20, 21,23] Esta comparación permite confirmar que la concentración del ácido oxálico y glioxílico se encuentra por debajo del límite de detección del espectrómetro en estas condiciones.

Sin embargo, las características espectrales principales de los productos de reacción permiten identificar al CO_2 y el ácido fórmico AF (HCOOH) en fase gas, coincidiendo con los estudios realizados en disolución. [21] Las bandas espectrales características de los productos aparecen en 2347 cm^{-1} para el CO_2 y en 1790 cm^{-1} y 1120 cm^{-1} para el AF. Ambas muestran una forma definida característica de las especies en fase gas (envolvente PQR en el caso del ácido fórmico) como se puede ver en la figura 10.

La concentración de CO_2 observada es comparable a la observada en condiciones de adquisición de espectro de referencia (sin muestra en el tubo de flujo) en la mayoría de los experimentos, por tanto, la cuantificación de este producto de reacción es problemática. Sin embargo, el AF debe provenir necesariamente de la reacción de los aerosoles de ácido maleico con el

ozono. Por tanto, el progreso de la reacción puede monitorizarse siguiendo la intensidad de las bandas de absorción del ácido fórmico. La región que incluye la tensión del enlace C-O del ácido fórmico en el rango de 1145 a 1076 cm^{-1} se eligió para monitorizar la evolución de la ozonólisis en todos los sistemas estudiados, ya que no muestra interferencias con otras bandas. Por otra parte, la reacción de ácido fórmico con el ozono puede considerarse despreciable debido a que la velocidad de reacción es muy lenta.^[40]

Por otro lado, la variación de la concentración de ácido maleico se debe tanto a la reacción del compuesto con el ozono como a la sedimentación de las partículas en el tubo de flujo. Se ha tratado de determinar la velocidad de sedimentación de las partículas de ácido maleico y sustraerla de la velocidad de desaparición total, para obtener así la velocidad de reacción del ácido maleico. Sin embargo, únicamente es posible llevar a cabo esta sustracción en los primeros 5-8 minutos de la reacción, antes de la desaparición total de las bandas de AM. Por tanto, la monitorización de este compuesto en nuestras condiciones experimentales no es adecuada para seguir la evolución temporal de la reacción.

Una vez establecidas y optimizadas las condiciones experimentales para llevar a cabo el estudio de la ozonólisis de aerosoles de ácido maleico, el estudio se amplió modificando la humedad relativa y formando partículas internamente mezcladas de AM con NaCl, NaBr y NaI, en todos los casos en proporción 1:1 en masa. En ambos casos, se observaron diferencias tanto en las velocidades como en los rendimientos de reacción, aunque no se detectó ningún producto de reacción diferente a los observados para las partículas de AM puras en condiciones de HR bajas. Estas variaciones se detallarán y se explicarán a lo largo del capítulo.

2. Evolución temporal de reactivos y productos de la ozonólisis

A la hora de presentar los resultados obtenidos de las cinéticas estudiadas es necesario conocer en primer lugar las concentraciones iniciales absolutas de los reactivos.

Como ya se ha mencionado en el apartado del sistema experimental, la concentración habitual de O_3 generado es de 7.83×10^{15} moléculas cm^{-3} . Esta concentración se mide utilizando el sistema de monitorización del ozono mediante espectroscopia UV-visible y corresponde a la concentración a la salida del generador de O_3 . Sin embargo, el gas se diluye en la celda de flujo de aerosol del sistema experimental de espectroscopia IR, por lo que es necesario evaluar la concentración inicial de ozono en dicha celda. En principio es posible calcular su valor a partir de la medida de absorbancia infrarroja del O_3 en la celda de aerosol. Sin embargo, no se dispone de datos de la sección eficaz de absorción infrarroja del O_3 a baja resolución, por lo que la concentración del gas en la celda se ha calculado estimando la dilución al combinar el flujo de O_3 con el de aerosol. Teniendo en cuenta que el flujo de salida de O_3 (0.9 L/min) con una concentración de 7.83×10^{15} moléculas cm^{-3} se diluye en un flujo de aerosol de 6.48 L/min, la concentración del gas en la celda IR es de 9.54×10^{14} moléculas cm^{-3} . La evolución temporal de ozono se podía monitorizar en la celda de flujo mediante espectroscopia infrarroja como se muestra en la figura 13 para el experimento de ozonólisis de partículas sólidas de ácido maleico puro.

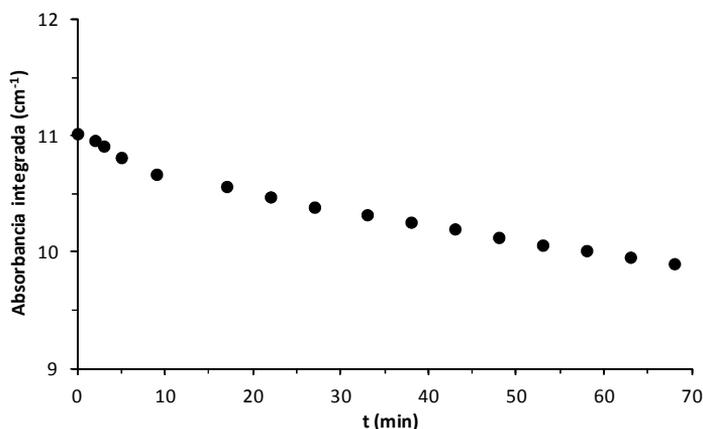


Figura 13: Curva de evolución de ozono. Se representa la absorbancia en el área de integración: $1076,102-970,035 \text{ cm}^{-1}$ frente al tiempo.

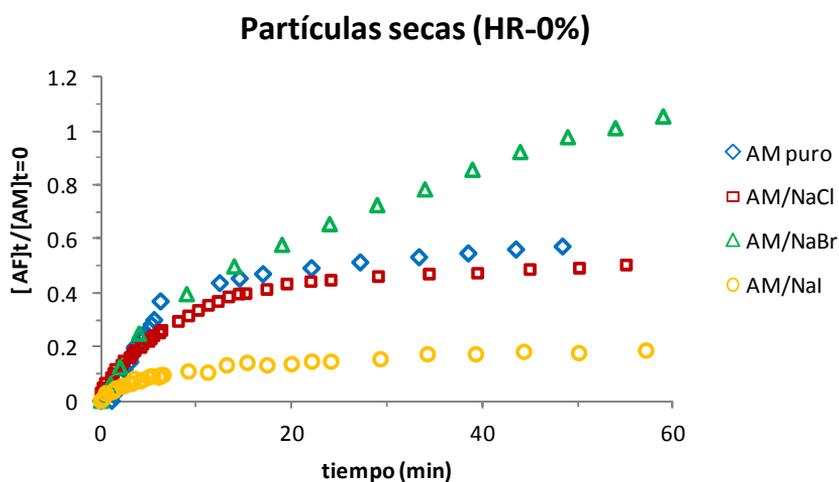
Por otra parte, el aerosol de ácido maleico, bien puro o mezclado con sales se preparó a partir de una disolución acuosa de concentración total 0,05 kg/L. Las mezclas AM/NaX se prepararon en una proporción 1:1 en masa. La concentración de ácido maleico en las partículas del aerosol se determinó

midiendo el área de absorción de las bandas libres de interferencias en la región de 1303,665-1151,314 cm^{-1} utilizando la ley de Lambert-Beer y teniendo en cuenta la sección eficaz de absorción determinada experimentalmente para este intervalo ($\sigma=2,563 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{molécula}$). Por ejemplo, en ausencia de sales la concentración inicial de ácido maleico en la celda de flujo era de $3.76 \times 10^{14} \text{ molécula/cm}^3$.

2.1 Curvas de evolución temporal del ácido fórmico

Las concentraciones absolutas de ácido fórmico en la reacción se han calculado a partir de su absorbancia integrada en la región de 1076,1-1145,5 cm^{-1} del espectro y la sección eficaz de absorción $4,076 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{molécula}$ [41] en dicho intervalo.

En la figura 14 se muestran las curvas de evolución de ácido fórmico de la reacción para los sistemas de ácido maleico puro y ácido maleico/NaX (X=Cl, Br, I) en diferentes condiciones de HR. Se ha representado la $[AF]_t / [AM]_{t=0}$ frente al tiempo, para tener en cuenta el efecto de la dilución de las sales en la formación de ácido maleico en las partículas.



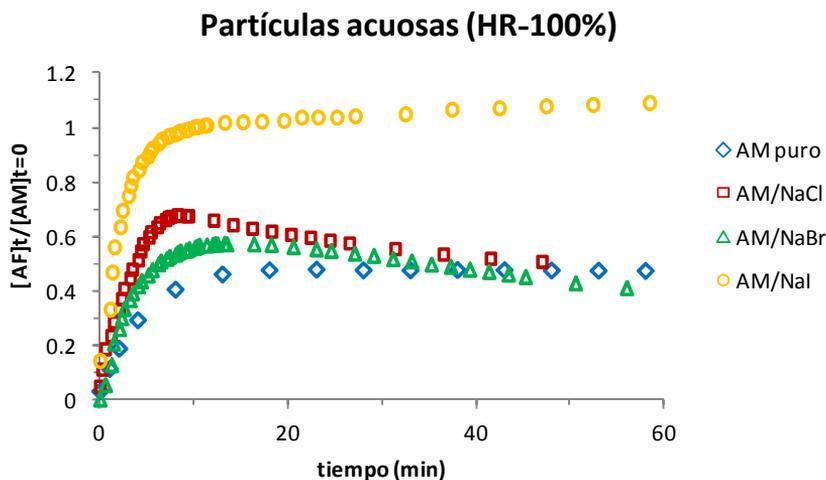


Figura 14: Curvas de evolución de ácido fórmico.

Los resultados de la figura 14 permiten constatar que existen diferencias considerables entre la reactividad de partículas de AM puro y de cada uno de los sistemas AM/NaX, así como entre partículas sólidas y líquidas. Las observaciones se pueden agrupar en dos bloques:

A tiempos cortos de reacción (0-5 min), la velocidad de formación de AF es mayor en partículas líquidas que en sólidas en todos los sistemas, y presenta el siguiente orden:

- partículas sólidas: AM puro > AM/NaBr ≈ AM/NaCl > AM/NaI
- partículas líquidas: AM/NaI > AM/NaBr ≈ AM/NaCl > AM puro

En general, en partículas sólidas la presencia de la sal tiende a disminuir la velocidad de reacción, mientras que produce el efecto opuesto en partículas líquidas. Es de resaltar el comportamiento extremo del sistema AM/NaI, que produce la menor velocidad de reacción en partículas secas, y la mayor en líquidas.

A tiempos largos de reacción (5-60 min), la formación de AF en partículas sólidas alcanza valores límite de forma asintótica, excepto en el sistema AM/NaBr, en el que la tendencia es más lenta. Este sistema de AM/NaBr produce el mayor rendimiento en AF, mientras que el sistema AM/NaI produce el menor. En partículas líquidas, los sistemas AM puro y

AM/NaI rápidamente (5-10 min) alcanzan valores límite para [AF]. Sin embargo, en los sistemas AM/NaCl y AM/NaBr, [AF] alcanza un valor máximo hacia $t=7-10$ min, tras lo cual decrece lentamente. También es llamativo el comportamiento del sistema AM/NaI, que produce los menores rendimientos de AF en partículas sólidas ($[AF]_t / [AM]_0 = 0.18$ a 60 min), y los mayores en partículas líquidas ($[AF]_t / [AM]_0 \approx 1$ a 60 min).

2.2 Discusión cualitativa de los resultados de la evolución $[AF]_t$

Atendiendo a los resultados anteriores y teniendo en cuenta el mecanismo de ozonólisis presentado (véase figura 2), es posible racionalizar varias de las observaciones anteriores.

Las mayores velocidades de formación de AF en partículas líquidas a tiempos cortos pueden explicarse debido a que, en presencia de agua, existe un canal adicional de formación de AF debido a la ruta de formación del intermedio hidroxiacetil hidroperóxido. También pueden deberse a mayores concentraciones de AM y O_3 disueltos en las partículas líquidas con respecto a las sólidas, en las que solamente reaccionarán el AM superficial y el O_3 adsorbido sobre él.^[20, 42]

La disminución de la velocidad de formación de AF a $t > 10$ min en partículas secas hasta llegar a valores próximos a cero (comportamiento asintótico) puede explicarse por una alteración química de la superficie de las partículas con productos en fase condensada a medida que avanza la reacción. Estos dificultan el contacto del O_3 adsorbido con AM e inhiben la reacción.

En condiciones de HR alta, los ajustes exponenciales claramente muestran un comportamiento temporal separado en dos pasos o procesos, excepto en el caso de los aerosoles de AM/NaI. En estas condiciones la banda de absorción del ácido fórmico aumenta hasta un instante a partir del cual disminuye, dato que implica un segundo proceso de reacción, como se ha explicado anteriormente. La cinética en dos pasos o procesos sugiere que el ácido fórmico estará implicado en reacciones que predominarán a medida que aumenta la concentración de AF en la celda. De esta manera,

considerando los tiempos largos de reacción, el AF podría considerarse un producto intermedio de la reacción.^[33]

Los datos obtenidos sugieren que la velocidad de la ozonólisis es altamente dependiente del estado físico de las partículas y del contenido de agua de las mismas ya que las partículas acuosas reaccionan mucho más rápido que las sólidas.^[24] La naturaleza del ácido maleico le permite atrapar moléculas de H₂O mediante enlaces de H en diferentes condiciones de HR. Al aumentar la humedad, en la superficie de las partículas estarán presentes las moléculas de ácido maleico así como moléculas de H₂O en fase condensada, como se puede verificar con los espectros IR. Además, cabe tener en cuenta la solubilidad del O₃ en agua (109 mg/L a 25°C),^[2] 13 veces mayor que la del O₂. Por tanto, el ozono se disolverá en la superficie acuosa de las partículas y favorecerá la probabilidad de adsorción en las moléculas de ácido maleico para iniciar la reacción.^[2]

Las observaciones permiten concluir que existe una especificidad de las sales en la ozonólisis de los aerosoles. La dependencia de la reactividad con la naturaleza del anión haluro puede atribuirse a la variación de la velocidad de reacción con las propiedades físicas y químicas del sustrato de reacción.^[43, 44] A $t < 5$ min, en partículas líquidas la adición del ion X^- origina un notable aumento de $d[AF]/dt$ en el orden $AM/I^- > AM/Br^- \approx AM/Cl^- > AM$ puro, mientras que en partículas secas $d[AF]/dt$ disminuye aproximadamente en el orden inverso al anterior, aunque la tendencia no es tan clara. Este hecho puede deberse a que la reactividad esté influida por el volumen iónico de X^- ($V(I^-) > V(Br^-) > V(Cl^-)$) o alguna propiedad física relacionada con el volumen, tal como la polarizabilidad. Para visualizar esta tendencia, en la figura 15 se representa el cociente $[AF](X^-)/[AF]$ frente a $V(X^-)$ a $t=5$ min, donde $[AF](X^-)$ es la concentración de AF en las partículas internamente mezcladas AM/NaX , y $[AF]$ es la concentración de AF en las partículas puras de AM. A tiempos largos el orden anterior se modifica, lo que sugiere una dependencia más compleja.

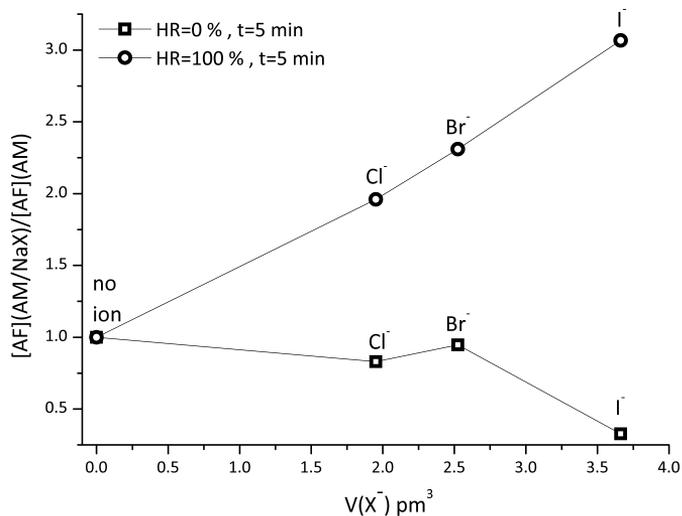


Figura 15: Evolución de la producción de ácido fórmico en la ozonólisis de ácido maleico internamente mezclado con halogenuros de sodio en función del volumen que ocupan los aniones.

La disminución de [AF] observada en partículas líquidas con iones Cl^- y Br^- a $t > 10$ min solamente puede deberse a una incorporación de las moléculas de AF a la fase líquida de las partículas. Se excluye con una alta probabilidad la formación de productos en fase gaseosa, puesto que no hemos detectado ninguna banda nueva en el espectro infrarrojo. El AF puede pasar a la fase acuosa bien debido a un posible incremento de solubilidad en las partículas a medida que transcurre la reacción, bien por la presencia de un canal de reacción adicional del AF con productos de reacción en fase líquida. En cualquier caso, no hemos podido comprobar estas hipótesis, ya que no se procedió a un análisis de la composición de las partículas sedimentadas.

3. Modelado cinético de reactividad

3.1 Modelo cinético PRA

A fin de obtener valores de coeficientes de velocidad de los procesos observados, se ha aplicado un modelo cinético al mecanismo de ozonólisis descrito en la figura 2. El modelo planteado por Pöschl, Rudich, y Ammann (PRA) es adecuado para tratar cinéticas de reacciones heterogéneas y multifase en aerosoles atmosféricos. Se trata de un modelo superficial simple que permite explicar fenómenos físico-químicos en la interfaz gas-partícula en diferentes condiciones de humedad relativa. Para ello se trata la superficie del aerosol como una doble capa:^[45,46]

- una capa superficial cuasiestática que está formada por componentes de la partícula casi-no-volátiles, es decir, ácido maleico, y
- una capa de adsorción que consiste en moléculas adsorbidas volátiles, en nuestro caso ozono.

Por tanto, de acuerdo con el modelo PRA, la doble capa puede dividirse de acuerdo con la naturaleza de los componentes de la reacción de acuerdo con el esquema planteado en la figura 16.

Fase Gas O ₃ (g)	
Fase Gas cercana a la superficie O ₃ (gs)	
Capa de adsorción O ₃ (s)	
Capa superficial cuasi-estática AM(ss)	
Seno de la partícula cercano a la superficie AM(bs), O ₃ (bs)	
Seno de la partícula AM(s)	

Figura 16: Representación de las capas superficiales de una partícula según el modelo cinético PRA.

En este modelo es adecuado definir la fase interna de la partícula cercana a la superficie para describir de forma adecuada el transporte de masa superficie-zona interna y la influencia que tiene la composición de la partícula en los procesos superficiales. Las especies químicas presentes en dicha capa no se exponen de manera directa al gas ni a las especies de la capa

de adsorción, pero sí interaccionan con la capa superficial cuasi-elástica y pueden influir en sus propiedades químico-físicas.

El modelo cinético utilizado se basa en el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood y se ha elegido por ser el más adecuado para describir la reactividad heterogénea de aerosoles y el menos complejo para describir de forma consistente efectos de saturación de la superficie. En él se han tomado las siguientes aproximaciones:

- La velocidad de las reacciones superficiales presenta una dependencia simple con la concentración media superficial de los reactivos y las desviaciones debidas a heterogeneidades de la superficie o interferencias químicas se compensan estadísticamente.
- La contribución de las moléculas en fase gas adsorbidas a la composición química y a las propiedades químico-físicas de la capa superficial cuasi estática es insignificante.

Se asume que la ozonólisis en partículas sólidas transcurre en la capa superficial de las partículas de aerosol y solo están implicadas las especies adsorbidas (O_3) y los componentes de la capa superficial cuasiestática (AM y sales), ya que la difusión tanto interna como externa al interior de la partícula es muy lenta si la comparamos con el efecto de la reactividad de la concentración superficial de los compuestos de la partícula.

El transporte de masa del O_3 y del AM entre la fase gaseosa cercana a la superficie (gs), la capa de adsorción (s), la capa superficial cuasiestática (ss) y la parte interna de la partícula cercana a la superficie (bs) se puede resumir como,



donde J_{ads} y J_{des} son las constantes de adsorción y desorción del O_3 ; y $J_{s,b}$ y $J_{b,s}$ son las constantes que definen el transporte de ácido maleico. Estas constantes se dan en unidades de molécula $m^{-2} s^{-1}$.

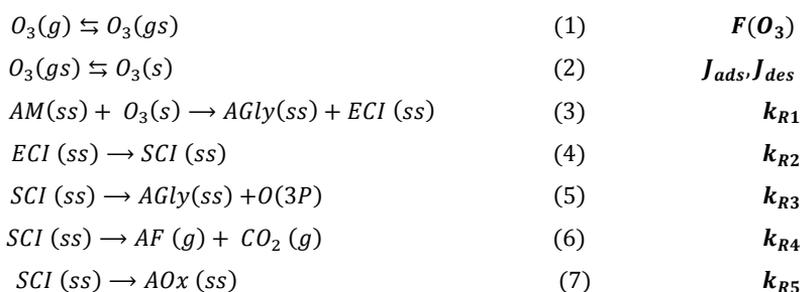
En este caso, a la hora de describir los balances de masa no se ha tenido en cuenta el transporte de masa del ácido maleico. También se ha

supuesto que la contribución del transporte de masa del ozono a la composición química y a las propiedades de la capa superficial es despreciable.

3.2 Aplicación al mecanismo de ozonólisis de ácido maleico

Teniendo en cuenta el mecanismo propuesto de ozonólisis de AM,^[19] se consideran los siguientes procesos:

a) Partículas sólidas



donde AM: ácido maleico; AGly: ácido glioxílico; ECI: intermedio Criegee excitado; SCI: intermedio Criegee estabilizado; AF: ácido fórmico; AOx: ácido oxálico y,

(1) Difusión de $O_3(g)$ a la superficie.

(2) Adsorción/desorción de ozono en la superficie.

(3)-(7) Reacciones superficiales y desorción de productos gaseosos, en especial AF (g).

El flujo difusional de $O_3(g)$ desde la fase gas a la partícula depende del régimen de flujo en que nos encontremos. Nuestras condiciones experimentales corresponden al régimen continuo, para el cual el recorrido libre medio de las moléculas de ozono, $\lambda(O_3) \sim 60 \text{ nm}$,^[45,46] es mucho menor que el diámetro medio de las partículas, $D_p \sim 0.85 \mu\text{m}$. En estas condiciones, el flujo de ozono a la superficie de las partículas está limitado por la difusión en fase gas solamente si $Kn(O_3)/\gamma(O_3) \ll 1$, donde $\gamma(O_3)$ es el coeficiente de incorporación del ozono sobre la superficie y $Kn(O_3)$ es el número de Knudsen.^[47] Este número se define como $Kn(O_3) = 6D_g(O_3)/(c(O_3)D_p)$, donde $c(O_3)$ es la velocidad media de las moléculas de ozono en fase gas definida

como $c_{O_3} = \left(\frac{8RT}{\pi M_{O_3}}\right)^{1/2}$, y $D_g(O_3)$ es el coeficiente de difusión, que vale $D_g(O_3) = 0.2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $T=293 \text{ K}$.^[47] Empleando un valor de $c(O_3)=3.6 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$, resulta $K_n(O_3) = 0.0039$. Por otro lado, $\gamma(O_3) \sim 10^{-7}$ para incorporación sobre una superficie de ácido maleico.^[19] De esta manera, resulta $K_n(O_3)/\gamma(O_3) \gg 1$, por lo cual concluimos que el proceso global no está limitado por la difusión en fase gas del ozono a la superficie.

Las velocidades de adsorción y desorción del O_3 en la superficie de la partícula del aerosol J_{ads,O_3} y J_{des,O_3} vienen dadas por las expresiones,^[45]

$$J_{ads,O_3} = \alpha_{s,\theta,O_3} \frac{c_{O_3}}{4} [O_3(g)] (1 - \theta_{s,O_3})$$

$$J_{des,O_3} = k_{d,O_3} [O_3(s)] = \frac{\theta_{s,O_3}}{\tau_{d,O_3} \sigma_{O_3}}$$

donde τ_{d,O_3} es el tiempo de vida de desorción del ozono, σ_{O_3} es la sección eficaz del O_3 en la capa de adsorción, α_{s,θ,O_3} es el coeficiente de acomodación superficial en una superficie limpia y θ_{s,O_3} es el recubrimiento de la capa superficial de adsorción.

Es posible estimar estas velocidades empleando datos para la adsorción de ozono sobre benzoapireno (únicos datos disponibles para un caso similar):^[48]

$$\alpha_{s,\theta,O_3} = 10^{-3}$$

$$c_{O_3} = 3.6 \times 10^4 \text{ cm s}^{-1} \text{ a } 297 \text{ K}$$

$$\tau_{d,O_3} = 18 \text{ s}$$

$$\sigma_{O_3} = 3.8 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$$

La fracción de recubrimiento θ_{s,O_3} puede calcularse mediante la ecuación,

$$\theta_{s,O_3} = \frac{K_{ads,O_3} [O_3]_g}{1 + K_{ads,O_3} [O_3]_g} \quad (\text{isoterma de Langmuir})$$

y la concentración de ozono superficial se puede expresar como

$$[O_3(s)] = \frac{1}{\sigma_{O_3}} \frac{K_{ads,O_3} [O_3]_g}{1 + K_{ads,O_3} [O_3]_g}$$

Para O_3 sobre benzoapireno, $K_{ads,O_3} = 3.3 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1}$. Con lo cual resulta $\theta_{s,O_3} = 0.239$, y de aquí

$$J_{ads,O_3} = 6.53 \times 10^{15} \text{ molécula cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Análogamente, resulta $J_{des,O_3} = 3.49 \times 10^{12} \text{ molécula cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Para estimar la magnitud de las velocidades de reacción, puede emplearse el valor de la constante de velocidad de reacción medida para la ozonólisis de benzoapireno:^[48]

$$k = 2.1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

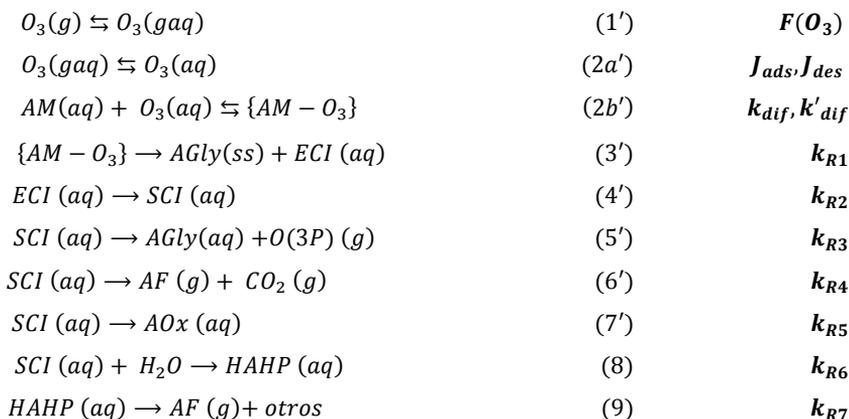
Según la ecuación (3) del mecanismo, si $v = k[O_3(s)][AM(ss)]$, y tomando valores de concentraciones iniciales de $[O_3(s)] = 6.30 \times 10^{13} \text{ molec cm}^{-2}$ y $[AM(ss)] = 3.95 \times 10^{12} \text{ molec cm}^{-2}$, resulta $v = 5.23 \times 10^9 \text{ molec cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

De las anteriores estimaciones se puede concluir:

a) el valor de la velocidad de difusión es mucho menor que la velocidad del proceso de reacción, por lo que, en la práctica, la velocidad neta del proceso no se ve afectada por la difusión del ozono gaseoso a la superficie. En tal caso se puede realizar la aproximación $[O_3(g)] = [O_3(s)]$.

b) El valor de la velocidad de adsorción J_{ads,O_3} resulta ser muy superior a los valores de velocidad de reacción medidos para sistemas similares. Por otro lado, la velocidad de desorción J_{des,O_3} es tres órdenes de magnitud más pequeña. De esta manera, se puede suponer que el O_3 se encuentra en equilibrio de adsorción, y que la desorción es muy lenta. Por tanto, en primera aproximación es razonable suponer que la velocidad de reacción de ozonólisis esté limitada por la velocidad de los procesos puramente reactivos, ecuaciones: (3)-(7).

b) Partículas líquidas



En este caso, los cambios principales respecto al caso de partículas sólidas se encuentran en las etapas (2a') y (2b'), en las que tiene lugar la incorporación del ozono gaseoso en la superficie líquida, y la difusión del ozono disuelto dentro de la partícula, hasta formar el par de encuentro $\{AM - O_3\}$, que posteriormente reacciona.

Es posible evaluar el tiempo en que transcurren estos procesos y evaluar si existe alguno que limite la velocidad global. ^[20]

- Tiempo medio de difusión del O_3 en fase gas a la superficie de la partícula, definido como

$$\tau_g = \frac{D_p^2}{4\pi^2 D_g(O_3)} = 5,68 \times 10^{-10} \text{ s}$$

donde $D_g(O_3)$ es el coeficiente de difusión del O_3 en fase gas ($0.2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$) ^[47] y D_p es el diámetro geométrico medio de la partícula medido con el espectrómetro aerodinámico de partículas de AM $D_p = 0.67 \text{ }\mu\text{m}$.

- Tiempo medio de acomodación del O_3 en la superficie de la gota acuosa, definido de la siguiente manera:

$$\tau_H = D_l(O_3) \left[\frac{4HRT}{\alpha c(O_3)} \right]^{-2} = 5,54 \times 10^{-8} \text{ s}$$

donde $D_l(O_3)$ es el coeficiente de difusión del O_3 en fase acuosa ($1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $T = 298\text{K}$), $^{[49]}$ H es la constante de la ley de Henry del O_3 en disolución ($1.15 \times 10^{-2} \text{ M atm}^{-1}$ a 297K), $^{[42]}$ R es la constante universal de los gases ideales ($0.082 \text{ atm K}^{-1} \text{ M}^{-1}$) y T es la temperatura media del experimento (297K), Por último, α es el coeficiente de acomodación de masa del ozono en la disolución de AM. Como esta magnitud no se ha determinado, en su lugar se ha utilizado el valor estimado para gotas de agua pura $\alpha = 1 \times 10^{-2}$. $^{[20]}$

- Tiempo medio de difusión del O_3 en la gota asumiendo que se trata de una partícula esférica, definido como

$$\tau_{\text{aq}} = \frac{D_p^2}{4\pi^2 D_l(O_3)} = 6,32 \times 10^{-4} \text{ s}$$

- Tiempo medio de la reacción química con el ácido maleico tanto en la superficie como en el interior de la gota.

