



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL ORGÁNICO SOLUBLE  
EN AGUA DE LLUVIA DURANTE LA TEMPORADA 2016**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:**

JOEL RIVERA ARELLANO

**DIRECTOR DE TESIS**

DR. GUILLERMO MONTERO MARTÍNEZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

AÑO 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: María Rafaela Gutiérrez Lara

**VOCAL:** Profesor: José Agustín García Reynoso

**SECRETARIO:** Profesor: Guillermo Montero Martínez

**1° SUPLENTE:** Profesor: Alejandra Mendoza Campos

**2° SUPLENTE:** Profesor: Gema Luz Andraca Ayala

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA, UNAM**

## **ASESOR DEL TEMA:**

**Guillermo Montero Martínez**

## **SUPERVISOR TÉCNICO:**

**Gema Luz Andraca Ayala**

## **SUSTENTANTE:**

**Joel Rivera Arellano**

## AGRADECIMIENTOS

---

Investigación realizada gracias al Programa de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, con clave IA100715 y nombre del proyecto “Caracterización de materia orgánica soluble en agua de lluvia en la Ciudad de México”. Agradezco a la DGAPA-UNAM por la beca recibida.

Al Centro de Ciencias de la Atmósfera por permitirme trabajar en sus instalaciones. Al fondo Especial proveniente de Ingresos Extraordinarios del Centro de Ciencias de la Atmósfera por la beca otorgada para la conclusión de la presente tesis.

## CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	III
ÍNDICE DE GRÁFICAS.....	IV
ÍNDICE DE TABLAS .....	V
GLOSARIO .....	VI
RESUMEN.....	1
CAPÍTULO I.....	2
INTRODUCCIÓN.....	2
1.1 Planteamiento del problema.....	2
1.2 Objetivos .....	7
CAPÍTULO II.....	8
ANTECEDENTES .....	8
2.1 Atmósfera.....	9
2.2 Aerosoles atmosféricos .....	10
2.3 Ozono.....	12
2.4 Formación de gotitas nubosas .....	16
CAPITULO III.....	18
ANALIZADOR DE CARBÓN.....	18
3.1 Carbón Total (CT).....	18
3.2 Carbón Orgánico No Purgable (CONP).....	19

3.3 Detector.....	19
CAPÍTULO IV .....	20
MUESTREO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	20
4.1 Muestreo .....	20
4.2 Desarrollo experimental.....	21
CAPÍTULO V .....	23
RESULTADOS .....	23
5.1 Curvas de calibración .....	23
CAPÍTULO VI .....	27
ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	27
CAPÍTULO VII .....	33
CONCLUSIONES.....	33
BIBLIOGRAFÍA.....	35
ANEXO. INCERTIDUMBRES (ANÁLISIS DE ERROR) .....	38

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Promedio de la composición de la masa de las PM2.5 en la ZMVM en el 2003. Modificado de (Salcedo, et al., 2006).....	5
Figura 2. Promedio de la composición de Masa Orgánica (MO) para la Ciudad de México durante la campaña MILAGRO en el SIMAT en 2006. Fuente (Gilardoni, et al., 2009).....	6
Figura 3. Influencia de la geografía del Cuenca de México en el comportamiento del ozono (O3). Fuente (SEDEMA, 2017).....	16
Figura 4. Método de muestreo para la captación de agua de lluvia. ....	20
Figura 5. Analizador de carbón Thermo Fisher Scientific, HiperTOC. ....	22
Figura 6. Diagramas de trayectoria retrasada de la masa de aire para algunos eventos de precipitación de la campaña observada durante la temporada del 2016. ....	31

## **ÍNDICE DE GRÁFICAS**

Gráfica 1. Curva de calibración para carbón total (CT). .....23

Gráfica 2. Curva de calibración para carbón orgánico no purgable (CONP).....24

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ecuaciones resultantes para cada tipo de carbón.....	24
Tabla 2. Resultados del contenido de CT y CONP para las muestras de agua de lluvia recolectadas. N1 y N2 corresponden al número de análisis realizados. ....	25
Tabla 3. Medidas de las concentraciones de NO <sub>x</sub> y O <sub>3</sub> en la atmósfera y las temperaturas máximas registradas en la estación del CCA de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA). ....	28
Tabla 4. Comparación de las concentraciones de COD en agua de lluvia obtenidas en este estudio con las de otros estudios realizados en áreas urbanas alrededor del mundo. Los valores mostrados corresponden a los resultados inferiores y superiores obtenidos. ....	29
Tabla A1. Instrumentos utilizados y su error. ....	38
Tabla A2. Concentraciones y error asociado de las soluciones madre. ....	39
Tabla A3. Concentraciones y errores de las diluciones.....	40

## GLOSARIO

AOP	Aerosoles orgánicos primarios
AOS	Aerosoles orgánicos secundarios
ARL	Air Resources Laboratory
Ca <sup>2+</sup>	Ion calcio
CAMe	Comisión Ambiental de la Megalópolis
CCA	Centro de Ciencias de la Atmósfera
C-C-H	Alifáticos saturados
CENICA	Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental
CI	Carbón inorgánico
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	Carbonatos
COD	Carbón orgánico disuelto
C-OH	Alcoholes
CONP	Carbón orgánico no purgable
COOH	Ácidos carboxílicos
COT	Carbón orgánico total
CT	Carbón total

$\text{HCO}_3^-$	Bicarbonatos
HPLC	High performance liquid chromatography
HYSPLIT	Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model
$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	Hidrogenoftalato de potasio
LDD	Límite de detección
MCMA-2003	Mexico City Metropolitan Area-2003
MILAGRO	Megacity Initiative: Local And Global Research Observations
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Carbonato de sodio
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Persulfato de sodio
$\text{NaHCO}_3$	Hidrogenocarbonato de sodio
NCN	Núcleos de condensación de nube
NDIR	Non dispersive infrared
$\text{NH}_2$	Aminas
$\text{NH}_4^+$	Amonio
NOAA	National Atmospheric and Oceanic Administration
$\text{NO}_x$	Óxidos de nitrógeno
$\text{O}_3$	Ozono

pH	Potencial de hidrógeno
PM <sub>1</sub>	Partículas suspendidas con un diámetro aerodinámico de hasta 1 µm
PM <sub>10</sub>	Partículas suspendidas con un diámetro aerodinámico de hasta 10 µm
PM <sub>2.5</sub>	Partículas suspendidas con un diámetro aerodinámico de hasta 2.5 µm
ppb	Partes por billón
PST	Partículas suspendidas totales
R <sub>ac</sub>	Lluvia acumulada
RAMA	Red Automática de Monitoreo Atmosférico
UV	Ultravioleta
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México

## RESUMEN

El proceso de la precipitación es fundamental en el ciclo del agua y uno de los agentes de variabilidad natural más importantes en la hidrología del Planeta. Los contaminantes presentes en la troposfera son *arrastrados* por la lluvia y otros procesos de sedimentación. Actualmente se ha reconocido que la fracción de material orgánico presente en los aerosoles atmosféricos es relevante en la formación de gotitas de nube y pueden representar una fracción significativa de los detectados en muestras de agua de lluvia. La presencia de compuestos orgánicos en una atmósfera que contiene óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y con la luz solar acrecienta la formación de ozono troposférico ( $\text{O}_3$ ), el cual incluso en muy pequeñas cantidades tiene efectos nocivos en la salud humana.

El presente trabajo presenta mediciones de carbón total y carbón orgánico en muestras de agua de lluvia que fueron recolectadas al Suroeste de la Ciudad de México en el periodo de mayo a octubre del año 2016. Los análisis de carbón se realizaron en un analizador Thermo Scientific HiperTOC por oxidación térmica a  $1000^\circ\text{C}$ .

El análisis de los resultados obtenidos sugiere variaciones temporales de las concentraciones de carbón en el agua de lluvia de la ZMVM. Estas diferencias coinciden con variaciones de los niveles de  $\text{O}_3$  reportados por la Red Automática de Monitoreo Atmosférico.

Finalmente, las concentraciones obtenidas son similares a las reportadas para otras áreas urbanas del mundo.

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Planteamiento del problema

La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) es una de áreas más pobladas del mundo, con más de 20 millones de habitantes (INEGI, 2011). Esta zona conurbada comprende las 16 Delegaciones de la Ciudad de México, 59 municipios del Estado de México y un municipio del Estado de Hidalgo. En esta área se tienen severos problemas de calidad del aire debido a un gran número de fuentes de contaminación que pueden ser exacerbados por la topografía y meteorología. La ubicación tropical ( $19^{\circ}$  N) y la gran altitud (2240 msnm) de la cuenca dan como resultado altos flujos de radiación UV, una intensa actividad fotoquímica y menor disponibilidad de oxígeno que resulta en una deficiente combustión. Al estar rodeada por sierras al Oeste, Sur y Este se reduce la dispersión de los contaminantes, especialmente por la noche y la madrugada. Sin embargo, durante el día la capa límite (parte de la troposfera que está directamente influenciada por la presencia de la superficie terrestre) crece varios kilómetros por encima de la superficie alcanzando su máxima altura a primeras horas de la tarde (por un incremento en su temperatura), donde las velocidades del viento tienden a ser mayores (Aiken, et al., 2009). La baja eficiencia de la combustión da lugar a una gran liberación de contaminantes a la atmósfera, a consecuencia de la quema de combustibles fósiles y de biomasa. Además de las actividades antropogénicas, las cenizas liberadas del volcán Popocatepetl y los incendios forestales, contribuyen

al alto nivel de partículas en la atmósfera de la zona cuando los vientos en la región provienen del Sureste.

