

# INVESTIGACIÓN EN MARCHA

TESIS DOCTORAL  
CURSO 2022-23

DOCTORADO EN  
MEDIO AMBIENTE Y SOSTENIBILIDAD

UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ DE ELCHE



PROGRAMA DE DOCTORADO EN  
MEDIO AMBIENTE Y SOSTENIBILIDAD



Evaluación de instrumentación, desde “bajo-coste” hasta avanzada, para el estudio de procesos orientados a la comprensión de los problemas de Calidad del Aire y Contaminación Atmosférica en ambientes interiores y exteriores



# Doctorando: Mila Ródenas García

Directores: Eduardo Yubero y Amalia Muñoz

Tutora: Nuria Galindo

Departamento/Centro/Instituto:

Dpto. de Física Aplicada. U. Miguel Hernández  
Dpto. Química Atmosférica, Fundación CEAM

Evaluación de técnicas experimentales para la determinación de contaminantes con impacto en la Contaminación Atmosférica y en la Calidad del Aire (AQ), tanto en ambientes interiores como exteriores.

Se plantean dos subtemas a desarrollar →

## Medidas de compuestos orgánicos volátiles oxigenados (COVOs) con instrumentación avanzada y sensores (LCS) para medidas de AQ.

Evaluar la calidad de los datos de distintos instrumentos y técnicas para la medida de COVOs.

Evaluar el comportamiento de distintos tipos de LCS.

Determinar linealidad y cuantificar interferencias con otros gases y en distintas condiciones ambientales.

Discutir la idoneidad e implicaciones del uso de las distintas técnicas en la determinación de COVOs, en modelos químicos y en la evaluación de la calidad del aire.

Discutir las características de las técnicas en base a su tecnología y al propósito para el que son usadas.

Recomendaciones de uso.

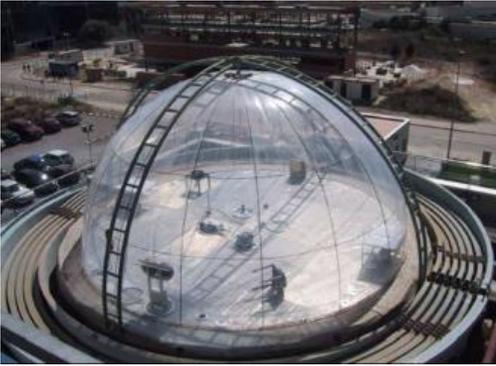
## Evaluación de contaminantes ambientales procedentes de actividades antropogénicas

Identificación de emisiones procedentes de la quema de biomasa (BB)

Estudio de la transformación de las emisiones en condiciones diurnas y nocturnas: fase gas (e.g. VOCs y COVOs) y partícula

Discusión de implicaciones en la calidad del aire, la salud y el cambio climático.

# Metodología: Recursos



Cámaras de simulación atmosférica EUPHORE del departamento de Química Atmosférica de la Fundación CEAM e instrumentación para medida de contaminantes en fase gas y particulada (e.g. PTR-ToF-MS, CIMS).

**Campaña:** medidas de COVOs en EUPHORE con instrumentación *on-line* y *off-line*, standard (monitores, FTIR, GC-MS, LC-MS, dosímetros) y avanzada (PTR-MS) y otros instrumentos de centros externos (PTR-ToF-MS, SIFT-MS, KORE\_PTR-MS)

**Contexto:** Existen diferencias entre instrumentos para la medida de contaminantes. Es especialmente importante la caracterización de funcionamiento e interferencias en instrumentación avanzada desarrollada en los últimos años.



**Campaña:** medidas en EUPHORE para testeo de etalómetros y medidores de carbono negro y total bajo distintas fuentes de emisión: humos de coches y quema de biomasa (BB). Determinación de emisiones y sus transformaciones.

