

4
2ej.



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

**ESTUDIO DE FORMALDEHIDO EN
LA ATMOSFERA**



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

Juan Barrera Cordero

México, D. F.

1967



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIDO

1.	Introducción	1
2.	Parte teórica	3
2.1.	La atmósfera	3
	2.1.1. Temperatura	
	2.1.2. Presión	
	2.1.3. Composición	
2.2.	Movimientos atmosféricos	8
	2.2.1. Circulación global	
	2.2.2. Movimientos locales	
	2.2.3. Efectos sobre la concentración de contaminantes	
2.3.	Origen de los contaminantes	11
2.4.	Procesos fotoquímicos en la alta atmósfera	13
	2.4.1. Fotoionización	
	2.4.2. Ozono	
2.5.	Esmog fotoquímico	16
2.6.	Formaldehído. Irritación ocular. Efectos fisiológicos	21
	2.6.1. Formaldehído	
	2.6.2. Irritación ocular	
	2.6.3. Efectos fisiológicos	
3.	Parte experimental	26
3.1.	Determinación del formaldehído	26
3.2.	Muestreo	27
	3.2.1. Tren de muestreo	
	3.2.2. Calibración del tren de muestreo	
	3.2.3. Obtención de muestras	
3.3.	Análisis	32
	3.3.1. Principio del método	
	3.3.2. Selectividad	
	3.3.3. Preparación de la curva de calibración	
	3.3.4. Lectura de muestras	
3.4.	Cálculos	37
4.	Resultados	41
5.	Conclusiones	49
6.	Bibliografía	50

1. INTRODUCCION

El formaldehído es un componente habitual en la atmósfera, aún en ausencia de contaminantes, pues se trata de un producto de la oxidación fotoquímica del metano, un proceso que se lleva a cabo naturalmente.

Sin embargo, en zonas urbanas contaminadas, la concentración de formaldehído se incrementa considerablemente debido a la emisión directa de fuentes, como los motores de los automóviles o el humo de cigarrillos; o bien, como resultado de una secuencia de transformaciones químicas que tienen origen en los procesos de combustión.

Los hidrocarburos, óxidos de nitrógeno, el ozono y otras especies químicas juegan un papel esencial en estas reacciones.

El proceso es inducido por la disociación fotolítica del dióxido de nitrógeno, lo cual conduce a su vez a la formación de ozono, peróxidos y otros productos indeseables.

El fenómeno se conoce como "esmog fotoquímico" y es característico de regiones que combinan elevados índices de contaminación con abundante iluminación solar y escasa circulación atmosférica.

Estas condiciones son típicas de algunas áreas urbanas, como la de Los Angeles, California (EUA) y la zona metropolitana de la Ciudad de México.

El formaldehído es un producto secundario de reacción fotoquímica, notable por sus propiedades irritantes, y ha sido utilizado frecuentemente para estimar los niveles de esmog fotoquímico. En Los Angeles y en otras localidades se han realizado estas determinaciones; en cambio no se han reportado los niveles de formaldehído en aire atmosférico en la Ciudad de México, aunque sí en la precipitación pluvial.^{1,2}

De acuerdo con lo anterior, en el Departamento de Química de la Atmósfera del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, se emprendió este trabajo con un doble objetivo:

- 1) Instrumentar las técnicas de muestreo y análisis, mismas que habrán de emplearse posteriormente en otras zonas;
- 2) Obtener información sobre los niveles de formaldehído en nuestra ciudad, así como, eventualmente, correlacionar esta información con los factores meteorológicos correspondientes.

2. PARTE TEORICA

2.1 La atmósfera

La atmósfera es un sistema extremadamente complejo. La temperatura y la presión varían dentro de un amplio rango. Por otra parte, la atmósfera está sometida al bombardeo de radiaciones y partículas cargadas provenientes del Sol y del espacio exterior, lo cual tiene profundos efectos químicos, especialmente en las regiones exteriores. Un factor adicional es el campo gravitacional terrestre, que favorece la difusión de las partículas más ligeras hacia las zonas más altas de la atmósfera.

2.1.1. Temperatura

La temperatura varía en una forma oscilante al incrementarse la altura (fig.1). A partir de la superficie terrestre, la temperatura disminuye gradualmente hasta una altitud de 12 km, en latitudes medias. Esta región es la baja atmósfera o tropósfera. Todos los fenómenos que se denominan genéricamente como "clima" ocurren en esta zona.

Aun cuando la atmósfera alcanza una altura de cientos de kilómetros, el 80% de su masa total está concentrada en esta región limitada .

Por encima de la tropósfera está la tropopausa; una faja isotérmica estrecha en la cual la temperatura alcanza un valor mínimo alrededor de -60°C .

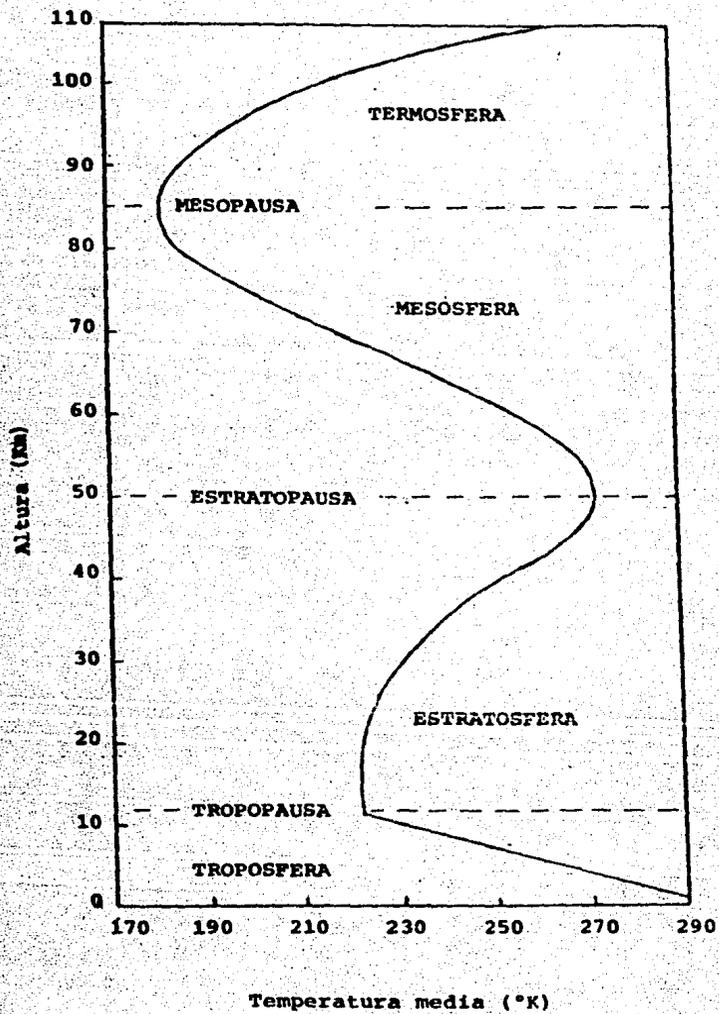


Fig. 1 Variación de la temperatura con la altura. ³

La región comprendida entre los 12 y los 50 km es la estratósfera. Aquí la temperatura se incrementa hasta alcanzar 2 ó 3°C en la estratopausa.

Más allá de los 50 km, la temperatura disminuye aún más pronunciadamente en la región conocida como mesósfera. El segundo mínimo de temperatura se alcanza en la mesopausa, alrededor de los 85 km.

Esta faja divide la mesósfera de la región exterior o termósfera, en la cual la temperatura aumenta de nuevo rápidamente.

Las fronteras entre las diferentes regiones se denominan con el sufijo "pausa" y coinciden con los máximos o mínimos de temperatura. Estas fronteras son significativas porque la difusión a través de ellas es relativamente lenta. Así, por ejemplo, los contaminantes vertidos en la tropósfera alcanzan la estratósfera muy eventualmente.

2.1.2. Presión

En contraste con el patrón de temperatura, la presión disminuye continuamente con la altura; si bien este efecto, como consecuencia natural de la compresibilidad de los gases, es mucho más marcado a bajas altitudes (fig.2). La presión disminuye desde un valor promedio de 760 mmHg al nivel del mar, hasta 2×10^{-3} mmHg a 100 km de altura, y a sólo 1×10^{-6} mmHg a 200 km de altura.

2.1.3. Composición

La composición del aire seco se indica en la fig. 3.