Por su posición geográfica, la ZMVM se encuentra afectada por sistemas de circulación atmosféricos que definen claramente la época húmeda de la seca.

La época húmeda en la ZMVM se inicia cuando el flujo de los vientos alisios que provienen del mar, introducen humedad al país. Esto sucede comúnmente en el mes de junio aunque las primeras lluvias de esta época se presentan desde mayo. Las precipitaciones producidas por la entrada de los vientos alisios se intensifican durante los meses de julio, agosto y septiembre y se prolongan hasta octubre por la influencia de las ondas del este y de los ciclones tropicales, hidrometeoros que afectan las costas mexicanas tanto del Golfo de México como del Océano Pacífico a fines del verano y principios del otoño. Estos provocan fuertes e importantes lluvias en la mayor parte del país. Durante los meses de invierno, al correrse la zona intertropical de convergencia hacia el hemisferio sur, en México disminuye la cantidad de precipitaciones, no obstante, por el predominio de los vientos del oeste, el territorio mexicano queda expuesto al influjo de las perturbaciones propias de las latitudes medias, así como la invasión de masas de aire polar, situaciones que dan lugar a precipitaciones (Maderey, 1981).

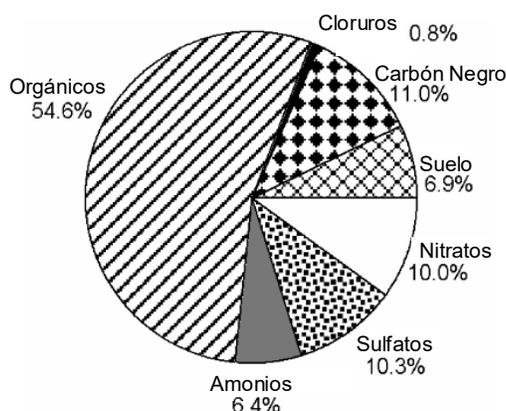
Las precipitaciones de la Cuenca de México generalmente se presentan en forma de lluvia, pero en la época húmeda, verano y principios de otoño, por el gran calentamiento que se experimenta, la velocidad de la convección de las masas de aire húmedo originan *cumulonimbus*, nubes de profundo desarrollo vertical que

provocan intensos aguaceros acompañados, en ocasiones, de fuertes granizadas. En la estación fría del año las lluvias son menos intensas pero más pertinaces y, aunque no periódicamente, se llegan a presentar nevadas, en especial en las sierras que limitan la cuenca (Maderey, 1981).

La precipitación y el *arrastré* son los principales mecanismos de remoción de los contaminantes atmosféricos. La precipitación incluye los procesos que tienen lugar en las nubes (es decir, nucleación, condensación y disolución del gas), mientras que el *arrastré* es el proceso que limpia los contaminantes del aire entre las nubes y la superficie de la Tierra (Balla, Papageorgiou, & Voutsas, 2014).

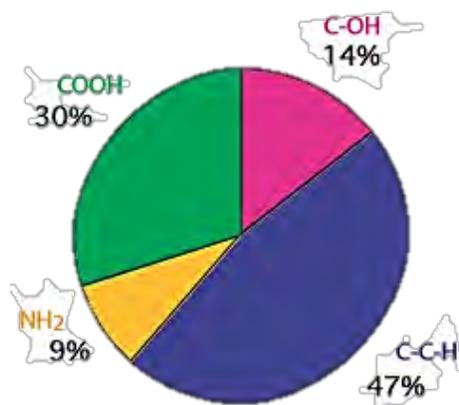
Los aerosoles atmosféricos afectan la calidad del ambiente, la salud humana y coadyuvan a la reducción de la visibilidad. También afectan el clima por la dispersión y la absorción de la radiación solar, además de influir en la formación y en las propiedades de las nubes. Los impactos de los aerosoles atmosféricos sobre el ambiente dependen de su composición y de sus propiedades físicas y químicas (Gilardoni, et al., 2009). Algunas de estas partículas tienen una gran afinidad por el agua y actúan de núcleos de condensación de nubes (NCN) (Rogers, 1977) facilitando la nucleación y la formación de gotitas de agua en la atmósfera, lo que conlleva al inicio del proceso de precipitación. Tradicionalmente se ha investigado la influencia de las sales inorgánicas sobre el crecimiento higroscópico de las partículas de aerosoles atmosféricos, sin embargo, recientes estudios experimentales y de modelado indican fuertemente que los compuestos orgánicos contenidos en las partículas de aerosol atmosférico contribuyen a la higroscopicidad de éstos (Gysel, et al., 2004).

Durante la Campaña MCMA-2003 (Mexico City Metropolitan Area-2003) se recolectaron muestras de aerosoles, obteniendo que la fracción orgánica de  $PM_{2.5}$  (partículas suspendidas con un diámetro aerodinámico de hasta  $2,5 \mu m$ ) estimada en el Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA) representa, en promedio,  $54,6\% \pm 10\%$  de la masa, siendo el resto compuestos inorgánicos (Figura 1).



*Figura 1. Promedio de la composición de la masa de las  $PM_{2.5}$  en la ZMVM en el 2003. Modificado de (Salcedo, et al., 2006).*

Por otro lado la campaña MILAGRO (Megacity Initiative: Local And Global Research Observations) realizada en marzo del 2006, estudió la contribución de cada grupo funcional que conforman la fracción orgánica de las partículas submicrónicas de aerosol atmosférico (Figura 2) resultando predominantes los alifáticos saturados (C-C-H en azul) y ácidos carboxílicos (COOH en verde) y en menor concentración los alcoholes (C-OH en rosa) y las aminas ( $NH_2$  en amarillo).



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

A diferencia de la fracción de aerosol inorgánico, la fracción orgánica está integrada por cientos (o incluso miles) de especies individuales, donde cada una contribuye sólo con una pequeña fracción de masa. La presencia de compuestos orgánicos en una atmósfera que contiene óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y con la luz solar propicia la formación de ozono ( $\text{O}_3$ ). Este proceso aún se reconoce como la única fuente química importante de ozono troposférico (Fehsenfeld, et al., 1992). El ozono troposférico en muy pequeñas cantidades en el aire tiene efectos nocivos en la salud humana, en particular los sistemas cardiovascular y respiratorio. La exposición al ozono se ha vinculado con la mortalidad prematura y una gama de cuestiones de morbilidad, como admisiones en hospitales y síntomas de asma (CCA, 2009).

La eliminación física de los compuestos orgánicos en la tropósfera hacia la superficie de la Tierra, puede ocurrir por deposición seca o precipitaciones (Atkinson & Arey, 2003). De aquí la importancia de investigar la composición orgánica en agua de lluvia, fracción que está relacionada con el procesos de

formación de gotitas de agua en las nubes y ser uno de los precursores en la formación de ozono, un contaminante secundario y con serias repercusiones en el ambiente y la salud humana de una de las áreas más pobladas y con más factores ambientales en contra, como lo es la ZMVM.

## 1.2 Objetivos

Las partículas de aerosol en la atmósfera sirven como NCN en los que el vapor de agua se condensa para formar gotitas de nubes. Los compuestos orgánicos son esenciales para la formación de ozono troposférico excesivo en las zonas urbanas (Watson, Chow, & Fujita, 2001) y dado que la precipitación es considerada como el mecanismo dominante de *arrastre* en la atmósfera (Yan & Kim, 2012), los objetivos de este trabajo son:

1. Determinar la abundancia de compuestos orgánicos solubles en agua de lluvia para identificar la proporción entre carbón total y carbón orgánico de la ZMVM.
2. Analizar la relación entre el contenido de material orgánico en agua de lluvia y los niveles de óxidos de nitrógeno y ozono.
3. Comparar los resultados con los datos de otras áreas urbanas.

## CAPÍTULO II

### ANTECEDENTES

Existe un consenso general en la literatura de que la composición química del aerosol atmosférico ya no puede reducirse sólo a las sales inorgánicas; la composición orgánica e inorgánica debe estar vinculada para comprender y describir adecuadamente en modelos los procesos físicos y químicos que se producen en el sistema atmosférico multifásico (aerosoles y nubes). Aunque varios resultados experimentales han demostrado que los compuestos orgánicos constituyen una fracción importante del aerosol atmosférico, su composición molecular sigue siendo poco explorada (Decesari, Facchini, & Fuzzi, 2000).

Los aerosoles atmosféricos pueden dispersar o absorber la radiación solar, lo que modifica el equilibrio radiactivo de la atmósfera. Las partículas orgánicas de diámetro aerodinámico submicrónico de aerosol atmosférico contribuyen entre el 20%-50% de la masa total, llegando hasta 90% en áreas boscosas tropicales (Kanakidou, et al., 2005). Una fracción significativa de estos aerosoles consiste en compuestos solubles en agua. Las fuentes de partículas carbonosas primarias incluyen la quema de combustibles fósiles (especialmente en transporte y producción de energía), la quema doméstica (cocina y calefacción), la quema incontrolada de vegetación (incendios y deforestación) y residuos agrícolas. Otros tipos de materiales carbonosos en la atmósfera son virus, bacterias, esporas de hongos y desechos de plantas (Kanakidou, et al., 2005).