**Contexto:** La BB produce gran cantidad de gases y es una de las principales fuentes de material particulado, generando aerosoles orgánicos, carbono marrón y negro, dando lugar a nuevos productos. A pesar de su repercusión en la AQ, salud y cambio climático, existen importantes lagunas de conocimiento en los procesos químicos que gobiernan dicha actividad.



**Campaña:** evaluación del comportamiento de sensores de CO<sub>2</sub> en EUPHORE.

Sensores de bajo coste, e.g. CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, PM.

**Contexto:** La concentración de CO<sub>2</sub> se usa como indicador de la tasa de ventilación y el riesgo de infección por COVID-19



Bibliografía relacionada con la temática

Matlab: análisis estadístico de datos incluyendo métodos clásicos y avanzados (e.g. análisis de clusters)

# Estado actual. Mediciones COV-Os

✓ Campaña internacional de intercomparación de instrumentos en EUPHORE realizada:  
Simulación condiciones urbanas y semiurbanas:

1. Mezcla sintética de carbonilos
2. Productos de fotooxidaciones de COVs biogénicos y antropogénicos
3. Productos de ozonólisis de COVs biogénicos

13 COVOs testeados, 7 instrumentos on-line y distintos tipos de cartuchos para análisis off-line

Estudio de interferencias a distintas humedades relativas y en presencia de NOx y carbonilos de cadena corta

- ✓ Análisis de datos de instrumentación EUPHORE
- ✓ Integración en datos globales incluyendo instrumentación externa
- ✓ Curso: “Air Pollution: Causes and impacts”, IMT, online, 9 horas, 2022
- ✓ Redacción de artículo en proceso

**Tabla instrumentos**

Instrumentation/ Analysis Technique	Institute Name	ID
PTR-ToF-MS	University of Eastern Finland	UEF
KORE-PTR-MS	University of Leeds	Leeds
SIFT-MS	University of York	York
PTR-ToF-MS	Forschungszentrum Jülich	FZJ
FTIR		
PTR-MS		
on-line SPME-GC-MS with derivatization C18 cartridges analyzed by GC-MS DNPH cartridges analyzed by LC-MS	CEAM Foundation	CEAM
TENAX cartridges analyzed by GC-MS DNPH cartridges analyzed by LC-MS	Leibniz Institute for Tropospheric Research	TROPOS
TENAX cartridges analyzed by GC-MS	CNR-LISA	CNR-LISA

# Estado actual. Sensores de bajo coste

- ✓ Campaña de intercomparación de LCS de CO<sub>2</sub> comerciales en EUPHORE realizada.

Condiciones: 400-3500 ppm CO<sub>2</sub> y 0-80% HR

38 LCS de CO<sub>2</sub> testados frente a referencia

Experimentos diseñados para el estudio de:

