ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN ***27***

I.1 DESCRIPCIÓN GENERAL 29

I.2 ORIGEN Y PROPIEDADES DEL MATERIAL PARTICULADO 32

I.2.1 Propiedades Físicas 33

I.2.2 Composición Química 35

I.3. REACCIONES ATMOSFÉRICAS DEL MATERIAL PARTICULADO 38

I.3.1 Procesos de formación 38

I.3.2 Precursores de partículas orgánicas 39

I.3.3 Reactividad de las partículas. Envejecimiento 43

I.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN 45

I.4.1 Generalidades 45

I.4.2 Estrategias 46

I.4.3 Cámaras de simulación atmosférica 47

I.4.4 Métodos de muestreo 52

I.4.5 Caracterización física 54

I.4.6 Tratamiento de muestra para la caracterización química 56

I.4.7 Métodos de análisis para la caracterización química 58

I.5. PROBLEMÁTICAS DE INTERÉS RESPECTO EL MATERIAL PARTICULADO ORGÁNICO 60

I.5.1 Hidrocarburos aromáticos policíclicos 60

I.5.2 Monoterpenos e Isoprenos 63

I.5.3 Hidrocarburos aaaromáticos: Tolueno, Benceno 66

I.5.4 Plaguicidas 68

II. OBJETIVOS ***73***

III. MATERIAL Y MÉTODOS ***77***

III.1. CÁMARAS DE SIMULACIÓN 79

III.1.1 Descripción EUPHORE 79

III.1.2 Experimentos de puesta a punto 81

III.1.3 Experimentos de degradación atmosférica 83
III.1.4 Procesado de datos 86
III.2. EXPERIMENTOS EN LAS CÁMARAS DE SIMULACIÓN 87
III.2.1 Degradación de precursores biogénicos 87
III.2.2 Degradación de precursores antropogénicos 88
III.2.3 Degradación de plaguicidas 89
III.3. EXPERIMENTOS DE MONITORIZACIÓN AMBIENTAL 91
III.3.1 Instrumentación para el muestreo 91
III.3.2 Desarrollo de un automuestreador 91
III.3.3 Emisiones producidas por motores diesel 93
III.3.3.1 Descripción de los motores diesel 93
III.3.3.2 Generación de partículas diesel 94
III.3.3.3 Análisis químico de las emisiones 98
III.3.4 Muestreo ambiental: hidrocarburos aromáticos policíclicos 98
III.3.5 Muestreo ambiental: compuestos multioxigenados 99
III.3.6 Muestreo ambiental: plaguicidas 99
III.4. DESARROLLO DE MÉTODOS DE ANÁLISIS 100
III.4.1 Reactivos generales 100
III.4.2 Instrumentación 100
III.4.3 Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos 101
III.4.3.1 Reactivos 101
III.4.3.2 Tratamiento de la muestra 101
III.4.3.3 Método cromatográfico 102
III.4.4 Determinación de compuestos multi-oxigenados 102
III.4.4.1 Reactivos 102
III.4.4.2 Estudio de derivatización 103
III.4.4.3 Tratamiento de la muestra 103
III.4.4.4 Método cromatográfico 104
III.4.5 Determinación de plaguicidas 104
III.4.5.1 Reactivos 104
III.4.5.2 Optimización del protocolo de análisis 104

III.4.5.3 Tratamiento de la muestra 105

III.4.5.4 Método cromatográfico 105

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... 107

SECCIÓN IV.1 DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN MATERIAL PARTICULADO 109

IV.1.1 Desarrollo de un método para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos..... 110

IV.1.1.1 Optimización del análisis cromatográfico 110

IV.1.1.2 Optimización del tratamiento de muestra 113

IV.1.1.3 Parámetros analíticos del método 120

IV.1.2 Análisis de muestras ambientales..... 121

IV.1.3. Análisis de emisiones de motores diésel 127

IV.1.3.1 Composición en función del tipo de combustible..... 127

IV.1.3.2 Composición en función del tipo de motor..... 132

IV.1.3.3 Composición en función de los ciclos de motor 133

IV.1.3.4 Comparación con otros contaminantes emitidos 141

IV.1.4 Implicaciones atmosféricas..... 143

SECCIÓN IV.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO PROCEDENTES DE MONOTERPENOS E ISOPRENOS..... 145

IV.2.1 Desarrollo de un método para la determinación de compuestos multi-oxigenados 146