## 2.1 Atmósfera

La atmósfera es una capa gaseosa que rodea a la Tierra y que está compuesta principalmente por nitrógeno en 78,08% y oxígeno en un 20,95% en volumen de aire respectivamente. Los siguientes dos gases más abundantes en el aire son argón (0,93%) y dióxido de carbono (0,03%). En conjunto, estos cuatro gases representan el 99,99% del volumen de aire (Wallace & Hobbs, 2006). Las cantidades mínimas restantes de otros gases en el aire son de primordial importancia en la química atmosférica debido a su reactividad.

La atmósfera se divide en varias capas en función del perfil de temperatura. Hasta donde se manifiestan los fenómenos visibles, la región más activa es la troposfera, la capa de la atmósfera que contiene alrededor de 80% de la masa total del aire y casi todo el vapor de agua de la atmósfera (Chang, 2010). La troposfera es la capa más delgada de la atmósfera (10 km), pero ahí se llevan a cabo todos los fenómenos que influyen en el clima, como la precipitación. En esta región, la temperatura disminuye casi linealmente con el incremento en la altitud.

Sobre la troposfera se encuentra la estratosfera. En esta región, la temperatura del aire aumenta con la altitud. Este efecto de calentamiento se debe a las reacciones exotérmicas provocadas por la radiación UV del Sol.

En la mesosfera, que está sobre la estratosfera, la concentración de ozono y otros gases es baja y la temperatura disminuye a medida que aumenta la altitud. La termosfera o ionosfera es la capa más externa de la atmósfera. El aumento de temperatura en esta región se debe al bombardeo de nitrógeno y oxígeno

moleculares y de especies atómicas por partículas energéticas, como los electrones y protones, provenientes del Sol (Chang, 2010).

## 2.2 Aerosoles atmosféricos

Los aerosoles atmosféricos son pequeñas partículas sólidas y/o líquidas suspendidas en el aire que se transportan a partir de los flujos de aire que se encuentran durante el tiempo que pasan en la atmósfera. El rango de tamaño de estas partículas va desde los  $10^{-4}$   $\mu\text{m}$  (0,1 nm) hasta  $10^3$   $\mu\text{m}$  (Wallace & Hobbs, 2006). El estudio y la regulación ambiental de las partículas suspendidas (PM, por sus siglas en inglés) empezó centrándose en las partículas suspendidas totales (PST), las cuales tienen un diámetro aerodinámico menor a 100  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, la atención se centró en las partículas con diámetros aerodinámicos menores de 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ), y actualmente, en las partículas finas y ultrafinas, es decir, las menores de 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ) y 1  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_1$ ), respectivamente (Zuk, Tzintzun, & Rojas, 2007). Las fuentes de origen pueden ser: biológicos; sólidos de la superficie terrestre; antropogénicos y/o formación *in situ*, explicados a continuación:

- *Biológicos*: Sólidos y líquidos son liberados hacia la atmósfera por plantas y animales, como semillas, polen, esporas y fragmentos de animales y plantas, bacterias, algas protozoarios, hongos y virus.
- *Sólidos de la superficie terrestre*: La transferencia de partículas a la atmósfera desde la superficie terrestre son causadas por vientos y turbulencias atmosféricas.

- *Antropogénicos*: Las principales fuentes antropogénicas de aerosoles son el polvo de las carreteras, la erosión del viento hacia las tierras cultivadas, quema de biomasa, combustión de combustibles y procesos industriales.
- *Formación in situ*: Los gases de la atmósfera pueden condensar sobre partículas existentes en ella, aumentando de este modo la masa de la partícula, o pueden condensar a partir de nuevas partículas (Wallace & Hobbs, 2006).

Los aerosoles orgánicos conforman una gran parte de los aerosoles finos en la atmósfera, tanto en zonas urbanas y rurales. La fracción orgánica de aerosoles finos en la ZMVM puede incluir compuestos alifáticos saturados e insaturados, compuestos aromáticos, alcoholes, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, aminas, azúcares, polioles y compuestos orgánicos de azufre (Gilardoni, et al., 2009).

Las moléculas orgánicas que son emitidas directamente hacia la atmósfera son denominadas aerosoles orgánicos primarios (AOP); mientras que los aerosoles orgánicos secundarios (AOS) se forman por la oxidación de las especies orgánicas en la fase gas en la superficie de los aerosoles o por oxidación y condensación de AOP. Los AOS se componen típicamente de moléculas que contienen grupos funcionales oxigenados, incluyendo grupos hidroxilo y carbonilo. Se espera que los compuestos más oxidados y con menos grupos de hidrocarburos asociados tengan mayor afinidad con agua, lo que podría ayudar a explicar la polaridad y por lo tanto, las propiedades higroscópicas de las partículas del aerosol (Gilardoni, et al., 2009).

### 2.3 Ozono

La fracción orgánica de los aerosoles atmosféricos son esenciales para la formación de ozono troposférico excesivo en las zonas urbanas. Los radicales orgánicos producidos por la oxidación de los compuestos orgánicos reaccionan con los  $\text{NO}_x$  para formar dióxido de nitrógeno, desplazando así el equilibrio fotoestacionario entre el ozono y el óxido de nitrógeno y permitiendo que el ozono se acumule (Watson, Chow, & Fujita, 2001).

El ozono ( $\text{O}_3$ ) es una molécula formada por tres átomos de oxígeno. Está presente de forma natural en pequeñas proporciones por toda la atmósfera, particularmente en la estratosfera, donde forma la conocida Capa de Ozono. A esas altitudes, el ozono tiene un comportamiento beneficioso ya que filtra la radiación ultravioleta que llega a la Tierra proveniente del Sol. Pero en la tropósfera, el ozono tiene efectos negativos, causando problemas en la salud y la vegetación.

El ozono es un poderoso oxidante que reacciona rápidamente con otros compuestos químicos. Debido a su pequeña capacidad de disolución, el ozono penetra en las vías respiratorias e irrita las mucosas y los tejidos pulmonares. Altas concentraciones de ozono, largas exposiciones temporales y exhaustivos grados de actividad física durante la exposición causan graves efectos en la salud, como disminución de la función pulmonar, agravamientos asmáticos, falta de aliento, dolor de pecho en respiraciones profundas, respiración silbante y tos. La exposición repetida a ozono puede hacer que la gente sea más susceptible a infecciones respiratorias, inflamaciones pulmonares y puede agravar enfermedades respiratorias pre-existentes como asma, bronquitis y fibrosis pulmonar (Delgado, 2005).

Los daños producidos por el ozono en la vegetación consisten en clorosis, motas, puntos y necrosis en una cara o en las ambas caras de las hojas. Los síntomas crónicos se relacionan con concentraciones de ozono relativamente bajas y frecuentes que sufren picos horarios elevados de forma periódica e intermitente. Dichos síntomas provocan cambios en el crecimiento de la planta, productividad y calidad sin necesidad de que aparezcan síntomas visibles (Delgado, 2005).

Aunque las condiciones meteorológicas y el transporte son variables importantes para la acumulación de ozono, sólo los  $NO_x$  y los compuestos orgánicos pueden ser manipulados por los seres humanos. La mayoría de los óxidos de nitrógeno son emitidos por fuentes de combustión y pueden ser medidos continuamente. Los aerosoles orgánicos, por otra parte, consisten en cientos de compuestos separados que provienen de muchas fuentes diferentes, tanto antropogénicas como naturales. Los métodos de medición son imperfectos y engorrosos (Watson, Chow, & Fujita, 2001).

Se ha identificado un conjunto básico de reacciones que conducen a la producción  $O_3$ . Estas reacciones implican la oxidación de hidrocarburos y otros COV ( $R$ ) en presencia de óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) y luz solar ( $h\nu$ ), con la presencia de otras moléculas ( $M$ ) (generalmente nitrógeno y oxígeno) para disipar la energía producida en la reacción. Reacciones típicas de éste mecanismo son de la (R1) a (R7):



- $RO + O_2 \rightarrow HO_2 + RCHO$  ..... (R4)
- $HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$  ..... (R5)
- $2(NO_2 + hv \rightarrow NO + O)$  ..... (R6)
- $2(O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M)$  ..... (R7)



donde una reacción inicial entre  $RH$  (utilizado genéricamente para indicar un compuesto hidrocarbonado) y un radical  $OH$  da lugar a la producción de dos moléculas de  $O_3$  y un aldehído,  $RCHO$ . Pueden producirse además  $O_3$  adicional a partir de la degradación de  $RCHO$ . Por último debe tenerse en cuenta que, al igual que la oxidación de los hidrocarburos, el  $O_3$  puede generarse a partir de la oxidación del  $CO$  vía:

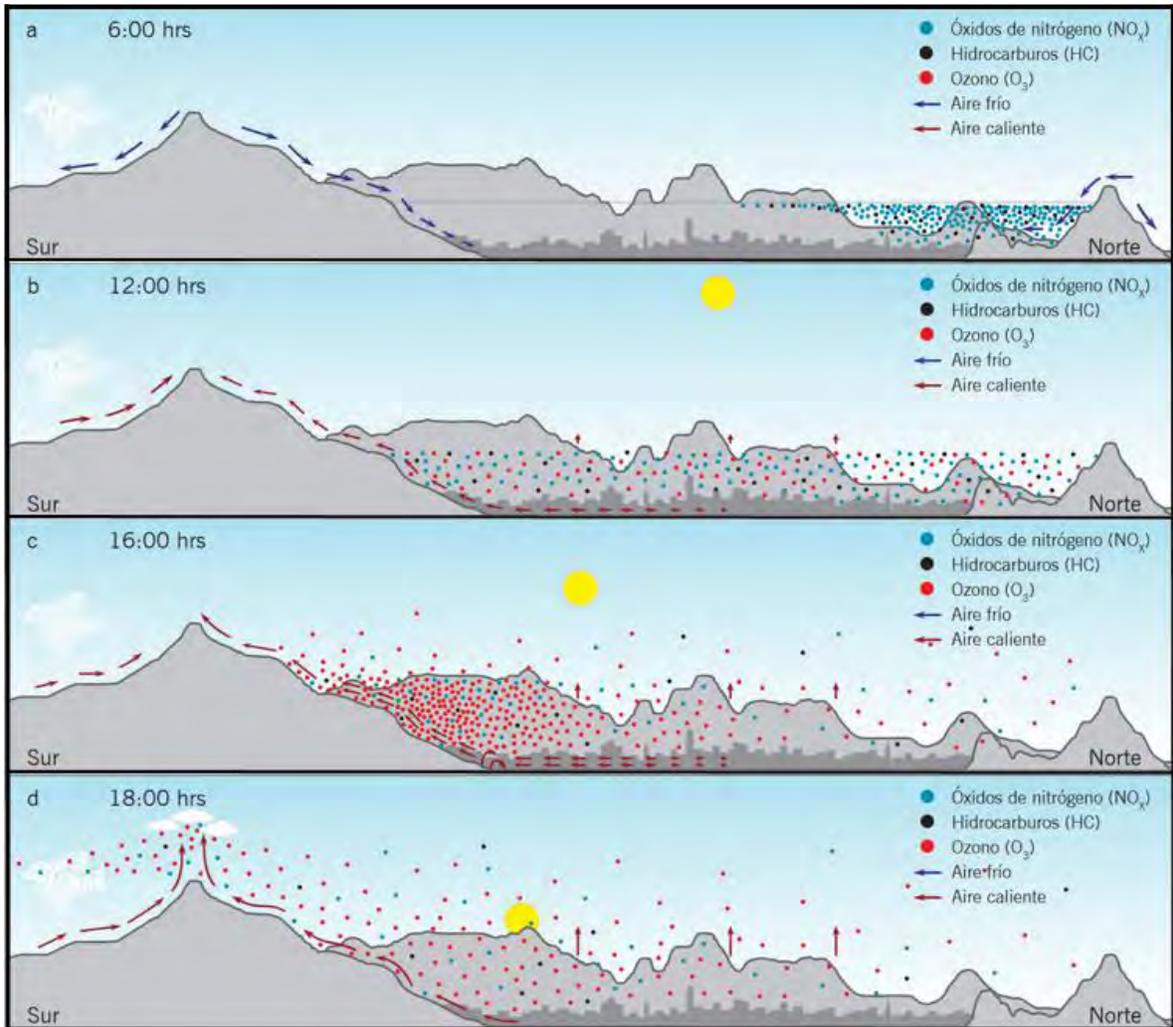
- (R8)  $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$  ..... (R8)
- (R9)  $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$  ..... (R9)

seguido de (R5), (R6) y (R7); Sin embargo, esta vía representa una fuente relativamente pequeña de  $O_3$  (Chameides, et al., 1992).

Cuando los niveles de hidrocarburos son relativamente altos y los niveles de  $NO_x$  son relativamente bajos, se ha observado que la producción  $O_3$  está limitada por la disponibilidad de  $NO_x$  y la reducción de hidrocarburos tiene poco o ningún efecto sobre el  $O_3$ . Inversamente, cuando los niveles de hidrocarburos son bajos y los niveles de  $NO_x$  son altos, la producción  $O_3$  está limitada por los hidrocarburos y las reducciones de  $NO_x$  son ineficaces (Chameides, et al., 1992).

En la ZMVM durante los meses de marzo a mayo son frecuentes los días despejados, con vientos escasos y con estabilidad atmosférica. Los cielos sin

nubes favorecen un rápido enfriamiento del suelo durante la noche, generando una capa de aire frío y denso cerca del suelo. El aire frío debajo de una capa de aire más tibio forma una inversión térmica. En las primeras horas de la mañana, con el inicio de las actividades urbanas, las emisiones de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno se acumulan lentamente sobre la ciudad y son atrapadas dentro de la inversión térmica (Figura 3a). A medida que el sol calienta gradualmente el suelo favorece un flujo desde el valle hacia las laderas de las montañas, que inicia con una débil corriente de aire que arrastra los contaminantes hacia las montañas del sur y poniente (Figura 3b), durante el desplazamiento la energía del sol activa las reacciones fotoquímicas que dan origen al ozono. Si existe estabilidad atmosférica en las capas atmosféricas superiores, el intercambio vertical de las masas de aire es lento y la contaminación se acumula gradualmente al pie de las montañas provocando un incremento importante en la concentración del ozono (Figura 3c). El calentamiento del suelo por la tarde refuerza el movimiento horizontal y vertical del viento favoreciendo la rápida dispersión de la contaminación (Figura 3d).



*Figura 3. Influencia de la geografía del Cuenca de México en el comportamiento del ozono (O<sub>3</sub>). Fuente (SEDEMA, 2017).*

Se especula que este patrón refleja la producción fotoquímica y el transporte descendente de aire rico en O<sub>3</sub> durante el día y la pérdida de O<sub>3</sub> por deposición seca y la reacción con NO<sub>x</sub> durante la noche cuando cesa la producción fotoquímica y el transporte vertical es inhibido por una inversión térmica (Chameides, et al., 1992).

#### **2.4 Formación de gotitas nubosas**

El problema clásico de la física de las nubes es explicar por qué las gotitas nubosas llegan a formarse en la atmósfera cuando el aire ascendente alcanza la

saturación de equilibrio (situación en la que las velocidades de evaporación y condensación de agua sobre una superficie son iguales). La respuesta está basada en el hecho de que la atmósfera contiene importantes concentraciones de partículas, de tamaño micrométrico y submicrométrico, que tienen una gran afinidad por el agua (Rogers, 1977). Estas partículas se denominan núcleos de condensación de nubes y al proceso mediante el que las gotitas de agua se forman sobre los núcleos, a partir de la fase vapor, se denomina nucleación heterogénea.

La precipitación se origina cuando el conglomerado de gotitas en la nube se hace inestable, y entonces unas gotas crecen a expensas de otras. Algunos de los mecanismos mediante los que la microestructura nubosa se inestabiliza son la colisión, o choque directo de las gotitas, y la coalescencia de las mismas que pueden resultar importantes en cualquier tipo de nube. El proceso de coalescencia tiende a predominar en aquellas nubes que sean relativamente calientes, con alto contenido acuoso y baja concentración de gotitas. Por otro lado, la interacción entre gotitas de agua y cristales de hielo está reservada a aquellas nubes que se desarrollan inicialmente a temperaturas superiores a los 0 °C y que después se elevan verticalmente hasta altitudes superiores, donde la temperatura es menor a 0 °C y existe la probabilidad de la formación de cristales de hielo (Rogers, 1977).

## CAPITULO III

### ANALIZADOR DE CARBÓN

El principio de los analizadores de carbón es la combustión de los compuestos de carbono de una muestra para finalmente obtener dióxido de carbono y agua. Los gases de combustión se hacen pasar a través de detectores de infrarrojo para el dióxido de carbono y la respuesta se recoge en un registrador. Los equipos pueden usarse para determinar niveles de carbón de diferentes muestras de agua.

Para realizar estos análisis se pueden utilizar diferentes técnicas de destrucción. Una de ellas es con un reactor de alta temperatura que oxida al carbón, ya sea a 680 °C soportado por un catalizador o a 1000 °C sin catalizador (Thermo Fisher Scientific, 2004-2007).

El método de alta temperatura sin catalizador dirige la muestra a un horno, utilizando altas temperaturas para destruir la muestra en el agua en dióxido de carbono y otros compuestos.

El agua junto con otros compuestos son enfriados para su posterior drenado y el dióxido de carbono es dirigido al detector de infrarrojo. Este método es recomendado para muestras no salinas y que son difíciles de oxidar.

#### 3.1 Carbón Total (CT)

El carbón total (CT) incluye el carbón orgánico y el inorgánico en formas de carbonatos ( $\text{CO}_3^{-2}$ ), bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) y  $\text{CO}_2$  disuelto en la muestra (Thermo Fisher Scientific, 2004-2007). Substrayendo el carbón inorgánico de los resultados del carbón total, se puede obtener los niveles de carbón orgánico.

