



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“DETERMINACIÓN DE CARBONILOS EN LA
ATMÓSFERA POR CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS,
DURANTE EL PERIODO DE CONTINGENCIAS
AMBIENTALES DEL 2016 EN LA CIUDAD DE MÉXICO”

TESIS QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

MITZI GISSEL HERNÁNDEZ CASTRO

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. GEMA LUZ ANDRACA AYALA



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

AÑO 2018



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: VICTOR MANUEL LUNA PABELLO

VOCAL

PROFESOR: MARIA RAFAELA GUTIERREZ LARA

SECRETARIO

PROFESOR: GEMA LUZ ANDRACA AYALA

1er SUPLENTE

PROFESOR: SERGIO ADRIAN GARCIA GONZALEZ

2do SUPLENTE

PROFESOR: ALEJANDRA MENDOZA CAMPOS

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

LABORATORIO COMPARTIDO DE CROMATOGRFÍA DE LÍQUIDOS
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMOSFERA

ASESOR DEL TEMA

DRA. GEMA LUZ ANDRACA AYALA

SUPERVISOR TÉCNICO

M.C. LIDA ANDREA SOLORZANO GARCIA

SUSTANTE

MITZI GISSEL HERNÁNDEZ CASTRO

AGRADECIMIENTOS

Toda mi admiración y gratitud.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la valiosa oportunidad de superación y apertura a nuevos conocimientos.

A la Facultad de Química por sus aulas, por sus profesores que me han dado una formación rigurosa, por ser mi segundo hogar durante tantos años y hacerme madurar.

Al Centro de Ciencias de la Atmósfera en especial al Laboratorio Compartido de Cromatografía por esta experiencia invaluable en mi desarrollo profesional.

Al programa UNAM-DGAPA-PAPIIT IN111616 por el apoyo financiero brindado para poder llevar a cabo este proyecto.

Al Ing. Alfredo Rodríguez M. por su disposición para solucionar todos los aspectos de carácter técnico que se necesitaron para este trabajo.

Al Dr. Luis Gerardo Ruíz por todas las ideas y apoyo en la dirección de este trabajo.

A la Dra. Gema Luz Andraca por su constante asesoría, orientación, preocupación y amistad brindada para llevar a cabo este logro.

A la M. en C. Lida Solorzano por toda su ayuda y colaboración en el proyecto.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	III
ÍNDICE DE TABLAS.....	IV
ÍNDICE DE GRÁFICAS.....	VI
RESUMEN.....	VII
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	1
Objetivo general.....	2
Objetivos particulares.....	2
CAPITULO 2. ANTECEDENTES.....	3
2.1. Características de la ZMVM.....	3
2.2. Carbonilos.....	5
2.2.1. Actividad biológica y toxicidad de los carbonilos.....	5
2.2.2. Carbonilos en la atmósfera.....	7
2.2.3. Fuentes biogénicas.....	8
2.2.4. Fuentes antropogénicas.....	9
2.2.5. Producción fotoquímica de carbonilos.....	10
2.2.6. Importancia de monitorear los carbonilos.....	10
2.3. Técnicas de monitoreo de aire.....	11
2.3.1. Técnicas de monitoreo de carbonilos.....	12
2.4. Cromatografía de líquidos de alta resolución.....	14
2.4.1. Cromatografía en fase reversa.....	16
2.4.2. Curva de calibración.....	17
2.4.3. Límite de detección.....	18
2.4.4. Límite de cuantificación.....	19
2.5. Contingencias ambientales.....	19
2.5.1. Programa de Contingencia Ambiental.....	19
2.5.2. Programa de Contingencias Ambientales Atmosféricas 2016 en la Zona Metropolitana del Valle de México.....	20
CAPITULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	25
3.1. Equipo de muestreo.....	25
3.2. Metodología de muestreo.....	25
3.2.1. Calibración del método de muestreo.....	27
3.3. Descripción del sitio de muestreo.....	30
3.4. Metodología de análisis.....	32
3.4.1. Determinación de carbonilos por HPLC.....	32
3.4.2. Curva de calibración.....	33

3.4.3. Límite de detección y de cuantificación	36
3.4.4. Factor de recobro.....	37
CAPITULO 4. RESULTADOS.....	38
4.1. Resultados del muestreo.....	43
CAPITULO 5. DISCUSIÓN.....	54
CAPITULO 6. CONCLUSIONES.....	61
BIBLIOGRAFÍA.....	62
ANEXO 1. Cromatogramas de resultados.....	65
ANEXO 2. Propagación de errores.....	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Límite de la ZMVM (Academia Nacional de la Investigación Científica, 1995).....	4
Figura 2. Reacciones de isopreno en ambiente limpio y contaminado (Harley, 1999).....	9
Figura 3. Derivatización de DNPH (Harper, 2000).....	13
Figura 4. Diagrama de un HPLC (AMYD, 2017).....	14
Figura 5. Diagrama del sistema de muestreo.....	26
Figura 6. Tren de muestreo en azotea del CCA, que muestra la dirección del flujo de aire.....	26
Figura 7. Calibración del tren de muestreo.....	28
Figura 8. Ubicación del CCA en la ZMVM (Aire CDMX, 2017).....	31
Figura 9. Sitio de muestreo en el Centro de Ciencias de la Atmósfera (Aire CDMX, 2017).....	31
Figura 10. Elución de cartuchos.....	32
Figura 11. Análisis de muestras por HPLC.....	33
Figura 12. Calendario de los muestreos realizados para días con activación del PCAA 2016 y muestreos aleatorios.....	40
Figura 13. Modificaciones al PCAA desde el año 1990 al 2016 (Aire CDMX, 2017).....	60