Esencialmente se trata de una mezcla de 78% de nitrógeno y 21%

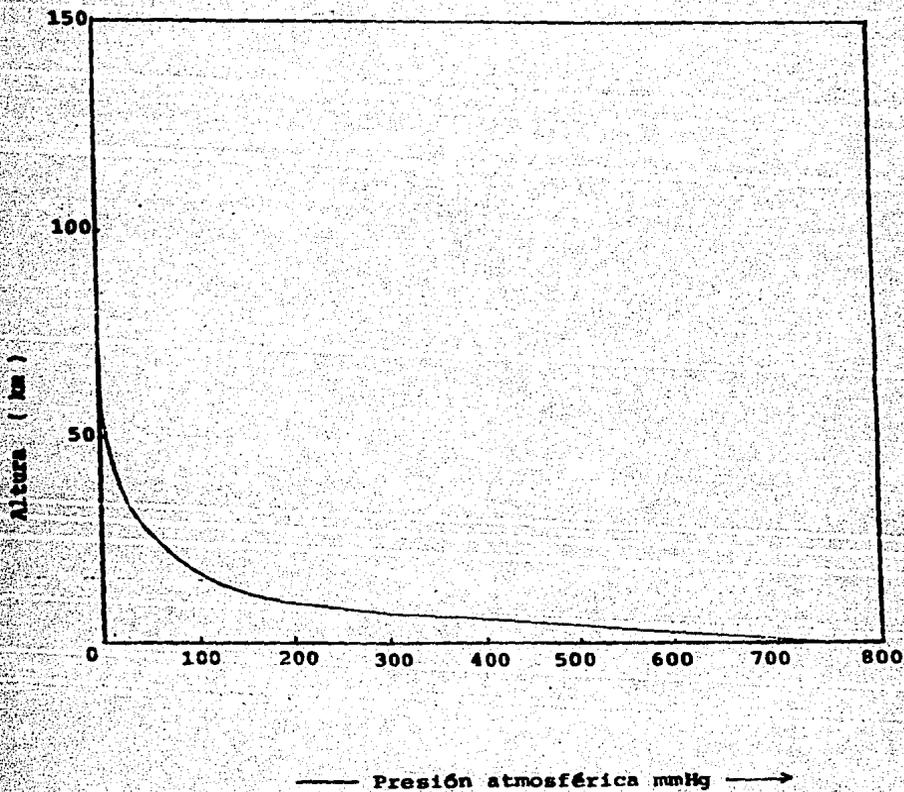


Fig. 2. Presión atmosférica en función de la altura.³

COMPOSICION MEDIA DE LA ATMOSFERA			
GAS	ppm(v/v)	ppm(p/v)	Masa Total x 10 ²⁰ (g)
N ₂	780 900	755 100	38.648
O ₂	209 500	231 500	11.841
Ar	9 300	12 800	0.655
CO ₂	300	460	0.0233
Ne	18	12.5	0.000636
He	5.2	0.72	0.000037
CH ₄	1.5	0.94	0.000043
Kr	1	2.9	0.000146
H ₂	0.5	0.035	0.000002
O ₃ ^(*)	0.4	0.7	0.000035
Xe	0.08	0.36	0.000018

(*) Variable, se incrementa con la altura.

Fig. 3 Composición media de la atmósfera. ³

de oxígeno, con un peso molecular medio de 28.96 uma.

En las regiones inferiores de la atmósfera estos valores son bastante uniformes; de hecho el peso molecular promedio del aire no varía significativamente por debajo de los 90 km. Por encima de este nivel, el peso molecular promedio disminuye, en parte debido a la separación por difusión selectiva de los componentes más ligeros y, en mayor grado, por los procesos de fotodisociación de las moléculas.

2.2. Movimientos atmosféricos

2.2.1. Circulación global

La Tierra recibe energía en forma de radiaciones a razón de 17×10^{15} watts. Más de la mitad de la energía que llega se pierde por reflexión; del resto, algo menos del 20% es absorbido por las moléculas de los gases y nubes.

La radiación que alcanza la superficie terrestre no se distribuye uniformemente. Los trópicos reciben mucha más energía que las regiones polares. Gran parte de la energía retorna eventualmente al espacio en los polos, donde el calor es irradiado desde la Tierra más de prisa de lo que es recibido del Sol.

La máquina atmosférica transporta la energía térmica desde las fuentes en las regiones tropicales hasta los sumideros en la zona de los polos. Este intercambio se lleva a cabo por el mismo movimiento del aire y se denomina convección. El aire ecuatorial, cargado de humedad, sube desde los trópicos, mientras el aire frío fluye hacia el ecuador

desde los polos norte y sur. Al mismo tiempo, el aire caliente viaja hacia los polos a través del cielo, se enfría y se dirige hacia la superficie completando la circulación.

Añadiendo a esto el movimiento de rotación de la Tierra, la circulación global tiende a desviarse del flujo norte-sur hacia las direcciones este-oeste.

2.2.2. Movimientos locales

La tropósfera es una región de turbulencia y recibe su energía por reflexión, desde la Tierra, más bien que directamente del Sol. Sin embargo, la Tierra devuelve la energía a la atmósfera muy irregularmente. Los ríos, montañas, mares y desiertos causan diferencias muy grandes en la transmisión del calor. La distribución irregular del calor es la causa de las diferencias de presión que originan el movimiento atmosférico. Este movimiento tiende a distribuir uniformemente el calor, mezclando el aire caliente y frío en todas direcciones. En consecuencia, el modelo simplificado de circulación convectiva se complica por las irregularidades térmicas de la superficie terrestre y por el relieve. La presión no decrece con suavidad del ecuador hacia los polos, sino que, en realidad, varía fuertemente como resultado de los contrastes topográficos. Las fluctuaciones aleatorias de temperatura y presión producen la enorme variedad del flujo medio en forma de corrientes, remolinos y erupciones.

Estas fluctuaciones, superpuestas a la circulación global, con-

forman el variable e incierto modelo de los vientos periódicos, al que es difícil dar una base científica.⁴

2.2.3. Efectos sobre la concentración de contaminantes

Si los contaminantes se distribuyeran uniformemente, su concentración, con los niveles actuales, estaría aún lejos de ser peligrosa. Pero sólo pequeñas cantidades de contaminantes llegan a alturas mayores de 3 km y en algunos casos el humo, gases y nieblas se restringen a una altura de unos cuantos cientos de metros. Por otra parte, en los lugares con muchas fuentes de contaminación, como son las ciudades, existen frecuentemente factores que limitan la circulación del aire, como son montañas, inversiones de temperatura y vientos muy ligeros, por lo que la concentración aumenta desproporcionadamente, ya que los contaminantes se difunden en sólo una pequeña fracción de la masa atmosférica y no en su totalidad. En estas circunstancias, los vientos se limitan a transportar la contaminación sin dispersarla.

Además de difundirse debido a movimientos horizontales, los contaminantes pueden desplazarse verticalmente. Si los movimientos verticales son hacia abajo, la concentración se incrementa en los niveles próximos al terreno. Sólo los movimientos hacia arriba favorecen la difusión. El sentido del movimiento está relacionado con la distribución de temperatura con la altura.

Usualmente, la temperatura disminuye con la altura; esto es lo que se conoce como una "atmósfera inestable".

Cuando la temperatura aumenta con la altura, se dice que existe una "inversión de temperatura". En una inversión de temperatura los movimientos verticales se suprimen, ya que es una situación de estabilidad atmosférica. Si la inversión está cerca de la superficie, prácticamente atrapa los contaminantes impidiendo su difusión.

Estas inversiones son muy comunes sobre las ciudades, sobre todo cuando hay situaciones anticiclónicas.

La lluvia juega también un papel importante, ya que "lava" la atmósfera. Esto es, las gotas absorben parte de la contaminación y la transportan al suelo; pasando el problema del aire a la Tierra, pero desde luego, disminuyendo la concentración de contaminantes ⁵.

2.3. Origen de los contaminantes

A pesar del incremento considerable en el empleo de fuentes alternativas de energía, se estima que hasta un 95% de los requerimientos energéticos de una sociedad industrial se satisfacen, directa o indirectamente, mediante la combustión de combustibles fósiles; un proceso que puede representarse por la reacción química general:



En este esquema simplificado, el resultado neto es la producción de dióxido de carbono y agua, además del calor liberado para obte-

ner un trabajo útil.

Sin embargo, en general, el proceso de oxidación no se realiza en esta forma bien definida y completa, sino que es alterado por muchos factores. Algunos particularmente importantes son los siguientes:

- 1) Las reacciones intermedias conducen a la liberación de monóxido de carbono y fragmentos de hidrocarburos en la zona de combustión.
- 2) La composición de los reactivos no se limita a carbono, hidrógeno y oxígeno. El petróleo y el carbón contienen muchos elementos, desde el nivel de trazas hasta una fracción apreciable de su peso. Algunos de ellos -notablemente el azufre- se oxidan y se liberan a la atmósfera en forma de gases. Otros elementos contribuyen a la formación de cenizas y partículas atmosféricas.
- 3) El oxígeno se introduce al proceso diluido con el nitrógeno del aire, con el cual reacciona a la temperatura de las cámaras de combustión⁶.

Los efectos indeseables de los contaminantes primarios, tienden a agravarse por dos factores adicionales:

- 4) En condiciones ideales, los contaminantes se difunden de las regiones de alta concentración a las zonas de baja concentración. Sin embargo, los factores meteorológicos y topográficos pueden limitar esta difusión como ya se ha indicado. De esta forma, los movimientos, o bien la ausencia de movimientos del aire, frecuentemente favorecen la concentración de

contaminantes .

- 5) Los componentes de la mezcla no son inertes y pueden reaccionar entre sí, o bien son fotosensibles. Los productos de reacción son, con frecuencia, más nocivos que muchos de los contaminantes primarios ⁷ .

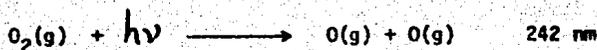
2.4. Procesos fotoquímicos

2.4.1. Fototonización

Las regiones más exteriores de la atmósfera contienen sólo una pequeña fracción de la masa atmosférica; sin embargo, juegan un papel relevante, pues constituyen una barrera efectiva contra la radiación y las partículas de alta energía.

En esta región, los átomos y moléculas absorben la radiación proveniente del espacio exterior y sufren transformaciones químicas.

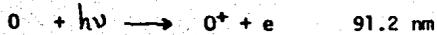
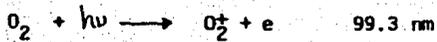
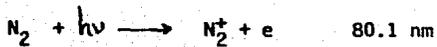
La fotodisociación del oxígeno es un ejemplo de ello:



Como consecuencia de esta reacción, el oxígeno molecular, que constituye prácticamente la totalidad del oxígeno presente hasta los 80 km, representa el 90% a 90 km y disminuye a un 50% a 130 km y a sólo 1% a 400 km de altura.

Sin embargo, los procesos fotoquímicos característicos de la

termósfera (también llamada ionósfera) son los procesos de fotoionización:

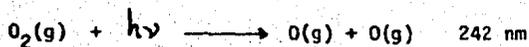


Por encima de los 90 km, la atmósfera se encuentra fuertemente ionizada. Los fotones con energía suficiente para causar la fotoionización corresponden a la región del UV lejano. Estas longitudes de onda son filtradas por completo de la radiación que llega a la Tierra como resultado de estos procesos de absorción.