En un estudio de la ozonólisis de fumarato (confórmero trans de ácido maleico) disuelto en gotas $^{[20, 49]}$ se determinó el coeficiente de velocidad bimolecular en fase líquida $k_2 = (2.7 \pm 2) \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Hemos tomado este valor para estimar el orden de magnitud del tiempo de reacción del ozono τ_r característico de una gota acuosa de concentración 0.05 kg/L (0.43M) mediante la ecuación,

$$\tau_r = \frac{1}{k_2 [\text{AM}]} = 8.59 \times 10^{-6} \text{ s}$$

A partir de los tiempos que duran los cuatro procesos citados para la reactividad de partículas acuosas se puede concluir que el factor limitante de la reacción es la difusión del O_3 dentro de la gota. Teniendo en cuenta que el tiempo de reacción estimado del O_3 con el ácido ($8.59 \times 10^{-6} \text{ s}$) es mucho más rápido que el tiempo de difusión del O_3 en la partícula acuosa ($6.32 \times 10^{-4} \text{ s}$) se puede concluir que la ozonólisis de ácido maleico en condiciones de humedad relativa alta se confina en la región superficial de las partículas. Esto ocurrirá siempre que la reacción presente una velocidad similar a la del fumarato ya que si fuese más lenta, podría competir con la difusión del O_3 en la partícula. Al igual que en el caso de las partículas sólidas, el O_3 se encuentra

en equilibrio de adsorción y que la desorción es muy lenta. Por tanto, en primera aproximación es razonable suponer que la velocidad de reacción de ozonólisis esté limitada por la velocidad por la difusión del O₃ en la partícula y la formación del par de encuentro {AM-O₃}.

También se ha calculado la distancia media recorrida por una molécula de ozono en la partícula acuosa de ácido maleico antes de reaccionar mediante la ecuación siguiente:

$$l_c = \left(\frac{D_1(O_3)}{k_2[AM]} \right)^{1/2} = 0.126 \mu\text{m}$$

Este valor, obtenido a partir de una constante de velocidad aproximada (fumarato), es mucho más pequeño que el diámetro medio de las partículas de ácido maleico medido experimentalmente ($D_p \sim 0.85 \mu\text{m}$). Este dato confirma que la reacción se da en la parte externa de las partículas y no llega a homogeneizarse.

El comportamiento cinético expuesto puede complicarse debido a factores adicionales como la variación de composición química de la superficie de la partícula a medida que avanza la reacción. Este fenómeno podría alterar la distancia de difusión de las moléculas de ozono antes de reaccionar aumentando la velocidad de reacción. A pesar de ello, es posible tratar la cinética de las partículas acuosa tomando el modelo superficial de doble capa y aplicar el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para estudiar las cinéticas de los sistemas en condiciones de HR alta. De esta manera podrán compararse las constantes de velocidad de ozonólisis de ácido maleico en diferentes condiciones de humedad relativa.

3.3 Ecuaciones cinéticas y obtención de las constantes de velocidades de reacción

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, es posible plantear las ecuaciones de velocidad para los procesos descritos y obtener así una expresión para la velocidad neta del proceso de ozonólisis. De esta manera, empleando los resultados de [AF](t) será posible confirmar si el mecanismo es

compatible con los resultados experimentales y, en tal caso, podrá determinarse la constante de velocidad aparente del proceso.

Para partículas sólidas, la velocidad de reacción neta (igual a la velocidad de producción de AF) dependerá de los procesos (3), (4) y (6). Siguiendo el procedimiento descrito en el Apéndice al final de este capítulo, puede deducirse que la velocidad de formación del AF cumple la ecuación

$$\frac{d[AF(g)]}{dt} = k_{ef}[AM(ss)][O_3(s)]$$

donde k_{ef} es una constante efectiva que engloba a las constantes reactivas k_{R1} , k_{R3} , k_{R4} y k_{R5} .

En el caso de partículas acuosas, la aplicación de los argumentos anteriores conduce a la misma ecuación con alguna modificación de acuerdo con las ecuaciones (1'), (2a') y (2b'), como puede verse en el Apéndice. Sin embargo, en este caso la constante efectiva k_{ef} incluye también la constante de difusión del O_3 , además de las constantes de las reacciones de las vías en que está presente el H_2O .

$$\frac{d[AF(g)]}{dt} = k_{ef}[AM(aq)][O_3(aq)]$$

donde k_{ef} es una constante efectiva que engloba a las constantes reactivas k_{dif} , k'_{dif} , k_{R1} , k_{R3} , k_{R4} , k_{R5} y k_{R6} .

Atendiendo a nuestras condiciones experimentales, se han evaluado las cantidades iniciales de ácido maleico en la superficie de las partículas y de ozono gaseoso en el tubo de flujo, obteniendo valores de $N(AM(ss))=3.95 \times 10^{12}$ moléculas, $N(AM(aq))=6.81 \times 10^{12}$ moléculas y $N(O_3(g))=1.87 \times 10^{18}$ moléculas. En consecuencia, en los instantes iniciales de la reacción el ozono se encuentra en exceso, de forma que nos encontramos en una cinética de pseudoprimer orden, ya que

$$\frac{d[AF(g)]}{dt} = k_{ef}[AM(ss)][O_3(s)] = k'_{ef}[AM(ss)] \quad \text{Partículas sólidas}$$

$$\frac{d[AF(g)]}{dt} = k_{ef}[AM(aq)][O_3(aq)] = k'_{ef}[AM(aq)] \quad \text{Partículas acuosas}$$

De nuevo siguiendo los pasos detallados en el Apéndice, tanto en el caso de partículas sólidas como acuosas puede demostrarse que las ecuaciones anteriores se transforman a la siguiente forma, más conveniente para nuestros datos experimentales:

$$\frac{d[AF(g)]}{dt} = k_{app}([AF(g)]_{\infty} - [AF(g)])$$

donde $k_{app} = k_{R1}[O_3(s)]$ es una constante de velocidad aparente que expresa que la velocidad de aparición del AF viene en partículas sólidas determinada por el paso (3) del mecanismo de ozonólisis, como se ha supuesto; y en el caso de las partículas acuosas $k_{app} = \frac{k_{R1}k_{dif}}{k_{dif} + k_{R1}}[O_3(aq)]$ expresa que la velocidad de aparición del AF viene determinada por los pasos (2b' y 3') del mecanismo. Integrando esta ecuación obtenemos finalmente

$$[AF(g)]_t = [AF(g)]_{\infty}(1 - e^{-k_{app} t})$$

Los datos obtenidos podrían ajustarse a esta ecuación pero como $[AF(g)]_{\infty}$ varía mucho en cada experimento y se ve afectada por efectos secundarios que no se pueden controlar, la ecuación se ha reordenado para simplificar matemáticamente el ajuste a

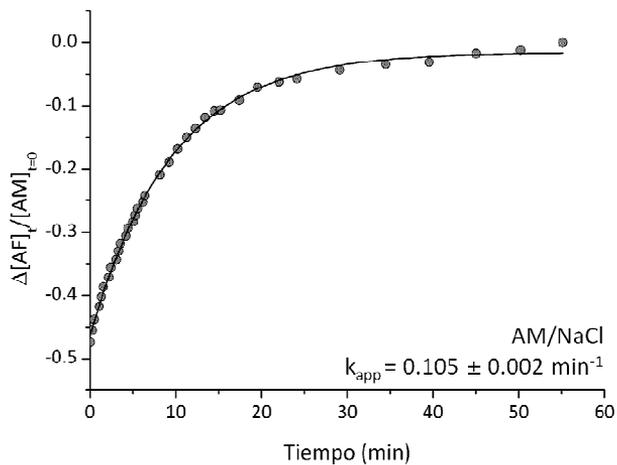
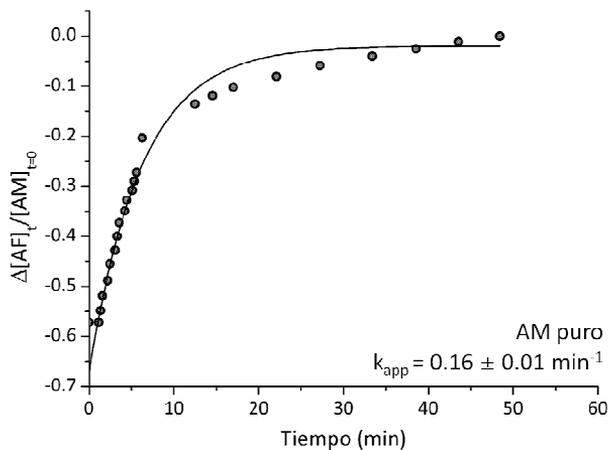
$$\Delta[AF] = [AF]_t - [AF]_{\infty} = -[AF]_{\infty}(e^{-k_{app} t})$$

Esta última ecuación se ha utilizado para realizar el ajuste del parámetro k_{app} a las curvas experimentales y estimar el valor de la constante aparente de velocidad en cada sistema.

La concentración de ácido fórmico se determina a partir de sus medidas de absorbancia aplicando la ley de Lambert-Beer ya que se conoce la sección eficaz de absorción. Para simplificar el tratamiento de los datos, se toma $[AF]_{\infty}$ como el valor de la absorbancia correspondiente al último espectro recogido en el experimento. ^[2] Al representar las curvas de evolución de la concentración de ácido fórmico se ha dividido por la concentración inicial de ácido maleico para tener en cuenta el efecto de la dilución del reactivo (AM) en presencia de sales.

La evolución temporal de la concentración de ácido fórmico junto con los ajustes se muestran en la figura 17 y 18. En ellas también se incluyen los valores de k_{app} en min^{-1} .

a) Partículas sólidas



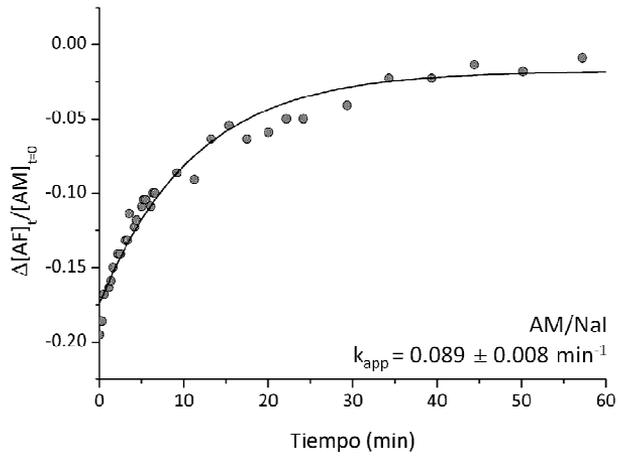
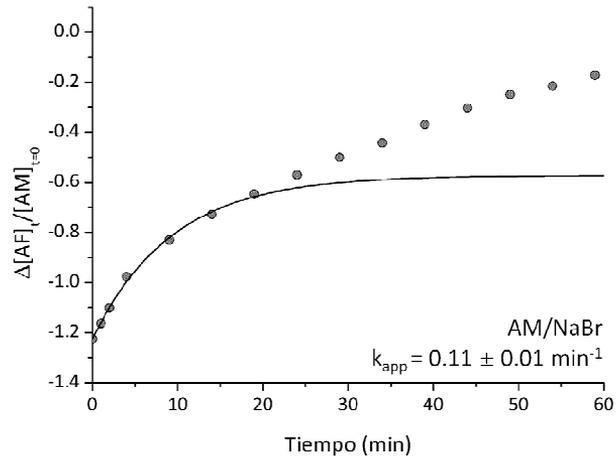
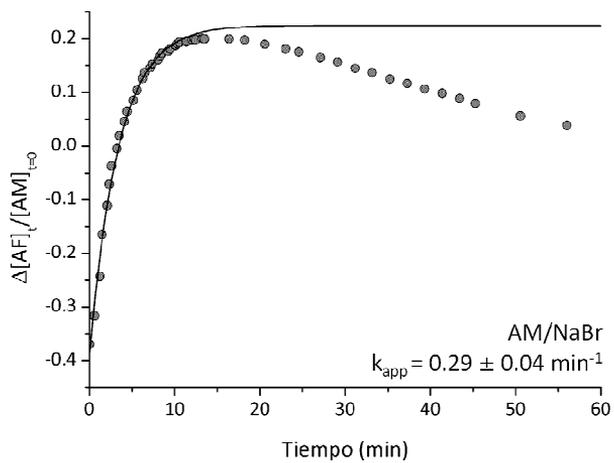
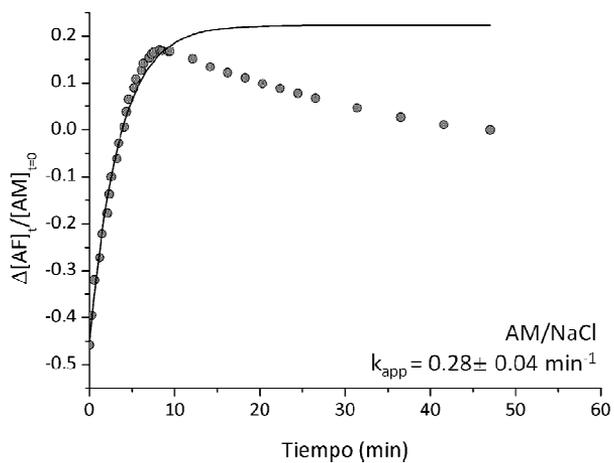
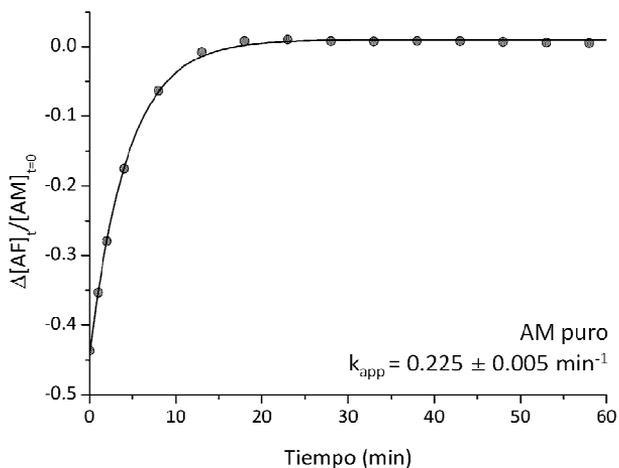


Figura 17: Ajustes cinéticos de la evolución de ácido fórmico en condiciones de HR baja.

b) Partículas acuosas



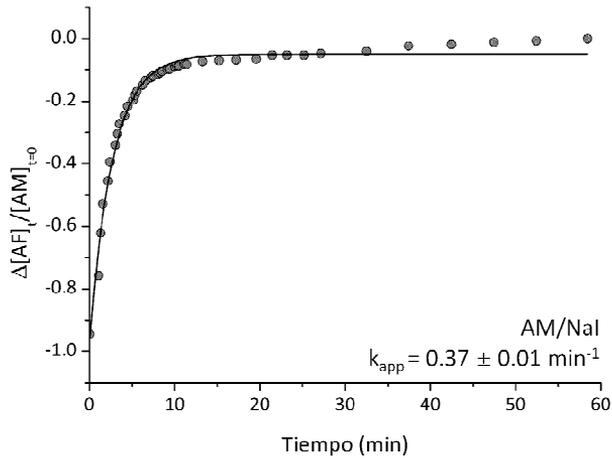


Figura 18: Ajustes cinéticos de la evolución de ácido fórmico en condiciones de HR alta.

A continuación se esquematizan los resultados que se desprenden de los ajustes realizados:

- La presencia de aniones haluro en condiciones de HR baja disminuye la velocidad de la ozonólisis de ácido maleico. Sin embargo, en condiciones de HR alta la presencia de aniones aumenta la velocidad de reacción de la reacción.
- El NaI es la sal que más influye en la velocidad de reacción de la ozonólisis y, el efecto del NaCl es similar al del NaBr.
- Los ajustes realizados en el sistema de AM/NaBr en distintas condiciones de HR y en el sistema de AM/NaCl en condiciones de HR alta se han limitado a tiempos cortos para evitar tener en cuenta efectos secundarios que no se han podido cuantificar.

3.4 Discusión de los resultados obtenidos en los ajustes cinéticos

Los ajustes cinéticos han permitido obtener los valores de las constantes k_{app} de la ozonólisis del ácido maleico en partículas sólidas y acuosas. Como se explica en el apéndice, la constante k_{app} para la reacción en partículas sólidas se define como $k_{app} = k_{R1}[O_3(s)]$, por tanto conociendo $[O_3(s)] = 6.30 \times 10^{13}$ molec cm² y k_{app} se puede calcular el valor de k_{R1} . Los

valores de k_{R1} calculados para las diferentes condiciones se muestran en la tabla 2.

	k_{R1} (cm ² s ⁻¹ molec ⁻¹)
AM	4.22x10 ⁻¹⁷
AM/NaCl	2.78x10 ⁻¹⁷
AM/NaBr	2.90x10 ⁻¹⁷
AM/NaI	2.35x10 ⁻¹⁷

Tabla 2: Valores de las constantes de reacción de la ozonólisis de partículas sólidas de ácido maleico.

Los valores de las constantes de velocidad obtenidas para partículas sólidas justifican las aproximaciones realizadas en la sección 3.2 donde se utilizó la constante del benzoapireno 2.1x10⁻¹⁷ cm² s⁻¹, [48] ya que los valores son similares.

En el caso de las partículas acuosas, la constante aparente se define como $k_{app} = \frac{k_{R1}k_{dif}}{k'_{dif}+k_{R1}} [O_3(aq)]$ (ver Apéndice). En este caso, la concentración de O₃ disuelto en las partículas acuosas se calculó utilizando la constante de Henry (1,15x10⁻² mol L⁻¹ atm⁻¹) [46] y toma el valor de 3.48x10¹⁴ molec L⁻¹. Por tanto, a partir de la k_{app} obtenida de los ajustes cinéticos se puede obtener el valor de $\frac{k_{R1}k_{dif}}{k'_{dif}+k_{R1}}$, tal como se presenta en la tabla 3.

	$\frac{k_{R1}k_{dif}}{k'_{dif}+k_{R1}}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
AM	6.49x10 ³
AM/NaCl	8.09x10 ³
AM/NaBr	8.36x10 ³
AM/NaI	1.07x10 ⁴

Tabla 3: Valores de las constantes de reacción de la ozonólisis de partículas acuosas de ácido maleico.

En este caso, la constante determinada incluye el cociente $\frac{k_{R1}k_{dif}}{k'_{dif}+k_{R1}}$. De manera aproximada, las constantes de difusión dependen de la viscosidad del disolvente y la temperatura, que en este caso es el agua. Por tanto, se puede calcular la magnitud de la constante de difusión para poder determinar qué etapa será limitante en la reacción. La viscosidad del agua a temperatura ambiente es de 10⁻³ kg m⁻¹ s⁻¹ y las constantes de difusión se encuentran en el rango de 10⁹-10¹⁰ L mol⁻¹ s⁻¹ en el caso de k_{dif} y 10¹⁰-10¹¹ s⁻¹ en el caso de k'_{dif} . [50] Por tanto, se puede confirmar que la ozonólisis del ácido

maleico en condiciones de HR alta no está dominada por la difusión en sí del O₃ en las partículas, sino de la reactividad del par de encuentro una vez este se haya formado para dar productos.

Por otro lado, los valores de las constantes obtenidas son similares a la del fumarato, ^[20, 49] utilizada en las aproximaciones del tratamiento cinético del punto 3.2 del capítulo.

4. Otras determinaciones: ESI-MS y SEM

El estudio de ozonólisis del ácido maleico en partículas se complementó con medidas realizadas sobre muestras en disolución con espectrometría de masas acoplada a una fuente de ionización por electrospray y con microscopía electrónica de barrido de partículas sólidas.

4.1 Espectrometría de masas acoplada a fuente de ionización por electrospray (ESI-MS)

Los experimentos de ESI-MS se llevaron a cabo para analizar los reactivos y productos de la ozonólisis de ácido maleico en disolución, con el objetivo de detectar los productos de reacción en fase condensada que no se detectaron mediante espectroscopia infrarroja.

Inicialmente se tomó un espectro de masas de agua desionizada de grado miliQ para descartar los iones procedentes del disolvente. A continuación se tomaron alícuotas de la disolución de ácido maleico pura y se recogió un espectro de masas; por último, se extrajeron alícuotas de la disolución burbujeada con O₃ cada 30 minutos, que se diluyeron 1000 veces para introducirlas en el espectrómetro de masas, como se ha indicado en el apartado de sistema experimental.

Así se obtuvieron los espectros de masas característicos de cada compuesto presente en la reacción a diferentes tiempos. Las medidas se realizaron en modo de ionización negativa, ya que los ácidos orgánicos se ionizan mejor en este modo, por tanto, se detectaron iones negativos separados en función de su relación masa/carga. Se empleó una fuente de ionización por electrospray (ESI), se utilizó un método de infusión directa y la

detección se llevó a cabo mediante una técnica de tiempo de vuelo (Time of Flight) debido a que todos los compuestos se introdujeron juntos y no merecía la pena llevar a cabo estudios de fragmentación de compuestos. Las condiciones experimentales más idóneas para la detección de ácido maleico y sus fragmentos fueron 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ de flujo de inyección, temperatura de vaporización de 60°C y 20 V de voltaje de cono. En la figura 19 se muestran los espectros de masas de la mezcla reaccionante a diferentes tiempos desde $t=0$ min hasta $t=180$ min.

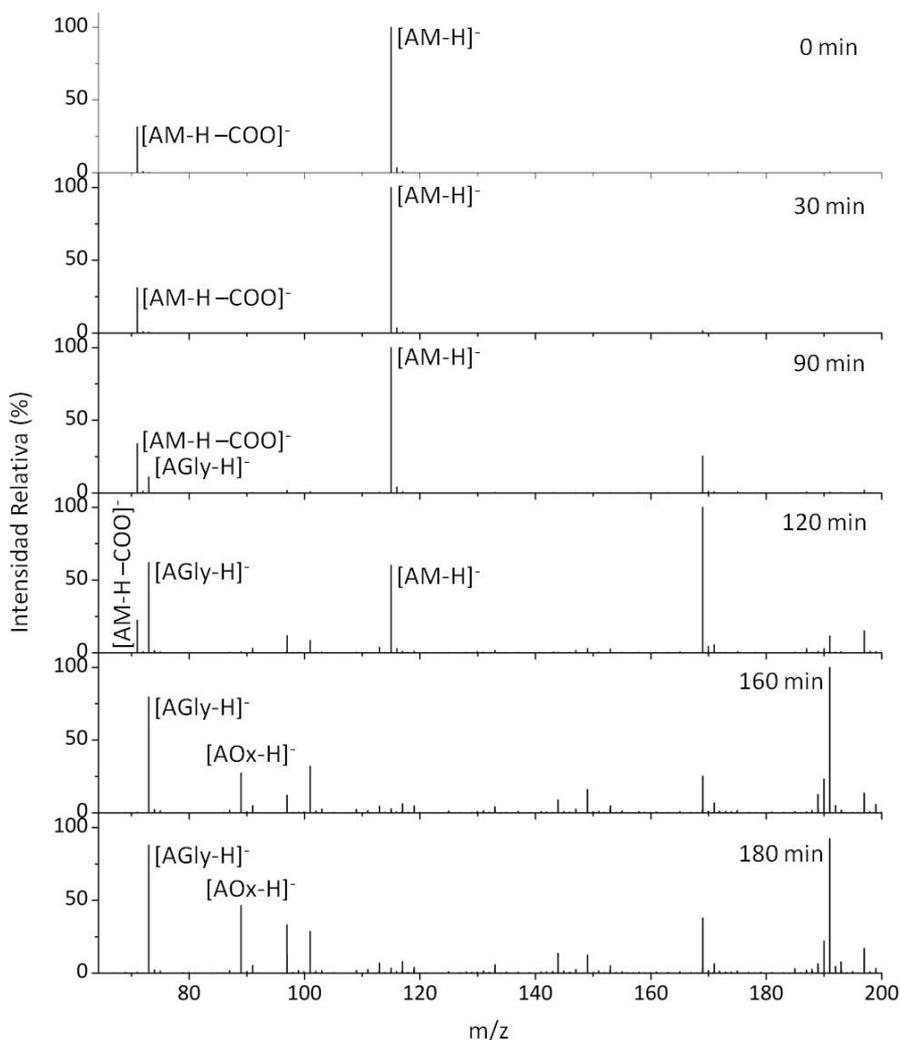


Figura 19. Evolución de los espectros de masas de la ozonólisis de ácido maleico en disolución.

En líneas generales, el ácido maleico se detectó en las primeras dos horas con una masa $m/z=115.0031$ y su correspondiente isótopo de ^{13}C . Además se detectó su fragmento en $m/z=71.0136$ y de nuevo su isótopo de ^{13}C . Este hecho corresponde a la fragmentación típica de ácidos que conlleva la pérdida de COO .

Los productos de reacción se identificaron a partir de los 90 min de reacción. Estos tiempos llaman la atención si se comparan con los tiempos de reacción de las partículas, este efecto puede deberse a que el burbujeo de O_3 en la disolución es poco eficaz. Se pudieron identificar ácido glioxílico en 72.9930 uma, ácido oxálico en 88.9884 y ácido 2,3-dioxopropanoico en 100.9882 uma. Este último, aunque no se recoge en el mecanismo de reacción propuesto en la figura 2 del capítulo, se ha detectado en experimentos llevados a cabo por Gallimore y colaboradores.^[23] Además se detectaron dos picos en 168.9752 y 191.0015 uma, el primero con una intensidad relativa elevada a tiempos intermedios, y el segundo con intensidad máxima a tiempos largos, que no se han podido asignar a ningún producto de reacción. No se midieron picos con una relación masa/carga superior a 200.

Estas observaciones son consistentes con el mecanismo de reacción planteado para la ozonólisis del ácido maleico y con el estudio por espectroscopia infrarroja, ya que los productos ácido glioxílico y oxálico aparecen como productos finales de reacción, mientras que el ácido fórmico y dióxido de carbono son volátiles y no quedan retenidos en la disolución. Queda por esclarecer la naturaleza del pico intenso a 168.9752 uma, que parece un producto intermedio, y la del pico a 191.00 uma.

4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los experimentos de SEM se llevaron a cabo para estudiar la morfología de las partículas sólidas puras (ácido maleico, NaCl , NaBr , NaI) así como de las internamente mezcladas de ácido maleico con las sales. A continuación, se estudiaron las variaciones morfológicas de las partículas sólidas internamente mezcladas después de reaccionar con el ozono. Para ello, se depositó durante 30 minutos un flujo de aerosoles mezclado con

ozono respetando las condiciones experimentales utilizadas en el estudio de espectroscopia infrarroja.

La comparación de imágenes de partículas antes y después de reaccionar con ozono en fase gas proporciona evidencias sobre la reacción superficial de las partículas. La evidencia de algunas variaciones morfológicas de las partículas a lo largo de una reacción se ha contrastado en la bibliografía.^[5, 11, 30, 51]

En general, se observa una reacción superficial en la que la capa externa de ácido maleico va desapareciendo hasta el punto en que se puede ver la distribución de los cristales inorgánicos en las partículas de aerosol internamente mezclados. En estudios recogidos en la literatura se han observado comportamientos similares por ejemplo en estudios con microscopia electrónica de reactividad de partículas de NaCl con HNO₃, en los que se ha podido verificar que la reacción seguía un mecanismo superficial.^[30]

A continuación se muestran imágenes SEM recogidas en este estudio que se detallarán individualmente. Todas las imágenes presentan el mismo número de aumentos (x10000) a fin de poderse comparar.

En la figura 20 se muestra una imagen de partículas de ácido maleico, en la que se aprecia que el número de partículas es pequeño pero de gran tamaño. La morfología consiste en capas o láminas superpuestas que en conjunto forman la partícula.

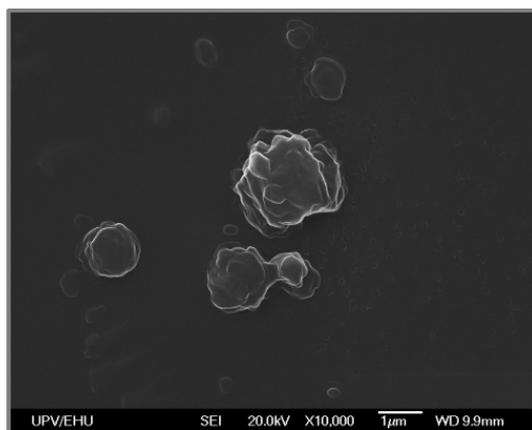


Figura 20. Imagen SEM de partículas de ácido maleico.

La figura 21 corresponde a una imagen de aerosol de NaCl depositado. En ella se observa un gran número de partículas de morfología cúbica con una distribución de tamaños característica. Algunas aristas aparecen redondeadas debido a la higroscopicidad que presentan estas partículas, ya que han podido incorporar agua en su seno antes de recubrirlas con Au. Por otra parte, las más pequeñas se ven más redondeadas ya que el tamaño de grano del recubrimiento de Au puede causar este tipo de efectos.

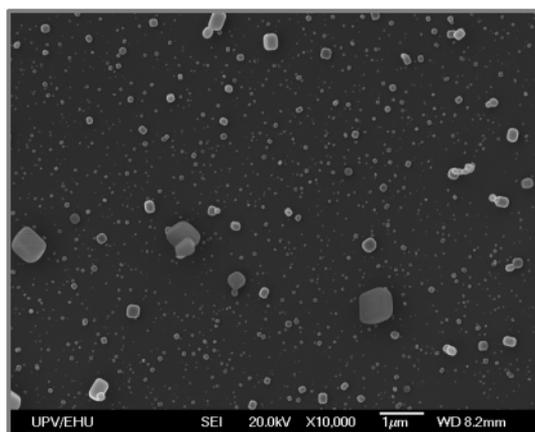


Figura 21. Imagen SEM de partículas de NaCl.

En la figura 22 se muestra una imagen de partículas de ácido maleico internamente mezclado con NaCl. Como puede apreciarse la morfología ha cambiado totalmente con respecto a las partículas de NaCl puras, adquiriendo una forma más esférica pero con pequeñas prominencias. El número de partículas ha disminuido sustancialmente con respecto a las de la sal y se observan muchas menos partículas pequeñas que en el caso del NaCl.

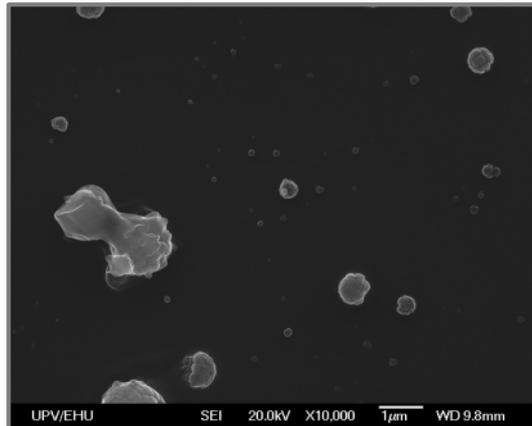


Figura 22. Imagen SEM de partículas de ácido maleico internamente mezclado con NaCl.

La figura 23 presenta una imagen de partículas de ácido maleico internamente mezclado con NaCl tras haber reaccionado con ozono. En ella se muestra cómo el ácido maleico de la superficie va desapareciendo, dejando entrever los cristales de la sal que contenía cada partícula. Este efecto se ha observado tanto en las partículas más grandes como en las pequeñas. No se ha observado ningún reagrupamiento de los cristales en la partícula, apareciendo de forma aleatoria.