### **3.2 Carbón Orgánico No Purgable (CONP)**

El CONP es el carbón orgánico no volátil presente en la muestra (Saarikoski, et al., 2008). Primero se elimina el carbón inorgánico (CI) de la muestra por medio de un tratamiento con ácido ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , persulfato de sodio) y un gas (aire u oxígeno) que es burbujeado en la muestra, mientras permanece en el vial, para convertirlo en  $\text{CO}_2$  (Bisutti, Hilke, & Raessler, 2004). Al realizar este procedimiento, existe la posibilidad de que algunos de los compuestos orgánicos volátiles se eliminen. Este método es usado después de analizar la muestra por CT y el resultado puede ser expresado directamente como carbón orgánico total (COT).

### **3.3 Detector**

Dos métodos habituales para detectar el dióxido de carbono son la conductividad y el infrarrojo no dispersivo (NDIR). Los métodos de detección basados en la conductividad funcionan detectando un aumento de la concentración de iones, lo que se atribuye a un aumento de la presencia de iones de bicarbonato y carbonato generados a partir de la oxidación de compuestos orgánicos. Los detectores de NDIR miden el dióxido de carbono determinando la cantidad de luz infrarroja absorbida en una distancia conocida.

El HiperTOC (equipo utilizado en el presente trabajo) utiliza un detector NDRI para detectar niveles de dióxido de carbono. El detector tiene dos celdas: una de 6 pulgadas y otra de 15 pulgadas y se ha demostrado de manera fiable que operan en un intervalo de 0-1000 ppm de gas de  $\text{CO}_2$  (Thermo Fisher Scientific, 2004-2007). Cada detector NDRI trabaja con una sola longitud de onda y una célula de muestra no reflexiva con temperatura controlada hecha de Pyrex.

## CAPÍTULO IV

### MUESTREO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 4.1 Muestreo

Se llevó a cabo un muestreo intensivo de agua de lluvia para analizar la mayor cantidad de muestras con el fin de observar las variaciones en pH y concentraciones de carbón total (CT) y carbón orgánico no purgable (CONP) a lo largo del año. Para la recolección de agua de lluvia se utilizó una estructura tipo trípode, un embudo de acero inoxidable y frascos de vidrio color ámbar de 120 mL, con la configuración mostrada en la Figura 4.



*Figura 4. Método de muestreo para la captación de agua de lluvia.*

Los frascos utilizados para el muestreo eran previamente lavados con agua corriente y Extran diluido al 5%, enjuagados dos veces con agua desionizada y una vez con agua grado HPLC. Una vez secos, eran tapados con láminas de papel aluminio y colocados dentro de una mufla a 280 °C por 24 horas, con el fin

de eliminar compuestos orgánicos volátiles. Terminado ese proceso eran tapados, dejando la lámina de papel aluminio entre el frasco y la tapa listos para usarse.

El embudo de acero inoxidable (para evitar problemas de absorción de compuestos orgánicos en la superficie del mismo (Decesari, Facchini, & Fuzzi, 2000)) de aproximadamente 30 cm de diámetro se limpiaba con agua desionizada, posteriormente se desinfectaba con isopropanol grado HPLC y finalmente se enjuagaba con agua grado HPLC. Ya seco, se tapaba para evitar su contaminación y era guardado hasta su uso.

Una vez recolectada el agua de lluvia de un evento, el frasco era tapado (dejando la lámina de aluminio) para su posterior análisis. Si no era posible analizar la muestra enseguida de su recolección, ésta era resguardada a 4 °C con el fin de minimizar las reacciones de los diferentes compuestos presentes en la muestra.

Se colectó agua de lluvia a partir del 26 de mayo del 2016 hasta el 12 de octubre del 2016 en el techo del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) (19.33°N, 99.18°O) de la Universidad Nacional Autónoma de México.

#### **4.2 Desarrollo experimental**

Se empleó un analizador de carbón HiperTOC (Figura 5), utilizando el método de oxidación del carbón a 1000 °C en un reactor de alta temperatura sin necesidad de un catalizador.



*Figura 5. Analizador de carbón Thermo Fisher Scientific, HiperTOC.*

Se desarrollaron curvas de calibración para carbón total (CT) y carbón orgánico no purgable (CONP o simplemente COT) y se analizaron las muestras de agua de lluvia utilizando viales de 35 mL con un tratamiento previo (idéntico al que se someten los frascos color ámbar para el muestreo de lluvia) para evitar contaminar el análisis.

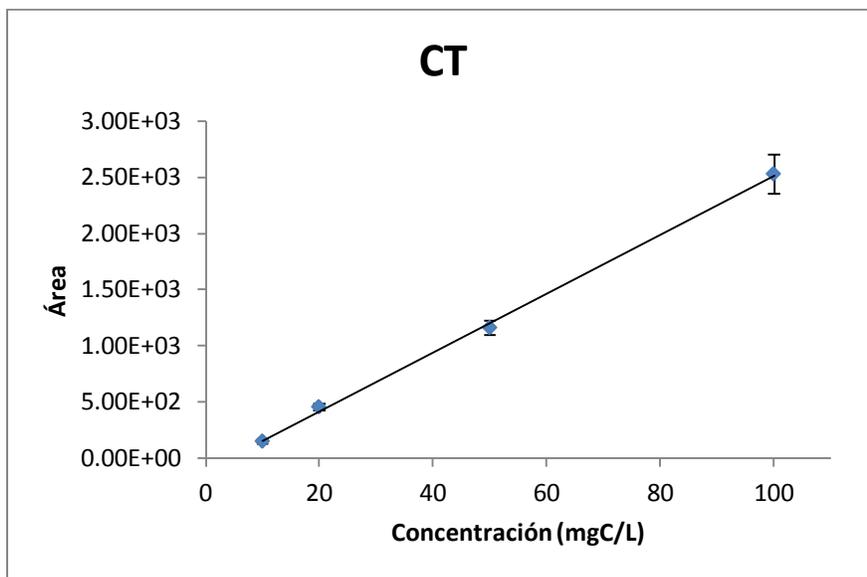
Para todas las muestras de agua de lluvia primero se estimó su contenido de CT, posteriormente, se trataban con persulfato de sodio a 0.5 M y burbujeados con un gas para remover el carbón inorgánico (CI) y así obtener su contenido de CONP.

## CAPÍTULO V

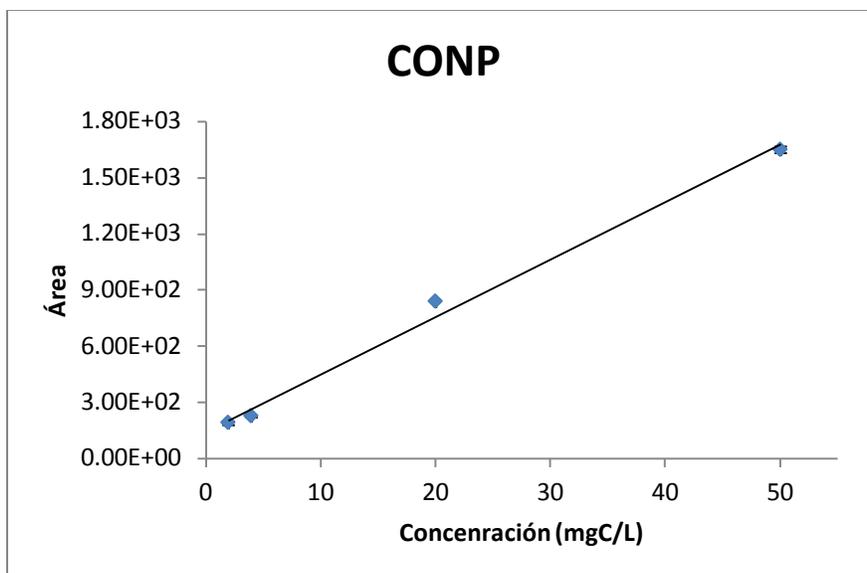
### RESULTADOS

#### 5.1 Curvas de calibración

Se realizaron soluciones madre de  $100 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$  para cada tipo de carbón: carbón total (carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ )) y carbón orgánico no purgable (biftalato de potasio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ )), con agua grado HPLC. De cada uno de éstas soluciones se tomaron ciertos volúmenes para obtener disoluciones con concentraciones de 10, 20, 50 y  $100 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$  para CT y 2, 4, 20 y  $50 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$  para COT. Se analizó por duplicado cada disolución de los dos tipos de carbón, obteniendo las curvas de calibración para CT (Gráfica 1) y COT (Gráfica 2), donde las barras verticales corresponden a la desviación estándar del área obtenida para los análisis de soluciones de referencia, mientras que las barras horizontales al valor de incertidumbre de la concentración analizada (ver Anexo I).



Gráfica 1. Curva de calibración para carbón total (CT).



*Gráfica 2. Curva de calibración para carbón orgánico no purgable (CONP).*

Se obtuvieron las ecuaciones mostradas en la Tabla 1 en función del área. El término de *ÁREA* corresponde a aquella obtenida bajo la curva del gráfico resultante del analizador de carbón menos el área promedio de los blancos.