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Efectos humanos por la exposición al CH ₂ O durante períodos de tiempo cortos.....	6
Tabla 2. Restricciones de circulación.....	22
Tabla 3. Periodos y horarios de muestreo.....	27
Tabla 4. Flujos utilizados en la calibración del tren de muestreo....	29
Tabla 5. Condiciones de la técnica analítica	32
Tabla 6. Límites de detección y cuantificación de CH ₂ O-DNPH	36
Tabla 7. Límites de detección y cuantificación de CH ₃ CHO -DNPH.	37
Tabla 8. Datos históricos de los días con contingencia 2016.....	39
Tabla 9. Resultados en µg/m ³ para el 3 de Mayo del 2016, día con contingencia	43
Tabla 9.1. Resultados en µg/m ³ para el 4 de Mayo del 2016, día con contingencia.....	43
Tabla 9.2. Resultados en µg/m ³ para el 20 de Mayo del 2016, día sin contingencia.. ..	44
Tabla 9.3. Resultados en µg/m ³ para el 21 de Mayo del 2016, día con contingencia.....	44
Tabla 9.4. Resultados en µg/m ³ para el 26 de Mayo del 2016, día sin contingencia.....	45
Tabla 9.5. Resultados en µg/m ³ para el 1 de Junio del 2016, día con contingencia.....	45
Tabla 9.6. Resultados en µg/m ³ para el 7 de Junio del 2016, día sin contingencia.....	46
Tabla 9.7. Resultados en µg/m ³ para el 13 de Junio del 2016, día sin contingencia.....	46
Tabla 9.8. Resultados en µg/m ³ para el 19 de Mayo del 2016, día sin contingencia.....	47

Tabla 9.9. Resultados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el 29 de Junio del 2016, día sin contingencia.....	47
Tabla 9.10. Resultados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el 1 de Julio del 2016, día sin contingencia.....	48
Tabla 10. Concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de CH_2O en días con contingencia.....	55
Tabla 11. Concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de CH_3CHO en días con contingencia.....	55
Tabla 12. Concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de CH_2O en días con muestreo aleatorio.....	55
Tabla 13. Concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de CH_3CHO en días con muestreo aleatorio.....	56
Tabla 14. Concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de CH_2O por hora de muestreo en días con contingencia.....	56
Tabla 15. Concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de CH_2O por hora de muestreo en días sin contingencia.....	56
Tabla 16. Concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de CH_3CHO por hora de muestreo en días con contingencia.....	57
Tabla 17. Concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de CH_3CHO por hora de muestreo en días sin contingencia.....	57

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Calibración del tren de muestreo.....	29
Gráfica 2. Curva de calibración para CH ₂ O en concentraciones 0.05 a 1 ppm.....	34
Gráfica 3. Curva de calibración para CH ₂ O en concentraciones de 1 a 30 ppm.....	35
Gráfica 4. Curva de calibración para CH ₃ CHO en concentraciones 0.05 a 1 ppm.....	35
Gráfica 5. Curva de calibración para CH ₃ CHO en concentraciones de 1 a 30 ppm.....	36
Gráfica 6. Días con contingencia (CH ₂ O µg/m ³).....	48
Gráfica 7. Días con contingencia (CH ₃ CHO µg/m ³).....	49
Gráfica 8. Días sin contingencia (CH ₂ O µg/m ³).....	49
Gráfica 9. Días sin contingencia (CH ₃ CHO µg/m ³).....	50
Gráfica 10. Horarios de muestreo con contingencia (CH ₂ O µg/m ³).....	50
Gráfica 11. Horarios de muestreo sin contingencia (CH ₂ O µg/m ³).....	51
Gráfica 12. Horarios de muestreo con contingencia (CH ₃ CHO µg/m ³).....	51
Gráfica 13. Horarios de muestreo sin contingencia (CH ₃ CHO µg/m ³).....	52
Gráfica 14. Concentraciones promedio de CH ₂ O y CH ₃ CHO (µg/m ³).....	52

RESUMEN

La contaminación pone en riesgo las condiciones de vida de todas las especies, incluyendo la del hombre, por lo que se ha hecho indispensable desarrollar investigaciones ambientales con el fin de conocer los contaminantes y poder determinar el origen, propagación, concentración, toxicidad y niveles tolerables para la salud de los contaminantes presentes en la atmósfera para poder controlar sus emisiones.

Por lo cual ha sido necesario que el Gobierno de la Ciudad de México en coordinación con la sociedad, asuma esfuerzos y sean corresponsables en el propósito de disminuir la emisión de contaminantes a la atmósfera.

Entre dichas medidas se destaca el Programa para Contingencias Ambientales Atmosféricas (PCAA) el cual se aplica en las 16 delegaciones de la Ciudad de México y en los 18 municipios conurbados del Estado de México que integran la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) en las cuales la Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México, está facultada para emitir lineamientos de prevención y control de la contaminación ambiental, así como determinar y aplicar, en coordinación con las demás autoridades competentes, los programas y medidas para prevenir y controlar contingencias y emergencias ambientales.

Sin embargo, hoy en día no se cuenta con equipos de muestreo continuo ni normativas que regulen la emisión de carbonilos a la atmósfera. Asimismo, se ha demostrado la importancia de estudio de los carbonilos debido a que una vez que se encuentran en la atmósfera en cantidades significativas por procesos de foto-oxidación, forman con los hidrocarburos y otros compuestos orgánicos, radicales libres que intervienen en una serie de reacciones fotoquímicas que dan como consecuencia la contaminación del aire.

Los compuestos carbonilos son considerados tóxicos y perjudiciales para la salud.

En el presente trabajo se realizó la determinación y cuantificación de carbonilos (formaldehído y acetaldehído) en el aire atmosférico durante el periodo de contingencias ambientales 2016.

Para lo cual se llevaron a cabo muestreos activos con cartuchos adsorbentes impregnados de 2,4 – dinitrofenilhidrazina. Los muestreos se realizaron en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) localizado al sur de la Ciudad de México. Y para la identificación y cuantificación de las especies se utilizó Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC) con detección simultánea por uv-visible.

El promedio de concentración de formaldehído y acetaldehído es $15.47 \pm 0.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $13.65 \pm 0.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente, ambos con niveles más altos en horarios matutinos, dichas concentraciones influyen en la producción fotoquímica de ozono por lo cuál la determinación de carbonilos debe ser una labor importante entre las actividades de vigilancia y gestión de la calidad del aire por sus riesgos para la salud humana derivados de la contaminación atmosférica.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) se localiza en una cuenca elevada a 224 msnm, rodeada de una cadena montañosa y a una latitud de 19 ° N, su particular localización geográfica además de favorecer la acumulación de contaminantes hace que reciba una constante radiación solar que acelera la formación fotoquímica de contaminantes.

Las características geográficas y climáticas de la ZMVM, permiten reconocer una temporada seca – caliente (marzo - mayo) que se caracteriza por tener una humedad relativamente baja, con poca dispersión de contaminantes y alta radiación solar debido a esto los episodios y duración de las contingencias ambientales aumentan por lo que la Secretaría de Medio Ambiente (SEMARNAT) y la Comisión Ambiental de la Megalópolis (CAME) modificaron temporalmente el Programa de Contingencias Ambientales Atmosférica (PCAA) implementando medidas extraordinarias para regular la calidad del aire y brindar protección a la salud de los habitantes.

