



6
29
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EXÁMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

"APLICACION DE UNA TECNICA DE MUESTREO Y
ANALISIS, PARA LA DETERMINACION DE
CARBONILOS EN LA ATMOSFERA DE UNA ZONA
DE LA CIUDAD DE MEXICO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

GILBERTO CERVANTES RAZO



MEXICO, D.F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE : PROFRA. MARIA LUISA FLORES GARCADIEGO.

VOCAL : PROFRA. ERNESTINA CERVERA FLORES.

SECRETARIO : PROFR. ARMANDO BAEZ PEDRAJO.

1er. SUPLENTE : PROFR. JOSE DE JESUS GARCIA VALDES.

2do. SUPLENTE : PROFRA. MARIA DEL CARMEN PEREZ VAZQUEZ.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

SECCION DE QUIMICA ATMOSFERICA Y ESTUDIOS DEL AGUA.

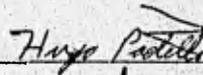
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMOSFERA. U. N. A. M.

ASESOR :



M en C. ARMANDO BAEZ PEDRAJO

SUPERVISOR TECNICO :



M en I. HUGO PADILLA GORDON.

SUSTENTANTE :



Sr. GILBERTO CERVANTES RAZO.

LA VIDA ES SIEMPRE UN MAL CUARTO DE HORA
TORNAO DO POR MOMENTOS EXQUISITOS.
OSCAR WILDE.

Para ti que me diste todo tu ser y tu amor.
Para ti que me apoyaste con tus actos.
Para ti, porque juntos emprendimos una batalla
y la ganamos.
Para ti, hoy y siempre, quedaran en estas paginas
grabados mis mayores anhelos de juventud.
Para ti, con todo mi amor es esta tesis... MAMA.
"Para mi.. Nunca te fuiste"

Para el hombre que me enseño a soñar con los pies en la tierra.
Para el humano con el que puedo platicar.
Para la persona que con carácter, ahora escribe su vida.
Para el hombre, el amigo, el inventor.
Con admiración para ti PAPA.

Con gran felicidad te dedico este pequeño gran logro.
Siempre estamos juntos, por eso este trabajo tambien es tuyo.
Porque eres muy importante en mi vida.
Gracias HERMANA.
Gracias WYONNE.

AURORA:
Porque la complicidad del AMOR se
consolida en un hecho
simultáneo.
Porque la verdadera razón de estar juntos es
prolongarse
en el tiempo.
Porque estamos construyendo el destino.. por
eso y por mucho más te dedico esta pequeña gota
de lluvia con todo mi AMOR.

*Por ser tan especial y tan grande de espíritu, te dedico
este trabajo con gran cariño.
Gracias por todo.
Tía MARY.*

*A mis abuelitos Juanito y Horacio por el ejemplo
tan grande de superación que me forjaron.*

A Eduardo y Flor por la gran amistad que nos une hoy y siempre.

*A toda la familia Cervantes por el carácter, orgullo y
fuerza que me
heredaron.*

*A toda la familia Razo por la sutileza,
diplomacia y temple
heredados.*

*A la familia Martínez Romero por el
cariño y amistad de muchos años.
Sylvia y Eduardo.*

*A mis amigos por todas
las grandes locuras Federico, Enrique,
Héctor, Blas, Juan Manuel, Norma,
Felipe y todos aquellos que faltan.*

Al negro, porque me enseñó a madurar.

Por su asesoría y enseñanzas a:

M en C. Armando Baez P.

Por el gran apoyo analítico y por su camaradería a:

M en I. Hugo Padilla G.

A la señora Irene con gran estimación por su forma de ser.

A Caixto y a Marcos por los gratos momentos.

Quedo para siempre como su amigo.

Con admiración y gratitud a:

LA FACULTAD DE QUIMICA.

*CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMOSFERA
(SECCION QUIMICA ATMOSFERICA)*

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

INDICE.

página

| | |
|--------------------|---|
| Introducción. | 1 |
|--------------------|---|

FUNDAMENTOS TEORICOS.

| | |
|---|----|
| I. La atmósfera y la contaminación | 3 |
| I.1 Capas atmosféricas..... | 3 |
| I.2 Composición Química. | 5 |
| I.3 Importancia de la atmósfera para la vida..... | 8 |
| II. Contaminación atmosférica. | 9 |
| II.1 Factores que contribuyen a la dispersión de los contaminantes. | 10 |
| II.2 Aspectos básicos del smog fotoquímico. | 11 |
| II.3 Smog fotoquímico. | 13 |
| II.4 Mecanismo de formación del smog fotoquímico. | 14 |
| II.5 Efectos que produce el smog. | 18 |
| II.6 Toxicidad de los compuestos (en la salud humana). | 19 |
| III. Los aldehídos y la fotoquímica. | 20 |
| III.1 Química de los aldehídos más importantes de bajo peso molecular en la atmósfera. | 21 |
| III.1.1 Fotoquímica del formaldehído. | 21 |
| III.1.2 Fotoquímica del acetaldehído. | 23 |
| III.2 Producción fotoquímica de aldehídos. | 26 |
| IV. Antecedentes de medidas de compuestos con carbonilos en la atmósfera. | 29 |
| IV.1 Métodos in situ. | 29 |
| IV.2 Métodos con muestreos. | 29 |
| IV.3 Método con la 2,4 Dinitrofenilhidracina y sus derivados en medio ácido. | 32 |
| IV.4 Antecedentes de las investigaciones sobre compuestos con grupo carbonilo en el Laboratorio de Química Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera. (UNAM). | 34 |

PARTE EXPERIMENTAL.

| | |
|--|----|
| V. Sitio de muestreo | 35 |
| V.1 Metodología del muestreo | 35 |
| V.2 Metodología del análisis..... | 36 |
| V.2.1 Método del límite de detección. | 37 |
| V.3 Calibración del método de muestreo. Precisión, exactitud y eficiencia de colección..... | 38 |
| V.4 Cálculos..... | 39 |
| VI. Resultados y discusión..... | 42 |
| VII. Conclusiones. | 46 |
| VIII. Referencias bibliográficas..... | 49 |
| Apendice..... | 52 |
| Lista de tablas. | 52 |
| Lista de figuras. | 53 |
| Graficas. | |

INTRODUCCION.

El desarrollo tecnológico ha traído consigo grandes problemas de contaminación que ponen en riesgo las condiciones de vida de todas las especies, incluyendo la del hombre por lo que, se hace indispensable desarrollar investigaciones ambientales, al mismo tiempo en que se logran avances en la tecnología. La contaminación atmosférica, en los últimos tiempos, ha despertado una gran preocupación debido a los altos niveles alcanzados, sobre todo en grandes urbes como la Ciudad de México y su área metropolitana.

La alta emisión y acumulación de contaminantes en el aire hace imperiosa la necesidad de conocerlos y medir su concentración a fin de determinar su origen, su propagación, el deterioro de materiales, la toxicidad y los niveles tolerables para la salud, de tal forma que sea posible controlar sus emisiones, así como la de sus precursores.

El análisis de los aldehídos y otros compuestos con carbonilos en la atmósfera ha recibido considerable atención en varias partes del mundo, incluyendo en México, por lo que es indispensable continuar con las investigaciones en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México sobre estos compuestos.

Se ha demostrado la importancia del estudio de los compuestos con grupos carbonilos en la tropósfera debido a que, una vez que se encuentran en la atmósfera en cantidades significativas por procesos de fotooxidación, forman con los hidrocarburos y otros compuestos orgánicos, radicales libres que intervienen en una serie de reacciones fotoquímicas complejas¹ dentro de lo que actualmente se le ha denominado "smog fotoquímico".

Son dos las fuentes de los hidrocarburos con carbonilos en la atmósfera, sobre todo de formaldehído y acetaldehído, la primera es la emisión directa de estos compuestos (contaminantes

¹Carlier P. 1986 *The Chemistry of Carbonyl Compounds in the Atmosphere*. A review. *Atmospheric Environmental* 20, 2079-2099.

primarios), por vehículos de combustión interna originados por la combustión incompleta y en segundo lugar por su formación fotoquímica en el seno de la atmósfera (contaminantes secundarios), como será explicado en capítulos subsecuentes².

Los compuestos con grupos carbonilos son considerablemente tóxicos y perjudiciales manifestándose como fuertes irritantes de mucosas, presentan además acción mutagénica y son posibles cancerígenos según las concentraciones y el tiempo de exposición^{3,4}, al igual que los compuestos que generan. Por otro lado los aldehídos alifáticos son constituyentes de atmósferas rurales y urbanas⁵.

En México, las dependencias gubernamentales no monitorean de rutina estos compuestos debido a que no existe a la fecha un equipo para su determinación automática y continua, además se necesitan instrumentos analíticos sofisticados y personal especializado.

Un motivo que se suma a los ya expuestos para monitorear carbonilos en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, es el incremento de estos en la actual década debido al cambio de los aditivos en las gasolinas como lo reporta⁶; por otro lado se han determinado concentraciones de ellos superiores a las encontradas en otros países.

El presente estudio tiene como metas la aplicación de una técnica analítica para identificar y cuantificar a los compuestos con el grupo funcional carbonilo, en un sitio a 15 km. al suroeste del centro de la ZMCM localizado en el campus de Ciudad Universitaria, UNAM (Centro de Ciencias de la Atmósfera).

² Tanner, L.R. 1984. *Seasonal variations in ambient atmospheric levels of formaldehyde and acetaldehyde*. Environmental Science and Technology **18**, 723-726

³ Shepson. 1986. *Atmospheric concentrations and temporal variations of C1-C3 carbonyl compounds at two rural sites in central Ontario*. Atmospheric Environmental. **25** A. No. 9 2001-2015.

⁴ Zhang. 1994. *Characteristics of aldehydes: Concentrations, sources and exposures for indoor and outdoor residential microenvironments*. Environmental Science & Technology. **28** 146-152.

⁵ Cleveland, S. 1977. *Urban Formaldehyde: Observed correlation with source emissions and photochemistry*. Atmospheric Environmental **11**,357-360.

⁶ Bravo, A.H. 1991. *Analysts of the change in atmospheric urban formaldehyde and photochemistry activity as result of using methyl-t-butyl-eter (MTBE) as an additive in gasolines of the Metropolitan Area of Mexico City*. Atmospheric Environmental **25**, B, 285-288.

FUNDAMENTOS TEORICOS.

I. LA ATMÓSFERA Y LA CONTAMINACIÓN.

La atmósfera terrestre según⁷, consiste en una capa gaseosa de aproximadamente 2000 km. de espesor, cuya densidad disminuye con la altura hasta el extremo en que la mitad de su masa total corresponde a los cinco primeros kilómetros.

Para facilitar el estudio del comportamiento de la atmósfera, ésta se ha dividido en capas de acuerdo a la temperatura.

I.1 CAPAS ATMOSFERICAS.

TROPOSFERA

Es la capa más baja de la atmósfera extendida desde la superficie de la tierra hasta una altitud de 10-16 Km. dependiendo de la latitud, se caracteriza por un gradiente negativo de temperatura, es decir conforme se va ascendiendo la temperatura va disminuyendo hasta la tropopausa, que es una pequeña región de 2 a 3 Km. de altura donde la temperatura no cambia con la altura. La zona en que el gradiente negativo de temperatura de la tropósfera mantiene constante su temperatura (isotérmica) se conoce como tropopausa, y a través de ésta se produce un intercambio de materia, relativamente lento en ambas direcciones.

ESTRATOSFERA

Esta es una capa que se extiende del límite superior de la tropopausa hasta la estratopausa se localiza entre los 16 y 48 Km. de altura.

⁷ Spedding, D.J. 1984. *Contaminación atmosférica*. (vers. española) Barcelona: ed. Reverté, S.A. 1-4

En esta región el gradiente de temperatura se invierte y la temperatura alcanza hasta cerca de los 3 °C. En la estratósfera, la mezcla química es muy considerable; como consecuencia de las fuertes corrientes horizontales de aire y la considerable mezcla vertical. El vapor de agua en la región es muy escaso y por tanto no se generan procesos relacionados con la precipitación. La temperatura máxima se alcanza como consecuencia de la presencia de ozono, pues éste absorbe radiación ultravioleta. También contribuye al calentamiento, aunque en menor grado, la absorción de radiación infrarroja emitida por la superficie terrestre y las regiones vecinas de la estratósfera.

MESOSFERA

Esta región presenta nuevamente un gradiente negativo de temperatura en función de la altura. La temperatura mínima se alcanza a los 85 km. aproximadamente y es de -123 °C. La disminución de la temperatura se explica por la ausencia de especies químicas absorbentes de radiación. Debido a los procesos de oxidación y a la absorción de las radiaciones U.V. se disocian las moléculas poliatómicas.

La mesósfera es una región más compleja que la tropósfera y su proporción de nitrógeno y de oxígeno se mantiene constante.

La Mesopausa es la capa que separa a la mesósfera de la termósfera.

TERMOSFERA.

La termósfera es la capa atmosférica localizada a mayor altura, y en el límite superior alcanza temperaturas hasta de 1000 °C, esto se explica por una mayor absorción de radiación solar (U.V) por el oxígeno y nitrógeno moleculares (dependiendo del absorbedor como un cuerpo altamente reflectante o un cuerpo negro). Una característica fundamental de esta zona es que,

debido a la radiación, se encuentran ionizadas las especies químicas. pues la presión y densidad imperantes las favorecen. La relación molecular cambia debido a los fenómenos de difusión, por otro lado no existe un mezclado homogéneo de los constituyentes atmosféricos por vientos y turbulencia dispersa.

I.2 COMPOSICION QUIMICA DE LA ATMOSFERA.

Los componentes principales de aire son el nitrógeno, oxígeno, y argón, no reaccionan entre si bajo circunstancias normales. Asimismo las pequeñas cantidades de helio, neón, criptón, xenón, hidrógeno y óxido nitroso tienen poca o ninguna interacción con otras moléculas. Algunos otros gases, también presentes en pequeñas cantidades, no son químicamente inertes sino que interactúan con la biosfera, la hidrosfera y entre ellos mismos, por tanto dichos gases tienen un tiempo de permanencia limitado en la atmósfera y poseen concentraciones características, las cuales se pueden apreciar en la siguiente tabla:

TABLA A. * Composición del aire seco a nivel del mar. (aire limpio)

| GASES | SIMBOLO QUIMICO | CONCENTRACION | TIEMPO DE RESIDENCIA CALCULADO. |
|----------------------------------|------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| GASES PRINCIPALES | | VOLUMEN (%) | |
| Nitrógeno. | N ₂ | 78.084 | Continuo. |
| Oxígeno. | O ₂ | 20.946 | Continuo. |
| Argón | Ar | 0.934 | Continuo. |
| Dióxido de carbono. | CO ₂ | 0.321 | 20 años. |
| GASES RAROS. | | ppm | |
| GASES PERMANENTES | | | |
| a) NO REACTIVOS | | | |
| Helio. | He | 5.2 | Continuo. |
| Neón . | Ne | 18.0 | Continuo. |
| Criptón. | Kr | 1.1 | Continuo. |
| Xenón. | Xe | 0.086 | Continuo. |
| Hidrógeno. | H ₂ | 0.5 | ? |
| Oxido nítrico. | N ₂ O | 0.25 | 8-10 años. |
| b) GASES REACTIVOS. | | ppm | |
| Monóxido de carbono. | CO | 0.1 | 0.2-0.3 años. |
| Metano. | CH ₄ | 1.4 | < 2 años |
| Hidrocarburos. (excepto metano). | HC | 0.02 | ? |
| Oxido nítrico. | NO | 0.2 a 2.0 x 10 ⁻³ | 2-8 días. |
| Dióxido de nitrógeno. | NO ₂ | 0.5 a 4.0 x 10 ⁻³ | 2-8 días. |
| Amoníaco. | NH ₃ | 6 a 20 x 10 ⁻³ | 1-4 días. |
| Dióxido de azufre. | SO ₂ | 0.03 a 1.2 x 10 ⁻³ | 1-6 días. |
| Ozono. | O ₃ | 0 a 0.05 | ? |

Datos tomados de Rivero Serrano O. Contaminación atmosférica y enfermedad respiratoria.

Fondo de Cultura Económica. 1992

TABLA B. * Constituyentes menores presentes en la atmósfera.

| MOLECULA | REGIONES ATMOSFERICAS DONDE SE PRESENTAN. |
|----------------------|---|
| O ₃ | Su concentración se incrementa con la altura y se alcanza su máximo en la estratósfera. |
| H ₂ O | El vapor de agua es variable en los primeros 10 Km. y ocurre su disociación en la mesósfera. |
| NO ₂ , NO | Sus concentraciones son variables en la tropósfera y es grandemente afectada por procesos fotoquímicos y por emisiones. |
| CO | La concentración de esta especie es variable especialmente en la tropósfera. |
| CH ₄ | Su concentración también es variable en la tropósfera; su oxidación ocurre en la estratósfera y su disociación en la mesósfera. |
| SO ₂ | Se origina por actividad volcánica y como resultado de la combustión. |

Desde el punto de vista químico considerando su composición, la atmósfera se divide en dos zonas⁸ (Baez A. P, 1972) :

1. **La Homósfera** .- Es una región que abarca desde el nivel de la superficie terrestre hasta la mesopausa. En esta capa como su nombre lo indica, la proporción de sus componentes se mantiene constante. Esto se debe a que los procesos de mezclado son mayores que los de difusión aun cuando la gravedad disminuye con la altura. Un ejemplo se tiene con la relación N₂ / O₂ la cual se mantiene constante⁹.

2. **La Heterosfera** .- Es la parte superior a los 80 Km.en donde se empiezan a observar fenómenos de difusión y escape, por lo que la composición cambia con la altura ocurriendo la disociación del oxígeno. Estos fenómenos se presentan sobre todo en los gases de bajo peso molecular como el helio y el hidrógeno enriqueciendo así dicha capa.

Existen otras dos capas muy importantes:

⁸ Baez, A.P. 1972. *The Environment and its resources*. New York: Gordon and Breach, Science Publishers, Inc.

⁹ Spedding, D.J. 1984. op.cit (ver nota 7)

a) La **Ozonosfera** es el intervalo de la atmósfera en que existe formación y destrucción de ozono, se ubica a una altura entre 10-50 Km.

b) La **Ionosfera** se encuentra a una distancia superior a los 80 Km. La atmósfera aquí se considera como un plasma, esto es, un gas ionizado compuesto por iones y electrones libres, ya que los rayos ultravioleta procedentes del Sol desprende electrones y las moléculas del aire liberan iones y electrones. La temperatura aumenta con la altura debido al calor sustraído de los rayos solares en los procesos de ionización.

