



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

DETERMINACIÓN DE FACTORES DE EMISIÓN PARA CARBONILOS  
PROVENIENTES DE FUENTES PEQUEÑAS DE COMBUSTIÓN CON  
DIFERENTES TIPOS DE BIOMASAS

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

I.Q. LIDA ANDREA SOLÓRZANO GARCÍA

DR. LUIS GERARDO RUÍZ SUARÉZ  
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA

CIUDAD DE MÉXICO, MAYO 2017



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.

## **Jurado Asignado**

<b>Presidente</b>	Dra. Blanca Lucía Prado Pano
<b>Vocal</b>	Dra. María Teresa Ramírez Silva
<b>Vocal</b>	Dra. Rocío García Martínez
<b>Vocal</b>	Dr. Oscar Augusto Peralta Rosales
<b>Secretario</b>	Dr. Luis Antonio Ladino Moreno

## **Lugar donde se desarrolló la tesis**

Laboratorio compartido de Cromatografía, del Centro de Ciencias de la Atmósfera perteneciente a la Universidad Autónoma de México

## **Tutor de la Tesis**

---

Dr. Luis Gerardo Ruíz Suárez

---

## Agradecimientos

Al CONACYT por la beca otorgada durante mis estudios de maestría con número de becario 577211 y número de CVU 662149.

A la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por permitirme realizar todos mis estudios universitarios y por todas las oportunidades brindadas a través de todos estos años de formación.

Al Centro de Ciencias de la Atmósfera, que pertenece a la UNAM, por abrirme las puertas y brindarme lo necesario para poder realizar satisfactoriamente este trabajo.

Al proyecto INECC-GEF/UNPD, “Evaluación Integrada de Forzadores Climáticos de Vida Corta, Mediante la Promoción de Energía Limpia y Eficiencia Energética”, por el apoyo económico brindado para el montaje de la cámara de dilución, necesaria para la realización de la quema de biomasa.

Al programa UNAM-DGAPA-PAPIIT IN111616, por el apoyo financiero brindado para realizar el análisis de las muestras obtenidas de la quema de biomasa; por cromatografía de líquidos.

Al Dr. Luis Gerardo Ruíz Suárez, por el gran apoyo para la realización de este proyecto de tesis, por depositar su confianza en mí y por siempre mostrar interés en mi desarrollo académico.

A la Dra. Gema Luz Andraca Ayala, por todos los consejos dados, el tiempo, la paciencia y la dedicación brindada para que se pudiera realizar este trabajo, por ayudarme a encontrar una solución a cada problema que se presentaba y sobre todo por darme todo su apoyo incondicional y siempre creer en mí.

Al Dr. Ricardo Torres Jardón, por toda la ayuda brindada para que se pudiera realizar exitosamente este trabajo, por siempre estar dispuesto a brindarme su conocimiento para mejorar y por la ayuda en el montaje del tren de muestreo dentro de la Unidad Móvil del Centro de Ciencias de la Atmósfera acoplado a la cámara de dilución.

A la M. en C. Alejandra Mendoza Campos, por el tiempo y la dedicación brindada para poder llevar a cabo exitosamente las quemas de biomasa, por siempre estar dispuesta a compartir sus conocimientos.

Muchas gracias al Ing. Alfredo Rodríguez M. por su apoyo en la elaboración del montaje del tren de muestreo, por estar siempre dispuesto a brindarme su ayuda.

Al Ing. Wilfrido Gutiérrez López, por su ayuda brindada para el funcionamiento del temporizador, utilizado en el tren de muestreo.

---

---

A mi jurado asignado, la Dra. Blanca Lucía Prado Pano, la Dra. María Teresa Ramírez Silva, la Dra. Rocío García Martínez, al Dr. Oscar Augusto Peralta Rosales y al Dr. Luis Antonio Ladino Moreno, por su tiempo brindado para la revisión de este trabajo y sus atinadas observaciones para la mejora del mismo.

A mis grandes amigos, Raúl Andrade, Xóchitl Rivera, Diana Terrazas, Patricia Carmona, Magali Bautista, por siempre poder contar con ustedes, por cruzar este camino juntos, por estar siempre presente en cada etapa nueva de mi vida, gracias por siempre creer en mí, los amo.

A Vianey Luna, por siempre estar ahí cuando lo necesite, por ayudarme a superar esta gran etapa y por creer en mí incondicionalmente.

---

<b>Índice</b>	<b>Página</b>
Objetivo General	1
Objetivos Particulares	1
Resumen	2
Capítulo 1. Antecedentes	3
1.1.- Compuestos Orgánicos en la Atmósfera	3
1.1.1.- Generalidades	3
1.1.2.- Compuestos orgánicos que contienen oxígeno	4
1.1.3.- Carbonilos alifáticos	4
1.1.4.- Carbonilos olefínicos	4
1.1.5.- Carbonilos aromáticos	5
1.2.- Importancia de los carbonilos en la atmósfera	5
1.2.1.- Fuentes y sumideros	6
1.3.- Quema de Biomásas	8
1.4.- Muestreo de carbonilos en México	9
1.5.- Factores de emisión	10
Capítulo 2. Técnicas de muestreo para carbonilos en aire	19
2.1 Cartuchos adsorbentes	19
2.2 Burbujeadores	20
2.3 Despojadores	21
Capítulo 3. Técnicas analíticas para la determinación de carbonilos de bajo peso molecular en la atmósfera	24
3.1.- Técnicas espectroscópicas <i>in situ</i>	24
3.2.- Técnicas colorimétricas	25
3.2.1.- Método de ácido cromotrópico	25
3.2.2.- Método de pararosanilina modificado (Reacción de Schiff)	25
3.3.- Técnicas de fluorescencia	26
3.3.1.- Formación de diacetil-1,4-dihidrolutidina	26
3.3.2.- Derivatización con enzimas de catalización fluorescente	26
3.4.- Técnicas de análisis de carbonilos por cromatografía	26
3.4.1.- Derivatización con 3-metil-2-benzotiazolinona hidracina (MBTH)	27
3.4.2.- Derivatización con vinil aldehídos con antrona	27
3.4.2.- Derivatización con 2,4.-DNPH	27
Capítulo 4. Metodología	29
4.1.- Método de muestreo	29
4.2.- Análisis de muestras	34
4.2.1.- Concentraciones para la curva de calibración para formaldehído	36
4.2.2.- Límite de detección y de cuantificación de la técnica analítica	45
4.2.3.- Factor de Recobro	49
4.3.- Memoria de cálculo	51
Capítulo 5. Resultados y análisis de resultados	55
5.1.- Resultados	55
5.2.- Análisis de resultados	64
Capítulo 6. Conclusiones	67
Bibliografía	68
Anexo 1. Límites de cuantificación y de detección	71
Anexo 2. Factor de recobro	75

---

---

Anexo 3. Cromatogramas	78
Anexo 4. Propagación de incertidumbre	87
Anexo 5. Distribución log-normal	90

<b>Índice Tablas</b>	<b>Página</b>
Tabla 1. Factor de emisión para formaldehído (HCHO) (EF, g/kg de combustible seco) para 8 fuegos de cocina de madera abierta y 2 estufas Patsari en el centro de México	12
Tabla 2. Factor de emisión para formaldehído (HCHO) (EF, g / kg de combustible seco) para 4 fuegos de basura, 3 hornos de fabricación de ladrillos y 2 quemaduras de rastrojo en el centro de México	13
Tabla 3. Factores de emisión de las especies pirogénicas emitidas por diversos tipos de quema de biomasa (EF, g/kg de combustible seco)	15
Tabla 4. Carbones de uso común en Taiwán	16
Tabla 5. Factores de emisión de contaminantes atmosféricos a diferentes temperaturas de combustión de carbón (mg/kg)	17
Tabla 6. Factores de emisión de contaminantes atmosféricos para la combustión de diferentes tipos de carbón (mg/kg)	17
Tabla 7. Factores de emisión de carbonilos (mg/kg)	18
Tabla 8. Densidades de gases	33
Tabla 9. Flujos en la calibración del tren de muestreo	34
Tabla 10. Condiciones de la técnica analítica	35
Tabla 11. Datos de cada uno de los contaminantes	36
Tabla 12. Descripción de los estándares	36
Tabla 13. Datos para soluciones	37
Tabla 14. Volumen de solución madre, para concentraciones deseadas en la curva de calibración para CH <sub>2</sub> O-DNPH	38
Tabla 15. Volumen de solución madre, para concentraciones deseadas en la curva de calibración para CH <sub>3</sub> CHO-DNPH	38
Tabla 16. Volumen de solución madre, para concentraciones deseadas en la curva de calibración para CH <sub>2</sub> O-DNPH	40
Tabla 17. Volumen de solución madre, para concentraciones deseadas en la curva de calibración para CH <sub>3</sub> CHO-DNPH	40
Tabla 18. Datos de cada uno de los contaminantes	42
Tabla 19. Descripción de los estándares	43
Tabla 20. Volumen de solución madre, para concentraciones deseadas en la curva de calibración para mezcla de carbonilos	43
Tabla 21. Datos curva de calibración de concentraciones de 1 a 30 mg/l para formaldehído	47
Tabla 22. Datos curva de calibración de concentraciones de 1 a 30 mg/l para acetaldehído	47
Tabla 23. Desviación estándar de derivados de concentraciones de 1 a 30 mg/l	47
Tabla 24. Límites de detección y cuantificación de los derivados de concentraciones de 1 a 30 mg/l	48
Tabla 25. Desviación estándar de derivados de concentraciones de 0.05 a 1 mg/l	48
Tabla 26. Límites de detección y cuantificación de los derivados de concentraciones de 1 a 30 mg/l	48
Tabla 27. Desviación estándar de derivados de acroleína y acetona	49
Tabla 28. Límites de detección y cuantificación de los derivados de acroleína y acetona	49
Tabla 29. Desviación estándar de derivados de propionaldehído y crotonaldehído	49
Tabla 30. Límites de detección y cuantificación de los derivados de propionaldehído y crotonaldehído	49
Tabla 31. Ejemplo de recobro de la técnica analítica para curva de concentraciones de 1 a 30 mg/l	50
Tabla 32. Variabilidad del factor de recobro para curva de concentraciones de 1 a 30 mg/l	50



---


Tabla 33. Ejemplo de recobro de la técnica analítica para curva de concentraciones de 0.05 a 1 mg/l	50
Tabla 34. Variabilidad del factor de recobro para curva de concentraciones de 0.05 a 1 mg/l	51
Tabla 35. Valores para calcular masa capturada	52
Tabla 36. Valores necesarios para la obtención del factor de emisión de formaldehído	55
Tabla 37. Valores necesarios para la obtención del factor de emisión de acetaldehído	56
Tabla 38. Valores necesarios para la obtención del factor de emisión de acroleína	57
Tabla 39. Valores necesarios para la obtención del factor de emisión de acetona	58
Tabla 40. Valores necesarios para la obtención del factor de emisión de propionaldehído	59
Tabla 41. Valores necesarios para la obtención del factor de emisión de crotonaldehído	60
Tabla 42. Factores de emisión de formaldehído (mg/Kg) para Pino, Encino, Hojarasca y Maíz	61
Tabla 43. Factores de emisión de acetaldehído (mg/Kg) para Pino, Encino, Hojarasca y Maíz	61
Tabla 44. Factores de emisión de acroleína (mg/Kg) para Pino, Encino, Hojarasca y Maíz	61
Tabla 45. Factores de emisión de acetona (mg/Kg) para Pino, Encino, Hojarasca y Maíz	62
Tabla 46. Factores de emisión de propionaldehído (mg/Kg) para Pino, Encino, Hojarasca y Maíz	62
Tabla 47. Factores de emisión de crotonaldehído (mg/Kg) para Pino, Encino, Hojarasca y Maíz	62
Tabla 48. Promedio y su desviación estándar (D.E.) de los factores de emisión de formaldehído, acetaldehído y acroleína (mg/Kg) para Pino, Encino, Hojarasca y Maíz	63
Tabla 49. Promedio y su desviación estándar (D.E.) de los factores de emisión de acetona, propionaldehído y crotonaldehído (mg/Kg) para Pino, Encino, Hojarasca y Maíz	64
Tabla 50. Comparación de factores de emisión para diferentes carbonilos	65

---

---

<b>Índice Gráficas</b>	<b>Página</b>
Gráfica 1. Curva de calibración para tren de muestreo	34
Gráfica 2. Curva de calibración concentraciones de 1 a 30 mg/l para formaldehído derivado	39
Gráfica 3. Curva de calibración concentraciones de 1 a 30 mg/l para acetaldehído derivado	39
Gráfica 4. Curva de calibración concentraciones de 0.05 a 1 mg/l para formaldehído derivado	41
Gráfica 5. Curva de calibración concentraciones de 0.05 a 1 mg/ para acetaldehído derivado	41
Gráfica 6. Curva de calibración para acroleína	44
Gráfica 7. Curva de calibración para acetona	44
Gráfica 8. Curva de calibración para propionaldehído	45
Gráfica 9. Curva de calibración para crotonaldehído	45
Gráfica 10. Factores de emisión del formaldehído para el pino	63

---



---

<b>Índice Figuras</b>	<b>Página</b>
Figura 1. Esquema de una estufa Patsari	12
Figura 2. Composición de cartuchos absorbentes	20
Figura 3. Funcionamiento de burbujeadores	21
Figura 4. Despojador anular	22
Figura 5. Reacción de derivatización de compuestos carbonilos	28
Figura 6. Quema de biomasa	29
Figura 7. Esquema de la cámara de dilución	30
Figura 8. Sistema de quema, con cámara de dilución	30
Figura 9. Cartucho DNPH-Sílica	31
Figura 10. Esquema del tren de muestreo	31
Figura 11. Flujómetro Dwyer RMA-26-SSV	32
Figura 12. Tren de muestreo montado en Unidad Móvil del CCA	32
Figura 13. Calibración del tren de muestro	33
Figura 14. Cromatógrafo HPLC Shimadzu	35

---

|

---

## **Objetivo General**

- Determinar los factores de emisión de carbonilos ligeros, provenientes de la quema de diferentes tipos de biomasa.

## **Objetivos Particulares**

- Diseño e implementación de la técnica de muestreo, necesario para la captura de carbonilos provenientes de fuentes pequeñas de emisión.
- Implementación de la técnica analítica, necesaria para el análisis de las muestras obtenidas de las quemas de biomasa.

---

## Resumen

Los carbonilos son especies reactivas, presentes en la atmósfera y de interés ambiental debido a que son contaminantes tóxicos primarios, e iniciadores de cadenas de radicales libres por su fotólisis por radiación solar ultravioleta (UV). Las principales fuentes primarias de formaldehído y acetaldehído en la atmósfera son las emisiones de fuentes móviles, así como los procesos de combustión. También son productos secundarios de la fotooxidación de compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera.

Por lo anterior es importante determinar los factores de emisión de dichos contaminantes en fuentes pequeñas de combustión para mejorar los inventarios de emisiones, para así tener una mayor exactitud en las concentraciones esperadas de los contaminantes atmosféricos.

En este trabajo se diseñó un tren de muestreo con la capacidad de ser adaptable a diferentes dispositivos, con la finalidad de capturar masa de carbonilos provenientes de la quema de combustibles en fuentes pequeñas de combustión. Por ejemplo quema abierta de pino, encino, hojarasca y maíz, en estufas de leña usando pino o encino. El dispositivo se probó con quema abierta de pino, encino, hojarasca y maíz, las cuales son especies de muy alta presencia en el centro de México. El pino, el encino y la hojarasca se queman en incendios forestales y el rastrojo de maíz en la preparación de los campos de cultivo.

Se obtuvieron los factores de emisión para los carbonilos más abundantes para cada una de las biomásas, donde el factor de emisión para el pino de los carbonilos formaldehído y acetaldehído encontrados son:

$$FE_{\text{formaldehído}} = 0.64^{+0.33}_{-0.22} \text{ mg/Kg}$$

$$FE_{\text{acetaldehído}} = 0.66^{+0.34}_{-0.22} \text{ mg/Kg}$$

Como resultado principal se tiene el factor de emisión para el propionaldehído, proveniente de la quema de hojarasca  $FE = 0.003 \pm 0.001 \text{ mg/Kg}$ .

---

## Capítulo 1. Antecedentes

### 1.1.- Compuestos Orgánicos volátiles en la Atmósfera

#### 1.1.1.- Generalidades

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's) son contaminantes atmosféricos que pueden tener un fuerte efecto en la calidad del aire (Manahan, 1993). Estos compuestos tienen su origen en diferentes fuentes, ya sean naturales o antropogénicas, e interactúan para producir a su vez otros efectos contaminantes. Los efectos de los COV'S en el ambiente se pueden clasificar en dos categorías de acuerdo a daños en la salud humana:

- Efectos directos: Enfermedades o padecimientos producidos por la exposición de los organismos a algunos compuestos.
- Efectos indirectos o secundarios: La producción de otros compuestos que pueden ser también contaminantes, como ejemplo se tiene el que contribuye a la formación de ozono en el esmog fotoquímico (de la palabra en inglés *smog* que significa humo-niebla).

El término de esmog fue usado por primera vez para describir la mezcla de humo y niebla que se formaba sobre Londres cuando se quemaba carbón con un alto contenido de azufre. Esta mezcla se caracteriza por la presencia de bióxido de azufre (Manahan, 1993), el cual es un compuesto reductor, por lo que se le denomina esmog reductor o sulfuroso. Por otro lado, para que se pueda producir esmog fotoquímico (como en Los Ángeles o Ciudad de México) se requiere de tres elementos (Manahan, 1993):

1. La radiación solar ultravioleta.
2. Presencia de hidrocarburos.
3. Presencia de óxidos de nitrógeno.

La formación del esmog fotoquímico está asociada a la formación de compuestos oxidantes, particularmente el ozono.

---

### **1.1.2.- Compuestos orgánicos volátiles que contienen oxígeno**

Entre este tipo de compuestos se destacan los aldehídos y cetonas, en general denominados como carbonilos. Estos son especies frecuentemente formadas por las reacciones de oxidación fotolítica de los hidrocarburos atmosféricos.

Además de esta fuente, los carbonilos pueden entrar a la atmósfera desde un gran número de fuentes y procesos. Éstos incluyen la emisión directa por la combustión incompleta de hidrocarburos dentro de los automotores, incineradores, las pinturas en aerosol, producción de polímeros y petroquímicos, etc (Carter, 1990). Dentro de este grupo se encuentran los carbonilos alifáticos, olefínicos y aromáticos.

### **1.1.3.- Carbonilos alifáticos**

Tanto los aldehídos como las cetonas de este tipo comprenden un grupo bastante numeroso. Se sabe que al menos 25 aldehídos y otros tantos compuestos de cetonas son emitidos al ambiente. Dentro de este grupo se encuentran compuestos de cadena lineal o bien ramificada.

El carbonilo más abundante es el formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), tanto en ambientes urbanos como rurales. Las concentraciones más comunes de este compuesto oscilan entre los  $122.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en ambientes urbanos y  $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en ambientes rurales (Robinson & et al, 1973). Por el lado de las cetonas, los compuestos más abundantes son la acetona y la butanona.

### **1.1.4.- Carbonilos olefínicos**

Este grupo está compuesto por un conjunto de unos 15 aldehídos y 6 cetonas de diversos pesos moleculares. Es en este grupo se encuentra la acroleína, un importante contaminante que tiene su origen en los procesos de combustión e industriales; además, tiene la propiedad de ser un irritante muy potente para los ojos (Van Langenhove & et al, 1983).

Las cetonas con uno o más grupos olefínicos no se fotodisocian en la tropósfera pero podrían reaccionar con el radical hidroxilo  $\bullet\text{OH}$  en el doble enlace. Respecto a las concentraciones en las que se encuentran presentes en la atmósfera, sólo en el caso de la acroleína existen estudios donde se reportan concentraciones a nivel trazas o bien cercanas al 15 % de la concentración de formaldehído detectado durante diferentes estudios (Manahan, 1993).

---

### 1.1.5.- Carbonilos aromáticos

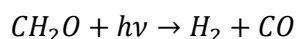
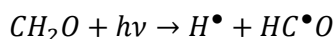
Existe también compuestos de este tipo presentes en la atmósfera, tanto en ambientes urbanos como rurales. La mayoría son emitidos por la vegetación o por procesos de combustión (Graedel, 1978). Sus reacciones en el aire son producidas por su interacción con radicales  $\bullet\text{OH}$  u oxígeno atómico ( $\text{O}_2$ ).

No existen suficientes reportes acerca de las concentraciones de estos compuestos a excepción de la acetofenona y benzaldehído (Graedel, 1978).

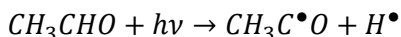
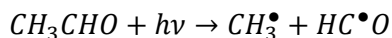
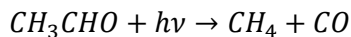
### 1.2.- Importancia de los carbonilos en la atmósfera

Los carbonilos tienen una importancia en la fisicoquímica de la tropósfera, debido a que se encuentran con frecuencia en zonas urbanas e industriales. Dichos compuestos (principalmente el formaldehído), debido a su proceso de fotólisis, absorben energía de la radiación solar disponible en la tropósfera,  $\lambda > 290 \text{ nm}$ , y se disocian produciendo radicales libres, cuya importancia se vuelve preponderante en atmósferas moderadamente o muy contaminadas. Además, los carbonilos son considerados como tóxicos y, aún más grave, que son, excepto el formaldehído, los precursores directos del peroxiacetilnitrato (PAN) (Kalabokas & et al, 1988).

*Formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ )*



*Acetaldehído ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ )*



De modo que esta característica de producir radicales libres, les otorga un papel esencial en los procesos químicos ya que solo una docena de compuestos diferentes, como los óxidos y ácidos de nitrógeno, tienen un comportamiento similar.



---

Los carbonilos no alifáticos no se disocian en la tropósfera. Sus procesos químicos parecen más bien tener una tendencia a la oxidación que a la producción de fragmentos reactivos (Montero, 2000).

Se ha comprobado que el CH<sub>2</sub>O es el carbonilo más abundante en atmósferas contaminadas y su efecto en la salud se manifiesta en la irritación de los ojos y del tracto respiratorio, además causa dolor de cabeza. Este contaminante tóxico, junto con el acetaldehído y la acroleína, son considerados como probables carcinógenos (ATSDR, 2015).

El CH<sub>2</sub>O es el carbonilo que más preocupación ha causado a los investigadores, debido a su abundancia en la atmósfera y que la Agencia Internacional de Investigación en Cáncer lo clasificó como cancerígeno (IARC, 2004). Niveles bajos (0.12 a 0.61 µg/m<sup>3</sup>) de CH<sub>2</sub>O pueden causar irritación de ojos, nariz, garganta y en la piel. Además, es posible que individuos con asma puedan ser más sensibles a los efectos causados por la inhalación de formaldehído (ATSDR, 2015).

Se han establecido concentraciones límites permisibles en el aire por la OEHHA (Office of Environmental Health Hazard Assessment), **el cual se encuentra en 9.0 µg/m<sup>3</sup>**; sin embargo, no se encuentran normas para este compuesto en México. En ambientes ocupacionales donde se producen estos compuestos (industrias y laboratorios comerciales) y, dependiendo de su composición y su concentración en el ambiente, será el daño que ocasione.

### **1.2.1.- Fuentes y sumideros**

Las fuentes naturales contribuyen en las emisiones primarias de varios carbonilos a través de algunas plantas (Sousa & et al, 2015). Algunos insectos pueden producir aldehídos o cetonas. Se han detectado trazas en gases volcánicos (Sousa & et al, 2015). Son más importantes las emisiones debido a la eliminación de sustancias de los animales y a los fuegos forestales (Sousa & et al, 2015). Se debe notar que el hombre ha marcado efecto en el impacto de estas fuentes (ganadería, deforestación). La quema de madera, en la misma forma como los fuegos forestales, es también una fuente de aldehídos (Sousa & et al, 2015).

En las fuentes antropogénicas se encuentran industrias que son propensas a emitir una gran variedad de compuestos carbonilos por refinación o petroquímica, química del carbón, plásticos, industria de pinturas y barniz, plantas de aguas residuales, tostado de café, y, por supuesto, las plantas donde estos compuestos son sintetizados (Sousa & et al, 2015).

---

Las emisiones primarias de carbonilos en fuentes de combustión, se producen directamente de la oxidación incompleta de biomasa o de combustibles fósiles. También se forman como productos intermedios de la oxidación atmosférica de COV's con cadenas más largas de carbono (Sousa & et al, 2015), por ejemplo la formación del acetaldehído y formaldehído a partir del propano.

Las principales fuentes de emisión de carbonilos en ambientes interiores son los materiales de construcción (madera), el amueblado, las alfombras, la combustión en estufas, calentadores de baño y sobre todo el humo del tabaco. La emisión de estos carbonilos por las fuentes mencionadas anteriormente afecta adversamente la calidad del aire interior y el confort de los ocupantes (Báez Pedrajo, 2009).

En algunos países industrializados, las autoridades están más preocupadas acerca del problema de emisiones debido al tráfico de vehículos de motor de combustión interna. Es también el aspecto más fácil en el cual se pueden tomar medidas (Carlier & et al, 1986), como es la disminución de la flota vehicular, contar con estándares de energía (provenientes de medir la eficiencia de los motores de los autos), el uso de catalizadores o la regulación de estándares de combustibles, esto debido a que algunos biocombustibles emiten más acetaldehído debido a su alto contenido de etanol.