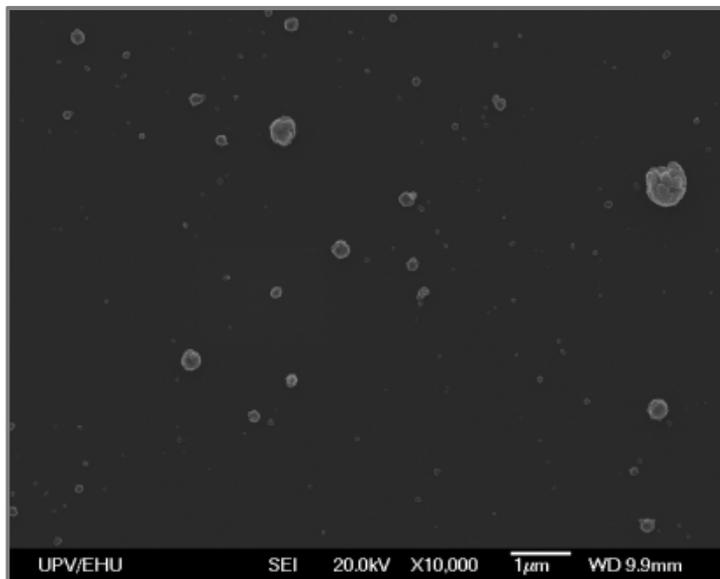


Figura 23. Imagen SEM de partículas de ácido maleico internamente mezclado con NaCl tras haber reaccionado con ozono.

La figura 24 corresponde a una imagen de aerosol de NaBr depositado. El número de partículas ha disminuido sustancialmente respecto a la figura 21, y de nuevo presentan una morfología cúbica.

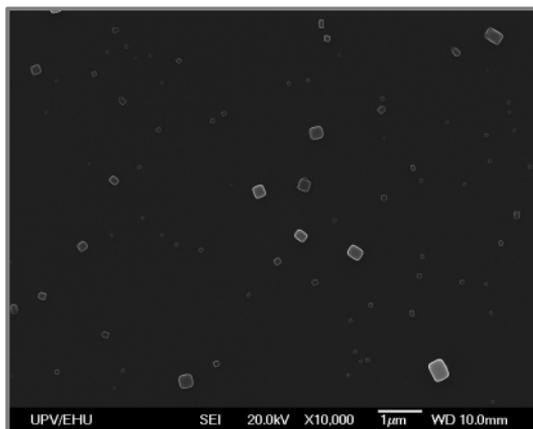


Figura 24. Imagen SEM de partículas de NaBr.

En la figura 25 se muestran una partículas de ácido maleico internamente mezclado con NaBr, en la que se destacan hebras de ácido maleico que contienen partículas de NaBr. A diferencia del caso anterior donde todas las partículas aparecían internamente mezcladas, en la figura 25 encontramos tanto partículas puras como mezcladas.



Figura 25. Imagen SEM de partículas de ácido maleico internamente mezclado con NaBr.

En la figura 26 se muestra una imagen de partículas de ácido maleico internamente mezclado con NaBr tras haber reaccionado con ozono. En ella

se observa como el ácido maleico ha desaparecido de la superficie de la partícula, mostrándose claramente el reagrupamiento de los cristales de la sal que contenía cada partícula. Estos se disponen en fila en el interior de la partícula. El patrón se repite independientemente del tamaño de las partículas.



Figura 26. Imagen SEM de partículas de ácido maleico internamente mezclado con NaBr tras haber reaccionado con ozono.

La figura 27 corresponde a una imagen de aerosol de NaI depositado. Llama la atención la estructura de los cristales, que se depositan produciendo geometrías típicas de los fractales.

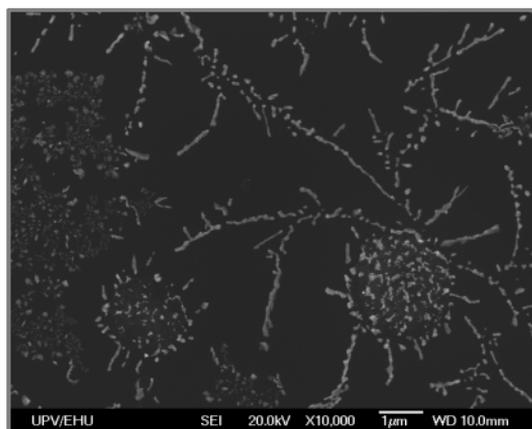


Figura 27. Imagen SEM de partículas de NaI.

Finalmente, la figura 28 muestra partículas de aerosol de ácido maleico mezclado internamente con NaI. Se observaron partículas muy pequeñas en pequeño número, debido probablemente a la escasa afinidad de las partículas por el portamuestras. Una vez ozonolizadas, estas partículas no pudieron detectarse.

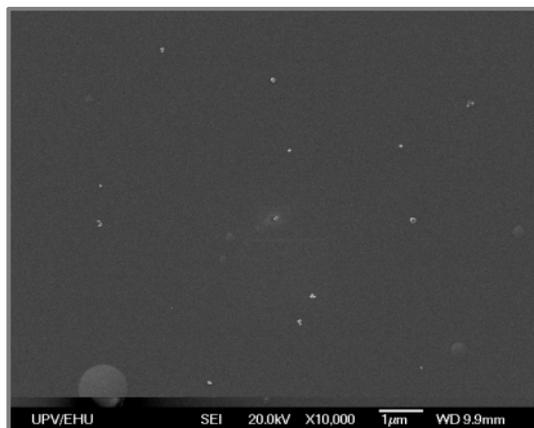


Figura 28. Imagen SEM de partículas de NaI internamente mezclada con AM.

Al comparar la morfología de las partículas con constantes de velocidad de reacción obtenidas, se puede ver que cuanto más redondeadas y pequeñas son las partículas, más reaccionan. Esta afirmación se cumple en las partículas internamente mezcladas ya que las puras son las que más reaccionan.

Apéndice

Obtención de la ecuación de velocidad global de la ozonólisis del ácido maleico para el mecanismo descrito por las ecuaciones (1)-(7) para partículas sólidas.

De acuerdo con el mecanismo planteado para partículas sólidas por las ecuaciones (1)-(7), la velocidad de formación del AF puede escribirse como

$$v = \frac{d[AF(g)]}{dt} = k_{R4}[SCI(ss)] \quad E1$$

A su vez, la concentración de los intermedios de Criegee puede calcularse como (ecuaciones (3)-(7))

$$v = \frac{d[SCI(ss)]}{dt} = k_{R2}[ECI(ss)] - (k_{R3} + k_{R4} + k_{R5})[SCI(ss)] \approx 0 \quad E2$$

$$v = \frac{d[ECI(ss)]}{dt} = k_{R1}[AM(ss)][O_3(s)] - k_{R2}[ECI(ss)] \approx 0 \quad E3$$

donde se ha supuesto que tanto la especie *ECI* como la *SCI* se encuentran en estado estacionario, al ser altamente reactivas. Esta suposición equivale a asumir que la etapa limitante de la velocidad del proceso global es la reacción superficial entre el *AM(ss)* y el *O₃(s)* (ecuación 3). De las ecuaciones anteriores se deduce que,

$$[SCI(ss)] = \frac{k_{R1}[AM(ss)][O_3(s)]}{k_{R3} + k_{R4} + k_{R5}} \quad E4$$

Sustituyendo esta expresión para $[SCI(ss)]$ en la ecuación (E1) obtenemos,

$$\frac{d[AF(g)]}{dt} = \frac{k_{R1}k_{R4}[AM(ss)][O_3(s)]}{k_{R3} + k_{R4} + k_{R5}} = k_{ef}[AM(ss)][O_3(s)] \quad E5$$

donde k_{ef} es una constante efectiva que engloba a las constantes reactivas k_{R1} , k_{R3} , k_{R4} y k_{R5} .

Como el ozono se encuentra en exceso (ver apartado 3.3), nos encontramos en una cinética de pseudoprimer orden, de forma que

$$\frac{d[AF(g)]}{dt} = k_{ef}[AM(ss)][O_3(s)] = k'_{ef}[AM(ss)] \quad E6$$

donde k'_{ef} es una nueva constante efectiva que incluye la concentración de ozono. Para partículas sólidas, y atendiendo a la estequiometría de la reacción (ecuaciones (1)-(7)),

$$[AM(ss)] = [AM(ss)]_0 - ([AF(g)] + [AGly(ss)] + [AOx(ss)]) \quad E7$$

para cualquier instante de la reacción. Adicionalmente, según las ecuaciones (5)-(7) del mecanismo se cumplirá que:

$$\frac{[AGly(ss)]}{[AF(g)]} = \frac{k_{R3}}{k_{R4}} \quad y \quad \frac{[AOx(ss)]}{[AF(g)]} = \frac{k_{R5}}{k_{R4}} \quad E8$$

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación (E7), resulta

$$[AM(ss)] = [AM(ss)]_0 - \left\{ 1 + \frac{k_{R3} + k_{R5}}{k_{R4}} \right\} [AF(g)] \quad E9$$

Por otro lado, cuando la reacción finaliza, se cumplirá que

$$[AF(g)]_{\infty} = \left\{ 1 + \frac{k_{R4}}{k_{R4} + k_{R3} + k_{R5}} \right\} [AM(ss)]_0 \quad E10$$

siendo $[AF(g)]$ la concentración observada de AF al final de la reacción. En la ecuación anterior se ha tenido en cuenta que todo el ácido maleico reacciona, produciendo AF , $AGly$ y AOx , en proporción a sus constantes de velocidad. Sustituyendo este último resultado en la ecuación (E9), tenemos

$$[AM(ss)] = \left\{ \frac{k_{R3} + k_{R4} + k_{R5}}{k_{R4}} \right\} ([AF(g)]_{\infty} - [AF(g)]) \quad E11$$

Llevando este valor de $[AM(ss)]$ a la ecuación (E6) resulta

$$\begin{aligned} \frac{d[AF(g)]}{dt} &= k'_{ef} \left\{ \frac{k_{R3} + k_{R4} + k_{R5}}{k_{R4}} \right\} ([AF(g)]_{\infty} - [AF(g)]) \\ &= k_{app} ([AF(g)]_{\infty} - [AF(g)]) \end{aligned} \quad E12$$

donde k_{app} es una constante de velocidad aparente que engloba las constantes de los procesos elementales. Se puede comprobar fácilmente que su valor, empleando las definiciones de k_{ef} y k'_{ef} , se reduce a $k_{app} = k_{R1}[O_3(s)]$. La ecuación (E12) tiene una forma adecuada para procesar nuestros resultados experimentales.

Obtención de la ecuación de velocidad global de la ozonólisis del ácido maleico para el mecanismo descrito por las ecuaciones (1')-(9) para partículas acuosas.

De acuerdo con el mecanismo planteado para partículas acuosas por las ecuaciones (1')-(9), la velocidad de formación del AF puede escribirse como

$$v = \frac{d[AF(g)]}{dt} = k_{R4}[SCI(ss)] + k_{R7}[HAHP(ss)] \quad E1'$$

A su vez, la concentración de los intermedios de Criegee y la concentración de hidroxiacetil hidroxiperóxido puede calcularse como (ecuaciones (3')-(9))

$$v = \frac{d[SCI(ss)]}{dt} = k_{R2}[ECI(ss)] - (k_{R3} + k_{R4} + k_{R5} + k_{R6})[SCI(ss)] \approx 0 \quad E2'$$

$$v = \frac{d[ECI(ss)]}{dt} = k_{R1}[\{AM - O_3\}] - k_{R2}[ECI(ss)] \approx 0 \quad E3'$$

$$v = \frac{d[HAHP]}{dt} = k_{R6}[H_2O(l)][SCI(ss)] - k_{R7}[HAHP] \approx 0 \quad E4'$$

donde se ha supuesto que tanto la especie ECI , la SCI y el $HAHP$ se encuentran en estado estacionario, al ser altamente reactivas.

$$[SCI(ss)] = \frac{k_{R1}[\{AM - O_3\}]}{k_{R3} + k_{R4} + k_{R5} + k_{R6}} \quad E5'$$

$$[HAHP] = \frac{k_{R1}k_{R6}[H_2O(l)][\{AM - O_3\}]}{k_{R7}(k_{R3} + k_{R4} + k_{R5} + k_{R6})} \quad E6'$$

Esta suposición equivale a asumir que la etapa limitante de la velocidad del proceso global es la formación y reacción del par de encuentro $\{AM - O_3\}$ (ecuaciones 2b' y 3). La $[H_2O(l)]$ es la concentración de agua (l) en el seno de las partículas y es constante a lo largo del experimento ya que el agua se encuentra en exceso en el experimento. Sustituyendo estas expresiones para $[SCI(ss)]$ y $[HAHP]$, en la ecuación (E1') obtenemos,

$$\frac{d[AF(g)]}{dt} = \frac{k_{R1}(k_{R4} + k_{R6}[H_2O(l)])}{k_{R3} + k_{R4} + k_{R5} + k_{R6}} [\{AM - O_3\}] \quad E7'$$

De esta ecuación se deduce que la formación de AF depende directamente de la formación del par de encuentro. El O_3 se aproxima al AM para formar el par de encuentro (k_{dif}) que rápidamente reacciona k_{R1} o se destruye k'_{dif} (ecuaciones 2b' y 3). El tiempo de vida del par de encuentro es muy pequeño, por lo que se le puede aplicar la aproximación de estado estacionario.

$$\frac{d[\{AM - O_3\}]}{dt} = k_{dif}[AM(aq)][O_3(aq)] - (k'_{dif} + k_{R1})[\{AM - O_3\}] \approx 0 \quad E8'$$

Al sustituir la $[\{AM - O_3\}]$ en la ecuación E7' se deduce que la formación de AF viene dada por,

$$\begin{aligned} \frac{d[AF(g)]}{dt} &= \left(\frac{k_{R4} + k_{R6}[H_2O(l)]}{k_{R3} + k_{R4} + k_{R5} + k_{R6}} \right) \left(\frac{k_{R1}k_{dif}}{k'_{dif} + k_{R1}} \right) [AM(aq)][O_3(aq)] \\ &= k_{ef}[AM(aq)][O_3(aq)] \end{aligned} \quad E9'$$

donde k_{ef} es una constante efectiva que engloba a las constantes reactivas k_{dif} , k'_{dif} , k_{R1} , k_{R3} , k_{R4} , k_{R5} y k_{R6} .

Como el ozono se encuentra en exceso (ver apartado 3.3), nos encontramos en una cinética de pseudoprimer orden, de forma que

$$\frac{d[AF(g)]}{dt} = k_{ef}[AM(aq)][O_3(s)] = k'_{ef}[AM(aq)] \quad E10'$$

donde k'_{ef} es una nueva constante efectiva que incluye la concentración de ozono. Para partículas acuosas, y atendiendo a la estequiometría de la reacción (ecuaciones (1')-(9)),

$$[AM(aq)] = [AM(aq)]_0 - ([AF(g)] + [AGly(ss)] + [AOx(ss)]) \quad E11'$$

para cualquier instante de la reacción. Adicionalmente, según las ecuaciones (5')-(9) del mecanismo se cumplirá que:

$$\frac{[AGly(ss)]}{[AF(g)]} = \frac{k_{R3}}{k_{R4} + k_{R7}} \quad y \quad \frac{[AOx(ss)]}{[AF(g)]} = \frac{k_{R5}}{k_{R4} + k_{R7}} \quad E12'$$

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación (E11'), resulta

$$[AM(aq)] = [AM(aq)]_0 - \left\{ 1 + \frac{k_{R3} + k_{R5}}{k_{R4} + k_{R7}} \right\} [AF(g)] \quad E13'$$

Por otro lado, cuando la reacción finaliza, se cumplirá que

$$[AF(g)]_{\infty} = \frac{k_{R4} + k_{R7}}{k_{R3} + k_{R4} + k_{R5}k_{R7}} [AM(aq)]_0 \quad E14'$$

siendo $[AF(g)]$ la concentración observada de AF al final de la reacción. En la ecuación anterior se ha tenido en cuenta que todo el ácido maleico reacciona, produciendo AF , $AGly$ y AOx , en proporción a sus constantes de velocidad. Sustituyendo este último resultado en la ecuación (E14'), tenemos

$$[AM(aq)] = \left\{ \frac{k_{R3} + k_{R4} + k_{R5} + k_{R7}}{k_{R4} + k_{R7}} \right\} ([AF(g)]_{\infty} - [AF(g)]) \quad E15'$$

Llevando este valor de $[AM(aq)]$ a la ecuación (E10') resulta

$$\begin{aligned} \frac{d[AF(g)]}{dt} &= k'_{ef} \left\{ \frac{k_{R3} + k_{R4} + k_{R5} + k_{R7}}{k_{R4} + k_{R7}} \right\} ([AF(g)]_{\infty} - [AF(g)]) \\ &= k_{app} ([AF(g)]_{\infty} - [AF(g)]) \end{aligned} \quad E16'$$

donde k_{app} es una constante de velocidad aparente que engloba las constantes de los procesos elementales. Se puede comprobar fácilmente que su valor, empleando las definiciones de k_{ef} y k'_{ef} , se reduce a $k_{app} =$

$\frac{k_{R1}k_{dif}}{k'_{dif}+k_{R1}} [O_3(aq)]$. La ecuación (E16') tiene una forma adecuada para procesar nuestros resultados experimentales.

Referencias

[1] Ravishankara, A. R., *Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere*, Science, 276, 1058-1065, 1997.

[2] Zeng G., Holladay, S., Langlois D., Zhang Y., Liu, Y., *Kinetics of Heterogeneous Reaction of Ozone with Linoleic Acid and its dependence on temperature, Physical State, RH, and Ozone Concentration*, The Journal of Physical Chemistry A, 117, 1963-1974, 2013.

[3] Dilbeck, C. W. and Finlayson-Pitts, B.J., *Heterogeneous oxidation of a phosphocholine on synthetic sea salt by ozone at room temperature*, Physical Chemistry and Chemical Physics, 15, 1990-2002, 2013.

[4] Ahrens, J., Carlsson, P. T. M., Hertl, N., Olzmann, M., Pfeifle, M., Wolf, J. L, and Zeuch, T., *Infrared detection of Criegee intermediates formed during the ozonolysis of β -pinene and their reactivity towards sulfur dioxide*, Angewandte Chemie International Edition, 53, 715-719, 2014.

[5] Ault, A. P., Guasco, T. L., Ryder, O. S., Baltrusaitis, J., Cuadra-Rodriguez, L. A., Collins, D. B., Ruppel, M.J., Bertram, T.H., Prather, K. and Grassian, V. H., *Inside versus outside: Ion redistribution in nitric acid reacted sea spray aerosol particles as determined by single particle analysis*, Journal of the American Chemical Society, 135, 14528-14531, 2013.

[6] Qiu C. and Zhang, R., *Multiphase chemistry of atmospheric amines*, Physical Chemistry and Chemical Physics, 15, 5738-5752, 2013.

[7] Usher, C. R., Michel A. E. and Grassian, V. H., *Reactions on mineral dust*, Chemical Reviews 103, 4883-4940, 2003.

[8] Epstein, S. A., Blair, S. L., and Nizkorodov, S. A., *Direct Photolysis of β -Pinene Ozonolysis Secondary Organic Aerosol: Effect on Particle Mass and Peroxide Content*, Environmental Science & Technology, 48, 11251-11258, 2014.

[9] Hallquist, M.; Wenger, J. C.; Baltensperger, U.; Rüdich, Y.; Simpson, D.; Claeys, M.; Dommen, J.; Donahue, N. M.; George, C.; Goldstein, A. H.; Hamilton, J. F.; Herrmann, H.; Hoffmann, T.; Iinuma, Y.; Jang, M.; Jenkin, M. E.; Jimenez, J. L.; Kiendler-Scharr, A.; Maenhaut, W.; McFiggans, G.; Mentel, T. F.; Monod, A.; Prévôt, A. S. H.; Seinfeld, J. H.;

Surratt, J. D.; Szmigielski, R.; Wildt, J. *The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues*, Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 5155–5236, 2009.

[10] Kroll, J. H.; Seinfeld, J. H., *Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere*, Atmospheric Environment, 42, 3593–3624, 2008.

[11] Hung, H.; Tang, C. *Effects of Temperature and Physical State on Heterogeneous Oxidation of Oleic Acid Droplets with Ozone*, Journal of Physical Chemistry A, 114, 13104–13112, 2010.

[12] Dennis-Smith, B. J.; Hanford, K. L.; Kwamena, N.-O. A.; Miles, R. E. H.; Reid, J. P. *Phase, Morphology, and Hygroscopicity of Mixed Oleic Acid/ Sodium Chloride/ Water Aerosol Particles before and after Ozonolysis* Journal of Physical Chemistry A, 116, 6159–6168, 2012.

[13] Jacob, D.J., *Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone*, Atmospheric Environment 34, 2131-2159, 2000.

[14] Zahardis, J.; Petrucci, G. A. *The Oleic Acid- Ozone Heterogeneous Reaction System: Products, Kinetics, Secondary Chemistry, and Atmospheric Implications of a Model System - A Review* Atmospheric Chemistry Physics, 7, 1237–1274, 2007.

[15] Lee, J. W. L. Carrascón V. Gallimore, P.J., Fuller, S. J., Björkegren, A. Spring, D.R., Pope, F. P. and Kalberer, M., *The effect of humidity on the ozonolysis of unsaturated compounds in aerosol particles*, Physical Chemistry Chemical Physics, 14, 8023-8031, 2012.

[16] Dennis-Smith B.J., Marshall F. H., Miles, R. E. H., Preston, T.C., Reid, J.P., *Volatility and oxidative aging of aqueous maleic acid aerosol droplets and the dependence on relative humidity*, Journal of Physical Chemistry A, 118, 5680-5691, 2014.

[17] Saxena, P. & Hildemann, L. M., *Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds*, Journal of Atmospheric Chemistry, 24, 57-109, 1996.

[18] Pope, F. D., Gallimore, P. J., Fuller, S. J., Cox, R. A., & Kalberer, M. , *Ozonolysis of maleic acid aerosols: Effect upon aerosol hygroscopicity, phase and mass*, Environmental Science & Technology, 44, 6656-6660, 2010.

[19] Nájera, J. J., Percival, C. J., & Horn, A. B., *Infrared spectroscopic studies of the heterogeneous reaction of ozone with dry maleic and fumaric acid aerosol particles*. *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 11, 9093-9103, 2009.

[20] Nájera, J. J., Percival, C. J., & Horn, A. B., *Kinetic studies of the heterogeneous oxidation of maleic and fumaric acid aerosols by ozone under conditions of high relative humidity*, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 12, 11417-11427, 2010.

[21] Last, D. J., Nájera, J. J., Wamsley, R., Hilton, G., McGillen, M., Percival, C. J., & Horn, A. B., *Ozonolysis of organic compounds and mixtures in solution. Part I: Oleic, maleic, nonanoic and benzoic acids*, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 11, 1427-1440, 2009.

[22] Ammann, M., Pöschl, U., & Rudich, Y., *Effects of reversible adsorption and Langmuir-Hinshelwood surface reactions on gas uptake by atmospheric particles*, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 5, 351-356, 2003.

[23] Gallimore, P. J., Achakulwisut, P., Pope, F. D., Davies, J. F., Spring, D. R., & Kalberer, M., *Importance of relative humidity in the oxidative ageing of organic aerosols: case study of the ozonolysis of maleic acid aerosol*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 12181-12195, 2011.

[24] Chan, L. P., & Chan, C. K., *Roles of the Phase State and Water Content in Ozonolysis of Internal Mixtures of Maleic Acid and Ammonium Sulfate Particles*, *Aerosol Science and Technology*, 46, 781-793, 2012.

[25] Criegee, R., *Mechanism of ozonolysis*. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 14, 745-752, 1975.

[26] Róuviere, A. & Ammann, M., *The effect of fatty acid surfactants on the uptake of ozone to aqueous halogenide particles*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 11489-11500, 2010.

[27] Róuviere, A., Sosedova, Y. and Ammann, M. *Uptake of ozone to deliquesced KI and mixed KI/NaCl aerosol particles*, *Journal of Physical Chemistry A*, 114, 7085-7093, 2010.

[28] Rudich, Y.; Donahue, N. M.; Mentel, T. F., *Aging of Organic Aerosol: Bridging the Gap Between Laboratory and Field Studies*, *Annual Review of Physical Chemistry*, 58, 321-352, 2007.

[29] Rudich, Y. *Laboratory Perspectives on the Chemical Transformations of Organic Matter in Atmospheric Particles*, *Chemical Reviews*, 103, 5097-5124, 2003.

- [30] Liu, Y.; Cain, J. P.; Wang, H.; Laskin, A. *Kinetic Study of Heterogeneous Reaction of Deliquesced NaCl Particles with Gaseous HNO₃ Using Particle-on-substrate Stagnation Flow Reactor Approach*, *Journal of Physical Chemistry A*, 111, 10026– 10043, 2007.
- [31] Liu, Y.; Gibson, E. R.; Cain, J. P.; Wang, H.; Grassian, V. H.; Laskin, A., *Kinetics of Heterogeneous Reaction of CaCO₃ Particles with Gaseous HNO₃ Over a Wide Range of Humidity*, *Journal of Physical Chemistry A*, 112, 1561– 1571, 2008.
- [32] Liu, Y.; Minofar, B.; Desyaterik, Y.; Dames, E.; Zhu, Z.; Cain, J. P.; Hopkins, R. J.; Gilles, M. K.; Wang, H.; Jungwirth, P. *Internal Structure, Hygroscopic and Reactive Properties of Mixed Sodium Methanesulfonate-Sodium Chloride particles*, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 13, 11846– 11857, 2011.
- [33] Hung, H. M.; Katrib, Y.; Martin, S. T., *Products and Mechanisms of the Reaction of Oleic Acid with Ozone and Nitrate Radical*, *Journal of Physical Chemistry A*, 109, 4517– 4530, 2005.
- [34] Segal-Rosenheimer, M.; Dubowski, Y., *Heterogeneous Ozonolysis of Cypermethrin Using Real-time Monitoring FTIR Techniques*, *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 11682– 11691, 2007.
- [35] Petrick, L., Dubowski, Y., *Heterogeneous Oxidation of Squalene Film by Ozone Under Various indoor Conditions*, *Indoor Air*, 19, 381– 391, 2009.
- [36] Last, D. J., Nájera, J. J., Percival, C. J., & Horn, A. B. , *A comparison of infrared spectroscopic methods for the study of heterogeneous reactions occurring on atmospheric aerosol proxies*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, 8214–8225, 2009.
- [37] Molina, L. T., and M. J. Molina, *Absolute absorption cross sections of ozone in the 185- to 350-nm wavelength range*, *Journal of Geophysical Research*, 91(D13), 14501– 14508, 1986.
- [38] http://www.waters.com/waters/es_ES/Common-Ionization/nav.htm?cid=10073251
- [39] Brooks, S. D., R. M. Garland, M. E. Wise, A. J. Prenni, M. Cushing, E. Hewitt, and M. A. Tolbert, *Phase changes in internally mixed maleic acid/ammonium sulfate aerosols*, *Journal of Geophysical Research*, 108, 4487, D15, 2003.
- [40] Atkinson, R., & Carter, W. P., *Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions*. *Chemical Reviews*, 84, 437–470, 1984.

[41] VPL Molecular Spectroscopic Database.
<http://vpl.astro.washington.edu/spectra/>

[42] Pandis S.N. and Seinfeld J. H. *Sensitivity Analysis of a Chemical Mechanism for Aqueous-Phase Atmospheric Chemistry*, Journal of Geophysical Research, 94, 1105-1126, 1989.

[43] Kwamena, N.O.A.; Saikova, M.G.; Donaldson, D.J., George, I.J., Abbatt, J.P.D., *Role of the aerosol substrate in the heterogeneous ozonation reactions on surface-bound PAHs*, The Journal of Physical Chemistry A, 111, 11050-11058, 2007.

[44] Kahan, T.F., Kwamena, N.O.A., Donaldson, D.J., *Heterogeneous Ozonation kinetics of polycyclic Aromatic Hydrocarbons on organic films*, Atmospheric Environment, 40, 6448-6459, 2006.

[45] Pöschl, U., Rudich, Y., & Ammann, M., *Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas-particle interactions—Part 1: General equations, parameters, and terminology*. Atmospheric Chemistry and Physics, 7, 5989-6023., 2007.

[46] Ammann, M., & Pöschl, U.. *Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas-particle interactions—Part 2: Exemplary practical applications and numerical simulations*. Atmospheric Chemistry and Physics, 7, 6025-6045, 2007.

[47] Müller, B., and Heal, M. R. *The mass accommodation coefficient of ozone on an aqueous surface*. Physical Chemistry and Chemical Physics, 4, 3365-3369, 2002.

[48] Pöschl, U., Letzel, T., Schauer, C., & Niessner, R., *Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo [a] pyrene: O₃ and H₂O adsorption, benzo [a] pyrene degradation, and atmospheric implications*, The Journal of Physical Chemistry A, 105, 4029-4041, 2001.

[49] Schwartz, S. E., & Freiberg, J. E. *Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets: Application to oxidation of SO₂ in aqueous solutions*. Atmospheric Environment, 15, 1129-1144, 1981.

[50] Pilling, M. J., and Seakins P.N., *Reaction Kinetics*, Oxford University Press, United States, 1995.

[51] Krueger B.J. and Grassian, V.H., *Probing Heterogeneous Chemistry of Individual Atmospheric Particles Using Scanning Electron Microscopy and Energy-Dispersive X-Ray Analysis*, Analytical Chemistry, 75, 5170-5179, 2003.

Capítulo 4

***Hacia la comprensión molecular de
la nucleación de nuevas partículas
en la atmósfera***

Introducción

En este capítulo se describe un estudio estructural de algunas especies implicadas en procesos de nucleación de aerosoles atmosféricos, particularmente la homogénea heteromolecular favorecida por compuestos orgánicos. El estudio detallado de estructuras y preferencias de enlace de las especies implicadas en la formación del núcleo crítico podrá aportar conocimiento a los procesos de nucleación y crecimiento de partículas en la atmósfera.

Los aerosoles pueden emitirse a la atmósfera bien directamente a partir de fuentes de emisión biogénicas o antropogénicas (los denominados aerosoles primarios), o bien pueden formarse en la propia atmósfera a través de la nucleación de especies en fase gas (aerosoles secundarios). La formación de nuevas partículas en la atmósfera es actualmente la fuente principal de incertidumbre a la hora de predecir el clima o desarrollar modelos atmosféricos.

En la nucleación de nuevas partículas en la atmósfera se pueden observar dos fenómenos bien diferenciados.^[1] Uno de ellos consiste en la formación del núcleo crítico y posterior crecimiento hasta alcanzar un tamaño detectable ($>2-3$ nm). El otro engloba la captura y eliminación del núcleo crítico por coagulación con aerosoles preexistentes. La nucleación puede ser homogénea si en ella está implicada una sola fase, o heterogénea si están implicadas dos o más fases, como en el caso de pequeñas partículas preexistentes que permiten superar la barrera de energía libre Gibbs más fácilmente. La nucleación homogénea puede ser a su vez, homomolecular, si en la formación del núcleo crítico está implicada solamente una especie en fase gas, o heteromolecular, si en el proceso están implicadas dos o más especies gaseosas.