Linealidad y repetibilidad entre sensores

Dependencia de la HR

Posibles interferencias de otros gases

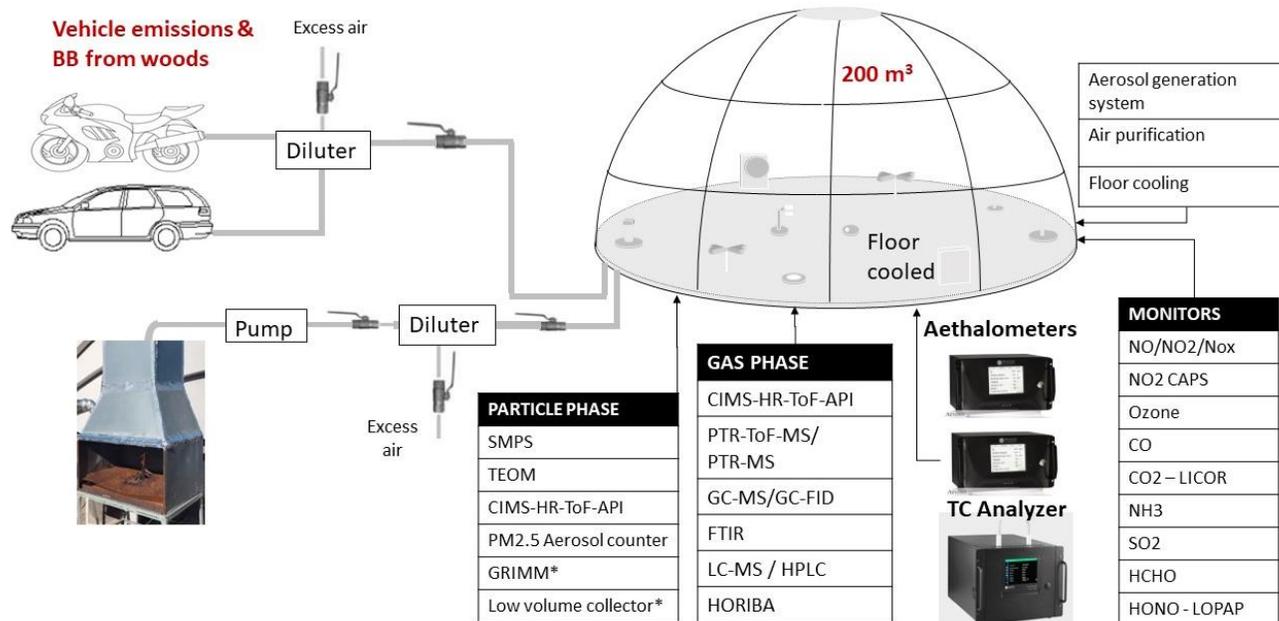
- ✓ Análisis de datos finalizado
- ✓ Tratamiento estadístico realizado
- ✓ Redacción de artículo en proceso

Tabla de sensores

Company /Particular	N. Sensors (Identifier)	Website	Brand (Sensor models)	Other parameters	Background calibration
Neuer Weg	2 (NEU_INDOOR, NEU_OUTDOOR)	<a href="https://www.neuerweg-group.com/">https://www.neuerweg-group.com/</a>	NW Virus Risk Alert NW Outdoor AQ monitor	PM, T, HR	Yes
Sequopro	2 (SEQ_215, SEQ_217)	<a href="http://www.sequopro.es">www.sequopro.es</a>	?	PM, T, HR	Yes
Winix	1 (KKMOON_W)	<a href="https://quantumspain.es/medidores-de-co2/">https://quantumspain.es/medidores-de-co2/</a>	Dioxcare (Cubic CM1106)	T, HR	Yes
Redexia	1 (REDEX)		SenseAir LP8	-	No
CO2Panel	3 (CO2PAN_DA1... CO2PAN_DA3)	<a href="https://co2panel.shop/">https://co2panel.shop/</a>	CO2Panel Pi (MHZ19B)	-	Yes
Anaire	1 (ANAIRE_A) 1 (ANAIRE_B) 1 (ANAIRE_D) 1 (ANAIRE_E)	<a href="http://anaire.org">anaire.org</a>	Anaire (SCD30 Sensirion) Anaire (SCD30 Sensirion. Calib. Forzada) Anaire (MHZ14A) Anaire (MZH19C)	T, RH	Yes
Mesura	9 (ARANET_0... ARANET_8)	<a href="https://www.aranet4.es/">https://www.aranet4.es/</a>	Aranet (Sensirion Sunrise)	T, RH	Yes
	10 (KKMOON_0... KKMOON_9)	<a href="https://quantumspain.es/medidores-de-co2/">https://quantumspain.es/medidores-de-co2/</a>	Kkmoon (SensAir S8)	T, RH	Yes
	5 (CO2PAN_0... CO2PAN_4)	<a href="https://co2panel.shop/">https://co2panel.shop/</a>	CO2Panel Pi (MHZ19A)	-	Yes
F. CEAM	1 (FC_1)	<a href="http://www.ceam.es">www.ceam.es</a>	(EE893)	T, RH	No