I.3 IMPORTANCIA DE LA ATMÓSFERA PARA LA VIDA

La atmósfera funciona como una capa protectora de la Tierra, evitando el contacto directo con el ambiente hostil del espacio exterior. Entre las diversas funciones que lleva a cabo la capa gaseosa, se encuentran la de proporcionar dióxido de carbono a las plantas para realizar la fotosíntesis y producir oxígeno para la respiración, también provee el nitrógeno que algunos organismos, como las algas verdeazuladas y las bacterias, fijan en el suelo para que los seres autótrofos sintetizen compuestos nitrogenados que servirán como biomoléculas.

Por otro lado en el ciclo hidrológico es fundamental la capa atmosférica, pues transporta agua de los océanos a la superficie terrestre al favorecerse la condensación y por tanto la precipitación pluvial. Es de vital importancia que la atmósfera funcione como capa protectora al absorber algunos tipos de radiación electromagnética que el Sol emite, como las que se encuentran entre 300-2500 nanómetros cerca del ultravioleta, del visible y del cercano infrarrojo, además las longitudes de onda abajo de 300 nanómetros son filtradas y absorbidas por el ozono de la

estratosfera, pues llegan a ser perjudiciales a los organismos¹⁰, ya que no se desarrollaron para resistir la intensa radiación U.V.

También la atmósfera es opaca a gran parte de la radiación infrarroja ya que esta es absorbida por vapor de agua y dióxido de carbono.

II. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA.

La atmósfera, a lo largo de la existencia de la humanidad, ha sido usada como depósito indiscriminado de desechos de diversos tipos llamados *contaminantes* y, catalogados como primarios y secundarios según su procedencia. Un contaminante es toda aquella especie que alcanza concentraciones lo suficientemente elevadas sobre su nivel ambiental normal como para producir un efecto mensurable en el hombre, los animales, la vegetación o los materiales¹¹, siendo primario todo aquel que es emitido directamente por actividades del hombre (antropogénicos), como en la combustión incompleta de fuentes móviles o en procesos industriales o bien por emisiones naturales de volcánes, tolváneras, gases de plantas, etc. mientras los secundarios son todos los compuestos que se producen a través de reacciones fotoquímicas en la atmósfera misma.

Es muy importante conocer como entra y como se forma, en la capa gaseosa, cada uno de los contaminantes principales, la concentración y velocidad con que se distribuye en ella, así como la medida en que lo hacen y las maneras en que pueden producir una alteración atmosférica y, por

¹⁰ Manahan, S.E. 1993. *Fundamentals of environmental chemistry*. Michigan: Lewis Publishers. 545, 629-637, 740-758.

¹¹ Seinfeld, H.J. 1980. *Aldehydes Chemistry. Lectures in Atmospheric Chemistry*. American Institute of Chemical Engineers 76, 19-26.

tanto, las condiciones meteorológicas influyen en ellos perturbando la estabilidad del ecosistema, deteriorando con ello la salud humana¹².

III FACTORES QUE CONTRIBUYEN A LA DISPERSIÓN DE LOS CONTAMINANTES.

Los contaminantes no ocupan las mismas regiones en la atmósfera por tiempo indefinido, ya que existen factores que contribuyen a la dispersión y por tanto su concentración es variable, acumulándose en ciertos momentos volviéndose así peligrosos por sí mismos. La altura a la cual llegan no suele sobrepasar los 3 km. por lo que se dispersan en ese intervalo.

Los vientos transportan a los contaminantes en movimientos horizontales y verticales y dependen de la temperatura, los cuales determinan la cercanía con el suelo o bien la altura a la cual se dispersarán. Existen ciertos elementos que limitan la circulación de los contaminantes, como son las condiciones geográficas de la región (montañas, edificios o algún otro tipo de barreras físicas), y su distribución está directamente relacionada con los factores anteriores pues también las inversiones de temperatura involucran a los vientos, así como a las condiciones meteorológicas.

a) **Barreras físicas.**- Muchas áreas urbanas llegan a estar delimitadas por grandes montañas o volcanes de una gran altura, lo cual hace difícil la circulación de los contaminantes por el viento, manteniéndose, de esta manera, por un período de tiempo más largo. Los grandes edificios que conforman a las urbes con cierto grado de desarrollo, también llegan a encerrar temporalmente a las capas de aire contaminado y están, por tanto, en ambos casos a expensas de los factores meteorológicos, como fuertes corrientes de viento o lluvias para que suceda su distribución.

¹² Caselli, M. 1992. *Contaminación atmosférica*. (1a. edición en español). México: Ed. Siglo XXI. 14-23.

b) **Factores meteorológicos.**- Las corrientes de aire son indispensables para el transporte de los contaminantes hacia otras zonas de las regiones donde se encuentran concentrados. ya que en épocas de vientos débiles tienden a permanecer estancados y pueden alcanzar concentraciones peligrosas.

La lluvia es otro de los elementos que contribuye a "limpiar" la atmósfera, porque al caer arrastra contaminantes hasta el suelo, sin embargo también los acarrea por lo que no deja de ser una de las formas de distribuir a estas sustancias en el medio ambiente.

c) **Inversión térmica.**- Se le conoce así al fenómeno por el cual la temperatura de las capas de aire va aumentando, mientras la altura es mayor, en lugar de suceder lo contrario, como es de esperarse, suprimiéndose de esta manera los movimientos verticales por lo que las capas más densas se localizarán en la superficie quedando los contaminantes atrapados (impidiendo su difusión).

En suma , la cantidad de contaminantes que se acumulan o bien su distribución depende de las condiciones meteorológicas y estas a su vez son determinadas por las masas de aire que llegan a un lugar determinado y que varían de estación a estación.

II.2 ASPECTOS BASICOS DEL SMOG FOTOQUIMICO.

La contaminación atmosférica en una región determinada se caracteriza por una serie de factores que interaccionan entre si y que en algunos aspectos agudizan el problema, ya que pueden producir reacciones secundarias que dan origen a productos más tóxicos que los emitidos originalmente.

Diversas atmósferas contaminadas se caracterizan por la formación de condiciones de smog, palabra que se originó en Inglaterra por la composición de dos palabras: Smoke que significa humo y fog que quiere decir niebla. Este tipo de smog reductor caracterizó a la Ciudad de Londres desde la gran revolución industrial en la que se consumieron enormes cantidades de carbón mineral, que producían y emitían a través de sus chimeneas grandes cantidades de humo negro (smoke), humo que al asociarse a las famosas condiciones de niebla (fog) daban este aspecto tan característico con una reducción casi completa de la visibilidad. Asociada a estas partículas, la gran cantidad de dióxido de azufre emitido también por esta combustión dieron origen a los famosos episodios de contaminación que costó la vida a un gran número de personas en esta ciudad.

En la actualidad se acostumbra designar a la capa de humo que se concentra en las grandes urbes, como producto de la contaminación, con el nombre de "smog" y consiste en una mezcla de diversas especies químicas. La conjunción de emisiones antropogénicas y biogénicas de contaminantes atmosféricos y de factores meteorológicos que promueven la formación de oxidantes fotoquímicos favorecen la formación de dicha mezcla química. Diversos compuestos tales como, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos, y el ozono entre otros juegan un papel preponderante en la composición y en las reacciones que originan el smog fotoquímico.

En la Ciudad de Los Angeles, Cal., a partir de la década de los cincuenta apareció un nuevo tipo de contaminación atmosférica que a diferencia de la de Londres, no estaba formada por el característico humo negro y la niebla sino que estaba constituida por un conjunto de sustancias primarias de emisión y que en la atmósfera al recibir la luz solar daban origen a productos secundarios y terciarios (smog oxidante) que en la mayoría de los casos fueron más tóxicos que los contaminantes primarios.

II.3 SMOG FOTOQUIMICO.

Cuando una molécula recibe energía solar en forma de fotones estos son absorbidos por ella, y se pueden presentar varios procesos que dependen de la energía del fotón: las especies excitadas se pueden disociar, isomerizar, rearrreglar o reaccionar con alguna otra molécula, otros procesos fotoquímicos también incluyen transiciones radiactivas en las que la molécula excitada emite luz en la forma de fluorescencia para regresar a su estado base.

Sin embargo, los procesos más importantes dentro de la química atmosférica son aquellos procesos fotoquímicos primarios que producen nuevas especies químicas a través de fotoreacciones que se originan en moléculas excitadas electrónicamente.

La eficiencia de estos procesos fotoquímicos primarios se describe en términos de rendimiento cuántico (ϕ). El rendimiento cuántico alcanza un valor máximo de uno de acuerdo a:

ϕ : número de moléculas disociadas por un proceso primario / número de cuantos absorbidos.

este rendimiento químico siempre es menor a uno, ya que no todas las moléculas serán capaces de absorber un fotón para reaccionar, este rendimiento es un factor importante ya que permite calcular las velocidades de reacción y la concentración en la atmósfera de estos productos.

La Ciudad de Los Angeles fue en donde por primera vez se realizaron los estudios más importantes sobre fotoquímica y en donde se identificaron una enorme cantidad de productos de reacción que caracterizaron las condiciones de smog fotoquímico de esta zona.

Con el tiempo se ha demostrado que este smog fotoquímico no solamente es característico en la Ciudad de Los Angeles, sino que se ha presentado en otras ciudades que reúnen las condiciones para su formación y una de ellas es el valle donde se encuentra la Ciudad de México, que actualmente es una de las más contaminadas del mundo y donde el smog fotoquímico se encuentra presente todos los días aún cuando la radiación solar quede parcialmente atenuada por una cubierta de nubes.

II.4 MECANISMO DE FORMACIÓN DEL SMOG FOTOQUIMICO.

El primer precursor en actuar en la cadena reaccionante es el dióxido de nitrógeno, debido a que absorbe de manera muy eficiente la energía solar (ultravioleta), lo que origina una reacción fotolítica produciendo óxido nítrico y oxígeno atómico el cual reacciona con oxígeno molecular, por tanto con estas especies se inicia el mecanismo de formación de ozono en la atmósfera contaminada, sin embargo sus altos índices se explican por otros factores ya que el óxido nítrico y el oxígeno atómico no se destruyen como lo señala su ciclo, sino que intervienen algunos hidrocarburos que provocan reacciones más variadas combinándose con las especies existentes de oxígeno atómico pues su oxidación es más rápida que la del ozono y de esta manera se forman radicales libres que oxidan al óxido nítrico a dióxido de nitrógeno reiniciando así nuevamente el ciclo. Se observa, entonces, que el ozono no se utiliza en dicha ruta por lo que se acumula en diversos períodos sobre todo con altos niveles de radiación solar¹³.

Es muy extenso el número de reacciones en las que participa el ozono en la atmósfera baja y muchos los procesos por los cuales es fotolizado liberando oxígeno atómico que bien puede regenerar otra molécula de ozono, o combinarse con una serie de hidrocarburos, participando en la formación de compuestos radicales inorgánicos y orgánicos.

La presencia del ozono como especie en una atmósfera contaminada depende de su velocidad de formación y de fotólisis, en presencia de suficiente energía solar su formación es muy rápida y habiendo una concentración alta de sus precursores hace que los niveles de ozono sean altos, como es el caso del Valle de México.

¹³ Bravo, A.H. 1988. *Incremento de la contaminación atmosférica en la Ciudad de México. Control de contaminantes desde la fuente.* Ingeniería Ambiental. 1, 8-14.

Aparte del ozono existen otros compuestos de formación fotoquímica bastante nocivos para la salud, entre los más importantes se encuentran el nitrato de peroxiacilo y los compuestos con grupo carbonilo.

Nitrato de peroxiacetilo, la formación de este compuesto comúnmente conocido como PAN fue por primera vez reportado por Stephens y sus colaboradores a través de pruebas de laboratorio y posteriormente fue identificado en la atmósfera de la Ciudad de Los Angeles, este PAN llegó a ser importante por sus efectos sobre el hombre y las plantas, el efecto más importante se debe a que es un irritante de los ojos produciendo un lagrimeo intenso, el PAN se forma a partir de las reacciones de los radicales acetilos con el oxígeno y el dióxido de nitrógeno.

Los compuestos con grupo carbonilo se mencionan en los siguientes capítulos.

En las tablas siguientes se muestran las reacciones principales de las especies participantes en el smog fotoquímico:

TABLA C. *Ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno en ausencia de contaminación por hidrocarburos.

| REACCION FOTOQUIMICA. | CARACTERISTICAS. |
|---|---|
| $\text{NO}_2 + h\nu \text{ ---->} \text{O}^\bullet + \text{NO}$ | Disociación fotolítica del dióxido de nitrógeno. |
| $\text{O}_2 + \text{O}^\bullet \text{ ---->} \text{O}_3$ | Ozono troposférico formado a partir de oxígeno gaseoso y atómico. |
| $\text{O}_3 + \text{NO} \text{ ---->} \text{NO}_2 + \text{O}^\bullet$ | Reacción de los oxidantes fotoquímicos formados y reinicio del ciclo (destrucción de las especies). |

**TABLA D. *Ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno con interacción de hidrocarburos contaminantes.
"Inicio de la formación del smog fotoquímico"**

| | |
|---|---|
| $\text{NO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{O}^\bullet + \text{NO}$ | Inicia también con la ruptura fotoquímica. |
| $\text{O}^\bullet + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_3$ | Reacciona la primera especie monoatómica. |
| $\text{O}^\bullet + \text{HC} \longrightarrow \text{R}^\bullet + \text{RCHO}$ | Los hidrocarburos contaminantes interactúan con el oxígeno disociado. |
| $\text{RO}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{RO}^\bullet$ | Se forma nuevamente dióxido de nitrógeno con posibilidades para reiniciar el ciclo y también surgen radicales orgánicos oxigenados. |
| $\text{O}_3 + \text{HC} \longrightarrow \text{RCHO} + \text{RCO}_2$ | El ozono reacciona con los hidrocarburos formando oxidantes fotoquímicos. |
| $\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{NO}_2$ | Esta reacción contribuye al ciclo del dióxido de nitrógeno. |

TABLA E. *Reacciones efectuadas con diversos radicales libres.

| | |
|---|--|
| $\text{RO}^\bullet \longrightarrow \text{R}^\bullet + \text{O}^\bullet$ | Disociación del radical oxigenado. |
| $\text{RO}^\bullet + \text{NO}_2 + \text{-----} \longrightarrow \text{RONO}_2$ | Reacción del radical oxigenado con el dióxido de nitrógeno. |
| $\text{RCO}_2^\bullet + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{RCO}^\bullet$ | Formación de dióxido de nitrógeno y de radicales orgánicos oxigenados. |
| $\text{RCO}^\bullet + \text{NO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{RCO}_2\text{NO}_2$ | El dióxido de nitrógeno reacciona con los radicales oxialquilo para generar un alquilnitrato con la cual finaliza la formación del smog. |

Tabla E. * Productos asociados generalmente con el smog fotoquímico.

| | |
|---|---|
| $O^{\cdot} + O_2 \text{ -----} \gg O_3$ | La formación del ozono troposférico se debe a reacciones de especies surgidas de la disociación de contaminantes primarios (NO_2) con el oxígeno atmosférico. |
| $O_3 + HC \text{ -----} \gg RCHO + RCO_2^{\cdot}$ | El ozono además de ser un producto del smog contribuye a la síntesis de aldehídos (al reaccionar con olefinas o con otros hidrocarburos). |
| $O^{\cdot} + HC \text{ -----} \gg R + RCHO$ | La reacción de hidrocarburos con oxígeno atómico origina radicales libres y aldehídos. |
| $RCO + NO_2 + O_2 \text{ -----} \gg RCO_2NO_2$ | Reacción con la que concluye la formación del smog. (Produciendo peroxiacetilnitratos) |

TABLA G. ALGUNAS DE LAS ESPECIES QUÍMICAS DETECTADAS EN EL SMOG FOTOQUÍMICO.

| ESPECIE | ORIGEN | REACTIVIDAD | TOXICIDAD |
|---------------------------------|--|--|--|
| Oxido nítrico. NO | Producido por el hombre en la combustión. | Participa en las reacciones fotoquímicas de la Atmósfera. | Tóxico. Causa trastornos en la fotosíntesis. Es menos tóxico que el NO_2 . |
| Dióxido de nitrógeno. NO_2 | El mayor porcentaje es producido por acciones del hombre (máquinas de combustión interna, combustión de materia orgánica, etc.). | Se encuentra formando parte de la niebla en el smog fotoquímico. | Es capaz de provocar necrosis en algunas plantas (1-10 ppm). Irritación nasal, de ojos y tracto respiratorio, edema. Sensibiliza a los organismos a la exposición de otros contaminantes. |
| Ozono O_3 | Se produce solo por fotoquímica. (Debido a reacciones de contaminantes arrojados a la atmósfera). | Tiende a acumularse por varias horas. Reacciona posteriormente con los hidrocarburos de diversas clases. | Causa daños en plantas, animales, humanos y en algunos materiales (mata tejidos foliares, daña caucho y celulosa). |
| Hidrocarburos (HC) | Algunos provienen de fuentes naturales y otros son emitidos directamente por efectos del hombre (contaminantes primarios). | Muy reactivos con el oxígeno atómico sobre todo los insaturados. Generan radicales libres y oxidantes fotoquímicos. | Tóxicos. Los hidrocarburos oxigenados como los aldehídos y cetonas son irritantes a las mucosas. |

| | | | |
|------------------------|---|--|--|
| Oxidantes Fotoquímicos | Son contaminantes secundarios, pues se originan de reacciones en la Atmósfera que involucran a los contaminantes primarios (emitidos directamente). | Especies muy reactivas que oxidan a otras. | Su propiedad oxidante genera fuertes irritaciones de membranas |
|------------------------|---|--|--|

II.5 EFECTOS QUE PRODUCE EL SMOG.

Por su carácter altamente oxidante, y la gran variedad de compuestos que los forman, en especial, el ozono, los peróxidos orgánicos como el PAN, los hidrocarburos oxigenados (aldehídos), óxidos de nitrógeno, etc. el smog, ha producido daños a materiales, lesiones tóxicas en plantas y animales, trastornos en la atmósfera, así como efectos muy diversos en la salud humana.

Entre los materiales afectados por la niebla contaminante se encuentran el caucho y algunos otros similares que tienen una alta afinidad por el ozono ya que oxida y rompe los dobles enlaces del polímero, hasta deteriorarlo produciendo ácidos carboxílicos, cetonas, oxidantes como el ozono, los óxidos de nitrógeno y en especial el peroxiacetilnitrato (PAN), tienen una acción altamente tóxica sobretodo en las plantas más jóvenes, pues dañan su superficie decolorándola y "vidriándola", además a altas concentraciones su vida corre peligro. La hoja del limón es perjudicada por el ozono y se manifiesta por manchas amarillas y verdes, por una reducción en su crecimiento y otras lesiones visibles en la especie. En otros vegetales cuando se tiene aproximadamente 0.06 ppm de ozono se puede cortar temporalmente la fotosíntesis.