El núcleo crítico se define como un complejo molecular termodinámicamente estable en estado gaseoso formado por un número

limitado de moléculas. El crecimiento del mismo da lugar a la formación de partículas en fase condensada y dicha formación está limitada por la población de los núcleos en la atmósfera.

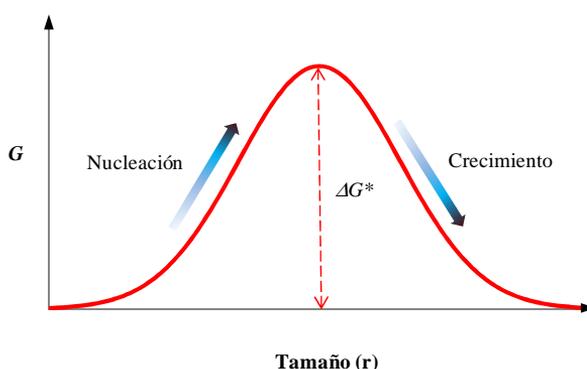
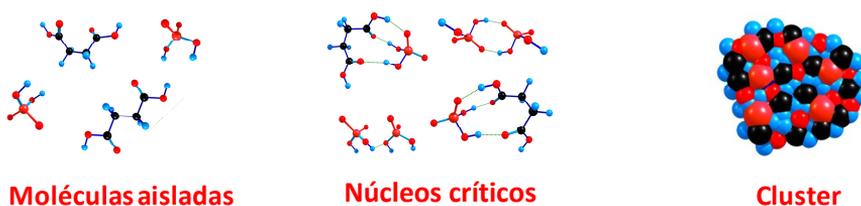


Figura 1: Representación esquemática del proceso de nucleación de aerosoles (arriba) y variación de energía libre de Gibbs del proceso.

En general, la formación de nuevas partículas en la atmósfera se puede explicar cualitativamente mediante principios termodinámicos y cinéticos fundamentales. Inicialmente, los clústeres se forman mediante colisiones aleatorias y reagrupaciones de átomos y moléculas en fase gas. Estas colisiones dan lugar a la formación de complejos que alcanzan un tamaño crítico ($r=r^*$). Una vez formado el núcleo crítico, que implica la superación de una barrera energética G , el crecimiento del mismo es espontáneo y la energía libre de Gibbs G disminuye hasta alcanzar el equilibrio.^[2] Por tanto, el núcleo crítico se puede identificar siempre y cuando alcance la energía G necesaria para el crecimiento del clúster (véase figura 1).

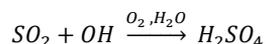
$$\left(\frac{\partial G}{\partial r}\right)_{r=r^*} = 0$$

Este crecimiento se retarda debido a las elevadas presiones de vapor de los componentes que se encuentran en el entorno de las partículas recientemente nucleadas (barrera de Kelvin), por tanto, es necesario que el sistema se encuentre en un entorno sobresaturado.^[3] La barrera de Kelvin implica que la condensación de especies gaseosas en la superficie de una partícula ocurrirá siempre y cuando la presión parcial del compuesto libre y alejado de la partícula sea superior a la presión de vapor de saturación sobre la partícula.^[3] Además, el tiempo de vida medio de los clústeres es extremadamente corto pero, debido a que como el número de clústeres que se forman y se disocian a la vez es muy elevado, algunos alcanzan el tamaño crítico.^[4]

Las propiedades del núcleo crítico se determinan mediante la teoría de nucleación. La velocidad de nucleación depende directamente del entorno químico alrededor del núcleo y de la concentración de los precursores nucleantes, variables importantes a tener en cuenta a la hora de realizar simulaciones en modelos atmosféricos. Una especie podrá actuar como precursor nucleante si cumple ciertos requisitos como la volatilidad, la abundancia y la reactividad química.

En los últimos años, ha habido un crecimiento continuo en investigación en el área de nucleación de aerosoles atmosféricos. La incertidumbre del proceso radica en la composición química del núcleo crítico y en la identificación de las especies químicas que participan en la nucleación y crecimiento de partículas en la atmósfera.

El ácido sulfúrico es el precursor nucleante por excelencia, ya que presenta presiones de vapor muy bajas a las temperaturas atmosféricas típicas^[5] y se forma directamente en la atmósfera mediante la siguiente reacción:



En cambio, se ha demostrado que la concentración mínima de ácido sulfúrico necesaria para que se formen nuevas partículas homomolecularmente es demasiado baja para explicar las velocidades de nucleación observadas en la atmósfera. Por ello se ha concluido que no

puede nuclear por sí mismo, sino que necesita de otras especies para formar partículas. ^[5] Las especies que pueden participar en la nucleación de aerosoles junto al H₂SO₄ pueden ser iones atmosféricos, ^[6] amoníaco, ^[7] óxidos de iodo, ^[8, 9] aminas ^[10] y ácidos orgánicos. ^[1, 11]

El papel de los compuestos orgánicos en la nucleación de nuevas partículas en la atmósfera ha sido objeto de estudio a lo largo de los años. Esto se debe a que las medidas atmosféricas revelan que los aerosoles presentan un contenido en materia orgánica importante.

La concentración atmosférica de ácidos orgánicos es mucho mayor que la del ácido sulfúrico, ya que su origen radica en la oxidación fotoquímica de compuestos orgánicos volátiles que se emiten a la atmósfera a partir de fuentes tanto biogénicas como antropogénicas. Además, los ácidos orgánicos son muy poco volátiles, por lo que son firmes candidatos a participar en la formación de nuevas partículas en la atmósfera. ^[2]

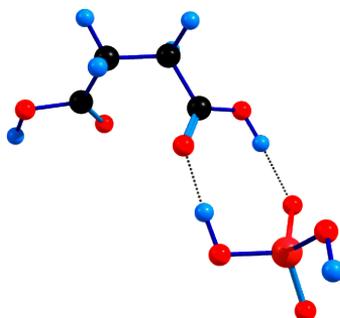


Figura 2: Visualización de interacción entre un ácido orgánico y ácido sulfúrico.

Desde un punto de vista molecular, la interacción entre un ácido orgánico y el ácido sulfúrico implica la formación de dos enlaces de hidrógeno: uno muy fuerte y otro de fuerza media, que conllevan una energía de enlace de 2 a 3 kcal mol⁻¹ mayor que el dímero de sulfúrico. ^[1] Dentro de los ácidos orgánicos, los ácidos dicarboxílicos son los principales candidatos a participar en el proceso de nucleación. Como se puede ver en la figura 2 por un extremo se unen al ácido sulfúrico, mientras que el grupo carboxílico libre permite el crecimiento del complejo hasta la formación de nuevas partículas en la atmósfera. ^[2] Además, los ácidos orgánicos y el ácido sulfúrico forman

heterodímeros más grandes y estables que los homodímeros de ácido sulfúrico o heterodímeros agua-ácido sulfúrico.

Los métodos teóricos empleados no han permitido identificar de forma fidedigna la barrera energética de la nucleación^[1] y en los estudios experimentales realizados hasta el momento no se ha podido medir directamente la composición del núcleo crítico en sistemas binarios multicomponentes. Esto se debe a que los estudios generalmente se basan en la determinación indirecta de la composición del núcleo crítico a partir de la dependencia de la velocidad de nucleación con la concentración de las especies nucleantes en fase gas.^[13] Sin embargo, recientemente han comenzado a publicarse nuevos estudios en los que se han utilizado diferentes espectroscopias como la espectroscopia fotoelectrónica de iones negativos^[11] o técnicas de espectrometría de masas^[14] con la intención de solventar estos problemas.

En nuestro grupo se ha decidido abordar este tema mediante la técnica de espectroscopia rotacional en fase gas, empleando el espectrómetro de microondas por transformada de Fourier disponible en nuestro laboratorio.^[15] Esta técnica espectroscópica de alta resolución es actualmente la herramienta más potente que permite obtener información detallada y precisa de la estructura de moléculas en fase gas en el estado electrónico fundamental.

Los estudios en fase gas permiten estudiar las propiedades intrínsecas de las moléculas, las preferencias de unión y las preferencias estructurales de la molécula aislada sin la influencia de un entorno químico como puede ser un disolvente. Además, el uso de jets supersónicos, en los que se obtienen temperaturas bajas del orden de 1K, permite “congelar” diferentes conformeros de una misma molécula permitiendo su estudio de manera independiente y también permite aislar complejos intermolecularmente débiles pudiéndose estudiar las interacciones intermoleculares que gobiernan en estos complejos.

El sistema objeto de estudio presentado en esta memoria está compuesto por ácido sulfúrico y ácido succínico (véase figura 2), con

intención de poder ampliarlo a otros sistemas compuestos por otras especies orgánicas como es la dimetilamina.^[10]

Metodología

1. Métodos Computacionales

Los métodos computacionales permiten predecir los conformeros más estables de las moléculas objeto de estudio. Estas presentan una gran variedad de conformaciones moleculares por el número elevado de átomos y grados de libertad. Por ello, antes de llevar a cabo el estudio experimental se realizan cálculos teóricos para orientar la búsqueda espectral e identificar especies moleculares experimentalmente. Los cálculos se han llevado a cabo haciendo uso del Servicio General de Informática (SGI) aplicada a la investigación de cálculo científico disponible en la UPV/EHU.

1.1 Búsqueda conformacional por mecánica molecular

En primer lugar, se realiza una búsqueda exhaustiva de los conformeros más estables analizando la superficie de energía de potencial (SEP) del sistema aislado en su estado vibracional fundamental. Así, se pueden determinar las posibles conformaciones que puede adoptar el sistema molecular con unas energías relativas dentro de una ventana energética de entre 0 y 50 kJ/mol.

Esta búsqueda conformacional se realiza haciendo uso de la mecánica molecular (MM) que utiliza un campo de fuerzas para calcular la energía potencial mínima del sistema obteniéndose así los mínimos locales de la SEP. Este método de búsqueda permite realizar una exploración sin restricciones de los grados de libertad de la molécula de forma rápida, aunque esta rapidez puede sacrificar la precisión de los resultados obtenidos.

En el estudio que se presenta en esta memoria, se ha utilizado el campo de fuerzas MMFFs (Merck Molecular Force Fields) ampliamente utilizado para moléculas orgánicas,^[16] y una combinación de métodos Monte Carlo y *large scale-low mode* (LLMOD) en forma de algoritmo para barrer el

espacio conformacional. Inicialmente, mediante el método de Monte Carlo, se generan estructuras aleatorias por variación progresiva de los enlaces, ángulos y diedros que forman la geometría inicial para localizar todos los confórmeros de la molécula. Posteriormente, el método de búsqueda *large scale-low mode* somete dichas estructuras a perturbaciones en la dirección de los modos normales de vibración de menor frecuencia para construir variaciones conformacionales. Así, las estructuras obtenidas se minimizan en energía y se añaden a una lista de confórmeros. El programa utilizado para llevar a cabo este estudio ha sido Macromodel de la plataforma Schrödinger.
[17]

1.2 Cálculos computacionales por mecánica cuántica

La baja precisión en los resultados obtenidos por mecánica molecular se soluciona haciendo uso de la mecánica cuántica con el objetivo de optimizar la geometría de los confórmeros más estables.

Se han utilizado diferentes métodos mecanocuánticos para obtener las energías relativas y las constantes rotacionales de los confórmeros energéticamente más estables. Por una parte, se ha empleado el método *Ab initio* de perturbaciones de segundo orden de Møller-Plesset (MP2) y por otra, el método del funcional de densidad (DFT) con los funcionales B3LYP y M06-2X, este último tiene en cuenta las interacciones de tipo dispersivo.^[18, 19] El conjunto de funciones base empleados ha sido 6-311++G(d,p) de Pople. Además, el mínimo global se corroboró más tarde utilizando las funciones base cc-pVTZ y aug-cc-pVTZ consistentes en una correlación de tipo Dunning triple ζ . El conjunto de cálculos citado permite obtener resultados lo suficientemente precisos con un coste computacional aceptable.

Estos cálculos facilitan los valores teóricos de la energía, las constantes rotacionales y las componentes del momento dipolar en los ejes principales de inercia de cada confórmero, valores muy útiles para llevar a cabo el estudio experimental. A continuación, se realiza un cálculo de frecuencias de vibración para identificar los mínimos reales de la SEP, ya que en algunos casos se obtienen mínimos locales que corresponden a estados de transición y estos no se van a encontrar en el jet supersónico experimental. A su vez,

este cálculo proporciona el campo de fuerza armónico necesario para calcular las constantes de distorsión centrífuga y la energía del punto cero del sistema en su estado fundamental.

El conjunto de las constantes obtenidas teóricamente permite realizar una predicción del espectral de cada conformero muy útil para interpretar el espectro experimental y asignar las transiciones rotacionales de cada posible conformero.

2. Métodos Experimentales

El estudio espectroscópico de las moléculas implicadas en la formación del núcleo crítico requiere tres condiciones importantes a tener en cuenta:

- Empleo de jets supersónicos para poder estudiar de las propiedades intrínsecas de las moléculas o complejos moleculares.
- Vaporización no destructiva de la muestra evitando la descomposición de la misma.
- Técnica espectroscópica de alta resolución.

2.1 Jets supersónicos

La caracterización espectroscópica en el seno de jets supersónicos es una estrategia muy útil para aislar e identificar los diferentes conformeros moleculares.^[20,21]

Un jet supersónico se genera mediante una expansión cuasiadiabática de una muestra gaseosa diluida en un gas noble (He, Ne, Ar). La mezcla gaseosa presurizada (2-13 bares) se expande a través de un orificio o tobera de 1 mm de diámetro a una cámara a muy baja presión (10^{-5} a 10^{-7} milibares). En estas condiciones, el gas alcanza velocidades superiores a las del sonido en la llamada zona de silencio del jet (véase figura 4).

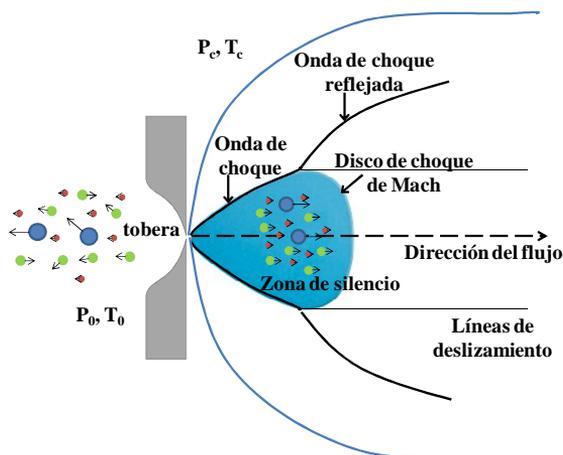


Figura 4: Esquema del haz molecular supersónico

En la expansión, el movimiento térmico aleatorio de la muestra se transforma en un flujo direccional, y la energía de los modos internos de la molécula se convierte en energía cinética direccional debido al elevado número de colisiones que tienen lugar en las proximidades de la tobera. Estas colisiones provocan una disminución de la temperatura efectiva de rotación ($T_{rot} = 0.5-5$ K), y en menor medida, de la vibración de las moléculas. De este modo, la expansión adiabática provoca un enfriamiento drástico que puebla tan solo los niveles de rotación más bajos del nivel fundamental de vibración. Esto se traduce en una notable simplificación y un aumento de la intensidad de los espectros.

A pesar de que las moléculas se encuentran rotacional y vibracionalmente enfriadas, la población de los conformeros se encuentra repartida según su distribución de equilibrio. Antes de formar el jet supersónico (P_0, T_0) la población de los conformeros es similar a la del equilibrio y, una vez se produce la expansión supersónica, la población se mantiene. De esta forma, dos conformeros podrán identificarse de forma independiente en el seno del jet supersónico a menos que la barrera de interconversión entre los mismos no sea lo suficientemente elevada.

La región de caracterización de las especies moleculares en el jet es la denominada zona de silencio, ya que en ella la temperatura y presión son más bajas y las moléculas se encuentran aisladas unas de otras. Esto quiere decir que no se producen colisiones entre las moléculas y puede considerarse que

se encuentran en un entorno libre de interacciones, haciendo posible el estudio de las propiedades intrínsecas de las moléculas. Esta afirmación no implica que no se puedan estudiar complejos moleculares, ya que en las proximidades de la tobera se dan colisiones ternarias que dan lugar a la formación de complejos intermoleculares débiles (dímeros, trímeros, etc.). Las colisiones se ven favorecidas aumentando la presión antes de la tobera (P_0). A medida que la expansión avanza, el número de colisiones disminuye rápidamente y cuando alcanzan la zona de silencio del jet los complejos no se destruyen, quedando aislados de manera que pueden ser estudiados espectroscópicamente.

2.2 Vaporización de la muestra

El uso de jets supersónicos requiere la introducción de la muestra en la cavidad en fase gas. La vaporización de la misma se realizará de diferentes maneras teniendo en cuenta sus propiedades químico-físicas: fase, presión de vapor, temperatura de fusión, termolabilidad, etc. En este apartado se describen algunos de los métodos utilizados para llevar a cabo este estudio.

En el caso de que la muestra sea sólida y termolábil, como es el caso del ácido succínico, se utiliza la ablación láser con pulsos cortos.^[22,23] La vaporización consiste en hacer incidir pulsos de radiación láser tan cortos que se produce una rápida transferencia energética entre el haz y la muestra que permite que esta se evapore y no se descomponga térmicamente.

El sistema de ablación láser consiste en un láser pulsado (Nd:YAG, duración de pulso 38 ps) que opera en modo de conmutación de factor Q. Se utiliza el tercer armónico ($\lambda=355\text{nm}$, ultravioleta) y la energía se encuentra entre 5 y 6 mJ/pulso.

La preparación de la muestra consiste en prensar el compuesto para obtener un cilindro macizo que se coloca en un motor cercano a la tobera (véase figura 5). La función del motor consiste en rotar y trasladar la muestra después de cada pulso láser para que a cada paso incida en un punto diferente de la muestra, favoreciendo la reproducibilidad del proceso de ablación. Una vez volatilizada la muestra, se arrastra con ayuda del gas

portador inerte hacia la cámara de expansión donde se genera el jet supersónico.

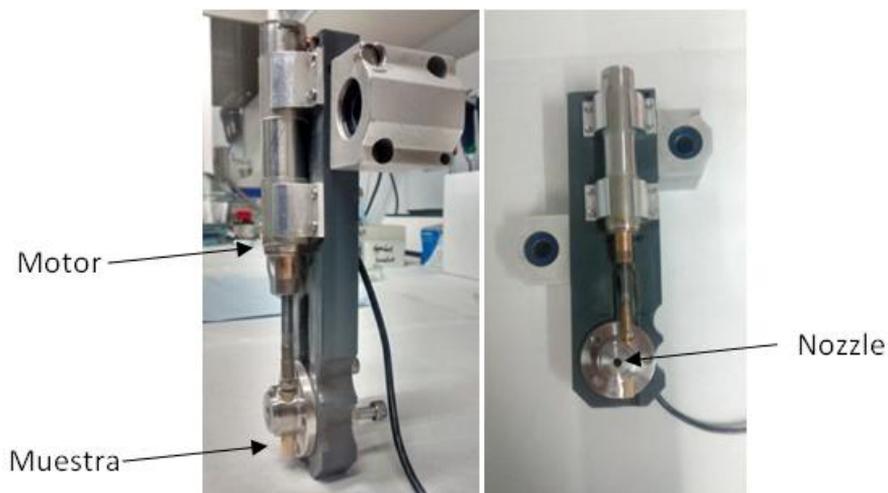


Figura 5: Imagen del portamuestras preparado para la vaporización mediante ablación láser.

En el caso de tener una muestra gaseosa se prepara una bala que contiene una mezcla de la muestra diluida en un gas portador (He, Ne o Ar o mezclas de ellos en proporciones adecuadas). La concentración de la misma varía entre un 0.5 y un 5%.

2.3 Espectroscopia de microondas con transformada de Fourier

La espectroscopia de microondas por transformada de Fourier (FTMW) permite medir las frecuencias resonantes de las transiciones rotacionales. Esta técnica se basa en:

- la excitación de los niveles de energía rotacionales en la región de microondas (2 - 30GHz),
- la detección de su emisión en el dominio del tiempo (Free Induction Decay, FID) y,
- la transformación de la señal temporal al dominio de frecuencias mediante la transformada de Fourier.

La combinación de esta técnica con los jets supersónicos permite identificar especies inequívocamente y determinar su estructura molecular con elevada resolución.

Los experimentos de FTMW en jets supersónicos se basan en el diseño original de Balle y Flygare, ^[24] en el cual el jet supersónico se forma en un resonador de tipo Fabry-Pérot alojado en una cámara de alto vacío. El resonador consiste en una cavidad donde se produce la interacción entre el jet y la radiación de microondas, que se refleja varias veces por los dos espejos que componen el resonador, reduciendo las necesidades de amplificación de las señales de emisión rotacional, las cuales son muy débiles.

El resonador consiste en dos espejos circulares confocales dispuestos paralelamente; uno de ellos es fijo, mientras que el otro se sitúa sobre un soporte móvil, accionado por un motor paso a paso que permite la condición de resonancia para cada frecuencia. A su vez, en el centro de los espejos se han colocado dos antenas en forma de L haciendo posible el acoplamiento entre la radiación microondas y el resonador. La coherencia de la radiación se mantiene en intervalos cortos de frecuencia (0.5MHz), por lo que es preciso reajustar la cavidad continuamente variando la distancia entre los espejos para asegurar la condición de resonancia. Como consecuencia, es necesario realizar un número elevado de barridos para completar el espectro de microondas.

En la siguiente figura se muestra el aspecto general del espectrómetro de FTMW utilizado en la que se identifican los componentes principales (véase figura 6):

- A) el sistema electrónico de excitación y detección de la radiación de microondas,
- B) la cámara de vacío que incluye el resonador Fabry-Pérot y,
- C) el sistema de inyección y generación del jet, y el sistema de ablación láser.



Figura 6: Aspecto general del espectrómetro de FTMW

El sistema de vacío, que consiste en una bomba difusora apoyada por una bomba rotatoria, permite trabajar a presiones de 10^{-6} mbar. La mezcla gaseosa se introduce en la cavidad a través del nozzle o tobera mediante una válvula de solenoide de inyección pulsada situada en un extremo de la cavidad en el eje del espejo fijo, próximo a la antena de excitación/detección.

La expansión de la muestra ablacionada se produce de forma paralela al eje del resonador. Con ello, se consigue aumentar considerablemente el volumen del jet supersónico incrementando la sensibilidad del instrumento. Como consecuencia de esta configuración, cada transición en el espectro en frecuencias aparece como un doblete producido por efecto Doppler.

La secuencia temporal de operación del espectrómetro de FTMW consta de cuatro partes diferenciadas y se resume esquemáticamente en la siguiente figura,

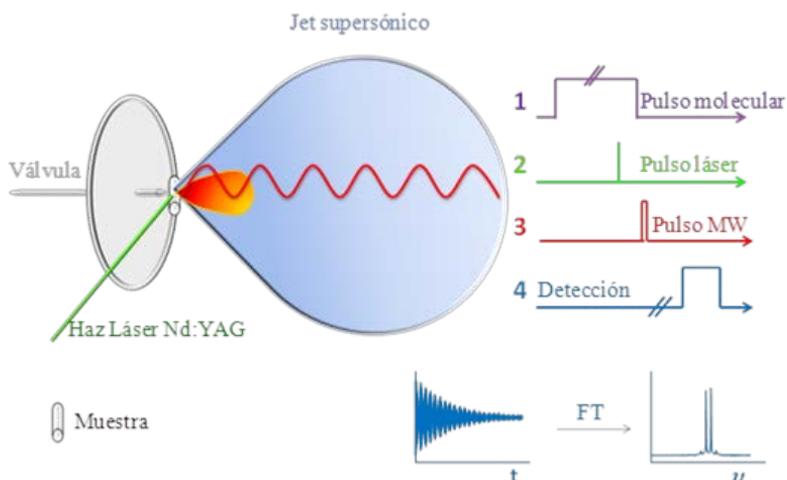


Figura 7: Secuencia temporal del espectrómetro FTMW.

Cada ciclo completado proporciona una medida y, tras recuperar las condiciones de vacío, se puede iniciar un nuevo ciclo. A continuación se exponen las cuatro etapas del ciclo:

1. Formación del pulso molecular y pulso láser

La apertura de la válvula de inyección tiene una duración aproximada de 500 a 800 μs ; a continuación, y con un retraso de unos 300 μs se produce un pulso láser que incide sobre la muestra sólida generando los productos de ablación que se diluyen en el gas portador. Durante este tiempo, se produce la expansión cuasi adiabática de la mezcla gaseosa (muestra y gas portador) que da lugar a la formación del jet supersónico.

2. Pulso de microondas: polarización

Tras un retardo adecuado para garantizar la formación del haz molecular supersónico, se aplica un pulso de radiación microondas de 0.2-0.5 μs de duración resonante con la cavidad. Este pulso induce la polarización y, por tanto, la excitación en la región de microondas de las especies presentes en el jet supersónico.

3. Emisión molecular y relajación de la cavidad

Las moléculas presentes en el jet supersónico emiten espontáneamente radiación coherente a las frecuencias de resonancia correspondientes a las transiciones rotacionales.

4. Detección en el dominio del tiempo y transformada de Fourier

Una vez transcurrido el tiempo necesario para que se disipe la energía acumulada en la cavidad (decenas de μs), la débil emisión molecular se detecta por un método superheterodino de doble etapa, en el cual la información espectral de microondas se transporta a baja frecuencia (2.5MHz). La señal se registra en el dominio del tiempo y se somete a la transformada de Fourier para visualizar el espectro de rotación en el dominio de frecuencias.

3. Aspectos teóricos

Para llevar a cabo el análisis de los espectros de rotación es necesario conocer los fundamentos teóricos relacionados con la rotación molecular. En este apartado se resumen los aspectos más significativos, los cuales se pueden encontrar de forma más detallada en la bibliografía.^[25, 26, 27]

3.1 Hamiltoniano de rotación

Para realizar el tratamiento de rotación molecular se comienza suponiendo que la molécula es un cuerpo rígido y las distancias entre los núcleos se mantienen fijas. Así, el Hamiltoniano de rotación se expresa como,

$$H_{rot} = AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2$$

donde J_g ($g = a, b, c$) es el operador del momento angular a lo largo de los ejes principales de inercia a, b y c , perpendiculares entre sí. A, B, y C son las constantes rotacionales que dependen de los momentos principales de inercia a lo largo de los ejes a, b, c según las ecuaciones siguientes:

$$A = \frac{h^2}{8 \pi^2 I_a}, \quad B = \frac{h^2}{8 \pi^2 I_b}, \quad C = \frac{h^2}{8 \pi^2 I_c}$$

el eje a es el que tiene menor momento de inercia I_a asociado, mientras que el eje c tiene el valor máximo de los ejes de inercia I_c .

De acuerdo con los valores que toman los momentos principales de inercia, las moléculas pueden clasificarse en

- lineales: $I_a = 0 < I_b = I_c$
- trompo simétricas alargadas o prolata: $I_a < I_b = I_c$
- trompo simétricas achatadas u oblate: $I_a = I_b < I_c$
- trompo asimétricas: $I_a < I_b < I_c$

La mayoría de las moléculas son trompo asimétricas. El grado de asimetría se determina mediante el parámetro de Ray (κ),^[29] definido como

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$$

siendo $\kappa = -1$ el límite prolata y $\kappa = 1$ el oblate.

3.2 Niveles de energía rotacionales

Los niveles de energía rotacionales de las moléculas lineales y trompo simétricas vienen dados por las siguientes ecuaciones,

$$\begin{array}{ll} E(J) = BJ(J + 1) & \text{Moléculas lineales} \\ E(J, K) = BJ(J + 1) + (A - B)K^2 & \text{Moléculas prolata} \\ E(J, K) = BJ(J + 1) + (C - B)K^2 & \text{Moléculas oblate} \end{array}$$

donde J es el número cuántico asociado al momento angular total y K es el número cuántico asociado a la proyección del momento angular a lo largo del eje de mayor simetría.

En el caso de las moléculas trompo asimétricas las expresiones de los niveles energéticos no se pueden expresar de forma analítica, sino numéricamente. Los niveles energéticos se referencian a los límites simétricos prolata y oblate, utilizando la notación J, K_{-1}, K_{+1} donde K_{-1} esta

correlacionado con el límite simétrico prolate y K_{+1} con el oblate. ^[25] K_{-1} y K_{+1} no son buenos números cuánticos y su función es designar la secuencia de niveles para un valor dado de J . Esta es la razón por la que son comúnmente conocidos como pseudonúmeros cuánticos. En la siguiente figura se muestra la correlación de los niveles energéticos entre un sistema prolate y oblate, el valor del parámetro de Ray servirá de ayuda para determinar los niveles energéticos de una molécula trompoasimétrica.

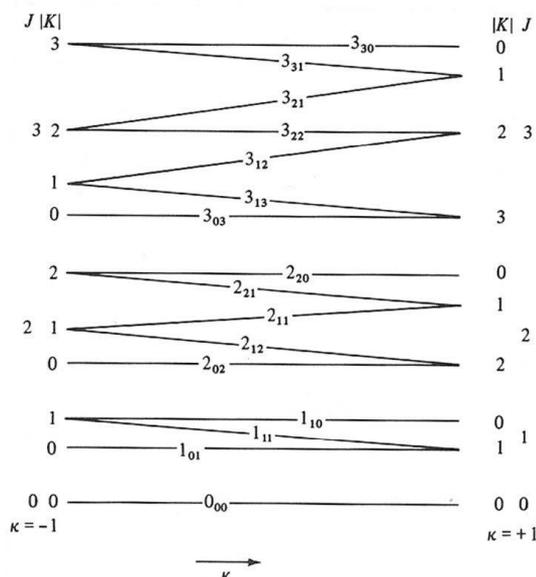


Figura 8: Correlación de los niveles de energía correspondiente a un rotor simétrico y asimétrico.

3.3 Reglas de selección

La condición que debe cumplir una molécula para que sus transiciones rotacionales estén permitidas es tener un momento dipolar permanente distinto de cero: $\mu \neq 0$. La orientación del momento dipolar a lo largo de los ejes principales permite predecir el tipo de transiciones de dipolo eléctrico que presentará el espectro: a, b y/o c, tal como se refleja en la tabla 1.

$\mu \neq 0$	Transición	ΔK_{-1}	ΔK_{+1}
$\mu_a \neq 0$	Tipo a	$0, \pm 2, \pm 4, \dots$	$\pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$
$\mu_b \neq 0$	Tipo b	$\pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$	$\pm 1, \pm 3, \dots$
$\mu_c \neq 0$	Tipo c	$\pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$	$0, \pm 2, \pm 4, \dots$

Rama	$\Delta J = 0, \pm 1$
P	$\Delta J = -1$
Q	$\Delta J = 0$
R	$\Delta J = +1$

Tabla 1: Reglas de selección en espectroscopia rotacional de un rotor asimétrico.

Por otra parte, las reglas de selección del momento angular total J , son las mismas para todos los tipos de rotores (simétricos y asimétricos): $\Delta J=0, \pm 1$. En los espectros se observarán ramas de tipo Q en el caso de $\Delta J=0$, de tipo P en el caso de $\Delta J=-1$ y de tipo R en el caso de $\Delta J=1$. En cuanto a los números pseudocuánticos, las reglas de selección se recogen en la tabla 1. Cabe mencionar que al aumentar el ΔK_{-1} y ΔK_{+1} , la intensidad de las transiciones disminuye.