Los iones resultantes son especies altamente reactivas y sufren diversas reacciones subsecuentes; estas reacciones son fuertemente exotérmicas. Como la ionización original se debe a la absorción de radiación electromagnética, el efecto neto de estos procesos es disipar la energía del fotón como energía térmica³.

2.4.2. Ozono

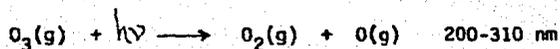
Aunque los procesos de fotoionización absorben gran parte de la energía de menor longitud de onda, radiaciones capaces de causar la fotodisociación del oxígeno alcanzan regiones inferiores de la atmósfera. Como la relación de oxígeno molecular a oxígeno atómico favorece al primero en estas altitudes, el oxígeno atómico sigue un camino diferente:



Esto es, la producción de oxígeno atómico en presencia de oxígeno molecular conduce a la formación de ozono.

Este proceso tiene gran importancia en la región comprendida entre los 30 y 90 km de altura

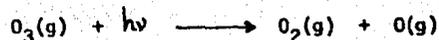
El ozono mismo es una molécula que absorbe radiación disociándose nuevamente en O_2 y O :



La absorción más intensa corresponde a fotones con λ entre 200 y 310 nm. Fuera del ozono ninguna otra especie en la atmósfera absorbe significativamente en este intervalo.

La presencia del ozono es esencial para absorber esta radiación que corresponde a la región del UV cercano.

La fotodisociación del ozono completa un proceso cíclico de formación y descomposición de la molécula:



El efecto neto del ciclo es transformar la radiación UV del Sol en energía térmica. El ciclo del ozono es responsable del incremento de temperatura en la estratosfera, que alcanza su máximo en la estratopausa, alrededor de los 50 km de altura ³.

2.5. Esmog fotoquímico

A la altura de la tropopausa se ha absorbido prácticamente toda la radiación de $\lambda < 290$ nm. El nitrógeno no absorbe la radiación que alcanza la tropósfera y el oxígeno molecular absorbe sólo muy débilmente en el extremo rojo del espectro visible. En consecuencia, los procesos fotoquímicos en la tropósfera involucran sólo a los constituyentes menores del aire, esto es a los contaminantes ⁸. En la fig.4 se resume información sobre algunos de estos contaminantes.

Los compuestos clave en la formación del esmog fotoquímico son los óxidos de nitrógeno, NO y NO₂. Estos se forman en los motores de combustión interna y en otras fuentes estacionarias; principalmente el NO:



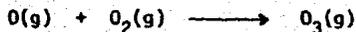
El NO se oxida muy lentamente en el aire a NO₂. Sin embargo, una fracción del NO₂ se ha formado previamente y éste puede disociarse en NO y oxígeno atómico:



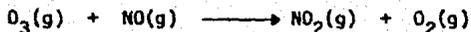
COMPONENTE	FUENTES	CONCENTRACIONES TÍPICAS
Dióxido de Carbono (CO₂)	Descomposición de materia orgánica; liberación en los océanos; combustión de combustibles fósiles.	320 ppm, en la tropósfera.
Monóxido de Carbono (CO)	Descomposición de materia orgánica; procesos industriales; combustión de combustibles fósiles.	0.05 ppm en aire no contaminado; 1 a 50 ppm en zonas de tráfico urbano.
Metano (CH₄)	Descomposición de materia orgánica; fugas de gas natural	1 a 2 ppm en la tropósfera.
Oxido Nítrico (NO)	Descargas eléctricas; máquinas de combustión interna; combustión de materia orgánica.	0.01 ppm en aire no contaminado; 0.2 ppm en atmósferas contaminadas.
Ozono (O₃)	Descargas eléctricas; difusión desde la estratósfera; esmog fotoquímico.	0 a 0.01 ppm en aire no contaminado; 0.5 ppm en el esmog fotoquímico.
Dióxido de Azufre (SO₂)	Gases volcánicos, incendios forestales; combustión de combustibles fósiles; acción bacteriana; procesos industriales (tostado de minerales).	0 a 0.01 ppm en aire contaminado; 0.1 a 2 ppm en áreas urbanas contaminadas.

Fig.4 Fuentes y concentraciones típicas de algunos componentes minoritarios de la atmósfera. ³

El oxígeno atómico puede formar ozono reaccionando con una molécula de O_2 :



El ozono es capaz de oxidar rápidamente el NO a NO_2 :



El resultado es un incremento en el nivel de NO_2 , que es la molécula cuya fotodisociación proporciona el oxígeno atómico. Este es el primero de una serie de oxidantes.

Tanto el oxígeno atómico como el ozono pueden reaccionar con los compuestos orgánicos produciendo eventualmente aldehídos a través de una secuencia de reacciones. Muchos productos intermedios son radicales libres altamente reactivos. Sus interacciones conducen a una mayor complejidad en la química atmosférica.

La formación del smog fotoquímico es un proceso cíclico, que se repite cotidianamente y en el cual pueden distinguirse varias etapas:

- 1) Emisión de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno, procedentes principalmente de los automóviles y en menor medida de fuentes estacionarias.
- 2) Absorción de energía solar y fotodisociación del NO_2 .
- 3) Consumo de los óxidos de nitrógeno y formación de oxidantes.
- 4) Oxidación de los hidrocarburos por estos oxidantes.
- 5) Terminación del proceso de oxidación y dispersión de los contaminantes.

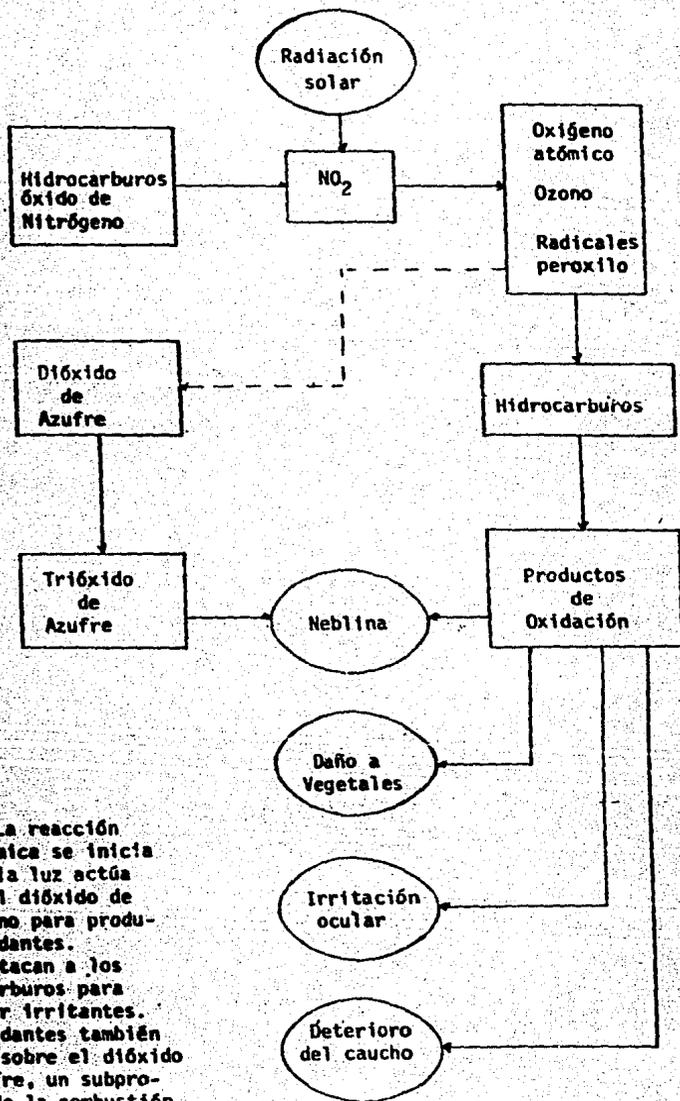


Fig. 5 La reacción fotoquímica se inicia cuando la luz actúa sobre el dióxido de nitrógeno para producir oxidantes. Estos atacan a los hidrocarburos para producir irritantes. Los oxidantes también actúan sobre el dióxido de azufre, un subproducto de la combustión del carbón y el petróleo. ⁶

ppm (p/v)

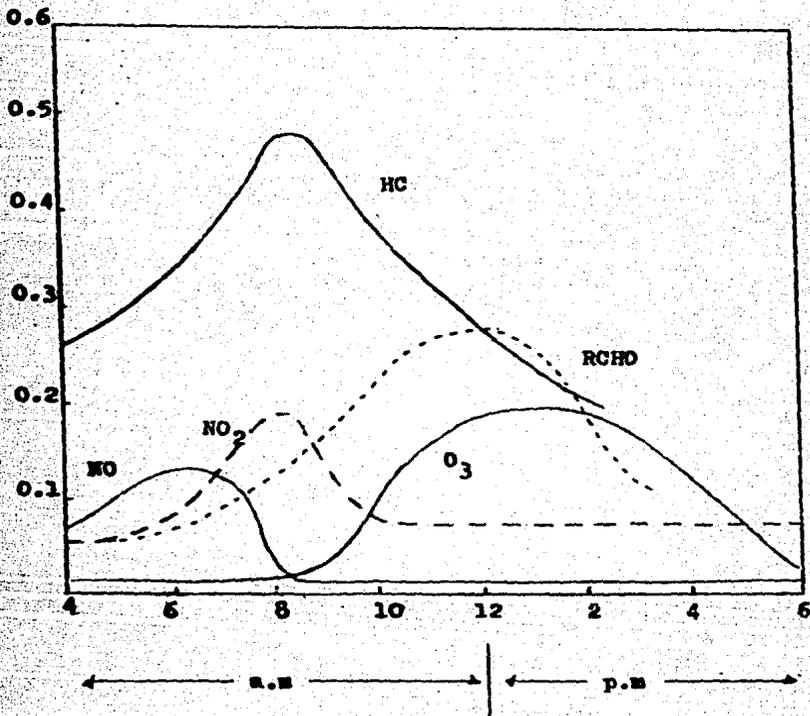


Fig. 6 Concentración de los componentes del smog en función de la hora del día.⁹

Estas etapas se ilustran en la fig. 5. La secuencia de formación, destrucción y dispersión se observa claramente en las gráficas de la fig. 6.