La etapa final en la historia de vida de un producto químico en la atmósfera es su eliminación. Los sumideros incluyen transformaciones en otras especies químicas y conversión de gas a partícula, que puede implicar tanto procesos químicos como físicos. El otro proceso importante de remoción de gases y aerosoles es la deposición sobre la superficie y la vegetación de la Tierra.

La deposición es de dos tipos: húmedo y seco. La deposición húmeda, que implica la eliminación de gases y partículas en el aire por las nubes y la precipitación, es uno de los principales mecanismos por los que se purifica la atmósfera. La deposición seca implica la recolección directa de gases y partículas en el aire por la vegetación y las superficies sólidas y líquidas de la Tierra. La deposición en seco es un proceso mucho más lento que la deposición húmeda, pero es continua en vez de episódica (Wallace & et al, 2006).

Los océanos son sumideros importantes para muchos gases traza. El flujo de un gas hacia el océano depende de cómo esté saturado el océano con respecto al gas. Si las capas superficiales del océano están saturadas con un gas, entonces el flujo es del océano a la atmósfera.

---

Los carbonilos, principalmente  $\text{CH}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_3\text{CHO}$  son componentes clave de la contaminación atmosférica generada por vía fotoquímica (Anderson & et al, 1996)

Los sumideros diurnos más importantes tanto para el  $\text{CH}_2\text{O}$  y el  $\text{CH}_3\text{CHO}$  consisten en la fotólisis y la reacción con el radical  $\bullet\text{OH}$ . El único disipador nocturno que podría ser de importancia para estos carbonilos es la reacción con radicales nitrato (Anderson & et al, 1996).

### **1.3.- Quema de Biomosas**

En la quema de biomasa las emisiones se componen de una mezcla compleja de gases y partículas que puede afectar directa y/o indirectamente el clima y la calidad de aire. Dentro de las emisiones se encuentran gases de efecto invernadero tales como el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), el metano ( $\text{CH}_4$ ) y óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ); carcinógenos como el  $\text{CH}_2\text{O}$  y el benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), y otros componentes potencialmente dañinos para la salud humana, incluyendo material particulado (PM), monóxido de carbono (CO) y ácido isociánico (HNCO) (Gilman & et al, 2015).

La emisión de COV's y óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) reactivos a partir de la combustión de la biomasa puede degradar la calidad del aire local y regional por la formación fotoquímica de ozono troposférico ( $\text{O}_3$ ), un contaminante peligroso del aire, y aerosoles orgánicos secundarios (Gilman & et al, 2015).

El ozono ( $\text{O}_3$ ) troposférico se forma en la atmósfera a partir de las interacciones de los COV's,  $\text{NO}_x$ , y una fuente de radicales  $\text{OH}^\bullet$ , que se forma a partir de la fotólisis de  $\text{O}_3$ , aldehídos, hidroperóxidos, o ácido nitroso (HONO).

La quema de biomasa es una fuente importante de COV's,  $\text{NO}_x$  y HONO (es decir, precursores de  $\text{O}_3$ ). Sin embargo, estas especies se emiten a diferentes relaciones relativas en función del tipo de combustible y las condiciones de combustión por lo que es difícil predecir la formación de  $\text{O}_3$  de la combustión de biomasa (Gilman & et al, 2015).

Una vía adicional de la formación de  $\text{O}_3$  se produce a través de la oxidación de los COV's a menudo iniciada por la reacción con el radical  $\text{OH}^\bullet$  en presencia de  $\text{NO}_2$  que conduce a la formación de peroxinitratos, tales como PAN. La formación de peroxinitratos puede disminuir inicialmente la formación de  $\text{O}_3$  en las plumas de la quema de biomasa, debido a la retención inicial de  $\text{NO}_2$  (Gilman & et al, 2015).

---

Los factores de emisión de COV's y otros gases procedentes de la combustión de biomasa son variables críticas para los modelos de transporte fotoquímicos dirigidas en la reproducción observada a favor del viento, cambios en las concentraciones de especies reactivas que incluyen COV'S, O<sub>3</sub>, PAN y aerosoles orgánicos, son esenciales para la comprensión de los impactos en la química atmosférica, las nubes, el clima y la calidad del aire (Gilman & et al, 2015).

#### **1.4.- Muestreo de carbonilos en México**

En los años de 1993 a 1996 se realizó un muestreo de carbonilos en el Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA), de la Universidad Nacional Autónoma de México. Dicho muestreo se realizó en diferentes meses tanto de temporada seca como de lluvia (Báez & et al, 2000).

Para la temporada de secas: Noviembre y Diciembre de 1993, Febrero de 1996, Marzo de 1994 y 1995, donde los valores máximos de concentraciones para CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CHO, acetona, propionaldehído y butiraldehído son; 30.3, 74.1, 81.4, 9.4 y 10.3 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente.

Para la temporada de lluvia: Junio y Septiembre de 1995, Mayo, Junio, Julio y Septiembre de 1996, donde los valores máximos de concentraciones para CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CHO, acetona, propionaldehído y butiraldehído son; 44.2, 177.8, 183.6, 21.1 y 24.7 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente.

En otro estudio durante el periodo de febrero a octubre de 2003, se realizaron mediciones de carbonilos en el centro de la Ciudad de México, junto a una estación de la red local para la vigilancia atmosférica (RAMA), conocido como "Merced". Este sitio urbano tiene varias avenidas, estacionamientos y algunas zonas verdes y se puede caracterizar por tener actividad vehicular y comercial intensa. Donde los valores máximos de concentraciones de CH<sub>2</sub>O fueron en los meses de febrero a junio con un promedio de 44.22 µg/m<sup>3</sup>, mientras que en los meses de julio a octubre se observa una pequeña disminución en las concentraciones de formaldehído con un promedio de 27.25 µg/m<sup>3</sup> (Grutter & et al, 2005).

En un estudio diferente, en los años 1996 y 1997 se colectaron muestras de carbonilos en cuatro sitios en el área metropolitana de la Ciudad de México: La Universidad Nacional Autónoma de México, en el Centro de Ciencias de la Atmósfera (C.U.) y en tres casas de diferentes municipios: uno en el sector norte de la ciudad, cerca de una zona industrial, la segunda también en la parte norte de la ciudad, pero en una zona residencial, y el tercero se encuentra cerca de la zona del centro.

---

Todos los muestreos se realizaron en los techos de los edificios, donde se observó que las concentraciones más altas de  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , acetona, propionaldehído y butiraldehído se encontraron en la zona centro, posteriormente la zona norte y por último la zona sur. (Báez & et al, 2002).

Durante otra investigación, se realizaron muestreos simultáneos en el sur del estado de Veracruz en un área rural (Monte Pío) a la orilla del mar y en el interior de un bosque tropical en la Estación de Biología de la Universidad Nacional Autónoma de México. Los muestreos se realizaron entre el 12 de mayo de 2002 y el 8 de marzo de 2003. Las concentraciones de Propionaldehído y Butiraldehído no se reportaron porque siempre estuvieron abajo o cerca del límite de detección del sensor de cromatografía líquida (Cerón–Bretón & et al, 2005). En esta investigación se observó que las concentraciones más altas para  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  y acetona se dan en los horarios de 11:00 - 19:00, en el sitio de Monte Pío, las concentraciones más bajas se observaron en el horario de 19:00 – 7:00 en el sitio de Estación de Biología.

Durante los años 2011 y 2012 las muestras de carbonilos fueron tomadas en la estación Obispo (centro) del Sistema Integral de Monitoreo Ambiental (SIMA), situada en el sureste del centro de Monterrey.

La estación se encuentra rodeada de avenidas principales que transportan el flujo de tráfico pesado, donde las concentraciones más altas observadas fueron de  $\text{CH}_2\text{O}$  y acetona en el otoño del 2011, son 51.2 y 36.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente (Menchaca-Torre & et al, 2015).

### **1.5.- Factores de emisión**

La evolución humana y el uso del fuego han ido de la mano desde el origen de nuestra especie en las sabanas y bosques de África. Como resultado de esta evolución, la contaminación del aire por el humo de los incendios de biomasa ha sido la compañía constante de la humanidad durante más de 2 millones de años y su impacto en la salud humana se refleja en los depósitos de hollín en los pulmones de las momias (Andreae & et al, 2001).

En los países desarrollados, la mayor parte de las emisiones de combustión urbana se deben a la quema de combustibles fósiles, y contribuyen de forma importante a la contaminación atmosférica en sus ciudades (Christian & et al, 2010).

---

Sin embargo, en el mundo en vías de desarrollo, las áreas urbanas están inmersas dentro de una región que cuenta con numerosas fuentes de combustión a pequeña escala y sin regulación, donde abunda el uso doméstico e industrial de biomasa, la quema de basura y residuos de cultivos.

Por otro lado, la química detallada de las emisiones de estas fuentes no está disponible y el grado en que estas emisiones afectan la química del aire en las regiones urbanas del mundo en desarrollo ha sido difícil de evaluar (Christian & et al, 2010).

Cabe señalar que para evaluar el impacto atmosférico de la quema de biomasa, y especialmente para representarla cuantitativamente en modelos tanto de transporte como de química atmosférica, se requieren datos precisos sobre la emisión de gases traza y aerosoles que resultan de fuegos de biomasa. Las emisiones deben representarse típicamente en forma de campos resueltos espacialmente, donde la emisión por unidad de área y tiempo se proporciona a una resolución espacial y temporal especificada. Estos campos se obtienen multiplicando un término de actividad, por ejemplo, la cantidad de biomasa quemada (Kg) dentro de una celda de rejilla durante un intervalo de tiempo, por un factor de emisión, es decir, la cantidad de especie química liberada por masa de biomasa quemada.

La información sobre las emisiones se presenta en dos formas básicas: los coeficientes de emisión o los factores de emisión. Estos parámetros relacionan la emisión de una especie particular de interés con una especie de referencia, como CO<sub>2</sub> o CO (relación de emisión) o con la cantidad de combustible quemado (Factor de emisión) (Andreae & et al, 2001).

Un factor de emisión para cualquier especie "X" (EF<sub>X</sub>) es la masa de especies X emitida por unidad de masa de combustible seco quemado (g de compuesto por kg de combustible seco) (Christian & et al, 2010).

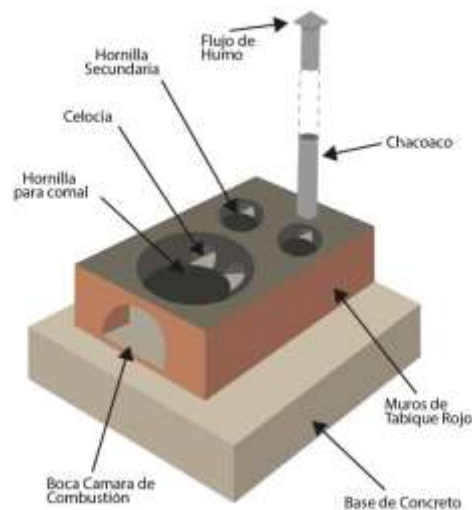
Durante un estudio en el año 2007 en el centro de México, en la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos de las mediciones de fondo e interior de muestras de humo naciente de fuegos de cocina de madera abierta en 7 cocinas (fuegos 1-7) y en el laboratorio del Grupo Interdisciplinario de Tecnología Rural Apropriada (GIRA) (fuego 8).

En la segunda parte de la tabla 3, se muestran las mediciones de fondo, medidas directamente encima de la caja de fuego de la estufa de Patsari (La estufa de Patsari incorpora una caja de fuego aislada que se ventila al aire libre por una chimenea de metal) en el laboratorio de GIRA (fuego 1) y 1 cocina (fuego 2), 26 mediciones al aire libre de fondo y de la muestra en la salida de la chimenea de las mismas 2 estufas de Patsari (Figura 1) (Christian & et al, 2010).

**Tabla 1. Factor de emisión para CH<sub>2</sub>O (EF, g/kg de combustible seco) para 8 fuegos de cocina de madera abierta y 2 estufas Patsari en el centro de México (Christian & et al, 2010)**

Cocina Abierta										
	Fuego 1	Fuego 2	Fuego 3	Fuego 4	Fuego 5	Fuego 6	Fuego 7	Fuego 8	Prom.	Desv. Estándar
<b>CH<sub>2</sub>O</b>	0.31	1.22	0.63	0.67	0.52	0.49	0.79	0.53	0.64	0.27

	Patsari			Chimenea de Patsari		
	Fuego 1	Fuego 2	Promedio	Fuego 1	Fuego 2	Promedio
<b>CH<sub>2</sub>O</b>	0.18	0.60	0.39	0.17	0.57	0.37



**Figura 1. Esquema de una estufa Patsari (Proyecto Patsari)**

También se realizaron 72 mediciones puntuales de quema de basura en 4 vertederos, 77 mediciones de puntos de 3 hornos de fabricación de ladrillos y 23 mediciones puntuales de 2 quemaduras de campo de rastrojo de cebada, ver Tabla 2 (Christian & et al, 2010).

**Tabla 2. Factor de emisión para CH<sub>2</sub>O (EF, g / kg de combustible seco) para 4 fuegos de basura, 3 hornos de fabricación de ladrillos y 2 quemaduras de rastrojo en el centro de México** (Christian & et al, 2010)

	Quema de basura					
	Fuego 1	Fuego 2	Fuego 3	Fuego 4	Promedio	Desv. Estándar
<b>CH<sub>2</sub>O</b>	0.56	0.48	0.68	0.76	0.62	0.13

	Hornos de Ladrillo					Quema de rastrojo		
	Fuego 1	Fuego 2	Fuego 3	Prom.	Desv. Estándar	Fuego 1	Fuego 2	Prom.
<b>CH<sub>2</sub>O</b>	0.08	0.05	0.04	0.05	0.02	2.48	2.47	2.48

Los factores de emisión de los diversos constituyentes del humo dependen de la composición del combustible y de los procesos físicos y químicos durante la combustión. Dado que el contenido de carbono de los combustibles varía considerablemente en un rango bastante limitado (típicamente 37-54%) (Andreae & et al, 2001), los factores de emisión para compuestos que contienen sólo carbono, oxígeno e hidrógeno son predominantemente una función del proceso de combustión. La quema de carbón es una excepción a esta regla debido al alto contenido de carbono de este combustible (> 80%). La emisión de sustancias que contienen elementos menores, como el nitrógeno, el azufre y los halógenos, se determina tanto por las concentraciones de esos elementos en el combustible como por las condiciones de combustión.

La combustión de cada uno de los elementos se produce a través de una secuencia de etapas (encendido, encendido más pirolisis, ardor y extinción), cada uno con diferentes procesos químicos que producen diferentes emisiones.



---

La biomasa vegetal está formada de celulosa y hemicelulosas (típicamente 50-70% de materia seca), lignina (15-35%), proteínas, aminoácidos y otros metabolitos, incluyendo sustancias volátiles (alcoholes, aldehídos, terpenos, etc.). Además, contiene minerales (hasta un 10%) y agua (hasta un 60%). La degradación térmica comienza con una etapa de secado/destilación, en la que se liberan agua y volátiles, seguido de pirolisis, durante la cual se produce el craqueo térmico de las moléculas del combustible (Andreae & et al, 2001).

Esto da como resultado la formación de carbón (menos sólidos volátiles de alto contenido de carbono), alquitrán (moléculas de peso molecular intermedio) y compuestos volátiles en forma de humo blanco inflamable. Cuando las temperaturas en el lecho de combustible superan los 450 K, el proceso se convierte en exotérmico, y en ~800 K comienza la combustión incandescente. En este punto también se libera una mezcla compleja de alquitrán y productos de gas que, cuando se diluyen con aire, forman una mezcla inflamable (Andreae & et al, 2001).

Cuando esta mezcla se enciende, se produce una combustión llameante, que convierte la mezcla compleja de sustancias relativamente reducidas emitidas durante la pirolisis a moléculas simples, particularmente CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>. Dependiendo de la interacción entre la cinética química y la dinámica física en la llama, también se liberan productos intermedios de química de radicales de llamas, como CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, HAP y partículas de hollín durante esta etapa (Andreae & et al, 2001).

Cuando la mayor parte de los volátiles han sido liberados de la región cercana a la superficie del combustible, la combustión llameante cesa y comienza a arder. La reacción generadora de energía en esta fase es la reacción gas-sólido entre el oxígeno y el carbono en la capa carbonizada en la superficie del combustible, produciendo predominantemente CO a temperaturas usualmente <850 K. Este proceso de baja temperatura emite grandes cantidades de productos de pirolisis parcialmente oxidados, que son similares a los productos de la descomposición inicial en fase sólida. Este modo de combustión es responsable de la gran diversidad de productos de emisión como se observa en la Tabla 3 (Andreae & et al, 2001).

**Tabla 3. Factores de emisión de las especies pirogénicas emitidas por diversos tipos de quema de biomasa (EF, g/kg de combustible seco) (Andreae & et al, 2001)**

<b>Especie</b>	<b>Bosque Tropical</b>	<b>Bosque extratropical</b>	<b>Quema de biocombustibles</b>	<b>Fabricación de carbón</b>	<b>Quema de carbón</b>	<b>Residuos agrícolas</b>
<b>Formaldehído</b>	1.4	2.2 ± 0.5	0.13 ± 0.05	-	2.6	1.4
<b>Acetaldehído</b>	0.65	0.48-0.52	0.14 ± 0.05	-	1.2	0.65
<b>Acroleína</b>	0.18	0.13-0.35	0.01-0.1	-	0.35	0.18
<b>Propionaldehído</b>	0.08	0.03-0.25	0.02-0.03	-	0.15	0.08
<b>Butiraldehído</b>	0.071	0.21	0.04-0.05	-	0.20	0.021
<b>Hexanal</b>	0.031	0.02	0.004-0.009	-	0.04	0.012
<b>Heptaldehído</b>	0.003	0.004	0.003	-	0.008	0.001
<b>Acetona</b>	0.62	0.52-0.59	0.01-0.04	0.02	1.2	0.63
<b>2-Butanona</b>	0.43	0.17-0.74	0.03-0.06	-	0.83	0.44
<b>Butanodiona</b>	0.92	0.35-1.35	0.68	-	1.8	0.9
<b>Pentanona</b>	0.028	0.09	0.04	-	0.09	0.007
<b>Heptanona</b>	0.002	0.005	0.004	-	0.01	0.002
<b>Octanona</b>	0.019	0.02	0.016	-	0.04	0.02
<b>Benzaldehído</b>	0.027	0.36	0.02-0.03	-	0.07	0.009

Otros estudios realizados en Taiwán de quema de biomasa, debido al cambio social y al hacinamiento urbano, dado que la gente pasa más del 80% de su tiempo en el interior. Bajo el rápido desarrollo de la industria y el comercio, el estilo de vida y los hábitos alimentarios de la gente también cambian rápidamente. Comer fuera se ha convertido en un patrón de alimentación bastante común en Taiwán. Los restaurantes de autoservicio de buffet de barbecue florecen en Taiwán en los últimos años (Huang & et al, 2015).

Para entender la influencia de los contaminantes atmosféricos generados por la combustión de carbón en la calidad del aire interior, se eligieron 10 tipos de carbón común comercial en Taiwán para realizar los experimentos de combustión. Los tipos de carbón se quemaron en un horno de tubo bajo diferentes condiciones de temperatura y aire para simular la combustión de carbón a alta temperatura durante la barbecue.

Los diferentes tipos de carbón (Tabla 4) que se utilizaron fueron cortados en menos de 40 mm para el lado más largo y mayor de 20 mm para el lado más corto. El carbón vegetal se acondicionó a temperatura ambiente y humedad relativa por debajo del 50% durante 24 h en un armario de secado antes de la combustión (Huang & et al, 2015).

El carbón acondicionado de  $30 \pm 0,5$  g para cada experimento de combustión discontinua se quemó a temperatura de ajuste y caudal de aire. El tiempo total de muestreo de los contaminantes atmosféricos de la combustión fue de 60 min. El carbón se calentaba en los primeros 20 minutos y ardía en los siguientes 40 min. Después de 1 h, el fuego de carbón se apagó. El carbón residual no quemado se acondicionó de nuevo y se pesó. Cada experimento de combustión se realizó por triplicado. Se examinaron los contaminantes atmosféricos emitidos por la combustión de carbón, incluyendo  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{10}$ , HC, CO,  $CO_2$ ,  $NO_x$ ,  $CH_2O$  y acetaldehído. Finalmente, las tasas de emisión y los factores de emisión de estos contaminantes de la combustión se calcularon sobre la base de los resultados del monitoreo, como se observa en las Tablas 5 y 6, (Huang & et al, 2015).

**Tabla 4. Tipos de carbón de uso común en Taiwán**

<b>Identificación del carbón vegetal</b>	<b>Nombre del carbón vegetal</b>
<b>C1S</b>	Carbón ecológico
<b>C2S</b>	Briquetas de carbón
<b>C3S</b>	Briquetas de carbón
<b>I1S</b>	Carbón de briquetas de aserrín
<b>I2</b>	Carbón de manglar
<b>I3S</b>	Briquetas de carbón
<b>T1S</b>	Carbón ecológico
<b>T2</b>	Carbón de acacia
<b>T3</b>	Carbón de leña
<b>B1</b>	Binchōtan

**Tabla 5. Factores de emisión de contaminantes atmosféricos a diferentes temperaturas de combustión de carbón (mg/kg) (Huang & et al, 2015)**

Temperatura (°C)	Formaldehído (CH <sub>2</sub> O)	Acetaldehído (CH <sub>3</sub> CHO)
450	5.3 ± 0.2	2.4 ± 0.9
500	6.7 ± 1.9	1.3 ± 0.7
550	7.8 ± 1.2	1.6 ± 0.2

**Tabla 6. Factores de emisión de contaminantes atmosféricos para la combustión de diferentes tipos de carbón (mg/kg) (Huang & et al, 2015)**

Identificación del carbón vegetal	Formaldehído (CH <sub>2</sub> O)	Acetaldehído (CH <sub>3</sub> CHO)
C1S	8.0 ± 6.1	45.0 ± 12.7
C2S	519.9 ± 200.8	769.5 ± 31.6
C3S	9.8 ± 2.5	43.0 ± 5.1
I1S	6.1 ± 0.4	1.3 ± 0.3
I2	26.7 ± 11.4	135.9 ± 52.1
I3S	57.8 ± 10.4	102.6 ± 4.8
T1S	38.6 ± 14.8	93.5 ± 41.5
T2	19.8 ± 2.9	36.9 ± 5.2
T3	15.1 ± 3.5	10.6 ± 3.1
B1	16.2 ± 4.6	4.3 ± 0.8

Los factores de emisión (EF) de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), carbonilos y COV's, así como otras especies como PM<sub>2.5</sub>, carbono elemental (CE), el carbono orgánico (CO) fueron investigados para la quema de la caña de azúcar antes de la cosecha en la Florida (Hall & et al, 2012). Se utilizó una cámara de combustión para simular las condiciones de campo de la quema para la determinación de los EF de ambos hoja seca y toda la quema del tallo de la biomasa, ver Tabla 7. Se recogieron muestras de la cámara de conducto de escape siguiendo los métodos de muestreo de la EPA (por sus siglas en inglés, Environmental Protection Agency).

Los factores de emisión de contaminantes gaseosos eran generalmente más bajos que los EF de los estudios de la combustión de residuos agrícolas, probablemente debido a la alta eficiencia de la combustión observada en este estudio (Hall & et al, 2012).

**Tabla 7. Factores de emisión de carbonilos (mg/kg)** (Hall & et al, 2012)

	<b>Caña de azúcar</b>	
	Hojas Secas	Tallos enteros
<b>Formaldehído</b>	150 ± 33.8	524 ± 316
<b>Acetaldehído</b>	44.8 ± 14.1	323 ± 198
<b>Propionaldehído</b>	8.3 ± 5.9	51.0 ± 33.6
<b>Butiraldehído</b>	ND	3.7
<b>Benzaldehído</b>	2.2	9.6 ± 1.8
<b>Valeraldehído</b>	2.5 ± 0.9	2.1 ± 0.5
<b>2,5 Dimetilbenzaldehído</b>	ND	33.0 ± 26.2
<b>Crotonaldehído</b>	ND	31.1 ± 5.5

---

## Capítulo 2. Técnicas de muestreo para carbonilos en aire

Existen diversas formas de realizar al muestreo de aire para determinar carbonilos en la atmósfera. Entre las diferentes técnicas utilizadas se mencionan los cartuchos de sílica gel o cadenas hidrocarbonadas C<sub>18</sub>, los cuales tienen 2,4-Dinitrofenilhidrazina (2,4 -DNPH por sus siglas en inglés) ligado al absorbente, o los burbujeadores (impingers) con soluciones de 2,4-DNPH como las más usadas (Possanzini & et al, 1987). El muestreo es el paso más crítico para la exactitud y precisión de los métodos de cuantificación, sean estos del tipo cromatográfico o del tipo continuo.

### 2.1 Cartuchos adsorbentes

Esta técnica de monitoreo consiste en un muestreo activo, ya que se requiere una fuerza mecánica para hacer pasar aire a través de los cartuchos (Figura 2), los carbonilos presentes quedan atrapados en el filtro impregnado de 2,4-DNPH, donde se lleva a cabo la reacción de derivatización, posteriormente se extrae la muestra haciendo pasar acetonitrilo por el cartucho.