# Estado actual. Quema de biomasa (BB)

- ✓ Campaña realizada con la siguiente estrategia experimental:
  - Quema de madera de naranjo, haya y viñas & humos de motor diésel.
  - Emisiones en las fases de llama y humo.
  - Exposición de emisiones a condiciones día y noche: formación de productos y envejecimiento de partículas.
- ✓ Análisis de la fase gas casi finalizada. Composición en partículas en proceso
- ✓ Escrita la introducción para un artículo
- ✓ Ponencias orales en congresos, 1ª autora: ICCE-2023, Junio 2023, Venecia y EAC, Sept 2023, Málaga, y otros como coautora.

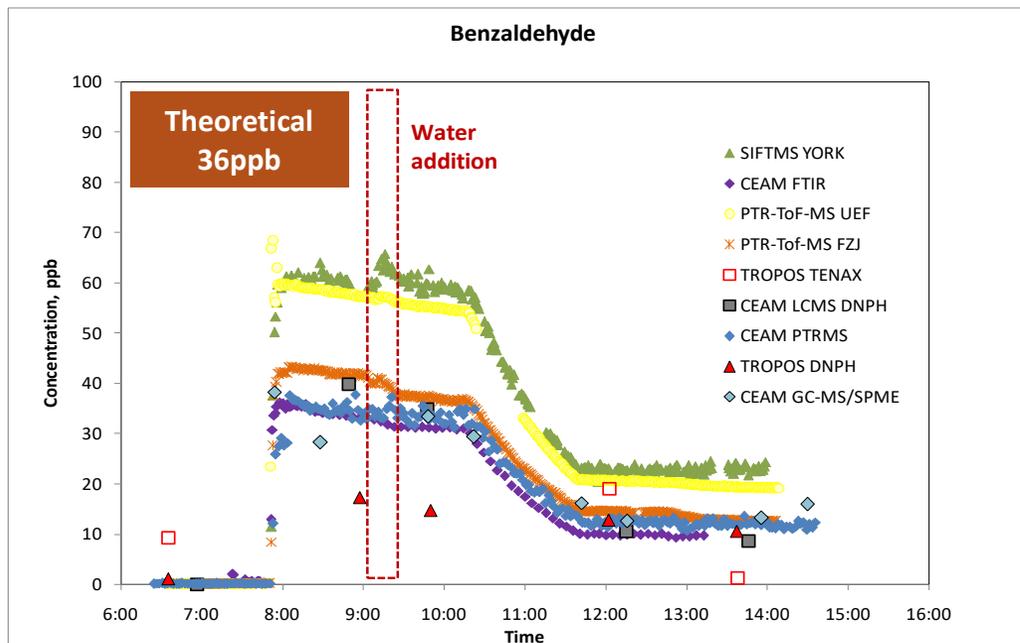


\*UMH



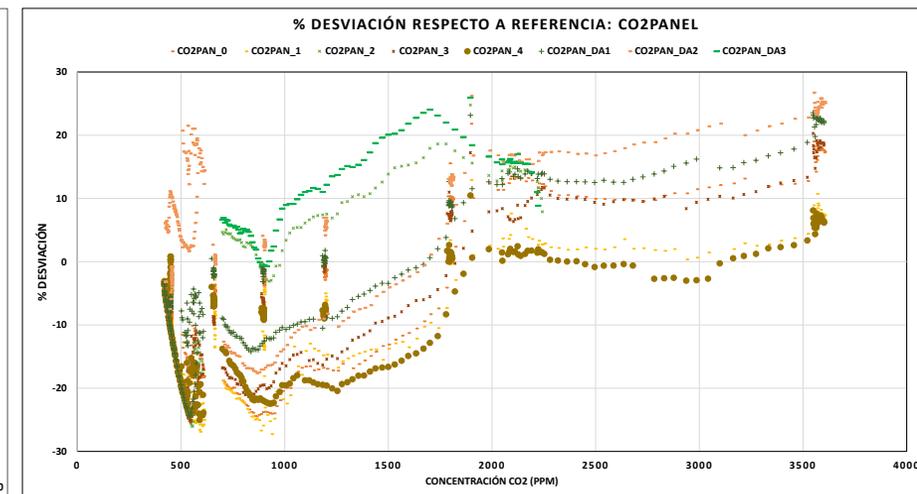
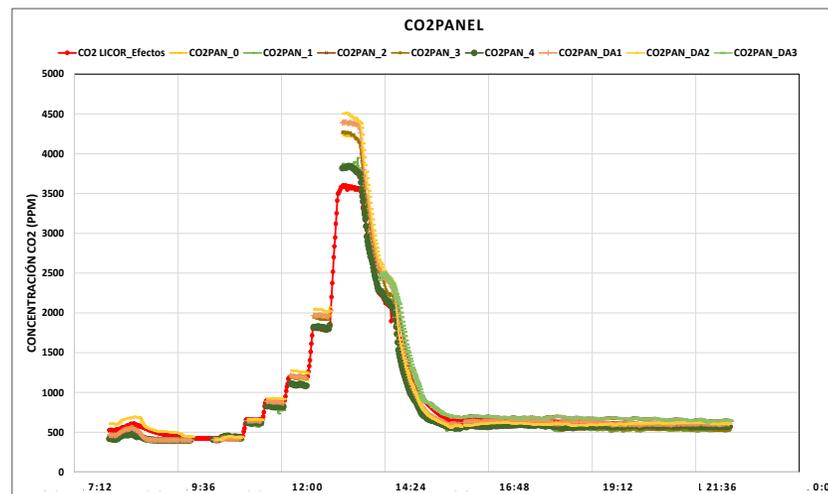
# Resultados preliminares. Intercomparación COVOs

- Se observa concordancia entre los instrumentos PTR-ToF-MS, mientras que los PTR-MS muestran peor correlación en experimentos de ozonólisis (mezcla compleja)
- La presencia de HR causa interferencia en algunos equipos y para algunos compuestos, aunque no con la misma tendencia
- Las técnicas off-line muestran buenas correlaciones en los experimentos de inyección de COV-Os directa, y peor respuesta en mezclas complejas (condiciones reales)



# Resultados preliminares. Intercomparación sensores de CO<sub>2</sub>

- Se observan desviaciones relativas respecto al sistema de referencia de hasta 25% en algunos sensores
- Dependencia en la determinación de CO<sub>2</sub> con la HR en algunos tipos de sensores
- El protocolo de calibración juega un papel importante
- Se observa cierta interferencia con Ozono, aunque a concentraciones por encima de valores típicos de condiciones reales. No se observa interferencia con NO<sub>2</sub>



Ródenas et al., *Assessment on the performance of CO<sub>2</sub> low-cost sensors at the EUPHORE chambers*. En progreso

