



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE PEROXIDOS  
TOTALES EN FASE GASEOSA EN LA CIUDAD DE MEXICO

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

**Q U I M I C A**

P R E S E N T A

**EDITH MENDOZA VILLAVICENCIO**



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

MEXICO, D.F.

2005



m. 343358



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Mendoza Villavicencio  
Edith

FECHA: 21- Abril - 2005

FIRMA: [Firma]

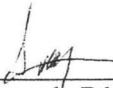
Jurado asignado:

Presidente	Profa. Liliana Saldivar Osorio
Vocal	Profa. María Isabel Gracia Mora
Secretario	Prof. Armando Báez Pedrajo
1 <sup>er</sup> Suplente	Prof. Juan Ramírez Balderas
2 <sup>do</sup> Suplente	Profa. Thalina Alejandra Rodríguez Fernández

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Química Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM.

Asesor



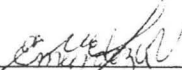
Dr. Armando Báez Pedrajo.

Supervisor técnico



Dr. Hugo Pascual Padilla Gordon.

Sustentante



Edith Mendoza Villavicencio.

**Agradecimiento especial**

**Al Dr. Agustín Muhlia, Coordinador del Observatorio de radiación solar  
del Instituto de Geofísica de la UNAM, por los datos aportados a este  
trabajo**



## Agradecimientos

Al Centro de Ciencias de la Atmósfera

Al Laboratorio de Química Atmosférica

Por las facilidades brindadas para la realización del presente trabajo.

Al Ing. Raúl Belmont

A la M en C Rocío García

Al Dr. Hugo Padilla

A la QFB Ma. Del Carmen Torres

Por su importante colaboración en este trabajo

A mis padres

A mis hermanos

---

## ÍNDICE

Página

<b>Índice</b>	1
<b>Introducción</b>	3
• Hipótesis	4
• Objetivos	4

### Capítulo I

Regiones Atmosféricas	5
• Tropopausa	5
• Estratosfera	5
• Mesosfera	5
• Termosfera	6
Nomenclatura por la composición de la atmósfera	6
• Homosfera	6
• Heterosfera	6
Naturaleza físico-química de la atmósfera	6
Esquema general de reactividad en la troposfera	8
Origen y decaimiento de los peróxidos	11
Acidificación la atmosférica	11
Métodos de colección	16
Patrón de la concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en la atmósfera	17

### Capítulo II

Método experimental	18
Muestreo	18
Equipo utilizado	20

---

	<b>Página</b>
<b>Análisis</b>	
• Reactivos	20
• Preparación de los reactivos	20
• Reactivo acondicionador	20
• Reactivo fluorescente	20
• Reactivo estabilizador	21
• Preparación de la curva estándar	21
• Procedimiento para el análisis de muestras, estándares y blancos	22
• Forma de inyección	22
• Procesamiento de datos	22
<b>Capítulo III</b>	
• Resultados experimentales del muestreo	23
• Curvas patrón	42
<b>Capítulo IV</b>	
• Análisis de resultados	51
<b>Conclusiones</b>	56
<b>Bibliografía</b>	57

## Introducción

Cantidades pequeñas de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) gaseoso se encuentran presentes en la atmósfera en forma natural, es inestable y se descompone fácilmente, reaccionando rápidamente con otros compuestos que se encuentran en el aire.

En la fase gaseosa, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se forma por interacciones del radical hidroperoxi ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) y del radical hidroperoxi hidratado ( $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HO}_2^\bullet$ ), el cual es producido por reacciones fotoquímicas con gases traza presentes en la atmósfera, como son el ozono y los compuestos orgánicos volátiles.

A los compuestos que se emiten directamente a la atmósfera se les denomina contaminantes primarios. Estos contaminantes primarios dan origen a otros compuestos, entre los que cabe destacar a los oxidantes atmosféricos como son el ozono, radicales libres ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HO}_2^\bullet$ , etc.),  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Estos contaminantes se les denomina secundarios.

El peróxido de hidrógeno participa también en el decaimiento del radical hidroperoxi ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) y como fuente del radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ). A este tipo de reacciones se les denominan fotoquímicas, siendo las responsables de la contaminación fotoquímica, que son consecuencia de las reacciones entre los compuestos de origen primario y secundario en presencia de la radiación solar. La literatura reporta un gran número de reacciones en las que intervienen el propio ozono, los óxidos de nitrógeno, los hidrocarburos, los óxidos de azufre y otros compuestos, como un ejemplo se puede mencionar que en presencia de la radiación ultravioleta las reacciones de los nitratos con otros radicales producen el compuesto conocido como nitrato de peroxiacilo (PAN). Entre otros ejemplos están la formación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y una serie de radicales libres.

El mecanismo de los oxidantes fotoquímicos es complejo, realizándose en etapas a través de una serie de reacciones químicas, la mezcla resultante de todas estas sustancias da lugar al denominado "smog fotoquímico".

El peróxido de hidrógeno se reconoce como el principal agente oxidante en la conversión de bióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) en ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) el cual contribuye a la acidificación del rocío, neblina, nubes y lluvia, esta oxidación es particularmente importante ya que disminuye el pH rápidamente. El  $\text{SO}_2$  en presencia de oxidantes como  $\text{O}_3$  y  $\text{O}_2$  necesita un metal de transición (Fe, Cu y Mn), por medio de este mecanismo, la reacción es más lenta y por consiguiente se retarda el proceso de acidificación del agua presente en la atmósfera.

La cuantificación de peróxido de hidrógeno ya sea en fase gaseosa o en fase líquida es de gran interés ya que proporciona información acerca de los procesos de oxidación que tienen lugar en el ambiente, y será el objetivo principal de este trabajo.

### **Hipótesis**

En presencia de radiación solar intensa se incrementan los niveles de peróxido de hidrógeno. La humedad absoluta y la temperatura afectan la concentración de peróxido de hidrógeno en el ambiente.

### **Objetivo**

- Determinar la cantidad de peróxidos en el aire de la ciudad de México.
- Determinar si tiene alguna variación en la concentración con respecto a las horas del día.
- Determinar el comportamiento de la concentración del  $\text{H}_2\text{O}_2$  con respecto a las condiciones meteorológicas como son la humedad y la temperatura.
- Establecer las condiciones para utilizar el método de la trampa fría.

## CAPITULO I

La Tierra está envuelta por una masa gaseosa en la cual se desarrollan muchas formas de vida. Esta envoltura es la más externa de la esfera geoquímica y consiste en una mezcla de gases, partículas y vapor de agua. Por muchos siglos el hombre la consideró como un receptor, sin restricción alguna, de los productos resultantes de sus múltiples actividades. No fue hasta hace algunas décadas, que el hombre comenzó a entender y a preocuparse por los efectos ecológicos de la contaminación en el ambiente.

### Regiones atmosféricas

La atmósfera ha sido dividida de acuerdo a los estudios que se realizan en ella. La división más común es la que se basa en el gradiente de la temperatura.

**Troposfera.** La troposfera es la primera capa de la atmósfera a partir de la superficie, se extiende de la superficie a la tropopausa, a una altura aproximada de 18 Km en los trópicos y 12 Km en las latitudes medias. Esta capa contiene alrededor del 85-90% de la masa de la atmósfera, es a menudo dinámicamente inestable con rápidos intercambios verticales de energía y masa asociados con una actividad convectiva. La troposfera termina en la tropopausa.

En la tropopausa la temperatura no cambia con la altitud.

**Estratosfera.** Es la capa que se encuentra arriba de la tropopausa, se extiende aproximadamente hasta 50 Km de altura, en esta región la temperatura se incrementa con la altitud y termina en la estratopausa. En esta capa no hay cambio de la temperatura con la altura.

**Mesosfera.** La mesosfera principia en la estratopausa y se extiende de los 50 Km hasta la mesopausa a 85 Km en altitud. En la mesosfera la temperatura decrece rápidamente con la altura, esta capa es muy importante por los procesos fotoquímicos como, por ejemplo, las emisiones luminosas observadas, conocidas como resplandor atmosférico.

**Termosfera.** Es la capa que se encuentra por encima de la mesopausa y se extiende desde los 85 Km hasta el espacio exterior. En esta región la temperatura se incrementa con la altitud dependiendo fuertemente de los niveles de la actividad solar. Los gradientes de la temperatura son el resultado de la absorción de energía, debida principalmente a la radiación ultravioleta con una longitud de onda inferior a  $1750 \text{ \AA}$  que es gradualmente absorbida por los gases atmosféricos y gran parte de esta absorción es utilizada para calentar la termosfera.

### **Naturaleza fisico-química de la atmósfera**

Considerando su composición, la atmósfera puede ser dividida en dos regiones:

- a) La homosfera. Esta región se extiende desde la superficie de la tierra hasta la mesopausa. Aquí la proporción relativa de los principales constituyentes del aire no cambia.
- b) La heterosfera. Esta región se extiende desde la mesopausa hasta el espacio exterior. Aquí la composición comienza a cambiar con la altura debido a la disociación del oxígeno y procesos de difusión, sobre todo del hidrógeno que se escapa hacia el espacio exterior.

En su totalidad la atmósfera puede ser descrita en términos de su constitución física y su composición química.

El aire prácticamente puede ser considerado como un gas compuesto por moléculas y átomos con movimiento aleatorio. La atmósfera contiene numerosas partículas cargadas (iones y electrones) bajo la influencia del campo magnético y eléctrico de la tierra.

En la tabla 1.1 se encuentran la composición de los principales constituyentes permanentes y los gases inertes y la tabla 1.2 describe algunos de los constituyentes variables menores de la atmósfera.

Los constituyentes permanentes son el oxígeno (21%), el nitrógeno (78%), el argón (0.94%) y los demás gases nobles.



**Tabla 1.1.** Constituyentes permanentes e inertes del aire.

Molécula	Masa molecular	Porcentaje por volumen
N <sub>2</sub>	28.014	78.084
O <sub>2</sub>	31.999	20.946
Ar	39.948	0.934
CO <sub>2</sub>	44.009	0.033
Ne	20.183	0.0018
He	4.0026	0.00053
Kr	83.800	0.0001

**Tabla 1.2.** Constituyentes variables. Son algunos de los gases que forman la atmósfera.

Molécula	Región atmosférica donde se encuentra.
O <sub>3</sub> (ozono)	Su concentración se incrementa con la altura y es máxima en la estratosfera.
H <sub>2</sub> O (vapor de agua)	Su concentración es variable en la troposfera y su disociación ocurre en la mesosfera.
NO <sub>2</sub> , NO (óxidos de nitrógeno)	La concentración de estos óxidos es variable en la troposfera y es afectada principalmente por emisiones industriales y procesos fotoquímicos; la disociación del NO <sub>2</sub> ocurre en la mesosfera y estratosfera.
CO (monóxido de carbono)	Su concentración es variable principalmente en la troposfera.
CH <sub>4</sub> (metano)	Su concentración es variable; se oxida en la estratosfera y su disociación ocurre en la mesosfera.
SO <sub>2</sub> (dióxido de azufre)	Se incrementa en la atmósfera por la actividad volcánica, descomposición de las plantas y como resultado de la combustión de combustibles fósiles.

Los constituyentes variables son compuestos cuya concentración varía, el más importante es el vapor de agua, el cual puede estar presente en una concentración que va desde 0.02 a 4.0% en peso. La concentración del vapor de agua en el aire depende de varios factores, entre los cuales la temperatura es una de las variables más importantes. El vapor de agua juega un papel importante en la regulación de las condiciones climáticas.

Otro de los constituyentes variables muy importante es el bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), cuya concentración ha ido incrementándose debido a la combustión del carbón fósil y la deforestación. Actualmente se encuentra en una concentración promedio que va de los 360 a 380 ppm (partes por millón). Este gas tiene una gran importancia debido a que se le considera el más abundante gas de invernadero y al que se le atribuye en gran parte el calentamiento de la Tierra.

Los constituyentes inertes lo forman el grupo de los gases raros como son el argón que ya se mencionó, helio, criptón y radón cuyas concentraciones son reportadas en la tabla 1.1.