3.4 Distorsión centrífuga

La aproximación que se ha tenido en cuenta hasta el momento consistía en tratar a los átomos como masas puntuales que adoptan sus posiciones de equilibrio fijas (rotor rígido). Sin embargo, los núcleos están unidos por fuerzas de recuperación finitas y las distancias y ángulos de enlace varían a causa de la distorsión centrífuga provocada por la rotación. Este efecto se conoce como efecto de distorsión centrífuga y es necesario tenerlo en cuenta a la hora de realizar la interpretación espectral. Para calcular su magnitud se incluye la distorsión centrífuga como una pequeña perturbación en el hamiltoniano del rotor rígido.

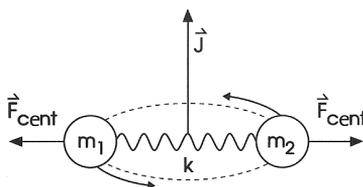


Figura 9: Esquema del efecto de la distorsión centrífuga para una molécula diatómica. Los enlaces son elásticos: cuanto más rápido rote la molécula (J), mayor es la fuerza centrífuga (F_{cent}) que alarga el enlace.

Uno de los métodos que permite incluir este efecto de distorsión centrífuga es el empleo del Hamiltoniano de Watson en su reducción simétrica. [29] Esta reducción se emplea para rotores asimétricos que se aproximan a límites simétricos:

$$\mathbf{H}_{\text{Watson}}^{(S)} = \mathbf{H}_{\text{rot}}^{(S)} + \mathbf{H}_{\text{cd}}^{(S)}$$

$$\mathbf{H}_{\text{rot}}^{(S)} = A^{(s)}J_a^2 + B^{(s)}J_b^2 + C^{(s)}J_c^2$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{\text{cd}}^{(S)} = & -D_J J^4 - D_{JK} J^2 J_c^2 - D_K J_c^4 + d_1 J^2 (J_+^2 + J_-^2) + d_2 (J_+^4 + J_-^4) + H_J J^6 + H_{JK} J^4 J_c^2 + H_{KJ} J J_c^2 \\ & + H_K J_c^6 + h_1 J^4 (J_+^2 + J_-^2) + h_2 J^2 (J_+^4 + J_-^4) + h_3 (J_+^6 + J_-^6) \end{aligned}$$

donde $J_{\pm} = (J_a + iJ_b)$; D_J , D_K , D_{JK} , d_1 y d_2 son las constantes de distorsión de centrífuga (términos cuárticos) y H_J , H_K , H_{JK} , H_{KJ} , h_1 , h_2 y h_3 corresponden a los términos séxticos.

3.5 Efectos hiperfinos: Acoplamiento del cuadrupolo nuclear

Los núcleos atómicos que presentan un espín $I \geq 1$ tienen una distribución de carga no esférica que da origen a una interacción eléctrica del momento cuadrupolar eléctrico del átomo (Q) con el gradiente eléctrico generado por el resto de cargas de la molécula sobre dicho átomo representadas mediante un tensor. Este efecto del acoplamiento de cuadrupolo eléctrico nuclear proporciona información de la distribución de carga en el sistema de estudio.

Así el Hamiltoniano total del sistema constara además de una componente que tiene en cuenta la interacción eléctrica (H_Q). Esta contribución puede expresarse en términos del momento de cuadrupolo nuclear (eQ) y de la constante de acoplamiento (q).

$$H_Q = \frac{eQq_J}{2J(2J-1)I(2I-1)} \left[3(IJ)^2 + \frac{3}{2}IJ - I^2J^2 \right]$$

Además, tiene en cuenta tanto el momento angular de espín (I) del átomo con distribución de carga no esférica y el momento angular de rotación propio de la molécula (J) que da como resultado un momento total

caracterizado por el número cuántico F ($F = I + J$), donde F toma valores entre $J - 1, \dots, J + 1$.

Los efectos de esta interacción se traducen en un desdoblamiento de los niveles de energía que se traduce en un desdoblamiento de líneas espectrales. Las reglas de selección para este tipo de transiciones son: $\Delta I = 0, \Delta J = 0, \pm 1, \Delta F = 0, \pm 1$.

Los efectos hiperfinos permiten obtener mayor información de la molécula ya que a partir de ellos se puede determinar el tensor de acoplamiento en el sistema de ejes principales de inercia.

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{aa} & \chi_{ab} & \chi_{ac} \\ \chi_{ba} & \chi_{bb} & \chi_{bc} \\ \chi_{ca} & \chi_{cb} & \chi_{cc} \end{pmatrix}$$

cuyas componentes están relacionadas con la constante de acoplamiento, q_j de la forma,

$$\chi_{ij} = eQq_{ij}$$

Las componentes $\chi_{ij}(i, j = a, b, c)$ son muy sensibles al entorno electrónico que existe en las proximidades del átomo con momento cuadrupolar, por lo que es puede servir como huella de identidad a la hora de estudiar diferentes conformeros de una misma molécula.

3.6 Estructuras moleculares

La principal aplicación de la espectroscopia rotacional es la determinación de estructuras moleculares, a partir de las cuales se pueden evaluar las interacciones inter o intramoleculares. La combinación de esta técnica con jets supersónicos hace que la obtención de los parámetros estructurales sea muy precisa.

En primer lugar, se obtienen las constantes rotacionales experimentalmente. A partir de ellas, se calculan los momentos de inercia moleculares, que dependen directamente de las masas y la geometría molecular. A partir de ellos se calculan los parámetros estructurales de los conformeros de la molécula.

Sin embargo, la molécula no es un sistema completamente rígido ya que se encuentra afectada por la energía vibracional incluso en el estado fundamental de vibración. Esta vibración molecular es el origen de la incertidumbre en la determinación de parámetros estructurales, y se han desarrollado diferentes procedimientos para tener en cuenta dicho efecto. Como consecuencia, el concepto de estructura puede entenderse de diferentes formas: estructura de equilibrio, de sustitución y efectiva.

- Estructura de equilibrio r_e

La estructura de equilibrio (r_e) es la estructura teórica de referencia que corresponde a la configuración de la molécula en el mínimo de la superficie de energía potencial. Esta estructura es físicamente inalcanzable debido a que siempre existe energía residual del punto cero (energía en el estado fundamental de vibración). Sin embargo, los cálculos mecanocuánticos permiten aproximar la estructura de equilibrio a partir de la energía mínima de la SEP.

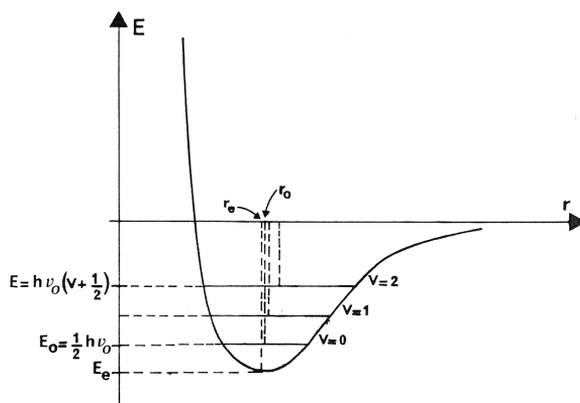


Figura 10: Curva de energía de potencial para una molécula diatómica donde se indica la posición de la estructura de equilibrio (r_e) y la estructura efectiva (r_0).

Experimentalmente las constantes de rotación de equilibrio deben obtenerse por extrapolación a partir de las constantes de rotación de los estados excitados de vibración.^[30] No obstante, los espectros rotacionales de los estados excitados generalmente son muy débiles ya que los niveles se encuentran poco poblados. Además, los espectros de rotación-vibración son muy complejos, por lo que es bastante complicado determinar las constantes

necesarias. Por este motivo, generalmente se utilizan las constantes de rotación del estado fundamental de vibración para determinar la estructura de una molécula.

- Estructura de sustitución r_s

La definición de la estructura de sustitución (r_s) pretende reducir los efectos de vibración en el punto cero mediante la determinación de las posiciones atómicas de la molécula a partir del análisis de la variación de los momentos de inercia de una molécula cuando se sustituyen isotópicamente los átomos que la forman. Se asume que las distancias y los ángulos de enlace no varían al sustituir un átomo por su isótopo. Por tanto, es necesario realizar una sustitución isotópica de cada uno de los átomos de la molécula para establecer sus coordenadas y así poder determinar todos los parámetros estructurales, asumiendo que se pueden despreciar los efectos de vibración. El método desarrollado por Kraitchman permite calcular las coordenadas de un átomo con respecto al centro de masas de la molécula. ^[31] Para una única sustitución atómica en una molécula trompo asimétrica no plana, las ecuaciones de Kraitchman para determinar las coordenadas de un átomo (x, y, z) toman la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 |x| &= \left[\frac{\Delta P_x}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_y}{I_x - I_y} \right) \left(1 + \frac{\Delta P_z}{I_x - I_z} \right) \right]^{\frac{1}{2}} & \Delta P_x &= \frac{1}{2} (\Delta I_y + \Delta I_z - \Delta I_x) \\
 |y| &= \left[\frac{\Delta P_y}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_z}{I_y - I_z} \right) \left(1 + \frac{\Delta P_x}{I_y - I_x} \right) \right]^{\frac{1}{2}} & \Delta P_y &= \frac{1}{2} (\Delta I_x + \Delta I_z - \Delta I_y) \\
 |z| &= \left[\frac{\Delta P_z}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_x}{I_z - I_x} \right) \left(1 + \frac{\Delta P_y}{I_z - I_y} \right) \right]^{\frac{1}{2}} & \Delta P_z &= \frac{1}{2} (\Delta I_x + \Delta I_y - \Delta I_z)
 \end{aligned}$$

donde, $\mu = \frac{m \Delta m}{m + \Delta m}$ y μ es la masa reducida. Δm es la variación de la masa al realizar la sustitución isotópica.

Es importante destacar que la estructura de sustitución es una buena aproximación de la estructura de equilibrio excepto en determinados casos donde los efectos de vibración puedan ser particularmente importantes. ^[32] Este es el caso de los átomos sustituidos que se encuentran próximos a un eje principal de inercia. La incertidumbre en la coordenada atómica varía

inversamente con su valor, de forma que para variaciones en las coordenadas inferiores a 0.1 Å, la estructura de sustitución puede considerarse poco precisa. Otra posible fuente de incertidumbre es la sustitución hidrógeno/deuterio debido a la gran variación relativa de la masa o la existencia de vibraciones de gran amplitud.

- *Estructura efectiva r_0*

La estructura efectiva (r_0) es la que mejor reproduce las constantes rotacionales de una molécula en un estado de vibración determinado, generalmente el estado fundamental de vibración. El número de parámetros estructurales que se pueden determinar depende del número de sustituciones isotópicas que se efectúen. En este método también se asume que las distancias y ángulos de enlace no varían al realizar la sustitución isotópica.

La estructura efectiva se obtiene mediante un proceso iterativo a partir de un ajuste por mínimos cuadrados de las constantes de rotación A, B y C. ^[33] A diferencia de la estructura de sustitución, en este es posible determinar los parámetros estructurales relativos a átomos no sustituidos, siempre y cuando se tenga un número suficiente de constantes rotacionales.

Resultados y discusión

1. Estructura del ácido succínico

El ácido succínico es un ácido dicarboxílico de 4 carbonos que puede estar implicado en algunos procesos de nucleación de aerosoles atmosféricos como se ha explicado en la introducción del capítulo. Una caracterización de la estructura de la molécula aislada constituye el primer paso en la determinación de la estructura de los núcleos críticos implicados en la formación de partículas atmosféricas.

1.1 Problemática estructural

Desde un punto de vista estructural, los ácidos dicarboxílicos pueden mostrar una gran variedad de posibilidades conformacionales debido a las rotaciones de los grupos atómicos sobre los enlaces C-C y C-O y a la posible presencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares que pueden favorecer la estabilidad de ciertas estructuras a través de la capacidad de algunos átomos para actuar como aceptores o donadores de electrones. La flexibilidad del ácido succínico da lugar a la generación de hasta 108 posibles conformémeros moleculares ($2 \times 3 \times 3 \times 3 \times 2$). El 2 corresponde a la posición Z y E que pueden adoptar los grupos carboxílicos de la molécula y el 3 es el número de valores que pueden tomar los ángulos diedros centrales cadena del ácido: 60° (gauche), 0° (cis) y 180° (trans).

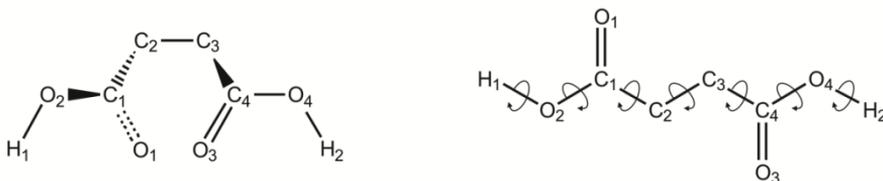


Figura 11: Variabilidad conformacional de la molécula de ácido succínico.

Este número se reduce debido a la presencia de diferentes efectos como el efecto gauche.^[34,35] Este resume la tendencia de los grupos metileno

a favorecer una conformación “gauche” cuando una cadena carbonada corta se encuentra entre dos grupos carbonilo.^[36] Este efecto se ha observado en una gran variedad de moléculas di-funcionales y también en el ácido succínico en fase acuosa. Además, el ácido succínico presenta dos grupos dipróticos que pueden estabilizar algún conformero de la molécula mediante la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares. Por último, la conformación E o Z de los grupos carboxílicos determinarán la posibilidad de formación de enlaces intramoleculares.^[37]

Los conformeros del ácido succínico se nombrarán utilizando un conjunto de 5 letras (E/Z) (g/c/t) (g/t) (g/c/t) (E/Z) donde la primera, segunda, tercera, cuarta y quinta letra se refieren a los ángulos diedros: H1-O2-C1-O1, O1-C1-C2-C3, C1-C2-C3-C4, C2-C3-C4-O3 y O3-C4-O4-H2, respectivamente. La nomenclatura E/Z se utiliza para los grupos ácidos en la posición terminal de la molécula, mientras para los ángulos diedros centrales se utilizan g, c y t para los ángulos que toman el valor de 60° (gauche), 0° (cis) y 180° (trans).

1.2 Búsqueda conformacional previa y cálculos mecano cuánticos

Inicialmente se realizó una búsqueda conformacional previa mediante mecánica molecular usando el campo de fuerza MMFFs implementado en el programa Macromodel y se encontraron 17 conformeros en una ventana de energía desde 0 hasta 50 kJ/mol. Posteriormente, se reoptimizaron las energías de los conformeros y se determinaron los parámetros espectroscópicos de interés con mayor precisión haciendo uso de la mecánica cuántica.

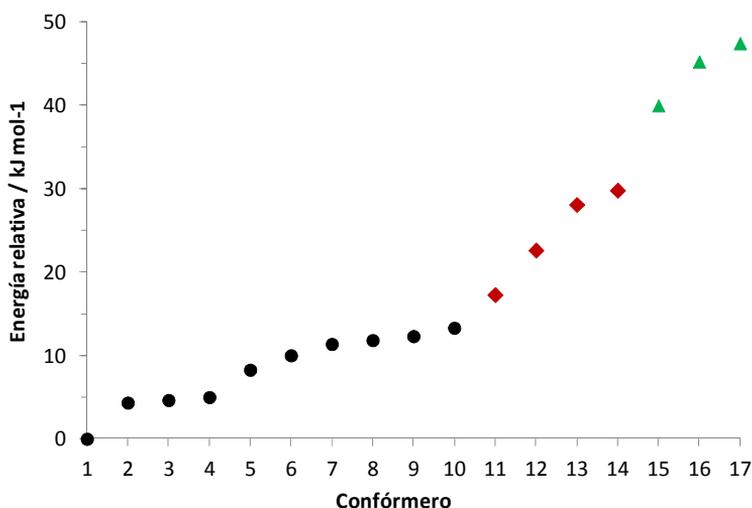


Figura 12: Representación gráfica de los 17 conformeros más estables predichos en una ventana de energía de 50 kJ/mol según su energía relativa (corregida con el punto cero (ZPE)). La energía de los conformeros se ha optimizado utilizando el método cuántico MP2/6-311++G(d,p). Los puntos negros corresponden a una configuración de los grupos carboxílicos ZZ, los rombos rojos a ZE o EZ y los triángulos verdes a EE.

Al evaluar los resultados obtenidos por mecánica molecular (figura 12) se puede ver que los conformeros más estables presentan sus grupos carboxílicos con una configuración ZZ, seguidos de 4 conformeros con los grupos carboxílicos en ZE o EZ, siendo los más inestables los que presentan los grupos una configuración EE.

El conformero más estable presenta un grupo de simetría C₂ y adopta una estructura lineal con una conformación gauche a lo largo del enlace central C₂-C₃ y una conformación Z en sus grupos carboxílicos (figura 13). Además, el conformero con un enlace de hidrógeno intramolecular más estable se encuentra 17.3 kJ/mol más alto en energía que el conformero de menor energía. Por último, cabe destacar que el segundo conformero más estable tiene un momento dipolar neto nulo, por lo que no será activo en espectroscopia rotacional.

Ninguno de los cuatro conformeros más estables está estabilizado por un enlace de hidrógeno intramolecular, cuya presencia está asociada a una configuración E de los grupos carboxílicos de más alta energía. Por tanto, los resultados teóricos obtenidos sugieren que la estabilidad que adquiere un

confórmero al formarse un enlace de hidrógeno intramolecular no es suficiente como para sacrificar la configuración Z de los grupos carboxílicos. Este fenómeno también fue observado por Hocking^[38] para el caso del ácido fórmico y estableció que la diferencia energética entre los rotámeros E y Z se atribuía a la presencia del enlace de hidrógeno intramolecular. Posteriormente, Császár cuantificó experimentalmente esta diferencia en 17.2(3) kJ/mol.^[37]

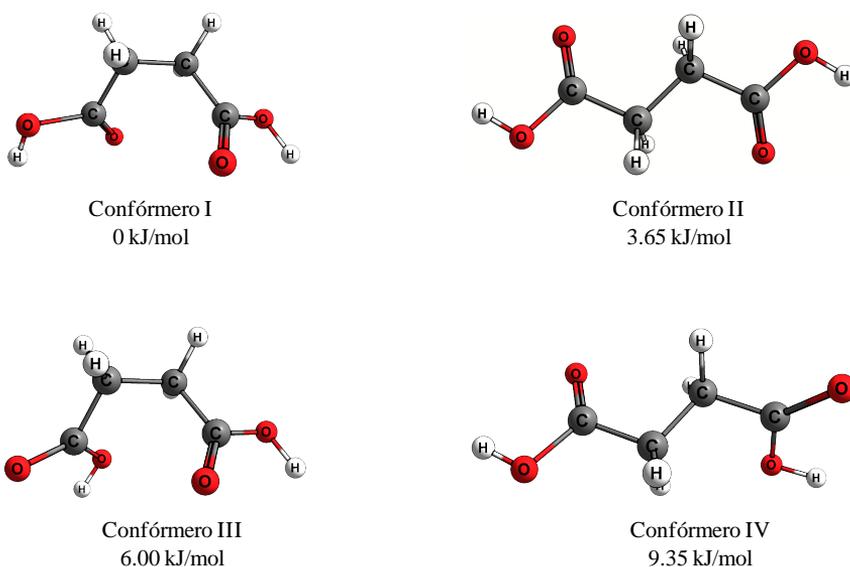


Figura 13: Representación de los cuatro confórmeros más bajos en energía del ácido succínico, ZcgcZ, ZctcZ, ZcgtZ, ZgtcZ, respectivamente. Las energías relativas en el punto cero son las descritas mediante el método teórico MP2/cc-pVTZ.

A continuación se adjunta una tabla con las constantes rotacionales, de distorsión centrífuga, momentos dipolares y las energías relativas de los cuatro confórmeros más estables para cada uno de los métodos computacionales empleados.

	Conformero I				Conformero II				Conformero III				Conformero IV			
	MP2	M06-2X	B3LYP	MP2	MP2	M06-2X	B3LYP	MP2	MP2	M06-2X	B3LYP	MP2	MP2	M06-2X	B3LYP	MP2
	6-311++G(d,p)			aug-cc-pVTZ	6-311++G(d,p)			aug-cc-pVTZ	6-311++G(d,p)			aug-cc-pVTZ	6-311++G(d,p)			aug-cc-pVTZ
A / MHz	4245.5	4360.5	4334.0	4276.8	5493.7	5602.7	5542.4	5520.1	4057.5	4190.8	4183.6	4099.3	5211.3	5388.7	5311.7	5459.5
B / MHz	1229.0	1227.5	1145.0	1224.7	926.3	934.0	919.5	934.9	1284.1	1281.4	1195.6	1278.1	911.0	921.8	902.6	946.1
C / MHz	1202.0	1195.2	1141.0	1200.9	806.4	808.3	796.2	807.2	1239.7	1237.4	1176.7	1241.0	860.5	850.7	843.4	814.2
D _J / kHz	0.60	0.47	0.59	0.61	0.05	0.03	0.03	0.03	0.57	0.47	0.57	0.60	0.09	0.07	0.09	0.03
D _K / kHz	9.06	8.34	10.76	9.72	1.13	1.06	1.08	1.08	7.56	7.55	8.98	8.39	2.53	3.00	3.61	10.59
D _{JK} / kHz	-1.38	-1.67	-1.65	-1.76	0.25	0.17	0.18	0.18	-1.42	-1.68	-1.08	-1.70	1.74	1.03	2.06	1.64
d ₁ / Hz	-36.00	-33.60	-49.90	-38.45	-4.31	-4.37	-4.37	-4.51	-28.20	-23.70	-49.40	-35.28	12.50	10.40	17.4	-4.84
d ₂ / Hz	5.96	-1.63	-0.90	3.00	-10.90	-0.43	-0.42	-0.46	1.43	0.29	-1.84	0.97	-22.80	-15.40	-26.8	-0.27
μ _a / D	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	2.0	1.9	1.9	0.7	0.9	0.9	1.0
μ _b / D	1.5	1.8	1.8	1.7	0.4	0.0	0.0	0.0	2.0	1.7	2.0	2.2	1.7	2.2	2.2	2.5
μ _c / D	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.8	1.7	1.4	0.8	1.0	0.2	0.2	0.0
μ _{TOT} / D	1.5	1.8	1.8	1.7	0.4	0.0	0.0	0.0	2.8	3.1	3.1	3.0	2.1	2.5	2.4	2.7
ΔE + ZPVE / kJ mol ⁻¹	0.0	0.0	0.0	0.0	4.6	2.3	0.1	3.4	5.0	5.4	6.1	5.8	8.3	8.5	5.8	10.1
ΔG / kJ mol ⁻¹	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	-2.6	3.6	0.8	5.9	5.7	6.2	6.3	6.1	5.7	3.5	12.9

Tabla 2: Parámetros espectroscópicos calculados a partir del Hamiltoniano de Watson en su reducción simétrica, componentes de los momentos dipolares y las energías relativas de los cuatro primeros conformeros del ácido succínico más bajos en energía calculados con la función base 6-311++G(d,p) y los métodos cuánticos MP2, M06-2X y B3LYP y con la función base aug- cc-pVTZ y el método MP2.

Las predicciones de los tres métodos cuánticos y sus correspondientes funciones base son consistentes y proporcionan resultados similares. En particular, los tres métodos predicen que el confórmero 1 es el más estable, mientras que los otros tres confórmeros se encuentran más altos en energía (a partir de 2,3, 3,4 y 4,6 kJ/mol según los métodos M06-2X y MP2). El método B3LYP difiere en el orden de energía electrónica ($\Delta E + ZPE$) de los confórmeros II, III y IV con respecto a los otros dos métodos.

A partir de los resultados anteriores, se puede predecir que el espectro rotacional del ácido succínico estará dominado por un solo confórmero (confórmero I), cuyo momento dipolar solo tiene componentes no nulas a lo largo del eje principal de inercia b. Se espera por tanto un espectro únicamente con transiciones de tipo μ_b donde ΔK_{-1} y ΔK_{+1} pueden tomar los valores $\pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$

1.3 Espectro rotacional

Una vez obtenido el repertorio de estructuras posibles, se procedió a recoger el espectro de microondas en la región de 7 a 18 GHz dando lugar a la detección de una rama de transiciones de tipo ${}^bQ (J \leftarrow J)$ y otra de tipo ${}^bR (J + 1 \leftarrow J)$ con números cuánticos del momento angular bajos: $J' = 2 - 10$. Las condiciones experimentales se optimizaron para cada región a barrer a la vez que para cada transición rotacional medida de manera independiente.

En la siguiente figura se muestra una parte del espectro rotacional donde se puede identificar el patrón de la rama Q de las transiciones del ácido succínico junto con la predicción teórica del confórmero I obtenido mediante cálculos mecanocuánticos de tipo MP2, pudiéndose realizar así una comparación de los mismos.

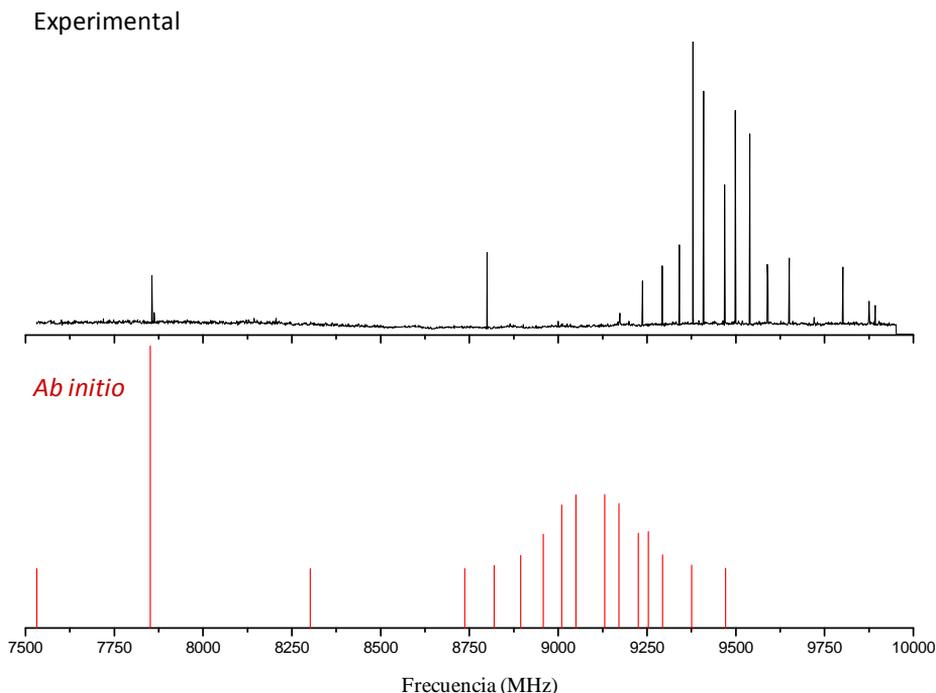


Figura 14: Espectro experimental obtenido mediante vaporización láser de la muestra comparado con el espectro teórico simulado con el método MP2/6-311++G(d,p). En él se puede observar el patrón típico de una rama tipo Q.

A simple vista se pueden observar bastantes similitudes entre la predicción teórica y el espectro experimental, sobre todo las transiciones de la rama Q. Esto hace plausible que el espectro registrado corresponde al conformero I del ácido succínico, aunque debe confirmarse mediante una asignación espectral.

1.4 Asignación espectral

El conformero I es un rotor trompoasimétrico próximo al límite prolate ($B_{MP2}=1229$ MHz, $C_{MP2}=1202$ MHz, $B-C$ y $\kappa = -0.982$). Su momento dipolar está orientado principalmente a lo largo del eje b ($\mu_b=1.7$) y las componentes a lo largo de los ejes a y c pueden considerarse despreciables. Por tanto, la asignación espectral comenzó con las transiciones de tipo μ_b y gracias a la comparación del espectro experimental con el predicho por los cálculos ab initio se asignaron 31 transiciones de tipo μ_b .

Las medidas realizadas se complementaron mediante dos colaboraciones: el grupo del Profesor Jens-Uwe Grabow (Leibniz Universität, Hannover, Alemania) proporcionó medidas en un mayor rango espectral (2-26 GHz) realizadas utilizando un espectrómetro de microondas por transformada de Fourier.^[39] Por otro lado, el grupo del Profesor Don McNaughton (Monash University, Victoria, Australia) proporcionó hasta 40 transiciones del ácido succínico utilizando un espectrómetro de absorción de modulación de Stark en la región espectral de milimétricas: 48 a 70 GHz.^[40] Por tanto, se pudieron medir transiciones correspondientes a niveles energéticos superiores, $J > 28$ aunque con una resolución menor (100-200kHz).

En total se asignaron 71 transiciones de tipo μ_b para la especie principal del ácido succínico, que se encuentran en la Tabla A1 en el Anexo del capítulo. El ajuste de estas transiciones a un Hamiltoniano semi-rígido en su reducción simétrica proporcionó las constantes rotacionales (A, B y C) y las constantes de distorsión centrífuga (véase tabla 3).

	Experimento	MP2 /6-311++G (d,p)	B3LYP /6-311++G (d,p)	M06-2X /6-311++G (d,p)	MP2 /cc- pVTZ	B3LYP /cc- pVTZ	M06-2X /cc- pVTZ	MP2 /aug- cc- pVTZ	B3LYP /aug- cc- pVTZ	M06-2X /aug-cc- pVTZ
A ^[a] / MHz	4331.32649(12)	4245.5	4334.0	4360.5	4299.4	4368.8	4371.8	4276.8	4349.5	4351.1
B / MHz	1194.975395(72)	1229.0	1145.0	1227.5	1223.0	1146.1	1226.1	1224.7	1144.8	1227.0
C / MHz	1174.979636(67)	1202.0	1141.0	1195.2	1198.9	1141.9	1196.9	1200.9	1142.0	1198.8
<i>D_J</i> / kHz	0.60057(61)	0.60	0.47	0.59	0.58	0.59	0.51	0.61	0.61	0.53
<i>D_{JK}</i> / kHz	-2.0175(21)	-1.38	-1.65	-1.67	-1.74	-1.69	-1.96	-1.77	-1.76	-2.01
<i>D_K</i> / kHz	10.2085(65)	9.06	10.76	8.34	9.66	10.89	9.11	9.73	11.14	9.37
<i>d</i> ₁ / Hz	-45.75(34)	-36.00	-49.90	-33.60	-32.67	-51.00	-36.6	-38.45	-50.98	-38.08
<i>d</i> ₂ / Hz	-6.2(16)	5.96	-1.63	-0.90	-2.85	-1.86	-1.15	3.00	-1.09	-0.62
$ \mu_a ^{[b]}$ / D	---	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$ \mu_b $ / D	---	1.5	1.8	1.8	1.5	1.7	1.7	1.7	1.8	1.8
$ \mu_c $ / D	---	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
N ^[c]	71									
rms res / kHz	0.98									

[a] Constantes rotacionales A, B, C; Constantes de distorsión centrífuga cuárticas con reducción (S) de Watson DJ, DJK, DK, d1, d2.

