



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**IMPLEMENTACIÓN DE UNA TÉCNICA CROMATOGRÁFICA PARA LA
CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL ORGÁNICO SOLUBLE EN AGUA EN MÉXICO**

TESIS MANCOMUNADA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTAN:

Déborah Patricia Hernández Nagay

Angélica Mendoza Trejo



MÉXICO, D.F.

AÑO 2016



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: Profesora: Irma Cruz Gavilán García
VOCAL: Profesora: María Rafaela Gutiérrez Lara
SECRETARIO: Profesor: Guillermo Montero Martínez
1er. SUPLENTE: Profesor: Sergio Adrián García González
2° SUPLENTE: Profesora: Gema Luz Andraca Ayala

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Guillermo Montero Martínez

SUPERVISOR TÉCNICO:

Gema Luz Andraca Ayala

SUSTENTANTE (S):

Déborah Patricia Hernández Nagay

Angélica Mendoza Trejo

Contenido

Índice de Figuras.....	III
Índice de Gráficas	V
Índice de Tablas.....	VI
Glosario.....	VII
RESUMEN	1
CAPÍTULO 1	2
INTRODUCCIÓN	2
1.1 Planteamiento del problema	2
1.2 Objetivos	5
1.2.1 Objetivo General.....	5
1.2.2 Objetivo Particular.....	5
CAPÍTULO 2	6
ANTECEDENTES	6
2.1 La atmósfera terrestre.....	6
2.2 Los aerosoles y la formación de nubes.....	9
2.3 La precipitación pluvial.....	11
CAPÍTULO 3	13
MATERIA ORGÁNICA EN EL AEROSOL ATMOSFÉRICO	13
3.1 Definición de los compuestos orgánicos solubles en agua (COSA).....	13
3.2 Fuentes de COSA	13
3.3 Presencia de COSA en las nubes y precipitación	14
CAPÍTULO 4	16
ANÁLISIS DE COSA.....	16
4.1 Técnicas de determinación de COSA	16

4.2 Cromatografía Iónica.....	18
4.3 Ácidos carboxílicos	20
CAPÍTULO 5	21
DESARROLLO EXPERIMENTAL	21
CAPÍTULO 6	24
RESULTADOS.....	24
5.1 Condiciones de separación	24
5.2 Curva de calibración	27
5.3 Blancos y límites de detección	30
5.4 Obtención de muestras de agua de lluvia	31
5.4.1 Consideraciones para el muestreo.....	31
5.4.2 Colección y almacenamiento de muestras de agua de lluvia.....	32
5.4.3 Análisis de muestras para la caracterización de COSA	33
5.5 Factor de recobro.....	36
CAPÍTULO 7	38
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	38
CAPÍTULO 8	40
CONCLUSIONES	40
Bibliografía	41
Anexo 1. Incertidumbres (análisis de error)	48
Anexo 2. Cromatogramas	56

Índice de Figuras

Figura 1. Promedio de la composición de la masa de las PM _{2.5} en la ZMCM en el 2003. Modificado de Salcedo et al. (2006)	2
Figura 2. Promedio de la composición de MO para la Ciudad de México durante la campaña MILAGRO en el SIMAT en 2006. Fuente Gilardoni et al., (2009)	3
Figura 3. Ciclo atmosférico de los aerosoles. Modificado de Pöschl (2005)	8
Figura 4. Interacción de la muestra con la fase móvil y la fase estacionaria.	17
Figura 5. Principio de cromatografía de intercambio iónico.....	20
Figura 6. Reacción química y ácido carboxílico.	20
Figura 7. Columna: TSKgel DEAE-5PW y Precolumna: TSKguardgel DEAE-5PW.	21
Figura 8. Piezas de guardacolumna o precolumna y solución para empacar.	21
Figura 9. Proceso de empaque precolumna.	22
Figura 10. Preparación de solución buffer (Fase móvil B).....	23
Figura 11. Cromatograma de muestra de lluvia recolectada el día 30 de septiembre de 2015, analizada el día 1 de octubre de 2015.	27
Figura 12. Equipo colector de agua de lluvia para la toma de muestras.	32
Figura 13. Recolección de agua de lluvia.....	33
Figura 14. Cromatograma de muestra de lluvia recolectada el día 25 de mayo de 2015, analizada el día 5 de octubre de 2015.....	33
Figura 15. Cromatograma de muestra de lluvia recolectada el día 28 de septiembre de 2015, analizada el día 6 de octubre de 2015.....	34
Figura 16. Cromatograma de muestra de lluvia recolectada el día 29 de septiembre de 2015, analizada el día 5 de octubre de 2015.....	34
Figura A1- 1. Diagrama Causa-Efecto	48
Figura A2- 1. Cromatograma de muestra de lluvia recolectada el día 5 de mayo de 2015, analizada el día 5 de octubre de 2015.....	56

Figura A2- 2. Cromatograma de muestra de lluvia recolectada los días 27-29 de julio de 2015, analizada el día 5 de octubre de 2015.	56
Figura A2- 3. Cromatograma de muestra de lluvia recolectada los días 14-16 de agosto de 2015, analizada el día 6 de octubre de 2015.	57
Figura A2- 4. Cromatograma de muestra de lluvia recolectada el día 24 de septiembre de 2015, analizada el día 1 de octubre de 2015.	57
Figura A2- 5. Cromatograma de muestra de lluvia recolectada el día 28 de septiembre de 2015, analizada el día 1 de octubre de 2015.	58
Figura A2- 6. Cromatograma de muestra de lluvia recolectada el día 30 de septiembre de 2015, analizada el día 2 de octubre de 2015.	58

Índice de Gráficas

Gráfica 1. Gradiente de fase móvil.	25
Gráfica 2. Curva de calibración neutros. Las barras horizontales corresponden al valor de incertidumbre de la concentración inyectada (ver Anexo 1), mientras que las verticales indican la desviación estándar del área obtenida para las inyecciones de las soluciones de referencia.	28
Gráfica 3. Curva de calibración diácidos. Las barras horizontales corresponden al valor de incertidumbre de la concentración inyectada (ver Anexo 1), mientras que las verticales indican la desviación estándar del área obtenida para las inyecciones de las soluciones de referencia.	29
Gráfica 4. Curva de calibración poliácidos. Las barras horizontales corresponden al valor de incertidumbre de la concentración inyectada (ver Anexo 1), mientras que las verticales indican la desviación estándar del área obtenida para las inyecciones de las soluciones de referencia.	29

Índice de Tablas

Tabla 1. Clasificación de las nubes (Atlas Internacional de Nubes, 1956 y 1993)	11
Tabla 2. Gradiente de fase móvil.....	24
Tabla 3. Gradiente de longitud de onda.	25
Tabla 4. Tiempo en el que aparecen los compuestos según la fracción a la que pertenecen.	26
Tabla 5. Contenido de Carbón Orgánico Disuelto (COD) observado en diferentes lugares del mundo.....	28
Tabla 6. Ecuaciones en términos de concentración.....	30
Tabla 7. Límite de detección.	30
Tabla 8. Datos para cálculo de concentración.....	35
Tabla 9. Área de las muestras de lluvia obtenidas en el Centro de Ciencias de la Atmósfera.....	35
Tabla 10. Concentración y pH de las muestras de lluvia.....	36
Tabla 11. Concentración y factor de recobro para CNe.	37
Tabla 12. Concentración y factor de recobro para DA.	37
Tabla 13. Concentración y factor de recobro para PA.....	37
Tabla A1- 1.Instrumento y error para la fase móvil.....	49
Tabla A1- 2.Concentraciones e incertidumbre de estándares.....	52
Tabla A1- 3.Concentraciones e incertidumbre de la fase móvil.....	53
Tabla A1- 4. Concentraciones e incertidumbre de las diluciones	53

Glosario

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Sulfato de Amonio
AOS	Aerosoles Orgánicos Secundarios
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	Acetaldehído
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	Ácido maleico
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ácido cítrico monohidratado
$\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$	Ptalato de potasio
$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$	Ácido trimellítico
CCA	Centro de Ciencias de la Atmósfera
CCH	Alifáticos Saturados
CE	Carbón Elemental
CENICA	Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Acetato de sodio trihidratado
CLAR	Cromatografía de Líquidos de Alto Rendimiento
CN	Carbón Negro
CNe	Compuestos Neutros
CO	Carbón Orgánico
COD	Carbono Orgánico Disuelto
COH	Alcoholes
COO^-	Ion carboxilato
COOH	Ácidos Carboxílicos
COSA	Compuestos Orgánicos Solubles en Agua

COV	Compuestos Orgánicos Volátiles
CT	Carbón Total
DA	Diácidos
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HCOONa	Formiato de sodio
HNO ₃	Ácido Nítrico
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
INEGI	Instituto Nacional de Estadística y Geografía
KH ₂ PO ₄	Fosfato Diácido de Potasio
LDD	Límite de Detección
MA	Monoácidos
MILAGRO	Megacity Initiative: Local and Global Research Observation
MO	Materia Orgánica
NaCl	Cloruro de Sodio
NaClO ₄	Perclorato de Sodio
NaOH	Hidróxido de Sodio
NC	Núcleos de Condensación
NCN	Núcleos de Condensación de Nube
NH ₂	Aminas
NH ₄ ⁺	Ion Amonio
NO ₃ ⁻	Ion Nitrato

NO _x	Óxidos de Nitrógeno
OH ⁻	Ion Hidróxido
OMM	Organización Meteorológica Mundial
PA	Poliácidos
pH	Potencial de Hidrógeno
PM ₁₀	Partículas con diámetro de 10 µm
PM _{2.5}	Partículas con diámetro de 2.5 µm o menor
SIMAT	Sistema de Monitoreo Atmosférico
SMADF	Secretaria del Medio Ambiente del Distrito Federal
SO ₂	Dióxido de Azufre
SO ₄ ⁻²	Ion Sulfato
UV	Ultravioleta
ZMCM	Zona Metropolitana de la Ciudad de México

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la implementación de una técnica cromatográfica mediante la que se puede caracterizar material orgánico soluble en agua en muestras de lluvia. Los experimentos y muestreos de lluvia se realizaron en el Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA).

Este es un primer paso importante hacia la comprensión del origen de los compuestos orgánicos solubles en agua (COSA) en las partículas de aerosol presentes en el medio ambiente de la Ciudad de México. Los resultados de este estudio serán utilizados para ayudar a formular un programa más detallado de la investigación acerca de los efectos de los COSA en la formación de nubes y precipitación. Además, la técnica implementada también puede emplearse en el análisis de compuestos orgánicos en otros tipos de analitos (aerosoles y gases) provenientes de diversas fuentes.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema

La Ciudad de México es una de las más pobladas del mundo con 9 millones de personas (INEGI, 2011). Se encuentra a 2240 metros sobre el nivel del mar y presenta una geografía compleja, rodeada por montañas al Sur, Este y Oeste. A esta altitud hay 23% menos de oxígeno con respecto al disponible a nivel del mar, lo que hace las combustiones menos eficientes (Molina y Molina, 2002). Más de tres millones de vehículos y más de cinco mil industrias emiten más de 28 toneladas métricas al día de partículas con diámetro de 10 micrómetros (μm), PM_{10} , incluyendo 17 toneladas al día de aquellas con diámetro de 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$) o menor, los cuáles son los principales precursores de partículas de SO_2 , NO_x y Compuestos Orgánicos (SMADF, 2002). Debido a la altitud y latitud subtropical de la Ciudad de México, ésta recibe una intensa radiación solar que promueve la formación de contaminantes fotoquímicos.

En la Figura 1 se muestra el promedio de la composición de la masa de $\text{PM}_{2.5}$ en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM): El Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA) estimó en el 2003 que la fracción orgánica de las $\text{PM}_{2.5}$ representa un promedio de $54.6 \pm 10\%$, los compuestos inorgánicos abarcan el $27.5 \pm 10\%$, el carbón negro (CN) el $11 \pm 4\%$, mientras que el suelo representa el $6.9 \pm 4\%$.

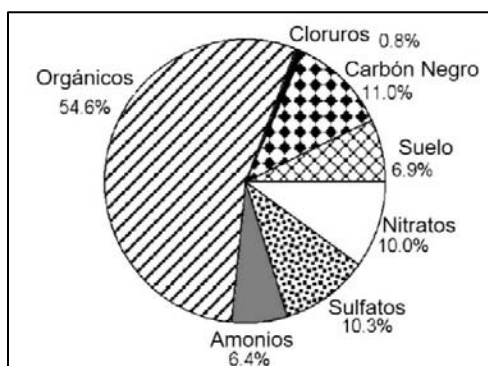


Figura 1. Promedio de la composición de la masa de las $\text{PM}_{2.5}$ en la ZMCM en el 2003. Modificado de Salcedo et al. (2006)

La campaña MILAGRO por sus siglas en inglés Megacity Initiative: Local and Global Research Observation fue un proyecto llevado a cabo durante marzo del 2006 en la Ciudad de México donde se recolectaron muestras de partículas de aerosol. La concentración promedio obtenida de la suma de los grupos funcionales que conforman la Materia Orgánica (MO), fue de $6.6 \mu\text{g m}^{-3}$ en el SIMAT (Sistema de Monitoreo Atmosférico). La Figura 2 muestra la contribución de cada grupo funcional que conforma la MO en la Ciudad de México: ácidos carboxílicos COOH, en verde; alifáticos saturados C-C-H, en azul; las aminas NH₂, en amarillo, y los alcoholes C-OH, en rosa.

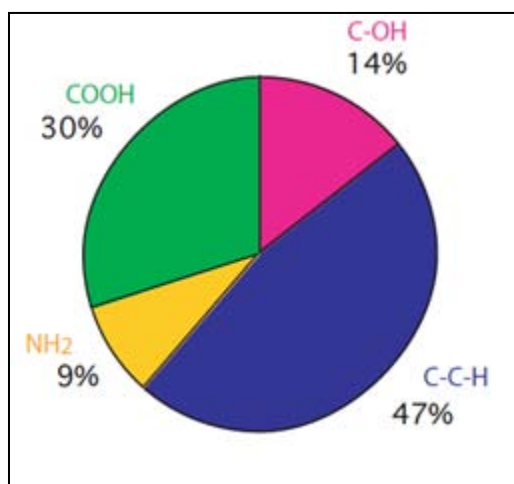


Figura 2. Promedio de la composición de MO para la Ciudad de México durante la campaña MILAGRO en el SIMAT en 2006. Fuente Gilardoni et al., (2009)

Como se observa en la Figura 2, los grupos funcionales con mayor contribución corresponden a los ácidos carboxílicos COOH y los alifáticos saturados C-C-H, que juntos representan más del 60% de la MO.

Los ácidos carboxílicos son una de las especies dominantes de los compuestos orgánicos encontrados en la atmósfera y contribuyen en una fracción importante de los hidrocarburos no metánicos de la mezcla atmosférica (Khare *et al.*, 1999). Los ácidos dicarboxílicos son higroscópicos y han recibido atención debido a su potencial efecto en la formación de nubes. Las sales sódicas de los ácidos dicarboxílicos son tan higroscópicas como el NaCl y el (NH₄)₂SO₄, dos de las

sustancias que son consideradas como típicos Núcleos de Condensación de Nube (NCN) (Pacheco y Sanhueza, 2004).

Las nubes y la precipitación son dos de los elementos más relevantes del tiempo meteorológico y el clima, además de ejercer una importante influencia en el balance energético de la radiación solar en el Planeta. Las partículas de aerosol son indispensables para la formación de nubes porque pueden servir como núcleos de condensación de nube (NCN). Sin embargo, dependiendo de su tamaño y de la composición química, sólo algunas pueden formar gotitas de agua (partículas de agua líquida con diámetros menores a 0.2 mm) para la generación de nubes. Durante las últimas décadas se ha reconocido que la fracción de MO presente en las partículas es relevante en la formación de gotitas, modificando algunos parámetros importantes en los procesos de formación de gotas de precipitación, las cuales son partículas mayores a 0.2 mm de diámetro con velocidad suficiente para abandonar la nube (Edwards *et al.*, 2001).