En algunos organismos animales los grupos sulfhidrilo de las proteínas pueden ser susceptibles de ser dañados por el peroxiacetilnitrato.

Las partículas de aerosol que se forman por polimerización de pequeñas moléculas producidas en las reacciones de formación del smog, reducen notablemente la visibilidad. Estas reacciones incluyen la oxidación de hidrocarburos y se han identificado a diferentes clases de compuestos como alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos orgánicos, ésteres, y nitratos orgánicos.

II.6 TOXICIDAD DE LOS COMPUESTOS DEL SMOG, EN LA SALUD HUMANA.

Las diferentes especies químicas que se arrojan, o bien, que se producen en la atmósfera favoreciendo la formación del smog, presentan daños a la salud dependiendo de su concentración y de la especie de que se trate.

El monóxido de carbono ejerce pocos efectos tóxicos sobre las plantas y los microorganismos cuando las concentraciones son alrededor de 15 ppm, sin embargo cuando éstas son altas (100 ppm o más) son letales para muchos animales. Este compuesto carbonado se combina con la hemoglobina formando la carboxihemoglobina, reduciendo por consiguiente la capacidad de la sangre de transportar oxígeno. Algunos de los síntomas van desde dolores de cabeza, fatiga, e hiporespiración, a coma fallo respiratorio y muerte.

Los efectos perjudiciales de los hidrocarburos existentes en la tropósfera se deben a los derivados producidos por oxidación fotoquímica, conocidos como contaminantes secundarios. Los nitratos de peroxiacilo y la acroleína pueden causar irritaciones en las mucosas, además ésta última es lacrimógena y puede provocar severos efectos sobre las membranas del tracto respiratorio, los aldehídos presentan propiedades irritantes y atacan tejidos húmedos como los ojos y membranas mucosas superiores del sistema respiratorio, el formaldehído es de los principales representantes de este grupo, el acetaldehído actúa como un narcótico sobre el sistema nervioso central. Las cetonas son menos nocivas, llegan a causar ligeras dermatitis.

Los dos óxidos de nitrógeno tóxicos más comunes son el óxido nítrico y el dióxido de nitrógeno de los cuales el más peligroso es el último. El dióxido de nitrógeno causa severa irritación de las partes más internas del pulmón y pueden resultar en un edema. En los casos de severa exposición, se puede desarrollar bronquitis fibrosa. El óxido nítrico llega a debilitar al sistema nervioso central e incluso puede funcionar como un asfixiante.

El ozono presenta también varios efectos tóxicos, por inhalación produce severos dolores de cabeza además de fuertes irritaciones en los ojos, mucosas y pulmones afectando al sistema respiratorio provocando hasta un edema. En algunos casos se ha demostrado daños cromosómicos en el hombre.

El ozono en los tejidos genera radicales libres que oxidan a los grupos sulfhidrilos y otros más destruyen los procesos de oxidación normales.

III. LOS ALDEHIDOS Y LA FOTOQUIMICA.

Los aldehidos aromáticos y alifáticos, son carbonilos que actúan como contaminantes tanto primarios como secundarios y son precursores de radicales libres en la atmósfera. En consecuencia, el estudio de la química de los aldehidos representa una importante área en la contaminación atmosférica. Su presencia caracteriza el olor penetrante del smog. Aunque los aldehidos son los hidrocarburos oxigenados de mayor importancia en las reacciones desatadas, otras clases de ellos, tales como cetonas, ésteres, éteres y alcoholes participan también aunque en menor proporción.

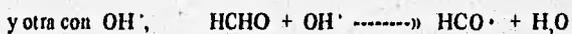
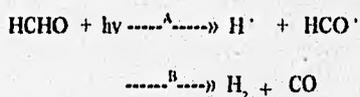
III.1 QUIMICA DE LOS ALDEHIDOS MAS IMPORTANTES DE BAJO PESO MOLECULAR EN LA ATMÓSFERA.

III.1.1 FOTOQUIMICA DEL FORMALDEHÍDO.

El formaldehído es un producto de oxidación de los hidrocarburos, por ello la química atmosférica de este carbonilo es común estudiarla en los mecanismos de las especies que se presentan en las grandes urbes.

Este aldehído es el principal producto intermedio en la oxidación fotoquímica de los ciclos del metano y de otros hidrocarburos. También es un producto común de combustión incompleta, sin embargo, las actividades antropogénicas han sido identificadas como las principales fuentes de formaldehído en aires de zonas urbanas, se considera un subproducto de la combustión de motores de gasolina y diesel.

El formaldehído una vez arrojado a la atmósfera como contaminante primario, involucra dos reacciones^{14,15} una de fotólisis:



se observa, que el átomo de hidrógeno se combina inmediatamente con el O_2 para generar HO_2^\bullet :

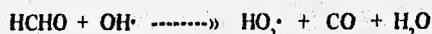
¹⁴ Graedel, T.E. 1978. *Chemical Compounds in the Atmosphere*. New York. Academic Press. 158-165.

¹⁵ Seinfeld, H.J. 1980. op.cit. (ver nota 11).

El radical formilo reacciona muy rápidamente con el O₂,

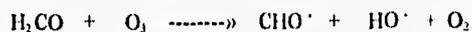


Las reacciones anteriores se pueden abreviar debido a la rapidez con que se llevan a cabo, y quedan de la siguiente forma:



Uno de los radicales que participan en un proceso importante en la descomposición del formaldehído es el radical OH[·] que a pesar de que se encuentra en concentraciones tan bajas como ppt (partes por trillón) su ciclo de reacciones lo regeneran, por lo que siempre esta disponible para participar constantemente en reacciones fotoquímicas, a continuación se dan una serie de reacciones de fotólisis del formaldehído y en la que también participa en forma muy importante el ozono y los óxidos de nitrógeno¹⁶.

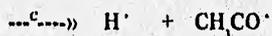
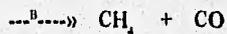
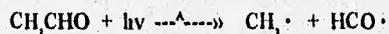
¹⁶ Graedel, T.E. 1978. op.cit. (ver nota 14).



Se hace énfasis en el formaldehído debido a que es uno de los productos de formación fotoquímica que tiene un papel muy importante en la química atmosférica de la atmósfera baja y además porque tiene un promedio de vida fotolítica de 5 a 10 horas, tiempo de residencia suficientemente largo para hacerlo responsable de los efectos nocivos a los seres vivos.

III.1.2 FOTOQUIMICA DEL ACETALDEHIDO.

El acetaldehído de origen antropogénico puede reaccionar por diversas rutas, a través de la fotólisis y con el radical OH^\cdot ,



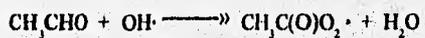
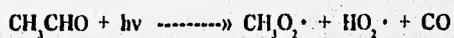
La reacción D es muy lenta por lo que no se considera importante.



Los radicales metilo y acetilo reaccionan rápidamente y producen:



Las reacciones del acetaldehído son escritas comúnmente como:



En la química del acetaldehído se introduce el radical metilperoxilo y el radical acetilperoxilo.

El metilperoxilo reacciona con óxido nítrico para proporcionar el dióxido de nitrógeno.



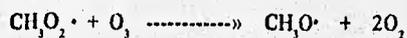
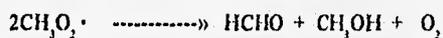
y con dióxido de nitrógeno se produce el metilperoxinitrato,



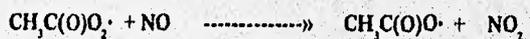
El radical metoxilo reacciona rápidamente con oxígeno y produce formaldehído más $\text{HO}_2 \cdot$

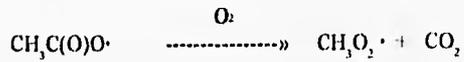


El radical metilperoxilo puede también reaccionar con el mismo, $\text{HO}_2 \cdot$ y O_3 como sigue:



Las reacciones anteriores por lo general son menos importantes que las originadas por $\text{CH}_3\text{O}_2 \cdot$ y NO . El radical acetilperoxilo reacciona con óxido nítrico y dióxido de nitrógeno para proporcionar lo siguiente:

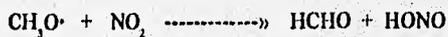




El nombre del producto en la última reacción es peroxiacetilnitrato, comúnmente conocido como PAN.

El radical metoxilo puede reaccionar con NO_2 .

:



III.2 PRODUCCIÓN FOTOQUÍMICA DE ALDEHIDOS.

En la formación del smog, ya se había comentado que las concentraciones iniciales de "equilibrio" de óxido nítrico y dióxido de nitrógeno están controladas por el ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno, y que cuando crece la concentración atmosférica de hidrocarburos, a causa de la actividad de los vehículos de motor, de las industrias, etc. se perturba el ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno, y donde el óxido nítrico se oxida a dióxido de nitrógeno por

la reacción en cadena en que intervienen los radicales de los hidrocarburos. Como consecuencia, crece la baja concentración, hasta entonces constante, de ozono encontrada en el ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno ya que el ozono no se consume en la oxidación del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno. Paralelamente, disminuye la concentración de hidrocarburos, por su participación en el proceso oxidativo, y aumenta la concentración de aldehídos, por ser productos de la cadena del proceso de oxidación del óxido nítrico. Como resultado de estas reacciones, decrece la concentración de óxido nítrico y aumenta la de dióxido de nitrógeno.

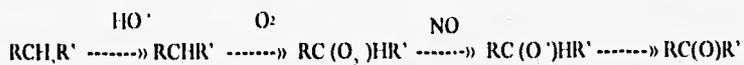
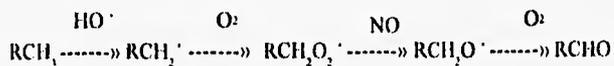
En el smog fotoquímico los aldehídos se forman ya sea por la acción del oxígeno molecular sobre los radicales que contienen oxígeno:



o bien debido a reacciones entre el ozono y los hidrocarburos insaturados.

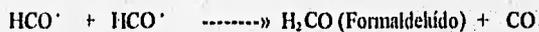
Muy similares a los aldehídos y por ende, de origen análogo lo son las cetonas, cuyo compuesto más conocido en la atmósfera es la acetona o propanona (aunque en mínimas concentraciones).

Reacciones generales que ilustran la producción fotoquímica de carbonilos.



Uno de los principales precursores del formaldehído es el monóxido de carbono que interviene de la siguiente manera:

M = catalizador.



La concentración del formaldehído en la atmósfera dependen en gran parte de la cantidad de precursores como el CO e hidrocarburos y de la intensidad de la radiación solar, pero también depende en gran parte de su velocidad de fotólisis, ya que la misma radiación solar produce una disociación primaria que puede producir átomos de hidrogenoide y radicales formilo como se ilustró anteriormente.

IV. ANTECEDENTES DE MEDIDAS DE CARBONILOS EN LA ATMOSFERA.

IV.1 METODOS IN SITU.

Existen hasta la fecha dos técnicas para medir algunos aldehídos directamente en el aire sin necesidad de utilizar muestreos: La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y la Absorción Diferencial Óptica cercana al U.V.

El primer método consiste en introducir el aire atmosférico dentro de una celda equipada con un sistema de multirreflexión óptica. Un haz de infrarrojo es emitido continuamente a la celda y la absorbancia es medida por la espectroscopía FT-IR, por medio de la cual ha sido posible determinar todos los componentes del aire, excepto átomos y moléculas diatómicas simétricas.

La Absorción Óptica Diferencial se ha utilizado en este campo al medir concentraciones de formaldehído por medio de tres fuertes bandas de transición cercanas al ultravioleta. Se utiliza como fuente de luz una lámpara de xenón a alta presión.

IV.2 METODOS QUE INVOLUCRAN MUESTREOS.

MÉTODO DEL ÁCIDO CROMOTRÓPICO.- El ácido cromotrópico (4,5 - dihidroxinaftaleno - 2,7 disulfónico) con formaldehído, en presencia de ácido sulfúrico concentrado genera un color violeta intenso, característico del derivado que puede ser determinado por medio del espectrofotómetro a 570 nm.

La desventaja de este método consiste en que la reacción solo es selectiva para el formaldehído y además no es muy sensible, por lo que sólo funciona para medir el aldehído en atmósferas alta o medianamente contaminadas y por largos periodos de tiempo.¹⁷

MÉTODO DEL SULFITO ACIDO DE SODIO.- En solución a un pH de 6-7 el sulfito ácido de sodio reacciona con aldehídos y algunas cetonas para formar el derivado del bisulfito.

Después de la reacción el exceso de sulfito ácido se destruye con iodo en cantidades estequiométricas, luego se lleva a un pH aproximado de 10 con sosa para regenerar a los compuestos carbonílicos, y el sulfito recuperado es titulado nuevamente con una solución estándar de iodo.

El método tiene la ventaja de ser muy barato y fácil de realizar sin embargo es limitado porque llega a ser muy poco específico y de baja sensibilidad.¹⁸

MÉTODO DE LA HIDRAZONA 3-METIL - 2 - BENZOTIAZOLONA HIDRAZONA .-

La 3 - Metil - 2 - benzotiazolona hidrazona reacciona con los compuestos carbonilos en un medio ácido para formar una azina, el exceso de este reactivo se combina con un oxidante el ión ferrico que puede adicionarse a una aldazina (pero no a una cetazina) para producir un catión de color azul intenso, el cual puede determinarse fotocolorimetricamente a 650 nm.

Este método es muy sensible, pero presenta una gran desventaja al no ser selectivo. Por otro lado la solución no es muy estable por lo que los muestreos deben abarcar periodos cortos y el análisis tiene que ser inmediato.¹⁹

¹⁷ Carlier. P. 1986. *op.cit.* Bricker and Johnson, 1945; West and Sen, 1956; Altsuller et al, 1962 en Carlier.

¹⁸ Carlier. P. 1986. *ibid.* Goldman and Yagoda, 1943; Wilson, 1958 en Carlier.

¹⁹ Carlier. P. 1986. *op.cit.* Sawicki et al., 1961; altsuller and McPherson, 1963; Altsuller et al., 1962; Hauser and Cummins, 1964; Cohen and Altsuller, 1966; Matthews and Howell, 1981.

El método para determinar SO_2 ²⁰ que se lleva a cabo por medio de la reacción con pararrosanilina, se ha adaptado para determinar formaldehído²¹. El experimento se basa en la formación de un compuesto de color rosa con la pararrosanilina acidificada, la cual es analizada por un espectrofotómetro a 570 nm.

Esta técnica presenta mayor sensibilidad que la del ácido cromotrópico, pero también es específica para el formaldehído.

Una técnica que propone analizar los aldehídos en cromatografía de gases con detector de captura de electrones o de espectrometría de masas²² se utiliza una vez que se obtiene a los compuestos con carbonilos en una solución de benziletanolamina o metil oxiamina en presencia de acetato de sodio.

Algunos aldehídos se han determinado como derivados de la oxazolidina por cromatografía de gases, empleando columnas capilares²³. La colección de estos compuestos se hace por medio de cartuchos impregnados con N- benziletanolamina entre otros amino-alcoholes.

Otro método también diseñado para detectar formaldehído es el de Guibault G²⁴ el cual consiste en usar un cristal piezoeléctrico cubierto con una enzima llamada formaldehído deshidrogenasa que reduce al glutatión y al nicotinaminadeninucleotido (NAD^+). La concentración del aldehído en el aire es proporcional a la frecuencia de vibración del cristal.

²⁰ Carlier. P. 1986. *ibid.* West y Gaeck, 1956; Nauman et al., Dasgupta et al., 1980 en Carlier .

²¹ Carlier. P. 1986. *ibid.* Miksch et al 1981; Georghiou et al., 1983 en Carlier.

²² Carlier. P. 1986. *ibid.* Levine et al., 1981 en Carlier

²³ Carlier. P. 1986. *ibid.* Kennedy et al., 1982, 1984 en Carlier 1986.

²⁴ Guibault. G.G. 1983. *Determination of formaldehyde with an enzyme-coated piezoelectric crystalilelector.* Analytical Chemistry **55**, 1682-1684.

IV.3 MÉTODO CON LA 2,4-DINITROFENILHIDRACINA Y SUS DERIVADOS EN MEDIO ÁCIDO.

Desde hace varios años se ha utilizado la reacción de la 2,4-dinitrofenilhidracina (2,4-DNFH) con los carbonilos de los compuestos orgánicos para formar sus derivados de hidrazona y así, de esta forma poder identificar y cuantificar de manera más sencilla aldehídos y cetonas, debido al uso de los detectores en la cromatografía de líquidos²⁵.

Diferentes modificaciones presentan las técnicas actualmente empleadas. En algunos métodos los derivados se extraen con disolventes orgánicos o bien con mezclas de ellos como son diclorometano y n-hexano tales compuestos se analizan en cromatografía de líquidos de alta presión usando un detector U.V / Vis. a 360 nm²⁶.

Otras modificaciones han consistido en la forma de separación cromatográfica, la que se logró con una columna C₁₈ de fase reversa, por cromatografía de líquidos de alta presión²⁷.

La contaminación in situ de las muestras se ha visto afectada, por lo cual también se realizaron estudios al respecto, aun cuando se involucran consecuencias en la sensibilidad

y disminuyen el tiempo de vida de la columna cromatográfica.²⁸

²⁵ Carlier. P. 1986. op.cit. Papa y Turner, 1972; Kallio et al., 1972; Kuwata et al., 1979 Funk y Grosjean, 1981; Grosjean y Kok, 1981 en Carlier.

²⁶ Carlier. P. 1986. op.cit.

²⁷ Carlier. P. 1986. op.cit. Selim, 1977 en Carlier

²⁸ Lowe. 1981. *Determination of formaldehyde in clean air*. Environmental Science & Technology. 15 No. 7 819-823.

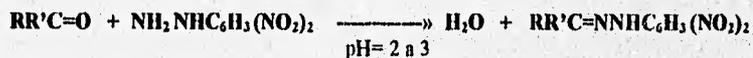
En avances posteriores se prefirió utilizar el acetónitrilo como disolvente en la solución burbujeadora y en la fase móvil, lo que trajo consigo resultados satisfactorios por la polaridad del líquido²⁹.

La necesidad de muestrear en campo requirió métodos más prácticos que los burbujeadores se recurrió al uso de trampas de filtros con cartuchos absorbentes impregnados con 2,4-DNFH³⁰.

Algunos de estos cartuchos son prefabricados en el mismo laboratorio de investigación, o bien se adquieren ya fabricados comercialmente.