[b] Componentes del momento dipolar (a, b, c en Debyes, 1 D ≈ 3.336×10⁻³⁰ C m).

[c] Número de transiciones (N) y desviación estándar rms del ajuste.

Tabla 3: Parámetros rotacionales del ácido succínico y comparación con las predicciones teóricas del conformero más estable.

La comparación inicial de los parámetros determinados experimentalmente con las predicciones teóricas recogidas en la tabla 2 permite establecer que el espectro experimental observado es compatible con las constantes rotacionales del confórmero I y III de la tabla 2, que adoptan una conformación gauche. Las especies II y IV de la tabla 2 se excluyen ya que los errores al comparar las constantes rotacionales son un 23 y un 28% frente a un 1 y un 6% en el caso de los confórmeros I y III. Además, el confórmero II se desestimó ya que su configuración trans con una simetría C_{2h} presenta un momento dipolar neto nulo.

Los parámetros rotacionales predichos para el confórmero I presentan la desviación más pequeña con respecto a los valores ajustados experimentalmente (los errores se encuentran entre un 1.7 y un 2.4%), mientras que los errores de los parámetros para el confórmero III varían entre un 1.2 y un 6.4%. Además, la observación de transiciones de tipo μ_b únicamente es consistente con el confórmero I, ya que el III también presentaría transiciones de tipo μ_a y μ_c . Además el segundo confórmero más estable energéticamente y activo en microondas se encuentra a 6 kJ/mol del confórmero I. Esta energía es lo suficientemente pequeña como para producir una población detectable en el jet, incluso preparando la muestra por calentamiento (190°C). Estas observaciones permiten asignar el espectro experimental al confórmero I de forma inequívoca.

1.5 Especies sustituidas isotópicamente (Isotopómeros)

Con el objetivo de afianzar la identificación del confórmero I se extendieron las medidas experimentales a especies isotópicas monosustituidas en su abundancia natural. Además, al combinar datos obtenidos a partir de transiciones rotacionales de diferentes isotopómeros, se pueden derivar parámetros geométricos muy precisos.

En primer lugar, se detectó el espectro rotacional de los dos isotopólogos de ^{13}C , se analizó y se obtuvieron los parámetros rotacionales incluyendo las constantes de distorsión centrífuga. Como la abundancia natural del ^{13}C es de 1,1%, las transiciones de estos isotopómeros son unas 100 veces menos intensas que las de la especie principal. A continuación, las

medidas se extendieron a las especies de ^{18}O , con una abundancia natural de aproximadamente 0.2% y, por tanto, originando transiciones unas 500 veces menos intensas que las de la especie principal. Este hecho confirma la elevada sensibilidad del espectrómetro. Finalmente, el deuterio del grupo hidroxilo presenta una abundancia natural del 0,015%. En este caso se trató el ácido succínico con agua deuterada para aumentar la intensidad de las transiciones.

Como consecuencia de la simetría de la molécula (C_2), los isotopómeros de ^{13}C (posiciones 1/4 y 2/3 en la figura 11) y los de ^{18}O (posiciones 1/3 y 2/4 en la figura 11) presentarán líneas de doble intensidad debido a la equivalencia de los átomos sustituidos isotópicamente.

El estudio se llevó a cabo de la misma manera que en el caso de la especie principal. En primer lugar se realizaron predicciones espectrales para cada especie isotópica monosustituída con la estructura inicial corregida, reproduciendo las constantes de rotación experimentales obtenidas para la especie principal. A continuación, se asignaron las transiciones a las especies isotópicas y, por último, se compararon los espectros teóricos con el experimental realizando un ajuste de las frecuencias a las constantes de rotación.

A modo de ejemplo en la figura 15 se muestra la porción del espectro rotacional del ácido succínico en la que se observa la transición $5_{15} 4_{04}$ de cada uno de los isotopómeros, excepto en el caso del deuterado, en el que se muestra la transición $3_{13} 2_{02}$ donde se pueden apreciar los componentes de la estructura hiperfina debido al acoplamiento del cuadrupolo nuclear del ^2H con la rotación molecular: $\chi_{aa} = -0.0728(207)$ MHz, χ_{bb} y $\chi_{cc} = 0.0291(58)$ MHz. Las intensidades de las bandas no están normalizadas a escala. En la tabla 4 se resumen los valores experimentales de las constantes de rotación para cada uno de las especies isotópicas monosustituídas. Las transiciones observadas para cada una de las especies se pueden encontrar en las tablas A2-A6 del Anexo.

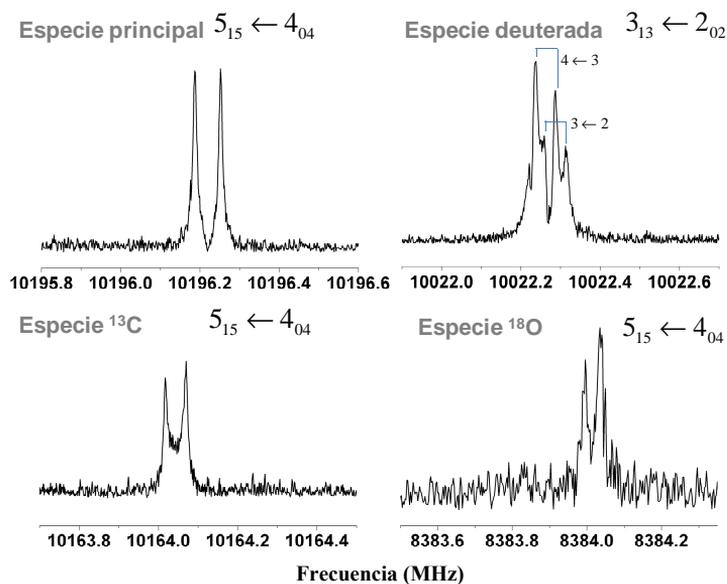


Figura 15: Transición espectral de $5_{15} \leftarrow 4_{04}$ ($J_{K+K,-}$) de la especie principal, del isotópomo de ^{13}C y del ^{18}O , en su abundancia natural. Transición espectral $3_{13} \leftarrow 2_{02}$ del isotópomo deuterado. Todas las transiciones representadas aparecen como dobletes debido al efecto Doppler producido como consecuencia de la expansión del jet supersónico coaxialmente a la propagación de la onda electromagnética.

	$^{13}\text{C}_2/^{13}\text{C}_3$	$^{13}\text{C}_1/^{13}\text{C}_4$	$^{18}\text{O}_1/^{18}\text{O}_3$	$^{18}\text{O}_2/^{18}\text{O}_4$	D_1/D_2
A/MHz	4282.82506(66)	4330.05371(72)	4203.47341(201)	4311.49095(274)	4300.20361(107)
B/MHz	1193.43963(40)	1188.45630(52)	1181.19419(126)	1155.18376(132)	1167.72268(58)
C/MHz	1170.322984(265)	1168.768636(264)	1162.59252(91)	1137.57417(106)	1146.53209(60)
D_J/kHz	0.5913(54)	0.6003(78)	0.6081(178)	0.5689(188)	0.5771(52)
D_{JK}/kHz	-2.0127(315)	-2.048(36)	-1.832(87)	-2.042(90)	-2.148(39)
D_K/kHz	10.003(51)	10.232(48)	9.250(111)	10.426(113)	10.593(64)
d_1/kHz	-0.04575 ^[a]	-0.04575 ^[a]	-0.04575 ^[a]	-0.04575 ^[a]	-0.03985(282)
d_2/kHz	-0.000616 ^[a]	-0.000616 ^[a]	-0.000616 ^[a]	-0.000616 ^[a]	-0.000616 ^[a]

[a] Valores fijados al valor de la especie principal.

Tabla 4: Constantes rotacionales y de distorsión centrífuga de todos los isotopómeros del ácido succínico.

1.6 Determinación de la estructura del ácido succínico

La estructura molecular del ácido succínico se dedujo a partir de las 18 constantes rotacionales determinadas para una única conformación detectada. El estudio de los diferentes isotopómeros de la molécula permitió la determinación de la estructura efectiva en el estado fundamental de vibración (r_0) por medio de un ajuste no lineal de mínimos cuadrados. Además, se pudo determinar la estructura de sustitución que requiere una sustitución isotópica de cada átomo de la molécula como se puede ver en la figura 16.^[41]

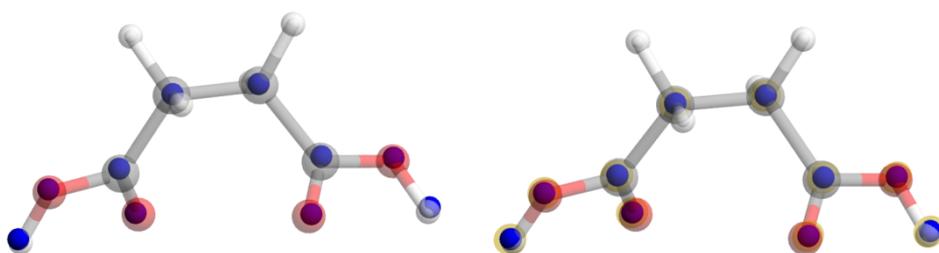


Figura 16: Estructura de sustitución (r_s , izquierda) y estructura efectiva (r_0 , derecha) del ácido succínico (ver tabla 6). La estructura molecular transparente se corresponde con la determinada teóricamente mientras que las esferas azules pequeñas representan las posiciones atómicas determinadas experimentalmente.

Cabe recordar que la numeración de los átomos utilizada es la ya representada en la figura 11 que se adjunta de nuevo para aportar claridad a las tablas.

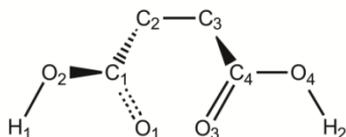


Figura 17: Numeración de los átomos del ácido succínico empleada en el estudio.

A continuación, se detallan parámetros estructurales como las longitudes de enlace, los ángulos y los ángulos diedros para comparar las estructuras obtenidas con respecto a la estructura cercana al equilibrio teórica (r_e , *ab initio*) a nivel MP2/cc-pVTZ, como puede observarse en la tabla 6.

Parámetro	r_s	r_o	r_e
C(2)-C(3)	1.4947(80)	1.5220(87)	1.5135
C(3)-C(4)	1.4728(78)	1.5066(59)	1.5043
C(4)-O(3)	1.2355(93)	1.2014(32)	1.2092
C(4)-O(4)	1.3578(81)	1.3538(21)	1.3509
O(4)-H(2)	0.953(13)	0.9691(79)	0.9689
\angle C(1)-C(2)-C(3)	112.52(69)	111.93(14)	111.06
\angle C(2)-C(1)-O(1)	125.83(64)	125.38(30)	125.44
\angle O(1)-C(1)-O(2)	120.27(72)	123.12(45)	123.09
\angle C(1)-O(2)-H(1)	109.0(1.2)	106.04(74)	105.53
\angle C(2)-C(1)-O(2)	113.8(1.0)	111.55(30)	111.45
τ C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-70.19(1.4)	-67.76(11)	-67.06
τ O(2)-C(1)-C(2)-C(3)	169.2(1.1)	169.34(27)	169.66
τ H(1)-O(2)-C(1)-C(2)	177.9(1.4)	179.18(33)	179.22

Tabla 6: Longitudes de enlace (Å), ángulos de enlace (grados) y ángulos diedros (grados) de las estructuras de sustitución y efectivas del ácido succínico y la predicción cuántica de la estructura del confórmero I.

Los parámetros estructurales obtenidos confirman inequívocamente que la estructura *gauche* del confórmero I del ácido succínico es la que se observa en el experimento. El método *ab initio* MP2/cc-pVTZ reproduce adecuadamente tanto las distancias de enlace como los ángulos de enlace y ángulos diedros de la estructura efectiva. Sin embargo, la discrepancia es mayor si comparamos estos parámetros con los obtenidos para la estructura de sustitución. Esto se debe a que los átomos C1 y C4 se encuentran muy próximos al eje principal de inercia *b* y hace que la incertidumbre sea mayor en los parámetros estructurales donde estas posiciones atómicas estén implicadas.

Los parámetros estructurales más interesantes son los ángulos diedros C1-C2-C3-C4 y O1-C1-C4-O3 que toman los valores de 67.76(11)° y 74.60(11)° respectivamente, lo que refleja de forma cuantitativa la conformación

gauche. Esta tendencia aparentemente anómala a favorecer una conformación gauche en lugar de una conformación trans también se ha observado en el ácido succínico en fase acuosa.^[42] El ángulo diedro del ácido succínico también puede compararse con diferentes derivados del 1,2-etano, XCH_2CH_2Y . Como se puede ver en la tabla 7, el par de sustituyentes X e Y electronegativos hacen que el ángulo diedro aumente si se compara con el del etano (60°), haciendo que, por ejemplo, el 1,2-difluoroetano (71°) y el 1,2-dicloroetano ($68,1^\circ$) presenten ángulos diedros más grandes. Esta tendencia también se puede observar en el caso del succinonitrilo ($65,9^\circ$), al contrario que en el caso del cianuro de etilo ($59,95^\circ$), donde la presencia de un único sustituyente hace que el ángulo diedro se mantenga constante con respecto al etano.

Molécula	Ángulo diedro ($^\circ$)
Cianuro de etilo ^[43]	59.95(18)
Succinonitrilo ^[44]	65.9(23)
Ácido succínico	67.76(11)
1,2-dicloroetano ^[45]	68.1(7)
1,2-difluoroetano ^[46]	71(3)

Tabla 7: Ángulos diedros de derivados del 1,2-etano.

2. Búsqueda del complejo de ácido succínico con ácido sulfúrico

Una vez realizado el estudio molecular del ácido succínico se ha iniciado el estudio del complejo de ácido succínico-ácido sulfúrico con el objetivo de establecer experimentalmente las estructuras más estables del mismo así como determinar los parámetros estructurales y definir las interacciones de tipo intermolecular en un futuro próximo.

2.1 Estudio conformacional previo y cálculos mecanocuánticos

Se realizó una búsqueda conformacional previa mediante mecánica molecular usando el campo de fuerza MMFFs implementado en el programa Macromodel como se hizo en el caso del ácido succínico. Se encontraron 24 conformeros para el complejo en una ventana de energía de entre 0 y 25kJ/mol. Se reoptimizaron las energías de los conformeros y se determinaron con mayor precisión los parámetros espectroscópicos de interés haciendo uso de la mecánica cuántica: MP2/6-311++G(d,p). Los resultados se presentan en la siguiente figura:

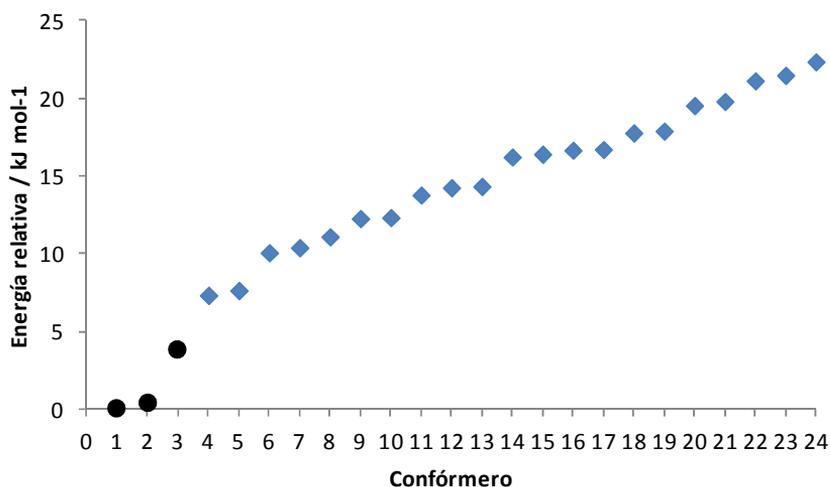


Figura 18: Representación gráfica de los 24 conformeros más estables del complejo predichos en una ventana de energía de 25 kJ/mol según su energía relativa (corregida con el punto cero (ZPE)). La energía de los conformeros representados se ha optimizado utilizando el método cuántico: MP2/6-311++G(d,p). Los puntos negros corresponden a una configuración donde se dan tres enlaces de hidrogeno frente a los dos que presentan el resto de los conformeros.

Un resultado destacable de la figura 18 es que los conforméromos más estables presentan tres enlaces de hidrógeno mientras que el resto de las moléculas dos enlaces de hidrógeno.

Los tres primeros conforméromos presentan un grupo hidroxilo de un grupo carboxílico del ácido succínico libre. Estos permitirán el crecimiento del complejo hasta que se forme el clúster de la partícula (véase figura 19). Mientras estos conforméromos se encuentran próximos en energía, el primer conforméromos con solo dos enlaces de hidrogeno tiene una energía 7.3 kJ/mol mayor que el conforméromos predicho como más estable.

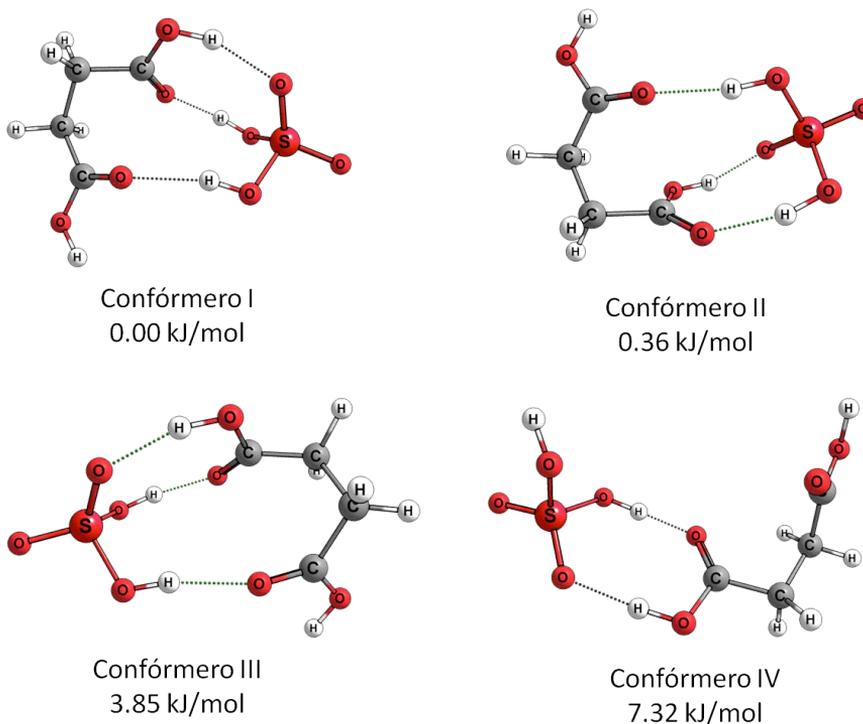


Figura 19: Representación de los cuatro conforméromos más bajos en energía del complejo de ácido succínico y ácido sulfúrico. Las energías relativas en el punto cero se han calculado mediante el método teórico MP2/6-311G++(d,p).

En la tabla 8 se presentan las energías relativas de los cuatro conforméromos más estables, así como sus constantes rotacionales A, B y C y sus momentos dipolares para cada uno de los métodos computacionales empleados.

MP2 6-311++G(d,p)	Confórmero I	Confórmero II	Confórmero III	Confórmero IV
A / MHz	1162.9	1227.6	1247.6	1354.5
B / MHz	436.2	419.7	415.9	313.7
C / MHz	364.8	356.5	359.9	286.1
D_j / kHz	0.05	0.04	0.04	0.09
D_K / kHz	0.12	0.19	-0.12	1.44
D_{JK} / kHz	0.10	0.08	0.32	-0.45
d_1 / Hz	-10.90	-7.15	-2.23	-13.7
d_2 / Hz	-0.83	-0.37	-0.55	-0.32
$ \mu_a $ / D	7.6	7.9	7.9	4.0
$ \mu_b $ / D	0.3	0.2	0.2	1.0
$ \mu_c $ / D	0.2	0.1	0.2	0.3
$ \mu_{TOT} $ / D	7.6	7.9	7.9	4.2
$\Delta E + ZPVE$ / kJ mol ⁻¹	0.0	0.35	3.85	7.32
ΔG / kJ mol ⁻¹	0.0	0.62	2.53	0.43

Tabla 8: Parámetros espectroscópicos calculados a partir del Hamiltoniano de Watson en su reducción simétrica, componentes de los momentos dipolares y las energías relativas de los cuatro confórmeros del ácido succínico más bajos en energía calculados con el método cuántico MP2 y la función base 6-311++G(d,p).

A partir de los resultados obtenidos por mecánica molecular y mecánica cuántica, se puede predecir que el espectro rotacional del complejo estará dominado por los confórmeros I y II próximos en energía. A pesar de que las colisiones ternarias den lugar a la formación de pocos complejos moleculares, estos presentan un momento dipolar neto muy alto (7,6 y 7,9 D respectivamente), lo que hará que la intensidad de las transiciones rotacionales sea mayor, ya que son proporcionales a $|\mu|^2$. El momento dipolar tiene las componentes mayores a lo largo del eje principal de inercia a. Se esperan por tanto espectros con transiciones de tipo μ_a donde ΔK_{-1} y ΔK_{+1} tomarán los valores 0, ± 2 , ± 4 , y ± 1 , ± 3 , ± 5 , respectivamente.

2.2 Búsqueda de transiciones rotacionales

Una vez obtenido el repertorio de las posibles estructuras del complejo de ácido succínico y ácido sulfúrico, se procedió a preparar el experimento para recoger el espectro rotacional utilizando el espectrómetro FTMW.

Previamente a la detección del espectro de complejos ácido succínico- H_2SO_4 , es necesario conocer la posición de las líneas rotacionales del H_2SO_4 . El ácido sulfúrico se ha estudiado por espectroscopia de milimétricas por Kuczkowski y colaboradores^[47] que determinaron los siguientes parámetros espectroscópicos:

A (MHz)	5160.606(36)
B(MHz)	5024.534(27)
C(MHz)	4881.02(12)

Tabla 9: Parámetros rotacionales del ácido sulfúrico.

A partir de estos datos experimentales, se realizó una predicción del espectro del ácido sulfúrico. El momento dipolar neto del ácido sulfúrico es de 2.72D y está orientado a lo largo del eje principal c. La única transición que se encuentra en la región de trabajo y que se utilizó para verificar la presencia de ácido sulfúrico en el jet es la 101 000, situada en 10185.1400 MHz.

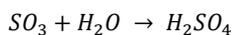
En este caso la introducción de la muestra era bastante más complicada que en el caso anterior ya que debe introducirse H_2SO_4 en fase gas en el jet para permitir que se forme el complejo objeto de estudio. Una vez introducido el ácido sulfúrico, el ácido succínico se introduce vaporizándolo mediante ablación láser y la presión previa a la tobera (P_0) se aumenta para favorecer las colisiones ternarias en la formación del jet supersónico y, por tanto, la formación del complejo molecular.

Se plantearon diferentes formas de introducir el ácido en el jet que se explican a continuación,

1. El ácido sulfúrico es líquido a temperatura ambiente y presenta una presión de vapor muy baja (<0.001 mbar a 25 °C). Teniendo en cuenta esta propiedad, inicialmente se intentó introducir la muestra en el jet por calentamiento siguiendo las indicaciones de Kuczkowski y colaboradores.^[46] Antes de la válvula de inyección se acopló un cilindro que contenía lana de vidrio humedecida con ácido sulfúrico. El cilindro se enrolló con una resistencia y se calentó hasta 300 °C. De esta manera, el ácido que se evaporaba era arrastrado por el gas portador. Esta operación no tuvo éxito ya que el ácido, una vez evaporado, condensaba

de forma inmediata en las conducciones del sistema experimental por la diferencia de temperatura. Por tanto, se planteó una forma diferente de introducir el ácido.

2. En un segundo intento, se generó el ácido sulfúrico in situ junto a la válvula de inyección. Para ello, se llevó a cabo la siguiente reacción química.^[48]



Para ello se utilizó trióxido de azufre, cuya presión de vapor es elevada (170 mbar, 25°C) y se preparó una mezcla con 170 mbar de SO₃ diluidos en el gas portador Ar en una bala a 10 bares (presión total). Esta mezcla se hizo pasar por una trampa de lana de vidrio humedecida en agua de tal forma que se formaba el ácido sulfúrico.^[48] Sin embargo, de esta manera tampoco se logró introducir ácido sulfúrico en la cavidad. Cabe destacar que el trióxido de azufre no es activo en microondas, por lo que no es posible detectar ninguna línea correspondiente a esta especie. Se intentó seguir el complejo de ArSO₃, que sí es activo en microondas, pero tampoco se detectó ninguna transición.^[49]

3. Finalmente, se ha planteado solventar el problema del ácido sulfúrico utilizando una válvula de doble inyección en un futuro próximo. Esta válvula, empleada por primera vez por Gillies,^[50] permite mantener los componentes del complejo diluidos en el gas portador y separados hasta un punto inmediatamente anterior a la expansión. Como se observa en la figura 20, la válvula tiene dos canales de entrada y un canal de salida. Los componentes separados fluyen independientemente por cada uno de los canales de hasta las proximidades de la tobera. Es aquí donde durante un breve periodo de tiempo, entran en contacto los componentes del complejo que posteriormente son expandidos en la cavidad. Con el fin de evitar que el producto de reacción obture la tobera, los reactivos/productos que no han sido expandidos en la cavidad son evacuados a través del canal de salida. El flujo de cada componente, así como la presión de estancamiento en las dos mezclas, son críticos para la observación del complejo.

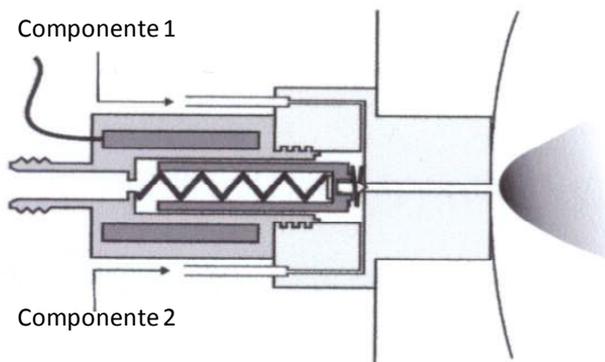


Figura 20: Esquema general de la válvula de doble inyección.

A continuación, en la figura 21 se muestra la predicción teórica de los espectros rotacionales de los confórmers más estables del complejo del ácido succínico y ácido sulfúrico.

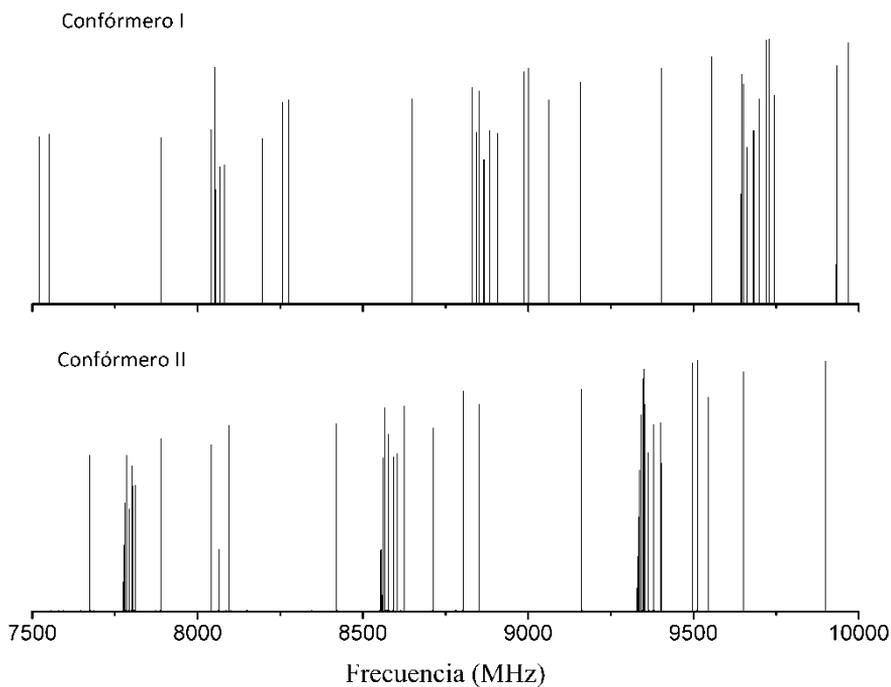


Figura 21: Predicción espectral teórica del confórmero I.

Anexo

Tabla A1: Transiciones rotacionales del principal isotopómero del ácido succínico ($\Delta v = v_{\text{obs}} - v_{\text{calc}}$).