El método de cartuchos ha tenido un incremento muy importante en cuanto a su uso. Esto es debido a que la técnica ha conseguido mejores resultados que los burbujeadores ya que los derivados son pre concentrados en un alto grado (Levin & et al, 1985). Los adsorbentes empleados son diversos: esferitas de vidrio, filtros de fibra de vidrio, sílica gel y materiales enlazados con C<sub>18</sub>. La eficiencia de colección de las esferitas de vidrio y filtros se ve afectada por la humedad (Levin & et al, 1985).

En el análisis de aldehídos y cetonas (carbonilos), los cartuchos proporcionan muchas más ventajas que otras técnicas, como el borboteo a través de los burbujeadores, el consumo de solvente, la exposición al solvente y el costo de la eliminación de desechos peligrosos se reducen considerablemente. Los resultados obtenidos con burbujeadores y con cartuchos están en perfecta concordancia, estos últimos proporcionan una comodidad y una reproducibilidad muy superiores, lo que los hace ideales para aplicaciones de toma de muestras de campo y monitoreo de procesos, ahorran tiempo y aumentan el rendimiento (Waters C. , 2007).

Comparadas con otras tecnologías de muestreo existentes, que presentan ruido de fondo elevado y variable, los cartuchos garantizan una línea de base consistente y libre de ruido. Es posible obtener eficacias de recuperación superiores al 95% para todos los carbonilos (Waters C. , 2007).

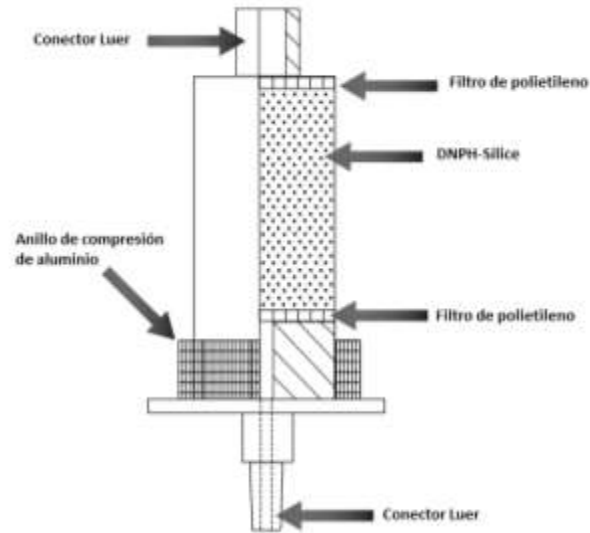


Figura 2. Composición de cartuchos absorbentes (Waters, 2009)

## 2.2 Burbujeadores

Esta técnica de monitoreo consiste en un muestreo activo, ya que se requiere una fuerza mecánica para hacer pasar aire a través de la solución selectiva que se encuentra dentro de los burbujeadores (Figura 3), el aire es burbujeadado en la solución, donde se lleva a cabo la reacción de derivatización, se colocan tres burbujeadores en línea para asegurar que no haya pérdidas por arrastre de vapor.

El empleo de esta técnica comenzó al final de la década de los años setenta. En forma general, la técnica ocupa soluciones acidas, acuosas y orgánicas, de 2,4-DNPH. Desde su implementación se han llevado a cabo modificaciones como el empleo de diferentes ácidos, de solventes orgánicos o de sistemas que ocupan dos fases, una orgánica y otra acuosa. Las razones principales por las cuales se han implementado las modificaciones son:

- Incrementar la eficiencia de colección
- Reducir el volumen de la solución colectora
- Minimizar el número de pasos de la manipulación de las muestras

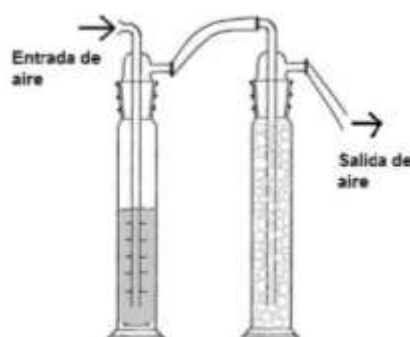
Se ha observado que con los solventes orgánicos la eficiencia de la colección es mejor que usando soluciones acuosas debido a que la tensión superficial de los primeros permite un mejor mezclado del aire con el reactivo en la solución durante el muestreo (Kuntz & et al, 2007).

---

El empleo de una solución de 2,4-DNPH en acetonitrilo permite inyectar la muestra directamente al cromatógrafo sin ningún tipo de manipulación posterior (Kuntz & et al, 2007).

La principal ventaja del empleo de sistemas de dos fases reside en que la velocidad de la reacción de derivatización se incrementa, esto es la cantidad de 2,4-DNPH convertida en productos (hidrazonas de carbonilo). Por otro lado, los resultados han sido diversos: en tanto que algunos investigadores han reportado que esta modificación es buena para la colección de carbonilos alifáticos y aromáticos, otros proclaman que los carbonilos de pesos moleculares medios o mayores disminuyen el potencia de la técnica debido a su hidrofobicidad (Van Langenhove & et al, 1983).

Una desventaja de los burbujeadores es que estos no son la mejor opción cuando se requiere hacer el muestreo en lugares apartados y en los cuales se necesita que las muestras sean transportadas al laboratorio correspondiente para realizar el análisis por cromatografía de líquidos.



**Figura 3. Funcionamiento de burbujeadores (Hérrandez, 2015)**

### **2.3 Despojadores**

El despojador anular en su forma más elemental es un tubo cilíndrico recubierto en su interior con un reactivo selectivo. Se hace pasar un flujo de aire a través del tubo cilíndrico y la especie de interés reacciona con la capa de reactivo adherida a la pared interior del mismo (Figura 4). Después del muestreo se extrae la capa reactante y se lleva a analizar por medio de la técnica designada (Andraca, 2010).



Los despojadores fueron utilizados en principio para capturar compuestos gaseosos que podían interferir en muestreos con filtros, posteriormente se usaron también para el muestreo de compuestos en fase gas.

Los primeros despojadores tuvieron como base un diseño cilíndrico, lo cual tenía la desventaja de que solo se podían efectuar muestreos con flujos pequeños, de 0.5 a 3 litros por minuto. Por ello, solo mediante muy largos tiempos de muestreo se podían obtener muestras representativas de aire (Slanina & et al, 1992). El desarrollo de despojadores anulares permitió que el flujo de muestreo tuviese un rango de 20 a 50 litros por minuto, reduciendo con ello el tiempo de muestreo. Los despojadores anulares consisten en un sistema de tubos concéntricos que permiten una mayor superficie de contacto y se aumenta el número de colisiones en las paredes impregnadas, lo cual les proporciona las propiedades ya mencionadas.

El volumen de muestreo de los despojadores anulares permite la cuantificación de sustancias que se encuentran en muy bajas concentraciones, tales como peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y sustancias orgánicas, que de otra forma solo mediante un sistema de muestreo de alto volumen se puede coleccionar suficiente cantidad de ellas.

Se debe de evitar la acumulación de partículas en el despojador. Algunos estudios han mostrado que las interferencias por partículas no son significativas cuando se operan los despojadores en posición vertical (Possanzini & et al, 1987).

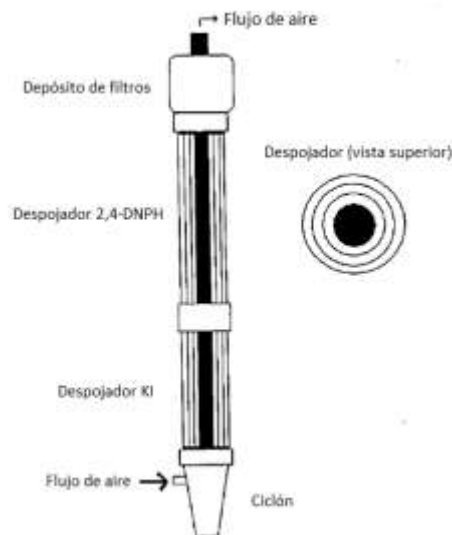


Figura 4. Despojador anular (Montero, 2000)

---

Los sistemas de despojadores van incrementando su importancia en el análisis de componentes gaseosos y partículas en la atmósfera. Una de sus ventajas es que en este sistema se pueden discriminar entre componentes en diferentes fases. Por otro lado, han mostrado ser sistemas versátiles para la determinación de varios componentes (Andraca & et al, 2005).

Se han descrito varios métodos a fin de caracterizar diferentes compuestos o para la eliminación de interferencias. Uno de ellos consiste en recubrir los despojadores con una solución de 2,4-DNPH en medio ácido con acetonitrilo a fin de determinar los derivados de carbonilos (Montero, 2000), para su posterior análisis por cromatografía de líquidos.

---

### **Capítulo 3. Técnicas analíticas para la determinación de carbonilos de bajo peso molecular en la atmósfera**

Antes del uso de cromatógrafos se utilizaron solamente métodos espectroscópicos para el análisis en la determinación de carbonilos en el ambiente. Dado que estos métodos son usados en la detección de grupos funcionales, los primeros métodos se usaron para medir las cantidades totales de carbonilos. Debido al papel principal del  $\text{CH}_2\text{O}$  en la química atmosférica, los mayores esfuerzos se centraron en el desarrollo de métodos para la determinación de este compuesto (Andraca G. , 2010).

Fue en la década de los setenta cuando con el uso de cromatógrafos, junto con técnicas de derivatización, se hizo posible tener una mayor sensibilidad y determinaciones más selectivas de carbonilos en aire. Incluso algunos problemas de interferencias se han solucionado con el uso de la cromatografía (Vairavamurthy & et al, 1992).

Aunque se han propuesto una gran cantidad de métodos cromatográficos, la derivatización con 2,4-DNPH acoplada con cromatografía líquida ha sido la más aceptada. A pesar de las ventajas de los métodos cromatográficos, éstos aún no se han adaptado para realizar análisis continuos; es en este caso, donde los métodos de fluorescencia para  $\text{CH}_2\text{O}$  se siguen utilizando (Dasgupta & et al, 1988).

Aunque existe un gran número de estudios sobre métodos analíticos para la determinación de carbonilos atmosféricos, aún se tienen demasiados problemas en el muestreo, interferencias y sistemas de análisis de muestras que no han sido resueltos. Los métodos espectroscópicos se ocupan para la determinación *in situ* de  $\text{CH}_2\text{O}$ . Todos ellos son más simples y también más prácticos para mediciones en tiempo real.

#### **3.1.- Técnicas espectroscópicas *in situ***

Usualmente requieren de caminos ópticos largos o de celdas de paso múltiple para tener una sensibilidad adecuada. Se han utilizado tres técnicas espectroscópicas diferentes:

- 1.- Espectroscopía de absorción óptica diferencial (DOAS).
- 2.- Absorción IR con transformadas de Fourier.

---

### 3.- Espectroscopía de fluorescencia inducida por láser.

El uso de este tipo de técnicas en la determinación es específico para el  $\text{CH}_2\text{O}$ . Aunque algunos de ellos pueden ser sensibles, tienen la desventaja de que los requerimientos del equipo son excesivos y la instrumentación es muy cara. Entre las ventajas que tienen algunos de ellos es que se pueden instalar en transportes como aviones o instalaciones de monitoreo móviles (Guderian & et al, 1985).

#### **3.2.- Técnicas colorimétricas**

Éstas técnicas se basan en la reacción del compuesto de interés con un reactivo a fin de que se forme una solución coloreada y su cuantificación se hace con un espectrofotómetro. Las técnicas más usuales son:

##### **3.2.1.- Método de ácido cromotrópico**

Consiste en la captación del  $\text{CH}_2\text{O}$  mediante una disolución acuosa de sulfito sódico al 1% (m/m) y su posterior reacción con los ácidos cromotrópico y sulfúrico concentrado. Esto da lugar a la formación de un complejo que presenta su máximo de absorción de radiación electromagnética, en la zona del visible (580 nm) (INSHT, 1995).

Para el caso del  $\text{CH}_2\text{O}$ , las interferencias causadas por otros carbonilos, hidrocarburos aromáticos, fenoles, dióxido de carbono, etc., no son significativas (Altshuller & et al, 1961). El mayor problema en este método es que se requieren de tiempos de muestreo largos, aún en ambientes contaminados, para obtener la cantidad de muestra suficiente para ser detectada. Éste método requiere del manejo de una sustancia en extremo peligrosa: ácido sulfúrico concentrado y caliente (Altshuller & et al, 1961).

##### **3.2.2.- Método de pararosanilina modificado (Reacción de Schiff)**

Se basa en el empleo de fucsina, colorante derivado del trifenil metano. El Reactivo de Schiff es fucsina decolorada. Por una posterior reacción con un aldehído se obtiene un producto de adición, reapareciendo el color violeta.

Los aldehídos de bajo peso molecular y compuestos como sulfuros, cianuros y aminas hidroxiladas interfieren en la determinación (Mlksch & et al, 1981).

---

Las comparaciones entre ambos métodos han tenido resultados diversos, sin poder llegar a una conclusión acerca de cuál método es el más efectivo (Mlksch & et al, 1981).

### **3.3.- Técnicas de fluorescencia**

El uso de este tipo de técnicas requiere que el compuesto de interés reaccione con ciertos compuestos para formar un reactivo que sea fluorescente a cierta longitud de onda. Las más usuales son:

#### **3.3.1.- Formación de diacetil-1,4-dihidrolutidina**

Éste es un método muy selectivo para formaldehído debido a que, tiene una fluorescencia mucho mayor. Una de las principales ventajas del método es que, debido a que éste utiliza una membrana, las partículas quedan eliminadas, se han realizado modificaciones en la longitud de onda de excitación del compuesto, con lo cual se obtuvo una sensibilidad tres veces mayor. Con esta modificación el método tiene un límite de detección de  $20 \times 10^{-9}$  moles por litro (0.6 ppm) para formaldehído en solución acuosa y 0.2 ppb<sub>v</sub> en fase gas (Vairavamurthy & et al, 1992). Debido a interferencias ocasionadas por otros aldehídos, la determinación del derivado ha requerido de la combinación de un HPLC (por sus siglas en inglés High-Performance Liquid Chromatography) con un detector electroquímico. Estos estudios muestran que la sensibilidad se ha aumentado hasta 5 veces (Vairavamurthy & et al, 1992).

#### **3.3.2.- Derivatización con enzimas de catalización fluorescente**

El uso de enzimas ofrece la ventaja de una detección selectiva en una mezcla muy compleja. El método, además de selectividad, ofrece un límite de detección cerca de 0.2 ppb. Sin embargo, su mayor desventaja es el elevado costo de la enzima, además de que no es muy estable y puede precipitar, con lo cual se reduce la respuesta (Kelly, 1990).

### **3.4.- Técnicas de análisis de carbonilos por cromatografía**

Como se ha mencionado anteriormente, la derivatización de compuestos carbonilos con 2,4-DNPH acoplada con HPLC es el método más utilizado para la determinación de aldehídos.

Existen otros tipos de derivatizaciones, las cuales se mencionan más adelante, pero no son tan versátiles como la primera. (Arnts & et al, 1989).

---

La derivatización química se utiliza con varios propósitos:

- Reducir el “coleo” de los picos en el cromatograma y favorecer la linealidad de la respuesta del cromatógrafo en compuestos polares
- Permitir el análisis de compuestos con poca volatilidad
- Mejorar la resolución de compuestos semejantes en el cromatograma
- Mejorar la detección en detectores específicos tales como el detector de captura de electrones (conocido por sus siglas en inglés como ECD), el detector de nitrógeno-fósforo (comúnmente llamado NPD), etc.

#### **3.4.1.- Derivatización con 3-metil-2-benzotiazolinona hidracina (MBTH)**

El MBTH es un reactivo específico para aldehídos alifáticos. Recientemente se utilizó esta técnica como una reacción post-columna en determinaciones de HPLC con columnas de fase reversa para nubes y neblinas (Igawa & et al, 1989).

Este método no puede ser usado para la determinación de cetonas, los cuales solo son una parte de los carbonilos, debido a que el MBTH reacciona con el acetonitrilo y por ello no se pueden usar gradientes de elución, por lo cual la línea base se ve afectada. Por otro lado, el método ofrece algunas ventajas en la determinación de aldehídos en muestras acuosas (Vairavamurthy & et al, 1992).

#### **3.4.2.- Derivatización con vinil aldehídos con antrona**

Este método de derivatización selectiva ofrece ventajas si éste tipo de compuestos son los de interés o en el caso de resoluciones bajas de aldehídos saturados y sus correspondientes insaturados (propanal y acroleína). Los productos de la reacción pueden ser determinados con un detector de fluorescencia (Vairavamurthy & et al, 1992).

#### **3.4.2.- Derivatización con 2,4.-DNPH**

La reacción de derivatización de carbonilos (Figura 5) consiste en hacerlos reaccionar con la 2,4-DNPH para formar 2,4-dinitrofenilhidrazonas, denominadas comúnmente como hidrazonas.

Esto se da por medio de una adición nucleofílica y eliminación de agua dando como producto las hidrazonas derivadas que son separadas por cromatografía de líquidos (HPLC) y analizadas espectroscópicamente en la región ultravioleta alrededor de 360 nm, con las cuál se obtiene una alta sensibilidad en el análisis (Waters, 2009).

Los métodos de cromatografía de gases no han encontrado mayor aceptación debido a la poca volatilidad del derivado, la relativa insensibilidad del detector de ionización de flama y la formación de picos dobles en isómeros *cis*- y *trans*-.

Cuando los compuestos carbonilos de las muestras de aire se adsorben en los cartuchos de DNPH-Silica, se derivatizan según el siguiente esquema:

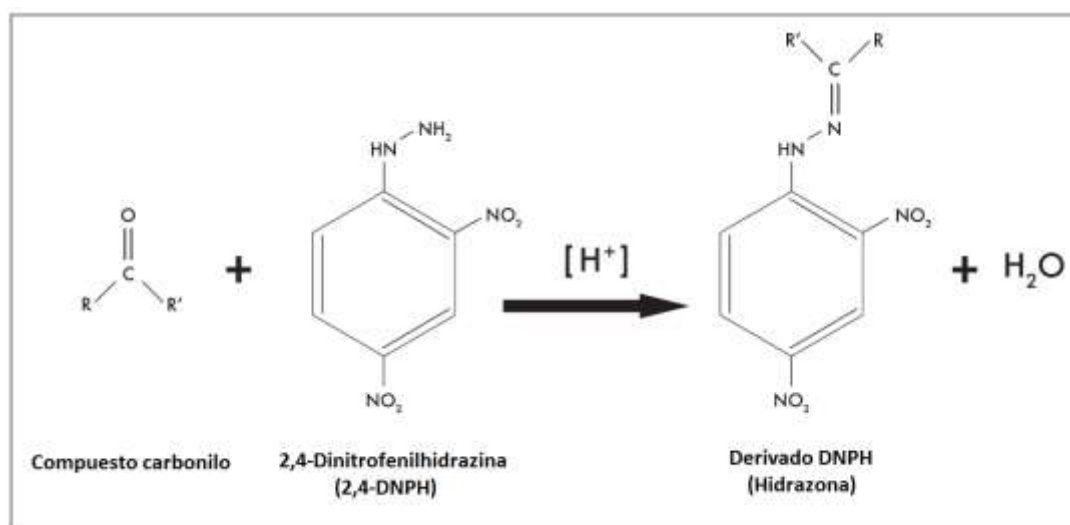


Figura 5. Reacción de derivatización de compuestos carbonilos (Waters, 2009)

---

## Capítulo 4. Metodología

### 4.1.- Método de muestreo

Se realizaron quemas de simulación a campo abierto de diferentes tipos de biomasa, como son: pino, encino, hojarasca y maíz, las muestras se dejaron secar durante 3 días al sol, por lo cual se requiere calibrar el tren de muestreo previamente diseñado. Se sabe que la quema de biomasa dura aproximadamente de 5 a 10 min (Figura 6). Se seleccionaron estas biomosas, ya que son las que se encuentran en mayor densidad en el centro de México.



**Figura 6. Quema de biomasa**

Dichas quemas se realizaron en el Centro de Ciencias de la atmósfera (CCA) de la UNAM, en una simulación de campo abierto. Debido a que las emisiones son directas, se utilizó una cámara de dilución diseñada por el Dr. Ricardo Torres del CCA (Figura 7), cuya función es enfriar y diluir el flujo de aire proveniente de las emisiones directas de la quema (Figura 8).



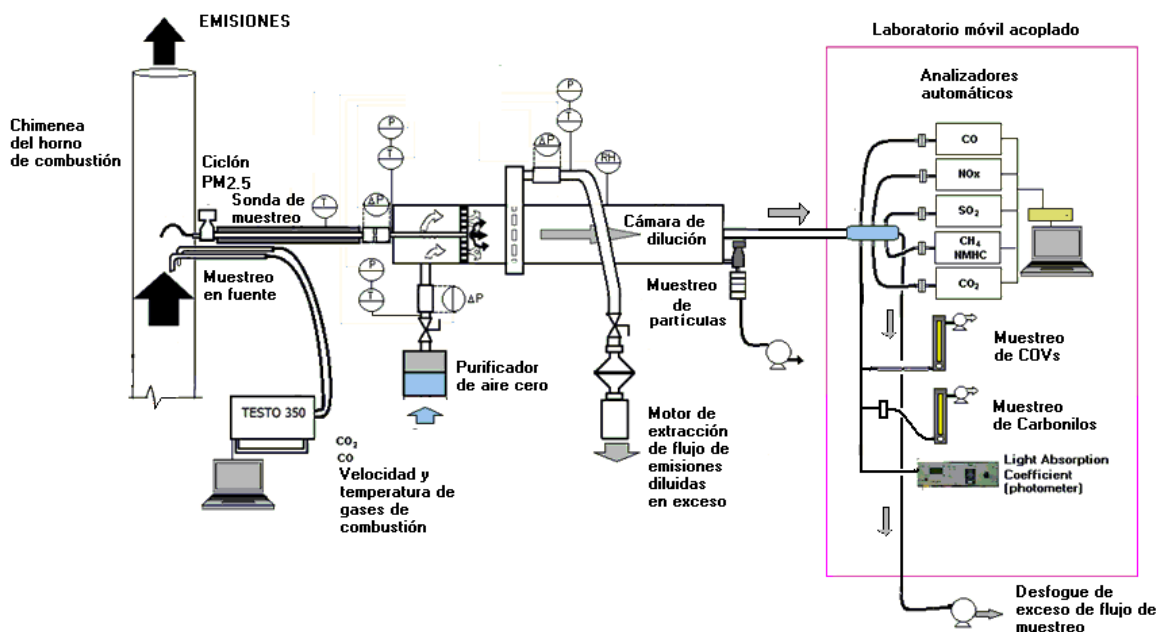


Figura 7. Esquema de la cámara de dilución



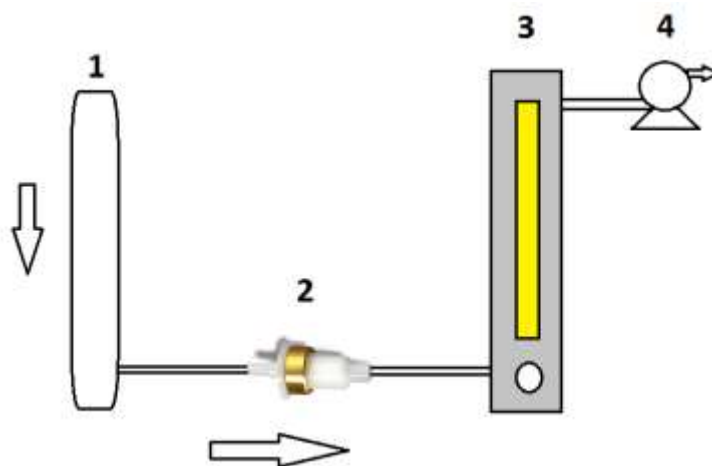
Figura 8. Sistema de quema, con cámara de dilución

En dicho muestreo, en fuentes directas de emisión se espera una concentración promedio de 100 ppm<sub>v</sub> de carbonilos, por lo cual se utilizaron cartuchos impregnados con 2,4 Dinitrofenilhidrazina (Figura 9), los que son selectivos y sólo reaccionan con los carbonilos presentes en el flujo que se hace pasar por ellos.



**Figura 9. Cartucho DNPH-Silica (Waters, 2009)**

Se diseñó el tren de muestreo (Figura 10) con la capacidad de tener un flujo de aire en un rango de 0.5 a 5 L/min a través del cartucho. Para ello se utilizó una bomba Ashcroft y un flujómetro Dwyer RMA-26-SSV (Figura 11).



**Figura 10. Esquema del tren de muestreo**

Como se muestra en la Figura 10, el tren de muestreo consiste de varios componentes. Número 1: recolector de emisiones de fuentes de combustión, número 2: cartucho DNPH-Silica, número 3: flujómetro Dwyer, número 4: bomba. Todos los componentes se encontraban conectados por manguera de teflón para evitar pérdidas.