Además de los gases mencionados anteriormente, se encuentra un gran número de partículas sólidas y líquidas suspendidas, de diferentes tamaños, teniendo un intervalo de  $5 \cdot 10^{-3}$  a 20 micras de radio. Estas partículas son llamadas aerosoles y juegan un papel importante en el mecanismo de formación de núcleos de condensación y en la formación de cristales de hielo. Muchos aerosoles están involucrados en los procesos químicos que forman parte de la contaminación atmosférica.

### **Esquema general de reactividad en la troposfera**

Cuando algunas sustancias, compuestos o formas de energía se encuentran en el aire en concentraciones o niveles tales que pueden causar daños o molestias a personas, animales, vegetación o materiales, se denominan contaminantes atmosféricos.

La contaminación se origina por la emisión de compuestos denominados contaminantes primarios, que son el monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), óxidos de azufre ( $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ ), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), hidrocarburos ( $\text{HC}_n$ ), aerosoles (partículas sólidas y líquidas), sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), plomo, bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y otros compuestos. Estos contaminantes primarios dan lugar a otros compuestos, entre los que cabe destacar los oxidantes fotoquímicos. A estos contaminantes se les denomina contaminantes secundarios porque no se emiten, sino que se forman por reacciones fotoquímicas en la atmósfera. Varios gases químicamente reactivos

(tabla 1.3), controlan en gran parte, la capacidad oxidativa de la troposfera, así como la abundancia del ozono. Las emisiones de  $\text{NO}_x$  y  $\text{CO}$  están dominadas por las actividades humanas.

**Tabla 1.3** Gases emitidos a la atmósfera a partir de fuentes naturales.

Gas	Fuente principal
$\text{CH}_4$	Descomposición biológica anaeróbica
$\text{NH}_3$	Descomposición biológica anaeróbica
$\text{H}_2\text{S}$	Descomposición biológica anaeróbica
DMS	Plancton marino
HCl	Descomposición biológica anaeróbica y volcanes
$\text{CH}_3\text{Cl}$	Océanos
$\text{CH}_3\text{I}$	Océanos
$\text{CO}$	$\text{CH}_4$ atmosférico, incendios
$\text{CO}_2$	Descomposición biológica anaeróbica, respiración
$\text{SO}_2$	Volcanes

**Tabla 1.4** Principales gases emitidos a la atmósfera a partir de fuentes antropogénicas.

Gas	Fuente principal
$\text{CO}_2$	Combustión (petróleo, carbón)
$\text{CO}$	Combustión incompleta (automóviles)
$\text{VOCs}^a$	Evaporación de combustibles y disolventes
$\text{SO}_2$	Combustión (petróleo, carbón), fundiciones
$\text{NO}_x$	Combustión a alta temperatura (automóviles)

Los precursores de los contaminantes secundarios son los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos, emitidos en grandes cantidades a través de emisiones vehiculares y procesos industriales. En consecuencia, se denomina contaminación fotoquímica a la originada por gases y

<sup>a</sup> Compuestos orgánicos volátiles.

aerosoles formados en las reacciones producidas en la atmósfera en presencia de la radiación solar.

En las reacciones fotoquímicas se forman una serie de sustancias complejas, cuyos productos de reacción son el ozono, aldehídos, peróxido de hidrógeno, radicales libres, nitrato de peroxiacilo (PAN) y otras de creciente importancia en los núcleos urbanos.

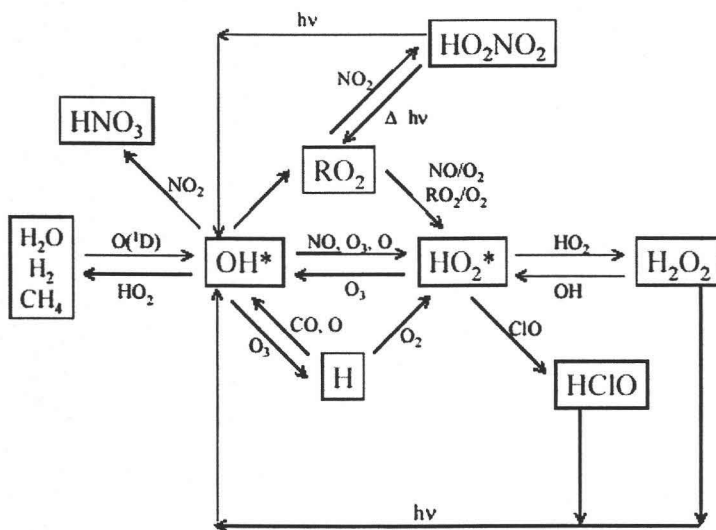
En la estratosfera, el ozono ( $O_3$ ), el más abundante de los oxidantes fotoquímicos, realiza una función protectora de la vida animal y vegetal de la Tierra, filtrando la radiación ultravioleta de onda corta procedente del sol. En la baja atmósfera, paradójicamente, el ozono encaja dentro de la definición de "contaminante atmosférico". Una característica importante del ozono es que es un contaminante secundario, es decir, no es emitido directamente a la atmósfera sino que se produce en la troposfera baja mediante reacciones fotoquímicas.

El peróxido de hidrógeno y los peróxidos orgánicos en la troposfera son de gran importancia en la composición química y en los ciclos de la misma, ya que con respecto al tiempo y debido a fenómenos naturales y emisiones antropogénicas sufren cambios constantes.

Para conocer más acerca de estos fenómenos es necesario entender la distribución y abundancia de los gases traza incluyendo el carbono, nitrógeno, compuestos de azufre y halógenos. Estos gases traza reaccionan en una gran variedad de formas con los oxidantes atmosféricos como son el  $O_3$ , los  $NO_3^-$ , el  $OH^\bullet$  y los radicales  $HO_2^\bullet$  y  $RO_2^\bullet$ . En la troposfera el  $OH^\bullet$  es el oxidante más importante y se produce principalmente por la fotólisis de  $O_3$ , los radicales  $OH^\bullet$  son regenerados por reacciones que involucran a  $HO_2^\bullet$ ,  $H_2O_2$ ,  $CH_3OOH$  y  $CH_2O$ . Los radicales  $OH^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$  y  $RO_2^\bullet$ , se pueden acumular en la troposfera, por lo cual la medición directa de estos radicales, principalmente el  $OH^\bullet$  y el  $H_2O_2$  está totalmente justificada. (Lee *et al* 2000).

**Origen y decaimiento del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Los hidroperóxidos son conocidos como productos secundarios de reacciones fotoquímicas que forman radicales libres NO<sub>x</sub>, CO, CH<sub>4</sub> los cuales a su vez son afectados por los niveles de compuestos químicos. En adición a parámetros meteorológicos como son humedad atmosférica, temperatura y presión, también influyen en la fase gaseosa de los hidroperóxidos. En esta fase el hidroperóxido principal es el peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



**Figura 1.1.** Diagrama general de las reacciones de fotólisis de los radicales OH\*, HO<sub>2</sub>\*, RO<sub>2</sub>\*. (OH\* hidroxilo, HO<sub>2</sub>\* hidroperoxi, RO<sub>2</sub>\* peróxido orgánico).

El origen primario propuesto del radical hidroxilo HO\* se resume a continuación: la fotólisis del O<sub>3</sub> debido a la radiación de onda corta de 320 nm permite a los átomos de oxígeno excitados (1D) reaccionar con el vapor de agua, de acuerdo a:



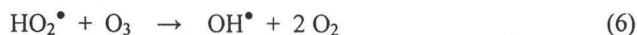
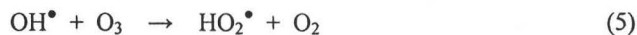
La mayoría de los O ( $^1D$ ) reaccionan con los O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> (oxígeno y nitrógeno moleculares) para regenerar O<sub>3</sub>. (Ecuaciones 3 y 4)



A 298 K, a una atmósfera de presión y al 50% de humedad relativa, se produce  $\sim 0.2$  OH $^\bullet$  a partir de cada átomo de O( $^1D$ ) formado. La fotólisis de O<sub>3</sub> en presencia de vapor de agua es la mayor fuente de OH $^\bullet$  en la troposfera, especialmente en la troposfera baja cuando la razón de mezclado es alta. El radical OH $^\bullet$  es la llave de las especies reactivas en la troposfera, ya que reacciona con los compuestos orgánicos y con los clorofluorocarbonos (CFCs) (Atkinson 2000)

El conocimiento del papel del OH $^\bullet$  aun a pesar de su baja concentración fue el paso principal para entender la química atmosférica. Los tiempos de vida media de la mayoría de los gases atmosféricos, están determinados por las concentraciones del OH $^\bullet$  y por sus coeficientes de reacciones correspondientes. Los gases que no reaccionan con el OH $^\bullet$  tienen una larga residencia en la atmósfera, pero son destruidos en la estratosfera y tienen una influencia notable en la química del ozono estratosférico. Entre estos últimos se pueden mencionar los clorofluorocarbonos (CFCL<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) y el N<sub>2</sub>O.

En ausencia de NO<sub>x</sub> o en una concentración suficientemente baja, reacciona el O<sub>3</sub>, con los radicales OH $^\bullet$  y HO<sub>2</sub> $^\bullet$ :

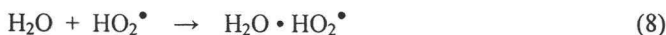
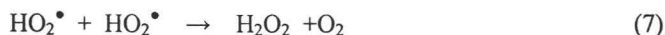


Esto es adicional a los procesos del O<sub>3</sub> troposférico (Atkinson 2000).

---

<sup>b</sup> M es un sustrato aceptor de energía, llamado tercer cuerpo. Puede ser O<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>.

El  $\text{H}_2\text{O}_2$  se produce en reacciones que involucran a los radicales hidroperoxi y el hidroperoxi hidratado:



El radical hidratado se encuentra en un porcentaje muy bajo de la concentración total de  $\text{HO}_2^\bullet$  en la troposfera cuando la humedad relativa es alta (Calvet, Stockwell 1983).

Se demostró que las concentraciones de  $\text{OH}^\bullet$  en los trópicos son más altas debido a la intensidad de la radiación ultravioleta, como consecuencia de que existe un mínimo en la vertical de la columna de ozono. Por consiguiente, la eficiencia de la oxidación atmosférica está fuertemente determinada por los procesos tropicales. (Gerringa 2004)

En las reacciones de degradación de los VOCs se produce la formación de intermediarios como los radicales  $\text{RO}_2^\bullet$  y  $\text{HO}_2^\bullet$ ; estos radicales reaccionan con el NO para convertirlo a  $\text{NO}_2$ . En la ausencia de NO ó en concentraciones muy bajas, los radicales  $\text{OH}^\bullet$  y  $\text{HO}_2^\bullet$  reaccionan con el ozono:



La reacción del ozono con alcanos en la fase gas produce una serie compleja de productos estables y de radicales. Varios estudios recientes han presentado evidencias de que estas reacciones son la base para la producción directa de radicales  $\text{OH}^\bullet$ .

#### Acidificación atmosférica.

La existencia de bióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) al igual que los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) en la troposfera, debido a las erupciones volcánicas y a las actividades antropogénicas, intervienen en la variación del pH de la lluvia, el rocío, nubes y la neblina.

La acidificación es un ejemplo claro de las interrelaciones entre los distintos factores ambientales: la atmósfera, el suelo, el agua y los organismos vivos (biota). Por consiguiente la contaminación atmosférica producida por los  $\text{SO}_x$  y  $\text{NO}_x$  afecta directamente o indirectamente al agua, al suelo y a la biota.

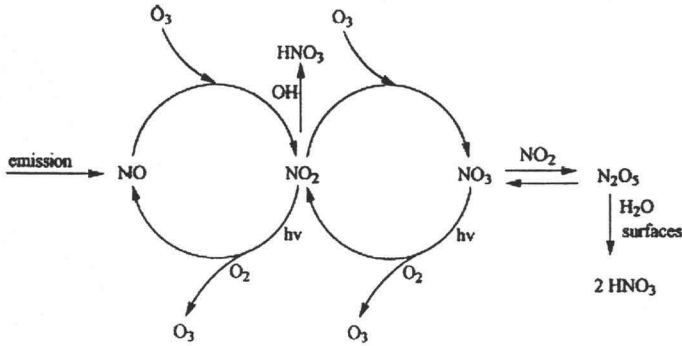
Entendemos por acidificación del medio la pérdida de la capacidad neutralizante del suelo y del agua, como consecuencia del retorno a la superficie de la tierra en forma de ácidos de los óxidos de nitrógeno y de azufre descargados a la atmósfera.