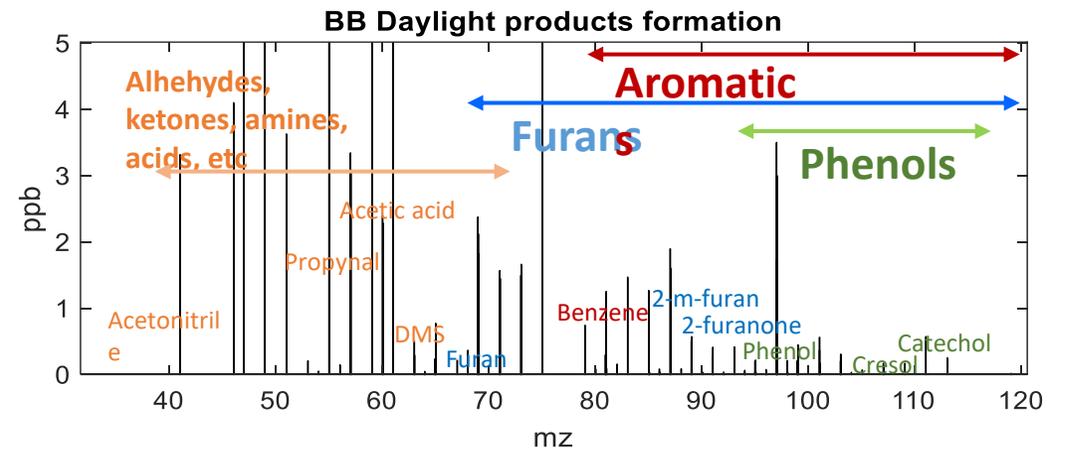
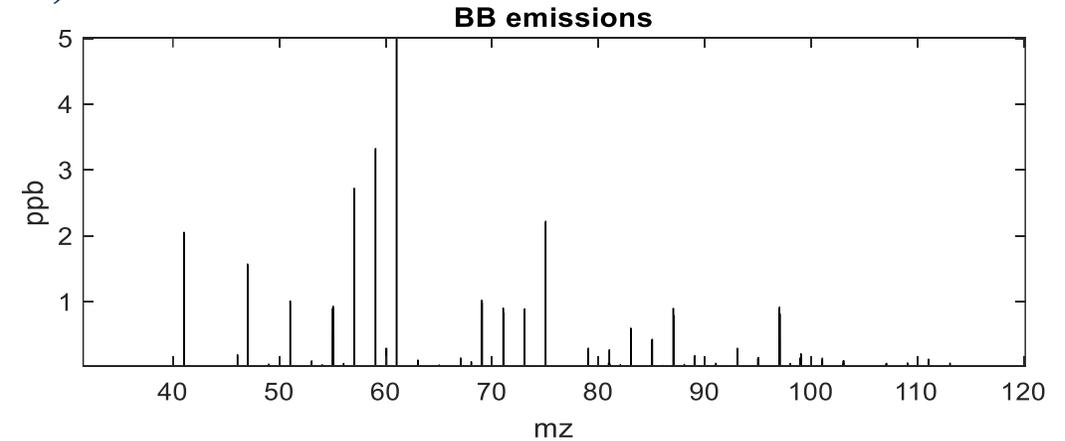
Ródenas\* et al., *Review of low-cost sensors for indoor air quality: Features and applications*. Appl. Spectrosc. Rev., 2022 <http://dx.doi.org/10.1080/05704928.2022.2085734>.