Figura 11. Flujómetro Dwyer RMA-26-SSV

El tren de muestreo montado dentro de la unidad móvil de CCA (Figura 12) se calibró con un gasómetro (Figura 13) para obtener el flujo real. En la tabla 9 se muestran: el flujo supuesto, el cuál es medido con el flujómetro; el flujo real el cuál es medido a través de gasómetro; y el flujo corregido. Es necesario corregir el flujo medido en el gasómetro ya que éste está calibrado para gas natural. El factor de corrección está dado por el cociente de las densidades (Ecuación 1, Tabla 8) (Kirchner & et al, 1971).

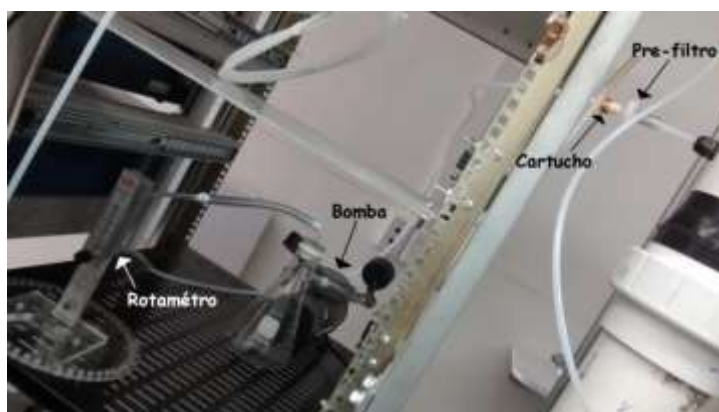


Figura 12. Tren de muestreo montado en la Unidad Móvil del CCA

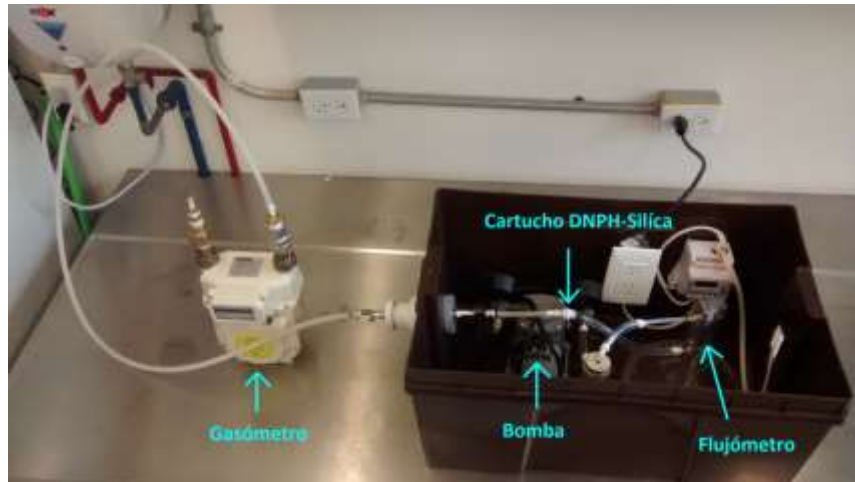


Figura 13. Calibración del tren de muestreo

$$Kv = \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} \quad \dots (1)$$

Donde Kv es el factor de corrección del flujo

$D_1$  es la densidad del gas natural y  $D_2$  es la densidad del aire

Tabla 8. Densidades de gases

Gas	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )
Aire ( $D_2$ )	1.2050
Gas Natural ( $D_1$ )	0.78

$$Kv = \sqrt{\frac{0.78}{1.2050}}$$

$$Kv = 0.805$$

Una vez que se obtiene el factor de corrección, con la ecuación 2, se determina el flujo corregido proveniente del tren de muestreo.

$$\text{Flujo corregido} = Kv * \text{Flujo real} \quad \dots (2)$$

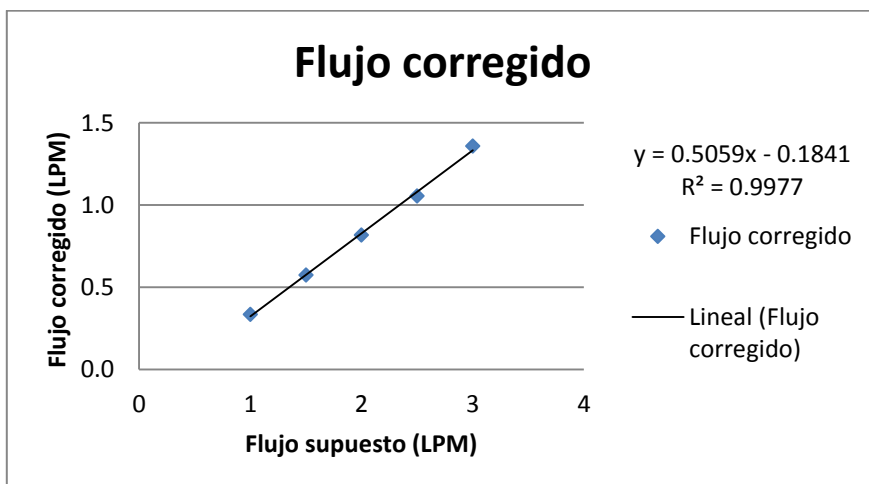
$$\text{Flujo corregido} = 0.805 * 0.4 = 0.32$$

En la Tabla 9, se muestran los valores obtenidos de la calibración del tren, donde se presenta el flujo supuesto (proveniente del flujómetro), el flujo real (proveniente de la lectura directa del gasómetro) y finalmente el flujo corregido, en la gráfica 1, se muestra la curva de calibración con su ecuación de la regresión.

**Tabla 9. Flujos en la calibración del tren de muestreo**

<b>F supuesto (L/min)</b>	<b>1</b>	<b>1.5</b>	<b>2</b>	<b>2.5</b>	<b>3</b>
<b>F real (L/min)</b>	0.4	0.7	1.0	1.3	1.7
<b>F corregido (L/min)</b>	0.3	0.6	0.8	1.1	1.4

**Gráfica 1. Curva de calibración para tren de muestreo**



#### 4.2.- Análisis de muestras

El análisis se realizó por HPLC, utilizando un equipo Shimadzu (Figura 14), con las siguientes condiciones cromatográficas (Tabla 10).

Tabla 10. Condiciones de la técnica analítica

Parámetro	Característica
Columna	Fase reversa, ACE 5 18, 5µm, 25 cm x 4.6 mm I.D
No. Serie	A151544
Fase móvil	Acetonitrilo/ Agua (60/40 %)
Flujo	2 mL/min
Longitud de onda	360 nm
Elusión	Isocrática
Detector	UV-visible, SHIMADZU SPD-20 AV
Bomba	SHIMADZU LC 20AD
Inyección	20 µL

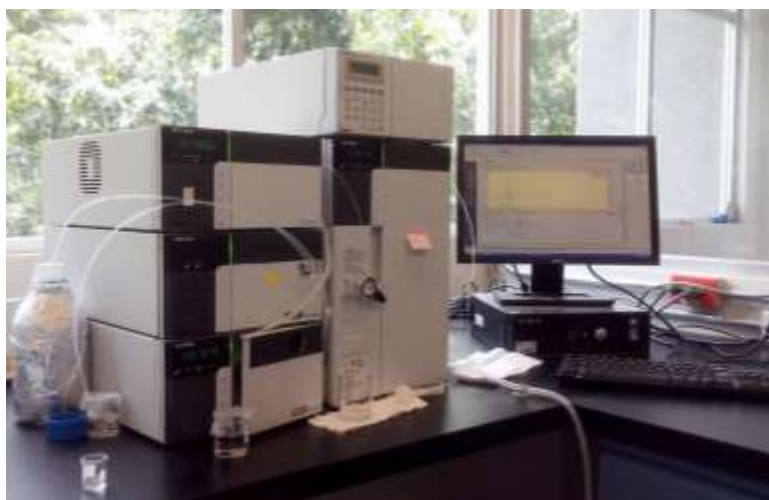


Figura 14. Cromatógrafo HPLC Shimadzu

Se realizó una curva de calibración de 1 a 30 mg/L, debido a que son concentraciones que podemos esperar de emisiones directas. Para ello se utilizó estándares derivados de formaldehído y acetaldehído.

En la Tabla 11 se muestran los datos de cada uno de los contaminantes en su forma molecular y en su forma de derivado, ya que no se pueden tener en forma molecular a condiciones estándar (273 K y 101325 Pa), debido a que se encuentran en forma gaseosa.

Tabla 11. Datos de cada uno de los contaminantes

Compuesto	Fórmula	Peso molecular (g/mol)
Formaldehído	CH <sub>2</sub> O	30.03
Acetaldehído	CH <sub>3</sub> CHO	44.05
2,4-Dinitrofenilhidrazina	2,4-DNHP	198.14
Formaldehído-2,4-Dinitrofenilhidrazina	CH <sub>2</sub> O-2,4-DNPH	210.15
Acetaldehído-2,4-Dinitrofenilhidrazina	CH <sub>3</sub> CHO-2,4-DNPH	224.17

En la Tabla 12, se presenta una descripción de los estándares utilizados.

Tabla 12. Descripción de los estándares

Descripción	Marca	No. Lote	No. CAS	Pureza
CH <sub>2</sub> O -2,4-DNPH	Supelco	LC11360V	1081-15-8	99.9%
CH <sub>3</sub> CHO -2,4-DNPH	Supelco	LC10205V	1019-57-4	99.0%

#### 4.2.1.- Concentraciones para la curva de calibración para formaldehído

Para obtener las concentraciones necesarias para realizar la curva de calibración se requiere una dilución de la solución madre (Tabla 13), donde C<sub>2</sub> es la concentración deseada de 30 mg/L, V<sub>2</sub> es el volumen de dicha solución en 10 mL. C<sub>1</sub> es la concentración de la solución madre de 80 mg/L y el V<sub>1</sub> es el volumen que se requiere tomar de la solución madre para llevar a cabo dicha dilución.

Tabla 13. Datos para soluciones

Peso CH <sub>2</sub> O-DNPH	0.002	g
	2	mg
Volumen de Solución a preparar	25	mL
	0.025	L
Concentración de Solución Madre	80	mg/L

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1} \quad \dots (3)$$

Para realizar la curva de calibración se necesita tener un rango de concentraciones y se requiere usar la ecuación 3, para saber que volumen de solución madre necesitamos para obtener dicha concentración.

$$V_{\text{solución madre}} = \frac{C_{\text{deseada}} V_{\text{a preparar}}}{C_{\text{solución madre}}}$$

Ejemplo de cálculo:

$$V_{\text{solución madre}} = \frac{30 \text{ mg/l} * 10 \text{ ml}}{80 \text{ mg/l}}$$

$$V_{\text{solución madre}} = 3.74 \text{ ml}$$

En las Tablas 14 y 15 se muestran los volúmenes de solución madre, que se requiere para la preparación de las diluciones necesarias para la curva de calibración del rango de 1 a 30 mg/L.



---

**Tabla 14. Volumen de solución madre, para concentraciones deseadas en la curva de calibración para CH<sub>2</sub>O-DNPH**

<b>CH<sub>2</sub>O</b>		
<b>mg/L</b>	<b>Volumen a preparar (mL)</b>	<b>Volumen de Solución Madre (μl)</b>
<b>1</b>	10	125
<b>5</b>	10	625
<b>10</b>	10	1250
<b>15</b>	10	1875
<b>20</b>	10	2500
<b>25</b>	10	3125
<b>30</b>	10	3750

**Tabla 15. Volumen de solución madre, para concentraciones deseadas en la curva de calibración para CH<sub>3</sub>CHO-DNPH**

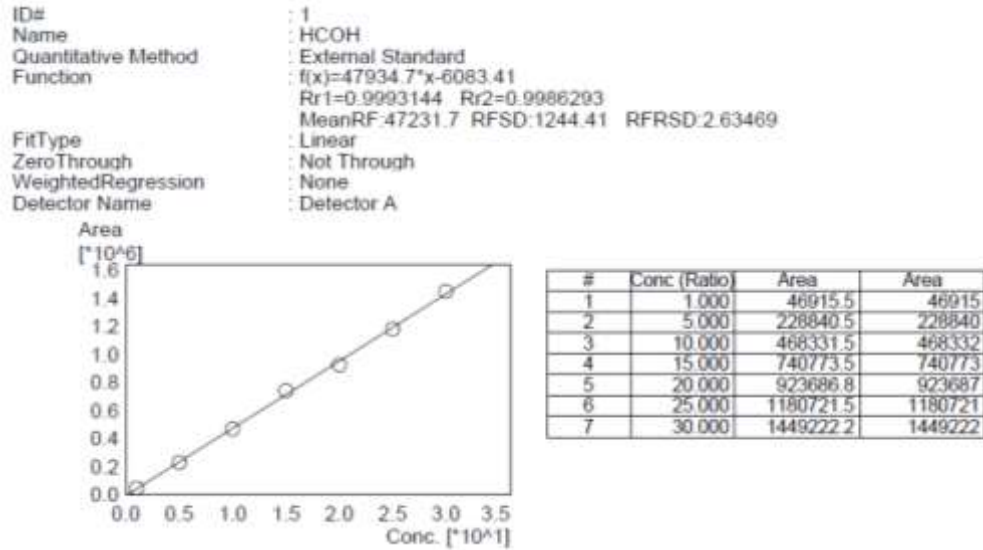
<b>CH<sub>3</sub>CHO</b>		
<b>mg/L</b>	<b>Volumen a preparar (mL)</b>	<b>Volumen de Solución Madre (μl)</b>
<b>1</b>	10	125
<b>5</b>	10	625
<b>10</b>	10	1250
<b>15</b>	10	1875
<b>20</b>	10	2500
<b>25</b>	10	3125
<b>30</b>	10	3750

Una vez preparadas las diluciones con las concentraciones deseadas para la curva de calibración de cada uno de los compuestos se llevó a cabo la inyección en un cromatógrafo HPLC Shimadzu, con dos réplicas de cada inyección por nivel de la curva.

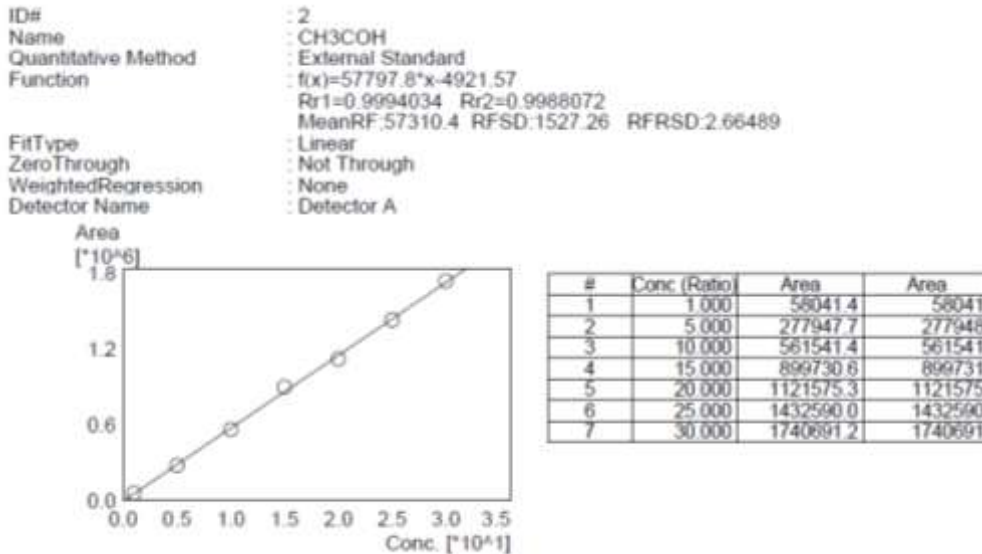
Las curvas de calibración están realizadas con los contaminantes en su forma de derivado, ya que no se pueden tener en forma molecular a condiciones estándar por su presión de vapor alta.

En las gráficas 2 y 3, se presentan las curvas de calibración para los compuestos derivados, del rango de 1 a 30 mg/L.

**Gráfica 2. Curva de calibración concentraciones de 1 a 30 mg/L para formaldehído derivado**



**Gráfica 3. Curva de calibración concentraciones de 1 a 30 mg/L para acetaldehído derivado**



Se preparó una curva con concentraciones para tener un rango más amplio de concentraciones, debido a que se observó que se necesitaba leer concentraciones inferiores al rango de la curva de 1 a 30 mg/L, por lo cual la segunda curva de calibración se preparó en un rango de 0.05 a 1 mg/L. Se utilizó la ecuación 3, para los cálculos correspondientes de los estándares.

En las Tablas 16 y 17 se muestran los volúmenes de solución madre, que se requiere para la preparación de las diluciones necesarias para la curva de calibración del rango de 0.05 a 1 mg/L.

**Tabla 16. Volumen de solución madre, para concentraciones deseadas en la curva de calibración para CH<sub>2</sub>O-DNPH**

<b>CH<sub>2</sub>O</b>		
<b>mg/L</b>	<b>Volumen a preparar (mL)</b>	<b>Volumen de Solución Madre (μl)</b>
<b>1</b>	10	500
<b>0.8</b>	10	400
<b>0.6</b>	10	300
<b>0.4</b>	10	200
<b>0.2</b>	10	100
<b>0.1</b>	10	50
<b>0.05</b>	10	25

**Tabla 17. Volumen de solución madre, para concentraciones deseadas en la curva de calibración para CH<sub>3</sub>CHO-DNPH**

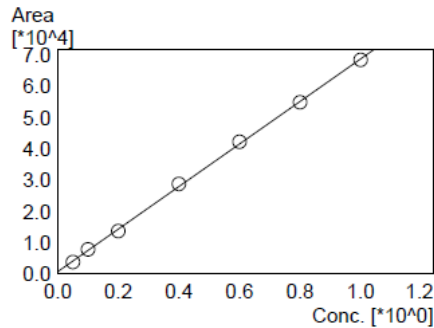
<b>CH<sub>3</sub>CHO</b>		
<b>mg/L</b>	<b>Volumen a preparar (mL)</b>	<b>Volumen de Solución Madre (μl)</b>
<b>1</b>	10	500
<b>0.8</b>	10	400
<b>0.6</b>	10	300
<b>0.4</b>	10	200
<b>0.2</b>	10	100
<b>0.1</b>	10	50
<b>0.05</b>	10	25

Una vez preparadas las diluciones con las concentraciones deseadas se realizó las inyecciones en un cromatógrafo HPLC Shimadzu, con dos réplicas de cada inyección por nivel de la curva.

En las gráficas 4 y 5, se presentan las curvas de calibración para los compuestos derivados, del rango de 0.05 a 1 mg/L.

**Gráfica 4. Curva de calibración concentraciones de 0.05 a 1 mg/L para formaldehído derivado**

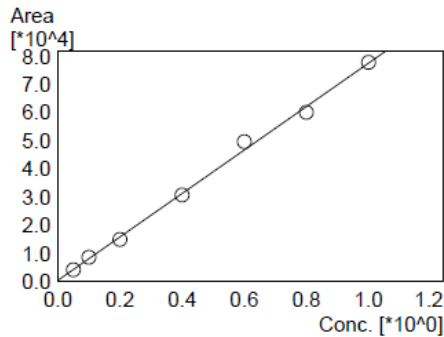
ID# : 1  
 Name : HCOH  
 Quantitative Method : External Standard  
 Function :  $f(x)=68141.9*x+826.289$   
 Rr1=0.9997375 Rr2=0.9994750  
 MeanRF:72158.8 RFSD:4222.11 RFRSD:5.85114  
 FitType : Linear  
 ZeroThrough : Not Through  
 WeightedRegression : None  
 Detector Name : Detector A



#	Conc (Ratio)	Area	Area
1	0.050	3856.6	3857
2	0.100	7888.7	7889
3	0.200	13772.3	13772
4	0.400	28867.1	28867
5	0.600	42380.0	42380
6	0.800	55052.3	55052
7	1.000	68613.9	68614

**Gráfica 5. Curva de calibración concentraciones de 0.05 a 1 mg/L para acetaldehído derivado**

ID# : 2  
 Name : CH3COH  
 Quantitative Method : External Standard  
 Function :  $f(x)=77189.9*x+496.034$   
 Rr1=0.9984687 Rr2=0.9969397  
 MeanRF:79945.3 RFSD:4806.68 RFRSD:6.01247  
 FitType : Linear  
 ZeroThrough : Not Through  
 WeightedRegression : None  
 Detector Name : Detector A



#	Conc (Ratio)	Area	Area
1	0.050	4220.8	4221
2	0.100	8705.3	8705
3	0.200	15004.0	15004
4	0.400	30812.4	30812
5	0.600	49764.4	49764
6	0.800	60171.9	60172
7	1.000	77941.7	77942

Se preparó una curva de calibración para una mezcla de carbonilos, la cual contiene estándares de acroleína, acetona, propionaldehído y crotonaldehído, debido a las limitaciones del estándar, se trabajó en un rango de concentraciones de 0.051 a 0.405 mg/L. Se utiliza la ecuación 3, para los cálculos correspondientes del estándar.

Se preparó dicha curva con el propósito de poder identificar y obtener los factores de emisión de más carbonilos, aparte del  $\text{CH}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_3\text{CHO}$ .

En la Tabla 18 se muestran los datos de cada uno de los contaminantes en su forma molecular y en su forma de derivado, ya que no se pueden tener en forma molecular a condiciones estándar (273 K y 101325 Pa), debido a que se encuentran en forma gaseosa.

**Tabla 18. Datos de cada uno de los contaminantes**

Compuesto	Fórmula	Peso molecular ( $\text{g mol}^{-1}$ )
Acroleína	$\text{CH}_2\text{CHCHO}$	56.06
Acetona	$\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$	58.08
Propionaldehído	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	58.1
Crotonaldehído	$\text{CH}_3\text{CHCHCHO}$	70.1
2,4-Dinitrofenilhidrazina	2,4-DNHP	198.14
Acroleína-2,4-DNPH	$\text{CH}_2\text{CHCHO-2,4-DNHP}$	254.2
Acetona-2,4-DNPH	$\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3\text{-2,4-DNHP}$	256.22
Propionaldehído-2,4-DNPH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO -2,4-DNHP}$	256.24
Crotonaldehído-2,4-DNPH	$\text{CH}_3\text{CHCHCHO -2,4-DNHP}$	268.24

En la Tabla 19, se presenta una descripción de los estándares utilizados.

**Tabla 19. Descripción de los estándares**

Descripción	Marca	No. Lote	No. CAS	Pureza
<b>CH<sub>2</sub>CHCHO-2,4-DNPH</b>	Supelco	XA20836V	888-54-0	99.5 %
<b>CH<sub>3</sub>(CO)CH<sub>3</sub>-2,4-DNPH</b>	Supelco	XA20836V	1567-89-1	99.9 %
<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO-2,4-DNPH</b>	Supelco	XA20836V	725-00-8	97.1 %
<b>CH<sub>3</sub>CHCHCHO-2,4-DNPH</b>	Supelco	XA20836V	1527-96-4	99.9 %

En la Tabla 20 se muestran los volúmenes de solución madre, que se requiere para la preparación de las diluciones necesarias para la curva de calibración del rango de 0.051 a 0.405 mg/L.

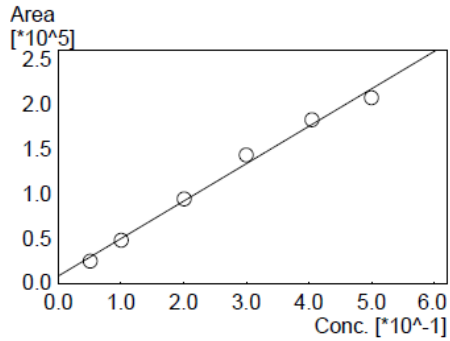
**Tabla 20. Volumen de solución madre, para concentraciones deseadas en la curva de calibración para mezcla de carbonilos**

<b>Mezcla de carbonilos</b>		
<b>mg/L</b>	Volumen a preparar (mL)	Volumen de Solución Madre (μl)
<b>0.051</b>	10	34
<b>0.1005</b>	10	67
<b>0.201</b>	10	134
<b>0.3</b>	10	200
<b>0.405</b>	10	270

En las gráficas 6, 7, 8 y 9, se presentan las curvas de calibración para los compuestos derivados, del rango de 0.051 a 0.405 mg/L.