Tradicionalmente se había asumido que el material soluble (en agua) en las partículas de aerosol comprendía principalmente compuestos inorgánicos. La mayor parte de la fracción inorgánica en el aerosol está compuesta por unos pocos compuestos con iones SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ (Gysel *et al.*, 2004). Estudios recientes han reportado que el contenido de MO oscila entre el 20 y 90% de la masa total de las partículas del aerosol menores a 1 μm (Frosch *et al.*, 2011) y que la cantidad de compuestos orgánicos solubles en agua (COSA) puede corresponder hasta el 70% del contenido total de MO contenida (Decesari *et al.*, 2000; Facchini *et al.*, 2000; Gysel *et al.*, 2004). La oxidación (envejecimiento químico) de los compuestos orgánicos en la superficie de las partículas tiende a producir compuestos más polares e higroscópicos que los precursores (Kanakidou *et al.*, 2005; Fuzzi *et al.*, 2006). A pesar de conocer estos datos, la caracterización química de los compuestos orgánicos solubles en agua (COSA) en partículas de aerosol atmosférico se encuentra muy inexplorada. Es necesario un enfoque alternativo de COSA en los aerosoles atmosféricos para caracterizar con mayor precisión los compuestos químicos que se encuentran.

Hasta ahora, en México no se han realizado análisis del contenido orgánico de la precipitación pluvial. Ya que los núcleos de condensación (NC) pueden contener compuestos orgánicos que son solubles en agua, el obtener información acerca del contenido de materia orgánica en muestras de precipitación puede ayudarnos a comprender mejor la interacción de estos compuestos y sus efectos en los procesos de formación de nubes y lluvia así como considerar algunas fuentes de emisión de material orgánico hacia la atmósfera.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Implementar una técnica de análisis que permita estimar el contenido de compuestos orgánicos solubles en agua (COSA) que se encuentra en muestras de lluvia colectadas en la Ciudad de México.

1.2.2 Objetivo Particular

Proporcionar información sobre el contenido de los compuestos orgánicos solubles en agua en muestras de agua de lluvia colectada en la Cuenca de México. El énfasis del análisis es la caracterización del material en función del número de grupos carboxílicos contenidos en las moléculas de los compuestos.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 La atmósfera terrestre

2.1.1 Composición (gases y aerosoles)

La atmósfera de nuestro planeta Tierra es única pues es químicamente activa y rica en oxígeno, lo que hace posible que sea habitable. Dentro de sus características, bloquea y evita que algunos rayos peligrosos que se encuentran en el Universo lleguen a la Tierra.

La atmósfera terrestre se compone de una mezcla de gases y aerosoles. Los gases que contiene y las proporciones en las que se encuentran son:

- ❖ Nitrógeno (78%)
- ❖ Oxígeno (21%)
- ❖ Otros gases (1%)

La atmósfera es más densa cerca de la superficie y disminuye conforme a la altura hasta que se difumina en el espacio. Los científicos la dividen en varias capas de acuerdo a su composición y variación de temperatura. Siendo las siguientes capas:

- ❖ Troposfera: La primera capa sobre la superficie de la Tierra, contiene alrededor del 80% de la masa total de aire y casi todo el vapor de agua de la atmósfera. Es la capa más delgada con 10 kilómetros de altura; sin embargo, los fenómenos que influyen en el clima (lluvia, huracanes, tormentas eléctricas, etc.) suceden aquí. La temperatura disminuye casi linealmente con el incremento de altitud.
- ❖ Estratosfera: En esta capa la temperatura aumenta con la altitud, esto se debe a las reacciones exotérmicas del ozono provocadas por la radiación ultravioleta (UV) del Sol. El ozono aquí sirve para prevenir que los rayos nocivos UV lleguen a la superficie de la Tierra.

-
- ❖ Mesosfera: La temperatura disminuye conforme aumenta la altitud hasta la mesopausa, que es el punto más frío de la atmósfera. Los meteoritos se queman en esta capa.
 - ❖ Termosfera: La temperatura aumenta conforme aumenta la altitud debido al bombardeo por partículas como los protones y electrones que provienen de Sol. La temperatura en esta región no significa “calor” en el sentido usual del término. Es una medición de la velocidad (energía) de las partículas.
 - ❖ Exosfera: Capa por arriba de los 500 km. Aquí las moléculas pueden tener la energía suficiente para escapar del campo gravitatorio del planeta.

El aerosol atmosférico se define generalmente como un conjunto de partículas, líquidas y sólidas, que se encuentran suspendidos en un gas (aire). Los tamaños (diámetros) de las partículas de aerosol se encuentran en el rango de 10^{-9} a 10^{-4} m. El ejemplo más evidente de aerosoles en la atmósfera son las nubes, las cuales están conformadas principalmente de agua condensada con un diámetro de partícula en el orden de los 10 μm aproximadamente. En las ciencias atmosféricas, el término aerosol hace referencia a las partículas suspendidas cuya mayor proporción se conforma de cualquier material condensado diferente al agua, en este caso las nubes se les considera como un fenómeno separado. (Pruppacher y Klett, 1997; Pöschl, 2005).

Las partículas de aerosol atmosférico se originan de una gran variedad de fuentes naturales y antropogénicas, como se muestra en la Figura 3. Las partículas primarias de aerosoles se forman y son emitidas directamente a la atmósfera por procesos o fenómenos como: quema de biomasa, combustión incompleta de los combustibles fósiles, erupciones volcánicas, polvo de minerales, la sal de los océanos y material biológico (fragmentos de plantas, polen, microorganismos, etc.). Las partículas secundarias de aerosoles se forman en la atmósfera por condensación (reacciones químicas en la atmósfera) de precursores gaseosos.

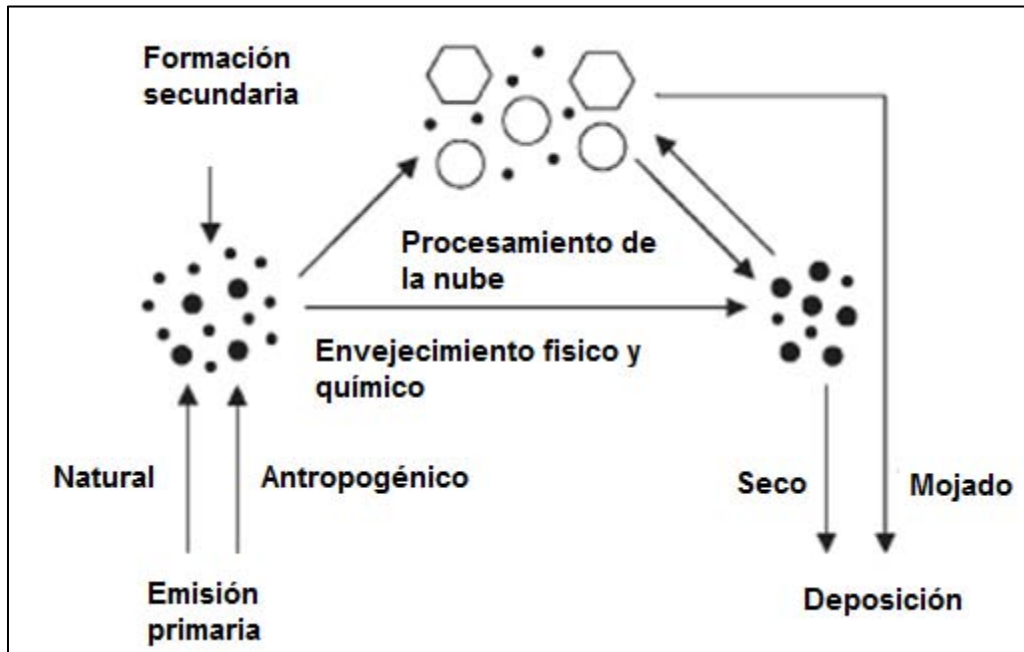


Figura 3. Ciclo atmosférico de los aerosoles. Modificado de Pöschl (2005)

La concentración, composición y el tamaño de las partículas de aerosol atmosférico son muy variables tanto en el tiempo y en el espacio. En la troposfera, el total de partículas y concentración de la masa varía en un rango de 10^2 a 10^5 cm^{-3} y de 1 a $100 \mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente. (Krejci *et al.*, 2005). La composición química general de los componentes del material particulado en el aire está constituida por compuestos orgánicos, sulfato, nitrato, amonio, sal de mar, polvo de minerales y carbón elemental o carbón negro. (Pöschl, 2005)

Los compuestos orgánicos y carbón negro o elemental conforman una gran fracción del aire del material particulado. Tienen un gran rango de la estructura molecular y una fuerte influencia en las propiedades fisicoquímicas, biológicas, climáticas, relacionadas a la salud y efectos de los aerosoles atmosféricos. (Henning *et al.*; Pöschl, 2005).

El Carbón Total (CT) contenido en una partícula se define como la suma de todo el Carbono contenido en las partículas, exceptuando la masa de carbonatos. El contenido de CT se determina mediante la oxidación térmica del material en las partículas, cuantificando la cantidad de CO_2 producido por la reacción, con el

aumento controlado de la temperatura. La masa de CT es estimada del total de CO₂ detectado durante el aumento completo de la temperatura. El contenido de Carbón Orgánico (CO) se calcula de la cantidad de CO₂ liberado hasta cierto umbral de temperatura, mientras que la fracción quemada por encima de este umbral se conoce como Carbón Elemental (CE). En el caso de utilizar una técnica basada en la medición de las propiedades ópticas del material, la masa de carbón estimada corresponde a la conocida como Carbón Negro (CN). De manera operacional, la masa de CO es determinada mediante la diferencia entre la cantidad de CT y CN o CE (Pöschl, 2005; Andreae y Gelencsér, 2006).

$$CT = CN + CO \quad \text{Ecuación 1}$$

$$CT = CE + CO \quad \text{Ecuación 2}$$

Los aerosoles atmosféricos tienen un efecto negativo en la calidad del aire. En pequeñas escalas de tiempo afecta la salud y reduce la visibilidad (Pope *et al.*, 1995; Chan *et al.*, 1999). Los aerosoles atmosféricos también afectan el clima por la dispersión y la absorción de la radiación solar entrante (Lindberg, 1975; Charlson *et al.*, 1992) y al influir en la formación y propiedades de las nubes.

2.2 Los aerosoles y la formación de nubes

2.2.1 Características de los núcleos de condensación

Una nube es un conjunto de gotitas de agua y cristales de hielo. Las nubes están conformadas principalmente de agua condensada con un diámetro de partícula de 10 a 200 µm aproximadamente. El tamaño y la concentración de partículas de aerosol afectan al tamaño de las gotas de lluvia. Cuando hay una alta concentración de partículas de aerosol, el vapor de agua se condensa (nucleación) sobre una mayor cantidad de partículas y las gotas de lluvia formadas son más pequeñas que si hubiera menos partículas de aerosol. Termodinámicamente, la condensación ocurre en la atmósfera cuando una masa de aire alcanza el punto de rocío. En ausencia de aerosoles en el aire, las gotitas de nube necesitan humedades relativas mucho mayores al 100% (por arriba de 400%) para formarse. Sin embargo, debido a que existen partículas que tienen gran afinidad por el agua y que actúan como núcleos de condensación, se pueden

formar gotas de nubes a humedades menores al 100%. Los Núcleos de Condensación de Nube (NCN), son partículas que debido a sus propiedades físicas y químicas, permiten que sobre ellos comience a ocurrir la condensación del vapor de agua, fenómeno esencial para la formación de nubes (Pöschl, 2005).

Existen muchos tipos de NCN. De estos núcleos se destacan los higroscópicos que tienen gran afinidad por el agua, tales como las partículas de sal suspendidas en el aire. Otros núcleos muy activos son las pequeñas gotas de ácido nítrico, además de los formados por los sulfatos producidos a causa de la combustión de productos ricos en azufre. Muchos NCN consisten en partículas de polen y polvo levantadas por el viento. Otra fuente son las erupciones volcánicas pues sus partículas de ceniza al quedar suspendidas por la atmósfera pueden viajar muy lejos de su origen por corriente de aire. No obstante, el proceso de condensación sucede más fácilmente en núcleos grandes que tengan cierta afinidad al agua.

Si las gotitas están por debajo del 100% de humedad relativa, éstas se pueden evaporar. Cuando están por encima del 100%, las gotitas pueden crecer hasta sobrepasar su “tamaño crítico”. A medida que las gotas aumentan de tamaño, tienden a caer en la tierra atraídas por la fuerza de gravedad. Al inicio, las gotas son pequeñas y una de las formas en que sobreviven y llegan a la tierra es chocando entre ellas para aumentar su volumen de tal forma que, debido a su peso ni las corrientes de aire ascendente, ni la evaporación puedan detener su caída.

Las nubes se clasifican en diez géneros, los cuáles se mencionan en la Tabla 1. Esta clasificación es de acuerdo al Atlas Internacional de Nubes, publicado por la (Secretaría de la Organización Meteorológica Mundial (1956).

Tabla 1. Clasificación de las nubes (Atlas Internacional de Nubes, 1956 y 1993)

GENERO	SIMBOLO	CARACTERISTICAS
NUBES ALTAS		
Cirros	Ci	Nubes de aspecto filamentosos, no provocan precipitación
Cirrocumulos	Cc	Nubes de aspecto de glóbulos, no provocan precipitación.
Cirrostratos	Cs	Nubes con aspecto de velo, provocan el halo solar y lunar
NUBES MEDIAS		
Alto cumulos	Ac	Con forma de glóbulos, que no dan precipitación.
Alto estratos	As	Forman un manto que opaca al sol, no produce lluvias, provocan la corona solar y lunar.
Nimbostratos	Ns	Capa nubosa gris de tipo estable que oculta al sol y provoca las precipitaciones de tipo continuas e intermitente.
NUBES BAJAS		
Estrato cumulos	Sc	Blancos de nubes cumuliformes que producen lluvias ligeras continuas y lloviznas.
Estratos	St	Manto de nubes grises que pueden provocar lloviznas al espesarse mucho.
Cúmulos	Cu	Nube aislada y densa, que se desarrollo verticalmente con protuberancias, no producen lluvias.
NUBES DE DESARROLLO VERTICAL		
Cumulonimbos	Cb	Nube densa y potente, de considerable desarrollo vertical que produce chubascos y tormentas eléctricas

Como se observa, no todas las nubes producen lluvia, sólo aquellas que son generalmente las bajas y con un desarrollo vertical considerable.

2.3 La precipitación pluvial

La precipitación pluvial ocurre cuando las nubes de la atmósfera se saturan con el vapor de agua y el agua se condensa sobre los NCN. A este fenómeno también se le conoce como lluvia. Tiene una acidez natural debido a la formación de ácido carbónico (sucede cuando el dióxido de carbono se disuelve en el agua que cae). El agua de lluvia tiene un valor típico de pH entre 5 y 6. Según (Echarri, 2007), el término “lluvia ácida” se usa para describir la precipitación que presenta un pH < 5.0 éste se debe a la presencia de ácidos fuertes como son el ácido nítrico (HNO₃) y el ácido sulfúrico (H₂SO₄), los cuales son resultado de la mezcla de la humedad que hay en la atmósfera con compuestos de azufre (como el dióxido de azufre SO₂) y nitrógeno (como los óxidos de nitrógeno NO_x).