La amplitud e importancia de la acidificación del medio son debidas, principalmente, a las grandes cantidades de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$  lanzados a la atmósfera, siendo de destacar que del total de las emisiones de  $\text{SO}_2$  en el globo terrestre, aproximadamente la mitad son producidas por las actividades antropogénicas y que la mayor parte de éstas se producen en las regiones industrializadas del hemisferio norte que ocupa menos del 5% de la superficie terrestre.

El proceso de acidificación se compone de la siguiente forma:

- El azufre se encuentra en un principio en estado elemental, fijado en los combustibles fósiles.
- El nitrógeno en forma elemental se encuentra en el aire.
- Durante el proceso de combustión empleando combustibles fósiles se liberan azufre y nitrógeno, como bióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) respectivamente.
- Los óxidos de azufre y nitrógeno sufren una serie de fenómenos tales como transporte a gran distancia, reacciones químicas, fenómenos de depositación. Con el tiempo estos óxidos y los distintos compuestos a que dan lugar retornan a la superficie de la tierra donde son absorbidos por los suelos, el agua o la vegetación.





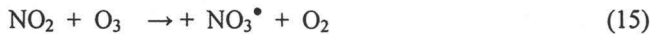
**Figura 1.2.** Esquema general de reacción de los NO<sub>x</sub>. (Atkinson Atmospheric Environment 34 (2000) 2063-2101).

La figura 1.2 muestra la secuencia de oxidación del NO<sub>x</sub> por el radical OH<sup>•</sup> que como paso final forma el ácido nítrico.

Las reacciones 12 y 13 muestran los mecanismos de oxidación de los óxidos de nitrógeno, para formar el correspondiente ácido nítrico



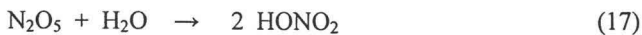
Adicionalmente NO y NO<sub>2</sub> pueden reaccionar con O<sub>3</sub>:



NO<sub>2</sub> y NO<sub>3</sub> reaccionan entre si para formar N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en un proceso reversible:



Mentel *et al* 1996 demostraron que en fase gas N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> reacciona con vapor de agua:



Morris y Niki mostraron que NO<sub>3</sub> reacciona con acetaldehído y por analogía con otros aldehídos; y sustraer un átomo de H del acetaldehído:



Se han mostrado las reacciones más comunes de la formación del ácido nítrico, uno de los procesos más importante de acidificación es la oxidación del bióxido de azufre mediante radicales peróxidos:



En condiciones de cielo limpio, estas son las reacciones predominantes para la oxidación del  $\text{SO}_2$ .

### Métodos de colección.

Existen diferentes métodos para la colección de muestras de peróxidos en fase gaseosa, entre la cuales podemos mencionar a :

- Colección por burbujeo. A una muestra de agua se le hace pasar un flujo de aire determinado.
- Colección criogénica. El vapor de agua contenido en el aire se condensa en una trampa de vacío inmersa en un baño de hielo seco y acetona.
- Colección con un tubo denuder. Es un cilindro recubierto interiormente por una capa químicamente reactiva la cual selecciona componentes gaseosos específicos, principalmente gases oxidantes.

La determinación de el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fase gaseosa se lleva a cabo por uno o más de los siguientes métodos:

- quimioluminiscencia,
- b) fluorescencia,
- c) colorimetría.

La variación en los diferentes métodos de colección, el tiempo de muestreo y el flujo de aire influye directamente en el valor de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### **Patrón de la concentración de $\text{H}_2\text{O}_2$ en la atmósfera.**

Con base en los valores de concentración reportados por diferentes autores (Tabla 1 Sakugawa 1990), el  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobresale el siguiente comportamiento:

- La concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es más alta en la tarde y menor por la noche.
- La concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es más alta en verano y menor en invierno.
- De acuerdo a la latitud, la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se incrementa de norte a sur.
- La radiación solar, específicamente la radiación ultravioleta, incrementa la formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- La temperatura afecta las reacciones entre las especies químicas en la atmósfera incrementando significativamente la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{O}_3$ .
- El vapor de agua contenido en el aire influye en la formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## CAPÍTULO II

**Método Experimental**

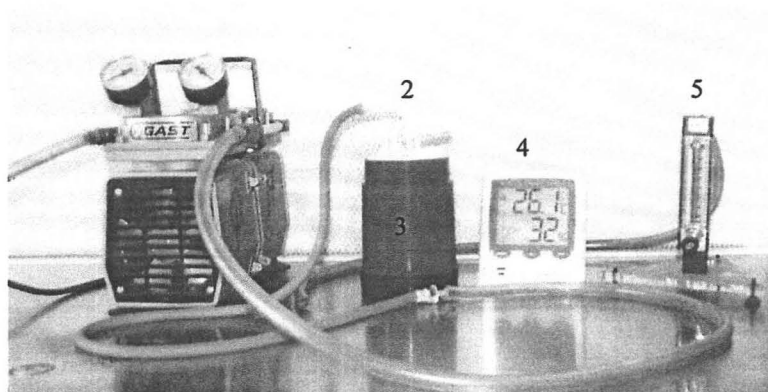
En la mayoría de los métodos de análisis de peróxidos, las muestras tienen que analizarse inmediatamente después de la colección, sin embargo la detección fluorescente además de permitir el análisis de peróxidos tanto en fase gaseosa como en agua de lluvia, tiene la ventaja de que las muestras estabilizadas con el ácido parahidroxifenilacético, el cual forma un dímero, puede conservarse durante una semana bajo condiciones ambientales (Keuken *et al*, 1988; Olszyna *et al*, 1988; Kelly *et al*, 1985).

**Muestreo**

Para coleccionar el peróxido de hidrógeno en fase gaseosa se utilizará el método de la trampa fría (Sakugawa y Kaplan 1986), el cual consiste en utilizar un baño de hielo seco ( $-70^{\circ}\text{C}$  a  $-60^{\circ}\text{C}$ ) como refrigerante ya que a esta temperatura el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fase vapor se atrapa por completo junto con el vapor de agua condensado. La trampa de vacío que se utilizó en este muestreo es de vidrio de 50 mL con un diámetro interno de 3.0 cm y una altura de 15 cm. Las muestras se coleccionaron en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) de forma aleatoria dos días por semana, en periodos de dos horas cada una, entre las 9:30 y 17:00 horas aplicando un flujo promedio de  $1.7 \text{ L min}^{-1}$ .

Una vez coleccionada la muestra se tomaron 1.8 ml de ésta y se colocaron en un vial de 10 ml color ámbar, se agrega 0.3 ml de biftalato de potasio monobásico 0.1 M (para tener un pH aproximado de 5.5, para evitar posibles reacciones con  $\text{SO}_2$ ), 0.3 ml de EDTA  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  (para complejar metales tales como Fe, Cu y Mn) y 0.3 ml del reactivo fluorescente  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  (ácido p-hidroxifenil acético) y peroxidasa (Sigma 269 unidades purpurogallin  $\text{mg}^{-1}$  tipo VI) para formar el dímero del ácido para detectarlo por fluorescencia. Después de un minuto de reacción se agregaron 0.3 ml de NaOH 0.2 M (para estabilizar la fluorescencia). Inmediatamente después se

determinó el peróxido total en la muestra ( $H_2O_2$  y peróxidos orgánicos); el análisis se realizó por HPLC con detección de fluorescencia a  $\lambda=320$  y 410 nm (de excitación y de emisión respectivamente); utilizando agua como fase móvil a un flujo de 0.2 mL/min.



**Figura 2.1.** Equipo de muestreo. 1.-Bomba de vacío, 2.-Trampa de vacío, 3.-Frasco dewar, 4.-higrómetro, 5.-Rotámetro.



**Figura 2.2.** Cromatógrafo de líquidos de alta presión con detector de fluorescencia.

**Equipo utilizado**

Se utilizó un detector fluorescente Spectra-System FL3000 (Thermoseparation products), acoplado a una bomba Spectra-System P2000 (Thermoseparation products) y una interfase Spectra-System SN4000.

**Análisis.****Reactivos**

- Ftalato ácido de potasio 0.1M
- NaOH 10 N
- NaOH 0.2 M
- EDTA 0.001 M
- Ácido p-hidroxifenilacético
- Peroxidasa 269 unidades purpurogallin  $\text{mg}^{-1}$  tipo VI, RZ 2.7.

**Preparación de los reactivos**

Reactivo acondicionador.

- Pesar 1.02115 g de ftalato ácido de potasio y aforar con agua desionizada a 50 ml
- Pasar la solución anterior a un vaso de precipitado de 100 mL y ajustar el pH a 5.5 utilizando hidróxido de sodio (NaOH) 10 N (20g en 50 mL)
- Agregar a la solución anterior 0.01861 g de EDTA.
- Transferir a un frasco para su almacenamiento en el refrigerador.

Reactivo fluorescente.

- Pesar 0.01521 g de ácido p-hidroxifenilacético y 0.0016 g de peroxidasa, aforar con agua desionizada a 10 mL, almacenar en un frasco color ámbar en el refrigerador.

Reactivo estabilizador.

- Pesar 0.4 g de NaOH y aforar con agua desionizada a 50 mL, transferir a un frasco para su almacenamiento en el refrigerador.

**Preparación de la curva estándar.**

1. Estándar de 10,000  $\mu$  M

Tomar 1.02 mL de  $H_2O_2$  al 30% en volumen y aforar con agua desionizada a 1000 mL.

2. Estándar de 100  $\mu$  M

De 1 tomar 2 mL y aforar con agua desionizada a 200 mL.

3. Estándar de 2  $\mu$  M

De 2 tomar 2 mL y aforar con agua desionizada a 100 mL.

4. Estándar de 3  $\mu$  M

De 2 tomar 3 mL y aforar con agua desionizada a 100 mL.

5. Estándar de 5  $\mu$  M

De 2 tomar 5 mL y aforar con agua desionizada a 100 mL.

6. Estándar de 7  $\mu$  M

De 2 tomar 7 mL y aforar con agua desionizada a 100 mL.

7. Estándar de 12  $\mu$  M

De 2 tomar 12 mL y aforar con agua desionizada a 100 mL.

8. Estándar de 15  $\mu$  M

De 2 tomar 15 mL y aforar con agua desionizada a 100 mL.

En caso de que las concentraciones sean mayores, el tubo fotomultiplicador se satura, por lo tanto, se recomienda realizar diluciones.

**Procedimiento para análisis de muestras, estándares y blancos.**

- Tomar una alícuota de 1.8 mL del estándar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- Añadir 0.3 mL de reactivo acondicionador.
- Añadir 0.3 mL de reactivo fluorescente y esperar un minuto.
- Transcurrido el tiempo añadir 0.3 mL de reactivo estabilizador.

**Forma de inyección**

Se trabaja a un flujo de 0.2 mL/min y se usa agua como eluyente, se espera a que se establezca la línea base y se inyecta la muestra. Se lee la respuesta del detector en unidades de fluorescencia (UF). Para realizar la siguiente inyección es necesario que la línea base se establezca nuevamente. Se juntan las muestras de quince días aproximadamente (tiempo en el que se conservan las muestras en buen estado), contando a partir de la fecha de la primera muestra colectada, para realizar el análisis.

**Procesamiento de datos.**

Con los valores obtenidos en la curva estándar, la cual tiene un comportamiento cuadrático, se transforman los valores de UF en valores de concentración. Para ello se requiere resolver la ecuación de la curva.

$$y = ax^2 + bx + c$$

Donde c es igual al resultado de la resta entre el término independiente y las UF.



**Resultados**

Resultados obtenidos del muestreo en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera en Ciudad Universitaria.

CU aire 12-sep-1		Soleado			
	Flujo	Temp. K	Humedad %		vap agua 10.26 mL
9:55	1.59	293.55	58		P vap t = 26.05 mb
11:00	1.58	294.55	51		P vap r = 13.29 mb
12:00	1.60	296.85	44		Ha = 9.76 g/m
	1.59	294.98	51.0		% recup. 105.10 %
					=

Vol. Muestra 1.9 mL

Vapor de agua	vap agua
Presion de vapor total	P vap t
Presion de vapor real	P vap r
Humedad absoluta	Ha
% de recuperación	% recup.