J	K-	K+	J	K-	K+	$v_{\text{obs.}}/\text{MHz}$	$v_{\text{calc}}/\text{MHz}$	$\Delta v/\text{MHz}$
7	1	6	6	2	5	7427.54460	7427.54419	0.00041
2	1	2	1	0	1	7856.25050	7856.24989	0.00061
5	0	5	4	1	4	8799.97310	8799.97222	0.00088
10	2	8	10	1	9	8941.78610	8941.78523	0.00087
9	2	7	9	1	8	9024.35710	9024.35622	0.00088
8	2	6	8	1	7	9101.62620	9101.62776	-0.00156
7	2	5	7	1	6	9172.67290	9172.67270	0.00020
6	2	4	6	1	5	9236.66260	9236.66170	0.00090
5	2	3	5	1	4	9292.86680	9292.86620	0.00060
4	2	2	4	1	3	9340.66080	9340.66034	0.00046
3	2	1	3	1	2	9379.52130	9379.52207	-0.00077
2	2	0	2	1	1	9409.03060	9409.03369	-0.00309
2	2	1	2	1	2	9468.92320	9468.92240	0.00080
3	2	2	3	1	3	9499.00700	9499.00688	0.00012
4	2	3	4	1	4	9539.15430	9539.15085	0.00345
5	2	4	5	1	5	9589.37980	9589.38027	-0.00047
6	2	5	6	1	6	9649.72660	9649.72653	0.00007
7	2	6	7	1	7	9720.22420	9720.22570	-0.00150
8	2	7	8	1	8	9800.92130	9800.91775	0.00355
8	1	7	7	2	6	9875.70260	9875.70283	-0.00023
3	1	3	2	0	2	10196.21970	10196.21858	0.00112
6	0	6	5	1	5	11216.73870	11216.73869	0.00001
4	1	4	3	0	3	12526.31430	12526.31247	0.00183
7	0	7	6	1	6	13641.74150	13641.74319	-0.00169
2	2	1	1	1	0	14168.83013	14168.83169	-0.00156
2	2	0	1	1	1	14188.91812	14188.92235	-0.00423
5	1	5	4	0	4	14846.71375	14846.71333	0.00042
8	0	8	7	1	7	16074.44480	16074.44454	0.00026

J	K-	K+	J	K-	K+	$v_{\text{obs.}}/\text{MHz}$	$v_{\text{calc}}/\text{MHz}$	v/MHz
3	2	2	2	1	1	16518.78630	16518.78721	-0.00091
6	1	6	5	0	5	17157.67732	17157.67642	0.00090
9	0	9	8	1	8	18514.23287	18514.23318	-0.00031
9	5	5	8	4	4	49643.43500	49643.43603	-0.00103
12	4	8	11	3	8	50458.15700	50458.08403	0.07297
15	3	13	14	2	12	51158.57800	51158.58574	-0.00774
7	6	2	6	5	1	51193.87800	51193.84339	0.03461
15	3	12	14	2	13	51334.46700	51334.44985	0.01715
10	5	6	9	4	5	52013.14500	52013.07272	0.07228
13	4	10	12	3	9	52825.94800	52825.93186	0.01614
9	9	1	9	8	2	53465.57600	53465.54463	0.03137
10	9	2	10	8	3	53466.18900	53466.17728	0.01172
11	9	3	11	8	4	53466.86800	53466.86090	0.00710
12	9	4	12	8	5	53467.58900	53467.59198	-0.00298
13	9	5	13	8	6	53468.37000	53468.36673	0.00327
14	9	6	14	8	7	53469.21400	53469.18103	0.03297
15	9	7	15	8	8	53470.06500	53470.03046	0.03454
16	9	8	16	8	9	53470.91800	53470.91030	0.00770
17	9	9	17	8	10	53471.80100	53471.81553	-0.01453
18	9	10	18	8	11	53472.71200	53472.74084	-0.02884
19	9	11	19	8	12	53473.77200	53473.68060	0.09140
20	9	12	20	8	13	53474.65900	53474.62891	0.03009
21	9	13	21	8	14	53475.58700	53475.57957	0.00743
22	9	14	22	8	15	53476.48300	53476.52612	-0.04312
23	9	15	23	8	16	53477.36500	53477.46178	-0.09678
24	9	16	24	8	17	53478.32700	53478.37952	-0.05252
25	9	17	25	8	18	53479.22600	53479.27202	-0.04602
26	9	18	26	8	19	53480.14100	53480.13169	0.00931
27	9	19	27	8	20	53480.93200	53480.95069	-0.01869
28	9	20	28	8	21	53481.73700	53481.72089	0.01611
16	3	14	15	2	13	53491.21500	53491.22985	-0.01485
11	5	7	10	4	6	54382.50400	54382.53332	-0.02932
14	4	11	13	3	10	55193.13700	55193.13414	0.00286
9	6	4	8	5	3	55933.82800	55933.81087	0.01713
7	7	1	6	6	0	57482.60900	57482.61899	-0.00999

J	K-	K+	J	K-	K+	$\nu_{\text{obs.}}/\text{MHz}$	$\nu_{\text{calc.}}/\text{MHz}$	ν/MHz
15	4	12	14	3	11	57559.53500	57559.54918	-0.01418
10	6	5	9	5	4	58303.64100	58303.64630	-0.00530
13	5	9	12	4	8	59120.74600	59120.78574	-0.03974
8	7	2	7	6	1	59852.75000	59852.76233	-0.01233
11	6	6	10	5	5	60673.35900	60673.35273	0.00627
9	7	3	8	6	2	62222.85200	62222.83781	0.01419
17	4	14	16	3	13	62289.39800	62289.39063	0.00737
12	6	7	11	5	6	63042.96100	63042.90598	0.05502

Tabla A2: Transiciones rotacionales del isotópomo de $^{13}\text{C}_2/^{13}\text{C}_3$ del ácido succínico.

J	K-	K+	J	K-	K+	$\nu_{\text{obs.}}/\text{MHz}$	$\nu_{\text{calc.}}/\text{MHz}$	$\Delta\nu/\text{MHz}$
5	0	5	4	1	4	8828.92600	8828.92601	-0.00001
4	2	2	4	1	3	9189.41340	9189.41488	-0.00148
2	1	2	1	0	1	7793.77810	7793.77881	-0.00071
3	2	1	3	1	2	9234.14010	9234.13733	0.00277
2	2	0	2	1	1	9268.17220	9268.17335	-0.00115
3	1	3	2	0	2	10122.88780	10122.88723	0.00057
6	6	1	5	5	0	48287.27300	48287.28874	-0.01574
6	6	0	5	5	1	48287.27300	48287.28874	-0.01574
9	5	5	8	4	4	49179.14100	49179.15571	-0.01471
9	5	4	8	4	5	49179.14100	49179.15636	-0.01536
7	6	2	6	5	1	50651.19100	50651.20023	-0.00923
7	6	1	6	5	2	50651.19100	50651.20023	-0.00923
10	5	6	9	4	5	51542.59400	51542.57540	0.01860
10	5	5	9	4	6	51542.59400	51542.57709	0.01691
13	4	10	12	3	9	52426.13300	52426.14166	-0.00866
13	4	9	12	3	10	52428.41000	52428.41921	-0.00921
8	6	3	7	5	2	53015.05500	53015.04662	0.00838
8	6	2	7	5	3	53015.05500	53015.04662	0.00838
11	5	7	10	4	6	53905.77300	53905.79672	-0.02372
11	5	6	10	4	7	53905.77300	53905.80065	-0.02765
14	4	11	13	3	10	54786.40200	54786.39968	0.00232
14	4	10	13	3	11	54790.04700	54790.04552	0.00148
9	6	4	8	5	3	55378.78900	55378.80554	-0.01654

J	R-	R+	J	R-	R+	$v_{\text{obs.}}/\text{MHz}$	$v_{\text{calc.}}/\text{MHz}$	$\Delta v/\text{MHz}$
9	6	3	8	5	4	55378.78900	55378.80554	-0.01654
12	5	8	11	4	7	56268.79700	56268.77808	0.01892
12	5	7	11	4	8	56268.79700	56268.78651	0.01049
7	7	1	6	6	0	56849.23800	56849.24334	-0.00534
7	7	0	6	6	1	56849.23800	56849.24334	-0.00534
15	4	12	14	3	11	57145.61300	57145.60618	0.00682
15	4	11	14	3	12	57151.23800	57151.24280	-0.00480
10	6	5	9	5	4	57742.45300	57742.45297	0.00003
10	6	4	9	5	5	57742.45300	57742.45297	0.00003
13	5	9	12	4	8	58631.48000	58631.47439	0.00561
13	5	8	12	4	9	58631.48000	58631.49125	-0.01125
8	7	2	7	6	1	59213.20700	59213.20986	-0.00286
8	7	1	7	6	2	59213.20700	59213.20986	-0.00286
11	6	6	10	5	5	60105.96900	60105.96317	0.00583
11	6	5	10	5	6	60105.96900	60105.96318	0.00582
14	5	10	13	4	9	60993.85200	60993.83686	0.01514
14	5	9	13	4	10	60993.85200	60993.86872	-0.01672
9	7	3	8	6	2	61577.11700	61577.10848	0.00852
9	7	2	8	6	3	61577.11700	61577.10848	0.00852
10	7	4	9	6	3	63940.92600	63940.91968	0.00632
10	7	3	9	6	4	63940.92600	63940.91968	0.00632
11	7	5	10	6	4	66304.62500	66304.62296	0.00204
11	7	4	10	6	5	66304.62500	66304.62296	0.00204
12	7	6	11	6	5	68668.21100	68668.19681	0.01419
12	7	5	11	6	6	68668.21100	68668.19681	0.01419
13	7	7	12	6	6	71031.61700	71031.61875	-0.00175
13	7	6	12	6	7	71031.61700	71031.61875	-0.00175

Tabla A3: Transiciones rotacionales del isotópomo de $^{13}\text{C}_1/^{13}\text{C}_4$ del ácido succínico.

J	K-	K+	J	K-	K+	$\nu_{\text{obs.}}/\text{MHz}$	$\nu_{\text{calc.}}/\text{MHz}$	$\Delta\nu/\text{MHz}$
5	0	5	4	1	4	8729.78820	8729.78773	0.00047
4	2	2	4	1	3	9357.42810	9357.42716	0.00094
2	1	2	1	0	1	7836.34400	7836.34411	-0.00011
3	2	1	3	1	2	9395.70650	9395.70637	0.00013
2	2	0	2	1	1	9424.76890	9424.76947	-0.00057
3	1	3	2	0	2	10164.04330	10164.04388	-0.00058
6	6	1	5	5	0	48803.39800	48803.39461	0.00339
6	6	0	5	5	1	48803.39800	48803.39461	0.00339
9	5	5	8	4	4	49574.70700	49574.72090	-0.01390
9	5	4	8	4	5	49574.70700	49574.72122	-0.01422
7	6	2	6	5	1	51160.76200	51160.75994	0.00206
7	6	1	6	5	2	51160.76200	51160.75994	0.00206
10	5	6	9	4	5	51931.64500	51931.63753	0.00747
10	5	5	9	4	6	51931.64500	51931.63838	0.00662
13	4	10	12	3	9	52696.27900	52696.26962	0.00938
13	4	9	12	3	10	52697.58700	52697.62805	-0.04105
8	6	3	7	5	2	53518.03500	53518.06230	-0.02730
8	6	2	7	5	3	53518.03500	53518.06230	-0.02730
9	6	4	8	5	3	55875.27700	55875.28145	-0.00445
9	6	3	8	5	4	55875.27700	55875.28145	-0.00445
12	5	8	11	4	7	56644.92600	56644.91732	0.00868
12	5	7	11	4	8	56644.92600	56644.92154	0.00446
7	7	1	6	6	0	57459.68800	57459.71916	-0.03116
7	7	0	6	6	1	57459.68800	57459.71916	-0.03116
10	6	5	9	5	4	58232.37900	58232.39595	-0.01695
10	6	4	9	5	5	58232.37900	58232.39595	-0.01695
8	7	2	7	6	1	59817.14800	59817.14028	0.00772
8	7	1	7	6	2	59817.14800	59817.14028	0.00772
13	5	9	12	4	8	59001.28100	59001.21042	0.07058
13	5	8	12	4	9	59001.28100	59001.21885	0.06215
11	6	6	10	5	5	60589.38300	60589.38317	-0.00017
11	6	5	10	5	6	60589.38300	60589.38318	-0.00018
14	5	10	13	4	9	61357.19500	61357.22147	-0.02647

J	K-	K+	J	K-	K+	$\nu_{\text{obs.}}/\text{MHz}$	$\nu_{\text{calc.}}/\text{MHz}$	$\Delta\nu/\text{MHz}$
9	7	3	8	6	2	62174.51600	62174.49460	0.02140
9	7	2	8	6	3	62174.51600	62174.49460	0.02140
10	7	4	9	6	3	64531.76600	64531.76389	0.00211
10	7	3	9	6	4	64531.76600	64531.76389	0.00211
8	8	1	7	7	0	66114.69500	66114.67842	0.01658
8	8	0	7	7	1	66114.69500	66114.67842	0.01658
11	7	5	10	6	4	66888.93800	66888.92926	0.00874
11	7	4	10	6	5	66888.93800	66888.92926	0.00874
12	7	6	11	6	5	69245.96100	69245.97107	-0.01007
12	7	5	11	6	6	69245.96100	69245.97107	-0.01007
13	7	7	12	6	6	71602.85900	71602.86901	-0.01001
13	7	6	12	6	7	71602.85900	71602.86901	-0.01001

Tabla A4: Transiciones rotacionales del isotópomo de $^{18}\text{O}_1/^{18}\text{O}_3$ del ácido succínico.

J	K-	K+	J	K-	K+	$\nu_{\text{obs.}}/\text{MHz}$	$\nu_{\text{calc.}}/\text{MHz}$	$\Delta\nu/\text{MHz}$
9	5	5	8	4	4	48375.11700	48375.12822	-0.01122
9	5	4	8	4	5	48375.11700	48375.12851	-0.01151
7	6	2	6	5	1	49748.67600	49748.65530	0.02070
7	6	1	6	5	2	49748.67600	49748.65530	0.02070
10	5	6	9	4	5	50718.54300	50718.55902	-0.01602
10	5	5	9	4	6	50718.54300	50718.55978	-0.01678
11	5	7	10	4	6	53061.80900	53061.81563	-0.00663
11	5	6	10	4	7	53061.80900	53061.81739	-0.00839
14	4	11	13	3	10	54023.81200	54023.78827	0.02373
14	4	10	13	3	11	54025.74600	54025.76880	-0.02280
9	6	4	8	5	3	54436.18000	54436.18396	-0.00396
9	6	3	8	5	4	54436.18000	54436.18396	-0.00396
12	5	8	11	4	7	55404.89100	55404.86544	0.02556
7	7	1	6	6	0	55808.26200	55808.26251	-0.00051
7	7	0	6	6	1	55808.26200	55808.26251	-0.00051
10	6	5	9	5	4	56779.78900	56779.79440	-0.00540
10	6	4	9	5	5	56779.78900	56779.79440	-0.00540
13	5	9	12	4	8	57747.68400	57747.67362	0.01038

J	R-	R+	J	R-	R+	$\nu_{\text{obs.}}/\text{MHz}$	$\nu_{\text{calc.}}/\text{MHz}$	$\Delta\nu/\text{MHz}$
13	5	8	12	4	9	57747.68400	57747.68116	0.00284
8	7	2	7	6	1	58152.17600	58152.17761	-0.00161
8	7	1	7	6	2	58152.17600	58152.17761	-0.00161
9	7	3	8	6	2	60496.03100	60496.01914	0.01186
9	7	2	8	6	3	60496.03100	60496.01914	0.01186
10	7	4	9	6	3	62839.77000	62839.76897	0.00103
10	7	3	9	6	4	62839.77000	62839.76897	0.00103
13	6	8	12	5	7	63809.74400	63809.74010	0.00390
13	6	7	12	5	8	63809.74400	63809.74012	0.00388
8	8	1	7	7	0	64210.50800	64210.49832	0.00968
8	8	0	7	7	1	64210.50800	64210.49832	0.00968
11	7	5	10	6	4	65183.39800	65183.40834	-0.01034
11	7	4	10	6	5	65183.39800	65183.40834	-0.01034
9	8	2	8	7	1	66554.44500	66554.45839	-0.01339
9	8	1	8	7	2	66554.44500	66554.45839	-0.01339
3	1	3	2	0	2	10007.12086	10007.12106	-0.00020
5	0	5	4	1	4	8777.24170	8777.24223	-0.00053
2	2	0	2	1	1	9066.82057	9066.81909	0.00148
3	2	1	3	1	2	9039.34820	9039.35037	-0.00217
2	1	2	1	0	1	7691.23640	7691.23490	0.00150

Tabla A5: Transiciones rotacionales del isotópomo de $^{18}\text{O}_2/^{18}\text{O}_4$ del ácido succínico.

J	R-	R+	J	R-	R+	$\nu_{\text{obs.}}/\text{MHz}$	$\nu_{\text{calc.}}/\text{MHz}$	$\Delta\nu/\text{MHz}$
11	5	6	10	4	7	53702.42700	53702.41860	0.00840
12	5	8	11	4	7	55994.61500	55994.58478	0.03022
12	5	7	11	4	8	55994.61500	55994.58744	0.02756
7	7	1	6	6	0	57185.97300	57185.98815	-0.01515
7	7	0	6	6	1	57185.97300	57185.98815	-0.01515
10	6	5	9	5	4	57738.06700	57738.07762	-0.01062
10	6	4	9	5	5	57738.06700	57738.07762	-0.01062
13	5	9	12	4	8	58286.53100	58286.53988	-0.00888
13	5	8	12	4	9	58286.53100	58286.54519	-0.01419
8	7	2	7	6	1	59478.92200	59478.95602	-0.03402
8	7	1	7	6	2	59478.92200	59478.95602	-0.03402

J	K-	K+	J	K-	K+	$\nu_{\text{obs.}}/\text{MHz}$	$\nu_{\text{calc.}}/\text{MHz}$	$\Delta\nu/\text{MHz}$
11	6	6	10	5	5	60030.63500	60030.64596	-0.01096
11	6	5	10	5	6	60030.63500	60030.64597	-0.01097
9	7	3	8	6	2	61771.87100	61771.86393	0.00707
9	7	2	8	6	3	61771.87100	61771.86393	0.00707
12	6	7	11	5	6	62323.05600	62323.07903	-0.02303
12	6	6	11	5	7	62323.05600	62323.07903	-0.02303
10	7	4	9	6	3	64064.68800	64064.69518	-0.00718
10	7	3	9	6	4	64064.68800	64064.69518	-0.00718
14	5	10	13	4	9	60578.24600	60578.24974	-0.00374
14	5	9	13	4	10	60578.24600	60578.25977	-0.01377
13	6	8	12	5	7	64615.36300	64615.35470	0.00830
13	6	7	12	5	8	64615.36300	64615.35471	0.00829
8	8	0	7	7	1	65803.72800	65803.72488	0.00312
8	8	1	7	7	0	65803.72800	65803.72488	0.00312
16	5	12	15	4	11	65160.80300	65160.79206	0.01094
16	5	11	15	4	12	65160.80300	65160.82321	-0.02021
11	7	5	10	6	4	66357.43800	66357.43255	0.00545
11	7	4	10	6	5	66357.43800	66357.43255	0.00545
14	6	9	13	5	8	66907.45900	66907.44994	0.00906
14	6	8	13	5	9	66907.45900	66907.44997	0.00903
9	8	2	8	7	1	68096.79500	68096.76367	0.03133
9	8	1	8	7	2	68096.79500	68096.76367	0.03133
5	0	5	4	1	4	8384.01550	8384.01485	0.00065
3	2	1	3	1	2	9442.84280	9442.84416	-0.00136
3	1	3	2	0	2	9990.54280	9990.54389	-0.00109
4	2	2	4	1	3	9408.51230	9408.51025	0.00205
2	1	2	1	0	1	7724.19900	7724.19874	0.00026

Tabla A6: Transiciones rotacionales del isotópomo de D₁/D₂ del ácido succínico.

J	K-	K+	F'	J	K-	K+	F''	$\nu_{\text{obs.}}/\text{MHz}$	$\nu_{\text{calc.}}/\text{MHz}$	$\Delta\nu/\text{MHz}$
5	0	5	6	4	1	4	5	8530.35340	8530.35222	0.00118
5	0	5	5	4	1	4	4	8530.32940	8530.33048	-0.00108
3	1	3	4	2	0	2	3	10022.26210	10022.26242	-0.00032
3	1	3	3	2	0	2	2	10022.28550	10022.28521	0.00029

J	K-	K+	F'	J	K-	K+	F''	$\nu_{\text{obs.}}/\text{MHz}$	$\nu_{\text{calc.}}/\text{MHz}$	$\Delta\nu/\text{MHz}$
2	1	2	3	1	0	1	2	7739.77960	7739.78028	-0.00068
2	1	2	2	1	0	1	1	7739.80650	7739.80576	0.00074
2	2	0	3	2	1	1	3	9397.42510	9397.42180	0.00330
2	2	0	3	2	1	1	2	9397.44360	9397.44832	-0.00472
2	2	0	1	2	1	1	1	9397.39890	9397.39847	0.00043
2	2	0	2	2	1	1	2	9397.46310	9397.46380	-0.00070
3	2	1	3	3	1	2	2	9366.16240	9366.16462	-0.00222
3	2	1	2	3	1	2	2	9366.16240	9366.16506	-0.00266
3	2	1	4	3	1	2	4	9366.17980	9366.17597	0.00383
3	2	1	3	3	1	2	4	9366.17980	9366.17564	0.00416
3	2	1	2	3	1	2	3	9366.20880	9366.20759	0.00121
3	2	1	4	3	1	2	3	9366.20880	9366.20748	0.00132
3	2	1	3	3	1	2	3	9366.20880	9366.20715	0.00165
4	2	2	5	4	1	3	5	9325.06160	9325.05994	0.00166
4	2	2	4	4	1	3	4	9325.08730	9325.08656	0.00074
4	2	2	3	4	1	3	3	9325.04940	9325.05310	-0.00370
4	2	2	4	4	1	3	5	9325.04940	9325.05275	-0.00335
14	3	12	15	13	2	11	14	48012.48400	48012.50503	-0.02103
6	6	1	7	5	5	0	6	48453.41400	48453.41423	-0.00023
6	6	0	7	5	5	1	6	48453.41400	48453.41423	-0.00023
9	5	5	10	8	4	4	9	49112.73400	49112.74813	-0.01413
9	5	4	10	8	4	5	9	49112.73400	49112.74857	-0.01457
12	4	9	13	11	3	8	12	49766.66600	49766.68368	-0.01768
12	4	8	13	11	3	9	12	49767.66500	49767.70671	-0.04171
15	3	13	16	14	2	12	15	50292.76600	50292.74965	0.01635
15	3	12	16	14	2	13	15	50490.68400	50490.67267	0.01133
7	6	2	8	6	5	1	7	50767.84800	50767.84583	0.00217
7	6	1	8	6	5	2	7	50767.84800	50767.84583	0.00217
10	5	6	11	9	4	5	10	51426.73400	51426.72620	0.00780
10	5	5	11	9	4	6	10	51426.73400	51426.72735	0.00665
13	4	10	14	12	3	9	13	52078.72900	52078.71906	0.00994
13	4	9	14	12	3	10	13	52080.43400	52080.42498	0.00902
16	3	14	17	15	2	13	16	52565.37100	52565.39401	-0.02301
16	3	13	17	15	2	14	16	52824.03900	52824.02946	0.00954
8	6	3	9	7	5	2	8	53082.21500	53082.21958	-0.00458

J	K-	K+	F'	J	K-	K+	F''	$v_{\text{obs.}}/\text{MHz}$	$v_{\text{calc.}}/\text{MHz}$	$\Delta v/\text{MHz}$
8	6	2	9	7	5	3	8	53082.21500	53082.21958	-0.00458
14	4	11	15	13	3	10	14	54390.02100	54390.03683	-0.01583
14	4	10	15	13	3	11	14	54392.76400	54392.76754	-0.00354
9	6	4	10	8	5	3	9	55396.51200	55396.51475	-0.00275
9	6	3	10	8	5	4	9	55396.51200	55396.51475	-0.00275
12	5	8	13	11	4	7	12	56054.13300	56054.11609	0.01691
12	5	7	13	11	4	8	12	56054.13300	56054.12180	0.01120
15	4	12	16	14	3	11	15	56700.49300	56700.48606	0.00694
15	4	11	16	14	3	12	15	56704.75500	56704.70781	0.04719
7	7	1	8	6	6	0	7	57049.95300	57049.94081	0.01219
7	7	0	8	6	6	1	7	57049.95300	57049.94081	0.01219
18	3	16	19	17	2	15	18	57084.25400	57084.24175	0.01225
18	3	15	19	17	2	16	18	57504.05900	57504.06807	-0.00907
13	5	9	14	12	4	8	13	58367.45700	58367.45210	0.00490
13	5	8	14	12	4	9	13	58367.45700	58367.46352	-0.00652
16	4	13	17	15	3	12	16	59009.86600	59009.89361	-0.02761
16	4	12	17	15	3	13	16	59016.22300	59016.22799	-0.00499
8	7	2	9	7	6	1	8	59364.42600	59364.43987	-0.01387
8	7	1	9	7	6	2	8	59364.42600	59364.43987	-0.01387
11	6	6	12	10	5	5	11	60024.78500	60024.77978	0.00522
14	5	10	15	13	4	9	14	60680.49200	60680.49338	-0.00138
14	5	9	15	13	4	10	14	60680.49200	60680.51496	-0.02296
9	7	3	10	8	6	2	9	61678.87500	61678.87855	-0.00355
15	5	11	14	14	4	10	15	62993.25800	62993.19537	0.06263
15	5	10	16	14	4	11	15	62993.25800	62993.23338	0.02462
16	5	12	17	15	4	11	16	65305.52700	65305.50688	0.02012
16	5	11	17	15	4	12	16	65305.52700	65305.57396	-0.04696
8	8	0	9	7	7	1	8	65645.07000	65645.06583	0.00417
8	8	1	9	7	7	0	8	65645.07000	65645.06583	0.00417
17	5	13	18	16	4	12	17	67617.43000	67617.37828	0.05172
17	5	12	18	16	4	13	17	67617.43000	67617.49004	-0.06004
18	5	14	19	17	4	13	18	69928.84400	69928.75285	0.09115
18	5	13	19	17	4	14	18	69928.84400	69928.93333	-0.08933
10	8	2	11	9	7	3	10	70274.15600	70274.15760	-0.00160
10	8	3	11	9	7	2	10	70274.15600	70274.15760	-0.00160

Referencias

- [1] Zhang, R., *Getting to the Critical Nucleus of Aerosol Formation*, Science, 328, 1366-1367, 2010.
- [2] Zhang, R, Suh I., Zhao, J., Zhang, D., Fortner, E. C., Tie, X., Molina, L.T, Molina, M. J., *Atmospheric New Particle Formation Enhanced by Organic Acids*, Science 304, 1487-1490, 2004.
- [3] Zhang, R., Khalizov A., Wang L. Hu M., Xu W., *Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere*, Chemical Reviews, 112, 1957 – 2011, 2012.
- [4] Kashchiev, D, *Nucleation: basic theory with applications*; Butterworth Heinemann: Oxford, Boston, 2000.
- [5] Sipilä, M., Berndt, T., Petäjä, T., Brus, D., Vanhanen, J., Stratmann, F., & Kulmala, M. *The role of sulfuric acid in atmospheric nucleation*. Science, 327, 1243-1246, 2010.
- [6] Yu, F., Wang, Z., Luo, G., & Turco, R. *Ion-mediated nucleation as an important global source of tropospheric aerosols*, Atmospheric Chemistry Physics, 8, 2537–2554, 2008.
- [7] Kirkby, J., Curtius, J., Almeida, J., Dunne, E., Duplissy, J., Ehrhart, S. & Stratmann, F., *Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation*, Nature 476, 429-433, 2011.
- [8] O'Dowd, C. D., Jimenez, J. L., Bahreini, R., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., Hämeri, K., ... & Hoffmann, T., *Marine aerosol formation from biogenic iodine emissions*, Nature, 417, 632-636, 2002.
- [9] Kolb, C.E., *Atmospheric chemistry: Iodine's air of importance*, Nature, 417, 597-598, 2002.
- [10] Almeida, J., Schobesberger, S., Kürten, A., Ortega, I. R., Kupiainen-Määttä, O., Praplan, A. P., ... & Santos, F. D. *Molecular understanding of sulphuric acid-amine particle nucleation in the atmosphere*, Nature 502, 359-363, 2013.

[11] Hou, G. L., Lin, W., Deng, S. H. M., Zhang, J., Zheng, W. J., Paesani, F., & Wang, X. B. *Negative Ion Photoelectron Spectroscopy Reveals Thermodynamic Advantage of Organic Acids in facilitating Formation of Bisulfate Ion Clusters: Atmospheric Implications*, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4, 779-785, 2013.

[12] Xu W. and Zhang R., *Theoretical Investigation of Interaction of Dicarboxylic Acids with Common Aerosol Nucleation Precursors*, *The Journal of Physical Chemistry A*, 116, 4539-4550, 2012.

[13] Duplissy, J., Enghoff, M. B., Aplin, K. L., Arnold, F., Aufmhoff, H., Avngaard, M., ... & Winkler, P. M. *Results from CERN Pilot Cloud Experiment*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 1635-1647, 2010.

[14] Bzdek, B. R., DePalma, J. W., Ridge, D. P., Laskin, J., & Johnston, M. V. *Fragmentation Energetics of Clusters Relevant to Atmospheric New Particle Formation*, *Journal of The American Chemical Society*, 135, 3276-3285, 2013.

[15] Cocinero, E. J., Lesarri, A., Écija, P., Grabow, J. U., Fernández, J. A., & Castaño, F. *Conformational Equilibria in Vanillin and Ethylvanillin*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 12486-12493, 2010.

[16] Halgren, T.A., *MMFF VI. MMFF94s option for energy minimization studies*, *Journal of Computational Chemistry*, 20, 720-729, 1999.

[17] Suite 2012: MacroModel, version 9.9, Schrödinger, LLC, New York, NY, 2012.

[18] Zhao, Y., Truhlar, D.G., *The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functional*, *Theoretical Chemistry Accounts*, 120, 215-241, 2008.

[19] Zhao, Y., Truhlar, D.G., "Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry", *Accounts of Chemical Research* 41, 157-167, 2008.

[20] Miller, D.R., *Atomic and Molecular Beam Methods (vol. 1)*, G. Scoles, Oxford University Press, New-York, Oxford, 1988.

[21] Hollas, J.M., *Jet Spectroscopy and Molecular Dynamics*, Eds: J. M. Hollas y D. Philips, Chapman Hall, Glasgow, 1995.

[22] Zhigilei, L. V., Kodali, P., & Garrison, B. J. *On the threshold behavior in laser ablation of organic solids*, *Chemical Physics Letters*, 276, 269-273, 1997.

[23] Georgiou S. and Hillenkamp F. , *Introduction: Laser Ablation of Molecular Substrates*, Chemical Reviews, 103, 317-320, 2003.

[24] Balle, T.J., Flygare, W.H., *Fabry-Perot cavity pulsed Fourier transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source*, Review of Scientific Instruments, 52, 33-45, 1981.

[25] Gordy, W. and Cook, R. L., *Microwave Molecular Spectra*, Willey, New York, 1984.

[26] Kroto, H.W., *Molecular Rotation Spectra*, Dover publications, Inc., New York, 1992.

[27] Townes, C.H., Schawlow, A.L., *Microwave Spectroscopy*, Dover publications, Inc., New York, 1975.

[28] Ray, B.S., *Über die Eigenwerte des asymmetrischen Kreisels*, Zeitschrift für Physik, 78, 74-91, 1932.

[29] Watson, J.K.G., *Vibrational spectra and Structure*, Vol. 6, Elsevier, Amsterdam, Oxford&New York, 1977.

[30] Demaison, J. , *Structures and conformations of non-rigid molecules*, Ed. J. Lane, M. Dakkorouri, B. Van der Veken and H. Oberhammer, 1993.

[31] Kraitchman J., *Determination of Molecular Structure from Microwave Spectroscopic Data*, American Journal of Physics, 21, 17-24, 1953.

[32] Demaison, J., Rudolph H. D., *When is the Substitution Structure not Reliable?*, Journal of Molecular Spectroscopy, 215, 78 – 84, 2002.

[33] Rudolph, H. D., *Contribution to the Systematics of r_0 -Derived Molecular Structure. Determinations from Rotational Parameters*, Structural Chemistry, 2, 581 – 588, 1991.

[34] Wolfe,S., *Gauche effect. Stereochemical consequences of adjacent electron pairs and polar bonds*, Accounts of Chemical Research, 5, 102–111, 1972.

[35] Wiberg K. B., *Bent Bonds in Organic Compounds*, Accounts of Chemical Research, 29, 229–234, 1996.

[36] Aleman C., Puiggali J., *Effect of the Folding of Methylene Units in the Conformational Preferences of Small Diesters*, The Journal of Organic Chemistry, 62, 3076–3080, 1997.

[37] Császár, A. G., Allen, W. D., Schaefer, H. F., *In pursuit of the ab initio limit for conformational energy prototypes*, The Journal of Chemical Physics, 108, 9751-9764, 1998.

[38] Hocking W. H., Winnewisser G., *The Rotational Spectrum of Monothioformic Acid. II. cis- and trans-HC(:O)SD, DC(:O)SH, HC(:O)³⁴SH²*, Zeitschrift für Naturforschung A, 31, 438-453, 1976.