El aspecto distintivo del esmog fotoquímico es su carácter fuertemente oxidante. El oxidante es en su mayoría ozono, con contribuciones menores de oxígeno atómico y peróxidos orgánicos.

Entre los efectos del esmog se cuentan: irritación ocular, daño a la vegetación, reducción de la visibilidad y el deterioro de algunos materiales, como el caucho.

El formaldehído, el peroxiacetilnitrato, PAN, y la acroleína son los principales causantes de la irritación ocular.

El formaldehído es un producto de la reacción del ozono o el oxígeno atómico con olefinas terminales. El PAN es un producto terminal y proviene de la adición de dióxido de nitrógeno a un radical peroxiacilo.

En la fig. 7 se resumen los procesos químicos principales en la formación del esmog fotoquímico ^{10,11,12}.

2.6. Formaldehído. Irritación ocular. Efectos fisiológicos

2.6.1. Formaldehído

El formaldehído es un gas de peso molecular 30.05, que condensa a -19°C y cristaliza a -188°C . Posee un olor característico y es extremadamente irritante para las mucosas de la nariz, ojos y garganta ¹³.

En las atmósferas contaminadas, se ha identificado como uno de

El ozono es un producto del smog pero participa también en la formación de aldehídos y en la oxidación del NO a NO₂.

Los hidrocarburos participan solamente en dos reacciones.

La luz solar entra en el sistema induciendo la fotólisis de nitrógeno para dar oxígeno atómico.

Los óxidos de nitrógeno tienen un doble papel: en principio absorben radiación solar para iniciar la formación del smog...

Por otra parte reaccionan con los radicales oxalquilo para formar un alquil nitrato que concluye la formación del smog.

Los productos que usualmente se asocian con el smog fotoquímico, provienen de sólo cuatro reacciones.

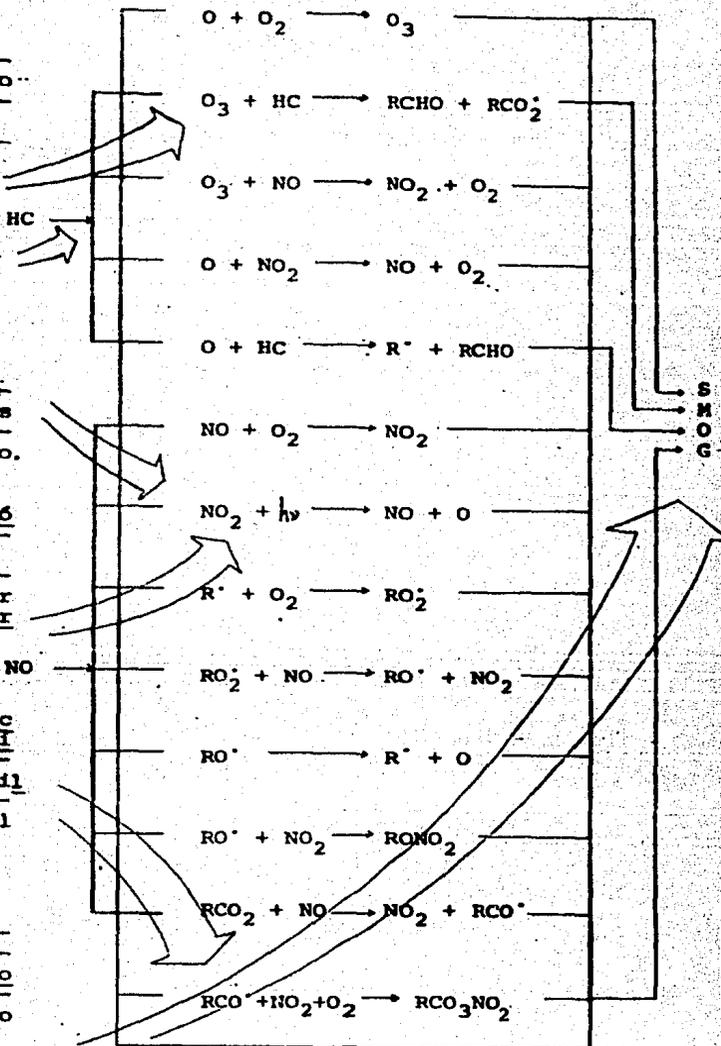
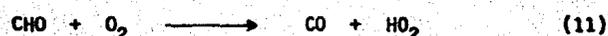
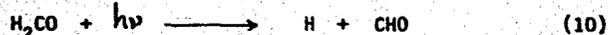
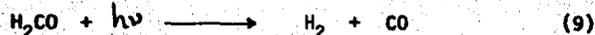
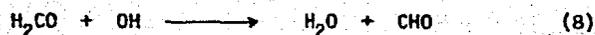
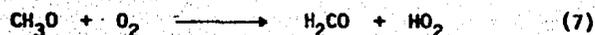
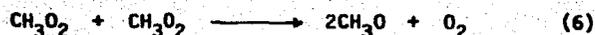
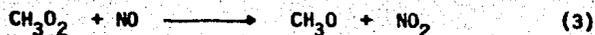


Fig. 7 Reacciones principales en la formación del smog fotoquímico.¹⁰

los productos secundarios del esmog fotoquímico.

La secuencia de reacciones (1) a (11), da cuenta del ciclo de formación y destrucción fotoquímica del formaldehído en la tropósfera a partir del metano ¹⁴.

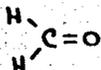


2.6.2. Irritación ocular

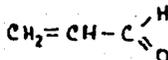
La irritación o ardor en los ojos y el lagrimeo consiguiente, son algunos de los efectos más notables del esmog fotoquímico.

Los contaminantes primarios como NO_2 , CO , SO_2 e incluso el ozono, O_3 , no provocan irritación.

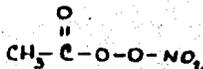
Los irritantes han sido identificados consistentemente como diversos productos orgánicos e incluyen el formaldehído, la acroleína, peroxiacetilnitrato, PAN, y algunas otras especies:



formaldehído



acroleína



PAN

Estas sustancias existen en la baja atmósfera principalmente como productos secundarios de reacción fotoquímica, entre los hidrocarburos y los óxidos de nitrógeno.¹⁶

El formaldehído es el componente individual que más contribuye a la irritación.

Altshuller ha realizado una estimación cuantitativa de la contribución de cada una de estas especies a la irritación, con los siguientes resultados: formaldehído, 40%; acroleína, 25%; peroxiacetilnitrato, 20%; peroxipropionilnitrato, 15%.¹⁷

2.6.3. Efectos fisiológicos

Se ha demostrado también que el formaldehído puede producir efectos perjudiciales sobre el aparato respiratorio, si bien a concentraciones mayores que las observadas en el aire atmosférico; esto es: se ha establecido que, en las concentraciones usuales en el aire contaminado, el formaldehído puede provocar irritación severa de los ojos, nariz y garganta, en cambio no se ha probado que en estas mismas condiciones sea capaz de inducir daños en el aparato respiratorio. Estos efectos, sin embargo, pueden no manifestarse de manera evidente, pues la agresión del medio ambiente re du nda en respuestas fisiopatológicas a través de modificaciones

morfológicas y funcionales que aún no han sido bien establecidas.²⁰
(Ver fig.8).

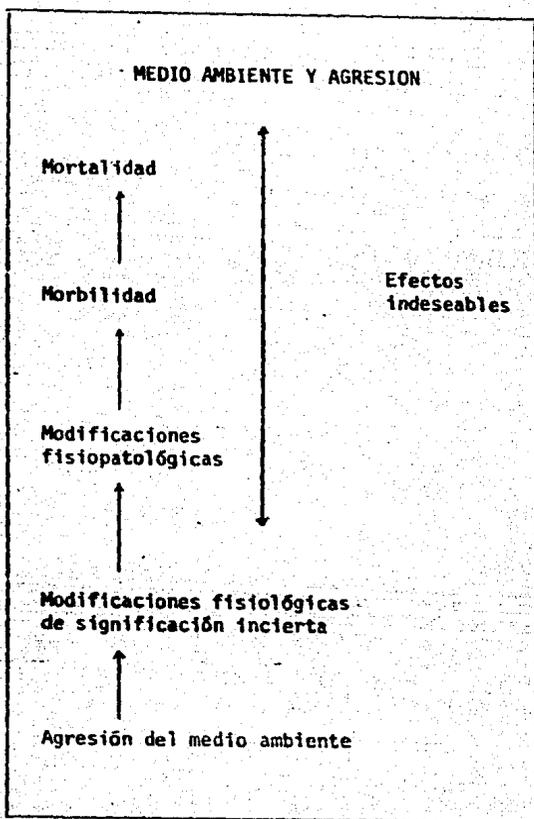


Fig.8 La agresión del medio ambiente es responsable de modificaciones todavía no completamente establecidas

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Determinación del formaldehído

La determinación de formaldehído en aire atmosférico se efectúa en dos etapas. Primero se captura el formaldehído mediante burbujeo en una solución colectora y posteriormente se realiza el análisis cuantitativo del formaldehído en esta solución.