CU aire 12-sep-2		Soleado			
	Flujo	Temp. K	Humedad %		vap agua 9.31 mL
12:30	1.59	297.65	42		P vap t = 35.11 mb
13:30	1.59	300.55	35		P vap r = 12.87 mb
14:00	1.58	301.55	33		Ha = 9.30 g/m
	1.59	299.92	36.67		% recup. 100.13 %
					=

Vol. Muestra 1.3 mL

CU aire 17-sep-1		Soleado			
	Flujo	Temp. K	Humedad %		vap agua 9.24 mL
11:05	1.57	293.75	59		P vap t = 29.43 mb
12:05	1.61	296.65	48		P vap r = 14.52 mb
13:10	1.61	300.55	41		Ha = 10.60 g/m
	1.60	296.98	49.33		% recup. 87.20 %
					=

Vol. Muestra 1.8 mL

CU aire 17-sep-2		Soleado				
	Flujo	Temp. K	Humedad %		vap agua	5.61 mL
13:15	1.61	300.55	40		P vap t =	37.40 mb
14:15	1.60	300.45	36		P vap r =	13.71 mb
15:15	1.60	301.95	34		Ha =	9.87 g/m
	1.60	300.98	36.67		% recup.	56.85 %
					=	

Vol. Muestra 1.08 mL

CU aire 18-sep-1		Nubes bajas				
	Flujo	Temp. K	Humedad %		vap agua	11.63 mL
10:05	1.58	292.45	70		P vap t =	25.16 mb
11:15	1.57	294.05	66		P vap r =	15.76 mb
12:05	1.58	296.75	52.00		Ha =	11.60 g/m
	1.58	294.42	62.67		% recup.	100.20 %
					=	

Vol. Muestra 2.2 mL

CU aire 18-sep-2		Nublado con viento del Sureste				
	Flujo	Temp. K	Humedad %		vap agua	7.28 mL
12:40	1.56	298.25	45		P vap t =	35.11 mb
13:35	1.59	301.25	37		P vap r =	14.16 mb
14:33	1.59	300.25	39		Ha =	10.23 g/m
	1.58	299.92	40.33		% recup.	71.16 %
					=	

Vol. Muestra 1.3 mL

CU aire 22-sep-1		Soleado				
	Flujo	Temp. K	Humedad %		vap agua	9.21 mL
11:00	1.59	295.95	50		P vap t =	30.03 mb
12:00	1.58	296.65	46		P vap r =	13.42 mb
13:00	1.59	299.35	38		Ha =	9.78 g/m
	1.59	297.32	44.67		% recup.	94.14 %
					=	

Vol. Muestra 1.75 mL

CU aire 23-sep-1		Soleado			
	Flujo	Temp. K	Humedad %		
10:00	1.57	293.05	62	vap agua	9.90 mL
11:00	1.60	294.45	53	P vap t ≡	25.94 mb
12:00	1.60	297.25	42	P vap r =	13.58 mb
				Ha =	9.98 g/m
	1.59	294.92	52.33	% recup.	99.25 %
				=	

Vol. Muestra 1.88 mL

CU aire 23-sep-2		Soleado			
	Flujo	Temp. K	Humedad %		
12:50	1.59	298.25	40	vap agua	8.03 mL
13:50	1.60	299.55	35	P vap t ≡	34.42 mb
15:05	1.59	300.95	32	P vap r =	12.28 mb
				Ha =	8.88 g/m
	1.59	299.58	35.67	% recup.	90.48 %
				=	

Vol. Muestra 1.70 mL

CU aire 24-sep-1		Soleado			
	Flujo	Temp. K	Humedad %		
10:30	1.58	292.95	59	vap agua	9.16 mL
11:45	1.60	295.55	48	P vap t ≡	26.70 mb
12:30	1.60	297.65	43	P vap r =	13.35 mb
				Ha =	9.79 g/m
	1.59	295.38	50.0	% recup.	93.54 %
				=	

Vol. Muestra 1.75 mL

CU aire 24-sep-2		Soleado			
	Flujo	Temp. K	Humedad %		
13:00	1.58	298.95	36	vap agua	8.35 mL
14:25	1.61	301.45	31	P vap t ≡	37.62 mb
15:00	1.60	302.85	30	P vap r =	12.16 mb
				Ha =	8.76 g/m
	1.60	301.08	32.33	% recup.	95.39 %
				=	

Vol. Muestra 1.60 mL

CU aire 26-sep-1		Soleado			
	Flujo	Temp. K	Humedad %		vap agua
10:15	1.61	293.85	60		10.98 mL
11:15	1.59	293.85	59		P vap t = 25.84 mb
12:15	1.56	296.85	44		P vap r = 14.04 mb
	1.59	294.85	54.33		Ha = 10.32 g/m
					% recup. 106.38 %
					=

Vol. Muestra 2.08 mL

CU aire 29-sept-1		Nublado			
	Flujo	Temp. K	Humedad %		vap agua
11:15	1.58	292.45	64		9.77 mL
12:15	1.57	293.85	64		P vap t = 24.09 mb
13:15	1.59	294.85	53		P vap r = 14.53 mb
	1.58	293.72	60.33		Ha = 10.72 g/m
					% recup. 91.08 %
					=

Vol. Muestra 1.85 mL

CU aire 30-sept-1		Nublado			
	Flujo	Temp. K	Humedad %		vap agua
10:40	1.58	290.65	51		7.78 mL
11:40	1.59	290.55	57		P vap t = 20.09 mb
12:40	1.58	291.25	52		P vap r = 10.71 mb
	1.58	290.82	53.33		Ha = 7.98 g/m
					% recup. 97.39 %
					=

Vol. Muestra 1.47 mL

CU aire 30-sep-2		Nublado			
	Flujo	Temp. K	Humedad %		vap agua
13:20	1.57	292.95	48		7.29 mL
14:20	1.57	293.25	46		P vap t = 23.74 mb
15:20	1.57	294.25	44		P vap r = 10.92 mb
	1.57	293.48	46.0		Ha = 8.07 g/m
					% recup. 90.40 %
					=

Vol. Muestra 1.37 mL

CU aire 30-sep-3		Nublado				
	Flujo	Temp. K	Humedad %	vap agua		
15:40	1.56	293.15	49	P vap t =	7.57 mL	
16:40	1.57	292.85	49	P vap r =	22.68 mb	
17:25	1.57	292.25	52	Ha =	11.34 mb	
	1.57	292.75	50.0	% recup.	8.40 g/m	
				=	90.12 %	

Vol. Muestra 1.42 mL

CU aire 1-oct-1		Nublado				
	Flujo	Temp. K	Humedad %	vap agua		
10:20	1.58	291.25	55	P vap t =	7.16 mL	
11:20	1.58	291.55	51	P vap r =	22.08 mb	
12:20	1.58	294.15	44	Ha =	11.04 mb	
	1.58	292.32	50.0	% recup.	8.18 g/m	
				=	87.48 %	

Vol. Muestra 1.35 mL

CU aire 1-oct-2		Soleado				
	Flujo	Temp. K	Humedad %	vap agua		
12:40	1.57	294.75	42	P vap t =	6.92 mL	
13:40	1.57	294.45	40	P vap r =	25.52 mb	
14:40	1.56	294.75	42	Ha =	10.55 mb	
	1.57	294.65	41.33	% recup.	7.76 g/m	
				=	89.16 %	

Vol. Muestra 1.30 mL

CU aire 3-oct-1		Soleado				
	Flujo	Temp. K	Humedad %	vap agua		
10:45	1.57	292.45	63	P vap t =	8.92 mL	
11:43	1.58	294.05	54	P vap r =	24.19 mb	
12:48	1.58	294.85	49	Ha =	13.38 mb	
	1.58	293.78	55.33	% recup.	9.87 g/m	
				=	90.30 %	

Vol. Muestra 1.72 mL

CU aire 7-oct-1		Nublado				
	Flujo	Temp. K	Humedad %	vap agua		
10:30	1.56	294.85	62	P vap t =	9.42 mL 26.48 mb	
11:30	1.56	294.85	62	P vap r =	15.53 mb	
12:20	1.56	296.05	52	Ha =	11.40 g/m	
	1.56	295.25	58.67	% recup.	82.59 %	

Vol. Muestra 1.76 mL

CU aire 7-oct-2		Nublado con lluvia				
	Flujo	Temp. K	Humedad %	vap agua		
12:40	1.54	296.75	51	P vap t =	9.40 mL 28.38 mb	
13:40	1.53	296.45	52	P vap r =	15.89 mb	
14:40	1.53	295.95	65	Ha =	11.62 g/m	
	1.53	296.38	56.0	% recup.	80.89 %	
				=		

Vol. Muestra 1.72 mL

CU aire 7-oct-3		Soleado				
	Flujo	Temp. K	Humedad %	vap agua		
14:45	1.51	296.55	64	P vap t =	9.68 mL 30.34 mb	
15:45	1.53	297.85	50	P vap r =	16.38 mb	
16:45	1.52	298.05	48	Ha =	11.94 g/m	
	1.52	297.48	54.0	% recup.	81.09 %	

Vol. Muestra 1.76 mL

CU aire 8-oct-1		Nublado				
	Flujo	Temp. K	Humedad %	vap agua		
10:40	1.54	293.25	65	P vap t =	10.17 mL 26.37 mb	
11:40	1.53	295.15	57	P vap r =	14.94 mb	
12:40	1.53	297.15	48	Ha =	10.97 g/m	
	1.53	295.18	56.67	% recup.	92.67 %	
				=		

Vol. Muestra 1.87 mL

CU aire 13-oct-1		Soleado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
10:55	1.54	294.25	63	vap agua = 9.21 mL
11:55	1.55	298.35	43	P vap t = 29.79 mb
12:55	1.54	298.95	43	P vap r = 14.80 mb
				Ha = 10.79 g/m
	1.54	297.18	49.67	% recup. = 85.32 %

Vol. Muestra 1.70 mL

CU aire 15-oct-1		Soleado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
10:40	1.53	294.35	48	vap agua = 8.50 mL
11:40	1.55	294.05	52	P vap t = 25.52 mb
12:40	1.54	295.55	42	P vap r = 12.08 mb
				Ha = 8.88 g/m
	1.54	294.65	47.33	% recup. = 95.66 %

Vol. Muestra 1.57 mL

CU aire 21-oct-1		Soleado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
11:25	1.55	292.35	49	vap agua = 7.77 mL
12:25	1.53	293.15	45	P vap t = 23.84 mb
13:25	1.51	295.15	40	P vap r = 10.65 mb
				Ha = 7.86 g/m
	1.53	293.55	44.67	% recup. = 98.78 %

Vol. Muestra 1.42 mL

CU aire 21-oct-2		Soleado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
14:05	1.38	296.25	36	vap agua = 9.36 mL
15:05	1.35	297.85	32	P vap t = 29.79 mb
15:35	1.32	297.45	33	P vap r = 10.03 mb
				Ha = 7.31 g/m
	1.35	297.18	33.67	% recup. = 127.9 %

7

Vol. Muestra 1.13 mL

CU aire 6-Nov-1		Soleado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
10:25	1.52	292.25	35	vap agua = 4.36 mL
11:25	1.52	292.35	34	P vap t = 23.16 mb
12:25	1.50	294.65	26	P vap r = 7.33 mb
	1.51	293.08	31.67	Ha = 5.42 g/m
				% recup. = 80.46 %

Vol. Muestra 0.8 mL

CU aire 6-Nov-2		Soleado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
12:55	1.50	295.75	24	vap agua = 3.08 mL
13:55	1.50	297.35	21	P vap t = 29.37 mb
14:55	1.47	297.75	22	P vap r = 6.56 mb
	1.49	296.95	22.33	Ha = 4.79 g/m
				% recup. = 64.28 %

Vol. Muestra 0.5 mL

CU aire 14-Nov-1		Soleado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
11:15	1.52	293.15	38	vap agua = 5.79 mL
12:15	1.51	293.45	39	P vap t = 24.24 mb
13:15	1.51	294.85	35	P vap r = 9.05 mb
	1.51	293.82	37.33	Ha = 6.67 g/m
				% recup. = 86.78 %