Efectos de la lluvia ácida

- ❖ Uno de los ejemplos de la influencia negativa de la acidificación de la lluvia puede observarse en los ecosistemas acuáticos.

Fue entre los años 1960 y 1970, observando la situación de cientos de lagos y ríos de Suecia y Noruega en los que se observó que el número de peces y anfibios iba disminuyendo de forma acelerada y alarmante, cuando se dio importancia a esta forma de contaminación y que la reproducción de los animales acuáticos es alterada, hasta el punto que muchas especies de peces y anfibios no pueden subsistir en aguas con pH inferiores a 5,5. Especialmente grave es el efecto de la lluvia ácida en lagos situados en terrenos de roca no caliza, porque cuando el terreno es calcáreo, los iones alcalinos son abundantes en el suelo y neutralizan la acidificación. Sin embargo, si las rocas son granitos, o rocas ácidas pobres en cationes, los lagos y ríos se ven mucho más afectados por una deposición ácida que no puede ser neutralizada por la composición del suelo.

- ❖ Edificios y construcciones.

Otro importante efecto dañino producido por la lluvia ácida es la corrosión de metales y construcciones. Muchos edificios y obras de arte situadas a la intemperie se están deteriorando decenas de veces más rápido que lo que lo hacían antes de la industrialización y esto sucede por la contaminación atmosférica, especialmente por la deposición ácida (Echarri, 2007).

La caracterización de material orgánico en agua de nube y niebla comienza en 1990 pero el auge comienza en la década de 2000. En los últimos quince años este tema ha sido de mayor interés para la comunidad científica a nivel global.

CAPÍTULO 3

MATERIA ORGÁNICA EN EL AEROSOL ATMOSFÉRICO

3.1 Definición de los compuestos orgánicos solubles en agua (COSA)

Una amplia gama de compuestos orgánicos producidos de forma natural por procesos biológicos y químicos, y también por las actividades humanas (incendios, vehículos y las emisiones industriales etc.) son solubles en agua. En conjunto, estos compuestos se denominan “Compuestos Orgánicos Solubles en Agua” (COSA). El término COSA puede ser considerado como un tanto vago porque es una mezcla compleja de moléculas orgánicas que varían en sus contribuciones al total del material orgánico. Los COSA conforman una gran fracción (20-80%) del total de los aerosoles atmosféricos carbonosos, los cuales pueden absorber la luz solar y ayudan a la formación de nubes (Mayol-Bracero *et al.*, 2002; Saxena y Hildemann, 1996). Algunos de los compuestos que lo constituyen son extremadamente difíciles de aislar y analizar individualmente. Sin embargo, los COSA son un constituyente importante del aerosol en la atmósfera. La composición química de los COSA en partículas de aerosol atmosférico no se conoce al detalle debido a la gran cantidad de compuestos individuales que lo conforman, lo que ha obstaculizado los intentos de lograr una caracterización completa a nivel molecular. Con el fin de predecir su impacto en el medio ambiente, los compuestos constituyentes de COSA tienen que ser mejor identificados y caracterizados en términos de su composición y variabilidad en tiempo y espacio.

3.2 Fuentes de COSA

Se ha sugerido que las fuentes de COSA en las partículas atmosféricas provienen de un amplio rango de fuentes primarias y secundarias (Decesari *et al.*; de Gouw *et al.*, 2007). Algunos estudios realizados en Norteamérica y Europa proponen que una considerable contribución de las fuentes de carbón a COSA es tanto del ambiente rural como urbano (Szidat *et al.*, 2004; Weber *et al.*, 2007; Wozniak *et al.*, 2008; Kirillova *et al.*, 2013).

La mayor parte de los COSA en los Aerosoles Orgánicos Secundarios (AOS), son formados por la oxidación atmosférica de los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV), o bien a través de la conversión gas a partícula (Pio *et al.*, 2007). Ambos procesos dependen de las condiciones atmosféricas, como la temperatura y la radiación, de la concentración de compuestos foto-oxidantes (Seinfeld y Pandis, 1988), de la cantidad de vapor de agua y de otros gases condensables (Fuzzi *et al.*, 2006). De acuerdo a los resultados de Decesari y colaboradores (2001), los COSA se componen de especies altamente oxidadas con núcleos de residuos aromáticos y cadenas alifáticas. Los COSA comprenden del 20 al 70% de los compuestos orgánicos (Pio *et al.*, 2007).

3.3 Presencia de COSA en las nubes y precipitación

Las moléculas de COSA presentes en la atmósfera se someten a reacciones inducidas por la luz del sol (fotoquímicas) que dan lugar a una gama de productos reactivos, los cuales influyen en los procesos químicos atmosféricos. Los COSA pueden influir en el clima regional contribuyendo con efectos climáticos indirectos. Un efecto indirecto de los COSA está determinado por su contribución a la higroscopicidad de la partícula y, por lo tanto, a la capacidad de las partículas de aerosol para actuar como núcleos de condensación (Facchini *et al.*, 1999; Charlson *et al.*, 2001; Svenningsson *et al.*, 2006; Asa-Awuku *et al.*, 2008). Se ha observado que los NCN que contienen compuestos orgánicos forman gotas en las nubes más pequeñas en comparación a las que las que contienen solamente compuestos inorgánicos (Feng y Möller, 2004), lo que puede afectar las propiedades de las nubes y alterar su ciclo de vida (Ramanathan *et al.*, 2001).

Los aldehídos y ácidos carboxílicos comprenden una gran parte del COSA (Figura 2) debido a su alta solubilidad. Los ácidos dicarboxílicos están presentes en los aerosoles emitidos por los tubos de escape de vehículos (Kawamura y Kaplan, 1987) y la quema de biomasa (Narukawa *et al.*, 1999). Según un estudio realizado en Davis, California, se encontró que el contenido de COSA en agua de lluvia corresponde a una concentración equivalente de 2 a 30 mg de Carbono por litro (mgC L⁻¹). Existen otros reportes que indican concentraciones similares de

COSA en agua de lluvia, pero de esto se discutirá más adelante. Modelos de formación de nubes con base en estudios de laboratorio con composición idealizada de NCN, sugieren que la tensión superficial de las gotas con materia orgánica disuelta es significativamente menor respecto a los casos en que éste no está presente (Shulman *et al.*, 1996).

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE COSA

El artículo base del presente proyecto es: “An anion-exchange high-performance liquid chromatography method coupled to total organic carbon determination for the analysis of water-soluble organic aerosols”, de Mancinelli y colaboradores (2007), a partir del cual se realizaron modificaciones en la experimentación para obtener mejores resultados en la separación de las fracciones de interés. La composición química del COSA en las partículas de aerosol atmosférico es muy compleja, lo que ha obstaculizado los intentos de lograr una caracterización completa a nivel molecular de todas las especies presentes en el aerosol. Una estrategia para la caracterización química de los compuestos orgánicos comprende la identificación general de grupos funcionales y la proporción de los tipos de especies presentes en la muestra. Centrándose en el análisis de algunas formas químicas principales, en trabajos previos (Decesari *et al.*, 2000; Mancinelli *et al.*, 2007) se reportó el fraccionamiento cuantitativo de COSA en compuestos neutros (CNe), monoácidos (MA) y diácidos (DA) y poliácidos (PA), utilizando un método de cromatografía líquida de intercambio aniónico.

En este trabajo se presenta una técnica de Cromatografía de Líquidos de Alto Rendimiento (CLAR), mejor conocida como por sus siglas en inglés HPLC: High Performance Liquid Chromatography, de intercambio aniónico que permite el análisis de los COSA de las muestras de agua de lluvia sin ningún tratamiento previo, lo que permite una gran simplificación del análisis cuantitativo y la prevención de las pérdidas de muestra. Esta metodología emplea eluyentes inorgánicos y permite recuperar una cantidad sustancial de carbono orgánico soluble en agua o COSA.

4.1 Técnicas de determinación de COSA

La cromatografía es un método físico que sirve para separar especies químicas o componentes, su nombre proviene del griego y se conforma por *Kroma* = color y *Graph* = escribir. Según define la IUPAC, "la Cromatografía es un método usado

primariamente para la separación de los componentes de una muestra en la cual los componentes se distribuyen en dos fases, una de las cuales es estacionaria, mientras la otra se mueve. La fase estacionaria puede ser un sólido, un líquido retenido sobre un sólido o un gel. La fase estacionaria puede estar extendida como una capa o distribuida como una película, etc. La fase móvil puede ser líquida o gaseosa" (<http://autosampler.blogspot.mx/2009/01/definicion-de-cromatografa.html>).

Aunque existen varios tipos de técnicas cromatográficas, todas tienen el mismo principio físico: La muestra se disuelve en la fase móvil que se hace pasar a través de la fase estacionaria, la cual se mantiene fija en una columna o una superficie sólida, como se ilustra en la Figura 4.

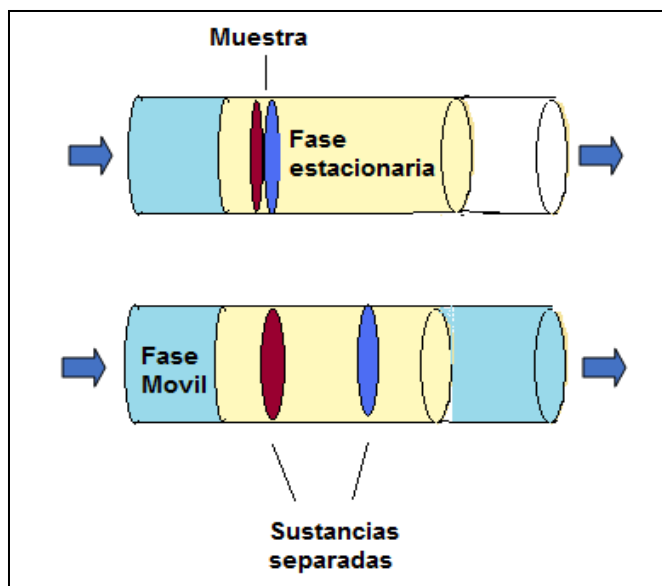


Figura 4. Interacción de la muestra con la fase móvil y la fase estacionaria.

Las fases a utilizar deben elegirse de acuerdo a las interacciones que tenga la muestra con éstas. Los componentes retenidos con mayor fuerza por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo a diferencia de aquellos componentes que son retenidos débilmente en la fase estacionaria. Como consecuencia de la diferente movilidad de los componentes, éstos se separan y pueden analizarse cualitativa o cuantitativamente. La fase móvil, que usualmente es una mezcla de solventes, debe cumplir con los siguientes requisitos:

-
- ❖ Alto grado de pureza
 - ❖ Alto poder solubilizante de las muestras.
 - ❖ Baja reactividad
 - ❖ Compatibilidad con el detector utilizado
 - ❖ Adecuado punto de ebullición
 - ❖ Baja viscosidad
 - ❖ Seguridad

Se pueden usar dos tipos de eluciones:

- ❖ Isocrática: Durante todo el proceso de separación de la muestra se utiliza el mismo solvente o fase móvil.
- ❖ Gradiente: En este caso se cambia la composición de la fase móvil a lo largo del proceso. Pueden ser de dos, tres o cuatro fases móviles, esto se hace para mejorar la separación de los componentes de la muestra

En el caso de la CLAR, la fase móvil es un líquido que fluye a través de una columna que contiene a la fase fija. Este tipo de cromatografía, a diferencia de la cromatografía de gases, no está limitada por la volatilidad o la estabilidad térmica de la muestra. La separación cromatográfica en CLAR es el resultado de las interacciones específicas entre las moléculas de la muestra en ambas fases, móvil y estacionaria. La cromatografía CLAR es capaz de separar macromoléculas, productos naturales lábiles, materiales poliméricos, gran variedad de otros grupos polifuncionales de alto peso molecular y especies iónicas (en este caso se le conoce más específicamente como cromatografía iónica). La técnica de CLAR se puede usar con una gran variedad de fases estacionarias, lo que permite una mayor gama de estas interacciones selectivas y más posibilidades para la separación.

4.2 Cromatografía Iónica

Este tipo de cromatografía se basa en la separación y determinación de iones (Figura 5). La superficie de la fase estacionaria presenta grupos funcionales de carácter iónico interactuando así con los iones de carga opuesta que están

presentes en la disolución. Los analitos son retenidos en función de sus interacciones iónicas y eluyen de la columna en diferente tiempo de retención, por lo que se puede lograr su identificación cualitativa. El detector registra la señal obtenida y se obtiene como resultado un cromatograma donde la posición de los picos indica el ion presente (análisis cualitativo), así como el área de cada pico corresponde a su concentración (análisis cuantitativo). La cromatografía iónica se subdivide en cromatografía de intercambio catiónico y cromatografía de intercambio aniónico.

El proceso se denomina de intercambio aniónico, si el analito tiene carga negativa:



y catiónico, si el analito tiene carga positiva:



donde R^+ y R^- representan al intercambiador iónico, mientras que X^+ representa el contraión en la fase móvil. C^+ y A^- son los analitos catiónico y aniónico, respectivamente.

El principio de la cromatografía de intercambio iónico es que las partículas cargadas negativamente que entran como muestra se unen a la matriz sólida cargada positivamente que está dentro de la columna, y son retenidas momentáneamente. Las partículas con carga positiva de la muestra son rechazadas por la matriz sólida y son eluidas. La elución de las partículas negativas se consigue cambiando el pH del solvente hasta igualarlo a su punto isoeléctrico o hasta invertir su carga neta ([libros/celular/cromatografia.htm](#)).

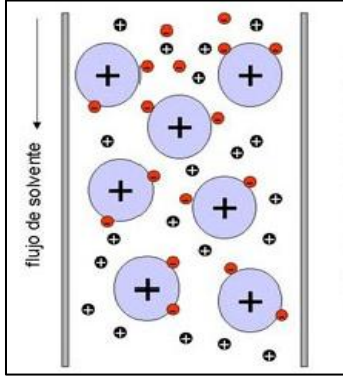


Figura 5. Principio de cromatografía de intercambio iónico.

Tomado de: <http://www.javeriana.edu.co/Facultades/Ciencias/neurobioquimica/libros/celular/cromatografia.htm>

4.3 Ácidos carboxílicos

La fórmula general de los ácidos carboxílicos es: R-COOH. Los dos átomos de oxígeno (O) son electronegativos por lo que tienden a atraer electrones del átomo de hidrógeno (H) del grupo hidroxilo (OH). Debido a esto se debilita el enlace y se produce una ruptura heterolítica (ruptura del enlace químico de una molécula neutra la cual genera un catión y un anión) de tal forma que ceden un protón, H⁺, y el resto de la molécula queda con carga -1 (debido al átomo de Hidrógeno perdido), quedando como R-COO⁻ (ion carboxilato). En la Figura 6 se observa la reacción química y la forma en que se representa el ácido carboxílico.

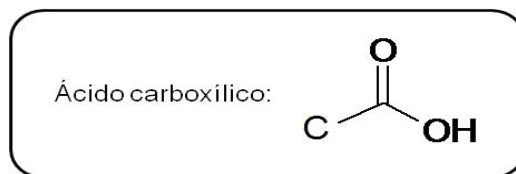
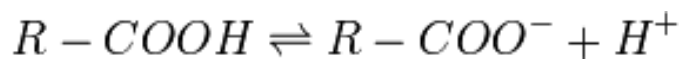


Figura 6. Reacción química y ácido carboxílico.

Como el analito queda con carga negativa, se lleva a cabo un intercambio aniónico pues el ion carboxilato (R-COO⁻) se ve retenido en la columna. En general, a mayor número de grupos carboxilos mayor será el tiempo de retención del compuesto en la columna. Los cambios de gradiente son los que ocasionan que finalmente salgan todos los compuestos a lo largo de la experimentación.