La solución colectora puede ser agua, o una solución de bisulfito de sodio, o incluso ácido sulfúrico, como en el método del ácido cromotrópico modificado. La determinación cuantitativa se realiza usualmente mediante un espectrofotómetro o por métodos cromatográficos. Como ejemplo del primero están el Método de Nash, con acetilacetona, y el Método de Egriwe, con ácido cromotrópico.* Los métodos cromatográficos han sido utilizados, entre otros, por Grosjean D. en Los Angeles, CA para el análisis de diversos compuestos carbonílicos.²⁵

Para este trabajo se seleccionó el método del ácido cromotrópico modificado en virtud de que ofrece ventajas sobre otros métodos comparables, tales como: mayor eficiencia en la captura de formaldehído y reducción del número de operaciones. Por otra parte, los métodos cromatográficos no se ajustan a nuestras necesidades, tanto por la carencia de equipo, como por nuestro propósito ulterior de realizar estas determinaciones en diversos puntos del interior de la República.

Las técnicas empleadas son esencialmente las reportadas por S.F. Sleva y recomendadas por el PHS (Public Health Service) de los EEUU.²²

El procedimiento y equipo usados se describen sucintamente a continuación.

* Puede encontrarse una descripción de ambos métodos en 13.p.469-472.

3.2. Muestreo

3.2.1. Tren de muestreo

El dispositivo de muestreo consta de las siguientes partes:

- 1) Un colector de formaldehído que es un recipiente con junta esmerilada y tubo lateral, con capacidad de aproximadamente 25 cc (fig.9). La tapa incluye el tubo burbujeador, cuyo extremo inferior debe quedar por debajo del nivel de la solución.
- 2) Solución colectora: una solución 0.1% p/v de ácido cromotrópico (1,8-dihidroxi-naftalen-3,6-disulfónico) en ácido sulfúrico concentrado. Ambos reactivos deben ser grado R.A. Esta solución debe protegerse de la luz, incluso durante el muestreo.
- 3) Una trampa para proteger la bomba.
- 4) Un dispositivo para mantener el flujo en un valor constante: "orificio limitante", 1.0 l/min.
- 5) Una bomba capaz de proporcionar un flujo de 1 a 2 l/min, por periodos de hasta 24 horas.

Las diferentes secciones se ensamblan con tubo de vidrio de 5 mm; las uniones se sellan apropiadamente y se comprueba que no haya fugas en las juntas.

El tren de muestreo una vez armado se protege de la intemperie con una caseta de madera de 90 x 50 x 70 cm. El colector se coloca en el exterior, a temperatura ambiente, previamente protegido con papel aluminio para evitar la incidencia directa de los rayos solares. La sección de tubo de vidrio que va directamente a la atmósfera debe quedar en posición vertical.

A la
atmósfera

Junta esmerilada

A la línea
de succión

Nivel de la
solución

Fig. 9 Tubo burbujeador para recolección de
formaldehído.



3.2.2. Calibración del tren de muestreo.

Para determinar el flujo a través del tren de muestreo se empleó un cronómetro de calidad y un medidor de volumen por desplazamiento. La determinación se hizo en las condiciones de trabajo.

Se obtuvieron lecturas de volumen contra tiempo durante un lapso de 75 min a diferentes intervalos.

Los resultados se indican en las figuras 10 y 11.

Una recta de regresión de un valor de 1.033 l/min con coeficiente de correlación $r = 0.999$. La desviación promedio del flujo en cada intervalo respecto de este valor es 0.01, es decir 1%.

La presión de succión fue de 200 mm Hg y este mismo valor se mantuvo durante cada una de las experiencias de muestreo.

3.2.3. Obtención de muestras

El tren de muestreo se instaló en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera, en Ciudad Universitaria.

Todas las muestras, sin excepción, corresponden a esta localidad.

Se obtuvieron muestras en días hábiles desde el 19 de julio de 1983 hasta el 11 de octubre del mismo año; adicionalmente, se efectuó un muestreo en cada fin de semana durante ese intervalo.

A manera de referencia, se hizo también un muestreo nocturno.

Se tomaron muestras en dos horarios: matutino de 9 a 13 horas y vespertino de 13 a 16 horas. Las muestras de fin de semana corresponden al horario matutino.

Mé debate de Flujos, 26 - v - 83.

t (min)	vol (litros)
10	12.6
20	22.9
25	28.1
35	38.5
45	48.9
65	69.6
75	79.6

Orificio: 1 l/min

Temp: 22.5°C

P: 200 mm Hg

(Bomba: 0.25

Cap: 70 l/min

Vacío máx. 50 mm Hg)

$$\text{Vol} = \underline{1.033t + 2.297}$$

Coef. corr. 0.999

Fig. 10 Calibración del tren de muestreo.

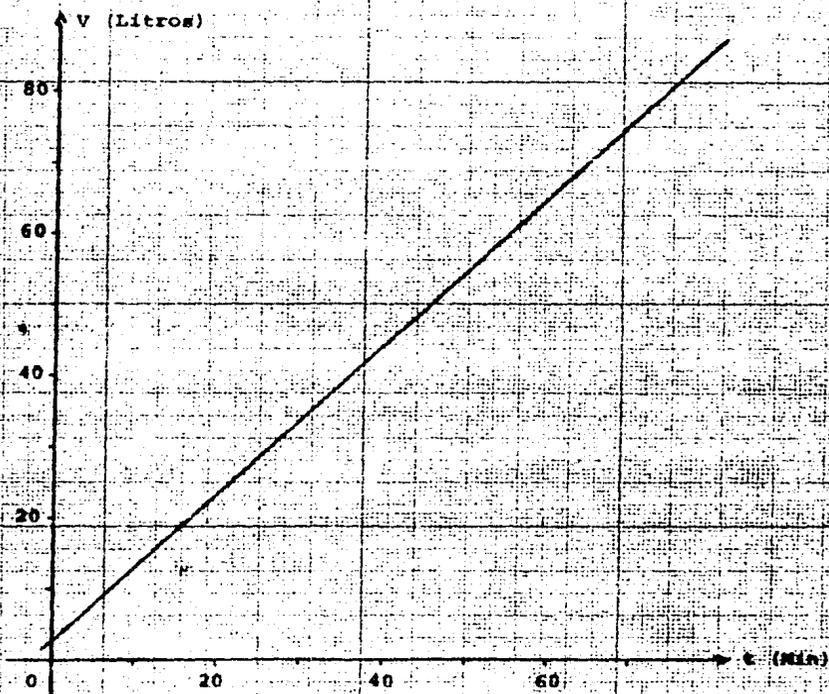


Fig. 21 Calibración del tren de muestreo.

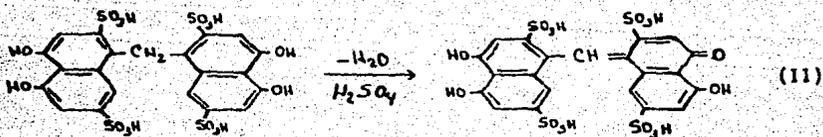
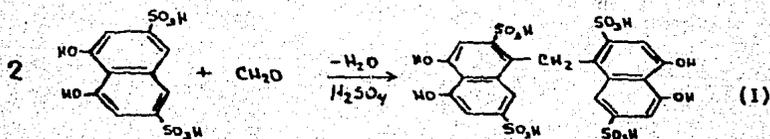
3.3. Análisis

3.3.1. Principio del método

El formaldehído reacciona con una solución de ácido cromotrópico en ácido sulfúrico para formar un producto de color violeta con absorción máxima a 580 nm.

La reacción es específica y sensible. 13,21,23

Aunque la química de la reacción no se conoce con exactitud, se ha sugerido el siguiente esquema:



ϵ_{max} a 580 nm

El ácido sulfúrico interviene en ambas reacciones. En (I) actúa como deshidratante para llevar a cabo la condensación; en (II) funciona como agente oxidante y es reducido a ácido sulfuroso.²³

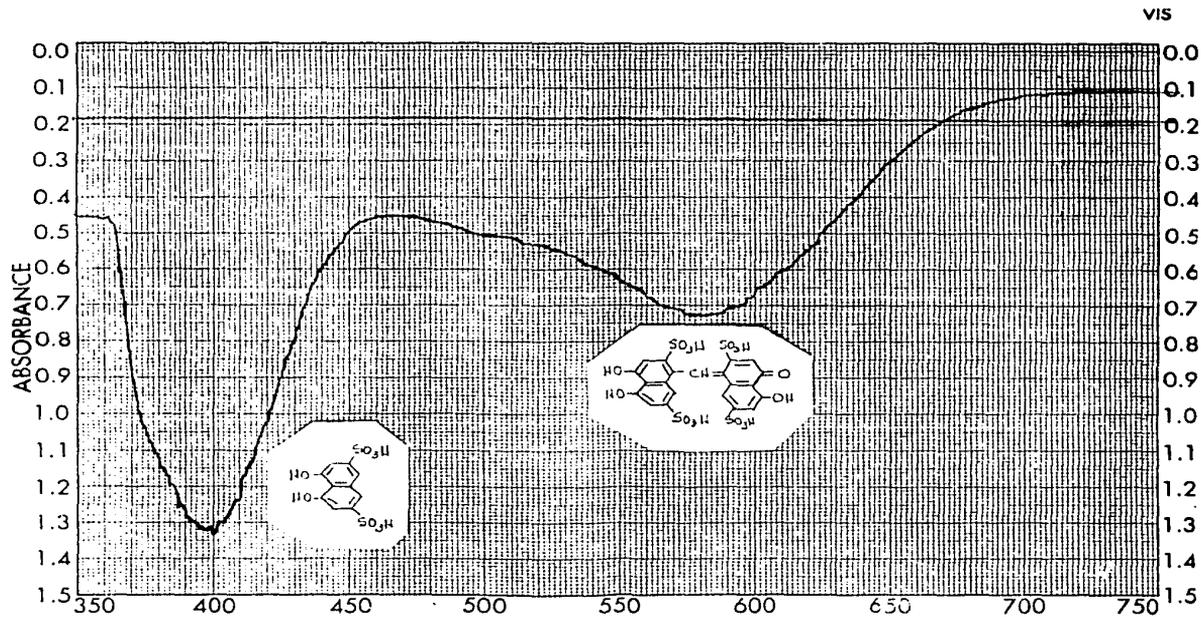
La reacción se efectúa directamente en el colector, esto es, empleando el reactivo como solución absorbente y completando posteriormente el desarrollo de color en el laboratorio.