Vol. Muestra 1.05 mL

CU aire 14-Nov-2		Soleado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
13:30	1.50	295.35	31	vap agua = 5.09 mL
14:30	1.52	295.95	32	P vap t = 27.42 mb
15:30	1.50	296.15	30	P vap r = 8.50 mb
	1.51	295.82	31.0	Ha = 6.23 g/m
				% recup. = 81.69 %

Vol. Muestra 0.90 mL



CU aire 19-Nov-1		Soleado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
10:15	1.51	290.85	35	vap agua = 4.58 mL
11:15	1.51	291.55	34	P vap t = 21.48 mb
12:15	1.50	293.25	33	P vap r = 7.30 mb
				Ha = 5.42 g/m
	1.51	291.88	34.0	% recup. = 84.44 %

Vol. Muestra 0.80 mL

CU aire 19-Nov-2		Soleado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
12:35	1.50	294.25	32	vap agua = 3.72 mL
13:35	1.51	294.65	31	P vap t = 25.52 mb
14:40	1.49	295.05	30	P vap r = 7.91 mb
				Ha = 5.82 g/m
	1.50	294.65	31.0	% recup. = 63.84 %

Vol. Muestra 0.60 mL

CU aire 27-Nov-1		Soleado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
11:00	1.50	293.05	43	vap agua = 6.57 mL
12:00	1.50	294.65	37	P vap t = 25.84 mb
13:00	1.48	296.85	34	P vap r = 9.82 mb
				Ha = 7.22 g/m
	1.49	294.85	38.0	% recup. = 91.05 %

Vol. Muestra 1.17 mL

CU aire 27-Nov-2		Soleado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
13:20	1.48	296.35	34	vap agua = 6.48 mL
14:20	1.49	296.55	33	P vap t = 27.87 mb
15:20	1.47	295.35	36	P vap r = 9.57 mb
				Ha = 7.0 g/m
	1.48	296.08	34.33	% recup. = 92.50 %

Vol. Muestra 1.15 mL

CU aire 1-Dic-1		Soleado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
10:50	1.48	290.95	35	vap agua = 3.62 mL
12:00	1.48	293.15	27	P vap t = 22.73 mb
12:50	1.45	294.25	25	P vap r = 6.59 mb
	1.47	292.78	29.0	Ha = 4.88 g/m
				% recup. = 74.16 %

Vol. Muestra 0.60 mL

CU aire 1-Dic-2		Soleado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
12:25	1.49	292.25	24	vap agua = 3.26 mL
13:25	1.49	292.35	25	P vap t = 22.68 mb
14:25	1.47	293.65	24	P vap r = 5.52 mb
	1.48	292.75	24.33	Ha = 4.09 g/m
				% recup. = 79.74 %

Vol. Muestra 0.6 mL

CJ aire 6-Dic-1		Soleado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
10:00	1.52	290.25	32	vap agua = 3.58 mL
11:00	1.52	292.35	30	P vap t = 21.76 mb
12:00	1.50	293.65	24	P vap r = 6.24 mb
	1.51	292.08	28.67	Ha = 4.63 g/m
				% recup. = 77.35 %

Vol. Muestra 0.7 mL

CU aire 6-Dic-2		Soleado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
12:15	1.50	295.75	24	vap agua = 3.36 mL
13:15	1.50	296.35	21	P vap t = 28.79 mb
14:15	1.47	297.75	22	P vap r = 6.43 mb
	1.49	296.62	22.33	Ha = 4.70 g/m
				% recup. = 71.44 %

Vol. Muestra 0.5 mL

CU aire 14-Dic-1		Soleado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
10:15	1.52	292.15	30	vap agua = 4.14 mL
11:15	1.51	293.45	29	P vap t = 23.74 mb
12:15	1.51	294.85	25	P vap r = 6.65 mb
	1.51	293.48	28.00	Ha = 4.91 g/m
				% recup. = 84.34 %

Vol. Muestra 0.75 mL

CU aire 14-Dic-2		Soleado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
12:30	1.50	295.35	23	vap agua = 3.43 mL
13:30	1.52	296.35	21	P vap t = 28.41 mb
14:30	1.50	297.5	20	P vap r = 6.06 mb
	1.51	296.40	21.3	Ha = 4.43 g/m
				% recup. = 77.38 %

Vol. Muestra 0.62 mL

CU aire 19-Dic-1		Soleado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
10:15	1.51	289.85	33	vap agua = 4.42 mL
11:15	1.51	291.55	32	P vap t = 21.04 mb
12:15	1.50	293.25	30	P vap r = 6.66 mb
	1.51	291.55	31.7	Ha = 4.95 g/m
				% recup. = 89.35 %

Vol. Muestra 0.80 mL

CU aire 19-Dic-2		Soleado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
12:35	1.50	294.25	31	vap agua = 3.60 mL
13:35	1.51	294.65	29	P vap t = 25.42 mb
14:40	1.49	294.85	27	P vap r = 7.37 mb
	1.50	294.58	29.0	Ha = 5.42 g/m
				% recup. = 66.46 %

Vol. Muestra 0.65 mL

CU aire 1-Mar-1		Cirrostratos		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
10:35	1.97	292.95	30	vap agua = 5.35 mL
11:25	1.96	294.95	28	P vap t = 26.64 mb
12:35	1.94	298.15	25	P vap r = 7.37 mb
	1.96	295.35	27.67	Ha = 5.41 g/m
				% recup. = 98.99 %

Vol. Muestra 1.25 mL

CU aire 1-Mar-2		Cirrostratos		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
13:00	1.95	298.75	23	vap agua = 4.40 mL
14:05	1.96	300.15	22	P vap t = 35.25 mb
15:00	1.96	301.05	21	P vap r = 7.75 mb
	1.96	299.98	22.00	Ha = 5.60 g/m
				% recup. = 78.60 %

Vol. Muestra 1.03 mL

CU aire 1-Mar-3		Cirrostratos		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
15:30	1.95	300.45	21	vap agua = 3.69 mL
16:30	1.94	299.55	21	P vap t = 33.94 mb
17:30	1.95	298.05	20	P vap r = 7.01 mb
	1.95	299.35	20.67	Ha = 5.08 g/m
				% recup. = 72.71 %

Vol. Muestra 0.86 mL

CU aire 2-Mar-1		Despejado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
9:40	1.95	291.35	28	vap agua = 5.52 mL
10:50	1.96	292.95	33	P vap t = 23.94 mb
11:40	1.93	296.55	31	P vap r = 7.34 mb
	1.95	293.62	30.67	Ha = 5.42 g/m
				% recup. = 101.9 %

Vol. Muestra 1.29 mL

CU aire 2-Mar-2		Despejado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
12:10	1.92	299.25	25	vap agua = 4.11 mL
13:10	1.95	299.95	21.0	P vap t = 35.18 mb
14:10	1.94	300.65	20.0	P vap r = 7.74 mb
	1.94	299.95	22.0	Ha = 5.59 g/m
				% recup. = 73.46 %

Vol. Muestra 0.95 mL

CU aire 2-Mar-3		Despejado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
14:30	1.93	300.85	20	vap agua = 4.30 mL
15:30	1.93	300.65	21	P vap t = 35.81 mb
16:30	1.94	299.25	21	P vap r = 7.40 mb
	1.93	300.25	20.67	Ha = 5.34 g/m
				% recup. = 80.58 %

Vol. Muestra 0.99 mL

CU aire 3-Mar-1		Despejado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
9:35	1.92	292.25	34	vap agua = 6.18 mL
10:45	1.95	293.45	36	P vap t = 24.19 mb
11:35	1.93	295.65	33	P vap r = 8.30 mb
	1.93	293.78	34.33	Ha = 6.13 g/m
				% recup. = 100.8 %

Vol. Muestra 1.4 mL

CU aire 3-Mar-2		Despejado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
12:00	1.92	297.05	30	vap agua = 4.40 mL
13:00	1.95	299.75	22	P vap t = 34.01 mb
14:00	1.95	301.35	22	P vap r = 8.39 mb
	1.94	299.38	24.67	Ha = 6.07 g/m
				% recup. = 72.51 %

Vol. Muestra 1.02 mL

CU aire 9-Mar-1		Despejado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
10:40	1.92	291.45	43	vap agua = 5.26 mL
11:55	1.92	293.85	33	P vap t = 23.64 mb
12:40	1.94	294.95	28	P vap r = 8.20 mb
	1.93	293.42	34.67	Ha = 6.05 g/m
				% recup. = 86.91 %

Vol. Muestra 1.2 mL

CU aire 9-Mar-2		Despejado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
13:15	1.95	295.65	29	vap agua = 4.45 mL
14:15	1.95	298.15	25	P vap t = 30.10 mb
15:15	1.95	298.25	22	P vap r = 7.62 mb
	1.95	297.35	25.33	Ha = 5.56 g/m
				% recup. = 80.06 %

Vol. Muestra 1.04 mL

CU aire 9-Mar-3		Despejado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
15:45	1.92	298.65	21	vap agua = 4.04 mL
16:45	1.92	298.85	22	P vap t = 32.42 mb
17:15	1.91	298.25	22	P vap r = 7.02 mb
	1.92	298.58	21.67	Ha = 5.10 g/m
				% recup. = 79.32 %

Vol. Muestra 0.70 mL

CU aire 10-Mar-1		Despejado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
10:05	1.93	291.35	42	vap agua = 6.01 mL
11:05	1.91	291.15	34	P vap t = 21.39 mb
11:50	1.91	292.95	37	P vap r = 8.06 mb
	1.92	291.82	37.7	Ha = 5.98 g/m
				% recup. = 100.4 %

Vol. Muestra 1.2 mL

CU aire 10-Mar-2		Despejado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
12:15	1.90	293.85	36	vap agua = 5.74 mL
13:15	1.91	295.75	32	P vap t = 26.92 mb
14:00	1.91	296.95	31	P vap r = 8.88 mb
				Ha = 6.51 g/m
	1.91	295.52	33.00	% recup. = 88.14 %

Vol. Muestra 1.14 mL

CU aire 11-Mar-1		Despejado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
10:00	1.90	291.75	42	vap agua = 6.21 mL
11:00	1.88	292.85	41	P vap t = 23.45 mb
12:00	1.88	295.25	33	P vap r = 9.07 mb
				Ha = 6.70 g/m
	1.89	293.28	38.67	% recup. = 92.66 %

Vol. Muestra 1.40 mL

CU aire 11-Mar-2		Despejado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
12:15	1.88	296.15	31	vap agua = 5.05 mL
13:15	1.88	297.65	29	P vap t = 30.34 mb
14:15	1.86	298.65	25	P vap r = 8.60 mb
				Ha = 6.26 g/m
	1.87	297.48	28.33	% recup. = 80.61 %

Vol. Muestra 1.13 mL

CU aire 15-Mar-1		Cirrostratos		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
10:20	1.88	293.65	42	vap agua = 7.27 mL
11:20	1.89	296.25	36	P vap t = 28.26 mb
12:20	1.89	299.05	31	P vap r = 10.27 mb
				Ha = 7.51 g/m
	1.89	296.32	36.33	% recup. = 96.80 %

Vol. Muestra 1.65 mL

CU aire 15-Mar-2		Cirrostratos		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
12:50	1.88	300.05	30	vap agua = 6.15 mL
13:50	1.88	300.35	28	P vap t = 35.04 mb
14:50	1.88	299.25	30	P vap r = 10.28 mb
	1.88	299.88	29.33	Ha = 7.43 g/m
				% recup. = 82.81 %

Vol. Muestra 1.4 mL

CU aire 16-Mar-1		Cirrostratos		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
10:00	1.90	293.45	41	vap agua = 6.36 mL
11:00	1.92	297.15	33	P vap t = 28.26 mb
12:00	1.91	298.35	30	P vap r = 9.80 mb
	1.91	296.32	34.67	Ha = 7.17 g/m
				% recup. = 88.73 %

Vol. Muestra 1.4 mL

CU aire 16-Mar-2		Cirrostratos		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
12:30	1.90	298.85	30	vap agua = 5.39 mL
13:30	1.91	300.85	25	P vap t = 34.97 mb
14:30	1.90	299.85	25	P vap r = 9.32 mb
	1.90	299.85	26.67	Ha = 6.74 g/m
				% recup. = 79.97 %