CAPÍTULO 5

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el análisis de las muestras se utilizaron un cromatógrafo SHIMADZU y un detector UV-Visible SPD-20AV, adaptado con una precolumna TSKguardgel DEAE-5PW conectada a la columna TSKgel DEAE-5PW para llevar a cabo la cromatografía iónica (Figura 7).



Figura 7. Columna: TSKgel DEAE-5PW y Precolumna: TSKguardgel DEAE-5PW.

La precolumna se empacó con una resina contenida en una solución 50% metanol - 50% agua. Para llevar a cabo este proceso, se desarmó la precolumna y se introdujo la resina con una bomba de vacío como se observa en la Figuras 8 y 9.



Figura 8. Piezas de guardacolumna o precolumna y solución para empacar.



Figura 9. Proceso de empaque precolumna.

Fase Móvil: La separación de COSA se realizó mediante una elución de tipo gradiente binario conformada por:

- a) Agua grado cromatográfico
- b) Solución buffer a pH 7

La solución buffer consiste de NaClO_4 [0.5 M], KH_2PO_4 [0.05 M] y NaOH [0.044 M] disueltos en agua (grado cromatográfico). La figura 10 muestra el proceso de titulación de la fase B para ajustar el pH a 7. El flujo de fase móvil fue de 0.7 mL por minuto y la duración del análisis se estableció en 48 minutos.

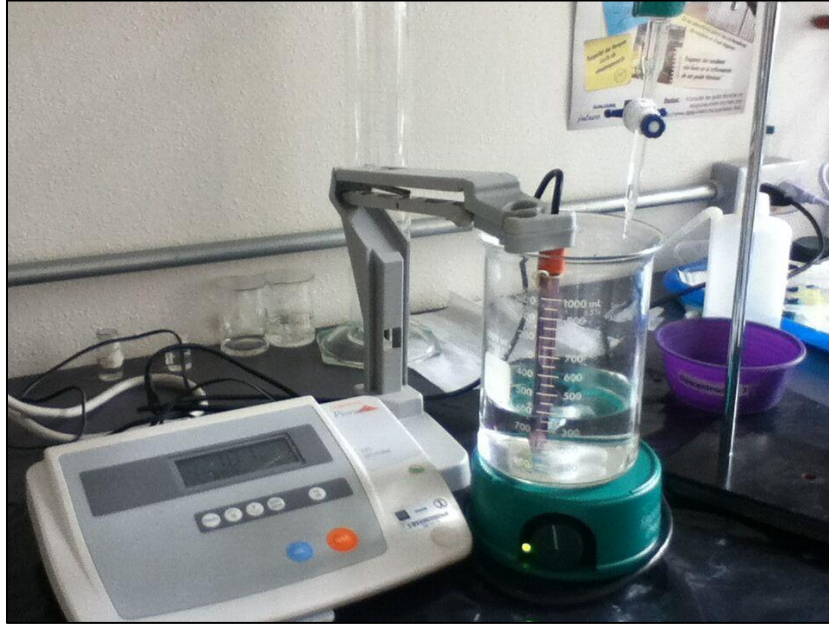


Figura 10. Preparación de solución buffer (Fase móvil B).

El volumen de inyección es de 1 mL. Con el fin de limpiar el bucle de inyección de rastros de inyecciones anteriores y asegurar el análisis completo de la muestra de interés, se inyectan 3 mL al sistema.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS

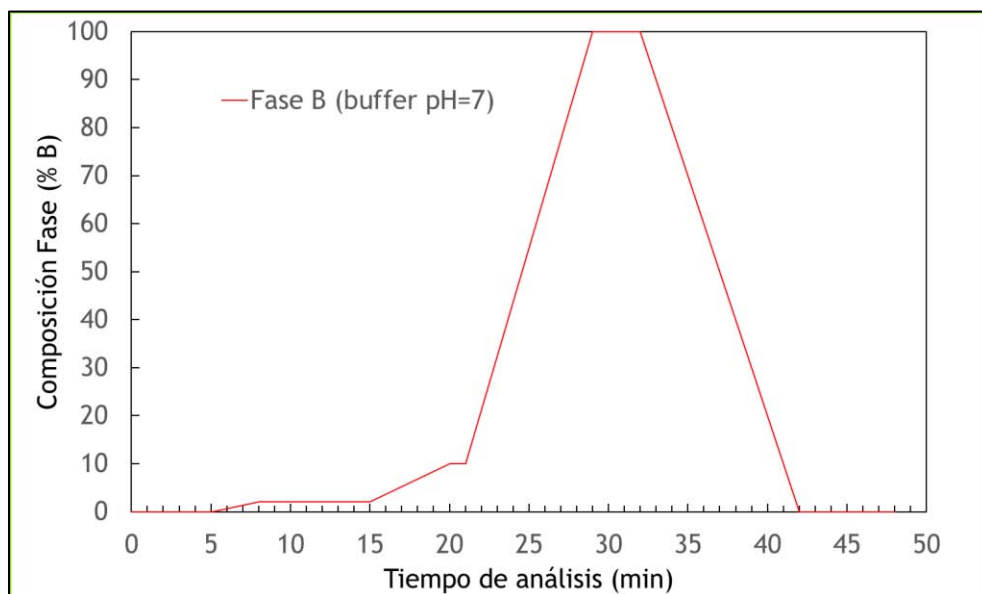
Con el fin de obtener una mejor separación entre los compuestos de interés, se realizaron varios ensayos cambiando el porcentaje de la fase B (solución buffer). Los compuestos estándar utilizados fueron clasificados en cuatro categorías: Compuestos Neutros (CNe), Monoácidos (MA), Diácidos (DA) y Poliácidos (PA).

5.1 Condiciones de separación

La Tabla 2 muestra el programa de gradiente con el que se logró separar las cuatro categorías de compuestos orgánicos disueltos en agua con un buen rango de tiempo entre ellas. También se presenta la Gráfica 1 para dar un mejor entendimiento de dicho gradiente.

Tabla 2. Gradiente de fase móvil.

Rango de tiempo (minutos)	% de la fase B	Tipo de elución
0-5	0	Isocrático
5-8	2	Gradiente
8-15	2	Isocrático
15-20	10	Gradiente
20-21	10	Isocrático
21-29	100	Gradiente
29-32	100	Isocrático
32-42	0	Gradiente
42-48	0	Isocrático



Gráfica 1. Gradiente de fase móvil.

Una vez seleccionado el gradiente, se realizaron varias pruebas cambiando la longitud de onda en distintos periodos de tiempo (Tabla 3), con el fin de obtener una mejor visibilidad de nuestros compuestos de referencia en los cromatogramas. Las diversas pruebas se realizaron con base en espectros UV de los estándares utilizados, los cuales se encontraron en la base de datos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (National Institute of Standards and Technology).

Tabla 3. Gradiente de longitud de onda.

Rango de tiempo (minutos)	Longitud de onda (nm)
0-12	290
12.01-23.1	210
23.11-27.7	260
27.71-33.5	225
33.51-48	260

Para confirmar dichos datos se realizó un experimento de barrido en el espectrofotómetro del Centro de Ciencias de la Atmósfera con los reactivos estándares que se usaron. Se obtuvo un pico para compuestos neutros a 275 nm, para monoácidos a 190 nm. En base a estos resultados se realizaron inyecciones en el cromatógrafo para compuestos neutros con rangos de detección a longitudes de onda de 260 nm a 285 nm; y para monoácidos se realizaron ensayos con longitudes de 190, 200, 210 y 260 nm. Se decidió que la mejor longitud de onda a la que se ven los compuestos monoácidos utilizados es a 190 nm.

Una vez obtenida esta información, se realizaron pruebas inyectando una dilución que contiene las cuatro fracciones para observar su efectividad. Los picos de los cromatogramas se observaron bien en general. Sin embargo, debido al cambio de gradiente que ocurre en el tiempo en el que empiezan a salir los diácidos, el cambio de longitud de onda afectaba la forma de los cromatogramas, en los cuáles no se pudo mantener una línea base estable, lo que causó problemas en el análisis de resultados. Por lo tanto, se decidió utilizar un solo valor de longitud de onda, que fue de 260 nm, a lo largo del análisis debido a que la mayoría de los compuestos se podían observar, con excepción de los monoácidos. La Tabla 4 muestra el rango de tiempo en el que aparecen los compuestos, como se ejemplifica en el cromatograma de la Figura 11.

Tabla 4. Tiempo en el que aparecen los compuestos según la fracción a la que pertenecen.

Tiempo (min)	Fracción
4 a 11	Compuestos Neutros
14 a 21	Monoácidos
22 a 27	Diácidos
28 a 33	Poliácidos

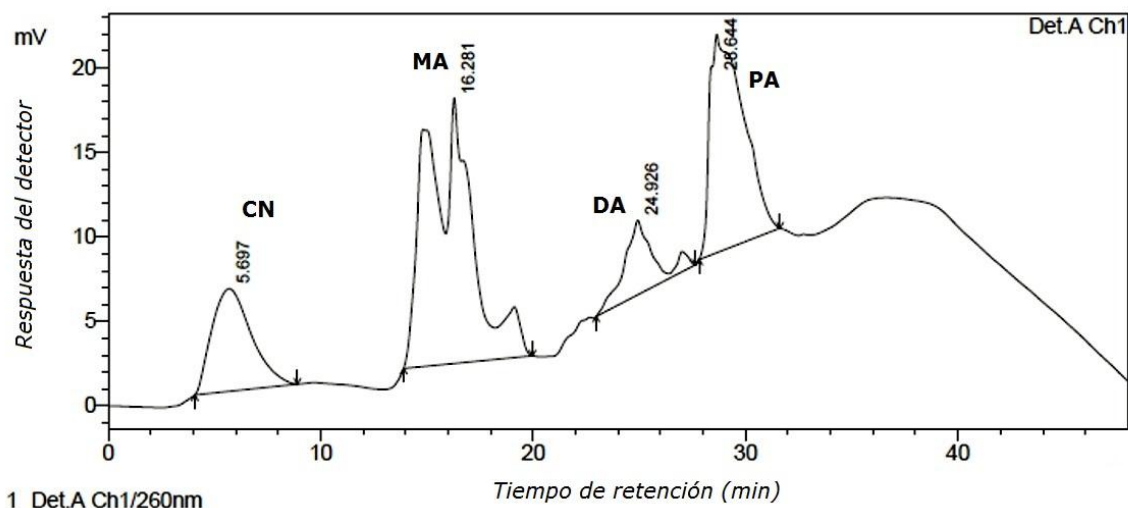


Figura 11. Cromatograma de muestra de lluvia recolectada el día 30 de septiembre de 2015, analizada el día 1 de octubre de 2015.

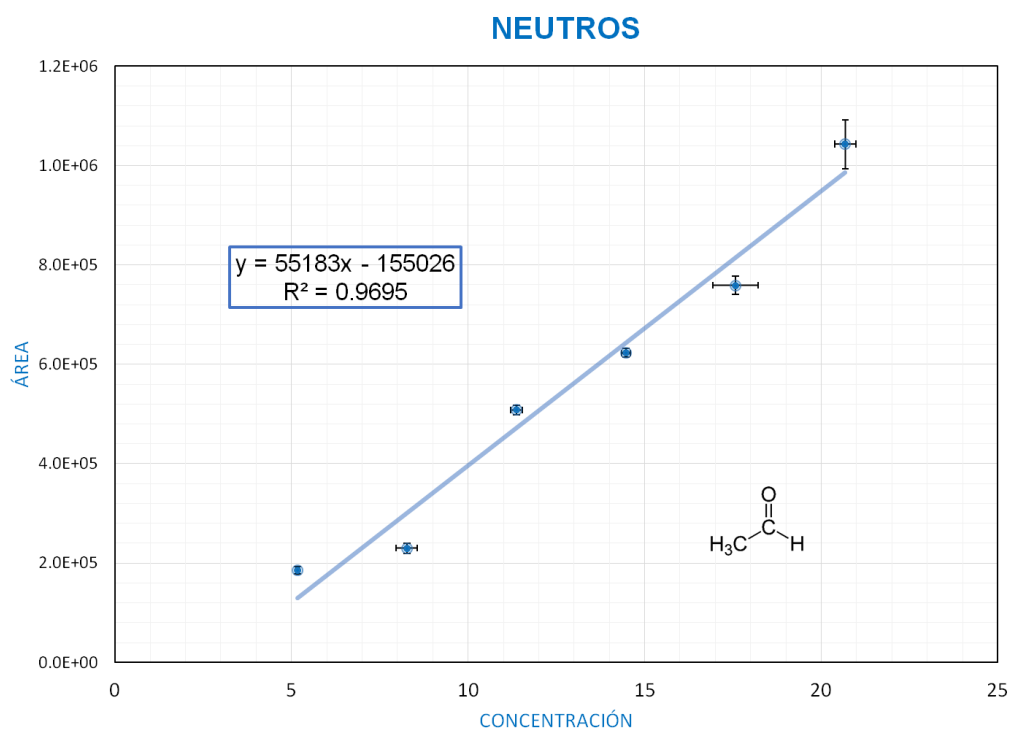
5.2 Curva de calibración

Se realizaron soluciones madre de $90 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ para cada uno de los grupos de compuestos: neutros (acetaldehído), monoácidos (acetato de sodio trihidratado y formiato de sodio), diácidos (ptalato de potasio y ácido maleico) y poliácidos (ácido cítrico monohidratado y ácido trimellítico). De cada una de estas soluciones se tomó cierto volumen para obtener diluciones con concentraciones de 0.2, 0.6, 2, 5, 8, 11, 14, 17 y $20 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ por grupo.

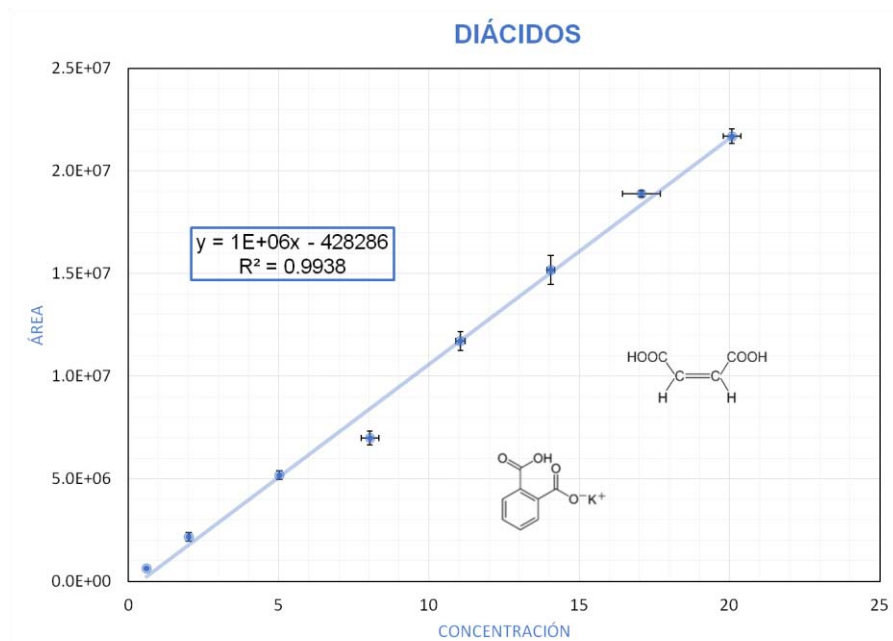
Al no tener una referencia de las concentraciones específicas de estos compuestos en México, los valores se decidieron según la literatura de las observaciones realizadas en otros países, como las mostradas en la Tabla 5. De cada dilución se realizaron de dos a cuatro inyecciones obteniendo las curvas de calibración para los compuestos neutros (Gráfica 2), diácidos (Gráfica 3) y poliácidos (Gráfica 4).