Fundamento químico del método con 2,4-dinitrofenilhidracina

La reacción que se lleva a cabo entre los carbonilos y la 2,4-dinitrofenilhidracina, para su cuantificación indirecta por medio de sus derivados de hidrazonas, es la siguiente:



ó
H

aldehído o cetona. 2,4-dinitrofenilhidracina

2,4-dinitrofenilhidrazona

Esta reacción ofrece diversas ventajas:

- i) Es específica entre el carbonilo y el nucleófilo (2,4- dinitrofenilhidracina).
- ii) Su velocidad se incrementa a pH ácidos porque promueve la protonación del carbonilo ya que la 2,4- dinitrofenilhidracina es un nucleófilo débil
- iii) El equilibrio se puede desplazar con un exceso de la 2,4- dinitrofenilhidracina para generar la 2,4-dinitrofenilhidrazona, seguida de una eliminación 1,2 de agua.

²⁹ Carlier. P. 1986. op.cit. Kuntz et al., 1980; Kuwata et al., 1983 en Carlier

³⁰ Carlier. P. 1986. op.cit. Bealey et al., Grosjean y Funk, 1982; Lipari y Swarin, 1985; Maskarinec et al., en Carlier

IV.4 ANTECEDENTES DE LAS INVESTIGACIONES SOBRE COMPUESTOS CON GRUPO CARBONILO, EN EL LABORATORIO DE QUÍMICA ATMOSFÉRICA DEL CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA (UNAM).

En el laboratorio de Química Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, se ha investigado la concentración de compuestos con carbonilos en la atmósfera de la ZMCM en diferentes etapas:

La primera consistió en la determinación de formaldehído en lluvia³¹ para estimar su renovación de la atmósfera.

La segunda se basó en cuantificar los niveles de formaldehído en el aire y en el agua de lluvia para correlacionarlos. Este estudio se realizó de julio a diciembre de 1985³².

Una gran parte de la tercera etapa de investigación, realizada en 1994 consiste en llevar a cabo una nueva técnica de muestreo para la determinación de aldehídos y cetonas, así como realizar los métodos analíticos por cromatografía de líquidos de alta presión.

³¹ Baez. A.P. 1984. *Formaldehyde in rain water in Mexico City atmosphere*. *Geofísica Internacional* 23, 449-465.

³² Baez. A.P. 1989. *Formaldehyde levels in air and wet precipitation at Mexico City*. *Environmental Pollution*. 62, 153-159.

PARTE EXPERIMENTAL.

V. SITIO DE MUESTREO.

ZONA METROPOLITANA DE LA CIUDAD DE MÉXICO.

La Ciudad de México se encuentra inmersa en lo que suele conocerse, como la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), y es susceptible de padecer grandes problemas de contaminación atmosférica, por diversas causas, entre las que se encuentran su localización geográfica, los factores meteorológicos que favorecen la formación de oxidantes fotoquímicos, así como la suma de emisiones antropogénicas de contaminantes atmosféricos.

La Zona Metropolitana de la Ciudad de México es una área conurbada del Distrito Federal con algunas regiones del Estado de México. Se localiza a una altura de 2240 m. sobre el nivel del mar. Su extensión es de más de 2000 Km.² y está enclavada sobre la porción suroeste (19° 35' de latitud norte y 99° 40' de latitud oeste) de una cuenca lacustre de fondo plano limitada por grandes complejos montañosos de origen volcánico; al oriente, por la Sierra Nevada, cuyas cimas más elevadas sobrepasan los 5000 m.; al sur, por las serranías del Ajusco y Chichinautzin, que llegan a los 4000 m.; y al poniente, por la Sierra de Guadalupe, donde los cerros más altos alcanzan los 2600 m. Al estar la ZMCM rodeada de montañas se propicia una circulación de vientos provenientes del noroeste-noreste.

Los factores meteorológicos que predominan en la zona que engloba a la gran urbe son determinantes para la dispersión de los contaminantes. La gran incidencia de aire en calma durante la temporada de secas es un ejemplo de estancamiento de contaminantes a nivel del suelo. Además ocurren aproximadamente 240 inversiones térmicas por año las cuales provocan almacenamientos temporales de las capas bajas de la atmósfera, sobre todo en las mañanas,

dificultando de esta manera la dilución de los contaminantes hasta que ocurre el rompimiento de la inversión.

Adicionalmente a las condiciones geográficas y climáticas de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México confluyen emisiones de contaminantes atmosféricos producidos por la actividad urbana proveniente de una gran población, de un abundante parque vehicular (automotores); así como de las emisiones de contaminantes atmosféricos de origen industrial, pues en esta área se concentra el 25 % de las industrias de todo el país³³.

El sitio de muestreo se localiza en el Centro de Ciencias de la Atmósfera en el campus de Ciudad Universitaria, que se encuentra a 15 Km. al suroeste de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

V.1 METODOLOGÍA DEL MUESTREO.

El aire atmosférico es burbujeadado a flujo calibrado de 0.7 l / min. en una serie de dos colectores por muestreo que contienen 20 ml de una solución acidificada con ácido sulfúrico concentrado de 2,4-dinitrofenilhidracina en acetónitrilo^{34,35}.

Los burbujeadores están en un baño de hielo y el muestreo es seguido por períodos de dos horas que abarcan intervalos de muestreo desde las 8:00 hasta las 18:00 horas durante diferentes días del mes de marzo de 1994.

Para el monitoreo se emplearon bombas presión-vacío que se fueron alternando para la toma de muestras.

³³ Sánchez. 1992.

³⁴ Kalabokas, P. *Field studies of aldehyde chemistry in the Paris area*. Atmospheric Environment. 22, 147-155: 1986. op.cit.

³⁵ Cartier. P. 1986. op.cit.

V.2 METODOLOGIA DEL ANALISIS QUIMICO.

Para estar seguros de un buen análisis es necesario partir de reactivos puros, por lo que la 2,4 DNFH se recristaliza con etanol grado cromatografico al igual que sus derivados usados como estándares.

Los derivados formados se analizaron en un Cromatografu de Líquidos de Alta Presión modelo Perkin Elmer con una bomba isocrática, se calibra el aparato con estandares formados con los derivados de la 2,4-dinitrofenilhidracina de formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído y acetona, por medio de la síntesis de sus hidrazonas. Las concentraciones de los estándares son de 1,3 y 5 ppm. y su calibración analítica es por medio de estándares externos, para trazar la curva de concentraciones contra alturas de los picos.

La separación de los derivados 2,4- dinitrofenilhidrazonas fueron realizados por medio de una columna de fase reversa Spherisorb 5S de 15 cm x 4.6 mm, luego de inyectar 20 µl de muestra por cada impinger utilizado. Las muestras se detectaron en un espectrofotómetro U.V / Vis. a 360 nm. y las señales son graficadas a través de una computadora (Pc) Epson.

La concentración va a estar dada por la altura de los picos (area bajo la curva).

La fase móvil consistió de acetonitrilo-agua 50:40

V.2.1 METODO DE LIMITE DE DETECCION.

El Método de Límite de Detección se define como la mínima concentración de un analito que puede ser detectada con un nivel de confianza del 99%, donde dicha concentración es mayor que cero. El Método de Límite de Detección se puede entender como un error de distribución, y sobre un promedio del 99% de las muestras la concentración del analito puede ser significativamente diferente de cero.

La forma de determinar el Método de Límite de Detección se basa en el análisis de la matriz de siete muestras que contienen al analito a la mínima concentración, estimada previamente por pruebas empíricas con alícuotas. Con los resultados obtenidos se aplican los cálculos estadísticos que se explican más adelante.

V.3 CALIBRACION DEL METODO DE MUESTREO.

PRECISION, EXACTITUD Y EFICIENCIA DE COLECCION.

La forma en que se obtiene la precisión es a través de cuatro muestreos simultáneos bajo las mismas condiciones operativas y de exposición. La desviación estándar relativa es un buen parámetro para expresar la reproducibilidad del método.

La exactitud se refiere a la amplitud de un valor medido con respecto a uno "verdadero" por lo que indicará el valor del error sistemático o el sesgo cometido en la medición de una concentración.

Para conocer la eficiencia de colección del método, se simula una atmósfera artificial en una botella de vidrio de 20 l. que funciona como una cámara rígida para la calibración estática, la cual previamente se purga con aire puro durante 24 h. para evitar que queden rastros de contaminantes. Después se introduce una cantidad conocida de formaldehído y otra de acetaldehído mediante inyecciones a través de una membrana de goma. La mezcla de los aldehídos se agita y homogeniza para favorecer su gasificación con un agitador de vidrio adaptado en el interior. Una vez homogenizada la mezcla se aspira un volumen conocido por medio de mangueras de tygon, al mismo sistema colector de carbonilos que esta unido a la

botella al igual que se hizo en los muestreos de rutina, para formar los derivados correspondientes.^{36,37}

V.4 CALCULOS.

ECUACIONES PARA CALCULOS.

Condiciones de Presión y Temperatura en el lugar de muestreo:

$T_{med.(k)}$ = Temperatura promedio medida en las horas de muestreo.

$P_{mex.}$ = Presión atmosférica de la Ciudad de México.

$P_{mex.}$ = 585 mm de Hg.

Condiciones estándares de presión y temperatura (STP):

$T_{std.}$ = Temperatura estándar.

$T_{std.}$ = 298 °K.

$P_{std.}$ = Presión estándar.

$P_{std.}$ = 760 mm de Hg.

Volumenes:

$V_{med.}$ = Volumen de aire medido.

$V_{med.}$ = Flujo (litro/ min.) x Tiempo (muestreo).

$V_{corr.}$ = Volumen corregido.

$V_{corr.}$ = $((V_{med.} \times 585 \text{ mm de Hg} / 760 \text{ mm de Hg}) \times (298^\circ \text{K} / 273^\circ \text{K} + T_{med.}))$

³⁶ Lodge, P. 1989. *Methods of air sampling and analysis*. (3a. edición, 2a impresión). U.S.A: Lewis Publishers, Inc. 15-17.

³⁷ Warner, P.O. 1980. *Análisis de los contaminantes del aire*. (ed. española). Madrid: Ed. Paraninfo 223-234, 241-246)

Concentraciones:

ppbv = Partes por billón volumétricas.

ppm = partes por millón.

$V_{eluc.}$ = Volumen de elución.

$V_{eluc.}$ = 20 ml con acetónitrilo.

$V_{gas, s.t.p.}$ = Volumen del gas en condiciones estándar.

$V_{gas, s.t.p.}$ = 24,5 l/mol

$P.M_{Der.carb.}$ = Peso molecular del derivado carbonílico.

$$ppbv = \left\{ \left[(ppm \text{ muestra} - ppm \text{ blanco}) \times (V_{eluc.}) \times 24,5 \text{ l/mol} / \right. \right. \\ \left. \left. (P.M_{Der.carb.}) / V_{corr.} \right] \times 10^6 \right.$$

Método de Límite de Detección.

(Glaser et al., 1981.)

MDL = Método de Límite de Detección.

$$MDL = t(N-1 \text{ df}, 1-\alpha = .99) \times S_c$$

donde

$t(N-1 \text{ df}, 1-\alpha = .99)$ = Valor de la t de student para una prueba de cola con un nivel de confianza del 99% con N-1 grados de libertad.

| No. de grados de libertad | Nivel de significancia | t |
|---------------------------|------------------------|-------|
| 6 | 0.01 | 3.143 |

S_c = Desviación estándar de las siete replicas analizadas a una concentración fija.

Los intervalos de confianza estimados para el MDL se calculan usando percentiles de la chi cuadrada con grados de libertad la distribución (χ^2 / df). Los límites de confianza al 95% se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$UCL_{MDL} / P_{.025} > MDL > LCL_{MDL} / P_{.975}$$

donde los valores percentiles se obtienen de la distribución χ^2 / df para los grados asociados de libertad ($df = 6$). Para un análisis de siete alcuotas.

$LCL_{MDL} = 0.64 MDL$ Límite inferior del MDL con un nivel de confianza de 95%.

$UCL_{MDL} = 2.20 MDL$ Límite superior del MDL con un nivel de confianza de 95%.

Cálculos para obtener la precisión, exactitud y eficiencia de colección.

C.V.: Coeficiente de variación

$$C.V. = s / \bar{x} \quad \therefore$$

s: Desviación estándar de la muestra.

\bar{x} = Media de la muestra.

RSD: Desviación estándar relativa.

$$RSD = C.V. \times 100.$$

VI. RESULTADOS Y DISCUSION.

Los compuestos con grupo carbonilo que fueron determinados son el formaldehído y el acetaldehído. Los de peso molecular mayor, como el propionaldehído y el butiraldehído, no fueron detectados por estar abajo del límite de detección.

En cuanto a la acetona no se cuantificó su concentración ambiental, pese a estar presente, puesto que su concentración se encuentra por debajo del límite de detección.

La propanona es una impureza de la solución de muestreo, la cual proviene del reactivo analítico 2,4-dinitrofenilhidracina. Esta última, ya purificada por recristalización con etanol o acetoneitrilo, no puede dejar de contener trazas de acetona, como se comprobó analizando los cromatogramas de la solución muestreadora. Sin embargo dicha impureza no interfiere con la determinación de formaldehído y acetaldehído.

Esta misma situación la reportan Tanner y Meng (1984).³⁸

En la TABLA 1 se encuentra la estadística de las concentraciones del formaldehído correspondientes al muestreo por horas. En la primera columna se indican los intervalos por horas de muestreo, en las otras columnas se señalan las concentraciones máximas, mínimas, el cuartil superior e inferior, la mediana y la media.

En la TABLA 2 se localizan los mismos parámetros estadísticos para el muestreo del acetaldehído.

En las TABLAS 3 Y 4 se presentan los resultados obtenidos por día muestreado.

En el período de muestreo estudiado por intervalos de horas se puede observar que la concentración de formaldehído es siempre mayor que la del acetaldehído y esta tendencia es mostrada en la FIGURA 1 al graficar las curvas, de la cual se ve que la máxima concentración

³⁸Tanner, L.R. 1984. *Seasonal variations in ambient atmospheric levels of formaldehyde and acetaldehyde*. Environmental Science and Technology 18, 723-726.

para los dos compuestos con carbonilos sucede entre las 10:00 y 12:00 horas y es de 24.7 ppbv y 23.8 ppbv respectivamente.

En la FIGURA II, se muestra también la concentración media del formaldehído y del acetaldehído en función de las horas del día pero en un diagrama de barras, el cual permite compararse las variaciones de sus concentraciones. Las concentraciones del primer aldehído por día resultaron ser mayores que las del segundo.

El diagrama de barras de la FIGURA III, representa la concentración promedio del formaldehído y acetaldehído con respecto a los días en que se muestrearon.

Para una mayor claridad de la expresión de los datos de las concentraciones se utilizaron diagramas de caja, en los que los límites superiores e inferiores indican el cuartil superior y el cuartil inferior respectivamente (75 y 25 por ciento respectivamente), los extremos de las líneas verticales significan el valor mínimo y máximo y la línea de en medio representa a la mediana. De esta forma se graficaron los valores del formaldehído con respecto a las horas de muestreo en la FIGURA IV.

En la FIGURA V, se obtuvieron los diagramas de caja para acetaldehído también en función de las horas de muestreo.

Las FIGURAS VI, y VII, contienen los diagramas de caja para en función de los días de muestreo para ambos carbonilos respectivamente.

Al analizar los intervalos de las 8:00-10:00 y de 10:00 a 12:00 horas las gráficas señalan las emisiones de aldehídos primarios^{39,40}.

Esto se puede argumentar en base a la gran cantidad de tráfico vehicular que se presenta en la Ciudad de México en el horario matutino que corresponde a las horas pico ya que existen

³⁹ Kalabokas, P. 1988. op.cit.

⁴⁰ Grosjean, 1990. *Urban air pollution in Brazil: Acetaldehyde and other carbonyls*. Atmospheric Environmental, 24B No. 1. 101-106.

alrededor de 3 millones de vehículos automotores en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

En el resto del día la variación de las concentraciones de los carbonilos encontrados es muy evidente ya que tienden a disminuir con el paso del tiempo, haciéndose más notorio este decremento en las horas vespertinas en que el tráfico vehicular es menos intenso a pesar de la contribución fotoquímica de los carbonilos, poniendo de manifiesto la importante contribución de las emisiones de estos compuestos por los vehículos.

En el mes de marzo se presentan intensas radiaciones solares y el aumento en la concentración de contaminantes es muy notorio.

No fue posible medir las variables meteorológicas, salvo las temperaturas, por no contar con el equipo adecuado, además el tiempo de muestreo fue corto y por todo ello no fué factible realizar diferencias estacionales, tampoco se pudo hacer un modelo fotoquímico de los principales procesos del smog con los elevados niveles de los oxidantes como lo hicieron Grosjean (en 1982) y Tanner y Meng (en 1984). por la falta de datos principalmente de ozono y monóxido de carbono.

Los resultados de las mediciones de los carbonilos y sus tendencias en este estudio eran esperadas debido a que el combustible principal de los automotores es la gasolina, la cual esta formada por varios hidrocarburos, en 1986 se inició la disminución del tetraetilo de plomo paulatinamente hasta dejarlo en 0.64 ml / gal y en 1992 se le adicionó éter,metil-terbutil (MTBE) (Comisión Metropolitana, 1992) incrementado con ello su contenido de olefinas, las cuales son precursores del formaldehído pero no del acetaldehído.

Los contenidos de los compuestos aromáticos disminuyeron según la misma Comisión gubernamental.

En otros países altamente contaminados se presentan resultados y tendencias similares a los encontrados en este trabajo para los mismos aldehídos^{41,42} con excepción de Brasil donde el principal combustible de los vehículos es el etanol, por lo que el acetaldehído predomina sobre el formaldehído⁴³.

Adicionalmente el formaldehído es muy factible de formarse por reacciones fotoquímicas.

Sin embargo el nivel de las concentraciones de acetaldehído en muchos casos no son muy distantes a las del formaldehído, lo cual revela su trascendencia como contaminante en el smog fotoquímico.

En cuanto a la calibración del muestreo se tienen valores estadísticamente confiables y se pueden apreciar en la TABLA 5. El valor de la eficiencia de colección para cada aldehído es cercano al 90% por lo que se tiene una favorable recuperación en cada muestreo, así como también se puede confiar en la repetitividad del método por ser muy preciso luego de obtener resultados muy bajos en el cálculo de la desviación estándar relativa.

Los errores sistemáticos cometidos a lo largo de la técnica del monitoreo son mínimos para ambos carbonilos, por lo que se tiene una exactitud satisfactoria.