Vol. Muestra 1.2 mL

CU aire 16-Mar-3		Cirrostratos		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
14:50	1.90	299.15	26	vap agua = 5.58 mL
15:50	1.89	300.15	25	P vap t = 34.55 mb
16:50	1.89	299.65	27	P vap r = 8.98 mb
	1.89	299.65	26.0	Ha = 6.50 g/m
				% recup. = 85.94 %

Vol. Muestra 1.26mL



CU aire 17-Mar-1		Cirrostratos		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
9:50	1.89	293.15	49	vap agua = 8.91 mL
10:50	1.88	294.25	47	P vap t = 25.47 mb
11:50	1.87	296.45	41	P vap r = 11.63 mb
	1.88	294.62	45.67	Ha = 8.56 g/m
				% recup. = 104.1 %
				8

Vol. Muestra 2.0mL

CU aire 17-Mar-2		Cirrostratos		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
12:20	1.87	296.25	39	vap agua = 7.38 mL
13:20	1.87	298.25	34	P vap t = 30.89 mb
14:20	1.88	298.85	31	P vap r = 10.71 mb
	1.87	297.78	34.67	Ha = 7.79 g/m
				% recup. = 94.66 %

Vol. Muestra 1.6mL

CU aire 23-Mar-1.		Despejado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
10:50	1.88	294.85	33	vap agua = 5.30 mL
11:50	1.87	293.85	35	P vap t = 25.94 mb
12:50	1.88	296.05	28	P vap r = 8.30 mb
	1.88	294.92	32.0	Ha = 6.10 g/m
				% recup. = 86.87 %

Vol. Muestra 1.2mL

CU aire 23-Mar-2		Despejado		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
13:20	1.88	296.95	24	vap agua = 3.06 mL
14:20	1.87	298.35	23	P vap t = 31.77 mb
15:20	1.89	299.45	21	P vap r = 7.20 mb
	1.88	298.25	22.67	Ha = 5.23 g/m
				% recup. = 58.52 %

Vol. Muestra 0.7mL

CU aire 24-Mar-1		Cirrostratos		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
9:40	1.87	291.25	45	vap agua = 6.30 mL
10:40	1.87	292.15	46	P vap t = 22.54 mb
11:40	1.87	294.55	33	P vap r = 9.32 mb
	1.87	292.65	41.33	Ha = 6.90 g/m
				% recup. = 91.35 %

Vol. Muestra 1.4 mL

CU aire 24-Mar-2		Cirrostratos		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
12:00	1.87	295.75	31	vap agua = 3.31 mL
13:00	1.87	297.65	24	P vap t = 30.52 mb
14:00	1.87	299.35	22	P vap r = 7.83 mb
	1.87	297.58	25.67	Ha = 5.71 g/m
				% recup. = 57.95 %

Vol. Muestra 0.75 mL

CU aire 24-Mar-3		Cirrostratos		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
14:30	1.87	299.95	22	vap agua = 3.26 mL
15:30	1.87	300.55	21	P vap t = 35.46 mb
16:30	1.87	299.75	21	P vap r = 7.56 mb
	1.87	300.08	21.33	Ha = 5.46 g/m
				% recup. = 59.71 %

Vol. Muestra 0.75 mL

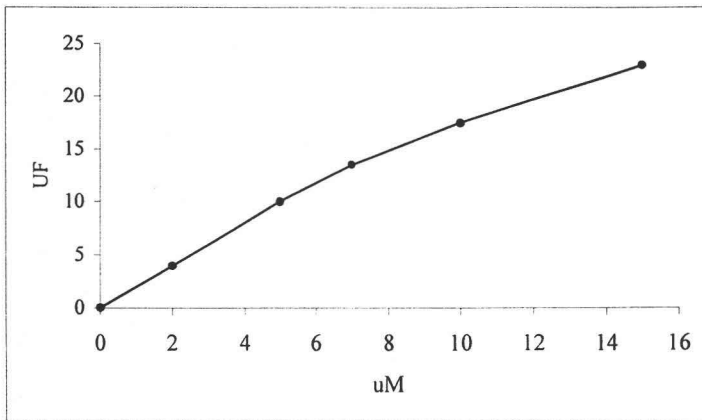
CU aire 25-Mar-1		Cirrostratos		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
9:40	1.87	292.95	34	vap agua = 4.81 mL
10:40	1.86	294.15	34	P vap t = 25.52 mb
11:40	1.89	296.85	31	P vap r = 8.42 mb
	1.87	294.65	33.0	Ha = 6.19 g/m
				% recup. = 77.69 %

Vol. Muestra 1.08 mL

CU aire 25-Mar-2		Cirrostratos		
	Flujo	Temp. K	Humedad %	
12:00	1.87	297.45	29	vap agua = 3.35 mL
13:00	1.87	299.05	24	P vap t = 33.47 mb
14:00	1.87	300.85	22	P vap r = 8.37 mb
	1.87	299.12	25.0	Ha = 6.06 g/m
				% recup. = 55.24 %

Vol. Muestra 0.75 mL

**Curvas patrón.**

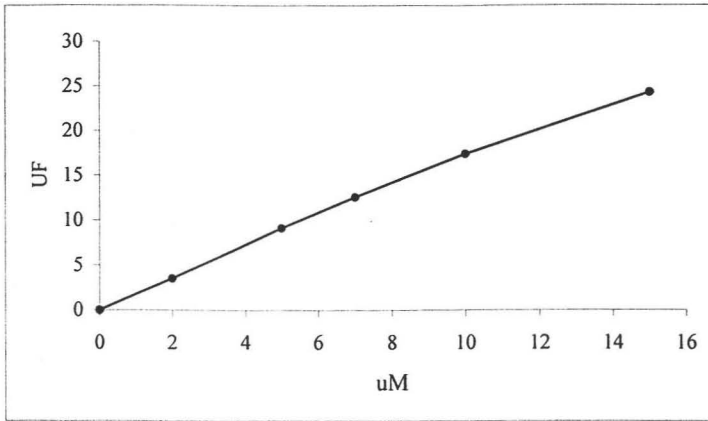


**Gráfica 3.1.** Curva patrón obtenida para las muestras del 12 al 18 de septiembre de 2003.

Ecuación de la curva:

$$y = 0.03773 x^2 + 0.82 x + 2.1438$$

Muestras	UF	μM	ng/m <sup>3</sup>
12-sep-1	3.67	1.72	601.34
12-sep-2	2.51	0.44	138.31
17-sep-1	6.56	4.47	1403
17-sep-2	2.39	0.30	57
18-sep-1	1.28	0.07	28
18-sep-2	4.73	2.79	692

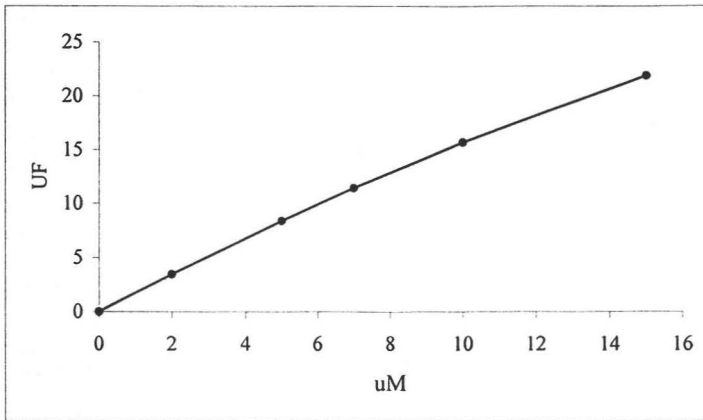


**Gráfica 3.2.** Curva patrón para las muestras de 22 de septiembre al 1 de octubre de 2003.

Ecuación de la curva:

$$y = -0.02617 x^2 + 2.0438 x - 0.4525$$

Muestra	UF	μM	ng/m <sup>3</sup>
22-sep-1	1.157	0.80	249
23-sep-1	2.294	1.37	462
23-sep-2	3.475	1.97	539
24-sep-1	2.623	1.53	477.12
24-sep-2	3.766	2.12	602.49
26-sep-1	11.05	6.11	2281
29-sep-1	3.435	1.95	648
30-sep-1	8.836	4.85	1281
30-sep-2	8.428	4.62	1145
30-sep-3	8.317	4.56	1172.21
1-oct-1	7.433	4.07	991
1-oct-2	4.455	2.48	585.49

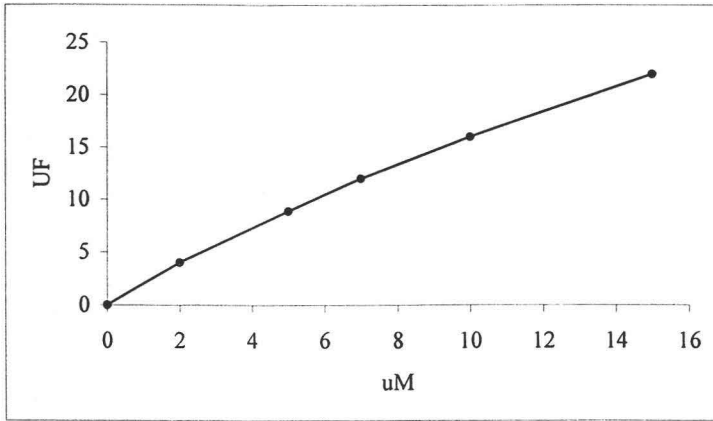


**Gráfica 3.3.** Curva patrón obtenida para las muestras del 3 al 13 de octubre de 2003.

Ecuación de la curva:

$$y = -0.0221 x^2 + 1.7919 x - 0.0237$$

Muestra	UF	$\mu\text{M}$	$\text{ng}/\text{m}^3$
3-oct-1	5.23	3.05	923.42
7-oct-1	2.79	1.60	1085
7-oct-2	1.81	1.04	331.27
7-oct-3	1.85	1.06	374
8-oct-1	1.59	0.85	296.31
13-oct-1	4.62	2.68	840.42

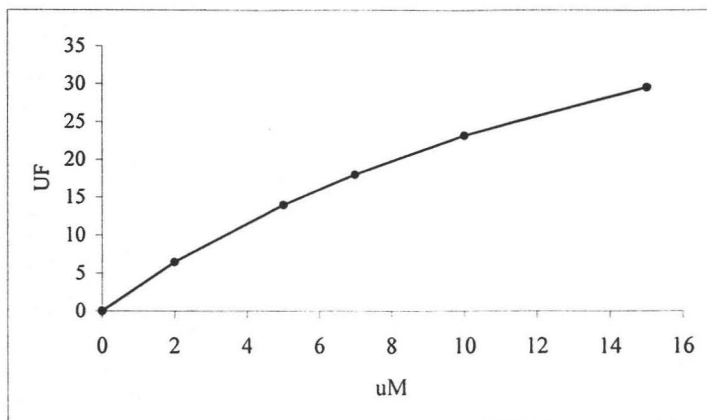


**Gráfica 3.4.** Curva patrón obtenida para las muestras del 15 de octubre al 6 de noviembre de 2003

Ecuación de la curva:

$$y = -5.17 * 10^{-3} x^2 + 1.584 x + 0.8674$$

Muestras	UF	μM	ng/m <sup>3</sup>
15-oct-1	3.77	1.85	532.71
21-oct-1	1.23	0.23	60.47
21-oct-2	4.05	2.03	642.60
6-nov-1	1.49	0.40	58.51
6-nov-2	1.42	0.35	36.54



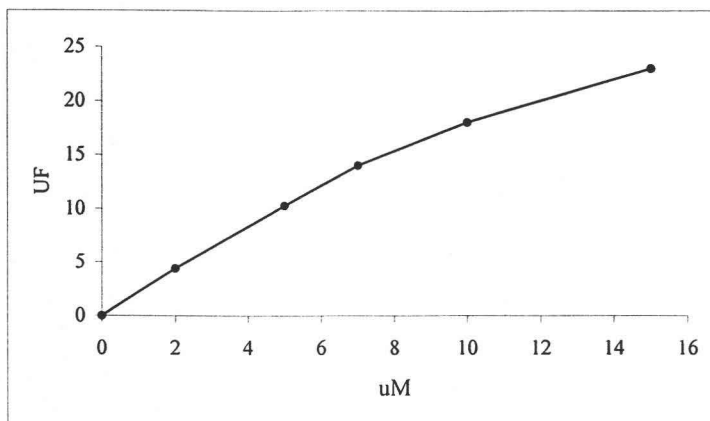
**Gráfica 3.5.** Curva patrón obtenida para las muestras del 14 de noviembre al 1 de diciembre de 2003.