Tabla 5. Contenido de Carbón Orgánico Disuelto (COD) observado en diferentes lugares del mundo.

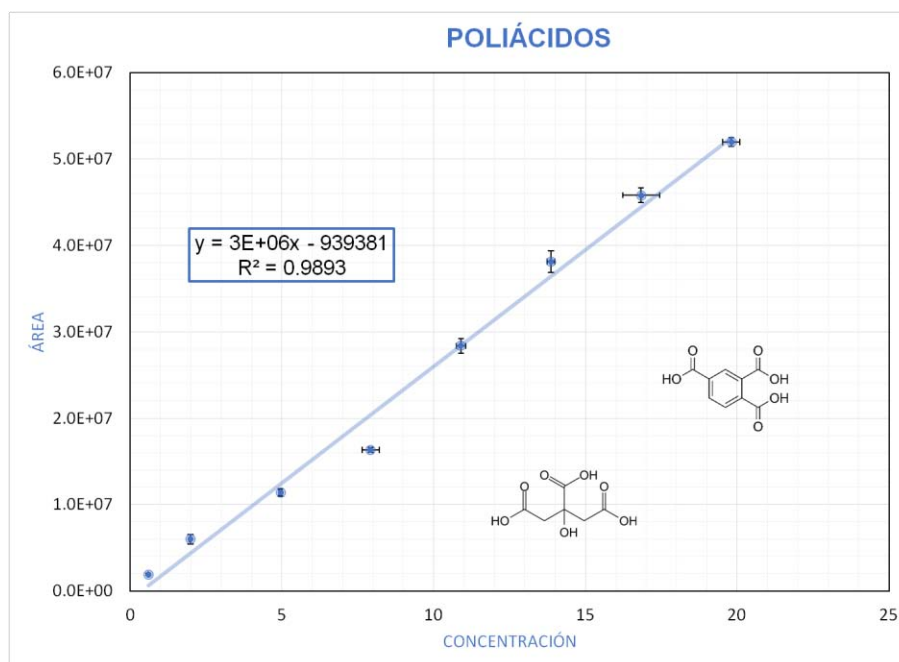
Lugar de muestreo/ Autores	COD (mgC·L ⁻¹)
Davis, California / (Ervens et al, 2013)	2 a 20
Tokio, Japón / (Sempere y Kawamura, 1994)	1.44 a 21.6
Guangzhou, China / (Xu et al, 2008)	3.58
Thessaloniki, Grecia / (Balla et al, 2014)	0.46 a 21.3



Gráfica 2. Curva de calibración neutros. Las barras horizontales corresponden al valor de incertidumbre de la concentración inyectada (ver Anexo 1), mientras que las verticales indican la desviación estándar del área obtenida para las inyecciones de las soluciones de referencia.



Gráfica 3. Curva de calibración diácidos. Las barras horizontales corresponden al valor de incertidumbre de la concentración inyectada (ver Anexo 1), mientras que las verticales indican la desviación estándar del área obtenida para las inyecciones de las soluciones de referencia.



Gráfica 4. Curva de calibración poliácidos. Las barras horizontales corresponden al valor de incertidumbre de la concentración inyectada (ver Anexo 1), mientras que las verticales indican la desviación estándar del área obtenida para las inyecciones de las soluciones de referencia.

Debido a que el objetivo es conocer la concentración de cada fracción (grupo de compuestos) de COSA en diferentes tipos de muestra, la ecuación que obtuvimos en las curvas de calibración se escribió en términos de ésta variable obteniendo las ecuaciones mostradas en la Tabla 6. El término de área corresponde a la aquella obtenida bajo la curva en los cromatogramas menos el área promedio de los blancos.

Tabla 6. Ecuaciones en términos de concentración.

Fracción	Ecuación	R ²
Neutros	Conc = 1.81×10^{-5} (área) + 2.81	0.9695
Diácidos	Conc = 9.10×10^{-7} (área) + 0.39	0.9938
Poliácidos	Conc = 3.71×10^{-7} (área) + 0.35	0.9893

5.3 Blancos y límites de detección

El Límite de Detección (LDD) es la magnitud mínima que puede detectar el método analítico y se determina a partir de las inyecciones de una serie de soluciones blanco, las cuales no contienen las sustancias químicas de interés. Una vez obtenidas las áreas que proporcionan los blancos, se calculan la media, μ_{Bl} , y la desviación estándar, σ_{Bl} , para obtener el valor del límite de detección (LDD) mediante la ecuación siguiente:

$$LDD = \mu_{Bl} + 3\sigma_{Bl} \quad \text{Ecuación 5}$$

Para este proyecto se realizaron cuatro inyecciones de blancos, los cuales contenían agua grado cromatográfico. En la Tabla 7 se presentan el área promedio de dichas inyecciones y el límite de detección obtenido.

Tabla 7. Límite de detección.

BLANCOS				
Fracción	Área promedio	Varianza	Desviación estándar	LDD (mgC L ⁻¹)
Neutros	43909.67	2.18×10^7	5716.23	3.19
Diácidos	96957.33	5.88×10^8	2638.00	0.48
Polácidos	354183.00	1.49×10^9	44497.91	0.51

5.4 Obtención de muestras de agua de lluvia

5.4.1 Consideraciones para el muestreo

Los materiales utilizados para los colectores y recipientes de almacenamiento fueron:

- ❖ Lámina de acero inoxidable
- ❖ Frascos de vidrio color ámbar de 125 mL
- ❖ Soporte metálico
- ❖ Aluminio

Los frascos de vidrio color ámbar son previamente lavados con el fin de evitar que quede alguna contaminación que modifique las muestras de agua de lluvia. Dicho lavado se realiza con Extran diluido al 10%, se dejan unos minutos con agua desionizada y en seguida con agua grado cromatográfico. Una vez que se secaron, se colocan dentro de una mufla a 280°C por 24 horas aproximadamente, esto con el fin de eliminar los compuestos orgánicos volátiles. Después se cierran con un pequeño pliegue de papel aluminio entre la boca del frasco y la tapa para mantenerlo protegido. Se resguardan hasta que inicie el muestreo. (Collett Jr. *et al.*, 2007; Balla *et al.*, 2014).

Se empleó una lámina de acero inoxidable para construir dos colectores de agua que están conformados por un embudo de un diámetro de aproximadamente 30 cm. Estos embudos se limpiaron primero con agua desionizada, en seguida con agua grado cromatográfico y al final se desinfectaban con isopropanol. Posteriormente se dejan secar y se tapan para evitar se contaminen hasta que son utilizados para la recolección de la lluvia. (Decesari *et al.*, 2000; Collett Jr. *et al.*, 2007). La estructura metálica se utilizó como soporte para los embudos durante los muestreos como se muestra en la Figura 12.



Figura 12. Equipo colector de agua de lluvia para la toma de muestras.

5.4.2 Colección y almacenamiento de muestras de agua de lluvia

Los muestreos se realizaron en el techo del Centro de Ciencias de la Atmósfera durante los meses de mayo a septiembre de 2015. Durante el muestreo, los embudos se colocaron en la estructura metálica, justo en la parte inferior de ellos se colocó un frasco de vidrio color ámbar ya destapado con el fin de recolectar la muestra de agua de lluvia (Figura 13). Una vez recolectada la muestra, los frascos se cierran con el pliegue de aluminio y la tapa para después ser analizados y medirle su pH. En caso de no poder ser analizadas justo después de su toma, la muestra se almacenaba a 4 °C con el fin de minimizar las reacciones de los diferentes compuestos presentes en la muestra y evitar la alteración de los analitos de interés en el agua de lluvia.



Figura 13. Recolección de agua de lluvia.

5.4.3 Análisis de muestras para la caracterización de COSA

Para el análisis la muestra se inyecta al cromatógrafo, tomando 3 mL y filtrándola con un acrodisco TITAN de 17 mm con un filtro de Nylon y diámetro de poro de 0.45 μm ; con ello se asegura que no pasen las partículas sólidas al cromatógrafo. En las Figuras 14, 15 y 16 se muestran algunos cromatogramas obtenidos para las muestras de lluvia.

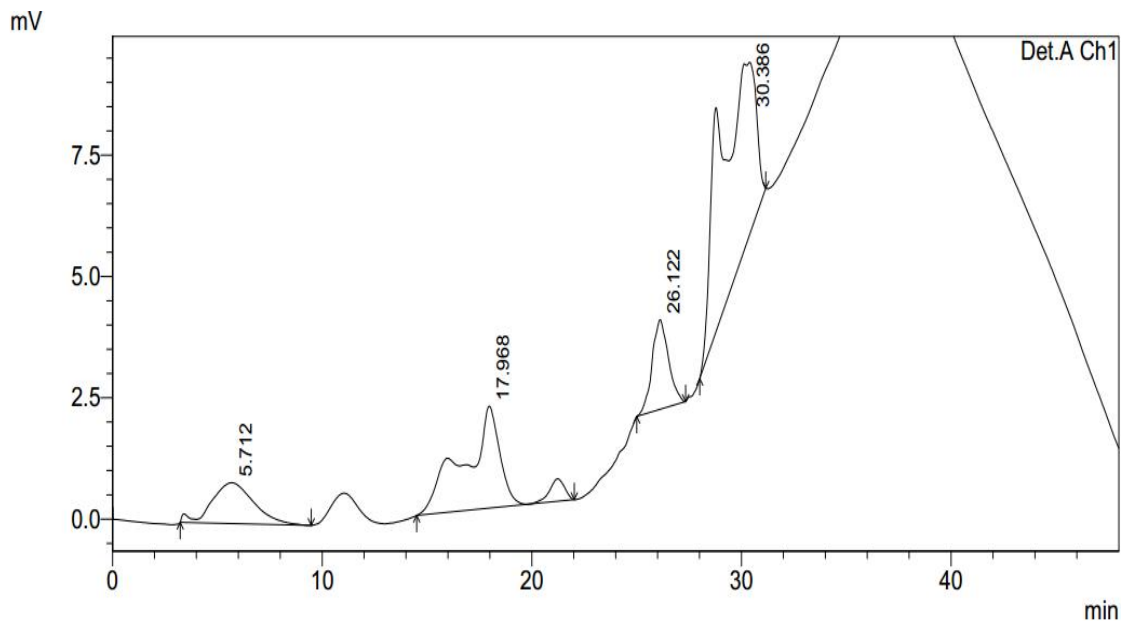


Figura 14. Cromatograma de muestra de lluvia recolectada el día 25 de mayo de 2015, analizada el día 5 de octubre de 2015.

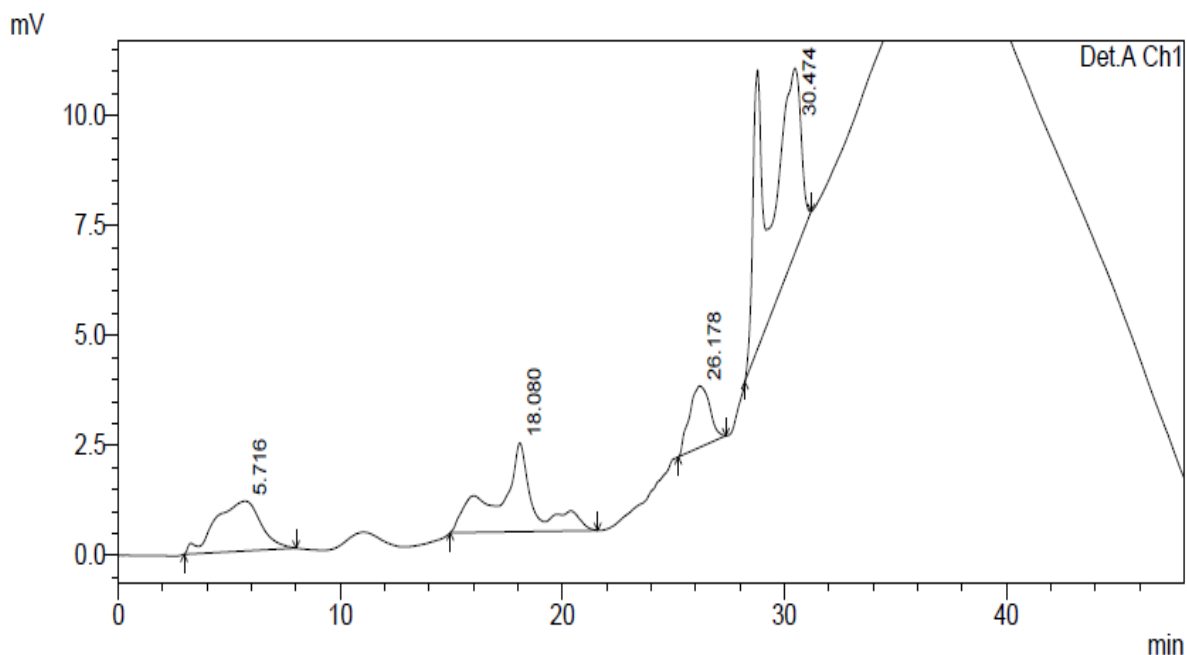


Figura 15. Cromatograma de muestra de lluvia recolectada el día 28 de septiembre de 2015, analizada el día 6 de octubre de 2015.

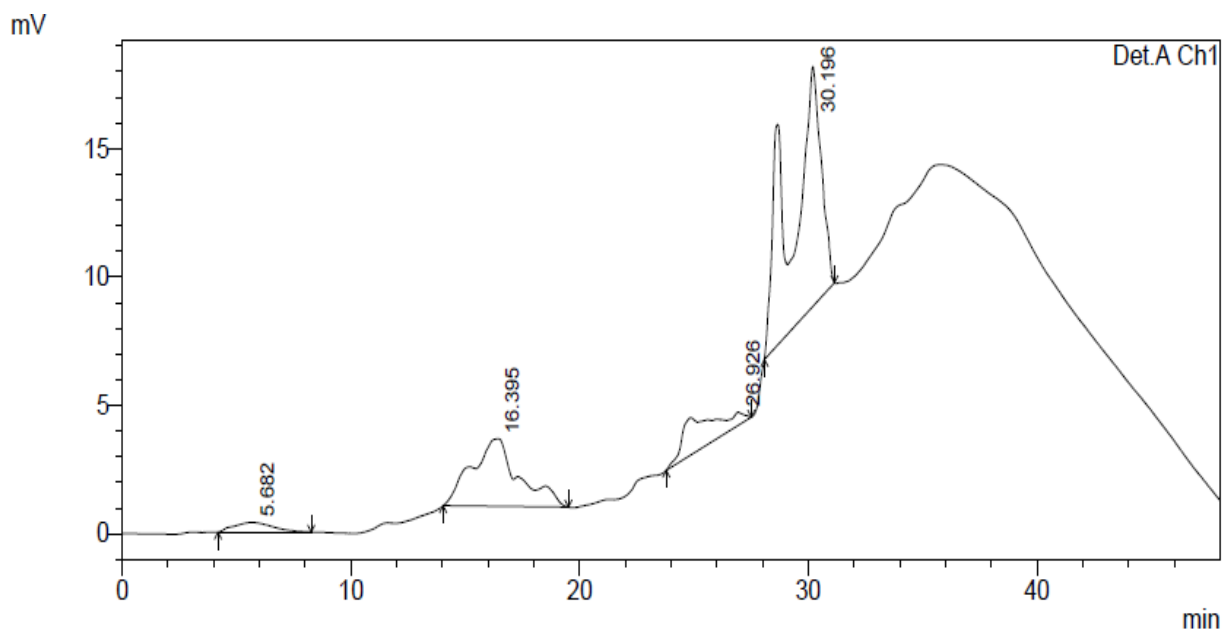


Figura 16. Cromatograma de muestra de lluvia recolectada el día 29 de septiembre de 2015, analizada el día 5 de octubre de 2015.