Se ha comprobado que los carbonilos son constituyentes comunes de atmósferas urbanas. Además de contaminantes primarios tóxicos, son importantes contaminantes secundarios que se forman a partir de un complejo mecanismo de foto-oxidación que involucra compuestos orgánicos volátiles, hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y radiación solar; actuando además como precursores de radicales libres y de ozono (O₃) (Cerón, 2016).

En México dependencias gubernamentales no monitorean de rutina estos compuestos debido a que no existe un equipo para su determinación automática, ni normatividad que los regule, por esta razón el presente trabajo se enfoca en determinar carbonilos en aire atmosférico durante el periodo del Programa de Contingencias Ambientales Atmosféricas (PCAA) 2016 para así poder evaluar la

variación de los niveles ambientales de estos contaminantes en relación a la influencia de emisión de las fuentes que se ajustaron durante el programa y de esta manera poder obtener un mejor conocimiento sobre la concentración de estos compuestos en el aire.

Objetivo general

Diseñar e implementar un tren de muestreo que permita capturar y analizar compuestos carbonilos en aire durante el Programa de Contingencias Ambientales Atmosféricas 2016 por medio de cromatografía de líquidos de alta resolución.

Objetivos particulares

- 1) Implementar un sistema de muestreo activo para carbonilos en aire.
- 2) Aplicar el método de análisis instrumental adecuado para identificar compuestos carbonilo y determinar las concentraciones obtenidas durante los muestreos.
- 3) Elaborar el perfil de carbonilos presente en aire para días con y sin contingencia ambiental en la Ciudad de México.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1. Características de la Zona Metropolitana del Valle de México

La ZMVM, se localiza en la región central de la República Mexicana, a una altura de 2,240 msnm, forma parte de la cuenca cerrada de 9,560 km² de superficie y abarca a la Ciudad de México (CDMX) y 18 municipios del Estado de México (Figura 1).

Se encuentra rodeada por una cadena montañosa que alcanza su nivel más alto hacia el sur con 3,952 msnm, mientras que en el norte la altura máxima es de 3,000 msnm. Debido a esta altura, el contenido de oxígeno del aire de la ZMVM es aproximadamente 23% menor que al nivel del mar, lo que contribuye a que los sistemas de combustión interna sean menos eficientes y emitan una mayor cantidad de contaminantes. Por otro lado, la cadena montañosa que la rodea impide una adecuada dispersión de contaminantes propiciando su estancamiento.

Además, su latitud a 19° N ocasiona que reciba una radiación solar intensa que acelera la formación fotoquímica de contaminantes atmosféricos. Así mismo, su ubicación en el centro del país permite que a lo largo del año resulte afectada por sistemas anticiclónicos, lo que provoca viento débil en superficie, con la consecuente dificultad para la dispersión de contaminantes (Valdez, 2000).

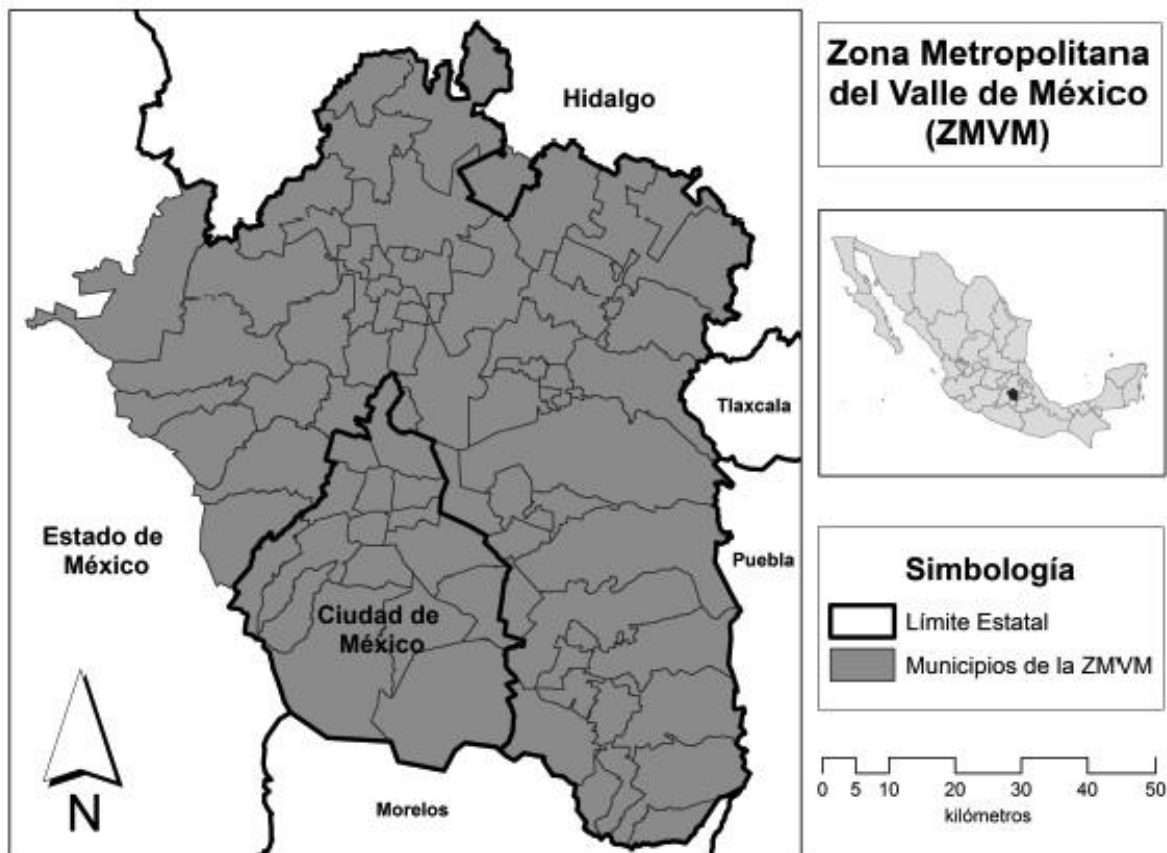


Figura 1. Límite de la ZMVM (INEGI,2012).