3.3.2. Selectividad

El ácido cromotrópico da resultado negativo con acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, isovaleraldehído, crotonaldehído, benzaldehído, salicilaldehído, ftalaldehído y otros aldehídos aromáticos.¹³ La interferencia de muchos otros compuestos incluyendo cetonas, alcoholes, fenoles, olefinas e incluso hidrocarburos también ha sido estudiada: Altshuller, Miller y Sleva²¹ reportan que no existen interferencias significativas de estos compuestos en las condiciones de muestreo, incluso cuando se encuentran en excesos de, por lo menos 10:1 sobre el formaldehído.²¹

En nuestro caso, verificamos directamente la interferencia de acetaldehído, propionaldehído y acroleína en proporciones: 1:1 con el formaldehído. Se observó una interferencia máxima del 2% en el caso de la acroleína y nula en los otros casos.

Por otra parte, los datos disponibles indican que el formaldehído se encuentra en concentraciones mayores que estos compuestos en atmósferas urbanas.²⁶



3.3.3. Preparación de la curva de calibración

Reactivos: 1) solución patrón de formaldehído 1.0 mg/ml.

Esta solución se preparó a partir de una solución comercial de formaldehído (formalina) de concentración nominal 37.8% y se normalizó por yodometría. Los valores obtenidos en tres valoraciones efectuadas a intervalos de una semana fueron 0.995 mg/ml, 1.005 mg/ml y 0.995 mg/ml.

2) Solución 0.1% de ácido cromotrópico en ácido sulfúrico concentrado.

Procedimiento: A partir de la solución patrón de formaldehído, preparar 100 ml de una solución 0.1 g/l; para esto, tomar 10 ml y aforar a 100 ml con agua destilada.

Tomar 2,5,10,15 y 20 ml de esta segunda solución usando pipetas volumétricas y llevar a 100 ml con agua destilada.

Tomar 1 ml de cada una de estas soluciones y vaciar en tubos Nessler forrados de papel aluminio. Añadir a cada uno de éstos 10 ml de sol. 0.1% de ácido cromotrópico.

Preparar un blanco empleando 1 ml de agua destilada y tratándola en la misma forma que los patrones.

La concentración final de los patrones es 0.2, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 ppm.

Dejar enfriar a temperatura ambiente y leer a 580 nm.

El procesamiento de soluciones patrón y de muestra para el análisis se resume en la fig.12.

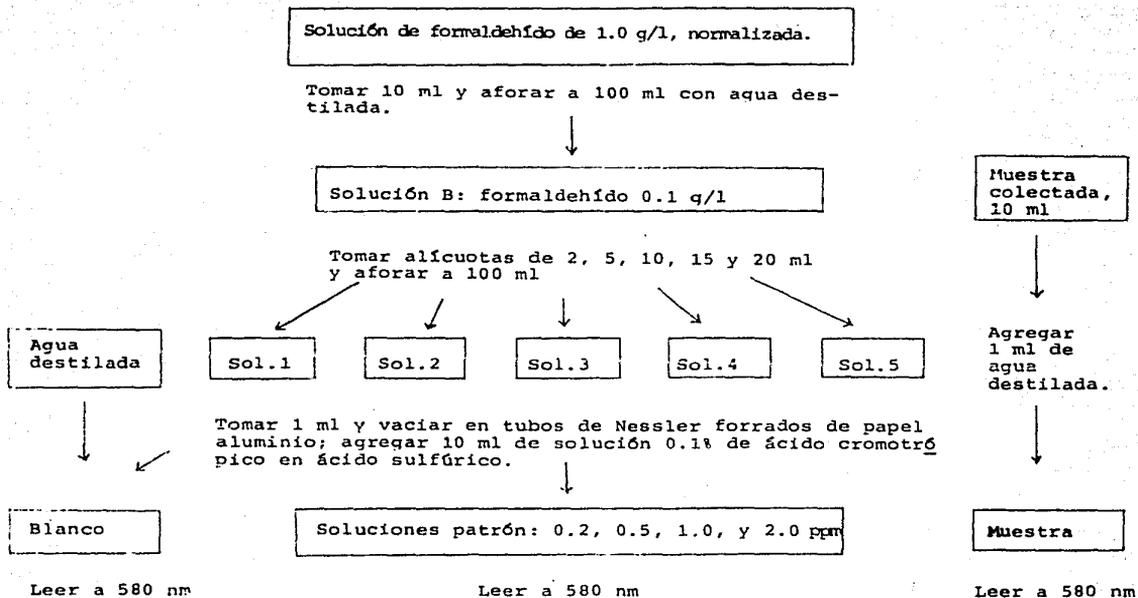


Fig.12 Preparación de soluciones patrón y muestra para el análisis.

3.3.4. Lectura de las muestras

Las muestras colectadas deben protegerse de la luz y refrigerarse, en caso de que no sean procesadas inmediatamente. En nuestro caso, las muestras se trataron 24 horas después de ser obtenidas, como máximo (salvo las muestras que se obtuvieron en días no hábiles).

El desarrollo de color se completa con el calor liberado al añadir 1 ml de agua destilada a la muestra. No es recomendable demorar la lectura más allá del lapso necesario para que la mezcla alcance la temperatura ambiente, pues el color evoluciona hasta un 3% en 24 horas y un máximo de 10% en una semana.

Para la lectura de las muestras y soluciones patrón se utilizó un espectrofotómetro Perkin-Elmer 552A UV/VIS de doble haz y celdas de cuarzo de 1 cm de longitud de paso óptico.

Se preparó una curva de calibración por cada dos, excepcionalmente tres, muestras. En cada caso se ajustó una recta de regresión por el método de mínimos cuadrados y se interpolaron numéricamente las lecturas obtenidas para las muestras.

El registro de información se hizo en formas diseñadas ex profeso (fig. 13).

En la fig. 14 se ilustran las rectas de regresión correspondientes a dos determinaciones analíticas.

3.4. Cálculos

Para obtener la concentración de formaldehído en el aire, se rela-

ciona la cantidad total de formaldehído en la solución colectora, con el volumen total de aire muestreado, corregido a TPS.

$$V = f \times t$$

$$V_s = V \frac{P}{760} \times \frac{298}{T + 273}$$

$$\mu\text{g HCHO}/\text{m}^3 = \frac{C \times B \times 1000}{V_s}$$

o bien: $\text{ppb (V/v)} = \frac{C \times B \times 1000}{1.23 V_s}$

Donde:

f = Flujo establecido en el tren de muestreo, en l/min (1.03)

t = Intervalo de muestreo (min)

V_s = Volumen corregido a TPS (litros)

P = Presión barométrica en mm Hg

T = Temperatura ambiente promedio durante el intervalo de muestreo, °C

C = Concentración de formaldehído en $\mu\text{g}/\text{ml}$, (ppm) en la muestra colectada

B = Volumen total de la solución colectora (10 ml).

1.23 es la densidad del formaldehído en $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ en condiciones TPS

Los valores correspondientes a 127 muestras se dan en la siguiente sección.

UNAM, CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA						ANÁLISIS DE FORMALDEHIDO EN AIRE METODO DEL ACIDO CROMOTROPICO					
NUM 24			NUM 25			NUM 26			NUM. 27		
ident.	c (ug/ml)	Δ(520nm)	ident.	c (ug/ml)	Δ(520nm)	ident.	c (ug/ml)	Δ(520nm)	ident.	c (ug/ml)	Δ(520nm)
P A T R O N E S	0.2	0.115	P A T R O N E S	0.2	0.112	P A T R O N E S	0.2	0.111	P A T R O N E S	0.2	0.121
	0.5	0.305		0.5	0.275		0.5	0.275		0.5	0.251
	1.0	0.529		1.0	0.576		1.0	0.529		1.0	0.544
	1.5	0.777		1.5	0.760		1.5	0.747		1.5	0.799
	2.0	0.977		2.0	0.964		2.0	0.991		2.0	0.992
MS4	0.747	0.401	MS6	0.540	0.293	MS7	0.463	0.250	M60	0.583	0.326
MS5	0.307	0.192	MS7	0.354	0.205	MS9	0.219	0.132	M61	0.224	0.151
									M62	0.591	0.330
REGRESION LINEAL m = 0.4175, b = 0.046 - coef. corr. 0.996			REGRESION LINEAL m = 0.472, b = 0.032 coef. corr. 0.992			REGRESION LINEAL m = 0.4181, b = 0.026 coef. corr. 0.999			REGRESION LINEAL m = 0.437, b = 0.042 coef. corr. 0.996		
ANÁLIZO JB FECHA 24 ago			ANÁLIZO JB FECHA 25 ago			ANÁLIZO JB FECHA 26 ago			ANÁLIZO JB FECHA 29 ago		

Fig. 13. Hoja de registro de datos de análisis.