De los cromatogramas mostrados se puede observar la separación de cuatro fracciones que pueden atribuirse a los tipos de compuestos orgánicos que componen la materia orgánica presente en las muestras. Por lo tanto, la

concentración de estas fracciones puede determinarse de manera adecuada, con excepción de la correspondiente a los compuestos monoácidos (tiempo de retención de 16.4 min).

Una vez obtenida el área bajo la curva de las muestras de lluvia, se resta el área promedio del blanco para obtener la correspondiente a los compuestos de nuestro interés en la muestra y se procede a calcular la concentración de cada fracción utilizando la ecuación obtenida a través de la curva de calibración (Tabla 8).

Tabla 8. Datos para cálculo de concentración.

Fracción	Área Blanco	Ecuación	R ²	LDD (mgC L ⁻¹)
CNe	43909.67	Conc = 1.81×10^{-5} (área) + 2.81	0.9695	3.19
DA	96957.33	Conc = 9.10×10^{-7} (área) + 0.39	0.9938	0.48
PA	354183.00	Conc = 3.71×10^{-7} (área) + 0.35	0.9893	0.51

En la Tabla 9 se presentan las áreas utilizadas para el cálculo de contenido de carbono en las fracciones:

Tabla 9. Área de las muestras de lluvia obtenidas en el Centro de Ciencias de la Atmósfera.

Fecha de muestra	Área CNe-Blanco	Área DA-Blanco	Área PA-Blanco
05/05/2015	207703.25	52166	270424
25/05/2015	57989.25	17495	137044
27-29/07/2015	83926.25	2230	34634
14-16/08/2015	26494.25	43417	471144
28/09/2015	103433.25	6582	143076
24/09/2015	47778.25	23766	126769
28/09/2015	119130.25	127536	106442
29/09/2015	-14618.75	66929	482995
30/09/2015	727791.25	334479	1071601
30/09/2015	744938.25	176062	960490

Con el área obtenida de la Tabla 9 se calculan las concentraciones de cada fracción y se comparan con los valores de LDD de la Tabla 7. Para obtener la concentración total de ácidos carboxílicos de cada muestra se sumaron las concentraciones de cada fracción, ignorando las que están debajo del LDD (señaladas con letra cursiva y en tono gris). Estos resultados se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Concentración y pH de las muestras de lluvia.

Fecha de muestra	pH	Concentración CNe (mgC L ⁻¹)	Concentración DA (mgC L ⁻¹)	Concentración PA (mgC L ⁻¹)	Concentración total (mgC L ⁻¹)
05/05/2015	6.46	6.85 ± 0.34	<i>0.42 ± 0.04</i>	<i>0.45 ± 0.04</i>	6.85 ± 0.34
25/05/2015	6.51	4.13 ± 0.21	<i>0.39 ± 0.04</i>	<i>0.40 ± 0.04</i>	4.13 ± 0.21
27-29/07/2015	6.13	4.60 ± 0.23	<i>0.38 ± 0.04</i>	<i>0.36 ± 0.03</i>	4.60 ± 0.23
14-16/08/2015	6.14	3.56 ± 0.18	<i>0.42 ± 0.04</i>	0.52 ± 0.05	4.09 ± 0.23
28/09/2015	6.54	4.96 ± 0.25	<i>0.38 ± 0.04</i>	<i>0.40 ± 0.04</i>	4.96 ± 0.25
24/09/2015	6.96	3.95 ± 0.2	<i>0.40 ± 0.04</i>	<i>0.40 ± 0.04</i>	3.95 ± 0.20
28/09/2015	6.97	5.24 ± 0.26	0.49 ± 0.05	<i>0.39 ± 0.04</i>	5.74 ± 0.31
29/09/2015	6.36	<i>2.82 ± 0.14</i>	<i>0.44 ± 0.04</i>	0.53 ± 0.05	0.53 ± 0.05
30/09/2015	7.52	16.27 ± 0.81	0.68 ± 0.07	0.75 ± 0.07	17.70 ± 0.95
30/09/2015	7.52	16.58 ± 0.83	0.54 ± 0.05	0.71 ± 0.06	17.83 ± 0.95

5.5 Factor de recobro.

El factor de recobro nos permite evaluar la eficiencia del método y se expresa en términos de porcentaje. Además, nos indica la cantidad de analito recuperado de la muestra cuando ésta es analizada por el método analítico implementado. Para determinarlo, se prepararon cinco muestras a partir de soluciones madre de 93.04 mgC L⁻¹ para CNe, 90.35 mgC L⁻¹ para DA y 89.12 mgC L⁻¹ para PA tomando 0.0001, 0.0002, 0.0003, 0.0004 y 0.0005 L y aforando en un matraz de 10 mL. Una vez obtenidas las áreas, se calcularon las concentraciones para cada fracción y el factor de recobro, usando la Ecuación 6, como se muestra en las Tablas 11 a 13.

$$\text{Factor de recobro} = \frac{\text{Conc. determinada}}{\text{Concentración teórica inyectada}} * 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

Para el caso de análisis ambiental, es aceptable un porcentaje máximo de 20 (Eurachem, 1998), por lo cual se colocó en letras cursivas y en gris aquellos resultados que sobrepasaban dicha cifra.

Tabla 11. Concentración y factor de recobro para CNe.

Prueba	Concentración teórica CNe (mgC·L⁻¹)	Concentración determinada CNe (mgC·L⁻¹)	Factor de recobro
1	0.93	2.75	295.55
2	1.86	3.00	161.30
3	2.79	3.62	129.81
4	3.72	4.21	113.04
5	4.65	4.70	100.95

Tabla 12. Concentración y factor de recobro para DA.

Prueba	Concentración teórica DA (mgC·L⁻¹)	Concentración determinada DA (mgC·L⁻¹)	Factor de recobro
1	0.90	1.38	153.26
2	1.81	2.08	115.06
3	2.71	3.01	111.16
4	3.61	3.93	108.76
5	4.52	4.73	104.63

Tabla 13. Concentración y factor de recobro para PA.

Prueba	Concentración teórica PA (mgC·L⁻¹)	Concentración determinada PA (mgC·L⁻¹)	Factor de recobro
1	0.89	1.94	217.31
2	1.78	2.34	131.17
3	2.67	3.31	123.85
4	3.56	4.42	123.94
5	4.46	5.07	113.76

CAPÍTULO 7

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El análisis de las muestras se realizó mediante cromatografía iónica, lo que permite que los compuestos con un mayor número de iones (grupos carboxilo) sean más retenidos por la columna, es decir, que tienen un mayor tiempo de retención. Los monoácidos no fueron cuantificados con el procedimiento utilizado ya que su máxima absorbancia es a 190 nm. Sin embargo, fue posible separar la materia orgánica soluble en el agua de lluvia en cuatro fracciones que son: compuestos neutros, monoácidos, diácidos y poliácidos. En un trabajo futuro se podría mejorar la técnica implementada para poder cuantificar todas las fracciones.

Las curvas de calibración obtenidas a partir de la implementación de la técnica muestran un índice de correlación (R^2) en un rango de 0.96 a 0.99. Estos resultados indican que están dentro de los valores que son aceptables para el área de ambiental y, por lo tanto, se pueden utilizar para el análisis de muestras de lluvia. Al realizar la prueba para determinar el factor de recobro, se observó que los porcentajes que están por arriba del 20% son aquellos en los que la concentración inyectada está por debajo del límite de detección de nuestra técnica analítica.

Los resultados obtenidos de contenido de materia orgánica soluble en agua en las muestras de lluvia analizadas están dentro del rango de valores encontrados en otros lugares reportados previamente (Tabla 5), estos sitios son de los pocos en los que se han realizado este tipo de estudios. Los valores reportados para el presente trabajo no incluyen la fracción correspondiente a los monoácidos. Por lo tanto, el valor de concentración total de COSA debería ser mayor. Sin embargo, de los cromatogramas mostrados se puede inferir que una cantidad significativa de monoácidos forma parte de los COSA en las muestras de agua de lluvia analizadas. La fracción que más contribuye al contenido de COSA en las muestras es la de compuestos neutros (>80%).

Las concentraciones de COSA son mayores cuando el valor de pH tiende a ser básico (más alto). Los valores de pH obtenidos son de 6 a 7.5 (Tabla 10), por lo cual se puede inferir que una de las fuentes de contaminación que influye es el amoníaco (Hernández, 2015). Se encontró que a mayor cantidad de ácidos diluidos, el pH es ligeramente más básico.

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES

El trabajo base para este proyecto fue “An anion-exchange high-performance liquid chromatography method coupled to total organic carbon determination for the analysis of water-soluble organic aerosols” de Mancinelli y colaboradores (2007). Una de las contribuciones de la presente tesis consiste en lograr separar los COSA en cuatro fracciones: compuestos neutros, monoácidos, diácidos y poliácidos. Esto fue posible gracias a las diferentes pruebas de gradientes con las que se experimentaron. La técnica implementada es capaz de detectar y cuantificar el material orgánico soluble en agua de lluvia de la Ciudad de México. La detección de las especies químicas utilizadas para cuantificar la fracción correspondiente a monoácidos se debe realizar a una longitud de onda diferente (190 nm), por lo que no pueden ser cuantificados efectivamente en los cromatogramas obtenidos.

El método de muestreo resultó eficaz, por lo que el proyecto a futuro es realizar un muestreo intensivo para analizar mayor cantidad de muestras con el fin de observar como son los cambios en pH y concentraciones de los ácidos orgánicos conforme pasan las estaciones del año.

La concentración determinada en las muestras de lluvia analizadas son de la misma magnitud que las que se han presentado en los artículos consultados. Esto comprueba que los resultados obtenidos se encuentran en el margen esperado. Se espera que en un trabajo futuro la técnica que se implementó en este trabajo se mejore para cuantificar otro tipo de muestras como partículas atmosféricas.

Bibliografía

National Institute of Standards and Technology. *Base de Datos de Referencia Estándar*. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

Andreae, M. O., y A. Gelencsér. «Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols.» *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (2006): 3131 - 3148.

Asa-Awuku, A., A.P. Sullivan, C.J. Hennigan, R.J. Weber, and A. Nenes. "Investigation of molar volume and surfactant characteristics of water-soluble organic compounds in biomass burning aerosol." *Atmos. Chem. Phys.*, 2008.

Balla, D., A. Papageorgiou, y D. Voutsas. «Carbonyl compounds and dissolved organic carbon in rainwater of an urban atmosphere.» *Environ Sci Pollut Res* 21 (2014): 12062 - 12073.

Chan, Y. C., R. W. Simpson, G. H. McTainsh, P. D. Vowles, D.D. Cohen, and G.M. Bailey. "Source apportionment of visibility degradation problems in Brisbane (Australia) using the multiple linear regression techniques." *Atmos. Environ.*, 1999: 33, 3237-3250.

Charlson, R. J., et al. "Climate Forcing by Anthropogenic Aerosols." 1992, 255, 423-430.

Charlson, R.J., J.H. Seinfeld, A. Nenes, M. Kulmala, A. Laaksonen, and M.C. Facchini. "Atmospheric science - Reshaping the theory of cloud formation." *Science*, 2001.

Collett Jr., Jeffrey L., Pierre Herckes, Sarah Youngster, and Taehyoung Lee. "Processing of atmospheric matter by California radiation fogs." *Atmospheric Research El Sevier*, 2007.

de Gouw, J.A., et al. "Sources of Particulate Matter in the Northeastern United States: 1. Direct Emissions and Secondary Formation of Organic Matter in Urban Plumes." *J. Geophys*, 2007.

Decesari, S., et al. "Characterization of the organic composition of aerosols from Rondonia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds." *Atmospheric Chemistry and Physics* , 2006.

Decesari, S., et al. "Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy." *Atmospheric Environment*, 2001.

Decesari, S., et al. "Source attribution of water-soluble organic aerosol by nuclear magnetic resonance spectroscopy." *Environ. Sci. Technol.*, 2007.

Decesari, Stefano, Maria Cristina Facchini, y Sandro Fuzzi. «Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach.» *Journal of Geophysical Research*, 2000.

Echarri, Luis. "Contaminación de la atmósfera." 2007.

Edwards, Boyd F, Joseph W Wilder, and Earl E Scime. "Dynamics of falling raindrops." *European Journal of Physics* 22 (2001): 113 - 118.

Ervens, B., et al. "Dissolved organic carbon (DOC) and select aldehydes in cloud and fog water: the role of the aqueous phase in impacting trace gas budgets." *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013.

Eurachem. *The Fitness for Purpose of Analytical Methods*. 1998.

Facchini, M. C., S. Decesari , M. Mircea, S. Fuzzi, and G. Loglio. "Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition." *Atmospheric Environment* 34 (2000): 4853 - 4857.

Facchini, M.C., et al. "Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial aerosol." *J. Geophys*, 1999.

Feng, Jinsheng, y Detlev Möller. «Characterization of Water-Soluble Macromolecular Substances in Cloud Water.» *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2004.

Frosch, M., N. L. Prisle, M. Bilde, Z. Varga, and G. Kiss. "Joint effect of organic acids and inorganic salts on cloud droplet activation." *Atmospheric Chemistry and Physics* 11 (2011): 3895 - 3911.

Fuzzi, S., et al. "Critical assessment of the current state of scientific knowledge terminology, and research need concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change." *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006.

Gilardoni, S., et al. "Characterization of organic ambient aerosol during MIRAGE 2006 on three platforms." *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009.

Gysel, M., et al. "Hygroscopic properties of water-soluble matter and humic-like organics in atmospheric fine aerosol." *Atmospheric Chemistry and Physics* 4 (2004): 35 - 50.

Henning, S., T. Rosenorn, B. D'Anna, A. A. Gola, B. Svenningsson, and M. Bilde. "Atmos. Chem. Phys." 2005: 5, 575.

Herckes, Pierre, Kalliat T. Valsaraj, y Jeffrey L. Collett Jr. «A review of observations of organic matter in fogs and clouds: Origin, processing and fate.» *Atmospheric Research*, 2013.

Hernández Delgado, Roxana . "Comparación de un método activo y un método pasivo para la determinación de amoníaco en fase gas en aire ambiente." Tesis Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2015.

Huang, K., G.S. Zhuang, C. Xu, Y. Wang, and A.H. Tang. "The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China." *Atmospheric Research*, 2008.

INEGI. "Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Censo de Población y Vivienda, 2010." 2011.

Kanakidou, M., et al. "Organic aerosol and global climate modelling: a review." *Atmospheric Chemistry and Physics* 5 (2005): 1053 - 1123.

Kawamura, K., y I.R. Kaplan. «Motor exhaust emission as a primary sources for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air.» *Environ. Sci. Technol.*, 1987.

Khare, P., N. Kumar, KM. Kumari, and SS. Srivastava. "Atmospheric formic and acetic acids: An overview." *Geophys*, 1999.

Kirillova, E.N., R.J. Sheesley, A. Andersson, and Ö. Gustafsson. "Natural abundance C-13 and C-14 based study of sources and atmospheric processing of water-soluble organic carbon (WSOC) in South Asian aerosols." *J. Geophys. Res. Atmos.*, 2013.

Kirillova, Elena N. "Water-Soluble Organic Carbon (WSOC) Aerosols in South and East Asia." 2013.

Krejci, R., et al. "Atmos Chem. Phys." 2005: 5, 1527.

Libro del Web de Química del NIST. 2011.

libros/celular/cromatografia.htm,

<http://www.javeriana.edu.co/Facultades/Ciencias/neurobioquimica/>. *Principio de cromatografía de intercambio iónico.*

Lindberg, J. D. "Composition and optical absorption coefficient of atmospheric particulate matter." *Opt. Quant. Electron.*, 1975: 7, 131-139.