\*Trabajo adicional, no incluido en doctorado

# Resultados preliminares. Quema de biomasa

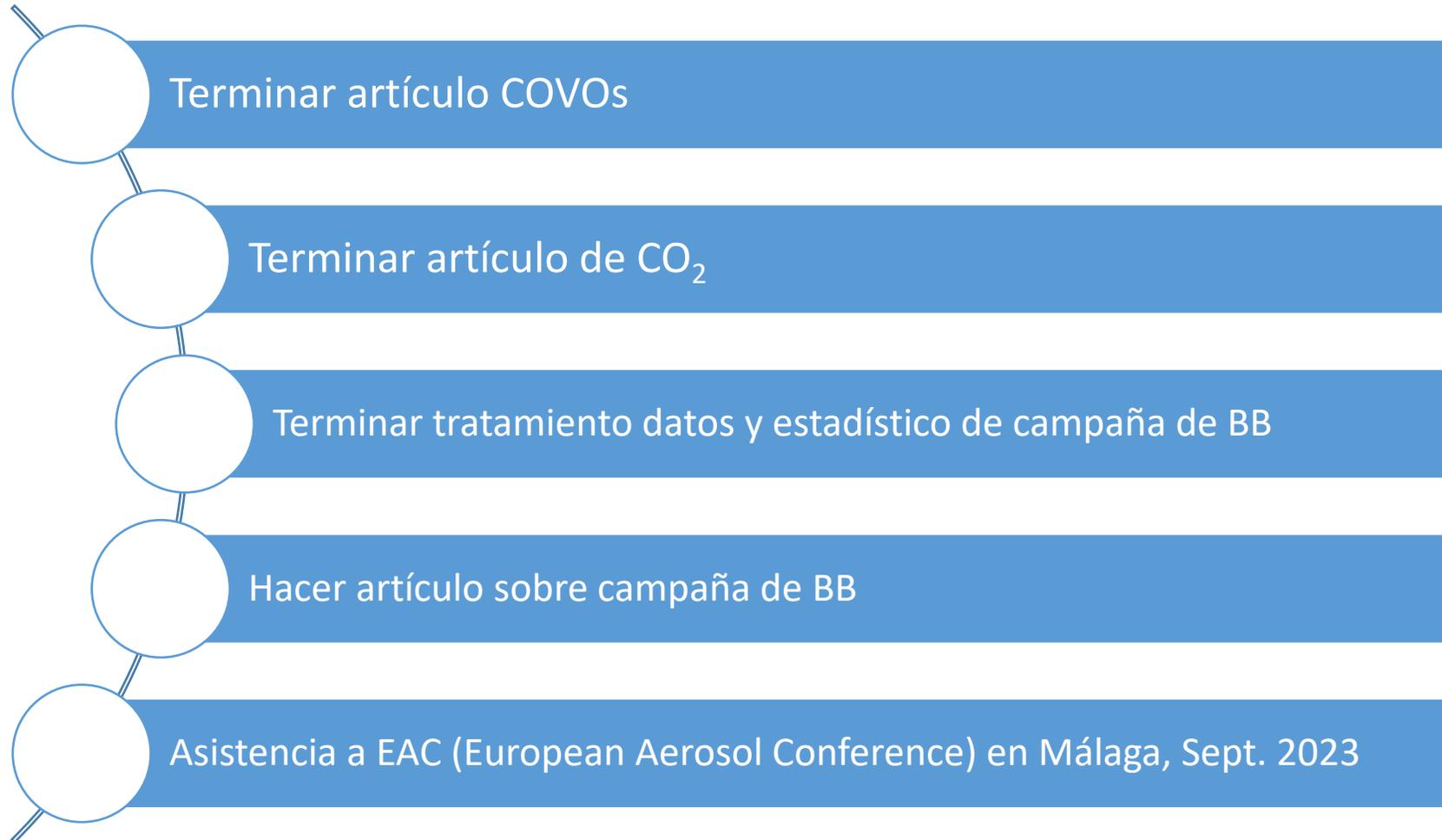
m/z	Compound Name	m/z	Compound Name		
18.034	NH3H	Ammonia	97.065	C6H8OH	2,5-Dimethylfuran
28.018	HCNH	Hydrogen Cyanide	97.101	C7H12H	Assorted HCs
30.000	NO		99.020	C4H3O3	
31.018	HCHOH	Formaldehyde	99.044	C5H6O2H	2-Furan Methanol
33.033	CH3OH	Methanol	99.080	C6H10OH	
41.039	C3H4H	Propyne1	101.023	C4H4O3H	
42.034	C2H3NH	Acetonitrile	101.060	C5H8O2H	
43.018	C2H2OH	Ketene Fragments	103.039	C4H6O3H	Methyl pyruvate
43.054	C3H6H	Propene	103.054	C8H6H	Ethynyl Benzene
44.010	CH2NO		103.075	C5H10O2H	
44.049	C2H5NH	Ethenamine6	104.049	C7H5NH	Benzonitrile
45.033	C2H4OH	Acetaldehyde	105.070	C8H8H	Styrene
45.990	NO2		107.049	C7H6OH	Benzaldehyde
46.065	C2H7NH	Dimethylamine; Ethylamine	107.086	C8H10H	Xylenes
47.013	CH2O2H	Formic acid	109.028	C6H4O2H	
49.011	CH4S	Methanethiol	109.065	C7H8OH	Cresols (Methylphenols)
51.023	C4H2	1,3-Butadiyne	109.101	C8H12H	
53.039	C4H4	Butenyne	111.044	C6H6O2H	Catechol; Methylfurfural
54.034	C3H3NH	Acrylonitrile	111.080	C7H10OH	
55.018	C3H2OH	2-Propynal	111.117	C8H14H	
55.054	C4H6H	1,3-Butadiene	113.023	C5H4O3H	
56.049	C3H5NH	Propanenitrile	113.060	C6H8O2H	2-H-3-m-2-Cyclopentenone
57.033	C3H4OH	Acrolein	115.039	C5H6O3H	
57.070	C4H8H	1-Butene	115.075	C6H10O2H	
59.049	C3H6OH	Acetone	117.055	C5H8O3H	
60.044	C2H5NOH	Acetamide	117.070	C9H8	
60.081	C3H9NH	Trimethylamine	117.091	C6H12O2H	
61.028	C2H4O2H	Acetic Acid	119.049	C8H6OH	Benzofuran
63.026	C2H6SH	Dimethyl Sulfide	119.086	C9H10H	Assorted HCs