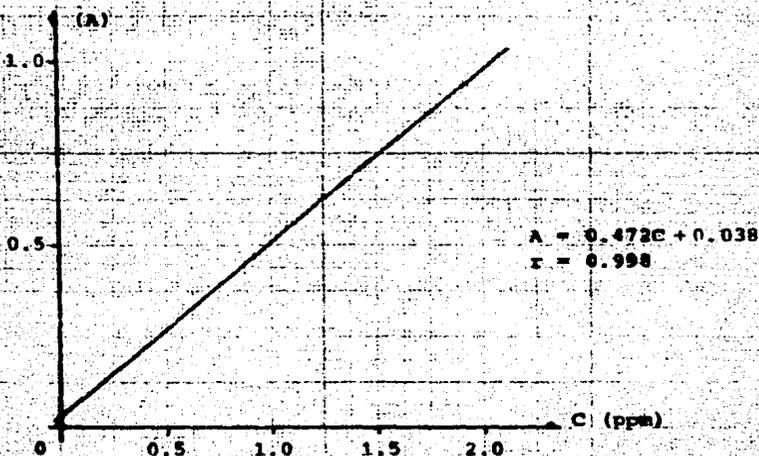
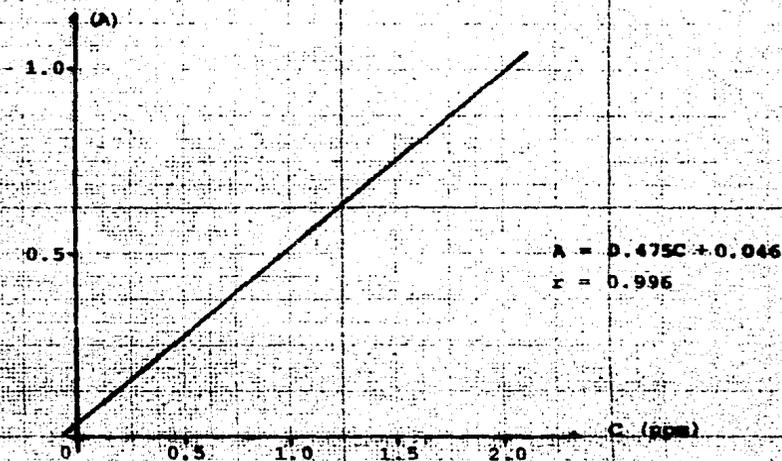


FIG.14 Rectas de regresión en el análisis de formaldehído

4. RESULTADOS

En la tabla de la fig. 15 se reportan los niveles de concentración de formaldehído en aire, ppb (V/v)*, obtenidos durante 12 semanas de muestreo con un total de 126 determinaciones diurnas y un muestreo nocturno (No. 99, 22-IX).

El valor medio es 32.5 ppb y los resultados van desde un mínimo de 4 hasta un máximo de 76 ppb.

Comparativamente, Levy predice un valor de 2×10^{10} moléculas/cm³, 1 ppb, de formaldehído, en un modelo para la oxidación fotoquímica del metano en atmósferas limpias^{18,19} y Zafirou reporta niveles de 7.9 ± 0.9 ppb, para localidades marítimas alejadas.²⁴

La distribución de valores se indica en las gráficas de la fig. 16. Se observa una distribución aleatoria alrededor del valor medio para las poblaciones I, II y III, muestras matutinas, muestras vespertinas y muestras de fin de semana, respectivamente.

Para la población IV, total de muestras, se aprecia un sesgo en la distribución; esto es resultado de superponer poblaciones con medias distintas.

Existen diferencias significativas en la tendencia central de las diferentes poblaciones (fig.18).

La media de 60 muestras matutinas I, es 37.7 ppb, mientras que la media de 56 muestras vespertinas, II, es 27.9 ppb. Esta diferen-

* 1 ppb = 1 /m³, 1 parte en 10⁹.

cia está relacionada, presumiblemente, con la variación de la intensidad de la radiación solar en el curso del día.

Por otra parte, la media de los resultados obtenidos en sábados y domingos, III, es 27.7 ppb, lo cual es sensiblemente menor que I, 37.7 ppb, para muestras obtenidas en días hábiles en el mismo horario. Esto puede considerarse como un reflejo de la reducción en la emisión de contaminantes durante los fines de semana.

Debe recordarse que la localidad de muestreo, Ciudad Universitaria, se encuentra al sur de la zona metropolitana, siendo relativamente privilegiada en aspectos de contaminación, aunque sujeta a la influencia de los vientos predominantes del noreste que transportan contaminantes desde las zonas de más alta densidad de tráfico e industrial, además de contar con una circulación local estimada en 30 mil vehículos/día, en días laborables.

Por último, cabe aclarar que los valores reportados no son necesariamente representativos de la área metropolitana, pues dada su extensión y heterogeneidad, son de esperarse fuertes variaciones en el nivel de productos como el formaldehído, pues de hecho son observables estas variaciones en el caso de contaminantes primarios: hidrocarburos, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y otros.

En la fig. 19 se proporciona una breve lista de los resultados obtenidos en otros centros urbanos, para efectos de comparación.

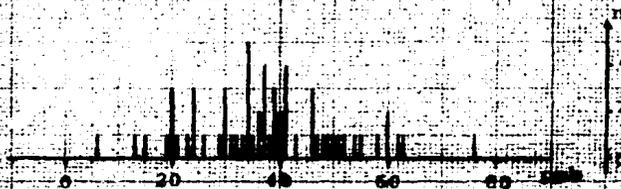
N°	FECHA	INTERVALO	C	N°	FECHA	INTERVALO	C	N°	FECHA	INTERVALO	C	N°	FECHA	INTERVALO	C
1	19-VII	9:00-13:00	28	17	28-VII	13:25-16:00	38	33	9-VIII	13:00-16:10	29	49	19-VIII	9:00- 13:00	76
2	19-VII	13:00-16:00	23	18	29-VII	9:30-13:30	50	34	10-VIII	9:00-13:00	49	50	19-VIII	13:00-15:50	35
3	20-VII	9:00-13:00	25	19	29-VII	13:30-16:30	29	35	10-VIII	13:00-16:10	45	*51	20-VIII	11:15- 8:40	10
4	20-VII	13:00-16:05	54	20	1-VIII	9:10-11:05	37	36	11-VIII	9:05-13:05	24	52	22-VIII	9:10-13:00	44
5	21-VII	9:05-13:00	29	21	2-VIII	9:00-13:00	48	37	11-VIII	13:05-17:00	17	53	22-VIII	13:00-16:00	23
6	21-VII	13:05-16:00	31	22	2-VIII	13:00-15:50	66	38	12-VIII	9:15-13:00	16	54	23-VIII	9:00-13:05	58
7	22-VII	9:00-13:00	19	23	3-VIII	9:05-13:00	42	39	12-VIII	13:00-17:15	14	55	23-VIII	13:05-16:05	33
8	22-VII	13:00-16:00	29	24	3-VIII	13:00-14:30	72	*40	13-VIII	9:40-15:05	42	56	24-VIII	9:00-13:00	43
*9	23-VII	9:00-13:00	24	25	4-VIII	9:00-13:00	56	41	15-VIII	9:00-13:05	57	57	24-VIII	13:00-16:00	38
10	25-VII	9:00-13:00	49	26	4-VIII	13:00-16:00	76	42	15-VIII	13:05-16:05	33	58	25-VIII	9:00-13:00	37
11	25-VII	13:00-16:00	22	27	5-VIII	9:05-13:00	30	43	16-VIII	9:10-13:00	59	59	25-VIII	13:00-16:05	22
12	26-VII	9:00-13:00	45	28	5-VIII	13:00-14:00	56	44	16-VIII	13:00-16:00	35	60	26-VIII	9:00-13:00	47
13	26-VII	13:00-16:00	24	*29	7-VIII	10:10-14:30	32	45	17-VIII	9:05-13:05	60	61	26-VIII	13:00-16:00	24
14	27-VII	9:00-13:00	45	30	8-VIII	9:00-13:00	45	46	17-VIII	13:05-16:05	43	*62	28-VIII	9:15-13:15	47
15	27-VII	13:00-15:50	25	31	8-VIII	13:00-16:00	21	47	18-VIII	9:00-13:00	41	63	29-VIII	9:00-13:05	74
16	28-VII	9:00-13:00	63	32	9-VIII	9:00-13:00	48	48	18-VIII	13:00-16:00		64	29-VIII	13:05-16:00	41

Fig.15 Tabla con los resultados de 127 determinaciones. C en ppb; las muestras marcadas con * corresponden a fines de semana. (Primera parte)

No.	FECHA	INTERVALO	C	No.	FECHA	INTERVALO	C	No.	FECHA	INTERVALO	C	No.	FECHA	INTERVALO	C
				81	9-IX	9:05-13:00	06					113	3-X	9:00-13:00	55
65	30-VIII	9:15-13:00	30	82	9-IX	13:00-16:00	19	97	22-IX	9:02-13:00	26	114	3-X	13:00-16:00	36
66	30-VIII	13:00-16:00	24	83*	11-IX	9:30-13:02	46	98	22-IX	13:00-16:00	28	115	4-X	9:07-13:00	58
67	31-VIII	5:10-13:00	41	84	12-IX	9:00-13:00	41	99	22-IX	19:00-8:05	01	116	4-X	13:00-16:00	35
68	31-VIII	13:00-16:00	33	85	12-IX	13:00-16:00	25	100	23-IX	9:00-13:05	34	117	5-X	9:00-13:02	76
69	1-IX	9:20-13:15	34	86	14-IX	9:05-13:05	39	101	23-IX	13:05-16:00	26	118	5-X	13:02-16:38	42
70	2-IX	9:00-13:00	43	87	14-IX	13:05-16:04	33	*102	25-IX	9:35-13:50	17	119	6-X	9:00-13:00	34
71	2-IX	13:00-16:05	15	88	15-IX	9:28-13:46	46	103	26-IX	9:00-13:00	20	120	6-X	13:00-15:00	32
72*	3-IX	9:00-13:00	15	89	16-IX	9:00-13:05	60	104	26-IX	13:00-16:00	15	121	7-X	9:00-13:00	54
73	5-IX	9:00-13:00	63	90*	17-IX	10:00-14:00	40	105	27-IX	9:00-13:00	32	122	7-X	13:00-16:00	53
74	5-IX	13:00-16:00	32	91	19-IX	9:05-13:00	21	106	27-IX	13:00-16:00	21	*123	9-X	8:44-12:47	33
75	6-IX	9:00-13:00	50	92	19-IX	13:00-16:00	05	107	28-IX	9:00-13:00	37	124	10-X	9:05-13:00	34
76	6-IX	13:00-16:00	25	93	20-IX	9:00-13:00	52	108	28-IX	13:00-16:20	29	125	10-X	13:00-16:00	18
77	7-IX	9:00-13:10	36	94	20-IX	13:00-16:15	24	109	29-IX	9:00-13:00	29	126	11-X	9:00-13:00	24
78	7-IX	13:10-16:05	25	95	21-IX	9:02-13:00	31	110	29-IX	13:00-16:00	23	127	11-X	13:00-16:00	32
79	8-IX	9:00-13:00	20	96	21-IX	13:02-16:00	17	111	30-IX	9:20-13:00	41				
80	8-IX	13:00-16:05	04					112	30-IX	13:00-16:10	49				