La presencia de cuatro subtipos de clima, como resultado de las diferencias de relieve y elevación, influyen significativamente en las condiciones meteorológicas de la ZMVM. Su temperatura media anual varía entre 12 y 18 ° C, con valores máximos entre abril y mayo y mínimos en diciembre y enero. Estas condiciones meteorológicas y climáticas del Valle de México permiten reconocer una estación húmeda y una estación de sequía, las cuales se dividen en estaciones seca – caliente y seca - fría. La primera comprende de marzo a mayo y la segunda de noviembre a febrero (INEGI, 2003).

La estación de lluvias y humedad relativamente alta se presenta desde mediados de mayo, pero se vuelve más evidente entre junio y octubre, descendiendo los niveles de algunos contaminantes.

Por otra parte, la ZMVM es una aglomeración urbana poblada con 22 millones de personas aproximadamente (INEGI, 2003).

En la que todos los días se vierten a la cuenca las emisiones de automóviles, industrias, además de las emisiones ocasionadas por las diversas actividades de sus habitantes.

2.2. Carbonilos

Los compuestos carbonilo pertenecen a la familia de sustancias químicas que contienen en su estructura el grupo carbonilo (C=O) que junto con otras agrupaciones atómicas constituye el grupo característico.

Los grupos carbonilo están presentes en una gran cantidad de compuestos orgánicos. Estos compuestos se comportan de manera similar en varios aspectos, pero difieren dependiendo de la identidad de los átomos unidos al carbono del grupo carbonilo (McMurry, 2012).

2.2.1. Actividad biológica y toxicidad de los carbonilos

Los aldehídos son contaminantes carbonílicos de interés para toxicólogos y el estudio de la contaminación ambiental de interiores y exteriores, así como para aquellos que participan en la elaboración de leyes y regulaciones ambientales y laborales, pues aún en bajas concentraciones estos compuestos exhiben cierto grado de toxicidad. Naturalmente los aldehídos participan como intermediarios en el metabolismo de humanos y animales; sin embargo, cuando ingresan al organismo como contaminantes pueden interactuar con macromoléculas biológicas, inhibiendo la biosíntesis de ácidos nucleicos y proteínas, y la división celular (mitosis). Como consecuencia, pueden causar toxicidad aguda, narcosis e irritación en la piel, dejándola susceptible al ataque por microorganismos. Actuar como muta génicos y carcinogénicos y, promover la reproducción de virus (Feron & Til, 1991).

La tabla 1 resume los posibles efectos agudos sobre los seres humanos, por exposición durante un tiempo corto, a los vapores de formaldehído (CH₂O).

Además, la exposición aguda de humanos a los vapores de acetaldehído (CH₃CHO), se asocia con la irritación de los ojos, la piel y el tracto respiratorio

(sensación de tos e irritación en la nariz y tórax), náuseas, vómito, dolor de cabeza, pérdida de la conciencia y edema pulmonar (U.S. EPA, 2017).

Tabla 1. Efectos humanos por la exposición al CH₂O durante períodos de tiempo cortos (WHO, 2017).

Efecto	Tiempo exposición	CH₂O (µg/m³)
Umbral de detección de olor	Exposición repetida	0.06-1.2
Umbral de irritación de ojos	Sin especificar	0.01-1.9
Umbral de irritación de tórax y la nariz	Sola o exposición repetida	0.1-3.1
Sensación de picazón en nariz y ojos	Sin especificar	2.5-3.7
Tolerable por 30 min (lagrimeo). Lagrimeo fuerte después de 1 h	30 min	5-6.2
Tolerable por 1 h (lagrimeo fuerte)	1 h	12-25
Dañino para la vida, edema, inflamación y neumonía	Sin especificar	37-60
Muerte	Sin especificar	60-125

La toxicidad de los aldehídos puede ser explicada por la naturaleza electrofílica del grupo carbonilo, el cual promueve reacciones específicas con los grupos nucleofílicos de proteínas y ácidos nucleicos.

2.2.2. Carbonilos en la atmósfera

Los carbonilos son constituyentes comunes en atmósferas urbanas. Son contaminantes tóxicos primarios, además de importantes contaminantes secundarios son originadores esenciales de radicales libres y óxidos de nitrógeno (NO_x).

Los carbonilos pueden ser contaminantes producidos directamente por combustión incompleta de biomasa y/o de combustibles fósiles, o contaminantes secundarios productos de la foto-oxidación atmosférica de hidrocarburos (Carlier, Hannachi, & Mouvier, 1986) y de las reacciones de alquenos con O_3 y NO_x , que se generan particularmente en la noche.

En el aire interior su presencia se asocia con las emisiones de materiales de construcción, muebles y productos de consumo. Los carbonilos son precursores y a la vez, productos de las oxidaciones fotoquímicas de compuestos orgánicos volátiles (COV's) con NO_x . El CH_2O , por ejemplo, es el precursor principal de los radicales hidroxilos (OH^\cdot), necesarios para la producción del O_3 .

La relativa importancia de las fuentes primarias y secundarias de carbonilos depende de la cantidad y la reactividad de los COV's en cuestión, la época del año, la hora del día, características de las fuentes móviles, tipo de vehículos y de combustibles. Las emisiones de CH_2O y, en algunos casos de CH_3CHO , aumentan con el uso de combustibles oxigenados, incluyendo metanol y etanol. Se puede suponer, que si la fracción de los vehículos accionados con metanol o gas natural aumenta las emisiones primarias de aldehídos, especialmente de formaldehído, podrían predominar sobre su producción secundaria, particularmente durante la noche y en las primeras horas de la mañana (Altshuller, 1993).

En el verano, cuando la formación fotoquímica es más significativa, la importancia de oxidaciones de COV's promovidas por luz, como fuente de carbonilos parece ser similar o aún más importante, que las emisiones primarias. En invierno, en cambio, predominan las emisiones primarias.

Sin embargo, se ha comprobado que los carbonilos pueden ser emitidos también por fuentes naturales (emisiones biogénicas) y a través de la oxidación fotoquímica de hidrocarburos naturales como el isopreno. A pesar de su significancia ambiental por ser precursores de radicales libres y de ozono, la investigación sobre carbonilos en México se ha enfocado principalmente al estudio de estos compuestos en grandes áreas urbanas como la ZMVM (Báez, Belmont, & Padilla, 1995).