Los valores del Método del Límite de Detección se encuentran en la TABLA 6 y son muy bajas para el formaldehído y el acetaldehído en base a las concentraciones halladas.

⁴¹ Carlier, P. 1986. op.cit.

⁴² Baez, A.P. 1995. *Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Mexico City*. Environmental Pollution. 89, 163-167.

⁴³ Grosjean. 1990. op. cit. (ver nota 40).

VII. CONCLUSIONES.

- La técnica de muestreo, en general no presenta mayores dificultades, sólo es necesario mantener constante el flujo de aire durante los intervalos de muestreo. Para evitar alteraciones en los volúmenes es indispensable mantener bajas temperaturas en los colectores para impedir evaporaciones del disolvente. Es muy importante analizar las muestras en un lapso no mayor de 48 horas para evitar contaminaciones.
- Para el análisis de los derivados de la 2,4-dinitrofenilhidracina se requiere tener especial cuidado en la pureza de los estándares, pues luego de un mes son susceptibles de presentar contaminaciones al igual que la solución colectora.
- La eficiencia de colección obtenida fue 88% y 86% para formaldehído y acetaldehído respectivamente.
- Los valores obtenidos de la calibración que estiman la dispersión en la exactitud para formaldehído es del 9% y para acetaldehído 11%.
- La desviación estándar relativa obtenida para formaldehído es 6.7% y 10.7% para acetaldehído.

- La aplicación del Método de Límite de Detección en este estudio resulta ser más conveniente que el Límite de Detección debido a la inestabilidad de la línea base y por ello a la dificultad de cuantificar blancos.

- En cuanto a los compuestos con carbonilos identificados en Ciudad Universitaria se concluye lo siguiente:

1. El formaldehído y el acetaldehído fueron los únicos detectados, siendo el primero el más abundante en promedio, en los intervalos de horas y días investigados.
2. El intervalo de tiempo donde se presentó la mayor concentración de aldehídos es de 10:00-12:00 h.
3. En los períodos de colección se presentó un ascenso en las concentraciones de los aldehídos de las 8:00-10:00 h., luego se tuvo un máximo de 10:00-12:00 h. Esto proporciona indicios del efecto que tiene la gran afluencia vehicular entre las ocho y las diez horas en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, lo que origina una acumulación de los carbonilos que se suman a los producidos fotoquímicamente debido a la radiación solar producida a temprana hora en el mes de marzo.

- El propionaldehído y el butiraldehído no fueron detectados.

- Respecto de la acetona, no es posible concluir sobre su concentración en el sitio muestreado, ya que se encontraron concentraciones por debajo de su límite de detección.

En la solución colectora siempre se encontró acetona como impureza.

Pese a las recristalizaciones por separado con etanol y acetonitrilo no fué posible eliminarla y su presencia se observa en los cromatogramas inmediatamente después del acetaldehído, por lo que no interfiere en las determinaciones de los aldehídos..

- El estudio precedente sienta las bases de muestreo y análisis, para una investigación ambiental más completa que involucre las distintas variables meteorológicas (dirección y velocidad de vientos, radiación solar, lluvias, estaciones del año, etc.) así como también diferentes sitios e intervalos de muestreo.

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- Baez A.P. 1972. *The Environmental and its Resources*. USA: Gordon and Breach, Science Publishers, Inc. 257-300.
- Baez A.P. 1984. *Formaldehyde in rain water in Mexico City atmosphere*. Geofisica Internacional 23 449-465.
- Baez.A.P. 1989. *Formaldehyde levels in air and wet precipitation at Mexico City*. Environmental Pollution. 62, 153-159.
- Baez.A.P. 1993. *Scavenging of Atmospheric Formaldehyde by Wet Precipitation*. Environmental Pollution. 79, 271-275.
- Baez.A.P. 1995. *Measurements of Formaldehyde and Acetaldehyde in the atmosphere of Mexico City*. Environmental Pollution. 89, 163-167.
- Bravo A.H. 1988. *Incremento de la contaminación atmosférica en la Ciudad de México. Control de contaminantes desde la fuente*. Ingeniería Ambiental. 1. 8-14
- Bravo H. 1991. *Analysis of the change in atmospheric urban formaldehyde and photochemistry activity as result of using methyl-t- butyl-ether (MTBE) as an additive in gasolines of the Metropolitan Area of Mexico City*. Atmospheric Environmental 25, B 285-288.
- Carlter P. 1986. *The Chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere*. A review. Atmospheric Environmental 20 2079-2099.
- Caselli M..1992. *Contaminación Atmosférica*. (1a ed. en español). México: Editorial Siglo XXI. 14-23.
- Cleveland S. 1977. *Urban Formaldehyde: Observed correlation with source emissions and photochemistry*. Atmospheric Environmental 11. 357-360.
- Chairman.K.H.L. 1983. *Principles of environmental analysis*. Anal.Chem. 55. 2210-2218.
- Deju.A.R. 1972. *The environment and its resources*. New york: Gordon and Breach, Science Publishers.
- Environmental Criteria and Assesment Office. 1992. *Formaldehido: Efectos sobre la salud y el ambiente*. Metepec, Edo.Mex. México.Traducción del Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud., Programa de Salud Ambiental., Organización Mundial de la Salud.
- Finlayson.P.J.B. 1986. *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. U.S.A.: Jhon Wiley & Sons. 3-14, 25-43, 86-91, 178-184.

- Glaser A.J. 1981. *Trace analyses for wastewaters*. Environmental Science and Technology. 15. 1426-1434.
- Graedel.T.E. 1978. *Chemical Compounds in the Atmosphere*. New York: Academic Press. 158-165.
- Grosjean D.M. 1990. *Urban air pollution in Brazil: Acetaldehyde and other carbonyls*. Atmospheric Environmental. 24 B. 101-106.
- Kalabokas P. 1988. *Field Studies of Aldehyde Chemistry in the Paris area*. Atmospheric Environment. 22. 147-155.
- Keenan.T.J. 1990. *Statistical Techniques for Data Analysis*. USA: Lewis Publishers Inc. 18-44.
- Lodge. P. 1989. *Methods of air sampling and analysis*. (3a Ed; 2a reimpression) USA: Lewis Publishers Inc. 15-17.
- Long L.G. 1983. *Limit of Detection. A Closer Look at the IUPAC Definition*. Analytical Chemistry. 55, 713-724.
- Lowe D.C. 1981. *Determination of Formaldehyde in clean air*. Environmental Science & Technology. 15 No. 7, 819-823.
- Manahan.S.E. 1993. *Fundamentals of Environmental Chemistry*. Michigan: Lewis Publishers Inc. 545, 629-637, 740-758.
- Montgomery C.D. 1991. *Design and Analysis of Experiments*. (3rd. ed.) USA: John Wiley & Sons. 16-18, 50-53.
- Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente y la Organización Mundial de la Salud. 1980. *Oxidantes Fotoquímicos. Criterios de Salud Ambiental*. 7. Washington: Organización Panamericana de la Salud., Organización Mundial de la Salud.
- Quadri de la Torre. 1992. *La Ciudad de México y la Contaminación Atmosférica*. México,D.F: Limusa. 27, 35-42.
- Rivero S.O. 1993. *Contaminación Atmosférica y Enfermedad Respiratoria*. (1a ed.) México: Fondo de Cultura Económica., Secretaría de Salud., UNAM
- Seinfeld. H.J. 1978. *Contaminación Atmosférica. Fundamentos Físicos y Químicos*. (1a edición en español.). Madrid: Mc.Graw Hill. 1-25.
- Seinfeld. H.J. 1980. *Aldehydes Chemistry. Lectures in Atmospheric Chemistry*. American Institute of Chemical Engineers 76 , 19-26.

Selim S. 1977. *Separation and quantitative determination of traces of carbonyl compounds as their 2,4-Dinitrophenyl hidrazones by high pressure liquid chromatography.* Journal of Chromatography, **126**. 271-277.

Shepson P.B. 1991. *Atmospheric concentrations and temporal variations of C1-C3 carbonyl compounds at two rural sites in central Ontario.* Atmospheric Environmental. **25 A**, No. 9, 2001-2015.

Spedding. D.J. 1981. *Contaminación Atmosférica.* (versión esp.) Barcelona: Ed. Reverté.S.A. 1-4.

Tanner. L.R. 1984. *Seasonal variations in ambient atmospheric levels of formaldehyde and acetaldehyde.* Environmental Science and Technology. **18**. 723-726.

Warner. P.O. 1980. *Análisis de los contaminantes del aire.* (edición española). Madrid: 223-234, 241-246.

Zhang J. 1994. *Characteristics of aldehydes: Concentrations, sources and exposures for indoor and outdoor residential microenvironments.* Environmental Science and Technology. **28**. 146-152.

LISTA DE TABLAS.

Tabla No.

- | | |
|-----------|--|
| 1 | Datos y estadística de las concentraciones de formaldehído por horas de muestreo. |
| 2 | Datos y estadística de las concentraciones de acetaldehído por horas de muestreo. |
| 3 | Resultados obtenidos de la concentración por día muestreado de formaldehído y su tratamiento estadístico. |
| 4 | Resultados obtenidos de la concentración por día muestreado de acetaldehído su tratamiento estadístico. |
| 5 | Valores relacionados con la precisión, exactitud y eficiencia de colección. |
| 6 | MDL en ppbv de los aldehídos C₁, C₂ y acetona. |
| ** | Datos que se utilizaron para los cálculos de las concentraciones de los aldehídos. |

LISTA DE FIGURAS.

FIGURA No.

- I** Tendencia de la variación de las concentraciones de los aldehídos en las diferentes horas de muestreo.
- II** Comparación de las concentraciones de los aldehídos en los diferentes intervalos de horas muestreados.
- III** Comparación de concentraciones de aldehídos con respecto a los días muestreados.
- IV** Diagrama de cajas de formaldehído por horas de muestreo.
- V** Diagrama de cajas de acetaldehído por horas de muestreo.
- VI** Diagrama de cajas de formaldehído por días de muestreo.
- VII** Diagrama de cajas de acetaldehído por días de muestreo.
- ****** Algunos cromatogramas de los muestreos.

TABLA 1. Resultados de las concentraciones por intervalos de horas del formaldehído.

| INTERVALOS DE MUESTREO (HR.) | CONC. MIN. (ppbv) | CONC. MAX. (ppbv) | CUARTIL. INFERIOR (ppbv) | CUARTIL. SUPERIOR (ppbv) | MEDIANA (ppbv) | MEDIA (ppbv) |
|------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------------|--------------------------|----------------|--------------|
| 8:00 - 10:00 | 10.2 | 23.2 | 13.8 | 15.7 | 20.3 | 16.5 |
| 10:00 - 12:00 | 7.8 | 24.7 | 16.9 | 18.9 | 20.6 | 18.3 |
| 12:00 - 14:00 | 9.0 | 23.0 | 12.2 | 15.0 | 17.6 | 15.2 |
| 14:00 - 16:00 | 7.3 | 18.6 | 9.8 | 12.1 | 13.8 | 12.3 |
| 16:00 - 18:00 | 5.9 | 14.5 | 6.9 | 9.8 | 11.2 | 9.6 |

TABLA 2. Resultados de las concentraciones por intervalos de horas del acetaldelido

| INTERVALOS DE MUESTREO (HR.) | CONC. MIN. (ppbv) | CONC. MAX. (ppbv) | CUARTIL. INFERIOR (ppbv) | CUARTIL. SUPERIOR (ppbv) | MEDIANA (ppbv) | MEDIA (ppbv) |
|------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------------|--------------------------|----------------|--------------|
| 8:00 - 10:00 | 7.7 | 19.7 | 10.7 | 17.1 | 12.5 | 13.2 |
| 10:00 - 12:00 | 3.2 | 23.8 | 10.7 | 17.7 | 13.2 | 13.9 |
| 12:00 - 14:00 | 4.2 | 18.8 | 7.1 | 15.1 | 10.2 | 11.2 |
| 14:00 - 16:00 | 2.3 | 14.4 | 5.3 | 11.8 | 8.4 | 8.6 |
| 16:00 - 18:00 | 0.6 | 12.9 | 3.3 | 8.8 | 5.2 | 6.5 |

TABLA 3. Resultados de las concentraciones por día de muestreo de formaldehído.

| DIA DE MUESTREO MAR. 1994 | CONC. MIN. (ppbv) | CONC. MAX. (ppbv) | CUARTIL. INFERIOR (ppbv) | CUARTIL. SUPERIOR (ppbv) | MEDIANA (ppbv) | MEDIA (ppbv) |
|---------------------------|-------------------|-------------------|--------------------------|--------------------------|----------------|--------------|
| 1 | 10.7 | 23.0 | 15.7 | 18.6 | 17.3 | 17.1 |
| 3 | 5.9 | 20.6 | 10.1 | 15.2 | 12.2 | 12.8 |
| 7 | 6.9 | 23.2 | 11.3 | 14.6 | 12.5 | 13.7 |
| 10 | 8.9 | 24.7 | 13.3 | 21.9 | 14.8 | 16.7 |
| 11 | 13.6 | 21.7 | 15.0 | 17.9 | 16.9 | 17.1 |
| 15 | 6.5 | 10.2 | 7.3 | 9.0 | 7.8 | 8.2 |
| 17 | 11.3 | 19.9 | 12.1 | 14.5 | 13.7 | 14.3 |
| 23 | 6.9 | 20.3 | 9.5 | 20.1 | 14.6 | 14.3 |
| 24 | 10.8 | 21.9 | 13.8 | 20.3 | 15.0 | 16.4 |
| 28 | 9.9 | 18.0 | 11.2 | 17.6 | 16.5 | 14.6 |
| 29 | 9.8 | 18.9 | 9.8 | 14.7 | 12.2 | 13.1 |

TABLA 4. Resultados de las concentraciones por día de muestreo de acetaldehído.

| DÍAS DE MUESTREO MAR. 1994. | CONC. MIN. (ppbv) | CONC. MAX. (ppbv) | CUARTIL INFERIOR (ppbv) | CUARTIL SUPERIOR (ppbv) | MEDIANA (ppbv) | MEDIA (ppbv) |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|--------------|
| 1 | 5.2 | 14.6 | 8.0 | 13.3 | 11.8 | 10.6 |
| 3 | 12.6 | 23.8 | 14.4 | 18.8 | 18.4 | 17.6 |
| 7 | 2.9 | 11.8 | 5.3 | 9.6 | 8.5 | 7.6 |
| 10 | 3.8 | 17.6 | 7.2 | 15.1 | 12.0 | 11.1 |
| 11 | 8.8 | 19.7 | 10.2 | 14.3 | 13.0 | 13.2 |
| 15 | 0.6 | 7.7 | 2.3 | 4.2 | 3.2 | 3.6 |
| 17 | 7.1 | 13.5 | 8.4 | 13.3 | 12.9 | 11.0 |
| 23 | 3.3 | 10.7 | 3.3 | 10.7 | 6.5 | 6.9 |
| 24 | 5.2 | 17.7 | 8.3 | 12.5 | 11.4 | 11.0 |
| 28 | 8.1 | 13.3 | 9.6 | 11.4 | 10.2 | 10.5 |
| 29 | 7.8 | 19.4 | 8.9 | 17.1 | 17.0 | 14.0 |

TABLA 5. Resultados del Método de Límite de Detección en ppbv de los aldehídos C₁ - C₄ y acetona.

| COMPUESTO CON CARBONILO | HCHO Formaldehído | CH ₃ CHO Acetaldehído | CH ₃ CH ₂ CHO Propionaldehído | CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO Butiraldehído | CH ₃ COCH ₃ Acetona |
|-------------------------|----------------------|-------------------------------------|--|--|--|
| (unidades) | ppbv | ppbv | ppbv | ppbv | ppbv |
| MDL | 1.34 | 3.55 | 1.65 | 2.32 | 3.79 |

TABLA 6. Valores relacionados con la precisión, exactitud y eficiencia de colección.