*Tabla 1. Ecuaciones resultantes para cada tipo de carbón.*

Tipo de carbón	Ecuación	$r^2$
CT	CONC. = 0,038 (ÁREA) + 4,57	0,9943
CONP	CONC. = 0,033 (ÁREA) – 4,54	0,9970

La Tabla 2 muestra las mediciones del contenido de CT y CONP, datos de pH y lluvia acumulada para las muestras de agua de lluvia recolectadas durante la campaña, inyectadas directamente en el equipo HiperTOC. Las estimaciones de las concentraciones de carbón se expresan como el valor medio ( $\bar{x}$ ) de las mediciones del equipo y la incertidumbre está dada por la desviación estándar ( $\sigma_x$ ) dividida por la raíz cuadrada del número de inyecciones ( $\sqrt{N}$ ) (desviación estándar de la media). El límite de detección, LDD, para CT y CONP es 10,6 mgC·L<sup>-1</sup> y 2,4

mgC·L<sup>-1</sup>, respectivamente. Los datos de lluvia acumulados ( $R_{ac}$ ) corresponden a la cantidad de precipitación estimada por el pluviómetro TR-525M.

*Tabla 2. Resultados del contenido de CT y CONP para las muestras de agua de lluvia recolectadas. N1 y N2 corresponden al número de análisis realizados.*

Fecha	$R_{ac}$	pH	N1	CT	N2	CONP
dd/mm/aa	mm			mgC·L <sup>-1</sup>		mgC·L <sup>-1</sup>
26/05/2016	2,9	5,3	3	24,8 ± 0,6	3	16,6 ± 0,3
02/06/2016	1,8	6,2	3	20,3 ± 0,8	3	13,7 ± 1,7
07/06/2016	7,2	4,2	3	20,6 ± 0,5	3	11,9 ± 0,2
20/06/2016	3,3	5,1	3	21,5 ± 0,4	3	19,4 ± 1,0
21/06/2016	3,0	6,4	2	31,3 ± 2,8	-	-
26/07/2016	6,7	6,5	3	64,6 ± 3,4	3	45,0 ± 0,8
10/08/2016	4,7	5,5	3	24,8 ± 0,9	3	3,5 ± 0,1
16/08/2016	16,7	6,2	2	13,4 ± 0,6	1	3,3
24/08/2016	23,8	5,2	3	13,3 ± 1,1	3	3,4 ± 0,4
06/09/2016	2,9	7,3	3	11,8 ± 1,3	2	6,6 ± 1,9
12/09/2016	14,6	6,3	3	14,4 ± 0,6	3	3,9 ± 0,9
13/09/2016	0,4	6,8	3	14,9 ± 1,6	3	4,3 ± 0,4
19/09/2016	1,0	6,7	3	15,5 ± 0,7	3	7,8 ± 0,1
28/09/2016	6,9	4,4	3	11,0 ± 1,1	3	3,2 ± 0,2
12/10/2016	10,8	7,1	3	10,4 ± 0,5	3	2,5 ± 0,1

Las concentraciones de CT y CONP para las muestras de mayo a julio son mayores que las obtenidas para el período de agosto a octubre. La diferencia es más evidente es en el caso del CONP, donde los niveles de concentración durante el segundo período se reducen aproximadamente a la mitad, con respecto al primero. En el caso de la relación CONP/CT, la cantidad relativa del CONP en el primer período corresponde en promedio al 70% con respecto al contenido total de carbón. Por otro lado, la mayoría de los valores obtenidos para esta relación durante el segundo periodo de la campaña son menores al 30%.

Los valores obtenidos de pH de las muestras de agua de lluvia no presentan algún patrón o tendencia por temporada o cantidad de precipitación estimada por el pluviómetro. Se observa que para la mayoría de las muestras de agua de lluvia los valores de pH son muy cercanos a 7, lo cual indica un proceso de neutralización.

## CAPÍTULO VI

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

La formación de ozono es un proceso que depende fuertemente de la relación hidrocarburos/ $\text{NO}_x$ , la intensidad de la luz solar y la temperatura (Fehsenfeld, et al., 1992). La producción de  $\text{O}_3$  durante el día en la ZMVM está limitada por la concentración de hidrocarburos, por lo que aumentos en estas emisiones aumentan la producción de  $\text{O}_3$  (Tie, et al., 2007), así como las altas temperaturas ambientales propician la formación de éste contaminante en la troposfera (Molina & Molina, 2004).

La Tabla 3 muestra los niveles de concentración de  $\text{NO}_x$  y  $\text{O}_3$  en la atmósfera y la temperatura ambiente máxima registrada por la estación del CCA de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) para las mismas fechas en las que se realizaron los muestreos de agua de lluvia en este estudio. Las concentraciones de  $\text{O}_3$  presentadas para mayo y la primera mitad de junio corresponden con algunos de los niveles de contaminación registrados más altos en la ZMVM durante el 2016. Los datos históricos han demostrado que los valores más altos de concentración de  $\text{O}_3$  frecuentemente ocurren entre abril y junio. La Comisión Ambiental de la Megalópolis (CAME), organismo con el objetivo de llevar a cabo la planeación y ejecución de acciones en materia de protección al ambiente, de preservación y restauración del equilibrio ecológico en la ZMVM, en mayo del 2016 restringieron seis veces la circulación de al menos el 20% de los

vehículos en esta zona, debido a los altos valores de concentración de O<sub>3</sub> medidos en diferentes puntos del área metropolitana.

*Tabla 3. Medidas de las concentraciones de NO<sub>x</sub> y O<sub>3</sub> en la atmósfera y las temperaturas máximas registradas en la estación del CCA de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA).*

<b>Fecha</b>	<b>O<sub>3</sub></b>	<b>NO<sub>x</sub></b>	<b>T<sub>Max</sub></b>
<b>dd/mm/aa</b>	<b>ppb</b>	<b>ppb</b>	<b>°C</b>
26/05/2016	123	100	27,2
02/06/2016	104	79	24,2
07/06/2016	140	73	23,9
20/06/2016	47	42	23,6
21/06/2016	NA	76	21,5
26/07/2016	109	58	24,4
10/08/2016	81	81	25,3
16/08/2016	62	44	22,7
24/08/2016	93	80	23,1
06/09/2016	95	67	24,7
12/09/2016	111	51	25,0
13/09/2016	91	68	25,5
19/09/2016	67	44	25,1
28/09/2016	50	78	21,3
12/10/2016	NA	NA	25,3

Analizando la relación entre las concentraciones de CONP de la Tabla 2 y las concentraciones de NO<sub>x</sub> de la Tabla 3, se puede observar que los valores de concentración de O<sub>3</sub> superiores a 100 ppb coinciden cuando existe una combinación de altos niveles de CONP (>10 mgC·L<sup>-1</sup>) y NO<sub>x</sub> (>50 ppb) en las muestras de agua de lluvia, lo que es frecuente en el periodo entre los meses de mayo a julio. Por otro lado, la disminución en los niveles de CONP durante el periodo de los meses de agosto a octubre también coincide una reducción en las concentraciones de O<sub>3</sub> (con excepción del 12 de septiembre), aun cuando las

estimaciones de  $\text{NO}_x$  se mantienen similares durante toda la campaña. No se encontró efecto alguno de la temperatura en la producción de  $\text{O}_3$ .

La Tabla 4 muestra un conjunto de datos de concentraciones de compuestos orgánicos solubles en de agua de lluvia medidas en varias áreas urbanas alrededor del mundo. La comparación de los resultados obtenidos en este estudio durante el año 2016 en la Ciudad de México con otras áreas urbanas, muestra similitudes en los rangos de concentraciones de carbón orgánico disuelto (COD). Incluso los valores extremos, que pueden ser superiores a  $40 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ , coinciden con los medidos en China y Polonia.

*Tabla 4. Comparación de las concentraciones de COD en agua de lluvia obtenidas en este estudio con las de otros estudios realizados en áreas urbanas alrededor del mundo. Los valores mostrados corresponden a los resultados inferiores y superiores obtenidos.*

Lugar de muestreo	COD	Referencia
	( $\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ )	
Sao Paulo, Brasil	3,3 - 4,1	(Coelho, Francisco, Nogueira, & Campos, 2008)
Zagreb, Croacia	0,2 - 7,8	(Orlović Leko, et al., 2010)
Guangzhou, China	0,9 - 8,3	(Xu, et al., 2008)
Seoul, Korea	0,2 - 9,4	(Yan & Kim, 2012)
Poznań, Polonia	1,0 - 11,3 <sup>(a)</sup>	(Siudek, Frankowski, & Siepak, 2015)
Tokio, Japón	1,2 - 15,4	(Sempéré & Kawamura, 1994)
Los Angeles, EUA	2,0 - 18,0	(Kawamura, et al., 2001)
Tesalónica, Grecia	0,5 - 21,3	(Balla, Papageorgiou, & Voutsas, 2014)
Norte de China	0,3 - 44,1	(Yuepeng, et al., 2010)
Ciudad de México	2,5 - 45,0	Este estudio

<sup>(a)</sup> La concentración máxima de COD medida en agua de lluvia colectada en la ciudad fue de  $48.3 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ .

La contribución del carbón orgánico al carbón total en el agua de lluvia fluctuó a lo largo del año. Durante los meses de mayo a julio, la proporción CONP/CT fue en promedio del 70%, similar a los valores observados por Siudek et al. (2015) y

Yuepeng et al. (2010), disminuyendo para el período entre agosto y octubre a 31%.