2.2.3. Fuentes biogénicas

Las plantas emiten una gran cantidad de aldehídos especialmente, de cadena larga ($C_{24} - C_{32}$), que se depositan en la capa cuticular de las hojas de los frutos. La descomposición lipídica oxidativa de estos compuestos, inducida por la lipoxigenasa conduce a la formación de aldehídos de bajo peso molecular, estos compuestos contribuyen a la fragancia característica de las hojas frescas (Hatanaka, 1996). Otras fuentes directas, están representadas por las heces de insectos y de animales (Kesselmeier & Staund, 1999).

Los precursores biogénicos más significativos son algunos terpenos y el isopreno, que pueden generar concentraciones de aldehídos altas, dentro de una población vegetal dada (Altshuller, 1993). Los compuestos (Z)-3-hexen-1-ol y acetato de (Z)-3-hexenilo, emitidos por una gran cantidad de plantas, por ejemplo, pueden transformarse al propanal y, en presencia de los radicales $OH\cdot$ y NO_x , en CH_2O y CH_3CHO (Figura 2) (Atkinson, 1990) .

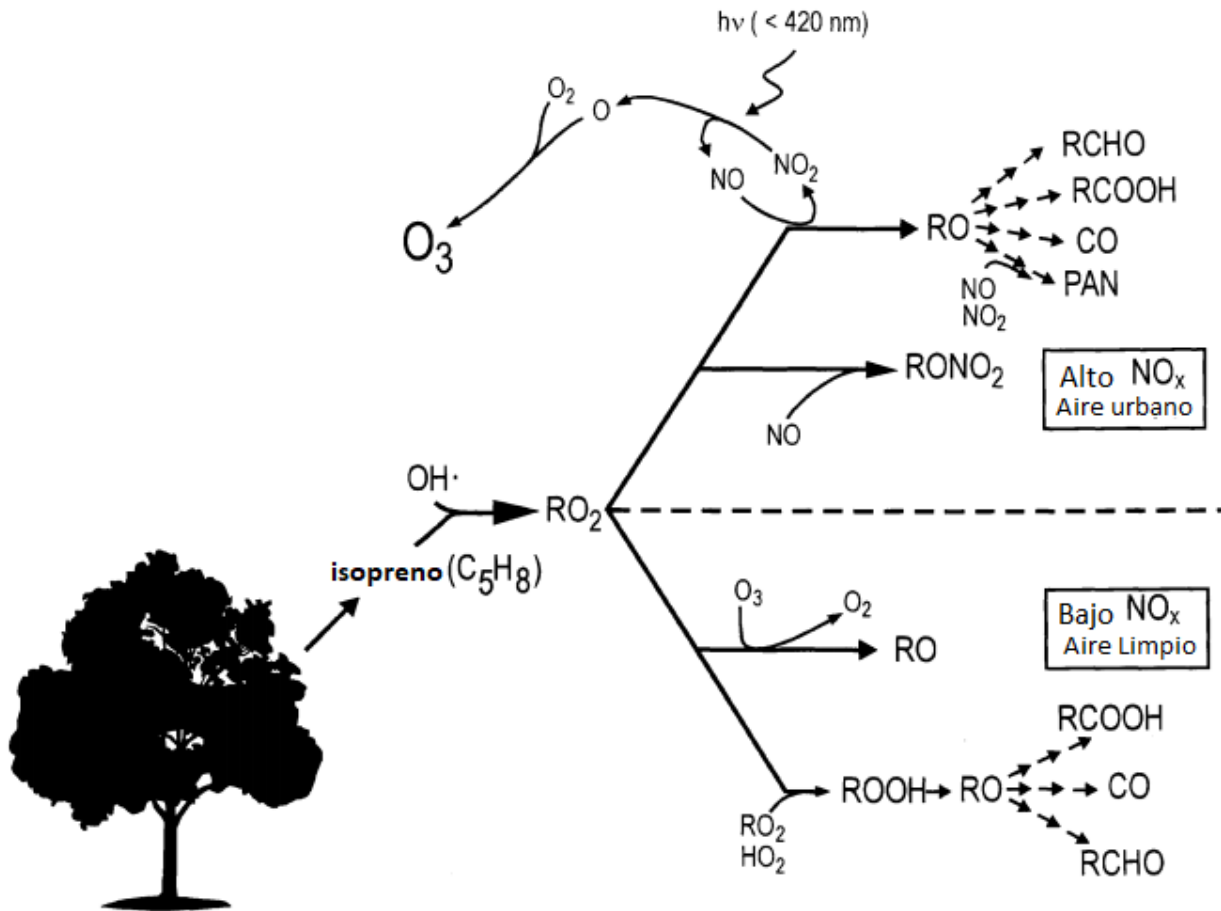


Figura 2. Reacciones de isopreno en ambiente limpio y contaminado (Harley, 1999).

2.2.4. Fuentes antropogénicas

La combustión incompleta y la degradación térmica (pirólisis) de sustancias orgánicas tales como combustibles, tabaco, grasas y algunos productos comestibles, dan lugar a la emisión de aldehídos.

Las fuentes principales incluyen fogones y chimeneas, que funcionan con leña, procesos que involucran la quema de carbón, quema de combustibles en automóviles e incineración de la basura (Lipari, Dasch, & Scruggs, 1984).

Además, los vehículos de motor, emiten hidrocarburos que experimentan oxidación química atmosférica, generando formaldehído y otros carbonilos.

2.2.5. Producción fotoquímica de carbonilos

Al ser los carbonilos contaminantes secundarios, la mayor fuente de carbonilos corresponde a las reacciones fotoquímicas de metano e isopreno y otros hidrocarburos, biogénicos y antropogénicos en las que adicionalmente se producen H₂O y O₃, según la ecuación (Tanner & Andrade, 1998).



El tiempo de vida de los aldehídos es del orden de horas, ya que reaccionan rápidamente vía fotólisis y/o con los radicales OH·, para generar otros radicales y aerosoles orgánicos y oxidantes tales como peroxiacetilnitrato (PAN) y O₃. (Tanner & Andrade, 1998).

2.2.6. Importancia de monitorear los carbonilos

En las zonas urbanas, los habitantes se han acostumbrado a vivir en atmósferas con diferentes grados de contaminación, algunas de ellas como la ZMVM, se ha caracterizado por ser una de las más contaminadas del mundo, a pesar de la reglamentación diseñada para controlar dicha contaminación.

En la atmósfera se presenta un grupo de sustancias conocidas como carbonilos, entre ellas las más abundantes son el formaldehído, el acetaldehído y la acetona que, por sus propiedades e importancia, han sido estudiadas en los países industrializados.