[39] Grabow, J.U., Stahl, W. and Dreizler, H., *A multioctave coaxially oriented beam resonator arrangement Fourier transform microwave spectrometer*, Review of Scientific Instruments 67 , 4072-4084, 1996.

[40] Brown R.D., Crofts, J. G. , Godfrey P.D., McNaughton, D., Pierlot A. P., *A Stark-modulated supersonic nozzle spectrometer for millimetre-wave spectroscopy of larger molecules of low volatility*, Journal of Molecular Structure, 190, 185-193, 1988.

[41] Kisiel, Z., *Least-squares mass-dependence molecular structures for selected weakly bound intermolecular clusters*, Journal of Molecular Spectroscopy 218, 58-67, 2003.

[42] Lit, E. S., Mallon, F.K., Tsai, H.Y., Roberts, J.D., *Conformational changes of butanedioic acid as a function of pH as determined from changes in vicinal proton-proton NMR couplings*, Journal of The American Chemical Society, 115, 9563-9567, 1993.

[43] Demaison J., Margulès L., Mäder H., Sheng M, Rudolph H.D., *Torsional barrier and equilibrium structure of ethyl cyanide*, Journal of Molecular Spectroscopy , 252, 169-175, 2008.

[44] Jahn M.K., Grabow J.U., Godfrey P.D., McNaughton D., *Substituent steering of dihedral angles around single bonds: the case of succinonitrile*, Physical Chemistry Chemical Physics, 16, 2100-2105, 2014.

[45] Sugie, M., Kato, M., Matsumura, C., Takeo, H., *Microwave spectrum of 3-methyl-2H-azirine*, Journal of Molecular Structure , 413-414, 487-494, 1997.

[46] Takeo, H., Matsumura, C., Morino Y., *Microwave spectrum and molecular structure of gauche 1,2-difluoroethane*, Journal of Chemical Physics 84, 4205-4210, 1986.

[47] Kuczkowski, R. L., Suenram, R.D., Lovas, F.J., *Microwave Spectrum, Structure and Dipole Moment of sulfuric Acid*, Journal of American Chemical Society, 103,2561-2566, 1981.

[48] Jayne, J. T., Pöschl, U., Chen, Y., Dai, D., Molina, L.T., Worsnop, D.R., Kolb, C.E., Molina, M.J., *Pressure and temperature dependence of the gas phase reaction of SO₃ with H₂O and the heterogeneous reaction of SO₃ with H₂O/H₂SO₄ Surfaces*, Journal of Physical Chemistry A, 101, 10000-10011, 1997.

[49] Bowen, K.H., Leopold, K.R., Chance, K.V., Klemperer, W., *Weakly bound complexes of sulfur trioxide: The structure of ArSO₃ and the dipole moment of N₂SO₃*, Journal of Chemical Physics, 73, 137-141, 1980.

[50] Gillies, J.Z., Gillies, C.W., Suenram, R.D., Lovas, J.D. y Stahl, W, *The microwave spectrum and molecular structure of the ethylene-ozone van der Waals complex*, Journal of American Chemistry Society, 111, 3073-3074, 1989.

Capítulo 5

**Conclusiones,
implicaciones atmosféricas y
perspectivas de futuro**

En este capítulo se resumen las conclusiones derivadas de los distintos estudios que se han realizado en esta tesis doctoral. Además se presentan posibles implicaciones atmosféricas, así como las perspectivas de futuro que se han planteado al finalizar este trabajo.

Capítulo 1: Higroscopicidad de aerosoles internamente mezclados de sulfato amónico y ácidos dicarboxílicos

1.1 Se ha observado que los aerosoles absorben agua a humedades relativas muy diferentes a las de los compuestos puros por separado. Además, en algunos casos esta absorción no se produce de manera abrupta, sino gradualmente a medida que aumenta la humedad relativa. Por tanto, en estos sistemas tiene lugar un comportamiento predelicuescente.

1.2 El comportamiento predelicuescente puede explicarse en términos de solubilidades de los ácidos dicarboxílicos y también en términos de interacciones energéticas específicas entre los iones amonio y sulfato y las moléculas de ácido orgánico. Estas interacciones se manifiestan en los espectros vibracionales obtenidos en forma de desplazamiento de la tensión intermolecular del ion sulfato $\nu_3(T_2)$, así como el ensanchamiento notable de la misma banda.

1.3 Las interacciones orgánico-inorgánicas más efectivas provienen de los enlaces de hidrógeno creados entre el grupo O-H del ácido dicarboxílico y los átomos de oxígeno del ion sulfato. También se darán fuerzas de tipo atractivas entre el oxígeno del grupo carbonilo y los hidrógenos del catión amonio.

1.4 Los sistemas internamente mezclados para los que la energía libre de Gibbs de la mezcla (ΔG_{mezcla}) es baja, exhibirán propiedades higroscópicas intermedias a las de los componentes puros; esto ocurre en el caso del ácido glutárico y del ácido pimélico mezclados internamente. Sin embargo, en los sistemas cuya ΔG_{mezcla} es alta, las interacciones intermoleculares elevan la energía del sólido mixto (hecho que se manifiesta en un acusado ensanchamiento de la anchura de banda espectral) y hace que el sistema sea más inestable que los sólidos puros, favoreciéndose de esta manera la admisión de moléculas de agua en la red para estabilizar el sistema

energéticamente. Este comportamiento se presenta en los sistemas de ácido maleico, ácido malónico y ácido oxálico mezclado internamente con sulfato de amonio. Como consecuencia, estos sistemas no presentan puntos de delicuescencia definidos, sino que absorben agua de forma continua incluso a HR bajas.

1.5 A su vez, en esta memoria se ha mostrado que el cambio de fase de partículas de sulfato amónico puede seguirse adecuadamente monitorizando la evolución de la anchura de banda $v_3(T_2)$ con la HR. De esta forma, se ha observado que no se produce un cambio brusco de fase de las partículas internamente mezcladas en el punto de delicuescencia, tal como ocurre en el sulfato de amonio puro, sino que evoluciona de forma continua dentro de un intervalo de HR.

Capítulo 2: Higroscopicidad de aerosoles de haluros de sodio recubiertos de ácidos con propiedades surfactantes

2.1 En este trabajo se ha conseguido estudiar el efecto del recubrimiento de una capa de ácido hexanoico, octanoico y láurico presentes en la troposfera terrestre, en las propiedades higroscópicas de partículas submicrométricas de haluros de sodio que forman parte del aerosol marino mediante espectroscopia de extinción infrarroja y microscopía electrónica de barrido (SEM). Estas técnicas han permitido detectar la formación de partículas nucleadas homogénea y heterogéneamente y la variación de su composición en presencia de cantidades variables de agua en fase gas que han dado lugar a procesos de delicuescencia y eflorescencia.

2.2 Las medidas de SEM y absorción infrarroja indican que el grosor del recubrimiento de las partículas salinas es cercano a 30 nm. Las imágenes SEM muestran que el efecto del ácido láurico consiste en aglomerar las partículas de NaCl, y por tanto contribuye a contabilizarlas como partículas más grandes. Este efecto no ha podido ser observado en los demás ácidos estudiados debido a limitaciones experimentales.

2.3 Las propiedades higroscópicas de partículas de haluros de sodio cubiertos de ácido hexanoico, octanoico y láurico se ven afectadas tanto por la naturaleza de la sal inorgánica como por el ácido carboxílico. El punto de

delicuescencia de las partículas de NaCl depende del ácido orgánico que las recubra: los ácidos octanoico y láurico producen un valor de DRH próximo a 56%, considerablemente más bajo que el correspondiente a las partículas de NaCl puras. Por otra parte, las partículas de NaBr recubiertas no presentan un comportamiento higroscópico muy diferente al de las puras, independientemente del ácido orgánico que las recubra. Además, el factor de crecimiento de estas partículas tampoco se ha visto alterado por el recubrimiento del ácido carboxílico. Por último, la película orgánica que recubren los aerosoles de NaI actúa como una barrera que inhibe la absorción de agua gaseosa. Mientras que las partículas de NaI puras absorben agua a HR=15%, el DRH de las recubiertas de ácido octanoico se sitúa en HR=60%.

2.4 El comportamiento higroscópico de aerosoles salinos recubiertos de ácidos orgánicos poco solubles es en general bastante específico de cada sistema. En consecuencia, a pesar de que existe una tendencia general a extrapolar el comportamiento higroscópico de partículas de NaCl al comportamiento general de los aerosoles marinos, se necesita una visión y completa del comportamiento de los aerosoles detallado para cada tipo de aerosol marino presente en la troposfera.

2.5 Con respecto al proceso de eflorescencia, los resultados obtenidos indican que el efecto general del recubrimiento de ácido orgánico es la retención de más cantidad de agua en el intervalo de humedad relativa del 60 al 90% con respecto a los aerosoles salinos puros. En las partículas de NaCl, el recubrimiento por el ácido de cadena más larga (ácido láurico) da lugar a la retención de agua más acusada, mientras que el recubrimiento de ácido orgánico de cadena más corta (ácido hexanoico) produce la menor retención. Todos los ácidos presentan una influencia similar en las partículas acuosas de NaBr, mientras que en las partículas acuosas de NaI el ácido octanoico provoca la mayor retención de agua en su seno en el intervalo de humedad relativa del 60 al 90%. Los resultados anteriores muestran que este efecto barrera depende de la naturaleza del ácido orgánico, y puede tener consecuencias importantes en la troposfera terrestre, ya que las especies orgánicas en las partículas determinan la cantidad de agua que presentarán las mismas y la fase en que se encontrarán a una humedad relativa dada.

2.6 Los resultados obtenidos indican que no existe una correlación simple entre la absorción de agua de partículas cristalinas salinas recubiertas de ácido orgánico y la longitud de la cadena carbonada de dicho ácido. El complejo comportamiento higroscópico de las diferentes sales no se puede atribuir a un solo efecto, y los resultados apuntan a interacciones específicas ion-molécula o a la estructura de la película orgánica que recubren los aerosoles.

2.7 Este estudio implica consecuencias atmosféricas adicionales importantes. Es conocido que los iones yoduro y bromuro tienden a segregarse sobre la superficie de los aerosoles marinos. Por tanto, para un valor determinado de humedad relativa ambiental, los surfactantes orgánicos interaccionarán con aerosoles marinos en buena medida a través de los iones bromuro e yoduro. Por otro lado, hemos observado que efecto de los ácidos poco solubles en estos iones es diferente al que tienen sobre los aerosoles marinos más abundantes (NaCl), por lo que la cantidad de agua líquida en la superficie de las partículas no será la misma que en partículas de NaCl puras. Este hecho tiene consecuencias en los procesos heterogéneos que tienen lugar entre las partículas y los gases atmosféricos, como la absorción de gases o la reactividad química.

Capítulo 3: Reactividad heterogénea y multifase de aerosoles internamente mezclados

3.1 La reactividad de los aerosoles de ácido maleico con ozono gaseoso es muy sensible a la fase del sustrato (partículas sólidas o acuosas), así como al estado de mezcla del ácido maleico con NaCl, NaBr y NaI.

3.2 Las mayores velocidades de formación y rendimientos de formación de ácido fórmico (AF) en partículas líquidas a tiempos cortos pueden explicarse por la presencia, en presencia de agua, de un canal adicional de formación de AF proveniente de la formación del intermedio hidroxiacetil hidroperóxido. También pueden deberse a mayores concentraciones de ácido maleico (AM) y O₃ disueltos en las partículas líquidas con respecto a las sólidas, en las que solamente reaccionarán el AM superficial y el O₃ adsorbido sobre él.

3.3 La disminución de la velocidad de formación de AF a $t > 10$ min en partículas secas hasta llegar a valores próximos a cero puede explicarse por una alteración química de la superficie de las partículas con productos en fase condensada a medida que avanza la reacción. Estos dificultan el contacto del O_3 adsorbido con AM e inhiben la reacción.

3.4 Las observaciones permiten concluir que existe una especificidad de las sales en la ozonólisis de los aerosoles. La dependencia de la reactividad con la naturaleza del anión haluro puede atribuirse a la variación de la velocidad de reacción con las propiedades físicas y químicas del sustrato de reacción. Este hecho puede deberse a que la reactividad esté influida por el volumen iónico de X^- ($V(I^-) > V(Br^-) > V(Cl^-)$) o alguna propiedad física relacionada con el volumen, tal como la polarizabilidad.

3.5 La velocidad de reacción de ozonólisis de partículas sólidas está limitada por la velocidad de procesos puramente reactivos. En el caso de las partículas acuosas la velocidad de reacción está limitada la formación y reactividad del par de encuentro $\{AM-O_3\}$.

3.6 Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido permiten concluir que la ozonólisis de las partículas se confina en la región superficial de las mismas. Además, permiten relacionar la reactividad de las partículas con la morfología de las mismas en condiciones de humedad relativa baja. Cuanto más redondeadas son las partículas, más relación superficial por unidad de volumen presentan y más reactivas son.

3.7 Este estudio implica importantes consecuencias atmosféricas. Por una parte, la presencia de otros compuestos como los halogenuros de sodio influyen notablemente en la velocidad y en el rendimiento de la ozonólisis de partículas de ácido maleico en distintas condiciones de humedad relativa. Por tanto, el conocimiento exhaustivo del envejecimiento de las partículas en la atmósfera requiere de estudios de laboratorio de partículas internamente mezcladas o recubiertas de distinta naturaleza. Por otra parte, en función de las condiciones en que se dé la reacción en la atmósfera se generará más o menos ácido fórmico. Por tanto, el conocimiento de las rutas heterogéneas de los compuestos orgánicos presentes en los aerosoles atmosféricos es

esencial a la hora de desarrollar modelos atmosféricos que simulen la composición atmosférica.

Capítulo 4: Hacia la comprensión molecular de la nucleación de nuevas partículas en la atmósfera

4.1 La espectroscopia rotacional en expansiones supersónicas es una herramienta de laboratorio adecuada para estudio estructural de especies implicadas en procesos de nucleación de aerosoles atmosféricos, particularmente la homogénea heteromolecular favorecida por compuestos orgánicos. La capacidad de la técnica para obtener información detallada de las estructuras y preferencias de enlace de las especies implicadas en la formación del núcleo crítico podrá aportar conocimiento a los procesos de nucleación y crecimiento de partículas en la atmósfera.

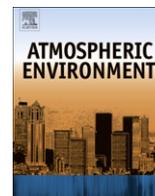
4.2 El conformero más estable del ácido succínico en fase gas adopta una conformación gauche a lo largo de la cadena carbonada y los grupos carboxílicos se encuentran en una disposición Z. Por tanto, la disposición de la cadena carbonada es alargada y no forma ningún enlace de hidrógeno intramolecular.

4.3 Los estudios computacionales revelan que el ácido succínico forma enlaces de hidrógeno con el ácido sulfúrico dejando un grupo carboxílico libre. Este permite el crecimiento del complejo molecular hasta la formación del clúster que origina la formación de nuevas partículas en la atmósfera.

Finalmente, las **perspectivas de futuro** derivadas de esta tesis incluyen:

- La determinación experimental de la estructura de complejos intermoleculares entre ácidos orgánicos presentes en la atmósfera y ácido sulfúrico.
- Extender el estudio de nucleación favorecida por compuestos orgánicos mediante espectroscopia rotacional a otros complejos en los que participen especies diferentes como pueden ser las aminas.
- Ampliar los estudios de reactividad heterogénea y multifase a otras especies orgánicas presentes en la atmósfera. Entre ellas se encuentran la reactividad de compuestos orgánicos con aminas como n-metilamina, dimetilamina o trimetilamina o la reactividad con radicales OH.

Artículos científicos publicados



Water uptake properties of internally mixed sodium halide and succinic acid particles

Lorena Miñambres, Estíbaliz Méndez, María N. Sánchez, Fernando Castaño, Francisco J. Basterretxea*

Departamento de Química Física, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea, Campus de Leioa, B. Sarriena, s/n, Leioa 48940, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 February 2011

Received in revised form

20 June 2011

Accepted 22 June 2011

Keywords:

Sodium halides

Organic acids

Tropospheric marine aerosol

Deliquescence

Infrared absorption spectroscopy

Surface chemistry

ABSTRACT

Sea salt aerosols include appreciable fractions of organic material, that can affect properties such as hygroscopicity, phase transition or chemical reactivity. Although sodium chloride is the major component of marine salt, bromide and iodide ions tend to accumulate onto particle surfaces and influence their behaviour. The hygroscopic properties of internally mixed submicrometric particles composed of succinic acid (SA) and NaX (where X = F, Cl, Br or I) have been studied by infrared absorption spectroscopy in an aerosol flow cell at ambient temperature for different relative succinic acid/NaX compositions. The results show that deliquescence relative humidities of SA/NaF and SA/NaCl are equal to those of the pure sodium halides. SA/NaBr particles, on the other hand, deliquesce at lower relative humidities than pure NaBr particles, the effect being more marked as the SA/NaBr mass ratio approaches unity. The SA/NaI system behaves as a non-deliquescent system, absorbing liquid water at all relative humidities, as in pure NaI. Succinic acid phase in the particles has been spectroscopically monitored at given values of both RH and SA/NaX solute mass ratio. The different hygroscopic properties as the halogen ion is changed can be rationalized in terms of simple thermodynamic arguments and can be attributed to the relative contributions of ion–molecule interactions in the solid particles. The observed behaviour is of interest for tropospheric sea salt aerosols mixed with organic acids.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Sea salt aerosols constitute one of the most abundant types of naturally suspended particulate matter in the troposphere, and are the dominant aerosol species by mass above the oceans (Seinfeld and Pandis, 1998). Sea salt aerosol is injected into the atmosphere primarily by the action of ocean waves, and the formed particles have residence times ranging from days to weeks. Sodium chloride is the principal component of sea salt, that also includes less abundant ions such as SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ and Br^- (Seinfeld and Pandis, 1998). Sea salt aerosols can uptake significant amounts of water, exhibiting deliquescence and efflorescence properties under atmospheric conditions (Martin, 2000), that modify particle physicochemical properties and reactivity. Tropospheric sea salt particles have highly reactive surfaces that undergo heterogeneous chemistry (Finlayson-Pitts, 2009; Rossi, 2003).

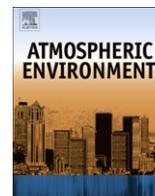
Despite being minor component of sea salt particles, bromide and iodide ions are expected to exhibit a higher surface reactivity than chloride, due to the tendency of Br^- and I^- to segregate to the

salt surface in the presence of water, substantially increasing Br/Cl and I/Cl surface molar ratios (Finlayson-Pitts, 2009; Zangmeister et al., 2001; Jungwirth and Tobias, 2001; Ghosal et al., 2008; Ottosson et al., 2010). Bromine plays a notable role in tropospheric sea salt chemistry, that has been addressed by laboratory studies (Hunt et al., 2004; Frinak and Abbatt, 2006) and field observations (Saiz-Lopez et al., 2006). Sea salt particles are the source of bromine atom precursors generated in the gas phase, and their photolysis gives reactive Br atoms that lead to polar tropospheric ozone destruction via chain reactions (Finlayson-Pitts, 2003; Finlayson-Pitts et al., 1990). Dissolved inorganic iodine is known to be mainly present, in seawater, as iodide and iodate ions in varying proportion (Gilfedder et al., 2008; Baker, 2005). Iodide is known to show the most pronounced preference for the aqueous solution–air interface among the halogenides due to its substantial polarizability (Cheng et al., 2008). Atmospheric iodine has an active role in the destruction of stratospheric and tropospheric ozone (Chang et al., 2004; Von Glasow, 2008; Tucceri et al., 2006; Plane et al., 2006; Enami et al., 2008; Rouvière et al., 2010), but its chemistry is not well understood.

Sea salt aerosols can include appreciable fractions of organic material. Organic matter is constituted by a wide variety of organic compounds, which can amount to a substantial amount of fine

* Corresponding author. Tel.: +34 94 601 2532; fax: +34 94 601 3500.

E-mail address: franciscojose.basterretxea@ehu.es (F.J. Basterretxea).



Water uptake of internally mixed ammonium sulfate and dicarboxylic acid particles probed by infrared spectroscopy



Lorena Miñambres*, Estíbaliz Méndez, María N. Sánchez, Fernando Castaño, Francisco J. Basterretxea

Departamento de Química Física, Facultad de Ciencia y Tecnología, University of the Basque Country, UPV/EHU, Campus de Leioa, B. Sarriena, s/n, Leioa 48940, Spain

HIGHLIGHTS

- ▶ IR spectra of ammonium sulfate/dicarboxylic acids measured in an aerosol flow tube.
- ▶ Sulfate ion ν_3 vibrational band near 1115 cm^{-1} broadens in mixed particles.
- ▶ Perturbations in particle spectra are due to intermolecular interactions.
- ▶ Predeliquescence water content correlates with the interactions in dry particles.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 July 2012
Received in revised form
20 December 2012
Accepted 3 January 2013

Keywords:

Tropospheric aerosols
Deliquescence
Hygroscopicity
Vibrational spectrum
Band broadening
Ion–molecule interactions

ABSTRACT

Tropospheric aerosols are usually mixtures of inorganic and organic compounds in variable proportions, and the relative amount of organic fraction can influence the hygroscopic properties of the particles. Infrared spectra of submicrometer internally mixed dry particles of ammonium sulfate (AS) with various dicarboxylic acids (oxalic, malonic, maleic, glutaric and pimelic) have been measured in an aerosol flow tube at several solute mass ratios. The spectra show a notable broadening in the bandwidth of sulfate ion ν_3 vibrational band near 1115 cm^{-1} with respect to pure AS. We attribute these perturbations, that are biggest at AS/organic acid mass ratio near unity, to intermolecular interactions between inorganic ions and organic acid molecules in the internally mixed solids. The water uptake behavior of internally mixed particles has been measured by recording the infrared integrated absorbance of liquid water as a function of relative humidity (RH). The amount of water present in the particles prior to deliquescence correlates partially with the water solubilities of the dicarboxylic acids, and also with the relative magnitudes of intermolecular interactions in the internally mixed dry solids. Phase change of ammonium sulfate in the internally mixed particles with RH has been spectrally monitored, and it is shown that water uptaken before full deliquescence produces structural changes in the particles that are revealed by their vibrational spectra.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Aerosol particles are present in the atmosphere in sizes that span several orders of magnitude from roughly $0.001\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$, and play an essential role in atmospheric physical and chemical processes (Finlayson-Pitts, 2003; Rossi, 2003; Usher et al., 2003; Abbatt, 2003; Pöschl, 2005). Aerosol particles absorb and scatter sunlight, altering the earth's radiation balance and causing visibility degradation and effects on human health (Pöschl, 2005; Russell and Brunekreef, 2009). Moreover, aerosols are ultimately related to processes conditioning climatic change. Particles can also

participate in heterogeneous and multiphase chemical reactions. In order to correctly predict the local and global evolution of the atmosphere using computational models, it is essential to address the formation, composition and further processes of atmospheric particles in detail, by means of *in situ* measurements or laboratory studies. Atmospheric particles can uptake considerable amounts of gaseous water, changing their phase, growth factors, optical properties or chemical reactivity. Water soluble inorganic particles in the troposphere are mostly composed of sulfate, nitrate, chloride, sodium, ammonium and calcium ions (Finlayson-Pitts and Pitts, 1999). They also incorporate an appreciable amount of organic compounds (Pöschl, 2005), of which a high proportion (up to 70%) is water soluble (Saxena and Hildemann, 1996). The organic fraction in the particles can affect properties of atmospheric aerosol, including light scattering, hygroscopicity, phase transition,

* Corresponding author. Tel.: +34 94 601 5386; fax: +34 94 601 3500.
E-mail address: lorena.minambres@ehu.es (L. Miñambres).



The effect of low solubility organic acids on the hygroscopicity of sodium halide aerosols

L. Miñambres, E. Méndez, M. N. Sánchez, F. Castaño, and F. J. Basterretxea

Departamento de Química Física, Facultad de Ciencia y Tecnología, University of the Basque Country, UPV/EHU, Campus de Leioa, B. Sarriena, s/n, Leioa 48940, Spain

Correspondence to: L. Miñambres (lorena.minambres@ehu.es)

Received: 28 November 2013 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 18 February 2014

Revised: 13 August 2014 – Accepted: 31 August 2014 – Published: 29 October 2014

Abstract. In order to accurately assess the influence of fatty acids on the hygroscopic and other physicochemical properties of sea salt aerosols, hexanoic, octanoic or lauric acid together with sodium halide salts (NaCl, NaBr and NaI) have been chosen to be investigated in this study. The hygroscopic properties of sodium halide sub-micrometre particles covered with organic acids have been examined by Fourier-transform infrared spectroscopy in an aerosol flow cell. Covered particles were generated by flowing atomized sodium halide particles (either dry or aqueous) through a heated oven containing the gaseous acid. The obtained results indicate that gaseous organic acids easily nucleate onto dry and aqueous sodium halide particles. On the other hand, scanning electron microscopy (SEM) images indicate that lauric acid coating on NaCl particles makes them to aggregate in small clusters. The hygroscopic behaviour of covered sodium halide particles in deliquescence mode shows different features with the exchange of the halide ion, whereas the organic surfactant has little effect in NaBr particles, NaCl and NaI covered particles experience appreciable shifts in their deliquescence relative humidities, with different trends observed for each of the acids studied. In efflorescence mode, the overall effect of the organic covering is to retard the loss of water in the particles. It has been observed that the presence of gaseous water in heterogeneously nucleated particles tends to displace the cover of hexanoic acid to energetically stabilize the system.

1 Introduction

Marine aerosol is one of the most abundant types of natural particulate matter in the Earth's troposphere. Sea salt particles play an active role in the Earth's radiative balance, influence mass transfer of gaseous compounds and cloud-precipitation mechanisms, contribute to the formation of cloud condensation nuclei and have highly reactive surfaces that take part in heterogeneous and multiphase chemical reactions (Andreae and Rosenfeld, 2008; Carslaw et al., 2010; O'Dowd and De Leeuw, 2007; Finlayson-Pitts, 2003; Lewis and Schwartz, 2004; Quinn and Bates, 2011; Rossi, 2003). They also can take up significant amounts of water, exhibiting deliquescence and efflorescence properties under atmospheric conditions (Freney et al., 2009; Martin, 2000; Metzger and Lelieveld, 2007; Mikhailov et al., 2013; Wise et al., 2012) that can change the particles' phase and size, together with other interrelated physicochemical properties: for example, water uptake increases particle size, thus favouring their sedimentation. In parallel, bigger particles increase the scattering of solar visible light, thus influencing atmospheric radiative transfer and visibility. The presence of water in atmospheric particles can also change the adsorption of trace gases and their chemical reactivity (e.g. sulfate chemistry proceeds by adsorption of gaseous SO₂ on aqueous particles, followed by oxidation to sulfate; this pathway is absent in crystalline particles).

Marine aerosol is generated either by the mechanical action of the ocean surface (primary sea-salt aerosol), or by gas-to-particle conversion processes (secondary aerosol) mainly in the form of non-sea-salt sulfate and organic species (O'Dowd et al., 1997). Sodium chloride is the principal component of sea salt: typical seawater composition has

CrossMark
click for updates

Cite this: DOI: 10.1039/c4cp05905k

Conformational steering in dicarboxy acids: the native structure of succinic acid †‡

Michaela K. Jahn,^{*a} Estibaliz Méndez,^b K. P. Rajappan Nair,^a Peter D. Godfrey,^c Don McNaughton,^c Patricia Écija,^b Francisco J. Basterretxea,^b Emilio J. Cocinero^b and Jens-Uwe Grabow^a

Succinic acid, a dicarboxylic acid molecule, has been investigated spectroscopically with computational support to elucidate the complex aspects of its conformational composition. Due to the torsional freedom of the carbon backbone and hydroxy groups, a large number of potentially plausible conformers can be generated with an indication that the *gauche* conformer is favored over the *trans* form. The microwave and millimeter wave spectra have been analyzed and accurate spectroscopic constants have been derived that correlate best with those of the lowest energy *gauche* conformer. For an unambiguous conformational identification measurements were extended to the monosubstituted isotopologues, precisely determining the structural properties. Besides bond distances and angles, particularly the dihedral angle has been determined to be 67.76(11)°, confirming the anomalous tendency of the methylene units to favor *gauche* conformers when a short aliphatic segment is placed between two carbonyl groups.

Received 16th December 2014,
Accepted 20th February 2015

DOI: 10.1039/c4cp05905k

www.rsc.org/pccp

Introduction

Succinic acid, historically known as spirit of amber, is an important platform chemical that finds numerous industrial applications^{1–3} e.g. as an ingredient to stimulate animal and plant growth, an additive in food and pharmaceutical products, surfactants, detergents and as a feedstock chemical for the production of polyamides, polyesters and polyester amides as well as biodegradable plastics, with a global production of ~50 000 tons per year.⁴ The US Department of Energy identifies succinic acid as one of the top 10 bio-based products with research needs⁵ and its importance in the development of sustainable chemistry. Being a metabolite in the tricarboxylic acid cycle of several anaerobic and facultative microorganisms, succinic acid can be produced by fermentation of mixed sugars as renewable carbon sources. In addition, succinic acid is one of the few dicarboxylic acids present in the Earth's troposphere,⁶ forming part of the organic matter that is found in continental

and marine aerosols. Organic acids have been the focus of considerable research in atmospheric science in the last few years, as the organic fraction can affect the properties of atmospheric aerosol particles such as light scattering, hygroscopicity, phase transition, solubility or chemical reactivity.⁷ Carboxylic acids are also pivotal compounds in the nucleation processes of atmospheric aerosols, due to their ability to form stable heterodimers with other molecules *via* hydrogen bonding, forming the so-called critical nucleus of the aerosol.^{8–14} Moreover, carboxylic acid molecules can be considered as building blocks that are present in several biological systems, where they play key roles because the acid groups can participate in intermolecular hydrogen bonding.¹⁵ Thus characterizing the conformations and the molecular potential energy surface of isolated acid molecules as well as establishing the role played by hydrogen bonding can help in providing a better understanding of molecular recognition and self-assembly processes.¹⁶

Succinic acid can display a rich variety of conformational possibilities (Fig. 1), due to the torsional flexibility of the carbon chain and the C–O bonds that altogether can generate $2 \times 3 \times 3 \times 3 \times 2 = 108$ plausible conformers. This number is reduced when a variety of effects are considered, such as the so-called “folding of methylene units”, the more general “*gauche effect*”,^{17,18} the possibility of formation of hydrogen bonds and the *Z/E* (*cis/trans*) arrangements of each carboxylic group. Of particular importance is the folding of methylene units,¹⁹ the apparently anomalous tendency of the methylene units to favour *gauche* conformers when a short aliphatic

^a Institut für Physikalische Chemie & Elektrochemie, Lehrgebiet A, Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Universität, Callinstr. 3a, D-30167 Hannover, Germany. E-mail: michaela.jahn@pci.uni-hannover.de; Fax: +49-511-7624009

^b Departamento de Química-Física, Universidad del País Vasco, Ap. 644, 48080 Bilbao, Spain

^c School of Chemistry, Monash University, Victoria 3800, Australia

† This paper is dedicated to Dr Peter Godfrey, 6 Oct 1941–6 Mar 2014, who devoted a large portion of his life to microwave spectroscopy, over more than 40 years.

‡ Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c4cp05905k