**Gráfica 6. Curva de calibración para acroleína**

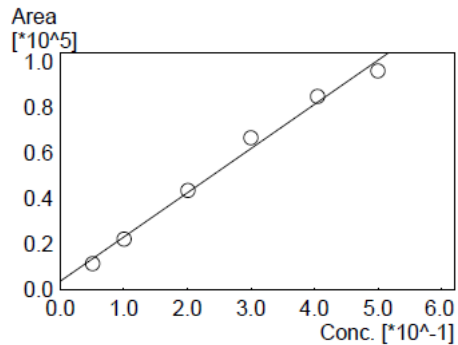
ID# : 1  
 Name : Acroleina  
 Quantitative Method : External Standard  
 Function :  $f(x)=418463*x+8015.21$   
 Rr1=0.9953039 Rr2=0.9906298  
 MeanRF:461504 RFSD:25345.1 RFRSD:5.49184  
 FitType : Linear  
 ZeroThrough : Not Through  
 WeightedRegression : None  
 Detector Name : Detector A



#	Conc (Ratio)	Area	Area
1	0.051	24526.9	24527
2	0.101	47873.3	47873
3	0.201	94146.1	94146
4	0.300	143288.0	143288
5	0.405	182711.4	182711
6	0.500	207301.3	207301

**Gráfica 7. Curva de calibración para acetona**

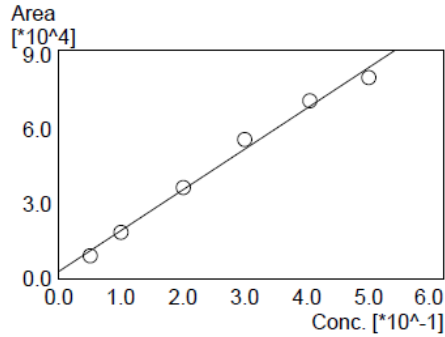
ID# : 2  
 Name : Acetona  
 Quantitative Method : External Standard  
 Function :  $f(x)=194919*x+3591.13$   
 Rr1=0.9950574 Rr2=0.9901393  
 MeanRF:213995 RFSD:11460.6 RFRSD:5.35554  
 FitType : Linear  
 ZeroThrough : Not Through  
 WeightedRegression : None  
 Detector Name : Detector A



#	Conc (Ratio)	Area	Area
1	0.051	11323.1	11323
2	0.101	22111.7	22112
3	0.201	43550.5	43550
4	0.300	66807.5	66807
5	0.405	85031.6	85032
6	0.500	96309.4	96309

**Gráfica 8. Curva de calibración para propionaldehído**

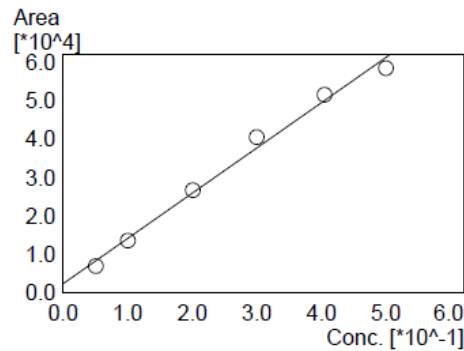
ID# : 3  
 Name : Propionaldehído  
 Quantitative Method : External Standard  
 Function :  $f(x)=163864*x+3046.49$   
 Rr1=0.9949878 Rr2=0.9900006  
 MeanRF:179811 RFSD:9512.6 RFRSD:5.29033  
 FitType : Linear  
 ZeroThrough : Not Through  
 WeightedRegression : None  
 Detector Name : Detector A



#	Conc (Ratio)	Area	Area
1	0.051	9372.0	9372
2	0.101	18755.0	18755
3	0.201	36779.4	36779
4	0.300	56037.6	56038
5	0.405	71634.1	71634
6	0.500	80918.3	80918

**Gráfica 9. Curva de calibración para crotonaldehído**

ID# : 4  
 Name : Crotonaldehído  
 Quantitative Method : External Standard  
 Function :  $f(x)=117773*x+2461.58$   
 Rr1=0.9951097 Rr2=0.9902433  
 MeanRF:131164 RFSD:7812.63 RFRSD:5.95637  
 FitType : Linear  
 ZeroThrough : Not Through  
 WeightedRegression : None  
 Detector Name : Detector A



#	Conc (Ratio)	Area	Area
1	0.051	7033.9	7034
2	0.101	13669.6	13670
3	0.201	26798.3	26798
4	0.300	40585.2	40585
5	0.405	51610.8	51611
6	0.500	58503.1	58503

#### 4.2.2.- Límite de detección y de cuantificación de la técnica analítica

En términos generales, el límite de detección (LDD) de un analito se puede describir como aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento (y) significativamente diferente de la señal del «blanco» o «ruido de fondo». Aún no existe un acuerdo total entre investigadores, editores y asociaciones profesionales estatutarias sobre el punto.



---

Sin embargo, va en aumento la tendencia a definir el límite de detección como la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco,  $y_B$ , más tres veces la desviación estándar del blanco,  $S_B$  como se observa en la ecuación 4 (Miller & et al, 2002).

$$\text{Límite de detección (LDD)} = y_B + 3S_B \quad \dots (4)$$

Límite de cuantificación (LDQ), el cual es considerado como el límite inferior para medidas cuantitativas precisas, como opuesto a la detección cualitativa, como se observa en la ecuación 5,

$$\text{Límite de cuantificación (LDC)} = y_B + 10S_B \quad \dots (5)$$

Una suposición básica del método de los mínimos cuadrados no ponderados es que cada punto en la representación gráfica (incluido el punto que representa el blanco o fondo) tiene una desviación distribuida normalmente con una desviación estándar estimada por  $S_{y/x}$ . Es, por tanto, adecuado utilizar  $S_{y/x}$  en lugar de  $S_B$  en la estimación del límite de detección (Miller & et al, 2002).

El valor de la ordenada al origen se puede utilizar como una estimación de  $y_B$  (señal del blanco); debería ser una estimación exacta de  $y_B$  más que el simple valor de la medida del blanco.

Se calcularon los límites de detección y cuantificación para la técnica analítica a partir de la recta de regresión calculada (curva de calibración), para estimar la concentración de las muestras por interpolación, se utilizaron las áreas en mV. Se calculó el estadístico  $S_{y/x}$ , el cual estima los errores aleatorios en la dirección de  $y$  (Miller & et al, 2002).

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} \quad \dots (6)$$

Donde  $y_i$  son las áreas obtenidas para cada nivel proveniente de las curvas de calibración,  $\hat{y}_i$  es el promedio de las áreas obtenidas,  $n$  es el número de niveles de las curvas de calibración.

Se comprobó que la ecuación utiliza los residuos de  $y$ ,  $y_i - \hat{y}_i$  donde los valores de  $\hat{y}_i$  son los puntos sobre la recta de regresión calculada correspondientes a los valores individuales de  $x$ , es decir, los valores de  $y$  "ajustados". El valor de  $\hat{y}_i$  para un valor de  $x$  dado se calcula directamente a partir de la ecuación de regresión (Miller & et al, 2002).

Para el caso de la curva de calibración del rango de 1 a 30 mg/L para el formaldehído (Tabla 51, anexo 1), se sustituye la ecuación 6, para obtener el estadístico  $S_{y/x}$ .

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{2.12 \times 10^9}{7 - 2}}$$

$$S_{\frac{y}{x} \text{Formaldehído}} = 20570.38$$

En la tabla 21 y 22 se presentan los datos de la curva de calibración para CH<sub>2</sub>O y CH<sub>3</sub>CHO, respectivamente.

**Tabla 21. Datos curva de calibración del rango de 1 a 30 mg/L para CH<sub>2</sub>O (Gráfica 2, pág. 39)**

<b>Coefficiente de correlación</b>	<b>r</b>	<b>0.9993</b>
<b>pendiente</b>	<b>b</b>	47934.7
<b>ordenada</b>	<b>A (y<sub>B</sub>)</b>	-6083.7

**Tabla 22. Datos curva de calibración del rango de 1 a 30 mg/L para CH<sub>3</sub>CHO (Gráfica 3, pág. 39)**

<b>Coefficiente de correlación</b>	<b>r</b>	<b>0.9994</b>
<b>pendiente</b>	<b>b</b>	57797.8
<b>ordenada</b>	<b>A (y<sub>B</sub>)</b>	-4921.7

En la Tabla 23, se presentan el S<sub>y/x</sub>, para el CH<sub>2</sub>O y CH<sub>3</sub>CHO derivados.

**Tabla 23. Estadístico S<sub>y/x</sub> para los derivados del rango de 1 a 30 mg/L**

	<b>S<sub>y/x</sub> (mV)</b>
<b>CH<sub>2</sub>O-DNPH</b>	20570.38
<b>CH<sub>3</sub>CHO-DNPH</b>	25902.39

Se calcula el límite de detección y de cuantificación para cada uno de los contaminantes sustituyendo la ecuación 4 y 5, respectivamente.

$$LDD = 826.4 + 3(20570.38)$$

$$LDD = 55627.4 \text{ mV}$$

Con la ecuación de la recta, proveniente de la curva de calibración del CH<sub>2</sub>O (Gráfica 2, pág. 39), se realizó el despeje para así obtener el LDD en concentración.

$$LDD = 1.29 \pm 0.23 \text{ mg/L}$$

$$LDC = 826.4 + 10(20570.38)$$

$$LDC = 199620.1 \text{ mV}$$

$$LDC = 4.29 \pm 0.23 \text{ mg/L}$$

En la Tabla 24 se presentan los límites de detección y cuantificación de los compuestos derivados del rango de 1 a 30 mg/L.

**Tabla 24. LDD y LDC de los derivados del rango de 1 a 30 mg/L**

	<b>CH<sub>2</sub>O-DNPH</b>		<b>CH<sub>3</sub>CHO-DNPH</b>	
	Área (mV)	Concentración (mg/L)	Área (mV)	Concentración (mg/L)
<b>LDD</b>	55627.4	1.29	72785.5	1.34
<b>LDC</b>	199620.1	4.29	254102.3	4.48

Los cálculos correspondientes se encuentran en el anexo 1.

En la Tabla 25, se presentan el  $S_{y/x}$ , para el CH<sub>2</sub>O y CH<sub>3</sub>CHO derivados.

**Tabla 25. Estadístico  $S_{y/x}$  para los derivados del rango de 0.05 a 1 mg/L**

	$S_{y/x}$ (mV)
<b>CH<sub>2</sub>O-DNPH</b>	622.8
<b>CH<sub>3</sub>CHO-DNPH</b>	2069.9

En la Tabla 26 se presentan los límites de detección y cuantificación de los compuestos derivados del rango de 0.05 a 1 mg/L.

**Tabla 26. Límites de detección y cuantificación de los derivados de concentraciones de 0.05 a 1 mg/L**

	<b>CH<sub>2</sub>O -DNPH</b>		<b>CH<sub>3</sub>CHO-DNPH</b>	
	Área (mV)	Concentración (mg/L)	Área (mV)	Concentración (mg/L)
<b>LDD</b>	2694.8	0.03	6705.7	0.08
<b>LDC</b>	7054.3	0.09	21195.2	0.27

En la Tabla 27, se presentan el  $S_{y/x}$ , para los compuestos derivados.

Tabla 27. Estadístico  $S_{y/x}$  de derivados de acroleína y acetona

	$S_{y/x}$ (mV)
<b>CH<sub>2</sub>CHCHO-2,4-DNPH</b>	7128.56
<b>CH<sub>3</sub>(CO)CH<sub>3</sub>-2,4-DNPH</b>	8490.12

En la Tabla 28 se presentan los límites de detección y cuantificación de los compuestos derivados.

Tabla 28. Límites de detección y cuantificación de los derivados de acroleína y acetona

	<b>CH<sub>2</sub>CHCHO-2,4-DNPH</b>		<b>CH<sub>3</sub>(CO)CH<sub>3</sub>-2,4-DNPH</b>	
	Área (mV)	Concentración (mg/L)	Área (mV)	Concentración (mg/L)
<b>LDD</b>	29311.47	0.05	29019.84	0.13
<b>LDC</b>	79211.41	0.17	88450.69	0.44

En la Tabla 29, se presentan el  $S_{y/x}$ , para los compuestos derivados.

Tabla 29. Estadístico  $S_{y/x}$  de derivados de propionaldehído y crotonaldehído

	$S_{y/x}$ (mV)
<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO-2,4-DNPH</b>	7128.56
<b>CH<sub>3</sub>CHCHCHO-2,4-DNPH</b>	8490.12

En la Tabla 30 se presentan los límites de detección y cuantificación de los compuestos derivados.

Tabla 30. Límites de detección y cuantificación de los derivados de propionaldehído y crotonaldehído

	<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO-2,4-DNPH</b>		<b>CH<sub>3</sub>CHCHCHO-2,4-DNPH</b>	
	Área (mV)	Concentración (mg/L)	Área (mV)	Concentración (mg/L)
<b>LDD</b>	29311.47	0.05	29019.84	0.15
<b>LDC</b>	79211.41	0.18	88450.69	0.49

#### 4.2.3.- Factor de Recobro

Se realizaron diluciones de diferentes concentraciones para determinar el factor de recobro de la técnica analítica, se utilizó la ecuación 7, tanto de la curva de concentraciones de 1 a 30 mg/L, como para la curva de concentraciones de 0.05 a 1 mg/L.

$$\text{Recobro (\%)} = \frac{\text{Concentración}_{\text{experimental}}}{\text{Concentración}_{\text{teórica}}} * 100 \quad \dots (7)$$

Donde la concentración experimental es la proveniente del análisis de una dilución problema en mg/L, y la concentración teórica de la muestra problema en mg/L.

En la Tabla 31, se presenta un ejemplo de la obtención del factor de recobro, para los compuestos derivados del rango de 1 a 30 mg/L.

**Tabla 31. Ejemplo de recobro de la técnica analítica para curva de concentraciones de 1 a 30 mg/L**

	Concentración teórica	Concentración experimental	Recobro	Concentración experimental	Recobro
	mg/L	mg/L	(%)	mg/L	(%)
<b>CH<sub>2</sub>O</b>	22.0	22.0	100.1	22.2	100.8
<b>CH<sub>3</sub>CHO</b>	22.0	22.2	100.8	22.2	100.8

Los datos correspondientes para calcular la variabilidad del factor de recobro se encuentran en el anexo 2. En la Tabla 32, se presenta la variabilidad del factor de recobro, para los compuestos derivados del rango de 1 a 30 mg/L.

**Tabla 32. Variabilidad del factor de recobro para curva de concentraciones de 1 a 30 mg/L**

	<b>CH<sub>2</sub>O</b>	<b>CH<sub>3</sub>CHO</b>
<b>Desviación Estándar</b>	0.5	0.7
<b>Varianza</b>	0.3	0.5
<b>Promedio recobro (%)</b>	100.8	100.9

$$\text{Recobro}_{\text{técnica analítica formaldehído}} = 100.8 \pm 0.5 \%$$

$$\text{Recobro}_{\text{técnica analítica acetaldehído}} = 100.9 \pm 0.7 \%$$

En la Tabla 33, se presenta un ejemplo de la obtención del factor de recobro, para los compuestos derivados del rango de 0.05 a 1 mg/L.

**Tabla 33. Ejemplo de recobro de la técnica analítica para curva de concentraciones de 0.05 a 1 mg/L**

	Concentración teórica	Concentración experimental	Recobro	Concentración experimental	Recobro
	mg/L	mg/L	(%)	mg/L	(%)
<b>CH<sub>2</sub>O</b>	0.70	0.70	99.5	0.70	100.2
<b>CH<sub>3</sub>CHO</b>	0.70	0.68	97.1	0.69	98.2

En la Tabla 34, se presenta la variabilidad del factor de recobro, para los compuestos derivados del rango de 0.05 a 1 mg/L.

**Tabla 34. Variabilidad del factor de recobro para curva de concentraciones de 0.05 a 1 mg/L**

	<b>CH<sub>2</sub>O</b>	<b>CH<sub>3</sub>CHO</b>
<b>Desviación Estándar</b>	2.1	2.3
<b>Varianza</b>	4.3	5.2
<b>Promedio recobro (%)</b>	102.1	100.3

$$\text{Recobro}_{\text{técnica analítica formaldehído}} = 102.8 \pm 2.1 \%$$

$$\text{Recobro}_{\text{técnica analítica acetaldehído}} = 100.3 \pm 2.3 \%$$

Dicho recobro se encuentra por arriba del 100% debido a la posible presencia de un error sistemático que puede ser causado por interferencias en el sistema y puede ser cuantificable, como puede ser: la obtención e inyección de la muestra.

Realizado el análisis cromatográfico de las diferentes quemas de biomasa (pino, encino, hojarasca y maíz) se obtienen las concentraciones en aire (Lodge J. P., 1998) y así obtener los factores de emisión de las diferentes biombras.

#### 4.3.- Memoria de cálculo

Para poder determinar los factores de emisión para los diferentes carbonilos, se necesita realizar cálculos para obtener la masa capturada (ecuación 8) del contaminante en los cartuchos.

$$\text{Masa capturada}_{\text{Carbonilo}}(\eta g) = C_{\text{Carbonilo}} \left( \frac{\mu g}{ml} \right) * V_{\text{extracción}}(ml) * 1000 \dots (8)$$

Dónde:  $V_{\text{extracción}}$  es el volumen de extracción que se usa en el cartucho (mL)

$C_{\text{Carbonilo}}$  es la concentración obtenida del cromatograma proveniente del HPLC ( $\mu g/mL$ )

En el anexo 3 se muestra el ejemplo de un cromatograma por cada tipo de biomasa que se quemó. En la Tabla 35, se presentan los valores necesarios para obtener la masa capturada de los contaminantes.

**Tabla 35. Valores para calcular masa capturada**

<b>V<sub>extracción</sub></b> <b>(mL)</b>	<b>5</b>
<b>Biomasa</b>	<b>C<sub>Formaldehído</sub></b> <b>(μg/mL)</b>
<b>Pino A</b>	<b>0.60211</b>

Sustituyendo los valores en la ecuación 8

$$Masa\ capturada_{CH_2O}(\eta g) = 0.60211\ \mu g/ml * 5\ ml * 1000$$

$$Masa\ capturada_{CH_2O}(\eta g) = 3010.55$$

Para determinar el flujo real que pasó a través del cartucho durante la quema, se utilizó la ecuación obtenida de la calibración del tren de muestreo (Gráfica 1, pág. 34).

$$F_{Real}(l/min) = 0.5059x - 0.1841 \quad \dots (9)$$

Dónde: x es la lectura directa del flujometro (L/min)

F<sub>Real</sub> es el flujo de aire real que pasó por el cartucho 2,4 DNPH-Silica (3 L/min)

$$F_{Real}(l/min) = 0.5059(3\ l/min) - 0.1841$$

$$F_{Real}(l/min) = 1.33$$

La ecuación 10, se utilizó para determinar el volumen de aire medido, que pasó a través del cartucho.

$$V_m(m^3) = \frac{F_{Real} * t}{1000} \quad \dots (10)$$

Dónde: t es el tiempo que dura la quema de la biomasa (min) (11.35 min)

V<sub>m</sub> es el volumen de aire medido en la muestra (m<sup>3</sup>)

$$V_m(m^3) = \frac{1.33\ l/min * 11.35\ min}{1000}$$

$$V_m(m^3) = 0.015$$

La ecuación 11, se utilizó para determinar el volumen de aire medido, que pasó a través del cartucho, a condiciones de referencia (Lodge, 1998).

$$V_r(m^3) = V_m * \frac{P}{T} * 2.94 \quad \dots (11)$$

Dónde:  $V_r$  es el volumen en condiciones de referencia ( $m^3$ )

$V_m$  volumen de aire medido en la muestra ( $m^3$ )

$P$  es medida de la presión barométrica media (kPa) (78.1 kPa)

$T$  es la temperatura media medida en (K) (298 K)

$Y$  la constante es la relación de la temperatura de referencia, 298 K, a la presión de referencia, 101.3 kPa

$$V_r(m^3) = 0.015 m^3 * \frac{78.1 kPa}{298 K} * 2.94$$

$$V_r(m^3) = 0.012$$

La ecuación 12, se utilizó para determinar la concentración de los carbonilos en aire (Lodge, 1998), para posteriormente determinar la masa del contaminante en la emisión directa.

$$C_{Carbonilo} (\eta g/m^3) = \frac{W_a}{V_r} * \frac{PM_{Carbonilo}}{PM_{DNPH}} \quad \dots (12)$$

Dónde:  $W_a$  es la masa del derivado en el DNPH, proveniente del HPLC ( $\eta g$ )

$V_r$  es el volumen en condiciones de referencia ( $m^3$ )

$PM_{Carbonilo}$  es el peso molecular del contaminante (30 g/mol)

$PM_{DNPH}$  es el peso molecular de la 2,4 Dinitrofenilhidrazina que es igual a 180 +  $PM_{Carbonilo}$

$$C_{formaldehído} (\eta g/m^3) = \frac{3010.55 \eta g}{0.012 m^3} * \frac{30}{210}$$

$$C_{formaldehído} (\eta g/m^3) = 36876.0$$



Debido a que se debe utilizar una dilución por ser emisiones directas, las concentraciones obtenidas están diluidas, por lo cual se debe ser corregir a concentraciones directas (ecuación 13), provenientes de la quema de las biomásas.

$$C_{Directa} (\eta g/m^3) = C_{Carbonilo} (\eta g/m^3) * Dilución \quad \dots (13)$$

Dónde: La dilución proviene de la razón de dilución 1:21

$$C_{Directa} (\eta g/m^3) = 36876.0 (\eta g/m^3) * 21$$

$$C_{Directa} (\eta g/m^3) = 774396.8$$

A partir de las concentraciones directas de la quema de biomasa, se requiere de la masa capturada en las emisiones directas (ecuación 14) y posteriormente se obtienen los factores de emisiones (ecuación 15) para formaldehído y acetaldehído.

$$Masa\ capturada_{Directa} (mg) = \frac{C_{Directa\ Carbonilo} * PM_{DNPH} * V_r}{PM_{Carbonilo}} * 0.000001 \quad \dots (14)$$

$$Masa\ capturada_{Directa\ formaldehído} (mg) = \frac{774396.8 (\eta g/m^3) * 210 * 0.012m^3}{30} * 0.000001$$

$$Masa\ capturada_{Directa\ formaldehído} (mg) = 0.063$$

$$Factor\ de\ emisión_{Carbonilo} \left( \frac{mg}{Kg} \right) = \frac{Masa\ capturada_{Directa\ carbonilo}}{Masa\ inicial_{Biomasa} - Masa\ final_{biomasa}} \quad \dots (15)$$

$$Factor\ de\ emisión_{formaldehído} \left( \frac{mg}{Kg} \right) = \frac{0.0632\ mg}{0.37 - 0.252\ Kg}$$

$$Factor\ de\ emisión_{formaldehído} \left( \frac{mg}{Kg} \right) = 0.54$$

Se realizaron tres quemas de cada una de las biomásas, donde  $C_{\text{Formaldehído}}$  es la concentración proveniente del HPLC en ( $\mu\text{g/mL}$ ),  $F_{\text{real}}$  y  $V_m$  provienen del tren de muestreo, por lo cual se tomó como la base la memoria de cálculo del capítulo 5, para la obtención de los siguientes resultados, los cuales están presentados por contaminante.