» El formaldehído es un compuesto irritante del sistema respiratorio superior, que produce síntomas tales como irritación de ojos, nariz y garganta, comúnmente asociado con la exposición en ambientes interiores de este gas, y probable carcinógeno.

» El acetaldehído es un compuesto tóxico que, cuando se aplica externamente, por periodos prolongados, resulta irritante y, probablemente, carcinógeno.

» La acetona es un compuesto que, al respirarse en niveles moderados, puede

causar irritación de nariz, garganta, pulmón y ojos y, a niveles altos, produce dolor de cabeza, mareos, confusión e incremento del pulso (Báez, 1999) .

2.3. Técnicas de monitoreo de aire

Existen varias metodologías analíticas para el monitoreo de aire, las cuales van desde los métodos de cribado, menos sofisticados en los que se utilizan instrumentos de lectura directa con la exactitud y precisión relativamente bajas, hasta los métodos de recolección, que son más precisos y exactos. En ambos casos se incluyen tanto el muestreo de aire, como la detección y la cuantificación de los contaminantes.

Las técnicas de recolección para monitoreo de aire permiten, ya sea la toma de una muestra completa en un recipiente adecuado (bombas de acero inoxidable, bolsas de propileno, etc.) o el muestreo y la concentración simultáneos de los compuestos químicos, sobre alguna clase de material adsorbente. A diferencia de los métodos de cribado, estas técnicas permiten alcanzar mayor sensibilidad y brindan mayor precisión y exactitud en la cuantificación. El proceso global incluye el atrapamiento de los analitos, transporte al laboratorio y análisis de la muestra; las tres etapas tienen la misma importancia en el proceso y deben ser realizadas con sumo cuidado a fin de obtener resultados confiables (Harper, 2000).

A su vez, cada una de las metodologías para la toma de muestras de aire, puede involucrar muestreo activo o pasivo. En el primer caso, se utilizan fuentes de energía y bombas, para impulsar el aire a una velocidad de flujo constante a través del medio de muestreo. Por el contrario, el muestreo pasivo, depende sólo de la energía cinética de las moléculas gaseosas y de su difusión hacia el sistema de recolección (Abir & Janusz , 2000).

El muestreo activo puede aplicarse por períodos de tiempo largos, lo que permite obtener datos sobre niveles promedio de contaminante. Entre sus desventajas figuran los costos y la complejidad del equipo, que incrementa la probabilidad de errores durante la toma de muestras.

El monitoreo de la calidad del aire requiere metodologías sensibles, precisas y con límites de detección bajos, especialmente, para el estudio de muestras ambientales, donde los analitos se presentan en concentraciones relativamente bajas o a nivel de trazas.

La limpieza de los medios sólidos y la desorción de los analitos atrapados sobre sus superficies, empleando extracción líquida, puede llegar a ser un proceso largo sin embargo depende del tipo de muestreo realizado.

2.3.1. Técnicas de monitoreo de carbonilos

Para el análisis de carbonilos en aire se han reportado varias metodologías, las cuales varían según su sensibilidad, así como en el número y la clase de analitos que pueden ser detectados:

Métodos in situ

Hoy en día, hay dos técnicas para medir aldehídos directamente en el aire sin necesidad de utilizar muestreos. La espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y la Absorción Diferencial Óptica Cercana al UV.

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

La Absorción Óptica Diferencial se ha utilizado en este campo al medir concentraciones de formaldehído por medio de tres fuertes bandas de transición cercanas al ultravioleta. Se utiliza como fuente de luz una lámpara de xenón a alta presión (Razo, 1996).

Burbujeadores

En forma general, la técnica utiliza como reactivos de derivatización el bisulfito, ácido cromotrópico, metilbenzotiazolona ó 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) siendo

éste último el más utilizado, el sistema es similar al de un frasco lavador de gases; suelen ser complicados y laboriosos por su mantenimiento y por el tiempo que requieren para colocar, transportar y almacenar los reactivos como las muestras, cuando se trabaja en campo (García, 1995).

Cartuchos de adsorbentes

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. Los adsorbentes empleados son diversos: esferitas de vidrio, filtros de fibra de vidrio, sílica gel y materiales enlazados con C₁₈ (Martinez, 2000).

Este es un método sensible y específico para analizar carbonilos. Por medio de cartuchos adsorbentes se hacen reaccionar los carbonilos con DNPH. Cuando los compuestos carbonilos de las muestras de aire se adsorben en los cartuchos de DNPH, se obtienen hidrazonas derivadas según el siguiente esquema (Figura 3).

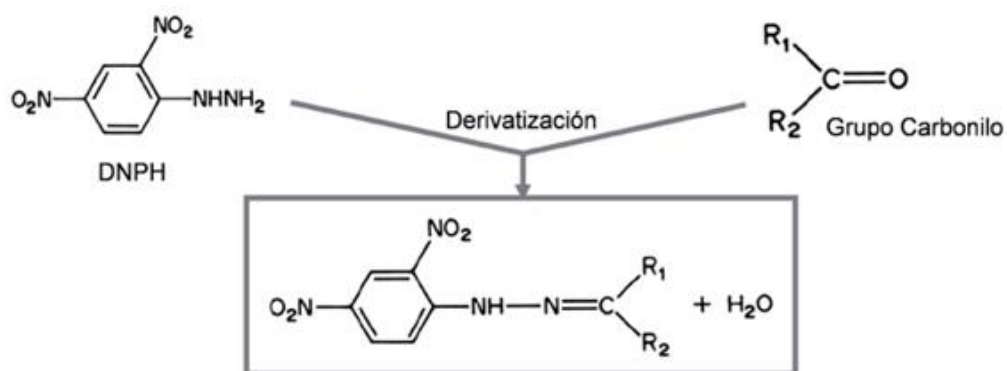


Figura 3. Derivatización de DNPH (Harper, 2000).

Esto se da por medio de una adición nucleofílica y eliminación de agua dando como producto las hidrazonas derivadas que son separadas y analizadas por cromatografía de líquidos (HPLC) en la región ultravioleta alrededor de 360 nm, con las cuál se obtiene una alta sensibilidad en el análisis (Waters, 2016).

2.4. Cromatografía de líquidos de alta resolución

La cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés High-Performance Liquid Chromatography) es una técnica utilizada para separar los componentes de una mezcla. Consiste en una fase estacionaria y una fase móvil.