Mancinelli, Valeriana, et al. "An anion-exchange high-performance liquid chromatography method coupled to total organic carbon determination for the analysis of water-soluble organic aerosols." *ScienceDirect*, Febrero 2007.

Mayol-Bracero, O.L., et al. "Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia: 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction." *J. Geophys*, 2002.

McFiggans, G., et al. "The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation." *Atmos. Chem. Phys.*, 2006: 2593-2649.

Mircea, M., et al. "Importance of the organic aerosol fraction for modeling aerosol hygroscopic growth and activation: a case study in the Amazon Basin." *Atmospheric Chemistry & Physics*. Noviembre 17, 2005. <http://www.atmos-chem-phys.net/5/3111/2005/acp-5-3111-2005.pdf>.

Molina, L.T., y M.J. Molina. «Cleaning the air: a comparative overview in: Air Quality in the Mexico Megacity. An Integrated Assessment.» 2002.

Narukawa, M., K. Kawamura, N. Takeuchi, and T. Nakajima. "Distribution of dicarboxylic acids and carbon isotopic compositions in aerosols from 1997 Indonesian forest fires." *Geophys. Res.*, 1999.

Pacheco, Milexi, y Eugenio Sanhueza. «Compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera de la gran sabana. III: distribución de tamaño de los aerosoles de Formiato, Acetato, Piruvato y Oxalato.» *SciELO*. 2004. http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0378-18442004001000008 (último acceso: 2015).

Pio, C.A., et al. "Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe." *Journal of Geophysical Research*, 2007.

Pope, C. A., et al. "Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults." *Am. J. Resp. Crit. Care*, 1995: 151, 669-674.

Pösch, Ulrich. *Atmospherics Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects*. Angewandte Chemie, 2005.

Pruppacher, H.R., y J.D. Klett. «Microphysics of clouds and precipitation.» 1997.

Ramanathan, V., P.J. Crutzen, J.T. Kiehl, and D. Rosenfeld. "Atmosphere - Aerosols, climate, and the hydrological cycle." *Science*, 2001.

Salcedo, D., et al. "Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry: results from the CENICA Supersite." *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006.

Saxena, P., y L.M. Hildemann. «Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds.» *J. Atmos. Chem.*, 1996.

Secretaría de la Organización Meteorológica Mundial;. "Atlas Internacional de nubes." Ginebra, Suiza, 1956,1993.

Seinfeld, J.H., y S.N. Pandis. «Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change.» 1988.

Shulman, M.L., M.C. Jacobson, R.J. Charlson, R.E. Synovec, and T.E. Young. "Dissolution behavior and surface tension effects of organic compounds in nucleating cloud droplets." *Geophys Res*, 1996.

SMADF. "Inventario de Emisiones a la atmósfera. Zona Metropolitana del Valle de México, 2000." Distrito Federal. México, 2002.

Svenningsson, B., et al. "Hygroscopic growth and critical supersaturations for mixed aerosol particles of inorganic and organic compounds of atmospheric relevance." *Atmospheric Chemistry and Physics* , 2006.

Szidat, S., et al. "Source apportionment of aerosols by C-14 measurements in different carbonaceous particle fractions." *Radiocarbon*, 2004.

Taylor, John R. *An Introduction to Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements*. 1997.

Timonen, H., et al. *Size distributions, sources and source areas of water-soluble organic carbon in urban background air*. Septiembre 26, 2008. <http://www.atmos-chem-phys.net/8/5635/2008/acp-8-5635-2008.pdf>.

Weber, R.J., et al. "A study of secondary organic aerosol formation in the anthropogenic influenced southeastern United States." *J. Geophys.*, 2007.

Wozniak, A.S., J.E. Bauer, R.L. Sleighter, R.M. Dickhut, and P.G. Hatcher. "Technical Note: Molecular characterization of aerosol-derived water soluble organic carbon using ultrahigh resolution electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry." *Atmos. Chem. Phys*, 2008.

Anexo 1. Incertidumbres (análisis de error)

La aplicación de la ciencia depende gran parte de las mediciones realizadas, por ello es importante evaluar las incertidumbres que se puedan presentar para la correcta interpretación y presentación de los resultados. En nuestra experimentación usamos varios instrumentos y soluciones. Por lo tanto, se realizó un análisis de la propagación del error de cada uno para establecer la contribución de diversos factores.

Para tener un mejor entendimiento de que instrumentos influyen en nuestro proceso, se realizó el siguiente mapa de causa-efecto:

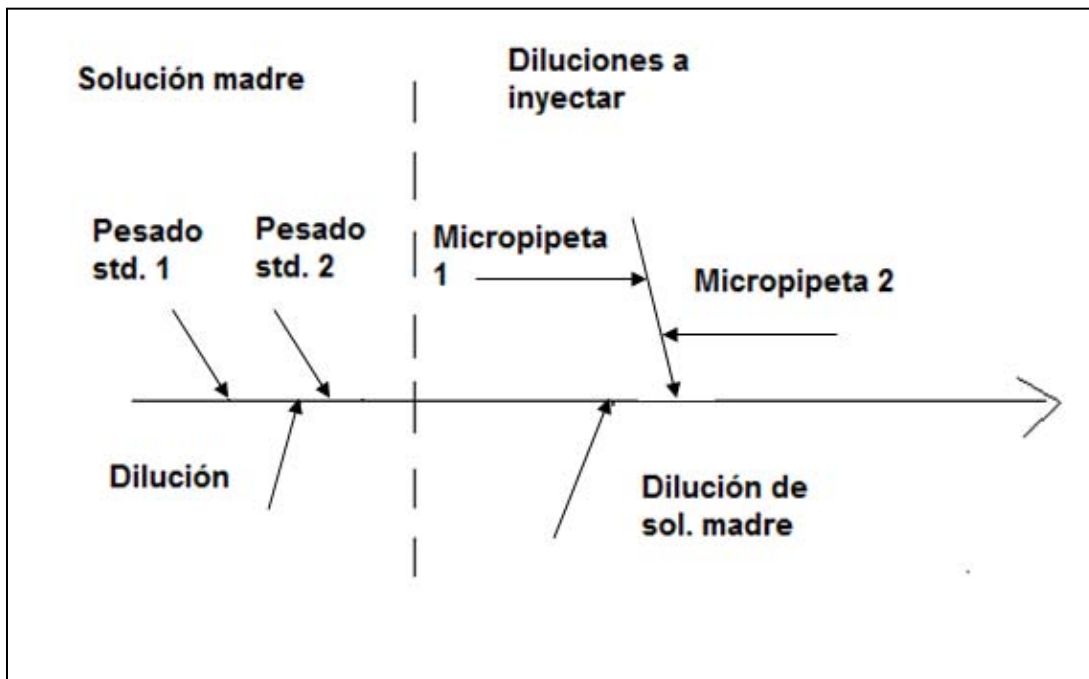


Figura A1- 1. Diagrama Causa-Efecto

Los instrumentos utilizados y su incertidumbre son los que se muestran en la Tabla A1-1.

Tabla A1- 1. Instrumento y error para la fase móvil

Instrumento	Precisión
Balanza Analítica	0.0001 g
Matraz aforado (0.05 L)	0.00005 L
Matraz aforado (0.1 L)	0.0003 L
Matraz aforado (0.25 L)	0.00012 L
Matraz aforado (1 L)	0.0003 L
Matraz aforado (0.025 L)	0.00003 L
Matraz aforado (10 mL)	0.02 mL
Matraz aforado (5 mL)	0.02 mL
Micropipeta 20-200 µL	0.0008 L
Micropipeta 100-1000 µL	0.0008 L

Para calcular la concentración se utilizó la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración} = \frac{(\text{Peso compuesto})(\text{Pureza}/100)(PC/PM)}{\text{Volumen}} \quad \text{Ecuación A1-1}$$

En donde PC corresponde a la masa (g) de Carbono en un mol de la sustancia y PM es el peso molecular de la misma.

El factor de error, de acuerdo a Taylor (1997), se calcula utilizando la ecuación A1-2:

$$\delta = \sqrt{\left(\frac{\text{error}1}{M1}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\text{error} n}{M n}\right)^2} \quad \text{Ecuación A1-2}$$

donde M representa el valor del parámetro (masa, volumen del matraz utilizado).

a) Estándares

Los estándares utilizados fueron los siguientes:

- C_2H_4O (Acetaldehído)
- $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ (Acetato de sodio trihidratado)
- $HCOONa$ (Formiato de sodio)
- $C_8H_5KO_4$ (Ptalato de potasio)
- $C_4H_4O_4$ (Ácido maleico)
- $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (Ácido cítrico monohidratado)
- $C_9H_6O_6$ (Ácido trimellítico)

Se prepararon soluciones madres de concentración aproximada a $0.09 \text{ gC} \cdot \text{L}^{-1}$, según su número de moléculas de ácidos carboxílicos: neutros (ninguna molécula de ácido carboxílico), monoácidos (una molécula de ácido carboxílico), diácidos (dos moléculas de ácido carboxílico) y poliácidos (tres o más moléculas de ácido carboxílico).

Por ejemplo, para realizar la solución madre de compuestos diácidos:

Se utilizaron 0.0025 g de $C_8H_5KO_4$ (Ptalato de potasio: PM $204.22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; Pureza 97.5%) y 0.0027 g de $C_4H_4O_4$ (Ácido maleico: PM $116.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; Pureza 99.5%) se aforan a 0.025 L, la precisión de la balanza analítica corresponde a 0.0001 g y el margen de error del matraz a 0.00003 L, para realizar el cálculo se utilizan la ecuación A1-1 y A1-2:

Cálculos para obtener la concentración de $C_8H_5KO_4$ (Ptalato de potasio):

$$[C_8H_5KO_4] = \frac{(0.0025 \text{ g}_{C_8H_5KO_4}) \left(\frac{97.5}{100} \right) \left(\frac{96.08 \frac{\text{gC}}{\text{mol}}}{204.22 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right)}{0.025 \text{ L}} = 0.0459 \text{ gC} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cálculos para obtener la concentración de C₄H₄O₄ (Ácido maleico):

$$[C_4H_4O_4] = \frac{(0.0027 \text{ g}_{C_4H_4O_4}) \left(\frac{99.5}{100} \right) \left(\frac{48.04 \frac{\text{gC}}{\text{mol}}}{116.07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right)}{0.025 \text{ L}} = 0.0445 \text{ gC} \cdot \text{L}^{-1}$$

El error relativo (en porcentaje) de la concentración de compuestos diácidos:

$$\delta = \sqrt{\left(\frac{0.00003 \text{ L}}{0.025 \text{ L}} \right)^2 + \left(\frac{0.0001 \text{ g}}{0.0025 \text{ g}} \right)^2 + \left(\frac{0.0001 \text{ g}}{0.0027 \text{ g}} \right)^2} = 0.0545$$

El valor anterior está en porcentaje, por lo tanto para que tenga las unidades de mgC L⁻¹ se debe multiplicar por la concentración de la fracción correspondiente.

Para obtener la concentración total de la solución madre de cada grupo se suman las concentraciones individuales de los estándares pertenecientes a cada uno: (Taylor 1997)

Concentración 1 + ... Concentración n = Concentración solución madre Ecuación A1-3

Cálculo de concentración de la solución madre de diácidos:

$$0.0459 \text{ gC} \cdot \text{L}^{-1} + 0.0445 \text{ gC} \cdot \text{L}^{-1} = 0.0903 \text{ gC} \cdot \text{L}^{-1}$$

En las tablas se muestran los resultados obtenidos de la concentración utilizando las ecuaciones anteriores.

Tabla A1- 2. Concentraciones e incertidumbre de estándares

Estándares	
Fracción	Conc. (mgC·L⁻¹)
Compuestos neutros	93.04 ± 25.37
Diácidos	90.35 ± 4.93
Poliácidos	89.12 ± 4.86

Tabla A1- 3. Concentraciones e incertidumbre de la fase móvil

Fase Móvil	
Reactivo	Conc. (mol·L ⁻¹)
(NaClO ₄)	0.97 ± 0.58
(KH ₂ PO ₄)	0.50 ± 0.02
(NaOH)	0.04 ± 0.00

Se hicieron diluciones a partir de la solución madre utilizando la ecuación A1-4 y A1-2 obteniendo los datos de concentraciones mostrado en la tabla A1-4.

$$Concentración_{dilución} = \frac{Concentración_{sol.madre}(Volumen_{sol.madre})}{Volumen_{matraz}} \quad Ecuación A1-4$$

Tabla A1- 4. Concentraciones e incertidumbre de las diluciones

Diluciones		
No. De dilución	Fracción	Concentración (mgC·L ⁻¹)
1	Compuestos neutros	0.21 ± 0.00
	Diácidos	0.20 ± 0.00
	Poliácidos	0.20 ± 0.00
2	Compuestos neutros	0.62 ± 0.00
	Diácidos	0.60 ± 0.00
	Poliácidos	0.60 ± 0.00
3	Compuestos neutros	2.07 ± 0.03
	Diácidos	2.01 ± 0.03

	Poliácidos	1.98 ± 0.03
4	Compuestos neutros	5.17 ± 0.05
	Diácidos	5.02 ± 0.05
	Poliácidos	4.95 ± 0.05
5	Compuestos neutros	8.27 ± 0.30
	Diácidos	8.03 ± 0.29
	Poliácidos	7.92 ± 0.29
6	Compuestos neutros	11.37 ± 0.16
	Diácidos	11.04 ± 0.16
	Poliácidos	10.89 ± 0.16
7	Compuestos neutros	14.47 ± 0.13
	Diácidos	14.06 ± 0.13
	Poliácidos	13.86 ± 0.13
8	Compuestos neutros	17.57 ± 0.64
	Diácidos	17.07 ± 0.62
	Poliácidos	16.83 ± 0.61
9	Compuestos neutros	20.68 ± 0.30
	Diácidos	20.08 ± 0.29
	Poliácidos	19.81 ± 0.28

Para la curva de calibración se realizaron inyecciones de cada grupo, se calculó el área promedio, la varianza y desviación estándar con las siguientes ecuaciones.

$$A_p = \frac{\Sigma \text{Área}}{\# \text{ de inyecciones}} \quad \text{Ecuación A1-5}$$

$$\text{Varianza} = \frac{\Sigma(A_i - A_p)^2}{\# \text{ de inyecciones}} \quad \text{Ecuación A1-6}$$

$$\sigma = \sqrt{\text{Varianza}} \quad \text{Ecuación A1-7}$$

Donde: A_p = Área promedio

A_i = Área

σ = Desviación estándar

Anexo 2. Cromatogramas

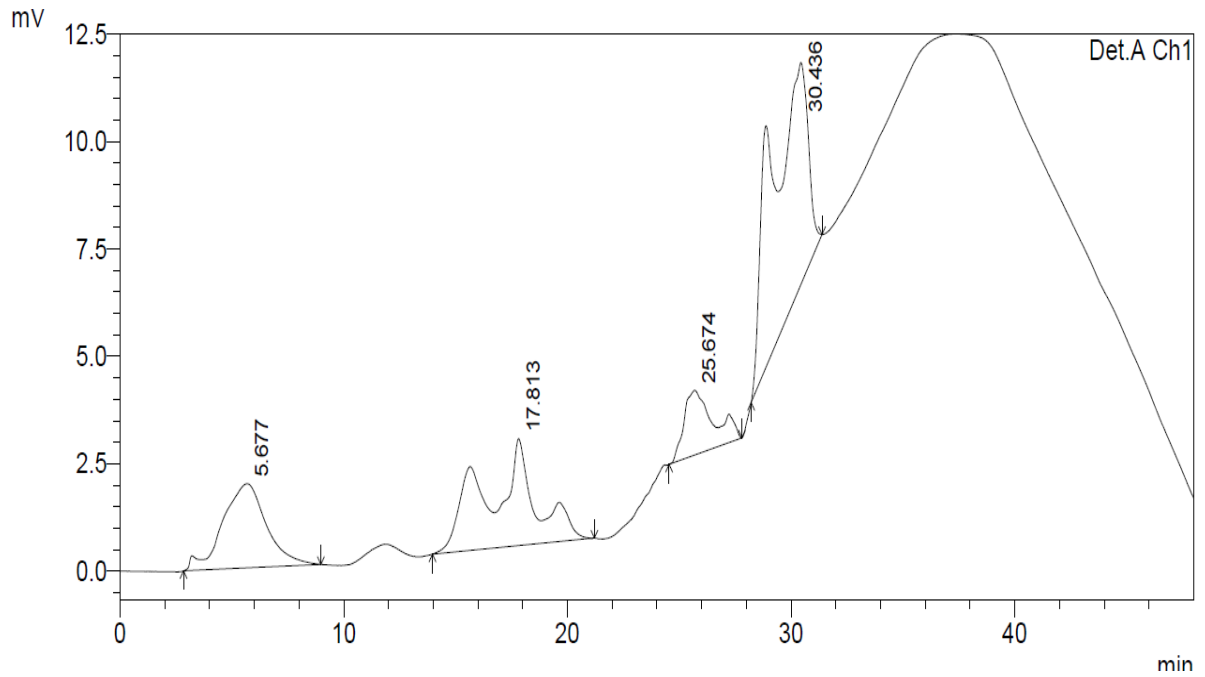


Figura A2- 1. Cromatograma de muestra de lluvia recolectada el día 5 de mayo de 2015, analizada el día 5 de octubre de 2015.