La Figura 6 muestra las trayectorias de las masas de aire para 500 m y 1500 m sobre el nivel del suelo para algunas lluvias representativas de este estudio, calculadas por el Modelo Híbrido Lagrangiano de Trayectoria Integrada de Partícula Única (HYSPLIT, por sus siglas en inglés) el cual es un servicio del Laboratorio de Recursos Atmosféricos (Air Resources Laboratory, ARL) de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (National Atmospheric and Oceanic Administration, NOAA) de Estados Unidos. La mayoría de las masas de aire tenían una influencia continental, pero no hay una relación clara sobre el contenido de carbón con el origen de la masa de aire ni la dirección del viento en las muestras de agua de lluvia. Por lo tanto, es probable que una proporción significativa del carbón detectado en las muestras de agua de lluvia haya sido producida por fuentes ubicadas en la ZMVM después de haber sido *arrastrada* durante los eventos de precipitación.

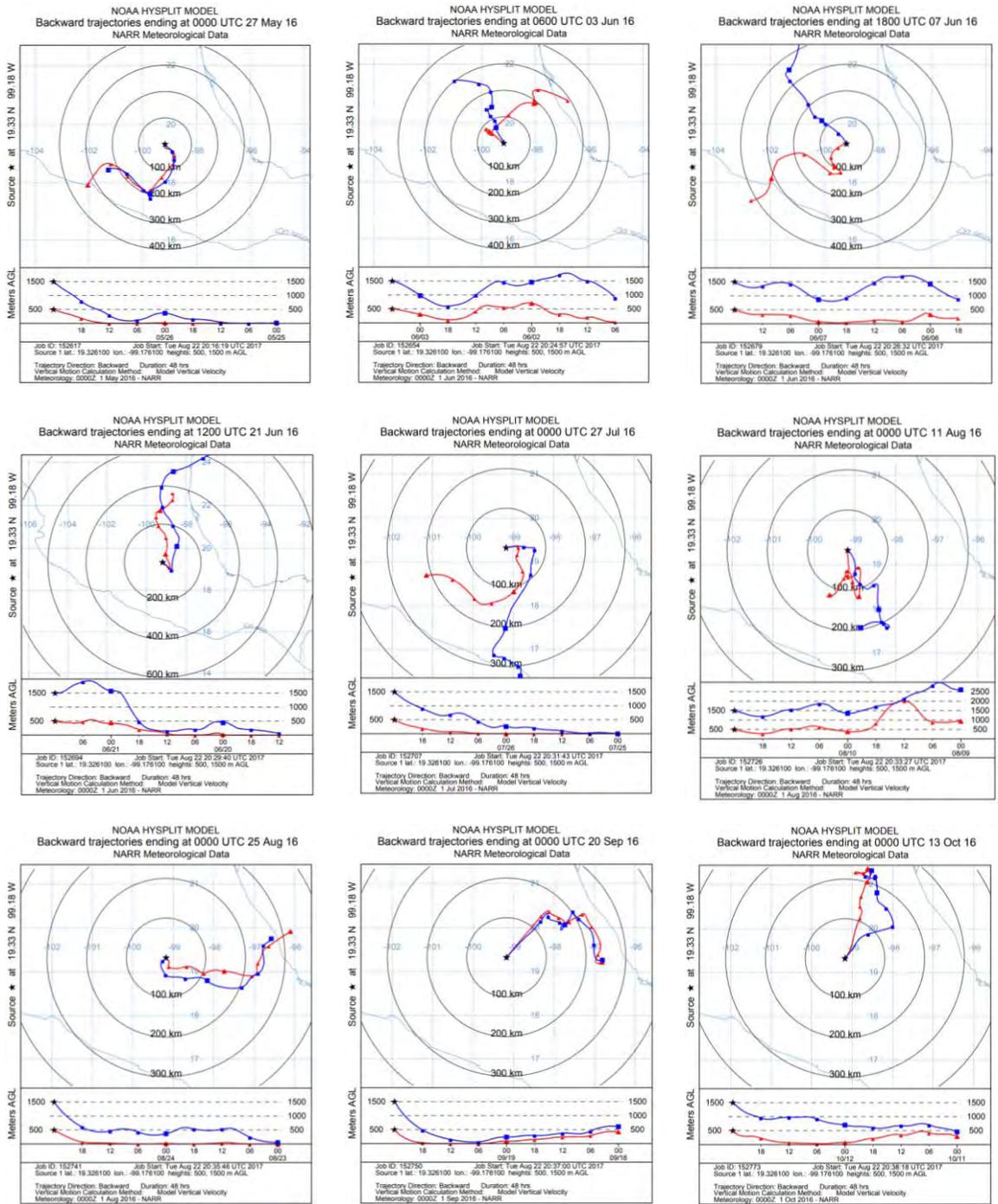


Figura 6. Diagramas de trayectoria retrasada de la masa de aire para algunos eventos de precipitación de la campaña observada durante la temporada del 2016. Examinando los datos de pH en la Tabla 2 y las trayectorias de las masas de aire de la Figura 6, se puede notar una tendencia a obtener mediciones mayores de pH

en las muestras de agua de lluvia cuando la dirección del viento proviene del Norte o Noreste respecto a aquellos casos cuando el viento llega desde el Sur o Suroeste. Báez et al. (2007) analizaron muestras de agua de lluvia al Sur de la Ciudad de México, encontrando iones  $\text{Ca}^{2+}$ , los cuales pueden tener su origen en las partículas de polvo del lecho seco del antiguo lago de Texcoco, arrastradas por el viento al Noreste de la ZMVM. Además, los mismos autores reportaron también la presencia de iones amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), provenientes del amoniaco de artículos de limpieza, industrias, excrementos y orina de mascotas domésticas y actividades agrícolas. Otra fuente importante de amoniaco puede ser producido por la gran cantidad de vehículos a motor de gasolina equipados con convertidores catalíticos (Perrino, Catrambone, Di Bucchianico, & Allegrini, 2002). La concentración elevada de  $\text{NH}_4^+$  parece indicar que el amoniaco es el principal compuesto neutralizante, contribuyendo en menor medida los iones  $\text{Ca}^{2+}$ . Estas especies alcalinas neutralizan los ácidos presentes en el agua de lluvia (Báez, Belmont, García, Padilla, & Torres, 2007).

## CAPÍTULO VII

### CONCLUSIONES

Se realizaron mediciones de los niveles de CT y CONP en muestras de agua de lluvia en un equipo HiperTOC. El análisis de estas concentraciones demostró cambios significativos en muestras recolectadas para los períodos comprendidos entre mayo-julio y agosto-octubre del 2016. Los valores medios para CT y CONP durante el primer período son  $23,7 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$  y  $15,4 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivamente. Para el segundo periodo de la campaña los valores correspondientes disminuyeron a  $14,1 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$  y  $4,5 \text{ mgC L}^{-1}$ . También se observó un cambio en la relación CONP/CT para ambos períodos: para las muestras de agua de lluvia recogidas entre mayo y julio, la proporción de compuestos orgánicos es del 70% del carbón total detectado, mientras que el mismo parámetro disminuye al 30% durante la última parte de la campaña.

Las diferencias en las concentraciones de CT y CONP coinciden con los niveles de contaminación reportados por la RAMA. Los datos históricos muestran que las concentraciones más altas de  $\text{O}_3$  en la troposfera generalmente ocurren entre abril y junio. Una comparación de los resultados de CONP en las muestras de agua de lluvia con los datos de  $\text{O}_3$  y  $\text{NO}_x$  sugiere que la producción de ozono troposférico en la ZMVM está limitada por la cantidad de compuestos orgánicos en el aire.

Las concentraciones de carbón observadas son similares a las reportadas en otras áreas urbanas situadas alrededor del mundo, particularmente en sus puntos más altos con el Norte de China y en Poznań, Polonia, y en promedio con las concentraciones medidas en Los Angeles, EUA.

El análisis de las trayectorias de las masas de aire a 500 m y 1500 m por encima de la superficie no muestra una asociación entre el contenido de compuestos de carbón en agua de lluvia y el origen éstas masas de aire. Esto sugiere que la mayor parte del carbón detectado en las muestras de agua de lluvia es producido por fuentes locales o cercanas. La muestra de agua de lluvia recogida el 26 de julio apoya esta suposición ya que el origen de la masa de aire está muy cerca de la cuenca de México y las concentraciones de CT y CONP obtenidas son las más altas para toda la campaña. Sin embargo, el origen de la masa de aire puede explicar la variación del pH observada en las muestras de agua de lluvia recolectadas alrededor del año. A partir de los datos generados en este trabajo se puede corroborar las observaciones reportadas por Báez y colaboradores con respecto a que los valores de pH en las muestras son mayores cuando la dirección del viento proviene del Norte o Noreste respecto a aquellos casos en los que el viento proviene desde el Sur o Suroeste.

El análisis de muestras de agua de lluvia para su composición en CT y CONP puede ser utilizado en otras regiones del país (principalmente ciudades) que carezcan de redes de monitoreo ambiental para así, obtener una referencia del nivel de contaminación que presentan por compuestos orgánicos y O<sub>3</sub>, con ayuda de un analizador de carbón y una metodología relativamente sencilla.