La fase móvil (líquido) circula en contacto con la fase estacionaria (sólido) al introducir una mezcla de sustancias (analito) en la corriente de la fase móvil.

Cada analito avanzará a lo largo del sistema con una velocidad diferente que dependerá de su afinidad por cada una de las fases. Esto supone que después de terminado el recorrido de la muestra por la columna, cada una de las sustancias introducidas en el sistema eluirá con un tiempo diferente, es decir, estarán separadas (Hobart, 1991).

Un equipo de HPLC básicamente debe contar con un sistema de bombeo que impulse el flujo de la fase móvil a través de la columna, una columna que separe los componentes de la muestra, un detector que mida alguna característica de dichos componentes conforme van saliendo de la columna y un procesador que convierta la señal electrónica del detector en un cromatograma (Figura 4).

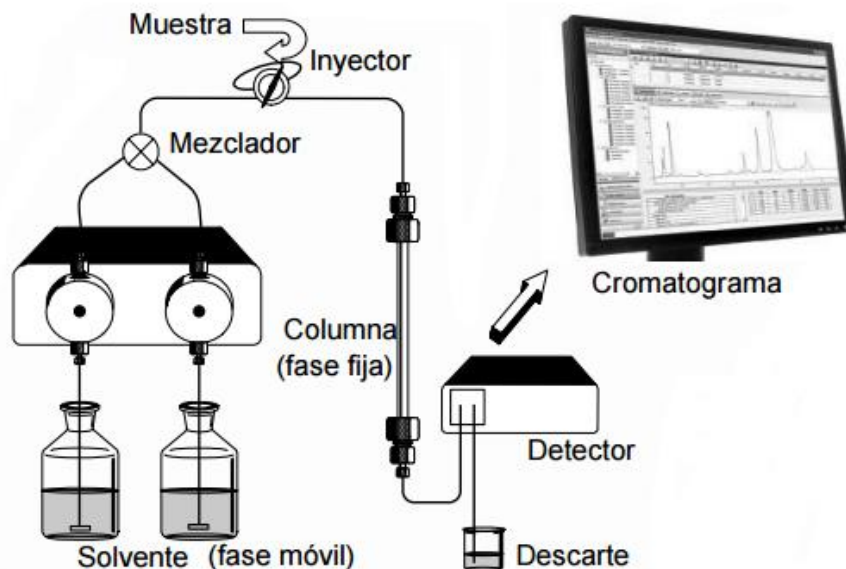


Figura 4. Diagrama de un HPLC (AMYD, 2017).

Enseguida se explica brevemente unos de los componentes de HPLC:

Sistemas para el tratamiento de los disolventes

Los recipientes que contienen los solventes a menudo se equipan con un sistema para eliminar los gases disueltos como oxígeno y nitrógeno, que interfieren formando burbujas en los sistemas de detección.

Un desgasificador puede consistir en un sistema de bombeo por vacío, dispositivos para calentar y agitar los disolventes o sistemas de difusión que permiten arrastrar los gases disueltos fuera de la solución mediante finas burbujas de un gas inerte de baja solubilidad.

Sistemas de bombeo

Las bombas utilizadas en el HPLC son muy potentes y precisas. El flujo debe ser libre de pulsaciones y con un caudal que pueda variar entre 0.1 y 10 mL/min, la presión puede ser hasta 6000 psi y todos los componentes deben ser resistentes a la corrosión.

Sistemas de inyección de la muestra

A menudo, el factor limitante en la precisión de las medidas en la cromatografía de líquidos por HPLC, es la reproducibilidad con que se puede introducir la muestra a la columna. Los volúmenes que se emplean en cada inyección han de ser muy pequeños 20 mL hasta 500 mL.

Columnas

La separación de los componentes de la muestra se produce en la columna.

La mayoría de las columnas para HPLC se construyen con tubos de acero inoxidable de diámetro interno uniforme.

Para aumentar la vida de la columna analítica se coloca delante una pre-columna que elimina la materia en suspensión y los contaminantes de los disolventes.

Termostatos

En muchas aplicaciones no se necesita un control estricto de la temperatura y las columnas trabajan a temperatura ambiente. Sin embargo, si se controla la temperatura de las columnas se obtienen mejores cromatogramas. La mayoría de los aparatos lleva hornos que controlan la temperatura en las columnas.

Detectores

Los detectores en cromatografía de líquidos como HPLC son de dos tipos básicos. Los detectores basados en una propiedad de la fase móvil que responden a cambios en el índice de refracción, la constante dieléctrica o la densidad, las cuales se modifican por la presencia de los analitos. Por contraste, los detectores basados en una propiedad del soluto responden a alguna de las propiedades de la muestra como es la absorción en UV, fluorescencia, etc. (Soto & Guadarrama, 2004).

2.4.1. Cromatografía en fase reversa

La cromatografía en fase reversa (RPC por sus siglas en inglés Reversed Phase Chromatography) permite separar moléculas en base a su polaridad. Es un proceso de partición en donde los solutos están distribuidos entre la fase estacionaria no polar y una fase móvil polar (Aguilar, 1999).

La fase estacionaria para cromatografía de fase reversa consiste en una matriz porosa e insoluble a la que se le han unido químicamente compuestos hidrofóbicos. Los soportes para casi todos los rellenos se preparan con sílica rígida, formada por partículas mecánicamente resistentes, porosas y uniformes.

Por otro lado, la retención hidrofóbica del soluto en la fase estacionaria puede disminuir añadiendo un disolvente orgánico a la fase móvil acuosa.

Los solutos no polares tienden a adsorberse en la fase estacionaria y se mueven a través del sistema más lentamente que los solutos polares. La cantidad de muestra que se une a la fase estacionaria depende de las propiedades químicas y físicas de la molécula que va a ser adsorbida y de la polaridad de la fase móvil y estacionaria.

Así, conforme menos polar sea la fase móvil, menor será la adsorción de la muestra a la fase estacionaria.

El mecanismo que se ha propuesto para explicar el mecanismo por el cual estas superficies retienen a los solutos es el siguiente. Cuando un soluto se disuelve en agua, las fuerzas de atracción entre las moléculas de agua se distorsionan o se rompen. Únicamente los solutos altamente polares o iónicos pueden interactuar con la estructura del agua. Los solutos no polares casi no interactúan con estas estructuras y como consecuencia “abandonan” la fase móvil para adsorberse al hidrocarburo de la fase estacionaria. La fuerza motriz de la retención ni es la interacción favorable del soluto con la fase estacionaria, sino el efecto de repulsión del disolvente por el soluto (Soto & Guadarrama, 2004).