| COMPUESTOS CON CARBONILOS (unidades) | HCHO Formaldehido | CH₃CHO Acetaldehido |
|--|-----------------------------|--|
| | % | % |
| Precisión R.S.D (Desv. std.rel) | 6.7 | 10.7 |
| Exactitud Bias (Error rel.) | 9.0 | 11.0 |
| Efic. Colecc. | 88.0 | 86.0 |

| Muestra Ident. | Tiempo Horas | Mes | Dia | Flujo l/min. | Tiempo min. | Temp. oC | Volumen Medido | Volumen Corr. L |
|----------------|--------------|-----|-----|--------------|-------------|----------|----------------|-----------------|
| 101 | 8110 | 3 | 1 | 0.74 | 120 | 12.0 | 88.52 | 71.25 |
| 102 | 8110 | 3 | 1 | 0.74 | 120 | 12.0 | 88.52 | 71.25 |
| 201 | 10112 | 3 | 1 | 0.74 | 118 | 23.0 | 87.05 | 67.46 |
| 202 | 10112 | 3 | 1 | 0.74 | 118 | 23.0 | 87.05 | 67.46 |
| 301 | 12114 | 3 | 1 | 0.74 | 120 | 21.5 | 88.52 | 68.95 |
| 302 | 12114 | 3 | 1 | 0.74 | 120 | 21.5 | 88.52 | 68.95 |
| 401 | 14116 | 3 | 1 | 0.74 | 118 | 27.0 | 87.05 | 68.56 |
| 402 | 14116 | 3 | 1 | 0.74 | 118 | 27.0 | 87.05 | 68.56 |
| 501 | 16118 | 3 | 1 | 0.74 | 120 | 28.0 | 88.52 | 67.46 |
| 502 | 16118 | 3 | 3 | 0.74 | 120 | 28.0 | 88.52 | 67.46 |
| 601 | 8110 | 3 | 3 | 0.74 | 120 | 12.0 | 88.52 | 71.25 |
| 602 | 8110 | 3 | 3 | 0.74 | 120 | 12.0 | 88.52 | 71.25 |
| 701 | 10112 | 3 | 3 | 0.74 | 119 | 19.0 | 87.79 | 68.98 |
| 702 | 10112 | 3 | 3 | 0.74 | 119 | 19.0 | 87.79 | 68.98 |
| 801 | 12114 | 3 | 3 | 0.74 | 119 | 28.0 | 87.79 | 67.35 |
| 802 | 12114 | 3 | 3 | 0.74 | 119 | 26.0 | 87.79 | 67.35 |
| 901 | 14116 | 3 | 3 | 0.74 | 119 | 29.0 | 87.79 | 66.9 |
| 902 | 14116 | 3 | 3 | 0.74 | 119 | 28.0 | 87.79 | 66.9 |
| 1001 | 16118 | 3 | 3 | 0.74 | 120 | 27.0 | 88.52 | 67.69 |
| 1002 | 16118 | 3 | 3 | 0.74 | 120 | 27.0 | 88.52 | 67.69 |
| 1101 | 8110 | 3 | 7 | 0.74 | 97 | 13.0 | 71.56 | 57.39 |
| 1102 | 8110 | 3 | 7 | 0.74 | 97 | 13.0 | 71.56 | 57.39 |
| 1201 | 10112 | 3 | 7 | 0.74 | 120 | 23.5 | 88.52 | 68.48 |
| 1202 | 10112 | 3 | 7 | 0.74 | 120 | 23.5 | 88.52 | 68.48 |
| 1301 | 12114 | 3 | 7 | 0.74 | 119 | 27.0 | 87.79 | 67.12 |
| 1302 | 12114 | 3 | 7 | 0.74 | 119 | 27.0 | 87.79 | 67.12 |
| 1401 | 14116 | 3 | 7 | 0.74 | 119 | 31.0 | 87.79 | 66.24 |
| 1402 | 14116 | 3 | 7 | 0.74 | 119 | 31.0 | 87.79 | 66.24 |
| 1501 | 16118 | 3 | 7 | 0.74 | 120 | 28.0 | 88.52 | 67.48 |
| 1502 | 16118 | 3 | 7 | 0.74 | 120 | 28.0 | 88.52 | 67.48 |
| 1601 | 8110 | 3 | 10 | 0.74 | 95 | 11.0 | 70.06 | 56.6 |
| 1602 | 8110 | 3 | 10 | 0.74 | 95 | 11.0 | 70.06 | 56.6 |
| 1701 | 10112 | 3 | 10 | 0.74 | 120 | 18.0 | 88.52 | 69.78 |
| 1702 | 10112 | 3 | 10 | 0.74 | 120 | 18.0 | 88.52 | 69.78 |
| 1801 | 12114 | 3 | 10 | 0.74 | 120 | 20.0 | 88.52 | 69.3 |
| 1802 | 12114 | 3 | 10 | 0.74 | 120 | 20.0 | 88.52 | 69.3 |
| 1901 | 14116 | 3 | 10 | 0.74 | 118 | 28.0 | 87.05 | 66.78 |
| 1902 | 14116 | 3 | 10 | 0.74 | 118 | 28.0 | 87.05 | 66.78 |
| 2001 | 16118 | 3 | 10 | 0.74 | 120 | 24.0 | 88.52 | 68.37 |
| 2002 | 16118 | 3 | 10 | 0.74 | 120 | 24.0 | 88.52 | 68.37 |
| 2101 | 8110 | 3 | 11 | 0.74 | 108 | 11.0 | 79.87 | 64.35 |
| 2102 | 8110 | 3 | 11 | 0.74 | 108 | 11.0 | 79.87 | 64.35 |
| 2201 | 10112 | 3 | 11 | 0.74 | 120 | 20.5 | 88.52 | 69.16 |
| 2202 | 10112 | 3 | 11 | 0.74 | 120 | 20.5 | 88.52 | 69.16 |
| 2301 | 12114 | 3 | 11 | 0.74 | 118 | 28.5 | 87.05 | 66.87 |
| 2302 | 12114 | 3 | 11 | 0.74 | 118 | 28.5 | 87.05 | 66.87 |
| 2401 | 14116 | 3 | 11 | 0.74 | 120 | 28.0 | 88.52 | 67.46 |
| 2402 | 14116 | 3 | 11 | 0.74 | 120 | 28.0 | 88.52 | 67.46 |
| 2501 | 16118 | 3 | 11 | 0.74 | 120 | 31.0 | 88.52 | 66.8 |
| 2502 | 16118 | 3 | 11 | 0.74 | 120 | 31.0 | 88.52 | 66.8 |

| | | | | | | | | |
|------|-------|---|----|------|-----|------|-------|-------|
| 2601 | 8110 | 3 | 15 | 0.74 | 120 | 14.0 | 88.52 | 70.75 |
| 2802 | 8110 | 3 | 15 | 0.74 | 120 | 14.0 | 88.52 | 70.75 |
| 2701 | 10112 | 3 | 15 | 0.74 | 120 | 24.0 | 88.52 | 88.37 |
| 2702 | 10112 | 3 | 15 | 0.74 | 120 | 24.0 | 88.52 | 88.37 |
| 2801 | 12114 | 3 | 15 | 0.74 | 120 | 29.0 | 88.52 | 87.24 |
| 2802 | 12114 | 3 | 15 | 0.74 | 120 | 29.0 | 88.52 | 87.24 |
| 2901 | 14118 | 3 | 15 | 0.74 | 120 | 28.0 | 88.52 | 87.46 |
| 2902 | 14118 | 3 | 15 | 0.74 | 120 | 28.0 | 88.52 | 87.46 |
| 3001 | 18118 | 3 | 15 | 0.74 | 120 | 28.0 | 88.52 | 87.91 |
| 3002 | 18118 | 3 | 15 | 0.74 | 120 | 28.0 | 88.52 | 87.91 |
| 3101 | 8110 | 3 | 17 | 0.74 | 120 | 12.0 | 88.52 | 71.25 |
| 3102 | 8110 | 3 | 17 | 0.74 | 120 | 12.0 | 88.52 | 71.25 |
| 3201 | 10112 | 3 | 17 | 0.74 | 120 | 20.0 | 88.52 | 89.30 |
| 3202 | 10112 | 3 | 17 | 0.74 | 120 | 20.0 | 88.52 | 89.30 |
| 3301 | 12114 | 3 | 17 | 0.74 | 120 | 25.0 | 88.52 | 88.14 |
| 3302 | 12114 | 3 | 17 | 0.74 | 120 | 25.0 | 88.52 | 88.14 |
| 3401 | 14118 | 3 | 17 | 0.74 | 120 | 28.0 | 88.52 | 87.46 |
| 3402 | 14118 | 3 | 17 | 0.74 | 120 | 28.0 | 88.52 | 87.46 |
| 3501 | 18118 | 3 | 17 | 0.74 | 130 | 30.0 | 95.90 | 72.60 |
| 3502 | 18118 | 3 | 17 | 0.74 | 130 | 30.0 | 95.90 | 72.60 |
| 3601 | 8110 | 3 | 23 | 0.74 | 110 | 21.0 | 81.15 | 83.31 |
| 3602 | 8110 | 3 | 23 | 0.74 | 110 | 21.0 | 81.15 | 83.31 |
| 3701 | 10112 | 3 | 23 | 0.74 | 119 | 26.0 | 87.79 | 87.35 |
| 3702 | 10112 | 3 | 23 | 0.74 | 119 | 26.0 | 87.79 | 87.35 |
| 3801 | 12114 | 3 | 23 | 0.74 | 120 | 30.0 | 88.52 | 87.02 |
| 3802 | 12114 | 3 | 23 | 0.74 | 120 | 30.0 | 88.52 | 87.02 |
| 3901 | 14118 | 3 | 23 | 0.74 | 120 | 34.0 | 86.52 | 86.14 |
| 3902 | 14118 | 3 | 23 | 0.74 | 120 | 34.0 | 86.52 | 86.14 |
| 4001 | 16118 | 3 | 23 | 0.74 | 120 | 29.0 | 88.52 | 87.24 |
| 4002 | 16118 | 3 | 23 | 0.74 | 120 | 29.0 | 88.52 | 87.24 |
| 4101 | 8110 | 3 | 24 | 0.74 | 115 | 19.0 | 84.84 | 86.64 |
| 4102 | 8110 | 3 | 24 | 0.74 | 115 | 19.0 | 84.84 | 86.64 |
| 4201 | 10112 | 3 | 24 | 0.74 | 120 | 26.0 | 88.52 | 87.91 |
| 4202 | 10112 | 3 | 24 | 0.74 | 120 | 26.0 | 88.52 | 87.91 |
| 4301 | 12114 | 3 | 24 | 0.74 | 120 | 30.0 | 86.52 | 87.02 |
| 4302 | 12114 | 3 | 24 | 0.74 | 120 | 30.0 | 86.52 | 87.02 |
| 4401 | 14118 | 3 | 24 | 0.74 | 120 | 35.0 | 88.52 | 85.93 |
| 4402 | 14118 | 3 | 24 | 0.74 | 120 | 35.0 | 88.52 | 85.93 |
| 4501 | 18118 | 3 | 24 | 0.74 | 120 | 30.0 | 88.52 | 87.02 |
| 4502 | 18118 | 3 | 24 | 0.74 | 120 | 30.0 | 88.52 | 87.02 |
| 4601 | 8110 | 3 | 28 | 0.74 | 110 | 20.5 | 81.15 | 83.42 |
| 4602 | 8110 | 3 | 28 | 0.74 | 110 | 20.5 | 81.15 | 83.42 |
| 4701 | 10112 | 3 | 28 | 0.74 | 120 | 29.0 | 88.52 | 87.24 |
| 4702 | 10112 | 3 | 28 | 0.74 | 120 | 29.0 | 88.52 | 87.24 |
| 4801 | 12114 | 3 | 28 | 0.74 | 120 | 34.0 | 88.52 | 86.14 |
| 4802 | 12114 | 3 | 28 | 0.74 | 120 | 34.0 | 88.52 | 86.14 |
| 4901 | 14118 | 3 | 28 | 0.74 | 120 | 33.5 | 86.52 | 86.25 |
| 4902 | 14118 | 3 | 28 | 0.74 | 120 | 33.5 | 86.52 | 86.25 |
| 5001 | 18118 | 3 | 28 | 0.74 | 120 | 31.0 | 88.52 | 86.80 |
| 5002 | 18118 | 3 | 28 | 0.74 | 120 | 31.0 | 88.52 | 86.80 |
| 5101 | 8110 | 3 | 29 | 0.74 | 120 | 17.0 | 17.00 | 88.52 |
| 5102 | 8110 | 3 | 29 | 0.74 | 120 | 17.0 | 17.00 | 88.52 |

| | | | | | | | | |
|-------|-------|---|----|------|-----|------|-------|-------|
| 52101 | 10112 | 3 | 29 | 0.74 | 120 | 25.5 | 88.52 | 88.03 |
| 52102 | 10112 | 3 | 29 | 0.74 | 120 | 25.5 | 88.52 | 88.03 |
| 53101 | 12114 | 3 | 29 | 0.74 | 120 | 30.5 | 88.52 | 88.91 |
| 53102 | 12114 | 3 | 29 | 0.74 | 120 | 30.5 | 88.52 | 88.91 |
| 54101 | 14118 | 3 | 29 | 0.74 | 120 | 31.5 | 88.52 | 88.89 |
| 54102 | 14118 | 3 | 29 | 0.74 | 120 | 31.5 | 88.52 | 88.89 |
| 55101 | 16118 | 3 | 29 | 0.74 | 120 | 31.0 | 88.52 | 88.80 |
| 55102 | 16118 | 3 | 29 | 0.74 | 120 | 31.0 | 88.52 | 88.80 |

| Muestra Ident. | Tiempo Horas | Bco.Form. ppm | Muest.Form. ppm | Bco.Acet. ppm | Muest.Acet. ppm | Elución Vol. (ml.) | HCHO (P) ppbv | CH3CHO(P) ppbv |
|----------------|--------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|--------------------|---------------|----------------|
| 101 | 810 | 0 | 0.48 | 0.15 | 0.4 | 20 | 15.72 | 7.88 |
| 102 | 810 | 0 | 0 | 0.15 | 0.18 | 20 | 0 | 0.31 |
| 201 | 1012 | 0 | 8.00 | 0.15 | 0.53 | 20 | 17.29 | 12.32 |
| 202 | 1012 | 0 | 0 | 0.15 | 0.18 | 20 | 0.00 | 0.97 |
| 301 | 1214 | 0 | 0.88 | 0.15 | 0.81 | 20 | 23.01 | 14.59 |
| 302 | 1214 | 0 | 0 | 0.15 | 0.15 | 20 | 0 | 0 |
| 401 | 1418 | 0 | 0.53 | 0.15 | 0.51 | 20 | 18.58 | 11.83 |
| 402 | 1418 | 0 | 0 | 0.15 | 0.15 | 20 | 0 | 0 |
| 501 | 1618 | 0 | 0.31 | 0.15 | 0.31 | 20 | 10.72 | 5.19 |
| 502 | 1618 | 0 | 0 | 0.15 | 0.15 | 20 | 0.00 | 0 |
| 601 | 810 | 0.1 | 0.41 | 0 | 0.39 | 20 | 10.15 | 11.97 |
| 602 | 810 | 0.1 | 0.10 | 0 | 0.21 | 20 | 0.00 | 6.45 |
| 701 | 1012 | 0.1 | 0.89 | 0 | 0.59 | 20 | 19.98 | 18.72 |
| 702 | 1012 | 0.1 | 0.12 | 0 | 0.18 | 20 | 0.68 | 5.08 |
| 801 | 1214 | 0.1 | 0.54 | 0 | 0.47 | 20 | 15.24 | 15.27 |
| 802 | 1214 | 0.1 | 0.10 | 0 | 0.11 | 20 | 0 | 3.57 |
| 901 | 1418 | 0.1 | 0.45 | 0 | 0.44 | 20 | 12.21 | 14.39 |
| 902 | 1418 | 0.1 | 0.10 | 0 | 0 | 20 | 0.00 | 0 |
| 1001 | 1618 | 0.1 | 0.27 | 0 | 0.28 | 20 | 5.68 | 9.05 |
| 1002 | 1618 | 0.1 | 0.10 | 0 | 0.11 | 20 | 0.00 | 3.58 |
| 1101 | 810 | 0 | 0.57 | 0.13 | 0.44 | 20 | 23.17 | 11.82 |
| 1102 | 810 | 0 | 0 | 0.13 | 0.13 | 20 | 0 | 0 |
| 1201 | 1012 | 0 | 0.43 | 0.13 | 0.43 | 20 | 14.65 | 9.58 |
| 1202 | 1012 | 0 | 0.00 | 0.13 | 0.13 | 20 | 0.00 | 0 |
| 1301 | 1214 | 0 | 0.38 | 0.13 | 0.35 | 20 | 12.51 | 7.17 |
| 1302 | 1214 | 0 | 0 | 0.13 | 0.17 | 20 | 0 | 1.3 |
| 1401 | 1418 | 0 | 0.2 | 0.13 | 0.27 | 20 | 7.05 | 4.82 |
| 1402 | 1418 | 0 | 0.12 | 0.13 | 0.15 | 20 | 4.23 | 0.86 |
| 1501 | 1618 | 0 | 0.20 | 0.13 | 0.22 | 20 | 6.92 | 2.92 |
| 1502 | 1618 | 0 | 0 | 0.13 | 0.13 | 20 | 0.00 | 0 |
| 1601 | 810 | 0 | 0.38 | 0.15 | 0.44 | 20 | 14.84 | 11.21 |
| 1602 | 810 | 0 | 0 | 0.15 | 0.17 | 20 | 0.00 | 0.77 |
| 1701 | 1012 | 0 | 0.74 | 0.15 | 0.71 | 20 | 24.74 | 17.56 |
| 1702 | 1012 | 0 | 0 | 0.15 | 0.15 | 20 | 0.00 | 0 |
| 1801 | 1214 | 0 | 0.85 | 0.15 | 0.81 | 20 | 21.88 | 14.52 |
| 1802 | 1214 | 0 | 0.00 | 0.15 | 0.17 | 20 | 0 | 0.83 |
| 1901 | 1418 | 0 | 0.38 | 0.15 | 0.37 | 20 | 13.26 | 7.21 |
| 1902 | 1418 | 0 | 0 | 0.15 | 0.15 | 20 | 0.00 | 0 |
| 2001 | 1618 | 0 | 0.28 | 0.15 | 0.23 | 20 | 8.87 | 2.58 |
| 2002 | 1618 | 0 | 0 | 0.15 | 0.19 | 20 | 0.00 | 1.28 |
| 2101 | 810 | 0 | 0.80 | 0.10 | 0.82 | 20 | 21.76 | 17.88 |
| 2102 | 810 | 0 | 0 | 0.10 | 0.18 | 20 | 0 | 2.04 |
| 2201 | 1012 | 0 | 0.50 | 0.10 | 0.45 | 20 | 16.88 | 11.07 |
| 2202 | 1012 | 0 | 0 | 0.10 | 0.18 | 20 | 0.00 | 1.9 |
| 2301 | 1214 | 0 | 0.43 | 0.10 | 0.39 | 20 | 15.05 | 9.52 |
| 2302 | 1214 | 0 | 0 | 0.10 | 0.12 | 20 | 0.00 | 0.86 |
| 2401 | 1418 | 0 | 0.52 | 0.10 | 0.51 | 20 | 17.99 | 13.29 |
| 2402 | 1418 | 0 | 0 | 0.10 | 0.13 | 20 | 0 | 0.97 |
| 2501 | 1618 | 0 | 0.39 | 0.10 | 0.33 | 20 | 13.62 | 7.53 |
| 2502 | 1618 | 0 | 0 | 0.10 | 0.14 | 20 | 0 | 1.31 |