**Tabla 36. Valores necesarios para la obtención del factor de emisión de formaldehído**

Biomasa	C Formaldehído ( $\mu\text{g/mL}$ )	Masa capturada Formaldehído ( $\text{ng}$ )	$F_{\text{real}}$ (L/min)	$V_m$ ( $\text{m}^3$ )	$V_r$ ( $\text{m}^3$ )	C Formaldehído ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	C Formaldehído directa ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	Masa capturada directa Formaldehído(mg)	Masa inicial biomasa (Kg)	Masa final biomasa (Kg)
Pino A	0.609	3042.7	1.33	0.015	0.012	37269.5	782660.2	0.064	0.37	0.252
Pino B	3.476	17382.3	1.33	0.018	0.014	182935.3	3658705.4	0.348	0.344	0.008
Pino C	1.602	8011.3	1.08	0.008	0.006	182051.0	3823070.5	0.168	0.355	0.003
Encino A	0.539	2694.5	1.33	0.011	0.008	46825.1	983326.5	0.057	0.35	0
Encino B	0.494	2470.7	1.33	0.008	0.006	57057.0	1198197.2	0.052	0.353	0
Encino C	1.235	6177.5	1.08	0.011	0.009	103501.3	2173527.5	0.130	0.351	0
Hojarasca A	4.788	23938.9	1.08	0.015	0.012	293367.1	6160709.1	0.503	1.213	0
Hojarasca B	4.690	23448.5	1.33	0.016	0.012	268307.1	5902755.8	0.516	1.206	0
Hojarasca C	2.547	12736.8	1.08	0.008	0.006	289050.2	6359105.3	0.280	1.204	0
Maíz A	2.163	10814.2	1.33	0.009	0.007	212351.5	5096436.9	0.260	1.256	0
Maíz B	4.700	23500.0	1.33	0.011	0.008	405347.1	8512289.6	0.494	1.202	0
Maíz C	1.887	9436.1	1.33	0.010	0.008	174449.7	4884590.4	0.264	1.217	0

$$LDD = 1.29 \pm 0.23 \text{ mg/L}$$

$$LDC = 4.29 \pm 0.23 \text{ mg/L}$$

Tabla 37. Valores necesarios para la obtención del factor de emisión de acetaldehído

Biomasa	C acetaldehído ( $\mu\text{g/mL}$ )	Masa capturada Acetaldehído ( $\text{ng}$ )	F <sub>real</sub> (L/min)	V <sub>m</sub> ( $\text{m}^3$ )	V <sub>r</sub> ( $\text{m}^3$ )	C Acetaldehído ( $\text{ng/m}^3$ )	C <sub>Acetaldehído directa</sub> ( $\text{ng/m}^3$ )	Masa capturada directa Acetaldehído (mg)	Masa inicial biomasa (Kg)	Masa final biomasa (Kg)
Pino A	1.100	5497.5	1.33	0.015	0.012	92590.9	1944409.0	0.115	0.37	0.252
Pino B	2.285	11422.9	1.33	0.018	0.014	165298.4	3305967.8	0.228	0.344	0.008
Pino C	1.448	7239.1	1.08	0.008	0.006	226190.9	4750008.9	0.152	0.355	0.003
Encino A	0.960	4798.8	1.33	0.011	0.008	114667.9	2408026.1	0.101	0.35	0
Encino B	0.734	3672.1	1.33	0.008	0.006	116603.6	2448676.0	0.077	0.353	0
Encino C	1.255	6274.0	1.08	0.011	0.009	144536.9	3035273.9	0.132	0.351	0
Hojarasca A	6.681	33406.0	1.08	0.015	0.012	562903.5	11820973.3	0.702	1.213	0
Hojarasca B	5.841	29206.9	1.33	0.016	0.012	459522.2	10109489.1	0.643	1.206	0
Hojarasca C	3.543	17713.9	1.08	0.008	0.006	552749.9	12160497.7	0.390	1.204	0
Maíz A	2.103	10516.9	1.33	0.009	0.007	283956.3	6814950.4	0.252	1.256	0
Maíz B	4.673	23363.6	1.33	0.011	0.008	554117.3	11636462.8	0.491	1.202	0
Maíz C	1.339	6693.7	1.33	0.010	0.008	170155.3	4764347.2	0.187	1.217	0

$$LDD = 1.34 \pm 0.23 \text{ mg/L}$$

$$LDC = 4.48 \pm 0.23 \text{ mg/L}$$

Tabla 38. Valores necesarios para la obtención del factor de emisión de acroleína

Biomasa	C <sub>Acroleína</sub> (µg/mL)	Masa capturada Acroleína (ng)	F <sub>real</sub> (L/min)	V <sub>m</sub> (m <sup>3</sup> )	V <sub>r</sub> (m <sup>3</sup> )	C <sub>Acroleína</sub> (ng/m <sup>3</sup> )	C <sub>Acroleína</sub> directa (ng/m <sup>3</sup> )	Masa capturada directa Acroleína (mg)	Masa inicial biomasa (Kg)	Masa final biomasa (Kg)
Pino A	0.022	107.5	1.33	0.015	0.012	2188.949	45967.93	0.0023	0.37	0.252
Pino B	0.063	312.5	1.33	0.018	0.014	5467.266	109345.32	0.0063	0.344	0.008
Pino C	0.022	110	1.08	0.008	0.006	4155.366	87262.68	0.0023	0.355	0.003
Encino A	0.019	92.5	1.33	0.011	0.008	2672.236	56116.95	0.0019	0.35	0
Encino B	0.013	65	1.33	0.008	0.006	2495.398	52403.36	0.0014	0.353	0
Encino C	0.019	92.5	1.08	0.011	0.009	2576.353	54103.41	0.0019	0.351	0
Hojarasca A	0.256	1280	1.08	0.015	0.012	26076.270	547601.67	0.0269	1.213	0
Hojarasca B	0.251	1255	1.33	0.016	0.012	23872.090	525185.99	0.0276	1.206	0
Hojarasca C	0.095	472.5	1.08	0.008	0.006	17825.575	392162.65	0.0104	1.204	0
Maíz A	0.050	250	1.33	0.009	0.007	8160.744	195857.86	0.0060	1.256	0
Maíz B	0.197	982.5	1.33	0.011	0.008	28172.184	591615.87	0.0206	1.202	0
Maíz C	0.032	160	1.33	0.010	0.008	4917.282	137683.91	0.0045	1.217	0

$$LDD = 0.05 \pm 0.04 \text{ mg/L}$$

$$LDC = 0.17 \pm 0.04 \text{ mg/L}$$

Tabla 39. Valores necesarios para la obtención del factor de emisión de acetona

Biomasa	C <sub>Acetona</sub> (µg/mL)	Masa capturada Acetona (ng)	F <sub>real</sub> (L/min)	V <sub>m</sub> (m <sup>3</sup> )	V <sub>r</sub> (m <sup>3</sup> )	C <sub>Acetona</sub> (ng/m <sup>3</sup> )	C <sub>Acetona</sub> directa (ng/m <sup>3</sup> )	Masa capturada directa Acetona (mg)	Masa inicial biomasa (Kg)	Masa final biomasa (Kg)
Pino A	0.015	75	1.33	0.015	0.012	1568.8	32944.3	0.0016	0.37	0.252
Pino B	0.053	265	1.33	0.018	0.014	4762.5	95250.9	0.0053	0.344	0.008
Pino C	0.017	82.5	1.08	0.008	0.006	3201.4	67230.0	0.0017	0.355	0.003
Encino A	0.019	92.5	1.33	0.011	0.008	2745.0	57645.7	0.0019	0.35	0
Encino B	0.011	55	1.33	0.008	0.006	2169.0	45549.3	0.0012	0.353	0
Encino C	0.024	117.5	1.08	0.011	0.009	3361.8	70598.2	0.0025	0.351	0
Hojarasca A	0.156	777.5	1.08	0.015	0.012	16270.8	341686.8	0.0163	1.213	0
Hojarasca B	0.165	825	1.33	0.016	0.012	16120.3	354647.1	0.0182	1.206	0
Hojarasca C	0.073	365	1.08	0.008	0.006	14145.2	311193.3	0.0080	1.204	0
Maíz A	0.047	232.5	1.33	0.009	0.007	7796.2	187110.0	0.0056	1.256	0
Maíz B	0.109	542.5	1.33	0.011	0.008	15979.4	335567.6	0.0114	1.202	0
Maíz C	0.028	140	1.33	0.010	0.008	4419.8	123755.4	0.0039	1.217	0

$$LDD = 0.13 \pm 0.04 \text{ mg/L}$$

$$LDC = 0.44 \pm 0.04 \text{ mg/L}$$

Tabla 40. Valores necesarios para la obtención del factor de emisión de propionaldehído

Biomasa	C Propionaldehído ( $\mu\text{g/mL}$ )	Masa capturada a Propionaldehído ( $\eta\text{g}$ )	$F_{\text{real}}$ (L/min)	$V_m$ ( $\text{m}^3$ )	$V_r$ ( $\text{m}^3$ )	C Propionaldehído ( $\eta\text{g}/\text{m}^3$ )	C Propionaldehído directa ( $\eta\text{g}/\text{m}^3$ )	Masa capturada directa Propionaldehído (mg)	Masa inicial biomasa (Kg)	Masa final biomasa (Kg)
Pino A	ND*	ND	1.33	0.015	0.012	ND	ND	ND	0.37	0.252
Pino B	ND	ND	1.33	0.018	0.014	ND	ND	ND	0.344	0.008
Pino C	ND	ND	1.08	0.008	0.006	ND	ND	ND	0.355	0.003
Encino A	ND	ND	1.33	0.011	0.008	ND	ND	ND	0.35	0
Encino B	ND	ND	1.33	0.008	0.006	ND	ND	ND	0.353	0
Encino C	ND	ND	1.08	0.011	0.009	ND	ND	ND	0.351	0
Hojarasca A	0.048	237.5	1.08	0.015	0.012	4970.2	104373.8	0.0050	1.213	0
Hojarasca B	0.030	147.5	1.33	0.016	0.012	2882.1	63406.6	0.0032	1.206	0
Hojarasca C	ND	ND	1.08	0.008	0.006	ND	ND	ND	1.204	0
Maíz A	ND	ND	1.33	0.009	0.007	ND	ND	ND	1.256	0
Maíz B	ND	ND	1.33	0.011	0.008	ND	ND	ND	1.202	0
Maíz C	ND	ND	1.33	0.010	0.008	ND	ND	ND	1.217	0

\* ND: Valor no Detectado en HPLC

$$LDD = 0.05 \pm 0.04 \text{ mg/L}$$

$$LDC = 0.18 \pm 0.04 \text{ mg/L}$$

Tabla 41. Valores necesarios para la obtención del factor de emisión de crotonaldehído

Biomasa	C Crotonaldehído ( $\mu\text{g/mL}$ )	Masa capturada Crotonaldehído (ng)	F <sub>real</sub> (L/min)	V <sub>m</sub> (m <sup>3</sup> )	V <sub>r</sub> (m <sup>3</sup> )	C Crotonaldehído (ng/m <sup>3</sup> )	C Crotonaldehído directa (ng/m <sup>3</sup> )	Masa capturada directa Crotonaldehído(mg)	Masa inicial biomasa (Kg)	Masa final biomasa (Kg)
Pino A	0.485	2422.5	1.33	0.015	0.012	58219.0	1222598.5	0.0509	0.37	0.252
Pino B	0.036	180	1.33	0.018	0.014	3716.8	74335.5	0.0036	0.344	0.008
Pino C	0.012	57.5	1.08	0.008	0.006	2563.6	53836.6	0.0012	0.355	0.003
Encino A	0.016	80	1.33	0.011	0.008	2727.7	57281.7	0.0017	0.35	0
Encino B	0.009	45	1.33	0.008	0.006	2039.0	42818.6	0.0009	0.353	0
Encino C	0.021	105	1.08	0.011	0.009	3451.6	72484.6	0.0022	0.351	0
Hojarasca A	0.146	727.5	1.08	0.015	0.012	17492.1	367334.3	0.0153	1.213	0
Hojarasca B	0.146	727.5	1.33	0.016	0.012	16332.5	359315.6	0.0160	1.206	0
Hojarasca C	0.070	347.5	1.08	0.008	0.006	15472.8	340402.6	0.0076	1.204	0
Maíz A	0.032	157.5	1.33	0.009	0.007	6068.0	145631.5	0.0038	1.256	0
Maíz B	0.052	257.5	1.33	0.011	0.008	8714.4	183003.0	0.0054	1.202	0
Maíz C	0.020	100	1.33	0.010	0.008	3627.3	101563.3	0.0028	1.217	0

$$LDD = 0.15 \pm 0.04 \text{ mg/L}$$

$$LDC = 0.49 \pm 0.04 \text{ mg/L}$$

Con los valores obtenidos de las tablas anteriores se utiliza la ecuación 15, para la obtención de los factores de emisión para cada uno de los contaminantes de cada una de las biomásas, A, B y C, corresponde a cada una de las quemas, se realizaron tres quemas por cada biomasa.

**Tabla 42. Factores de emisión de formaldehído (mg/Kg) para Pino, Encino, Hojarasca y Maíz**

Biomasa	Formaldehído		
	A	B	C
Pino	0.541 ± 0.003*	1.035 ± 0.001	0.478 ± 0.001
Encino	0.162 ± 0.001	0.147 ± 0.001	0.369 ± 0.001
Hojarasca	0.4144 ± 0.0003	0.4277 ± 0.0003	0.2327 ± 0.0003
Maíz	0.2066 ± 0.0003	0.4106 ± 0.0003	0.2171 ± 0.0003

\* Cálculo de Propagación de incertidumbre ver Anexo 4.

**Tabla 43. Factores de emisión de acetaldehído (mg/Kg) para Pino, Encino, Hojarasca y Maíz**

Biomasa	Acetaldehído		
	A	B	C
Pino	0.978 ± 0.003	0.680 ± 0.001	0.432 ± 0.001
Encino	0.288 ± 0.001	0.218 ± 0.001	0.375 ± 0.001
Hojarasca	0.5783 ± 0.0003	0.5328 ± 0.0003	0.3237 ± 0.0003
Maíz	0.2010 ± 0.0003	0.4082 ± 0.0003	0.1540 ± 0.0003

**Tabla 44. Factores de emisión de acroleína (mg/Kg) para Pino, Encino, Hojarasca y Maíz**

Biomasa	Acroleína		
	A	B	C
Pino	0.019 ± 0.003	0.019 ± 0.001	0.007 ± 0.001
Encino	0.006 ± 0.001	0.023 ± 0.007	0.006 ± 0.001
Hojarasca	0.0222 ± 0.0003	0.0229 ± 0.0003	0.0086 ± 0.0003
Maíz	0.0048 ± 0.0003	0.0172 ± 0.0003	0.0037 ± 0.0003



**Tabla 45. Factores de emisión de acetona (mg/Kg) para Pino, Encino, Hojarasca y Maíz**

Biomasa	Acetona		
	A	B	C
Pino	0.013 ± 0.003	0.016 ± 0.001	0.005 ± 0.001
Encino	0.006 ± 0.001	0.015 ± 0.005	0.007 ± 0.001
Hojarasca	0.0135 ± 0.0003	0.0150 ± 0.0003	0.0067 ± 0.0003
Maíz	0.0044 ± 0.0003	0.0095 ± 0.0003	0.0032 ± 0.0003

**Tabla 46. Factores de emisión de propionaldehído (mg/Kg) para Pino, Encino, Hojarasca y Maíz**

Biomasa	Propionaldehído		
	A	B	C
Pino	ND	ND	ND
Encino	ND	ND	ND
Hojarasca	0.0041 ± 0.0003	0.0027 ± 0.0003	ND
Maíz	ND	ND	ND

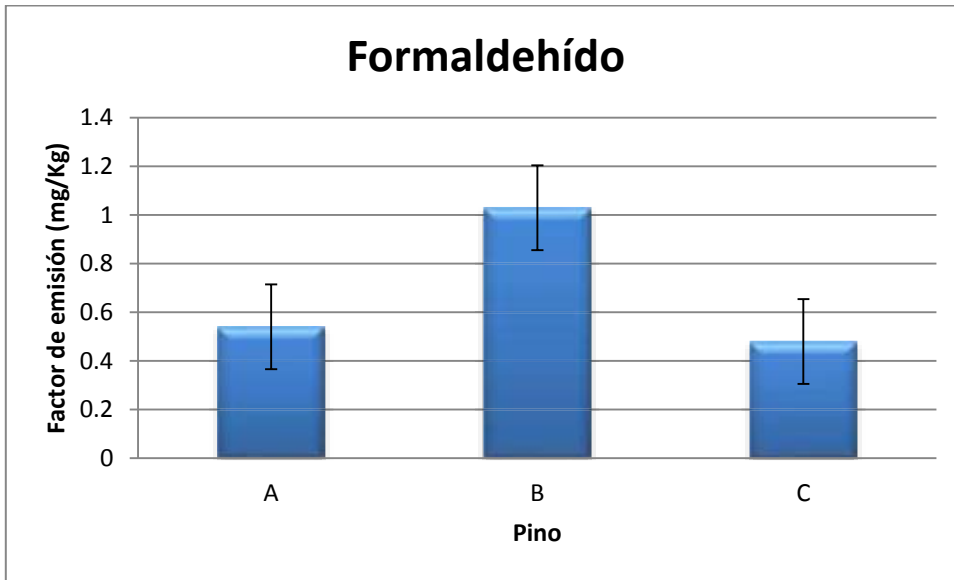
\* ND: Valor no Detectado

**Tabla 47. Factores de emisión de crotonaldehído (mg/Kg) para Pino, Encino, Hojarasca y Maíz**

Biomasa	Crotonaldehído		
	A	B	C
Pino	0.431 ± 0.003	0.011 ± 0.001	0.003 ± 0.001
Encino	0.005 ± 0.001	0.003 ± 0.007	0.006 ± 0.001
Hojarasca	0.0126 ± 0.0003	0.0133 ± 0.0003	0.0063 ± 0.0003
Maíz	0.0030 ± 0.0003	0.0045 ± 0.0003	0.0023 ± 0.0003

A continuación se presenta en la gráfica 10 los factores de emisión del CH<sub>2</sub>O para el pino, como ejemplo de la variabilidad entre ellos y su incertidumbre.

Gráfica 10. Factores de emisión del formaldehído para el pino



Debido a la alta variabilidad de los factores de emisión, a que su propagación del error y al hecho de que son pocos datos no se puede asegurar el tipo de distribución que tienen, por lo que no se puede obtener directamente el promedio de dichos factores ni el promedio del error, por lo cual se utilizó una distribución log-normal para obtenerlos, los cálculos correspondientes se observan en el anexo 5.

Tabla 48. Promedio y su desviación estándar (D.E.) de los factores de emisión de formaldehído, acetaldehído y acroleína (mg/Kg) para Pino, Encino, Hojarasca y Maíz

	Formaldehído	Acetaldehído	Acroleína
	Promedio ± D.E.	Promedio ± D.E.	Promedio ± D.E.
<b>Pino</b>	0.64 <sup>+0.33</sup> <sub>-0.22</sub>	0.66 <sup>+0.34</sup> <sub>-0.22</sub>	0.014 <sup>+0.011</sup> <sub>-0.006</sub>
<b>Encino</b>	0.21 <sup>+0.14</sup> <sub>-0.08</sub>	0.24 <sup>+0.09</sup> <sub>-0.07</sub>	0.009 <sup>+0.011</sup> <sub>-0.005</sub>
<b>Hojarasca</b>	0.34 <sup>+0.14</sup> <sub>-0.10</sub>	0.46 <sup>+0.17</sup> <sub>-0.13</sub>	0.017 <sup>+0.012</sup> <sub>-0.007</sub>
<b>Maíz</b>	0.27 <sup>+0.12</sup> <sub>-0.08</sub>	0.23 <sup>+0.16</sup> <sub>-0.09</sub>	0.003 <sup>+0.016</sup> <sub>-0.003</sub>

Tabla 49. Promedio y su desviación estándar (D.E.) de los factores de emisión de acetona, propionaldehído y crotonaldehído (mg/Kg) para Pino, Encino, Hojarasca y Maíz

	Acetona	Propionaldehído	Crotonaldehído
	Promedio ± D.E.	Promedio ± D.E.	Promedio ± D.E.
<b>Pino</b>	0.01 <sup>+0.009</sup> <sub>-0.005</sub>	ND	0.024 <sup>+0.29</sup> <sub>-0.022</sub>
<b>Encino</b>	0.009 <sup>+0.005</sup> <sub>-0.003</sub>	ND	0.004 <sup>+0.002</sup> <sub>-0.001</sub>
<b>Hojarasca</b>	0.011 <sup>+0.006</sup> <sub>-0.004</sub>	0.003 ± 0.001	0.01 <sup>+0.006</sup> <sub>-0.004</sub>
<b>Maíz</b>	0.005 <sup>+0.004</sup> <sub>-0.002</sub>	ND	0.003 ± 0.001

## 5.2.- Análisis de resultados

Como se esperaba, el formaldehído y el acetaldehído son los carbonilos que más se emiten provenientes de la quema incompleta de hidrocarburos dentro de una combustión. También se observa que la biomasa que emite mayor cantidad de carbonilos es el pino y la biomasa que emite menor número de carbonilos es el maíz.

Los contaminantes emitidos por las biomásas dependen en su totalidad de la composición química de la misma (como se observa con el propionaldehído). En este caso solo es detectable para la biomasa hojarasca, esto debido a que dicha biomasa es un conjunto de varias especies; por lo cual, se tendría que determinar por separado cada especie que la conforma, para así determinar cuál es la especie que emite dicho contaminante.

Debido a que la quema fue una simulación de tunda y quema en campo de cultivo para el caso del maíz; para el pino, encino y hojarasca fue una simulación de incendio en bosques.

La acroleína tiene emisiones relativamente mayores que la acetona, lo cual no se ve reflejado en monitoreos en ambiente, ya que la acetona presenta concentraciones mayores, esto puede ser debido a que la acroleína es más reactiva que la acetona.

La alta variabilidad dentro de los factores de emisión obtenidos para los diferentes tipos de biomásas, se debe principalmente por el proceso de combustión.

Como se puede observar en la tabla 50, el rango en la variabilidad que se obtuvo en este trabajo es consistente con lo obtenido en otras investigaciones.

Por dicha razón, los factores de emisión son solo una medida de estimación de la masa del contaminante que se emite por kilogramo que se quema de biomasa seca y las emisiones de los carbonilos son características de los constituyentes naturales de éstas. Sobre la quema bajo condiciones reales, debido a las variables que no pueden ser controladas, y que no se puede saber la cantidad de humedad presente en las biomásas.

**Tabla 50. Comparación de factores de emisión para diferentes carbonilos (mg/Kg)**

<b>Carbonilo</b>	<b>Tipo de quema</b>	<b>Factor de emisión</b>	<b>Referencia</b>
<b>Formaldehído</b>	Cocina abierta	0.64 ± 0.27	(Christian & et al, 2010)
	Chimenea Patsari	0.37	(Christian & et al, 2010)
	Biocombustible	0.13 ± 0.05	(Andreae & et al, 2001)
	Diferentes tipos de carbón	8.0 ± 6.1 / 9.8 ± 2.5 / 6.1 ± 0.4	(Huang & et al, 2015)
	Hojas secas / Tallo entero de caña de azúcar	150 ± 33.8 / 524 ± 316	(Hall & et al, 2012)
	<b>Pino</b>	<b>0.64<sup>+0.33</sup><sub>-0.22</sub></b>	<b>Este estudio</b>
<b>Acetaldehído</b>	Biocombustible	0.14 ± 0.05	(Andreae & et al, 2001)
	Diferentes tipos de carbón	45 ± 12.7 / 43 ± 5.1 / 1.3 ± 0.3	(Huang & et al, 2015)
	Hojas secas / Tallo entero de caña de azúcar	44.8 ± 14.1 / 323 ± 198	(Hall & et al, 2012)
	<b>Pino</b>	<b>0.66<sup>+0.34</sup><sub>-0.22</sub></b>	<b>Este estudio</b>
<b>Acroleína</b>	Biocombustible	0.01 – 0.1	(Andreae & et al, 2001)
	<b>Pino</b>	<b>0.014<sup>+0.011</sup><sub>-0.006</sub></b>	<b>Este estudio</b>
<b>Acetona</b>	Biocombustible	0.01 – 0.04	(Andreae & et al, 2001)
	<b>Pino</b>	<b>0.01<sup>+0.009</sup><sub>-0.005</sub></b>	<b>Este estudio</b>

Tabla 50, continuación. Comparación de factores de emisión para diferentes carbonilos (mg/Kg)

Carbonilo	Tipo de quema	Factor de emisión	Referencia
<b>Propionaldehído</b>	Biocombustible	0.02 – 0.03	(Andreae & et al, 2001)
	Hojas secas / Tallo entero de caña de azúcar	$8.3 \pm 5.9 / 51 \pm 33.6$	(Hall & et al, 2012)
	<b>Hojarasca</b>	<b><math>0.003 \pm 0.001</math></b>	<b>Este estudio</b>
<b>Crotonaldehído</b>	Hojas secas / Tallo entero de caña de azúcar	ND / $31.1 \pm 5.8$	(Hall & et al, 2012)
	<b>Hojarasca</b>	<b><math>0.01^{+0.006}_{-0.004}</math></b>	<b>Este estudio</b>

Como se observa en la Tabla 50, no hay datos reportados de factores de emisión para el tipo de biomasa que se utilizaron en este trabajo. Se puede notar, algunos factores de emisión, como son el caso de la acroleína y acetona, que a pesar de no tener la misma biomasa en estudio, los resultados fueron similares tanto en los factores de emisión como en el error asociado a cada uno.

El propionaldehído igual que en el caso de la acroleína y acetona, hay una similitud con el factor de emisión proveniente del biocombustible (Andreae & et al, 2001).

Se observa que el formaldehído y acetaldehído, siguen siendo los carbonilos más emitidos para diferentes tipos de biomasa, aunque los factores de emisión tienen una variabilidad alta entre biomasa, debido a que se necesita conocer la composición química de cada una de las especies.

Se logró determinar los factores de emisión para carbonilos, como son el caso de la acroleína, acetona, propionaldehído y crotonaldehído, los cuales no han sido tan estudiados como el caso del formaldehído y acetaldehído, dando así una contribución importante, para la modelación de la calidad del aire y de los cambios en las concentraciones de especies reactivas.

---

## Capítulo 6. Conclusiones

Con los resultados obtenidos, se lograron cumplir con los objetivos tanto general como los particulares, ya que se logró determinar los factores de emisión para diferentes carbonilos, para las biomásas de Pino, Encino, Hojarasca y Maíz. Con esto se observó que las emisiones provenientes de dichas biomásas dependen en su totalidad de la composición química de cada una de ellas.

Se logró cuantificar diversos tipos de carbonilos provenientes de las biomásas, dependiendo de la naturaleza de las mismas. El ejemplo principal es el carbonilo propionaldehído, el cual solo fue cuantificable para la hojarasca, debido a que es un conjunto de especies.

Como resultado principal se tiene el factor de emisión para el propionaldehído, proveniente de la quema de hojarasca  $FE = 0.003 \pm 0.001 \text{ mg/Kg}$ . Para el cual solo se tienen factores de emisión reportados para biocombustible y la quema de caña de azúcar.

El diseño y la implementación del tren de muestreo, es el adecuado para capturar contaminantes provenientes de emisiones directas. Además, tiene la característica de poder ser adaptable a cualquier dispositivo de muestreo. La técnica analítica implementada, resultó satisfactoria para el análisis de las muestras obtenidas, provenientes de las quemas de las diferentes biomásas.

La determinación de la propagación del error es de suma importancia, debido a que el mayor error encontrado; fue el proveniente directo del proceso de combustión ya que fue con condiciones simuladas de campo abierto, donde influyen diferentes variables que no es posible controlarlas. Dado que la incertidumbre mayor que se encontró fue arriba del 40% esto se encuentra dentro del rango obtenido por otras investigaciones, con dicha propagación; se pudo tomar la decisión de realizar una distribución log-normal, debido a que son pocos los datos que se tienen con una alta variabilidad dentro de cada una de las mediciones, por lo cual no se les puede atribuir ningún tipo de distribución.