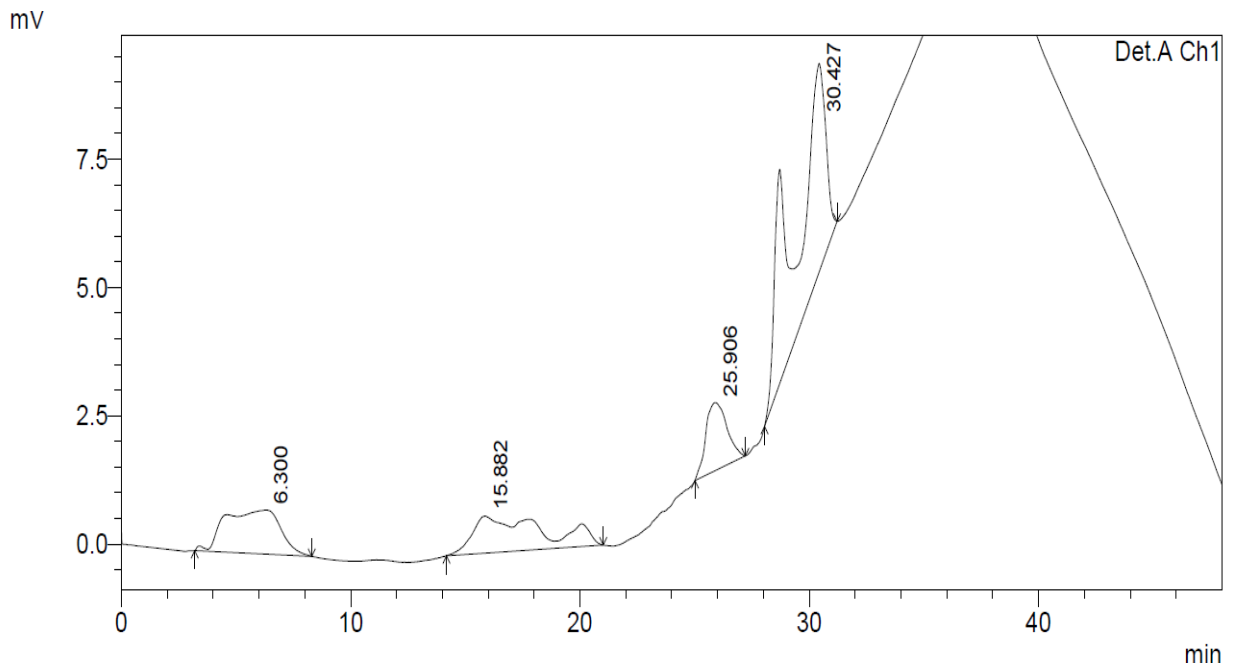


Figura A2- 2. Cromatograma de muestra de lluvia recolectada los días 27-29 de julio de 2015, analizada el día 5 de octubre de 2015.

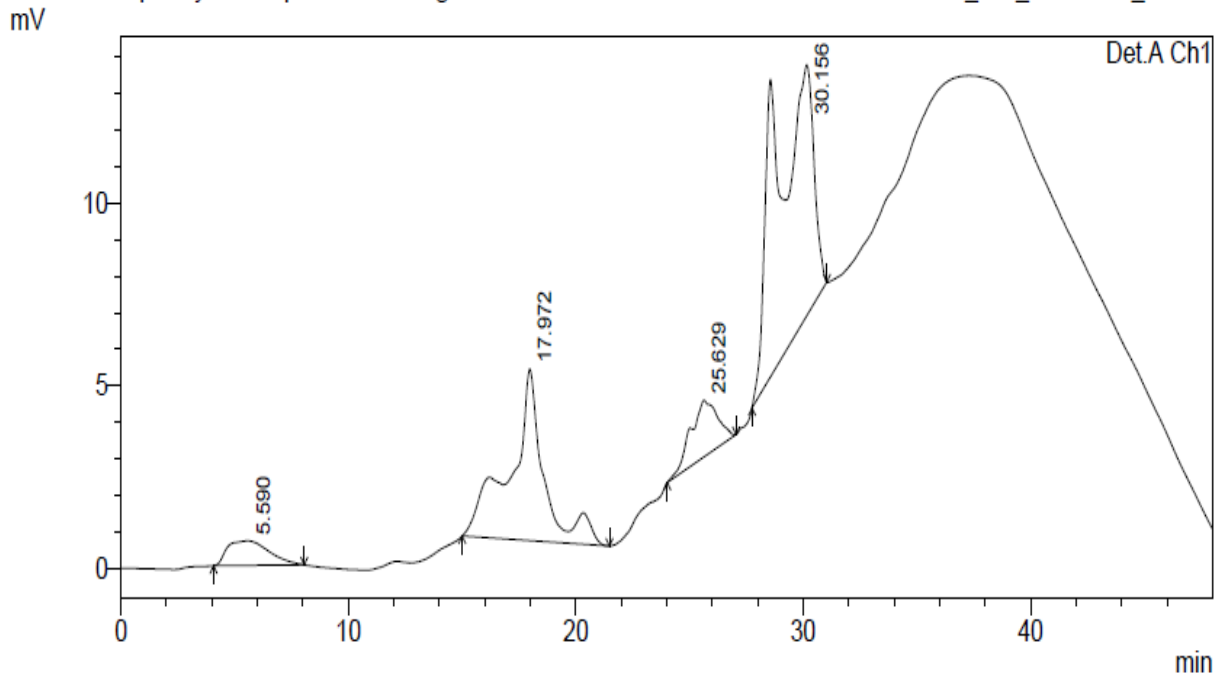


Figura A2- 3. Cromatograma de muestra de lluvia recolectada los días 14-16 de agosto de 2015, analizada el día 6 de octubre de 2015.

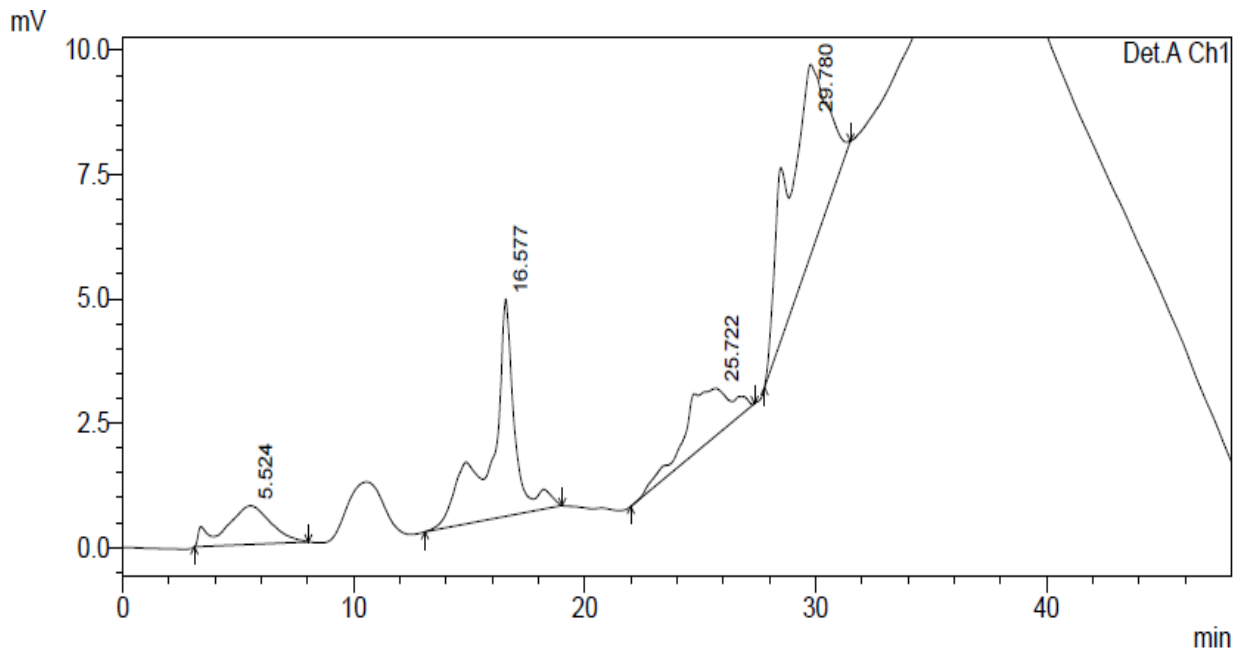


Figura A2- 4. Cromatograma de muestra de lluvia recolectada el día 24 de septiembre de 2015, analizada el día 1 de octubre de 2015.

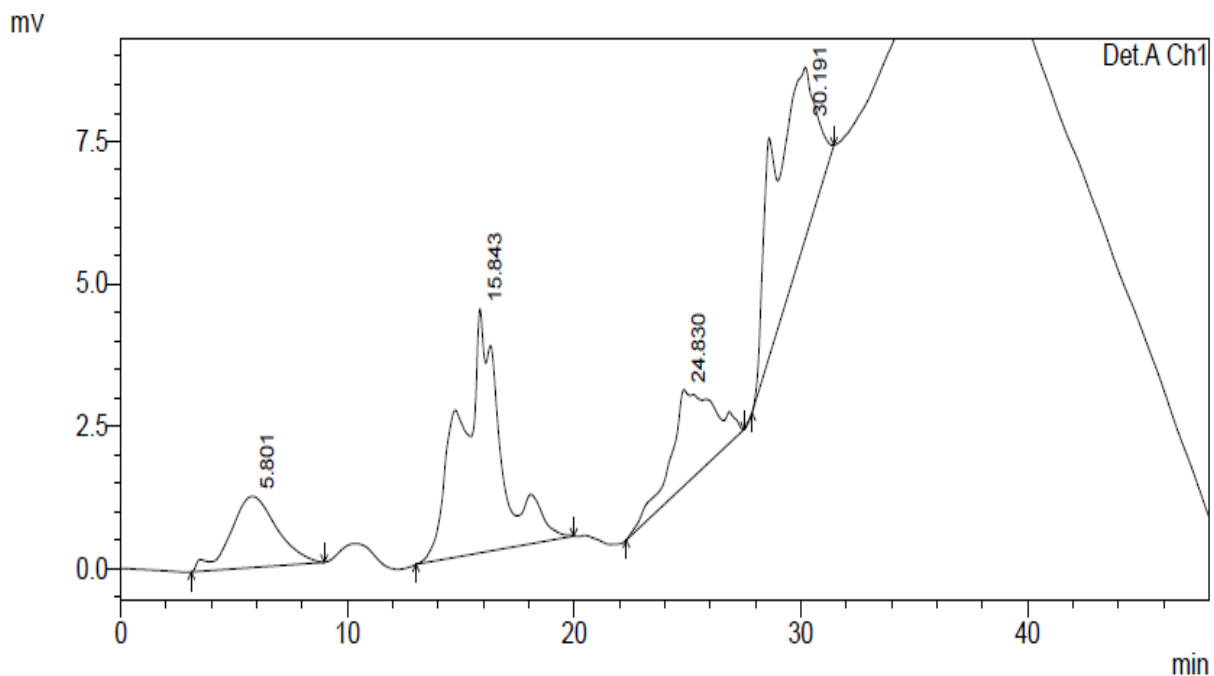


Figura A2- 5. Cromatograma de muestra de lluvia recolectada el día 28 de septiembre de 2015, analizada el día 1 de octubre de 2015.

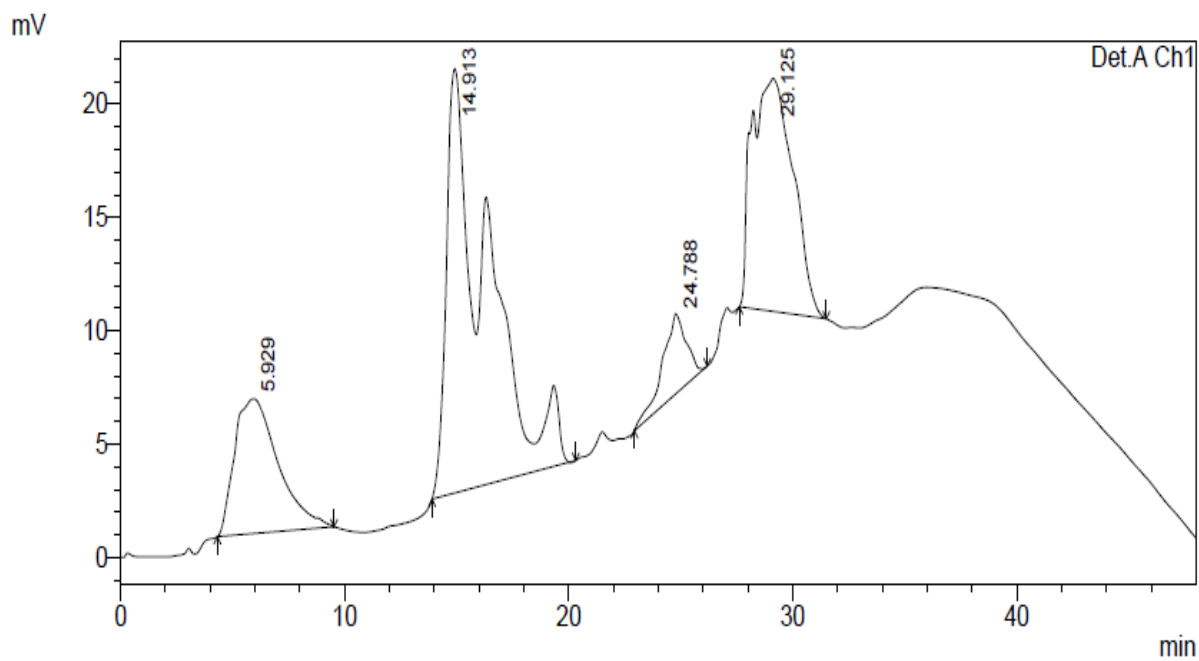


Figura A2- 6. Cromatograma de muestra de lluvia recolectada el día 30 de septiembre de 2015, analizada el día 2 de octubre de 2015.