Ecuación de la curva:

$$y = -0.406 x^2 + 2.5801 x + 1.4820$$

Muestras	UF	$\mu\text{M}$	$\text{ng/m}^3$
14-nov-1	3.60	0.83	162.73
14-nov-2	4.52	1.20	206.81
19-nov-1	3.13	0.64	99.72
19-nov-2	4.32	1.12	141.06
27-nov-1	2.47	0.38	84.51
27-nov-2	3.66	0.85	187.27
1-dic-1	3.08	0.62	76.01



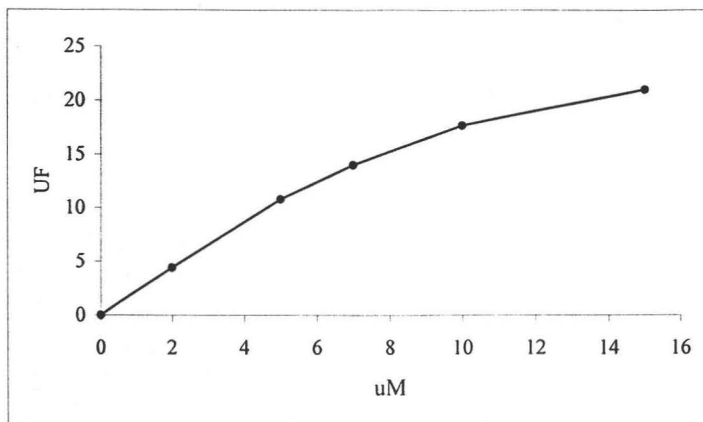


Gráfica 3.6. Curva patrón obtenida para las curvas del 1 al 19 de diciembre de 2003.

Ecuación de la curva:

$$y = -5.48 * 10^{-3} x^2 + 1.70 x + 0.5456$$

Muestra	UF	μM	ng/m <sup>3</sup>
1-dic-2	1.75	0.70	77.72
6-dic-1	1.14	0.35	42.68
6-dic-2	1.23	0.40	45.33
14-dic-1	2.41	1.10	154.85
14-dic-2	2.16	0.95	110.51
19-dic-1	1.18	0.37	55.54
19-dic-2	1.87	0.78	95.57

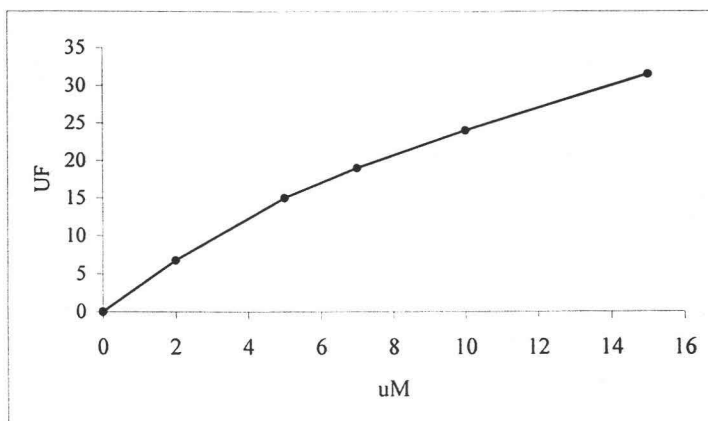


**Gráfica 3.7.** Curva patrón obtenida para las muestras del 1 al 11 de marzo de 2004.

Ecuación de la curva:

$$y = -0.1023 x^2 + 2.9359 x - 1.0543$$

Muestra	UF	$\mu\text{M}$	$\text{ng}/\text{m}^3$
1-mar-1	5.95	2.626	479.43
1-mar-2	7.37	3.234	483.94
1-mar-3	11.24	5.091	638.06
2-mar-1	7.14	3.133	588.57
2-mar-2	10.07	4.492	627.61
2-mar-3	6.22	2.739	401.15
3-mar-1	7.79	3.420	719.25
3-mar-2	11.03	4.980	744.13
9-mar-1	1.97	1.070	192.10
9-mar-2	2.51	1.270	192.13
9-mar-3	2.62	1.311	180.47
10-mar-1	4.79	2.152	439.80
10-mar-2	2.08	1.110	216.68
11-mar-1	3.96	1.824	385.12
11-mar-2	3.53	1.657	284.95

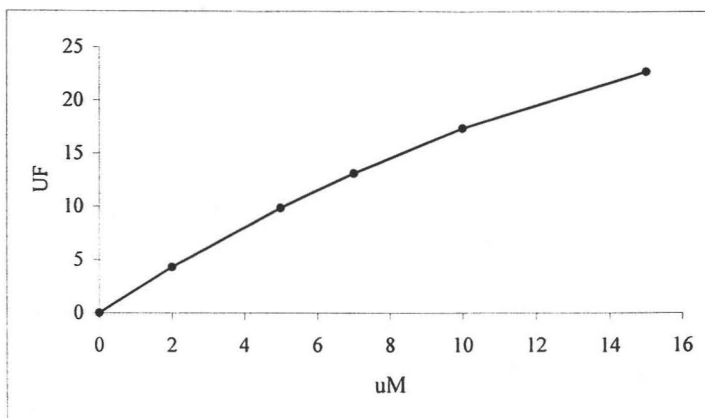


**Gráfica 3.8.** Curva patrón obtenida para las muestras del 15 al 17 de marzo de 2004.

Ecuación de la curva:

$$y = 6.33 * 10^{-3} x^2 + 1.829 x + 3.0866$$

Muestra	UF	$\mu\text{M}$	$\text{ng/m}^3$
15-mar-1	5.47	1.297	320.79
15-mar-2	9.63	3.534	738.30
16-mar-1	7.06	2.156	466.18
16-mar-2	8.65	3.010	551.39
16-mar-3	9.19	3.299	626.82
17-mar-1	3.32	0.127	38.6
17-mar-2	8.98	3.186	797.51



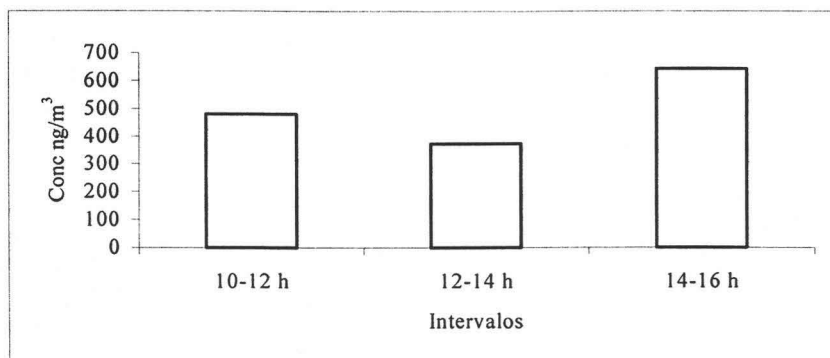
**Gráfica 3.9.** Curva patrón obtenida para las muestras del 23 al 25 de marzo de 2004.

Ecuación de la curva:

$$y = -0.04347 x^2 + 2.1551 x + 0.1690$$

Muestra	UF	$\mu\text{M}$	$\text{ng}/\text{m}^3$
23-mar-1	1.10	0.436	78.56
23-mar-2	0.709	1.251	130.48
24-mar-1	3.07	1.385	296.75
24-mar-2	1.27	0.516	58.03
24-mar-3	1.61	0.678	75.16
25-mar-1	3.40	1.547	253.51
25-mar-2	4.19	1.941	221.10

## Análisis de Resultados.

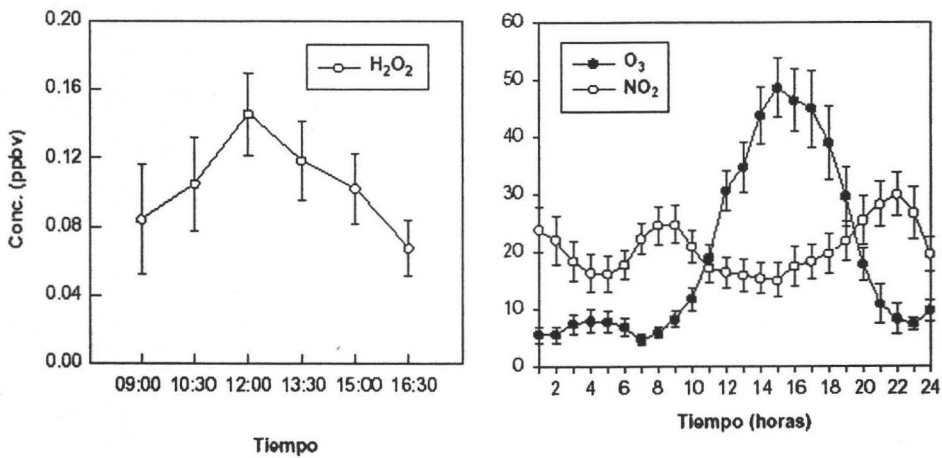


**Figura 4.1** Variación horaria de la concentración promedio del  $H_2O_2$  en fase gaseosa obtenidas durante los meses de septiembre, noviembre, diciembre y marzo.

En esta figura 4.1 se tienen las concentraciones que se encontraron entre las 10 y las 12 horas con una disminución entre las 12 y 14 horas y con un incremento hacia las 14-16 horas. Debido al problema de muestreo después de las 17 horas no fue posible en este estudio conocer la variación nocturna.

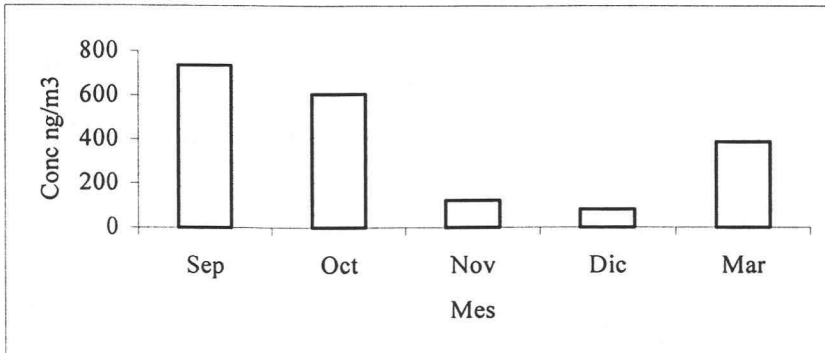
El valor observado en el intervalo de las 10-12 horas fue de  $480 \text{ ng/m}^3$ , mientras que el valor mínimo de  $372 \text{ ng/m}^3$  ocurrió entre las 12-14 horas, de las 14-16 horas se encontró el valor máximo y fue de  $643 \text{ ng/m}^3$ ; esta variación horaria concuerda con la reportada por Kang *et al* 2002 en Seúl Corea en las primeras horas, sin embargo en sus resultados se observa un decremento hacia las 17 horas contrario a lo que encontramos en este trabajo, esto puede deberse a que las condiciones climatológicas y de radiación solar son muy distintas en ambos lugares, este mismo patrón de comportamiento ha sido reportado en el centro de Portugal (Jackson and Hewitt 1996) y en Los Ángeles (Sakugawa y Kaplan 1989,1990). Estos autores indican que el pico del peróxido durante el día se presenta significativamente antes que el pico de ozono,

contrario a lo que sucede en la Ciudad de México en donde se presenta alrededor de las 13 horas (reportada por la Red de monitoreo ambiental de la Ciudad de México). En el trabajo de Kang *et al* 2002 se ha reportado las variaciones diurnas del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , del ozono y del  $\text{NO}_2$  observándose un máximo de ozono y un mínimo de  $\text{NO}_2$  a las 16 horas, comportamiento que es explicable debido a que el  $\text{NO}_2$  por conducto de la radiación solar es el precursor del ozono por lo tanto existe una correlación negativa entre la cantidad de peróxido y el ozono.



**Figura 4.2.** Variación diurna de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  y  $\text{NO}_2$ . (Fuente: C.M. Kang *et al.* Atmospheric Environment 36 (2002) 5509–5516).