Como recomendaciones a este trabajo, tener un mayor control con la naturaleza de las biomásas, y su acondicionamiento, actualmente el tren de muestreo diseñado en este trabajo, está siendo probado para los burbujeadores, se ha podido comprobar que tiene la característica de ser adaptable a diferentes dispositivos de muestreo.

---

## Bibliografía

- Altshuller, A., & et al, e. (1961). Determination of Formaldehyde in Gas Mixtures by the Chromotropic Acid Method. *ANALYTICAL CHEMISTRY*, 621-625.
- Anderson, L. G., & et al, e. (1996). Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: an analysis of denver's ambient concentration data. *Atmospheric Environmen*, 2113-2123.
- Andraca, G. (2010). *Participación de formaldehído entre fase gas y partículas suspendidas (PM2.5) en el esmog fotoquímico de la Ciudad de México*. Ciudad de México.
- Andraca, G., & et al, e. (2005). Partitioning of formaldehyde between gas phase and particles (PM2.5) in México City. *Atmósfera*, 189-203.
- Andreae, M., & et al, e. (2001). Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *GLOBAL BIOGEOCHEMICAL CYCLES*, 955-966.
- Arnts, R., & et al, e. (1989). 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated silica gel cartridge method for determination of formaldehyde in air: Identification of an ozone interference. *Environmental Science and Technology*, 1428-1430.
- ATSDR. (12 de Mayo de 2015). *Agency for Toxic Substances & Disease Registry*. Recuperado el 10 de Agosto de 2016, de <https://www.atsdr.cdc.gov/es/>
- Báez Pedrajo, A. (Septiembre de 2009). Carbonilos en la atmósfera y sus efectos en la salud. *Revista Ciencia y Desarrollo*, 8-17.
- Báez, A. P., & et al, e. (2000). Ambient Levels of Carbonyls in Mexico City. *Atmósfera*, 121-131.
- Báez, A. P., & et al, e. (2002). Carbonyls in the Metropolitan Area of Mexico City: Calculation of the Total Photolytic Rate Constants  $K_p(S^{-1})$  and Photolytic Lifetime of Ambient Formaldehyde and Acetaldehyde. *ESPR - Environ Sci & Pollut*, 230-233.
- Carrier, P., & et al, e. (1986). The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere - a review. *Atmospheric Environment*, 2079-2099.
- Carter, W. (1990). A DETAILED MECHANISM FOR THE GAS-PHASE ATMOSPHERIC REACTIONS OF ORGANIC COMPOUNDS. *Atmospheric Environment*, 1-41.
- Cerón-Bretón, J. B., & et al, e. (2005). Measurements of C1-C4 carbonyls at forested regions in México. *Atmósfera*, 103-125.
- Christian, T. J., & et al, e. (2010). Trace gas and particle emissions from domestic and industrial biofuel use and garbage burning in central Mexico. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 565-584.

- 
- Dasgupta, P., & et al, e. (1988). CONTINUOUS LIQUID-PHASE FLUOROMETRY COUPLED TO A DIFFUSION SCRUBBER FOR THE REAL-TIME DETERMINATION OF ATMOSPHERIC FORMALDEHYDE, HYDROGEN PEROXIDE AND SULFUR DIOXIDE. *Atmospheric Environment*, 949-963.
- Gilman, J. B., & et al, e. (2015). Biomass burning emissions and potential air quality impacts of volatile organic compounds and other trace gases from fuels common in the US. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13915–13938.
- Graedel, T. E. (1978). *Chemical Compounds in the Atmosphere*. Academic Press.
- Grutter, M., & et al, e. (2005). Formaldehyde levels in downtown Mexico City during 2003. *Atmospheric Environment* 39, 1027-1034.
- Guderian, R., & et al, e. (1985). *Air Pollution by Photochemical Oxidants*.
- Hall, D., & et al, a. (2012). PAHs, carbonyls, VOCs and PM2.5 emission factors for pre-harvest burning of Florida sugarcane. *Atmospheric Environment*, 164-172.
- Hernández, R. (2015). *Comparación de un método activo y un método pasivo para la determinación de amoníaco en fase gas en aire ambiente*. México.
- Huang, H.-L., & et al, e. (2015). Emissions of air pollutants from indoor charcoal barbecue. *Journal of Hazardous Materials*, 198–207.
- IARC. (15 de Junio de 2004). *International Agency for Research on Cancer*. Recuperado el 10 de Agosto de 2016, de <https://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2004/pr153.html>
- Igawa, M., & et al, e. (1989). Analysis of aldehydes in cloud- and fogwater samples by HPLC with a postcolumn reaction detector. *Environmental Science and Technology*, 556-561.
- INSHT, I. N. (1995). *Determinación de formaldehído en aire - Método espectrofotométrico mediante la sal disódica del ácido 4,5-dihidroxinaftaleno 2,7-disulfónico (ácido cromotrópico)*. España: INSHT.
- Kalabokas, P., & et al, e. (1988). Field studies of aldehyde chemistry in the paris area. *Atmospheric Environment*, 147-155.
- Kelly, e. a. (1990). *Final Report of EPA*.
- Kirchner, A., & et al, e. (1971). *Calculation of correction factors for variable area flow meters at deviating working conditions*.
- Kuntz, R., & et al, e. (2007). Rapid Determination of Aldehydes in Air Analyses. *Analytical Letters*, 1409-1415.



- 
- Levin, J., & et al, e. (1985). Determination of Sub-Part-per-Million Levels of Formaldehyde in Air Using Active or Passive Sampling on 2,4-Dinitrophenylhydrazine-Coated Glass Fiber Filters and High-Performance Liquid Chromatography. *Anal. Chem.*, 1032-1035.
- Lodge, J. P. (1998). *Methods of air sampling and analysis*. United States of America: Lewis Publishers.
- Manahan, S. (1993). *Fundamental of Enviromental Chemistry*. Lewis Publishers.
- Menchaca-Torre, H. L., & et al. (2015). Diurnal and seasonal variations of carbonyls and their effect on ozone concentrations in the atmosphere of Monterrey, Mexico. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 500-510.
- Miller, N., & et al, e. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Madrid: Pearson Educación, S.A.
- Mlksch, R., & et al, e. (1981). Modified Pararosaniline Method for the Determination of Formaldehyde in Air. *ANALYTICAL CHEMISTRY*, 2118-2123.
- Montero, G. (2000). *Desarrollo de una técnica de HPLC para el análisis de carbonilos en la atmósfera*. México, D. F.
- Possanzini, M., & et al, e. (1987). *Chromatographia*.
- Robinson, E., & et al, e. (1973). Nonurban Nonmethane Low Molecular Weight Hydrocarbon concentrations related to air mass identification. *Journal of Geophysical Research*.
- Slanina, J., & et al, e. (1992). *Gaseous Pollutants: Characterization and cycling*. John Wiley & Sons Inc.
- Sousa, F. W., & et al, e. (2015). Carbonyl compounds from urban activities and their associated cancer risks: The influence of seasonality on air quality (Fortaleza-Ce, Brazil). *Urban Climate*, 110–121.
- Vairavamurthy, A., & et al, e. (1992). METHODS FOR DETERMINATION OF LOW MOLECULAR WEIGHT CARBONYL COMPOUNDS IN THE ATMOSPHERE A REVIEW. *Atmospheric Envieronment*, 1965-1993.
- Van Langenhove, H. R., & et al, e. (1983). Quantitative Determination of Carbonyl Compounds in Rendering Emissions by Reversed-phase High-performance Liquid Chromatography of the 2,4- Di nitrop henyl hyd razones. *Analyst*, 329-334.
- Wallace, J. M., & et al, e. (2006). *Atmospheric Science*. Cánada: Elsevier.
- Waters. (2009). *Waters sep-pak DNPH-silica cartridge*. U.S.A: Waters corporation.
- Waters, C. (2007). *Análisis de formaldehído en aire*. U.S.A.: Waters corporation.

## Anexo 1. Límites de cuantificación y de detección

A continuación se muestran las tablas utilizadas en límites de detección y cuantificación obtenidos, donde  $X_i$  son las concentraciones en mg/L,  $Y_i$  corresponde a las áreas de los picos en mV.

Tabla 51. Resultados para formaldehído derivado, curva de calibración de concentraciones de 1 a 30 mg/L

	$x_i$	$x_i^2$	$y_i$	$\hat{y}_i$	$Abs(y_i - \hat{y}_i)$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
	1	1	46915	41850.99	5064.01	2.56E+07
	5	25	228840	233589.70	4749.70	2.26E+07
	10	100	468332	473263.09	4931.09	2.43E+07
	15	225	740773	712936.47	27836.53	7.75E+08
	20	400	923687	952609.86	28922.86	8.37E+08
	25	625	1180721	1192283.25	11562.25	1.34E+08
	30	900	1449222	1431956.64	17265.36	2.98E+08
<b>Promedio</b>	15.14	325.14	719784.3	719784.29	14333.11	3.02E+08
<b>Suma</b>	106	2276	5038490	5038490.00	100331.80	2.12E+09
<b>Sx/y</b>	20570.38					

$$LDD = 1.29 \pm 0.23 \text{ mg/L}$$

$$LDC = 4.29 \pm 0.23 \text{ mg/L}$$

Tabla 52. Resultados para acetaldehído derivado, curva de calibración de concentraciones de 1 a 30 mg/L

	$x_i$	$x_i^2$	$y_i$	$\hat{y}_i$	$Abs(y_i - \hat{y}_i)$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
	1	1	58041	62719.48	4678.48	2.19E+07
	5	25	277948	293910.75	15962.75	2.55E+08
	10	100	561541	582899.83	21358.83	4.56E+08
	15	225	899731	871888.92	27842.08	7.75E+08
	20	400	1121575	1160878.01	39303.01	1.54E+09
	25	625	1432590	1449867.09	17277.09	2.98E+08
	30	900	1740691	1738856.18	1834.82	3.37E+06
<b>Promedio</b>	15.14	325.14	8.70E+05	8.80E+05	1.83E+04	4.79E+08
<b>Suma</b>	121.14	2601.14	6.09E+06	7.04E+06	1.28E+05	3.35E+09
<b>Sx/y</b>	25902.39					

$$LDD = 1.34 \pm 0.23 \text{ mg/L}$$

$$LDC = 4.48 \pm 0.23 \text{ mg/L}$$

Tabla 53. Resultados para formaldehído derivado, curva de calibración de concentraciones de 0.05 a 1 mg/L

	$x_i$	$x_i^2$	$y_i$	$\hat{y}_i$	$Abs(y_i - \hat{y}_i)$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
	0.05	0.0025	3857	4233.5	376.5	141743.8
	0.1	0.01	7889	7640.6	248.4	61717.2
	0.2	0.04	13772	14454.7	682.7	466125.8
	0.4	0.16	28867	28083.1	783.9	614560.2
	0.6	0.36	42380	41711.4	668.6	447041.8
	0.8	0.64	55052	55339.7	287.7	82780.0
	1	1	68614	68968.0	354.0	125345.9
<b>Promedio</b>	0.45	0.3	31490.1	31490.1	486.0	277045.0
<b>Suma</b>	3.15	2.2125	220431	220431	3402.0	1939314.73
<b>Sx/y</b>	622.79					

$$LDD = 0.03 \pm 0.04 \text{ mg/L}$$

$$LDC = 0.09 \pm 0.04 \text{ mg/L}$$

Tabla 54. Resultados para acetaldehído derivado, curva de calibración de concentraciones de 0.05 a 1 mg/L

	$x_i$	$x_i^2$	$y_i$	$\hat{y}_i$	$Abs(y_i - \hat{y}_i)$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
	0.05	0.0025	4221	3363.6	857.4	735075.9
	0.1	0.01	8705	7223.1	1481.9	2195907.2
	0.2	0.04	15004	14942.2	61.8	3825.0
	0.4	0.16	30812	30380.2	431.8	186469.9
	0.6	0.36	49764	45818.2	3945.8	15569310.0
	0.8	0.64	60172	61256.2	1084.2	1175551.8
	1	1	77942	76694.3	1247.7	1556870.5
<b>Promedio</b>	0.45	0.3	35231.4	34239.7	1301.5	3060430.1
<b>Suma</b>	3.6	2.53	246620	273917.48	9110.7	21423010.4
<b>Sx/y</b>	2069.93					

$$LDD = 0.08 \pm 0.04 \text{ mg/L}$$

$$LDC = 0.27 \pm 0.04 \text{ mg/L}$$

Tabla 55. Resultados para acroleína derivado, curva de calibración de concentraciones de 0.051 a 0.5 mg/L

	$x_i$	$x_i^2$	$y_i$	$\hat{y}_i$	$Abs(y_i - \hat{y}_i)$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
	0.051	0.003	24527	29278.06	4751.06	2.26E+07
	0.101	0.010	47873	50211.67	2338.67	5.47E+06
	0.201	0.040	94146	92078.90	2067.10	4.27E+06
	0.3	0.090	143288	133527.45	9760.55	9.53E+07
	0.405	0.164	182711	177488.03	5222.97	2.73E+07
	0.5	0.250	207301	217261.89	9960.89	9.92E+07
<b>Promedio</b>	0.260	0.093	116641.00	116641.00	5683.54	4.23E+07
<b>Suma</b>	1.56	0.557	699846	699846	34101.2534	2.54E+08
<b>Sx/y</b>	7128.56					

$$LDD = 0.05 \pm 0.04 \text{ mg/L}$$

$$LDC = 0.17 \pm 0.04 \text{ mg/L}$$

Tabla 56. Resultados para acetona derivado, curva de calibración de concentraciones de 0.051 a 0.5 mg/L

	$x_i$	$x_i^2$	$y_i$	$\hat{y}_i$	$Abs(y_i - \hat{y}_i)$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
	0.051	0.003	11323	6396.38	4926.62	2.43E+07
	0.101	0.010	22112	16147.22	5964.78	3.56E+07
	0.201	0.040	43550	35648.90	7901.10	6.24E+07
	0.3	0.090	66807	54955.56	11851.44	1.40E+08
	0.405	0.164	85032	75432.32	9599.68	9.22E+07
	0.5	0.250	96309	93958.92	2350.08	5.52E+06
<b>Promedio</b>	0.26	0.093	54188.83	47089.88	7098.95	6.01E+07
<b>Suma</b>	1.558	0.557	325133.00	282539.31	42593.69	3.60E+08
<b>Sx/y</b>	8490.12					

$$LDD = 0.13 \pm 0.04 \text{ mg/L}$$

$$LDC = 0.44 \pm 0.04 \text{ mg/L}$$

Tabla 57. Resultados para propionaldehído derivado, curva de calibración de concentraciones de 0.051 a 0.5 mg/L

	$x_i$	$x_i^2$	$y_i$	$\hat{y}_i$	$Abs(y_i - \hat{y}_i)$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
	0.051	0.003	9372	11372.62	2000.62	4.00E+06
	0.101	0.010	18755	19569.92	814.92	6.64E+05
	0.201	0.040	36779	35964.51	814.49	6.63E+05
	0.3	0.090	56038	52195.15	3842.85	1.48E+07
	0.405	0.164	71634	69409.47	2224.53	4.95E+06
	0.5	0.250	80918	84984.33	4066.33	1.65E+07
<b>Promedio</b>	0.260	0.093	45582.67	45582.67	2293.96	6.93E+06
<b>Suma</b>	1.558	0.557	273496	273496.00	13763.74	4.16E+07
<b>Sx/y</b>	2883.78					

$$LDD = 0.05 \pm 0.04 \text{ mg/L}$$

$$LDC = 0.18 \pm 0.04 \text{ mg/L}$$

Tabla 58. Resultados para crotonaldehído derivado, curva de calibración de concentraciones de 0.051 a 0.5 mg/L

	$x_i$	$x_i^2$	$y_i$	$\hat{y}_i$	$Abs(y_i - \hat{y}_i)$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
	0.051	0.003	7034	3572.91	3461.09	1.20E+07
	0.101	0.010	13670	9464.50	4205.50	1.77E+07
	0.201	0.040	26798	21247.67	5550.33	3.08E+07
	0.3	0.090	40585	32913.02	7671.98	5.89E+07
	0.405	0.164	51611	45285.36	6325.64	4.00E+07
	0.5	0.250	58503	56479.38	2023.62	4.10E+06
<b>Promedio</b>	0.260	0.093	33033.5	28160.47	4873.03	2.72E+07
<b>Suma</b>	1.56	0.557	198201	168962.834	29238.17	1.63E+08
<b>Sx/y</b>	5717.34					

$$LDD = 0.15 \pm 0.04 \text{ mg/L}$$

$$LDC = 0.49 \pm 0.04 \text{ mg/L}$$

---

## Anexo 2. Factor de recobro

Se realizaron disoluciones cercanas a las concentraciones que se utilizaron en la curva de calibración para determinar el factor de recobro de la técnica analítica.

**Tabla 59. Resultados para factor de recobro para la curva de calibración de concentraciones de 1 a 30 mg/L**

	Concentración esperada	Concentraciones obtenidas				Promedio	
	mg/L	mg/L	Área	mg/L	Área	mg/L	Área
<b>formaldehído</b>	22	22.0	1049091	22.17	1056435	22.1	1052763
<b>acetaldehído</b>	22	22.2	1276303	22.18	1277177	22.2	1276740
<b>formaldehído</b>	8	8.08	381343	8.1	382929	8.1	382136
<b>acetaldehído</b>	8	8.01	458248	8.2	466854	8.1	462551

**Tabla 60. Variabilidad del factor de recobro para la curva de calibración de concentraciones de 1 a 30 mg/L**

	<b>formaldehído</b>	<b>acetaldehído</b>
	Recobro (%)	Recobro (%)
	100.1	100.8
	100.8	100.8
	101.0	100.2
	101.4	102.0
<b>Desviación Estándar</b>	0.50	0.68
<b>Varianza</b>	0.25	0.46

Tabla 61. Resultados para factor de recobro para la curva de calibración de concentraciones de 0.05 a 1 mg/L

	Concentración esperada	Concentraciones obtenidas						Promedio	
		mg/L	Área	mg/L	Área	mg/L	Área	mg/L	Área
<b>formaldehído</b>	0.7	0.70	48276	0.70	48602	0.71	49073	0.70	48650.3
<b>acetaldehído</b>	0.7	0.68	52970	0.69	53550	0.69	54120	0.69	53546.7

Tabla 62. Continuación de resultados para factor de recobro para la curva de calibración de concentraciones de 0.05 a 1 mg/L

	Concentración esperada	Concentraciones obtenidas								Promedio	
		mg/L	Área	mg/L	Área	mg/L	Área	mg/L	Área	mg/L	Área
<b>formaldehído</b>	0.3	0.31	22111	0.32	22441	0.31	21859	0.31	21956	0.312	22091.8
<b>acetaldehído</b>	0.3	0.31	24089	0.31	24558	0.30	24008	0.31	24218	0.307	24218.3

---

Tabla 63. Variabilidad del factor de recobro para la curva de calibración de concentraciones de 0.05 a 1 mg/L

	<b>formaldehído</b>	<b>acetaldehído</b>
	Recobro (%)	Recobro (%)
	99.5	97.1
	100.2	98.2
	101.1	99.2
	104.1	101.9
	105.7	103.9
	102.9	101.5
	103.4	102.4
<b>Desviación Estándar</b>	2.08	2.29
<b>Varianza</b>	4.34	5.23



---

### Anexo 3. Cromatogramas

A continuación se muestran ejemplos de diferentes cromatogramas obtenidos en los análisis, para los diferentes carbonilos y biomásas.

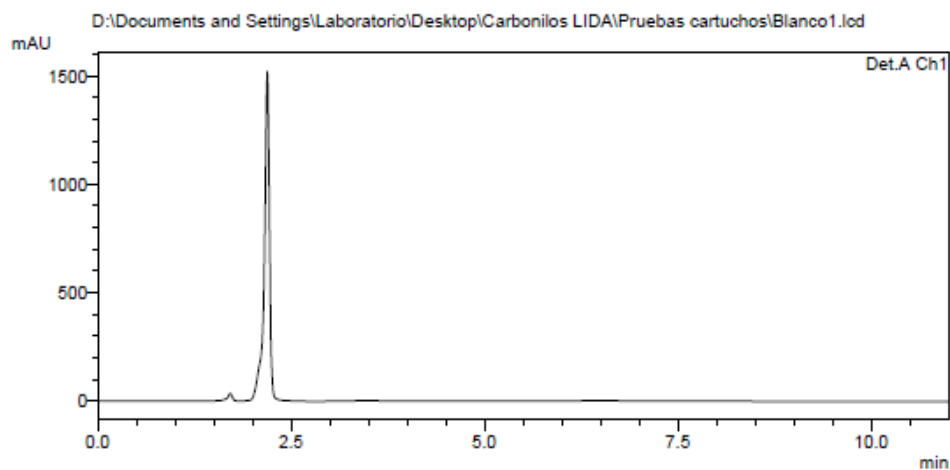
**Cromatograma 1. Blanco Cartucho, donde el pico que se observa, es 2,4-DNPH sin reaccionar**

#### ==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

D:\Documents and Settings\Laboratori\Desktop\Carbonilos LIDA\Pruebas cartuchos\Blanco1.lcd

Acquired by	: Admin
Sample Name	: Blanco Cartucho
Sample ID	: Blanco Cartucho
Vail #	:
Injection Volume	: 1000 uL
Data File Name	: Blanco1.lcd
Method File Name	: Carbonilos ACE.lcm
Batch File Name	:
Report File Name	: Default.lcr
Data Acquired	: 22/02/2018 02:03:31 p.m.
Data Processed	: 22/02/2018 02:14:33 p.m.

#### <Chromatogram>



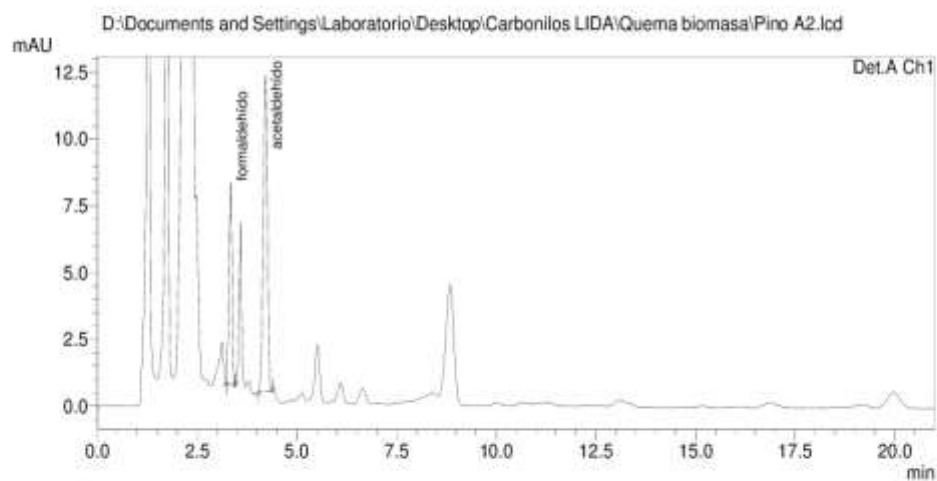
## Cromatograma 2. Quema de pino, determinación de formaldehído y acetaldehído

13/03/2017 14:10:06 1 / 1

### ==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

D:\Documents and Settings\Laboratorio\Desktop\Carbonilos LIDA\Quema biomasa\Pino A2.lcd  
Acquired by : Admin  
Sample Name : Pino A  
Sample ID : Pino A  
Vial # :  
Injection Volume : 20 uL  
Data File Name : Pino A2.lcd  
Method File Name : Carbonilos Mezcla 2.lcm  
Batch File Name : SingleRun120160606140548.lcb  
Report File Name : Default.lcr  
Data Acquired : 06/06/2016 01:06:07 p.m.  
Data Processed : 07/12/2016 05:30:36 p.m.

#### <Chromatogram>



Detector A Ch1 360nm

Name	Ret. Time	Area	Conc.	Units	Height
formaldehído	3.336	41262	0.988	ppm	7562
acetaldehído	4.211	85914	1.572	ppm	11858
		127176			19421

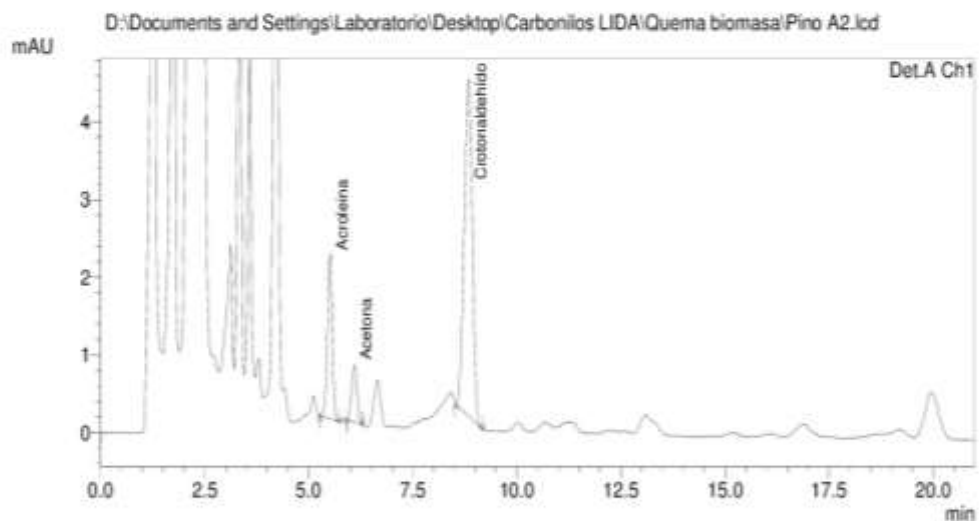
Cromatograma 3. Quema de pino, determinación de acroleína, acetona, propionaldehído y crotonaldehído

07/12/2016 17:28:51 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

D:\Documents and Settings\Laboratorio\Desktop\Carbonilos LIDA\Quema biomasa\Pino A2.lcd  
 Acquired by : Admin  
 Sample Name : Pino A  
 Sample ID : Pino A  
 Vial # :  
 Injection Volume : 20 uL  
 Data File Name : Pino A2.lcd  
 Method File Name : Carbonilos ACE bajas.lcm  
 Batch File Name : SingleRun120160606140548.lcb  
 Report File Name : Default.lcr  
 Data Acquired : 06/06/2016 01:06:07 p.m.  
 Data Processed : 31/08/2016 01:21:46 p.m.