| Muestra Ident. | Tiempo Horas | Bco.Form. ppm | Muest.Form. ppm | Bco.Acet. ppm | Muest.Acet. ppm | Elución Vol. (ml.) | HCHO (P) ppbv | CH3CHO(P) ppbv |
|----------------|--------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|--------------------|---------------|----------------|
| 2601 | 8\10 | 0 | 0.31 | 0.1 | 0.36 | 20 | 10.22 | 6.49 |
| 2602 | 8\10 | 0 | 0 | 0.15 | 0.19 | 20 | 0 | 1.24 |
| 2701 | 10\12 | 0 | 0.23 | 0.15 | 0.19 | 20 | 7.85 | 1.28 |
| 2702 | 10\12 | 0 | 0 | 0.15 | 0.21 | 20 | 0 | 1.92 |
| 2801 | 12\14 | 0 | 0.26 | 0.15 | 0.26 | 20 | 9.02 | 3.58 |
| 2802 | 12\14 | 0 | 0 | 0.15 | 0.17 | 20 | 0 | 0.65 |
| 2901 | 14\16 | 0 | 0.21 | 0.15 | 0.22 | 20 | 7.26 | 2.27 |
| 2902 | 14\16 | 0 | 0 | 0.15 | 0.15 | 20 | 0 | 0 |
| 3001 | 16\18 | 0 | 0.19 | 0.15 | 0.17 | 20 | 6.53 | 0.64 |
| 3002 | 16\18 | 0 | 0 | 0.15 | 0.15 | 20 | 0 | 0 |
| 3101 | 8\10 | 0 | 0.42 | 0.12 | 0.42 | 20 | 13.75 | 9.21 |
| 3102 | 8\10 | 0 | 0 | 0.12 | 0.26 | 20 | 0 | 4.3 |
| 3201 | 10\12 | 0 | 0.59 | 0.12 | 0.51 | 20 | 19.88 | 12.31 |
| 3202 | 10\12 | 0 | 0 | 0.12 | 0.15 | 20 | 0 | 0.95 |
| 3301 | 12\14 | 0 | 0.33 | 0.12 | 0.31 | 20 | 11.3 | 8.1 |
| 3302 | 12\14 | 0 | 0 | 0.12 | 0.15 | 20 | 0 | 0.96 |
| 3401 | 14\16 | 0 | 0.35 | 0.12 | 0.31 | 20 | 12.11 | 8.16 |
| 3402 | 14\16 | 0 | 0 | 0.12 | 0.19 | 20 | 0 | 2.27 |
| 3501 | 16\18 | 0 | 0.38 | 0.12 | 0.38 | 20 | 11.57 | 7.23 |
| 3502 | 16\18 | 0 | 0.09 | 0.12 | 0.31 | 20 | 2.89 | 5.72 |
| 3601 | 8\10 | 0 | 0.55 | 0.16 | 0.46 | 20 | 20.27 | 10.37 |
| 3602 | 8\10 | 0 | 0 | 0.18 | 0.17 | 20 | 0 | 0.35 |
| 3701 | 10\12 | 0 | 0.58 | 0.16 | 0.47 | 20 | 20.1 | 10.07 |
| 3702 | 10\12 | 0 | 0 | 0.18 | 0.18 | 20 | 0 | 0.65 |
| 3801 | 12\14 | 0 | 0.42 | 0.18 | 0.38 | 20 | 14.62 | 6.53 |
| 3802 | 12\14 | 0 | 0 | 0.16 | 0.18 | 20 | 0 | 0 |
| 3901 | 14\16 | 0 | 0.27 | 0.18 | 0.26 | 20 | 9.52 | 3.31 |
| 3902 | 14\16 | 0 | 0 | 0.18 | 0.16 | 20 | 0 | 0 |
| 4001 | 16\18 | 0 | 0.2 | 0.18 | 0.23 | 20 | 6.94 | 2.28 |
| 4002 | 16\18 | 0 | 0 | 0.16 | 0.19 | 20 | 0 | 0.98 |
| 4101 | 8\10 | 0 | 0.58 | 0.11 | 0.45 | 20 | 20.31 | 11.16 |
| 4102 | 8\10 | 0 | 0 | 0.11 | 0.15 | 20 | 0 | 1.31 |
| 4201 | 10\12 | 0 | 0.84 | 0.11 | 0.58 | 20 | 21.99 | 14.49 |
| 4202 | 10\12 | 0 | 0 | 0.11 | 0.21 | 20 | 0 | 3.22 |
| 4301 | 12\14 | 0 | 0.43 | 0.11 | 0.37 | 20 | 14.97 | 8.49 |
| 4302 | 12\14 | 0 | 0 | 0.11 | 0.2 | 20 | 0 | 2.94 |
| 4401 | 14\16 | 0 | 0.39 | 0.11 | 0.33 | 20 | 13.8 | 7.3 |
| 4402 | 14\16 | 0 | 0 | 0.11 | 0.14 | 20 | 0 | 1 |
| 4501 | 16\18 | 0 | 0.31 | 0.11 | 0.27 | 20 | 10.79 | 5.22 |
| 4502 | 16\18 | 0 | 0 | 0.11 | 0.18 | 20 | 0 | 2.28 |
| 4601 | 8\10 | 0 | 0.45 | 0.13 | 0.42 | 20 | 16.56 | 10 |
| 4602 | 8\10 | 0 | 0 | 0.13 | 0.17 | 20 | 0 | 1.38 |
| 4701 | 10\12 | 0 | 0.52 | 0.13 | 0.44 | 20 | 18.05 | 10.09 |
| 4702 | 10\12 | 0 | 0 | 0.13 | 0.13 | 20 | 0 | 0 |
| 4801 | 12\14 | 0 | 0.5 | 0.13 | 0.41 | 20 | 17.84 | 9.28 |
| 4802 | 12\14 | 0 | 0 | 0.13 | 0.23 | 20 | 0 | 3.31 |
| 4901 | 14\16 | 0 | 0.28 | 0.13 | 0.22 | 20 | 9.86 | 2.97 |
| 4902 | 14\16 | 0 | 0 | 0.13 | 0.17 | 20 | 0 | 1.32 |
| 5001 | 16\18 | 0 | 0.18 | 0.13 | 0.22 | 20 | 6.29 | 2.95 |
| 5002 | 16\18 | 0 | 0.14 | 0.13 | 0.14 | 20 | 4.89 | 0.33 |

| Muestra Ident. | Tiempo Horas | Bco.Form. ppm | Muest.Form. ppm | Bco.Acet. ppm | Muest.Acet. ppm | Elución Vol. (ml.) | НСНО (P) ppbv | СНЗНО(P) ppbv |
|----------------|--------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|--------------------|---------------|---------------|
| 5101 | 8\10 | 0 | 0.44 | 0 | 0.36 | 20 | 14.06 | 11.25 |
| 5102 | 8\10 | 0 | 0 | 0 | 0.23 | 20 | 0 | 7.19 |
| 5201 | 10\12 | 0 | 0.55 | 0 | 0.42 | 20 | 18.87 | 13.51 |
| 5202 | 10\12 | 0 | 0 | 0 | 0.16 | 20 | 0 | 5.15 |
| 5301 | 12\14 | 0 | 0.35 | 0 | 0.35 | 20 | 12.21 | 11.44 |
| 5302 | 12\14 | 0 | 0 | 0 | 0.18 | 20 | 0 | 5.89 |
| 5401 | 14\16 | 0 | 0.26 | 0 | 0.27 | 20 | 9.8 | 8.86 |
| 5402 | 14\16 | 0 | 0 | 0 | 0.18 | 20 | 0 | 5.9 |
| 5501 | 16\18 | 0 | 0.26 | 0 | 0.24 | 20 | 9.78 | 7.88 |
| 5502 | 16\18 | 0 | 0 | 0 | 0.17 | 20 | 0 | 5.57 |

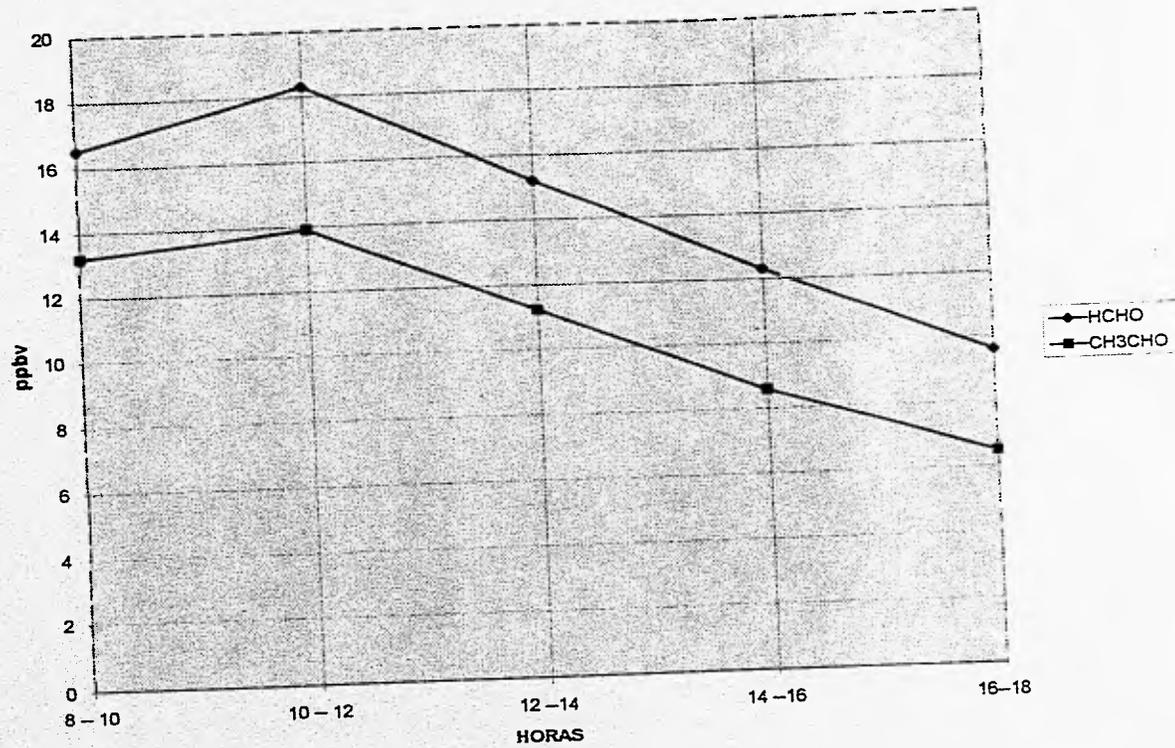
| Muestra Ident. | Tiempo Horas | Mes | Día | НСНО (Т) ppbv | СНЗНО(Т) ppbv |
|----------------|--------------|-----|-----|---------------|---------------|
| 1\01 | 8\10 | 3 | 1 | | |
| 1\02 | 8\10 | 3 | 1 | 15.72 | 7.98 |
| 2\01 | 10\12 | 3 | 1 | | |
| 2\02 | 10\12 | 3 | 1 | 17.29 | 13.3 |
| 3\01 | 12\14 | 3 | 1 | | |
| 3\02 | 12\14 | 3 | 1 | 23.01 | 14.59 |
| 4\01 | 14\16 | 3 | 1 | | |
| 4\02 | 14\16 | 3 | 1 | 18.58 | 11.83 |
| 5\01 | 16\18 | 3 | 1 | | |
| 5\02 | 16\18 | 3 | 1 | 10.72 | 5.19 |
| 6\01 | 8\10 | 3 | 3 | | |
| 6\02 | 8\10 | 3 | 3 | 10.15 | 18.42 |
| 7\01 | 10\12 | 3 | 3 | | |
| 7\02 | 10\12 | 3 | 3 | 20.64 | 23.79 |
| 8\01 | 12\14 | 3 | 3 | | |
| 8\02 | 12\14 | 3 | 3 | 15.24 | 18.84 |
| 9\01 | 14\16 | 3 | 3 | | |
| 9\02 | 14\16 | 3 | 3 | 12.21 | 14.39 |
| 10\01 | 16\18 | 3 | 3 | | |
| 10\02 | 16\18 | 3 | 3 | 5.86 | 12.6 |
| 11\01 | 8\10 | 3 | 7 | | |
| 11\02 | 8\10 | 3 | 7 | 23.17 | 11.82 |
| 12\01 | 10\12 | 3 | 7 | | |
| 12\02 | 10\12 | 3 | 7 | 14.65 | 9.56 |
| 13\01 | 12\14 | 3 | 7 | | |
| 13\02 | 12\14 | 3 | 7 | 12.51 | 8.47 |
| 14\01 | 14\16 | 3 | 7 | | |
| 14\02 | 14\16 | 3 | 7 | 11.27 | 5.28 |
| 15\01 | 16\18 | 3 | 7 | | |
| 15\02 | 16\18 | 3 | 7 | 6.92 | 2.92 |
| 16\01 | 8\10 | 3 | 10 | | |
| 16\02 | 8\10 | 3 | 10 | 14.84 | 11.98 |
| 17\01 | 10\12 | 3 | 10 | | |
| 17\02 | 10\12 | 3 | 10 | 24.74 | 17.56 |
| 18\01 | 12\14 | 3 | 10 | | |
| 18\02 | 12\14 | 3 | 10 | 21.88 | 15.15 |
| 19\01 | 14\16 | 3 | 10 | | |
| 19\02 | 14\16 | 3 | 10 | 13.28 | 7.21 |
| 20\01 | 16\18 | 3 | 10 | | |
| 20\02 | 16\18 | 3 | 10 | 8.87 | 3.84 |
| 21\01 | 8\10 | 3 | 11 | | |
| 21\02 | 8\10 | 3 | 11 | 21.76 | 19.72 |
| 22\01 | 10\12 | 3 | 11 | | |
| 22\02 | 10\12 | 3 | 11 | 16.86 | 12.96 |
| 23\01 | 12\14 | 3 | 11 | | |
| 23\02 | 12\14 | 3 | 11 | 15.05 | 10.17 |
| 24\01 | 14\16 | 3 | 11 | | |
| 24\02 | 14\16 | 3 | 11 | 17.99 | 14.27 |
| 25\01 | 16\18 | 3 | 11 | | |
| 25\02 | 16\18 | 3 | 11 | 13.62 | 6.84 |

| Muestra Ident. | Tiempo Horas | Mes | Día | НСНО (Т) ppbv | СНСНО (Т) ppbv |
|-------------------|-----------------|-----|-----|------------------|-------------------|
| 2601 | 8\10 | 3 | 15 | | |
| 2602 | 8\10 | 3 | 15 | 10.22 | 7.73 |
| 2701 | 10\12 | 3 | 15 | | |
| 2702 | 10\12 | 3 | 15 | 7.85 | 3.20 |
| 2801 | 12\14 | 3 | 15 | | |
| 2802 | 12\14 | 3 | 15 | 9.02 | 4.23 |
| 2901 | 14\16 | 3 | 15 | | |
| 2902 | 14\16 | 3 | 15 | 7.26 | 2.27 |
| 3001 | 16\18 | 3 | 15 | | |
| 3002 | 16\18 | 3 | 15 | 6.53 | 0.64 |
| 3101 | 8\10 | 3 | 17 | | |
| 3102 | 8\10 | 3 | 17 | 13.75 | 13.51 |
| 3201 | 10\12 | 3 | 17 | | |
| 3202 | 10\12 | 3 | 17 | 19.66 | 13.28 |
| 3301 | 12\14 | 3 | 17 | | |
| 3302 | 12\14 | 3 | 17 | 11.3 | 7.06 |
| 3401 | 14\16 | 3 | 17 | | |
| 3402 | 14\16 | 3 | 17 | 12.11 | 8.43 |
| 3501 | 16\18 | 3 | 17 | | |
| 3502 | 16\18 | 3 | 17 | 14.46 | 12.96 |
| 3601 | 8\10 | 3 | 23 | | |
| 3602 | 8\10 | 3 | 23 | 20.27 | 10.71 |
| 3701 | 10\12 | 3 | 23 | | |
| 3702 | 10\12 | 3 | 23 | 20.1 | 10.72 |
| 3801 | 12\14 | 3 | 23 | | |
| 3802 | 12\14 | 3 | 23 | 14.82 | 6.53 |
| 3901 | 14\16 | 3 | 23 | | |
| 3902 | 14\16 | 3 | 23 | 9.52 | 3.31 |
| 4001 | 16\18 | 3 | 23 | | |
| 4002 | 16\18 | 3 | 23 | 6.94 | 3.25 |
| 4101 | 8\10 | 3 | 24 | | |
| 4102 | 8\10 | 3 | 24 | 20.31 | 12.47 |
| 4201 | 10\12 | 3 | 24 | | |
| 4202 | 10\12 | 3 | 24 | 21.99 | 17.72 |
| 4301 | 12\14 | 3 | 24 | | |
| 4302 | 12\14 | 3 | 24 | 14.97 | 11.42 |
| 4401 | 14\16 | 3 | 24 | | |
| 4402 | 14\16 | 3 | 24 | 13.6 | 6.30 |
| 4501 | 16\18 | 3 | 24 | | |
| 4502 | 16\18 | 3 | 24 | 10.79 | 5.22 |
| 4601 | 8\10 | 3 | 28 | | |
| 4602 | 8\10 | 3 | 28 | 16.58 | 13.31 |
| 4701 | 10\12 | 3 | 28 | | |
| 4702 | 10\12 | 3 | 28 | 18.05 | 11.41 |
| 4801 | 12\14 | 3 | 28 | | |
| 4802 | 12\14 | 3 | 28 | 17.84 | 9.59 |
| 4901 | 14\18 | 3 | 28 | | |
| 4902 | 14\16 | 3 | 28 | 9.86 | 10.16 |
| 5001 | 16\18 | 3 | 28 | | |
| 5002 | 16\18 | 3 | 28 | 11.18 | 8.09 |

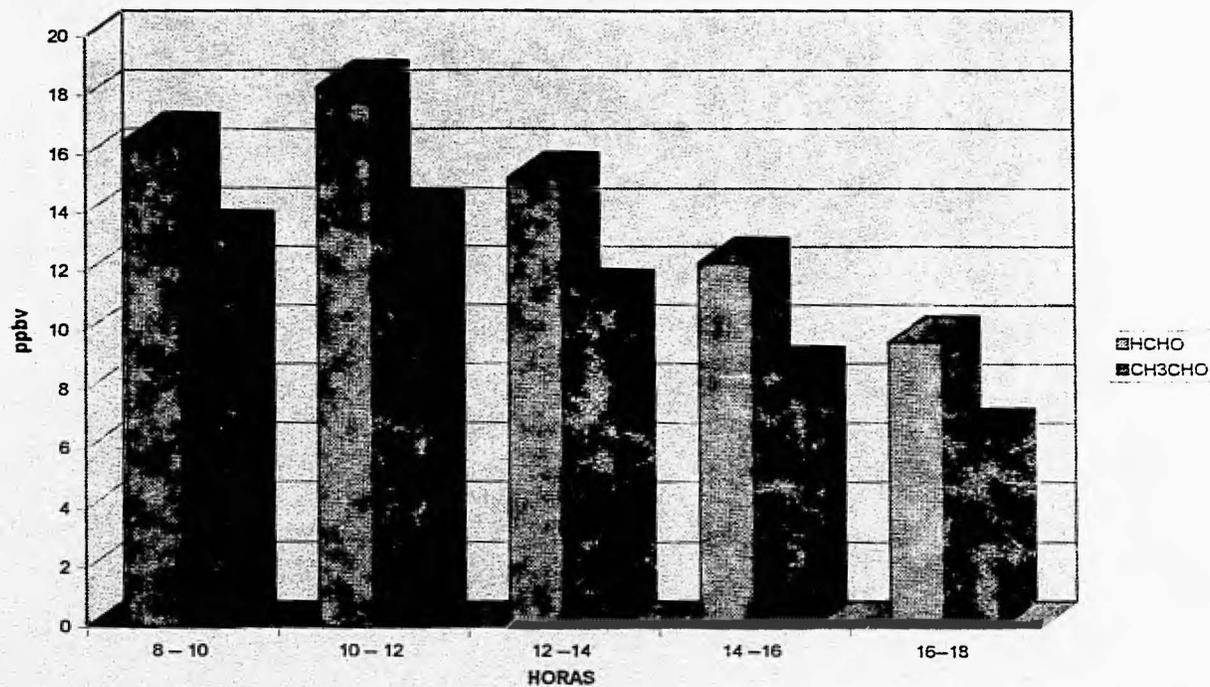
ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

| Muestra Ident. | Tiempo Horas | Mes | Día | HCHO (T) ppbv | CH3CHO(T) ppbv |
|----------------|--------------|-----|-----|---------------|----------------|
| 5101 | 8\10 | 3 | 29 | | |
| 5102 | 8\10 | 3 | 29 | 14.66 | 17.13 |
| 5201 | 10\12 | 3 | 29 | | |
| 5202 | 10\12 | 3 | 29 | 18.87 | 19.41 |
| 5301 | 12\14 | 3 | 29 | | |
| 5302 | 12\14 | 3 | 29 | 12.21 | 17.01 |
| 5401 | 14\16 | 3 | 29 | | |
| 5402 | 14\16 | 3 | 29 | 9.80 | 8.86 |
| 5501 | 16\18 | 3 | 29 | | |
| 5502 | 18\18 | 3 | 29 | 9.78 | 7.86 |

FIGURA I. TENDENCIA DE LA VARIACION DE LAS CONCENTRACIONES DE LOS ALDEHIDOS EN LAS DIFERENTES HORAS DE MUESTREO.