IV.2.1.1 Selección de los compuestos modelo 146

IV.2.1.2 Estudio del proceso de derivatización 146

IV.2.1.3 Optimización del análisis cromatográfico 149

IV.2.2 Material particulado procedente de la oxidación fotoquímica del isopreno..... 152

IV.2.2.1 Formación del material particulado..... 152

IV.2.2.2 Caracterización química: resultados cualitativos..... 153

IV.2.2.3 Caracterización química: resultados cuantitativos..... 159

IV.2.3 Material particulado procedente de la ozonólisis del α-pineno, β-pineno y limoneno..... 161

IV.2.3.1 Formación de material particulado..... 161

IV.2.3.2 Efecto de la temperatura de muestreo en el perfil de concentraciones másicas..... 165

IV.2.3.3 Efecto de la temperatura sobre la composición química del material particulado 167

IV.2.3.4 Análisis de la corrección de las medidas del sistema teom 174

IV.2.3.5 Extrapolación al material particulado atmosférico 176

IV.2.4 Material particulado procedente de muestras ambientales 178

IV.2.5 Implicaciones atmosféricas 180

SECCIÓN IV.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL PARTICULADO PROCEDENTE DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS..... 183

IV.3.1 Material particulado procedente de la oxidación fotoquímica del tolueno 184

IV.3.1.1 Formación del material particulado 184

IV.3.1.2 Caracterización química: resultados cualitativos 185

IV.3.1.3 Caracterización química: resultados cuantitativos 189

IV.3.2 Material particulado procedente de la oxidación fotoquímica del benceno 191

IV.3.2.1 Perfiles de los productos gaseosos y del material particulado 191

IV.3.2.2 Rendimiento del material particulado 194

IV.3.2.3 Distribución de tamaños y densidad del material particulado 197

IV.3.2.4 Caracterización química 201

IV.3.3 Material particulado procedente de estudios multigeneracionales . 207

IV.3.3.1 Rendimiento molar del fenol y del catecol 207

IV.3.3.2 Oxidación fotoquímica del fenol y del catecol 208

IV.3.3.3 Interpretación del mecanismo de reacción 213

IV.3.4 Implicaciones atmosféricas 215

SECCIÓN IV.4 CARACTERIZACIÓN DE PLAGUICIDAS Y DE SUS PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN EN EL MATERIAL PARTICULADO..... 217

IV.4.1 Desarrollo de un método para la determinación de plaguicidas en aire 218

IV.4.1.1 Selección de los plaguicidas diana 218

IV.4.1.2 Puesta a punto del método cromatográfico 221

IV.4.1.3 Selección delos soportes de muestreo y del disolvente de elución 225

IV.4.1.4 Ciclos de extracción asistida por ultrasonidos 227
IV.4.1.5 Volumen de ruptura y flujo de muestreo 228
IV.4.1.6 Estabilidad en almacenamiento de las muestras 229
IV.4.1.7 Límites de detección y precisión 229
IV.4.2. Experimentos de validación 230
IV.4.2.1. Experimento en cámara atmosférica 230
IV.4.2.2. Método de adición estándar 231
IV.4.3. Análisis de muestras ambientales 232
IV.4.4 Material particulado procedente de la oxidación fotoquímica de plaguicidas 235
IV.4.4.1 Cinéticas de degradación 236
IV.4.4.2 Formación del material particulado 238
IV.4.4.3 Caracterización química 243
IV.4.4.4 Interpretación de los mecanismos de reacción 250
IV.4.5 Implicaciones atmosféricas 257
V. CONCLUSIONES 259
V.1 Consecución de objetivos 261
V.2 Consideraciones finales 264
VI. PUBLICACIONES 267
VII. BIBLIOGRAFÍA 273