Los radicales  $\text{HO}_2^\bullet$  y  $\text{NO}$  reaccionan entre sí cuando el  $\text{NO}$  presenta concentraciones altas; existen otros contaminantes como pueden ser los compuestos orgánicos volátiles (VOC's), este tipo de compuestos se puede ir acumulando a lo largo del día debido a las actividades antropogénicas, los VOC's pueden oxidar al  $\text{NO}$  y de esta manera se reducirá su concentración. Cuando la concentración de  $\text{NO}$  es pequeña, la reacción entre el  $\text{HO}_2^\bullet$  y  $\text{NO}$  pierde importancia, y la reacción entre los radicales  $\text{HO}_2^\bullet$  comienza a ser significativa produciendo más peróxidos. Esta sería una forma de explicar el aumento de la concentración del  $\text{H}_2\text{O}_2$  a las 14-16 horas.



**Figura 4.3** Variación de la concentración promedio mensual de septiembre de 2003 a marzo de 2004.

En la **figura 4.3** se observa la concentración máxima con un valor de 736 ng/m<sup>3</sup> en el mes de septiembre y una mínima en el mes de diciembre con un valor de 82.3 ng/m<sup>3</sup>. Esta variación estacional probablemente se debe a que el ángulo de elevación del Sol es menor durante los meses de invierno, por lo tanto, existe una disminución de la intensidad de la radiación solar sobre el punto de observación, sin embargo hay que considerar esta suposición con cuidado debido a que se encontró una muy baja correlación negativa con la intensidad de radiación solar y la concentración del peróxido de hidrógeno (-0.282). Relación que sorprende debido a que nos indica que a menor intensidad del flujo actinométrico mayor es la concentración del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, este resultado se opone a lo encontrado por otros autores (Sakugawa *et al* 1990, Lee *et al* 2000, Kang 2002), quienes han encontrado una correlación positiva entre la radiación solar y la concentración del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sin embargo existe una concentración alta de un gran número de contaminantes reactivos que se encuentra en la atmósfera de la Ciudad de México y que juegan un papel muy importante en reacciones de competencia que hacen que la intensidad de la radiación solar no sea la variable más importante en este caso, que como se explicó en el capítulo I, existen muchas reacciones de formación y sumidero del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Tabla 4.1.** Correlaciones de Pearson entre los parámetros atmosféricos y la concentración del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

	T K	Conc ng/m <sup>3</sup>	RS MJ/m <sup>2</sup>
HR %	-0.413**	0.430**	-0.403**
T K		0	0.193
Conc ng/m <sup>3</sup>			-0.282*

\*\*Correlación significativa entre dos variables a  $p \leq 0.01$

\*Correlación significativa entre dos variables a  $p \leq 0.05$

En la **tabla 4.1** se presenta la matriz de correlaciones entre la concentración de peróxido de hidrógeno y la temperatura, humedad absoluta y radiación solar que se consideran los parámetros que tienen mayor influencia sobre la concentración del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En esta tabla se observa, como era de esperar, que existe una correlación negativa entre la temperatura y la humedad absoluta ya que en general a mayor temperatura se observa menor humedad absoluta. En esta tabla también se encuentra que la concentración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no se correlaciona con la temperatura y que es contrario a lo publicado por otros autores. Es difícil comparar nuestros resultados con los obtenidos en otras latitudes diferentes en donde la temperatura es muy baja en invierno y muy altas en verano, lo que no ocurre en la Ciudad de México cuya temperatura promedio es alrededor de 15°C y la variación no es muy amplia sobre todo en las horas de muestreo. Por otro lado no se colectaron muestras después de las 18:00 horas. Sin embargo existe una correlación positiva con la humedad. El vapor de agua contenido en el aire también influye en la formación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El vapor de agua está involucrado en el proceso de formación del radical hidropoxi hidratado (HO<sub>2</sub> • H<sub>2</sub>O) el cual reacciona con el HO<sub>2</sub>• para generar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Tabla 4.2.** Valores máximos, mínimos, desviación estándar de la concentración de  $H_2O_2$ , temperatura, humedad relativa y radiación solar.

	Humedad %	Temp K	Ng/m <sup>3</sup>	RS MJ/m <sup>2</sup>
Desviación estándar	11.62	2.763	402.26	0.654
Máximo	65.00	300.91	2280.80	3.56
Mínimo	20.56	290.41	27.65	0.910
Media	36.35	295.87	434.69	2.39

En la **tabla 4.2** podemos observar los valores máximos y mínimos, de los parámetros que más interesan como son la humedad, temperatura, radiación solar y por supuesto el promedio de la concentración.

El valor máximo de concentración se registró el 26 de septiembre en el horario de 10 a 12 horas, con 55% de humedad absoluta, una temperatura de 295 K y una radiación solar de 2.60 MJ/m<sup>2</sup>, y el mínimo el 18 de septiembre también en el mismo horario con 65% de Ha, una temperatura de 294 K y una radiación solar de 2.13 MJ/m<sup>2</sup>, las condiciones no presentan gran diferencia, sin embargo respecto a la concentración observada es radicalmente opuesto; con esto se puede ver que la concentración de peróxidos depende de varios factores y no es tan sencillo de explicar su comportamiento. En general la concentración no sólo dependió de estos valores, sino como se explicó anteriormente, los valores de contaminantes como el ozono, los óxidos de nitrógeno y los VOC's, definitivamente tienen un peso muy importante en la formación y destrucción del peróxido de hidrógeno.

---

**Conclusiones.**

En este trabajo se midió la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el aire de Ciudad Universitaria, el muestreo que se realizó fue aleatorio y por intervalos de dos horas, los cuales se llevaron a cabo de las 10 a las 16 horas y englobó parte del verano, otoño y la parte final del invierno.

La tendencia que se encontró en el comportamiento de la concentración del  $\text{H}_2\text{O}_2$  a lo largo del día en horarios de muestreo, es contraria a lo reportado por los diferentes autores que han realizado estudios similares en distintas partes del mundo, esto puede deberse a que todos los lugares tienen características climáticas y condiciones de contaminación distintas.

Basándose en las correlaciones encontradas se muestra que la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no depende de la temperatura, en cuanto a la HR y el vapor de agua contenido en el aire influye en la formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ya que está involucrado en el proceso de formación del radical hidroxiperoxil hidratado ( $\text{HO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), el cual reacciona rápidamente con los radicales  $\text{HO}_2^\bullet$  para generar  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Respecto a la radiación solar no se encontró una correlación significativa, esto puede deberse al exceso de contaminantes que existen en la Ciudad de México, principalmente los VOC's y a los  $\text{NO}_x$  que, en presencia de radiación ultravioleta, generaran una gran cantidad de reacciones de competencia. La radiación solar es un factor importante que controla las reacciones fotoquímicas.

Por último es importante considerar que se necesitan realizar mediciones tanto de día como de noche y no sólo en zonas urbanas contaminadas sino también en zonas rurales y con una alta producción petrolera para abarcar regiones con diferentes índices de contaminación y condiciones ambientales.

---

**Bibliografía**

1. Aschmann, S. M., Arey, J., Atkinson, R. OH radical formation from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of terpenes. *Atmos. Environ.* **36** (2002) 4347–4355
2. Atkinson, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>. *Atmos. Environ.* **34** (2000) 2063–2101.
3. Atkinson, R., Areya, J. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmos. Environ.* **37** Supplement No. 2 (2003) S197–S219
4. Barth, M. C., Hegg, D.A., Hobbs, P. V. Measurements of atmospheric gas-phase and aqueous-phase hydrogen peroxide concentrations in winter on the east coast of the United States. *Tellus* **41B**, (1989) 61–69.
5. Calvert, J. G., Stockwell, W. R.. Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry. *Environ. Sci. Technol.* **17** (1983) 428–443.
6. Das, M., Aneja, V. P. Measurements and analysis of concentrations of gaseous hydrogen peroxide and related species in the rural central Piedmont region of North Carolina. *Atmos. Environ* **28**, (1994) 2473–2483.
7. Dejo. R. A., Bhappu, R. B., Evans, G. C., Báez, A. P. The environment and its resources (1972). Gordon and Breach, Science Publishers. U S A. pag 257–280.
8. Deng, Y., Zuo. Y. Factors affecting the levels of hydrogen peroxide in rainwater. *Atmos. Environ* **33**. (1999) 1469–1478.
9. Gerringa, L.J.A., Rijkenberg, M.J.A., Timmermans, K.R., Buma, A.G.J. The influence of solar ultraviolet radiation on the photochemical production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the equatorial Atlantic Ocean. *J. Sea Res.* **51**, (2004) 3–10.
10. Hartkamp, H, Bachhausen, P. A method for the determination of hydrogen peroxide in air. *Atmos. Environ* **21**, (1987) 2207–2213.

11. Kang, C., Han, J., Sunwoo, Y. Hydrogen peroxide concentration in the ambient air of Seoul, Korea. *Atmos. Environ* **36**, (2002) 5509-5516.
12. Keuken, M. P., Schoonebeek, C. A. M., Wensveen-Louter, A., Slanina J. Simultaneous sampling of NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl, SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in ambient air by a wet annular denuder system *Atmos Environ*, **22** (1988) 2541-2548
13. Kleinman, L. I. Photochemical formation of peroxides in the Boundary Layer. *J. Geophys. Res.* **91**, (1986) 10,889-10,904.
14. Kok, G. L. Measurements of hydrogen peroxide in rainwater. *Atmos. Environ* **14**, (1980) 653-656.
15. Lazru, A.L., Kok, G.L., Gitlin, S.N., Lind, J.A., Heikes, B. G., Shetter, R. E. Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in air. *Anal. Chem.* **58**, (1986) 594-597.
16. Lazru, A.L., Kok, G.L., Gitlin, S.N., Lind, J.A., McLaren, S. E. Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in atmospheric precipitation. *Anal. Chem.* **57**, (1985) 917-922.
17. Lee, M., Heikes, B. G., O'Sullivan, D. W. Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: a review. *Atmos. Environ* **34**, (2000) 3475-3494.
18. McElroy, W. J., Sources of hydrogen peroxide in cloudwater. *Atmos. Environ* **20**, (1986) 427-438.
19. Morris, E. D. Jr., Niki, H. J. Reaction of dinitrogen pentoxide with water. *J. Phys. Chem.* **77** (1973) 1929-1932.
20. Morris, E. D. Jr., Niki, H. J. Reaction of nitrate radical with aceteldehyde and propylene. *J. Phys. Chem.* **78** (1974) 1337-1338.
21. Olszyna, K. J., Meagher, J., F., Bailey, E., Gas-phase, cloud and rain-water measurements of hydrogen peroxide at a high-elevation site. *Atmos. Environ* **22**, (1988) 1699-1706.

- 
22. Ortiz, V., Rubio, M. A., Lissi, E. A., Hydrogen peroxide deposition and decomposition in rain dew waters. *Atmos. Environ* **34**, (2000) 1139-1146.
  23. Paulson, S.E., Fenske, J.D., Sen, A.D., Callahan, T.W. A Novel Small-Ratio Relative-Rate Technique for Measuring OH Formation Yields from the Reactions of O<sub>3</sub> with Alkenes in the Gas Phase, and Its Application to the Reactions of Ethene and Propene. *J. Phys. Chem. A*, **103** (1999) 2050-2059
  24. Penkett, S. A., Jones, B. M. R., Brice, K. A., Eggleton, A. E. J. The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidising sulphur dioxide in cloud and rainwater. *Atmos. Environ* **13**, (1979) 123-137.
  25. Sadanaga, Y., Matsumoto, J., Kajii, Y. Photochemical reactions in the urban air: Recent understandings of radical chemistry. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **4** (2003) 85-104
  26. Sakugawa, H., Kaplan, I. R., Tsai, W., Cohen, Y. Atmospheric hydrogen peroxide. *Environ. Sic. Technol.*, **24**, (1990) 1452-1462.
  27. Sakugawa, H., Kaplan, I. R. Atmospheric H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> measurement: comparison of cold trap method with impinger bubbling method. *Atmos. Environ* **21**, (1986) 1791-1798.
  28. Sakugawa, H., Kaplan, I. R. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> in the atmosphere of Los Angeles and its vicinity: Factors controlling their formation and their role as oxidants of SO<sub>2</sub>, *J. Geophys. Res.*, **94**(D10), (1989) 12957-12973.