FIGURAI. COMPARACION DE LAS CONCENTRACIONES DE LOS ALDEHIDOS EN LOS DIFERENTES INTERVALOS DE HORAS MUESTREADOS.



FIGURAIII. COMPARACION DE LAS CONCENTRACIONES DE ALDEHIDOS CON RESPECTO A LOS DIAS MUESTREADOS.

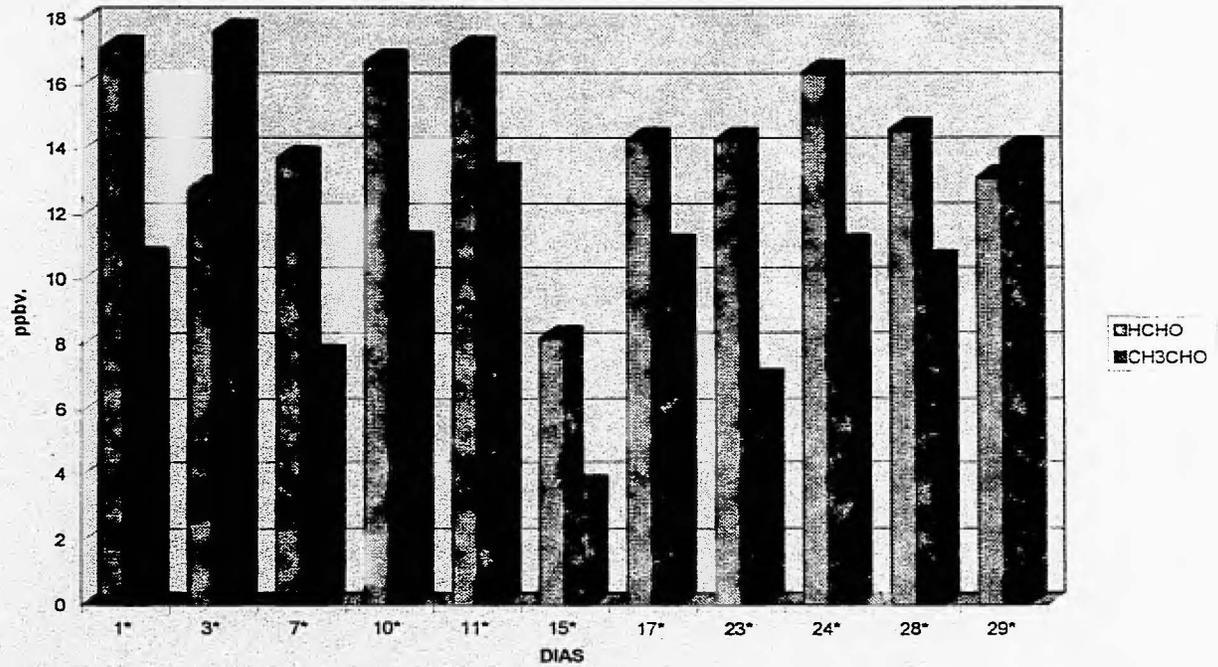


DIAGRAMA DE CAJAS DE FORMALDEHIDO

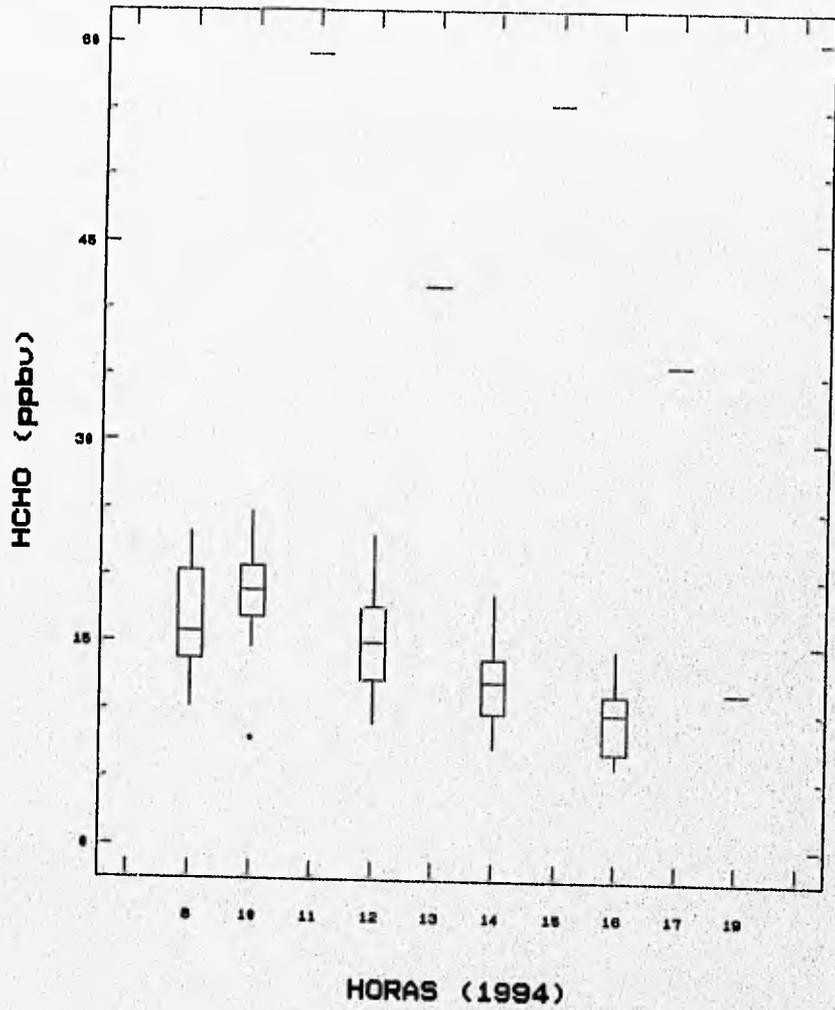
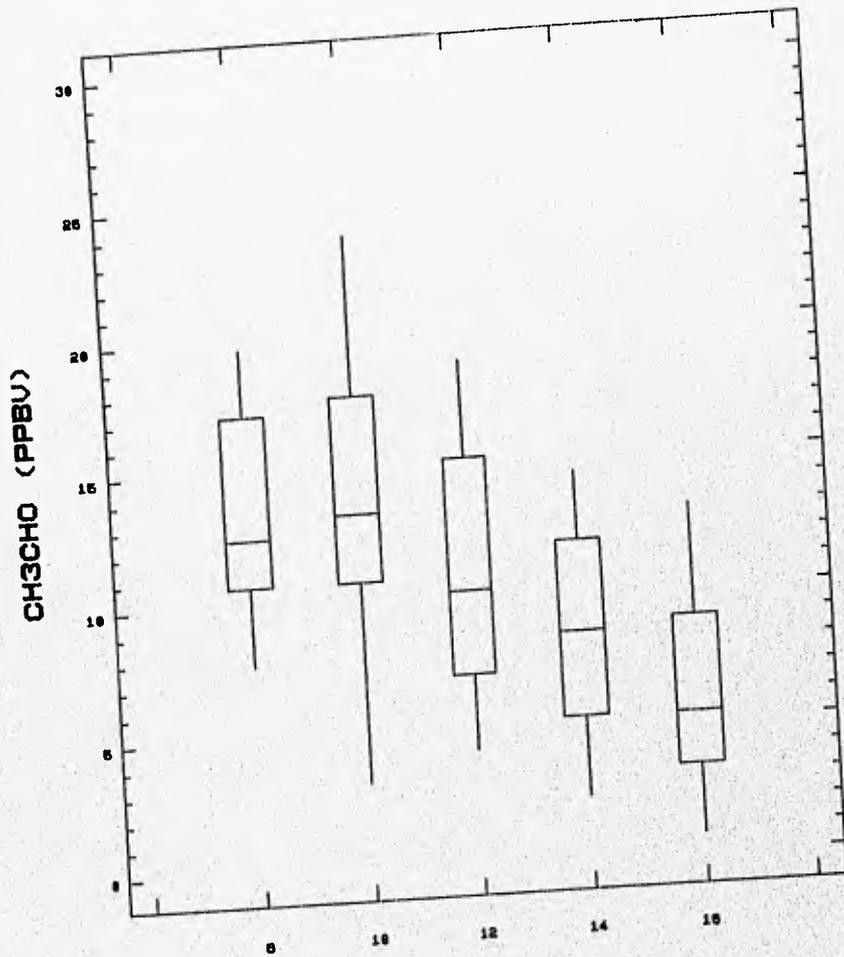


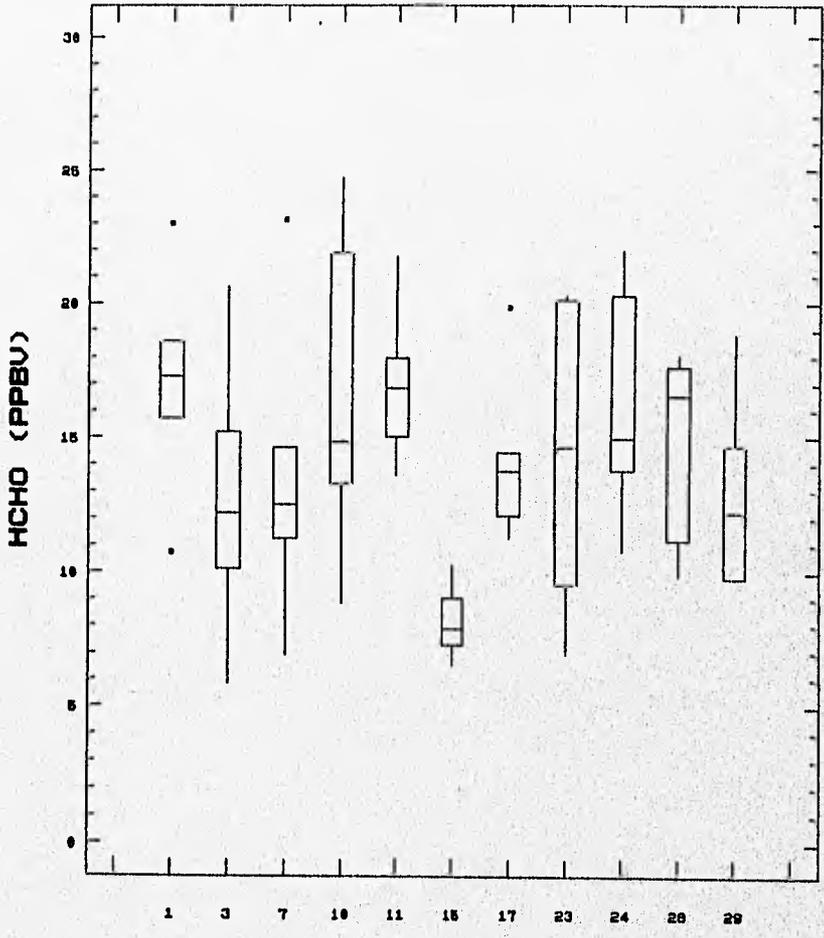
Fig.IV

DIAGRAMA DE CAJAS POR HORA
MARZO DE 1994



HORA
Fig.V

DIAGRAMA DE CAJAS HCHO POR DIA
MARZO DE 1994



DIA
Fig. VI

DIAGRAMA DE CAJAS POR DIA
MARZO DE 1994

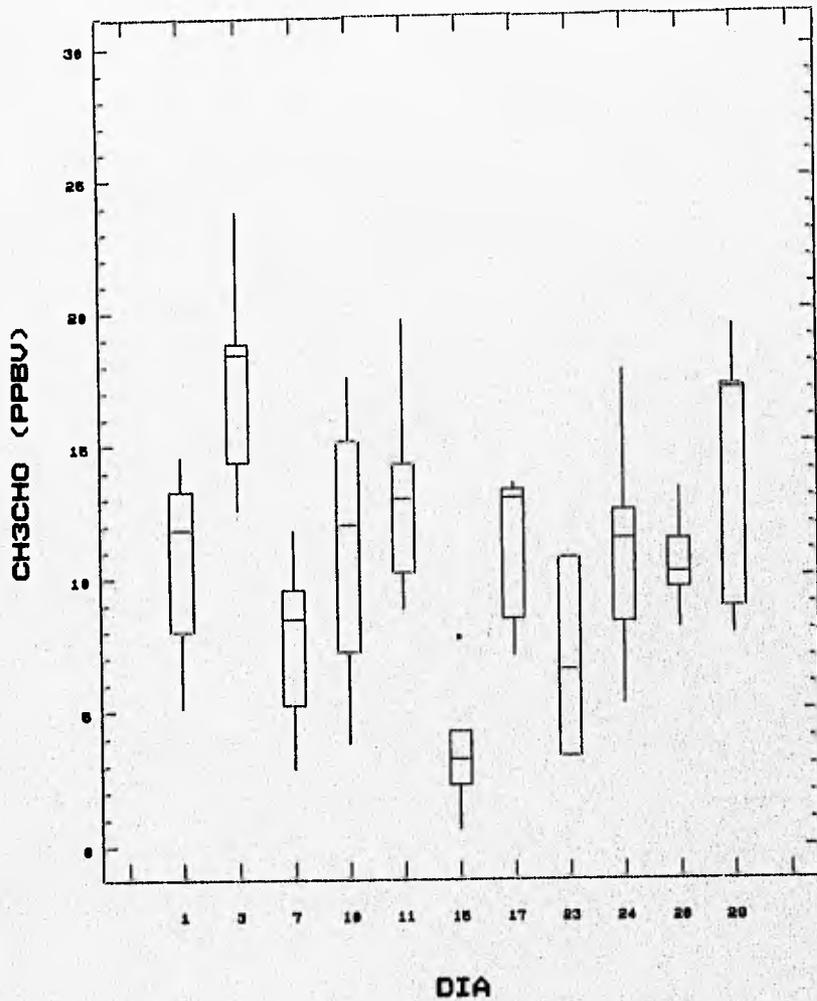


Fig.VII

```

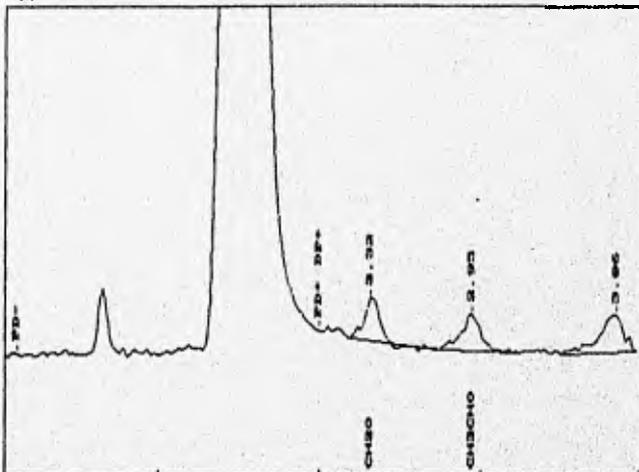
* Solvent Description: ACETONITRIL/AGUA
* Conditions: 2 ml/min
* Detector 0: CONDUCTIME Detector 1: FCI 0.1v
* Misc. Information: Centro de Ciencias de la Atmosfera Lptl:
*****
Starting Delay: 0.00 Ending retention time: 4.00
Area reject: 1200 One sample per 1.300 sec.
Amount injected: 1.00 Dilution factor: 1.00
Sample Weight: 1.00000

```

| PEAK NUM | RET TIME | PEAK NAME | CONCENTRATION in ppm | NORMALIZED CONC | AREA | HEIGHT | AREA/ HEIGHT | REF PEAK | % DELTA RET TIME | CONC/AREA |
|-------------|-------------|--------------|-------------------------|--------------------|-------|--------|-----------------|-------------|---------------------|------------|
| 1 | 2.318 | CH2O | 0.6024 | 49.3363% | 21873 | 3410 | 6.4 1 | 1 | 0 | 1.7668E-04 |
| 2 | 2.947 | CH3CHO | 0.6186 | 50.6637% | 24902 | 2889 | 8.6 1 | 2 | 0 | 2.1412E-04 |

TOTAL AMOUNT = 1.2210

Areas, times, and heights stored in: C:\ALD133.ATB
 Data File = C:\ALD133.PTS Printed on 03-14-1994 at 13:01:53
 Start time: 0.00 min. Stop time: 4.00 min. Offset: 2 mv.
 Full Range: 30 millivolts



Output redirected to Lpt1:
 M-1' 110394 B-10 Processed: 03-14-1994 13:07:30, segment 1, cycle 134
 RAW DATA SAVED IN FILE C:\ALD134.PTS

```

***** EXTERNAL STANDARD TABLE *****
***** 03-14-1994 13:08:38 Version 5.1 *****
* Sample Name: M-1' 110394 B-10 Data File: C:\ALD134
* Date: 03-14-1994 13:07:40 Method: AIRCARBO 03-14-1994 12:31:45 # 261
* Interface: 16 Cycle#: 134 Operator RBH Channel#: 0 Vial#: N.A.
* Starting Peak Width: 25 Threshold: .5 Area Threshold: 125
*****
* Instrument Type: ESPECTROFOT. UV/VIS Column Type: REVERSE PHASE
* Solvent Description: ACETONITRIL/AGUA
* Conditions: 2 ml/min
* Detector 0: CONDUCTIME Detector 1: FCI 0.1v
* Misc. Information: Centro de Ciencias de la Atmosfera Lptl:
*****

```