Fig.15 Tabla con los resultados de 127 determinaciones. C en ppb; las muestras marcadas con * corresponden a fines de semana. (Segunda parte)

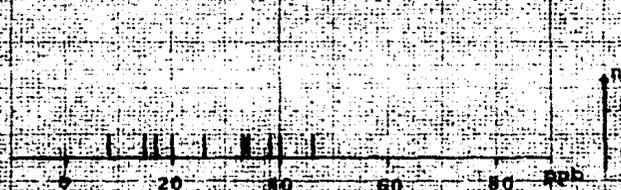
I- Muestras Matutinas



II- Muestras Vespertinas



III- Muestras de Sábados y Domingos



IV- Totales: I, II y III

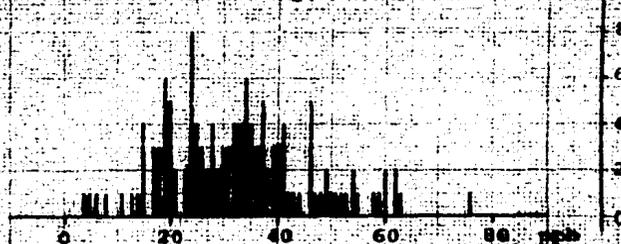
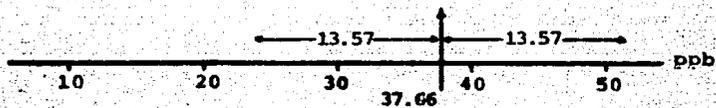


Fig. 16 Gráficas de Conteo.

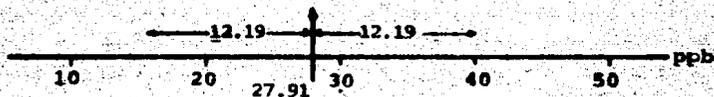


Fig. 17 Formaldehido en aire. No. de muestras por intervalo.

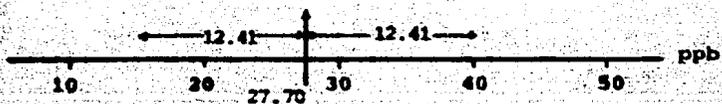
I. Muestras Matutinas



II. Muestras Vespertinas



III. Muestras de Sábado y Domingos



IV. Totales: I, II y III.

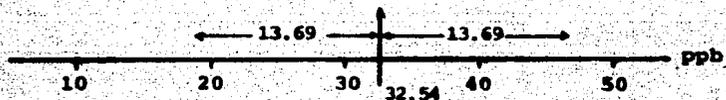


Fig.18 Valor Medio y Desviación Stándar.

LOCALIDAD		HCHO (ppb) Máximo
LOS ANGELES CA. ²⁵		
Los Angeles, julio-nov.	1960	130
Los Angeles, sept.-nov.	1961	150
Huntington Parck, oct.	1968	136
El Monte, octubre	1968	90
Riverside, julio-oct.	1977	38
Claremont, octubre	1978	71
CSLA, mayo-junio	1980	40
CSLA, mayo-junio	1980	77
Claremont, sept.-oct.	1980	48
OTROS CENTROS URBANOS ²⁵		
Newark y Bayonne, N.J. junio - ago.	1972-74	20
Houston, Texas	1977	13
Osaka, Japón	1978	34
Tokio, Japón	1974	24
Tsukuba, Japón	1974	10
CIUDAD UNIVERSITARIA		
México, D.F. julio-octubre	1983	76
(reportado en este trabajo)		

Fig.19 Determinación de formaldehído en otros centros urbanos.

5. CONCLUSIONES

1. Se adaptaron con éxito los procedimientos reportados en la literatura para la determinación de formaldehído en el aire.
2. Se reportan 127 valores de concentración de formaldehído en aire atmosférico en Ciudad Universitaria, México, D.F., durante el lapso de julio 19 a octubre 11 de 1983.

Estas determinaciones son las primeras que se realizan en nuestro país.

3. Los resultados obtenidos no pueden explicarse únicamente por la oxidación del metano.

Los valores encontrados son relativamente altos y ponen de manifiesto que existen otras fuentes generadoras de formaldehído, en este caso, están los vehículos automotores y las fuentes estacionarias consumidoras de diesel y combustóleo.

4. Consideramos que este tipo de determinaciones deben extenderse a otros puntos de la área metropolitana. Por otra parte, la interpretación adecuada de esta información requiere de la realización de estudios de correlación con los factores meteorológicos correspondientes, así como la determinación paralela de formaldehído en agua de lluvia, para considerar el efecto de lavado atmosférico.

Este trabajo forma parte de un programa más amplio con estas características.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Lara Prado, E.G.; "Estudio de la concentración de formaldehído en la precipitación pluvial en el Valle de México". Tesis profesional, Universidad Veracruzana, Orizaba, Ver. (1982).
2. Báez, A.P.; Belmont, R. & Rosas, I.; "Formaldehyde in Rain Water in Mexico City Atmosphere", Geophys. Int., 23, (1984).
3. Brown, T.L. & Lemay, E.H. Jr.; Chemistry: The Central Science, 2th Ed.; Prentice-Hall, N.Y. (1981). Chap.12; Chemistry of the Atmosphere.
4. Hidy, G.M.; Los Vientos, Van Nostrand Momentum Books, No.19; Ed. Reverté Mexicana, México (1968).
5. Serra Castelán, S. & Arroyo García, J.; "Aspectos meteorológicos de la contaminación en las ciudades", Gac.Méd.Mex., 100, 257-262 (1970).
6. Química y ecósfera. Selecciones de Scientific American; H.Blume Ediciones. Madrid (1976).
7. Báez, A.P.; "Propiedades químicas de los contaminantes atmosféricos", Gac.Med.Mex., 100, 262-265 (1970).
8. Cadle, R.D. & Allen, E.R.; "Atmospheric Photochemistry", Science, 167, 243-249 (1970).
9. Leighton, P.A.; Photochemistry of Air Pollution, Academic Press, N.Y. (1961).
10. Horne, R.A.; Chemistry of Our Environment, Wiley Interscience, N.Y. (1978). Chap.5: Atmospheric Photochemistry; Chap.6: The Chemistry of Air Pollution.

11. Finlayson, B.J. & Pilts, J.R. Jr.; "Photochemistry of the Polluted Troposphere", Science, 192, 111-119 (1976).
12. Altshuller, A.P. & Buffalini, J.J.; "Photochemical Aspects of Air Pollution: a Review", Environ. Sci. Technol., 5, 39-64 (1971).
13. Walker, J.F.; Formaldehyde, 3th Ed.; A.C.S. Monograph Series; Reinhold Publishing Corp., N.Y. (1964).
14. Levy, H.; "Normal Atmosphere, large Radical and Formaldehyde Concentrations predicted", Science, 173, 141-143 (1971).
15. Altshuller, A.P.; "Eye Irritation as an Effect of Photochemical Air Pollution", J.Air Pollut.Control Assoc., 27, 1125-1126 (1977).
16. Heuss, J.M. & Glasson, W.A.; "Hydrocarbon reactivity and Eye Irritation", Environ.Sci.Technol., 2, 1109-1116 (1968).
17. Altshuller, A.P.; "Assesment of the Contribution of Chemical Species to the Eye Irritation Potential of Photochemical Smog", J.Air Pollut.Control Assoc., 28, 594-598 (1978).
18. Levy, H.; "Photochemistry of the Lower Troposphere", Planet. Space Sci., 20, 919-935 (1972).
19. Levy, H.; "Photochemistry of Minor Constituents in the Troposphere", Planet.Space Sci., 21, 575-591 (1973).
20. Huchon, G.; "Efectos de la contaminación atmosférica sobre el aparato respiratorio", Tribuna Médica, 49, 16-23 (1985).
21. Altshuller, A.P.; Miller, D.L. & Sleva, S.F.; "Determination of Formaldehyde in gas Mixtures by the Chromotropic Acid Method", Anal.Chem., 33, 621-625 (1961).
22. Sleva, S.F.; "Determination of Formaldehyde: Chromotropic

Acid Method". Selected Methods for the Measurement of Air Pollutants, Public Health Service Publication No.999-AP11, H-1 (1965).

23. Feigl, F.; Spot Tests in Organic Analysis, 7th Ed. American Elsevier Publishing Co., N.Y. (1966), p.434.
24. Zafirou, O.C.; Alford, J.; Herrera, M.; Peltzer, E.T. & Gragosian, R.B.; "Formaldehyde in Remote Marine Air and Rain: Flux Measurements and Estimates", Geophys.Res.Lett., 7, 341-344 (1980).
25. Grosjean, D.; "Formaldehyde and Other Carbonyls in Los Angeles Ambient Air", Environ.Sci.Technol., 16, 254-262 (1982).