65.039	C5H4H	1,3-Pentadiyne	121.065	C8H8OH	Vinylphenol
67.054	C5H6H	1,3-Cyclopentadiene	121.101	C9H12H	Trimethylbenzene
68.049	C4H5NH	Pyrrrole7,12	123.044	C7H6O2H	Salicylaldehyde
68.997	C3O2	Carbon suboxide	123.080	C8H10OH	2,5-Dimethyl phenol
69.033	C4H4OH	Furan	123.117	C9H14H	
69.070	C5H8H	Isoprene	125.023	C6H4O3H	
71.049	C4H6OH	Methyl Vinyl Ketone, Crotona	125.060	C7H8O2H	Guaiacol
71.086	C5H10H	Assorted HCs	127.039	C6H6O3H	Hydroxymethylfurfural
73.028	C3H4O2H	Methylglyoxal	127.075	C7H10O2H	
73.065	C4H8OH	Methyl Ethyl Ketone	129.070	C10H8H	Naphthalene
75.044	C3H6O2H	Hydroxyacetone	131.086	C10H10H	Ass. HCs inc. Dihydronaph.
79.054	C6H6H	Benzene	133.065	C9H8OH	Ass. HCs inc. Mbenzofurans
80.049	C5H5NH	Pyridine	135.044	C8H6O2H	
81.033	C5H4OH	2,4-Cyclopentadiene-1-one	135.080	C9H10OH	
82.065	C5H7NH	Methylpyrroles	135.117	C10H14H	p-Cymene
83.049	C5H6OH	2-Methylfuran	137.060	C8H8O2H	
83.086	C6H10H	Assorted HCs	137.096	C9H12OH	
84.070			137.132	C10H16H	Terpenes ( $\alpha$ -Pinene)
84.990			139.039	C7H6O3H	
85.028	C4H4O2H	2-Furanone	139.075	C8H10O2H	Creosol (4-Methylguaiacol)
85.065	C5H8OH	Pentenone	141.055	C7H8O3H	3-Methoxycatechol
85.101	C6H12H	Assorted HCs	141.091	C8H12O2H	
87.044	C4H6O2H	2,3-Butanedione	143.086	C11H10H	Methyl-Naphthalenes

Composición química en fase gas de la quema de biomasa (Instrumento: PTR-ToF-MS, *proton transfer time of flight mass spectrometer*)



✓ Identificación de emisiones y formación de productos por la exposición en condiciones diurnas

# Trabajo pendiente



Se plantea realizar la tesis por compendio de artículos. Tiempo estimado 1 año

# GRACIAS!!