## BIBLIOGRAFÍA

- Aiken, A., Salcedo, D., Cubison, M., Huffman, J., DeCarlo, P., Ulbrich, I., & Docherty, K. (2009). Mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) – Part 1: Fine particle composition and organic source apportionment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6633–6653.
- Atkinson, R., & Arey, J. (2003). Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chem. Rev.*, 4605-4638.
- Báez, A., Belmont, R., García, R., Padilla, H., & Torres, M. (2007). Chemical composition of rainwater collected at a southwest site of Mexico City, Mexico. *Atmospheric Research*, 61-75.
- Balla, D., Papageorgiou, A., & Voutsas, D. (2014). Carbonyl compounds and dissolved organic carbon in rainwater of an urban atmosphere. *Environ Sci Pollut Res*, 12062–12073.
- Bisutti, I., Hilke, I., & Raessler, M. (2004). Determination of total organic carbon-an overview of current methods. *Trends in Analytical Chemistry*, 716-726.
- CCA, C. p. (2009). El mosaico de América del Norte. *Ozono Troposférico*.
- Chameides, W., Fehsenfeld, F., Rodgers, M., Cardelino, C., Martinez, J., Parrish, D., . . . Wang, T. (1992). Ozone Precursor Relationships in the Ambient Atmosphere. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*, 6037-6055.
- Chang, R. (2010). *Química*. China: McGraw-Hill.
- Coelho, C. H., Francisco, J. G., Nogueira, R. F., & Campos, M. L. (2008). Dissolved organic carbon in rainwater from areas heavily impacted by sugar cane burning. *Atmospheric Environment*, 7115–7121.
- Decesari, S., Facchini, M. C., & Fuzzi, S. (2000). Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*, 1481-1489.
- Delgado, J. M. (2005). *Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea*. Castellón de la Plana, España, España.
- Fehsenfeld, F., Calvert, J., Fall, R., Goldan, P., Guenther, A., Hewitt, N., . . . Zimmerman, P. (1992). Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. *GLOBAL BIOGEOCHEMICAL CYCLES*, 389-430.

- Gilardoni, S., Liu, S., Takama, S., Russell, L., Allan, J., Steinbrecher, R., . . . Baumgardner, D. (2009). Characterization of organic ambient aerosol during MIRAGE 2006 on three platforms. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5417–5432.
- Gysel, M., Weingartner, E., Nyeki, S., Paulsen, D., Baltensperger, U., Galambos, I., & Kiss, G. (2004). Hygroscopic properties of water-soluble matter and humic-like organics in atmospheric fine aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 35-50.
- INEGI. (2011). Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Censo de Población y Vivienda, 2010.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., & Van Dingenen, R. (2005). Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 1053-1123.
- Kawamura, K., Steinberg, S., & Kaplan, I. (2001). Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles. *Atmospheric Environment*, 3917-3926.
- Maderey, L. E. (1981). Intensidad de la precipitación en el Valle de México. *Boletín del Instituto de Geografía*, Volumen 10.
- Molina, M. J., & Molina, L. T. (2004). Megacities and Atmospheric Pollution. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 644-680.
- Orlović-Leko, P., Kozarac, Z., Čosović, B., Strmečki, S., & Plavšić, M. (2010). Characterization of atmospheric surfactants in the bulk precipitation by electrochemical tools. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 11-26.
- Perrino, C., Catrambone, M., Di Bucchianico, A., & Allegrini, I. (2002). Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions. *Atmospheric Environment*, 5385-5394.
- Rogers, R. (1977). *Física de las nubes*. España: Reverté.
- Saarikoski, S., Timonen, H., Saarnio, K., Aurela, M., Järvi, L., Keronen, P., . . . Hillamo, R. (2008). Sources of organic carbon in fine particulate matter in northern European urban air. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6281-6295.
- Salcedo, D., Onasch, T., Dzepina, K., Canagaratna, M., Zhang, Q., Huffman, J., & DeCarlo, P. (2006). Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry: results from the CENICA Supersite. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 925–946.
- SEDEMA, S. d. (2017, 04 05). <http://www.aire.cdmx.gob.mx>. Retrieved from <http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/publicaciones/simat-cartel-comportamiento-o3.pdf>

- Sempéré, R., & Kawamura, K. (1994). Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 449-459.
- Siudek, P., Frankowski, M., & Siepak, J. (2015). Seasonal variations of dissolved organic carbon in precipitation over urban and forest sites in central Poland. *Environ Sci Pollut Res*, 11087–11096.
- Taylor, J. R. (1997). *An Introduction to Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements*.
- Thermo Fisher Scientific. (2004-2007). HiperTOC User's Guide. Version: 2.0.3. Netherlands.
- Tie, X., Madronich, S., Li, G., Ying, Z., Zhang, R., García, A., . . . Liu, Y. (2007). Characterizations of chemical oxidants in Mexico City: a regional chemical/dynamical model (WRF-Chem) study. *Atmospheric Environment*, 1989-2008.
- Wallace, J., & Hobbs, P. (2006). *Atmospheric Science An Introductory Survey*. Canadá: Elsevier.
- Watson, J., Chow, J., & Fujita, E. (2001). Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. *Atmospheric Environment*, 1567-1584.
- Xu, T., Song, Z., Liu, J., Wang, C., Wei, J., & Chen, H. (2008). Organic composition in the dry season rainwater of Guangzhou, China. *Environ Geochem Health*, 53-65.
- Yan, G., & Kim, G. (2012). Dissolved organic carbon in the precipitation of Seoul, Korea: Implications for global wet depositional flux of fossil-fuel derived organic carbon. *Atmospheric Environment*, 117-124.
- Yuepeng, P., Yuesi, W., Jinyuan, X., Guiqian, T., Tao, S., Yinghong, W., . . . Fangkun, W. (2010). Study on dissolved organic carbon in precipitation in Northern China. *Atmospheric Environment*, 2350-2357.
- Zuk, M., Tzintzun, M. G., & Rojas, L. (2007). *Tercer almanaque de datos y tendencias de la calidad del aire en nueve ciudades mexicanas*. México: Instituto Nacional de Ecología (INE-Semarnat).

## ANEXO. INCERTIDUMBRES (ANÁLISIS DE ERROR)

Para asegurar la confiabilidad de los resultados es importante realizar la trazabilidad y la estimación de la incertidumbre en las mediciones. Esto implica el uso de materiales e instrumentos de medición calibrados, o en su defecto, verificados con patrones de las más altas cualidades metrológicas. Todos los instrumentos tienen imperfecciones de fabricación, están expuestos a perturbaciones externas durante una medición y son sujetos de empleo inadecuado por parte de los operadores. La incertidumbre es un parámetro, asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que pueden ser fundamentalmente atribuidos a lo que se mide.

En el desarrollo de esta investigación se hizo uso de varios equipos e instrumentos. Por lo tanto, se realizó un análisis de la propagación del error de cada uno para establecer la contribución de diversos factores.

Los instrumentos utilizados y su precisión son los que se muestran en la Tabla A1.

*Tabla A1. Instrumentos utilizados y su error.*

Instrumento	Error
Balanza Analítica	0,0001 g
Matraz aforado 100 mL	0,0001 L
Matraz aforado 25 mL	0,03 mL
Micropipeta 100-1000 $\mu$ L	0,0008 mL

Se realizaron soluciones madre de  $100 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$  para cada tipo de carbón: carbón total (CT) (carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ )) y

carbón orgánico no purgable (CONP) (biftalato de potasio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ )), con agua grado HPLC. Para calcular la concentración de las soluciones madre, se utilizó la siguiente ecuación:

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

en donde *Peso compuesto* es lo que se pesa del estándar, *PC* corresponde a la masa (g) de carbono en un mol de la sustancia, *PM* es el peso molecular de la misma.

El factor de error, de acuerdo a (Taylor, 1997) se calcula utilizando la ecuación A2:

$$\delta = \sqrt{\left(\frac{\text{error}1}{M1}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\text{error}n}{Mn}\right)^2} \quad \text{Ecuación A2}$$

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

Para obtener la concentración total de la solución madre del CT se suman las concentraciones individuales de los dos estándares (Taylor, 1997).

En la Tabla A2 se muestran los resultados obtenidos de las concentraciones de las soluciones madre con su error asociado, utilizando las ecuaciones anteriores.

*Tabla A2. Concentraciones y error asociado de las soluciones madre.*

Tipo de carbón	Concentración ( $\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ )
CT	1000,57 ± 1,07
CONP	1001,14 ± 1,11

Se hicieron diluciones a partir de las soluciones madre utilizando la ecuación A2 y A3 obteniendo los datos de concentraciones mostrado en la Tabla A3.

$$Concentración_{dilución} = \frac{Concentración_{sol.madre}(Volumen_{sol.madre})}{Volumen_{matraz}} \quad Ecuación A3$$

*Tabla A3. Concentraciones y errores de las diluciones.*

Tipo de carbón	Concentración (mgC/L)
<b>CT</b>	10,01 ± 0,03
	20,01 ± 0,04
	50,03 ± 0,09
	100,06 ± 0,15
<b>CONP</b>	2,00 ± 0,00
	4,00 ± 0,01
	20,02 ± 0,04
	50,06 ± 0,09

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

$$A_p = \frac{\Sigma \text{Área}}{\# \text{ de análisis}} \quad Ecuación A4$$

$$Varianza = \frac{\Sigma(A_i - A_p)^2}{\# \text{ de análisis}} \quad Ecuación A5$$

$$\sigma = \sqrt{Varianza} \quad Ecuación A6$$

donde  $A_p$  es el área promedio de los resultados del analizador de carbón y  $\sigma$  la desviación estándar.