<Chromatogram>



1 Det.A Ch1/360nm

PeakTable

Detector A Ch1 360nm						
Name	Ret. Time	Area	Conc.	Units	Height	
Acroleina	5.512	17312	0.022	ppm	2129	
Acetona	6.098	6610	0.015	ppm	738	
Crotonaldehído	8.841	58932	0.479	ppm	4340	
		82854			7207	

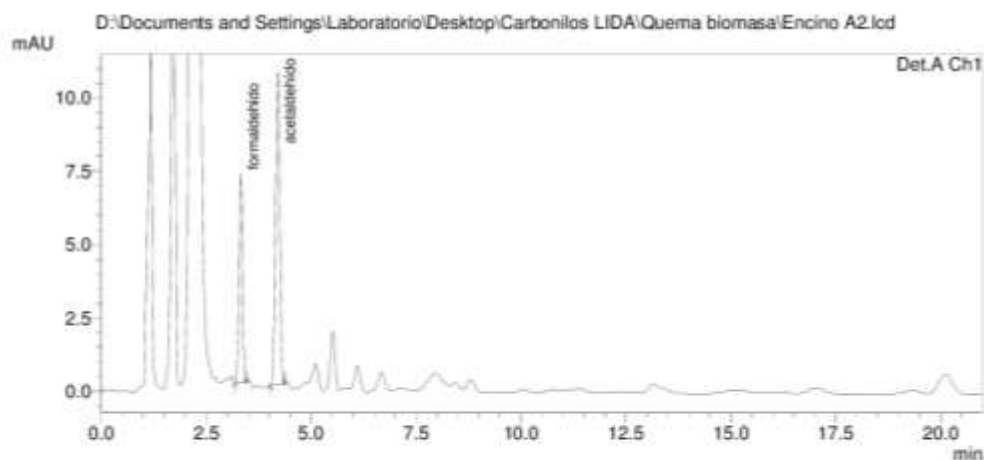
Cromatograma 4. Quema de encino, determinación de formaldehído y acetaldehído

13/03/2017 14:14:08 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

D:\Documents and Settings\Laboratorio\Desktop\Carbonilos LIDA\Quema biomasa\Encino A2.lcd  
 Acquired by : Admin  
 Sample Name : Encino A  
 Sample ID : Encino A  
 Vial # :  
 Injection Volume : 20 uL  
 Data File Name : Encino A2.lcd  
 Method File Name : Carbonilos Mezcla 2.lcm  
 Batch File Name : SingleRun120160607093849.lcb  
 Report File Name : Default.lcr  
 Data Acquired : 07/06/2016 08:39:09 a.m.  
 Data Processed : 07/12/2016 05:48:53 p.m.

<Chromatogram>



PeakTable

Detector A Ch1 360nm						
Name	Ret. Time	Area	Conc.	Units	Height	
formaldehído	3.322	38834	0.937	ppm	7123	
acetaldehído	4.202	75382	1.389	ppm	10653	
		114216			17776	

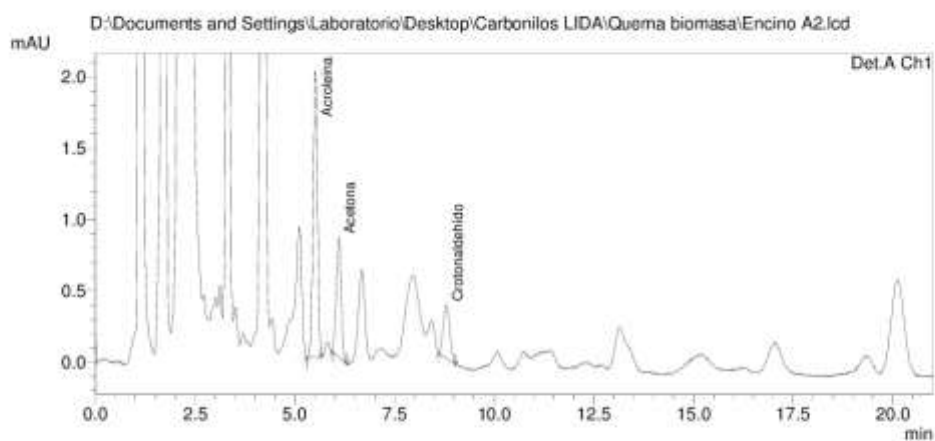
**Cromatograma 5. Quema de encino, determinación de acroleína, acetona, propionaldehído y crotonaldehído**

07/12/2016 17:48:37 1 / 1

**==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====**

D:\Documents and Settings\Laboratorio\Desktop\Carbonilos LIDA\Quema biomasa\Encino A2.lcd  
 Acquired by : Admin  
 Sample Name : Encino A  
 Sample ID : Encino A  
 Vial # :  
 Injection Volume : 20 uL  
 Data File Name : Encino A2.lcd  
 Method File Name : Carbonilos ACE bajas.lcm  
 Batch File Name : SingleRun120160607093849.lcb  
 Report File Name : Default.lcr  
 Data Acquired : 07/06/2016 08:39:09 a.m.  
 Data Processed : 31/08/2016 02:17:41 p.m.

**<Chromatogram>**



PeakTable

Name	Ret. Time	Area	Conc.	Units	Height
Acroleina	5.512	15502	0.018	ppm	2012
Acetona	6.101	7167	0.018	ppm	839
Crotonaldehído	8.798	4250	0.015	ppm	374
		26919			3226

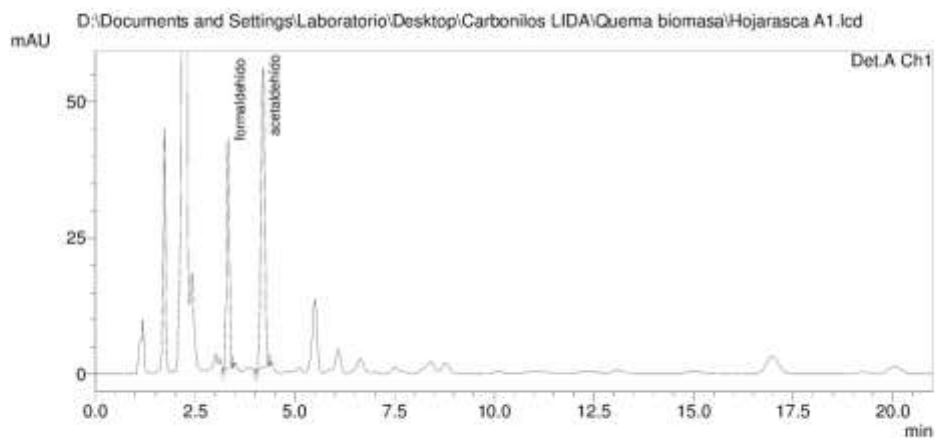
Cromatograma 6. Quema de hojarasca, determinación de formaldehído y acetaldehído

13/03/2017 14:15:25 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

D:\Documents and Settings\Laboratorio\Desktop\Carbonilos LIDA\Quema biomasa\Hojarasca A1.lcd  
 Acquired by : Admin  
 Sample Name : Hojarasca A  
 Sample ID : Hojarasca A  
 Vial # :  
 Injection Volume : 20 uL  
 Data File Name : Hojarasca A1.lcd  
 Method File Name : Carbonilos Mezcla 2.lcm  
 Batch File Name : SingleRun120160607123831.lcb  
 Report File Name : Default.lcr  
 Data Acquired : 07/06/2016 11:38:48 a.m.  
 Data Processed : 07/12/2016 06:04:25 p.m.

<Chromatogram>



PeakTable						
Name	Ret. Time	Area	Conc.	Units	Height	
formaldehído	3.320	214254	4.597	ppm	42126	
acetaldehído	4.198	367267	6.439	ppm	55035	
		581521			97161	

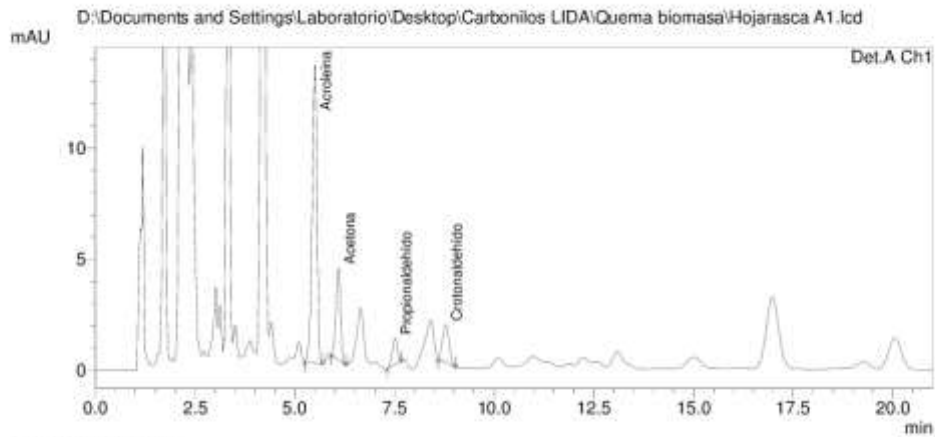
Cromatograma 7. Quema de hojarasca, determinación de acroleína, acetona, propionaldehído y crotonaldehído

07/12/2016 18:03:55 1 / 1

==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

D:\Documents and Settings\Laboratorio\Desktop\Carbonilos LIDA\Quema biomasa\Hojarasca A1.lcd  
 Acquired by : Admin  
 Sample Name : Hojarasca A  
 Sample ID : Hojarasca A  
 Vial # :  
 Injection Volume : 20 uL  
 Data File Name : Hojarasca A1.lcd  
 Method File Name : Carbonilos ACE alta.lcm  
 Batch File Name : SingleRun120160607123831.lcb  
 Report File Name : Default.lcr  
 Data Acquired : 07/06/2016 11:38:48 a.m.  
 Data Processed : 31/08/2016 02:30:07 p.m.

<Chromatogram>



PeakTable						
Detector A Ch1 360nm						
Name	Ret. Time	Area	Conc.	Units	Height	
Acroleina	5.498	111491	0.247	ppm	13456	
Acetona	6.089	33436	0.153	ppm	4121	
Propionaldehído	7.511	10460	0.045	ppm	1197	
Crotonaldehído	8.781	19273	0.143	ppm	1704	
		174660			20479	

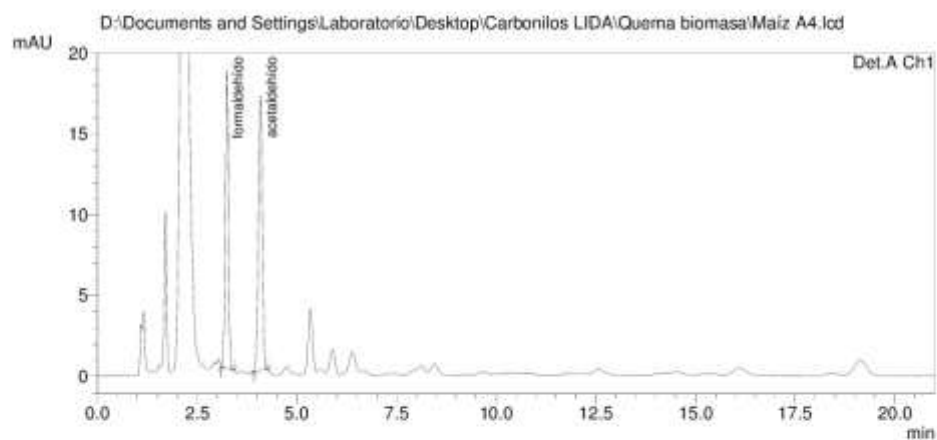
## Cromatograma 8. Quema de maíz, determinación de formaldehído y acetaldehído

13/03/2017 14:17:19 1 / 1

### ==== Shimadzu LCsolution Analysis Report ====

D:\Documents and Settings\Laboratorio\Desktop\Carbonilos LIDA\Quema biomasa\Maíz A4.lcd  
Acquired by : Admin  
Sample Name : Maíz A  
Sample ID : Maíz A  
Vial # :  
Injection Volume : 20 µL  
Data File Name : Maíz A4.lcd  
Method File Name : Carbonilos Mezcla 2.lcm  
Batch File Name : SingleRun120160608134431.lcb  
Report File Name : Default.lcr  
Data Acquired : 08/06/2016 12:44:47 p.m.  
Data Processed : 07/12/2016 06:16:47 p.m.

#### <Chromatogram>



Detector A Ch1 360nm		PeakTable			
Name	Ret. Time	Area	Conc.	Units	Height
formaldehído	3.244	97781	2.167	ppm	18476
acetaldehído	4.085	116104	2.094	ppm	17009
		213886			35485



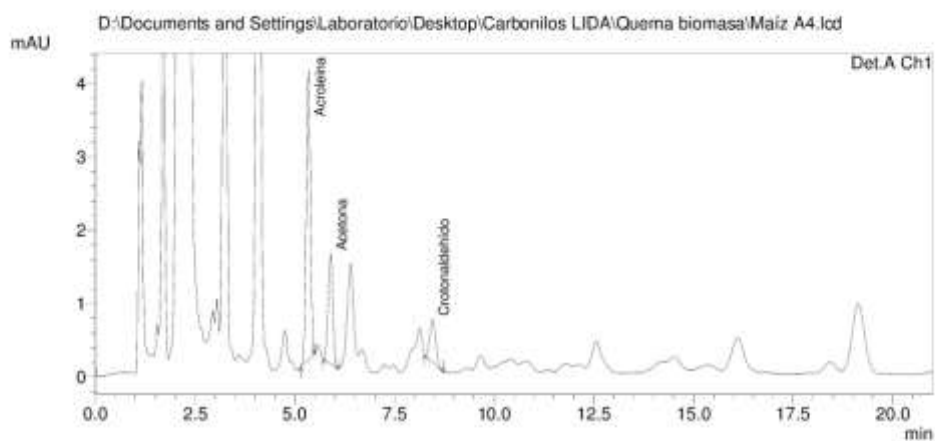
**Cromatograma 9. Quema de maíz, determinación de acroleína, acetona, propionaldehído y crotonaldehído**

07/12/2016 18:16:32 1 / 1

**==== Shimadzu LcSolution Analysis Report ====**

D:\Documents and Settings\Laboratorio\Desktop\Carbonilos LIDA\Quema biomasa\Maíz A4.lcd  
 Acquired by : Admin  
 Sample Name : Maíz A  
 Sample ID : Maíz A  
 Vial # :  
 Injection Volume : 20 µL  
 Data File Name : Maíz A4.lcd  
 Method File Name : Carbonilos ACE alta.lcm  
 Batch File Name : SingleRun120160608134431.lcb  
 Report File Name : Default.lcr  
 Data Acquired : 08/06/2016 12:44:47 p.m.  
 Data Processed : 31/08/2016 01:58:39 p.m.

**<Chromatogram>**



PeakTable						
Detector A Ch1 360nm						
Name	Ret. Time	Area	Conc.	Units	Height	
Acroleina	5.337	28783	0.050	ppm	3950	
Acetona	5.895	12346	0.045	ppm	1500	
Crotonaldehído	8.454	6102	0.031	ppm	590	
		47231			6039	

---

#### Anexo 4. Propagación de incertidumbre

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. Por lo tanto, se realizó un análisis de la propagación de la incertidumbre de cada uno de los factores que intervienen directamente en la obtención de los factores de emisión.

Para tener un mejor entendimiento de las variables que influyen directamente en el proceso, se realizó el siguiente diagrama causa-efecto:

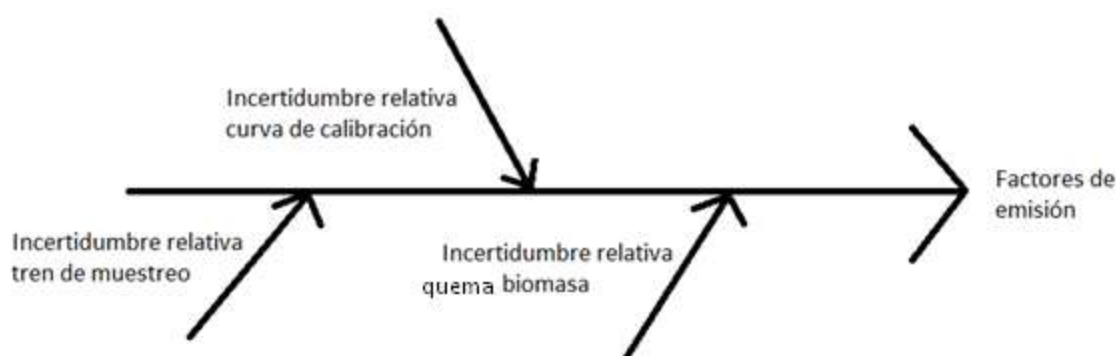


Figura 14. Diagrama causa-efecto

Por lo tanto se trabaja con las incertidumbres relativas individuales, se analizan las ecuaciones necesarias para la obtención de los factores de emisión, se muestra como ejemplo el cálculo de la acroleína para su propagación del error.

Para la obtención de la masa capturada en el cartucho se utiliza la ecuación (7), para acroleína.

$$Masa\ capturada_{Carbonilo}(\eta g) = C_{Carbonilo} \left( \frac{\mu g}{ml} \right) * V_{extracción}(ml) * 1000 \dots (7)$$

Donde la incertidumbre del  $V_{extracción}$  es de  $5 \pm 0.02$  mL

La incertidumbre de  $C_{acroleína}$  es  $0.022 \pm 0.233^*$   $\mu g/mL$  (\*proveniente de la curva de calibración)

La determinación de la incertidumbre de la curva de calibración, se realizó una solución madre de  $15.4 \pm 1.2^*$   $\mu g/mL$ , \* proporcionado por el certificado del estándar, se realizó la propagación de incertidumbre por cada nivel de la curva de calibración, con matraz aforado de  $10 \pm 0.04$  mL, y micropipeta ( $20/200 \pm 0.0008$ ), teniendo así una incertidumbre promedio de 0.233.

Debido a que la respuesta viene de una multiplicación se utiliza la siguiente ecuación para la determinación de la incertidumbre:

$$\frac{S_R}{R} = \sqrt{\left(\frac{S_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{S_B}{B}\right)^2} \quad \dots (15)$$

Donde  $S_A$  y  $S_B$  son las incertidumbres asociadas a la medición y A, B son las mediciones directas.

$$Incertidumbre_{Masa} = \sqrt{\left(\frac{0.233}{0.022}\right)^2 + \left(\frac{0.02}{5}\right)^2}$$

$$Incertidumbre_{Masa} = 10.85$$

$$Masa\ capturada_{acroleína}(\eta g) = 107.5 \pm 10.85$$

De la ecuación (10) obtenemos la incertidumbre relativa del tren de muestreo

$$V_r(m^3) = V_m * \frac{P}{T} * 2.94 \quad \dots (10)$$

Donde  $V_m$  volumen de muestra medido  $\pm 4\%$  de la lectura completa ( $m^3$ ), la presión, la temperatura y el 2.94 no tienen una incertidumbre asociada ya que son constantes a lo largo de las quemas, por lo que la incertidumbre de  $V_r$  es la misma asociada a  $V_m$ .

$$V_r(m^3) = 0.012 * 0.04 = 0.0005$$

$$V_r(m^3) = 0.012 \pm 0.0005$$

Posteriormente se necesita usar la ecuación (11), para determinar la concentración del contaminante de interés

$$C_{Carbonilo}(\eta g/m^3) = \frac{W_a}{V_r} * \frac{PM_{Carbonilo}}{PM_{DNPH}} \quad \dots (11)$$

Donde los pesos moleculares, con constantes y no cuentan con una incertidumbre asociada, para determinar su incertidumbre, se utiliza la ecuación (15), quedando:

$$Incertidumbre_C = \sqrt{\left(\frac{10.85}{107.5}\right)^2 + \left(\frac{0.0005}{0.012}\right)^2}$$

$$Incertidumbre_C = 0.108$$

$$C_{\text{acroleína}} (\eta\text{g}/\text{m}^3) = 2188.9 \pm 0.108$$

Dicha concentración se encuentra de manera diluida por tratarse de emisiones directas de una quema de biomasa, se encuentra diluida en una relación 1:21, por lo cual solo se multiplica por 21, teniendo así la concentración de carbonilo directa con su incertidumbre asociada.

$$C_{\text{Directa acroleína}} (\eta\text{g}/\text{m}^3) = 45967.9 \pm 0.108$$

Se requiere tener la masa capturada directa (ecuación 13), para determinar los factores de emisión.

$$\text{Masa capturada}_{\text{Directa}} (\text{mg}) = \frac{C_{\text{Directa Carbonilo}} * PM_{\text{DNPH}} * V_r}{PM_{\text{Carbonilo}}} * 0.000001 \quad \dots (13)$$

Utilizando la ecuación 15, podemos determinar su error asociado, dado que los pesos moleculares son constantes.

$$\text{Incertidumbre}_{\text{Masa Directa}} = \sqrt{\left(\frac{0.108}{45967.9}\right)^2 + \left(\frac{0.0005}{0.012}\right)^2}$$

$$\text{Incertidumbre}_{\text{Masa Directa}} = 0.04$$

$$\therefore \text{Masa capturada}_{\text{acroleína}} (\text{mg}) = 0.0023 \pm 0.04$$

Con la ecuación 14, obtenemos los factores de emisión

$$\text{Factor de emisión}_{\text{Carbonilo}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{Kg}}\right) = \frac{\text{Masa capturada}_{\text{Directa carbonilo}}}{\text{Masa inicial}_{\text{Biomasa}} - \text{Masa final}_{\text{biomasa}}} \quad \dots (14)$$

$$\text{Incertidumbre}_{\text{Factor de emisión}} = \sqrt{\left(\frac{0.04}{0.0023}\right)^2 + \left(\frac{0.004}{118}\right)^2}$$

$$\text{Incertidumbre}_{\text{Factor de emisión}} = 17.72$$

$$\text{Incertidumbre}_{\text{Factor de emisión}} = 0.1712 * 0.019 = 0.0034$$

$$\text{Factor de emisión}_{\text{acroleína}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{Kg}}\right) = 0.019 \pm 0.0034$$

## Anexo 5. Distribución log-normal

En situaciones donde una medida se realiza sobre cada uno de una serie de ejemplares, pueden surgir otras distribuciones además de la normal. En concreto se encuentra con frecuencia la denominada distribución log-normal. En esta distribución, la frecuencia representada frente al logaritmo de la concentración (u otras características) proporciona una curva de distribución normal (Miller & et al, 2002).

Por lo tanto los valores de los factores de emisión fueron llevados al logaritmo, posteriormente se obtuvo la media de los valores en logaritmo, y la desviación estándar de los mismos, cuando se obtuvieron dichos valores se restó y se sumó la desviación estándar a la media en logaritmos, y posteriormente se obtuvo el antilogaritmo de estos últimos, como ejemplo se muestran los cálculos para el factor de emisión del formaldehído y su error asociado.

**Tabla 64. Logaritmos de los factores de emisión, media y desviación estándar (D.E.) de formaldehído para las diferentes biomásas**

Formaldehído								
	A	B	C	log A	Log B	log C	log Media	log D.E.
<b>Pino</b>	0.54	1.03	0.48	-0.27	0.01	-0.32	-0.19	0.18
<b>Encino</b>	0.16	0.15	0.37	-0.80	-0.82	-0.43	-0.68	0.22
<b>Hojarasca</b>	0.41	0.43	0.23	-0.39	-0.37	-0.64	-0.46	0.15
<b>Maíz</b>	0.21	0.41	0.22	-0.68	-0.39	-0.66	-0.57	0.16

**Tabla 65. Antilogaritmos de la media y desviación estándar (D.E.), para los factores de emisión (mg/Kg) de formaldehído para las diferentes biomásas**

Formaldehído							
	log media - D.E.	log media + D.E.	Antilog media - D.E	Antilog media + D.E	Antilog media	Diferencia media + D.E.	Diferencia media - D.E.
<b>Pino</b>	-0.37	-0.01	0.43	0.97	0.64	0.33	0.22
<b>Encino</b>	-0.90	-0.47	0.13	0.34	0.21	0.14	0.08
<b>Hojarasca</b>	-0.62	-0.31	0.24	0.49	0.34	0.14	0.10
<b>Maíz</b>	-0.74	-0.41	0.18	0.39	0.27	0.12	0.08