2.4.2. Curva de calibración

Una curva de calibración es la representación gráfica de una señal que se mide en función de la concentración de un analito. La calibración incluye la selección de un modelo para estimar los parámetros que permiten determinar la linealidad de esa curva y, en consecuencia, la capacidad de un método analítico para obtener resultados que sean directamente proporcionales a la concentración de un compuesto en una muestra, dentro de un determinado intervalo de trabajo. En el procedimiento se compara una propiedad del analito con la de los estándares de concentración conocida del mismo analito o de algún otro con propiedades apropiados para la resolución del problema de acuerdo con el analito que se desee determinar.

La etapa de calibración analítica se realiza mediante un modelo de línea recta que consiste en encontrar la recta de calibrado que mejor ajuste a una serie de “n” puntos experimentales, donde cada punto se encuentra definido por una variable “x” (variable independiente, generalmente concentración del analito de interés) y una variable “y” (variable dependiente, generalmente respuesta instrumental). La recta de calibrado se encuentra definida por una ordenada al origen (b) y una pendiente (m), mediante la ecuación $y=mx + b$.

A partir de la curva de calibración (conjunto de concentraciones que describen el intervalo en el cual se deberá cuantificar el compuesto por analizar) y a fin de asegurar que la recta encontrada con los puntos experimentales se ajuste correctamente al modelo matemático de la ecuación se calculan los valores de la ordenada al origen, la pendiente y el coeficiente de correlación (r^2).

Para construir la curva de calibración se utilizan disoluciones que contienen concentraciones conocidas de analito, llamadas disoluciones estándar.

Los estándares para construir la recta de calibrado deben ser preparadas en forma independiente, a partir de una o varias soluciones madre; el número de puntos a escoger dependerá del uso que se dé a la recta de calibrado.

Es muy importante efectuar la medida del “blanco”, que son las disoluciones que contienen todos los reactivos y disolventes usados en el análisis, pero sin el analito. Los blancos miden la respuesta del procedimiento analítico a las impurezas o especies interferentes que existan en los reactivos o, simplemente, a las especiales características del instrumento de medida. La medida de la señal del blanco puede realizarse: registrando directamente la señal del blanco e incluir este punto experimental en la recta de calibrado con $x=0$ como señal del blanco (Dosal, 2010).

2.4.3. Límite de detección

El límite de detección (LOD) se define habitualmente como la cantidad o concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con fiabilidad por un método analítico determinado.

En términos generales, el límite de detección 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 (Miller. & Miller., 2002).

$$\text{Límite de detección (LOD)} = y_B + 3S_B \quad (1)$$

2.4.4. Límite de cuantificación

Límite de cuantificación (LOQ), se define como la magnitud mínima que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud el cual es considerado como el límite inferior para medidas cuantitativas precisas, como opuesto a la detección cualitativa.

$$\text{Límite de cuantificación (LOQ)} = y_B + 10S_B \quad (2)$$

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. El valor de la ordenada al origen se puede utilizar como una estimación de y_B (señal del blanco) la propia señal del blanco; debería ser una estimación exacta de y_B que el simple valor de la medida del blanco (Miller. & Miller., 2002).

2.5. Contingencias ambientales

Es un mecanismo de carácter regulatorio que se aplica en la ZMVM, en el cual se emplean ciertas medidas cuando se presenta un episodio de contaminación severa.

En el momento que las normas de calidad del aire son rebasadas y especialmente cuando se presentan episodios de alta contaminación atmosférica, se activa el denominado Programa de Contingencia Ambientales Atmosféricas (PCAA) .

2.5.1. Programa de Contingencia Ambientales Atmosféricas

Un episodio de alta contaminación puede definirse como una situación eventual y transitoria declarada por las autoridades competentes, cuando la concentración de contaminantes en la atmósfera alcanza niveles dañinos a la salud de la población

en general. Por ello, para hacer frente a una situación de esta naturaleza los objetivos que se persiguen al establecer un programa de contingencia ambiental son la de proveer información al público, establecer y aplicar acciones precautorias durante los episodios de alta contaminación y prevenir o reducir la severidad de los mismo.

Un programa de contingencia ambiental contempla la aplicación temporal de un conjunto de medidas restrictivas en los sectores generadores de emisiones para reducir la contaminación atmosférica, así como medidas orientadas a informar y a evitar o reducir la exposición de la población.

En general, los planes de contingencia de las ciudades o zonas metropolitanas de nuestro país tienen el mismo objetivo, pero difieren en su contenido y en la forma de instrumentación (INECC, 2016).

2.5.2. Programa de Contingencias Ambientales Atmosféricas 2016 en la Zona Metropolitana del Valle de México

En el periodo de marzo - mayo, se pronosticaron escenarios de muy poca dispersión de contaminantes, asociados por la alta radiación solar, estabilidad atmosférica y poca humedad en el ambiente.

Se pronosticaron escenarios que podían aumentar los episodios de contingencia por lo cual fue necesario adoptar medidas emergentes (Tabla 2) para la protección de la salud de los habitantes:

1. Las fuentes móviles contribuyen con el 88% de los precursores de ozono en 18 Municipios, Estado de México y 16 Delegaciones de la Ciudad de México.

- Se modificará de manera temporal el Programa Hoy No Circula, con objeto de que a partir del 5 de abril y hasta el 30 de junio, todos los vehículos, sin considerar número de holograma "0, 00, 1 y 2", dejarán de circular de acuerdo al color de su calcomanía y terminación de placa que le corresponda, incluyendo la restricción para el sábado y placas federales.

2. Se aprueba el Programa de Contingencias Ambientales Atmosféricas, Temporada Seca – Cálida:

- Se suprime del Programa la Fase de Pre-contingencia.

Principales restricciones para cada fase:

Tabla 2. Restricciones de circulación (Transparencia DF, 2016).

Contingencia	Vehículos privados	Transporte Público Federal	Transporte Público Local
FASE I	Adicional a las restricciones de circulación del Hoy no Circula (HNC), dejarán de circular todos los vehículos del color que se indique.	Adicional a las restricciones del HNC, dejarán de circular todos los vehículos del color que se indique. Vigilancia con sensores remotos para detectar y retirar vehículos altamente contaminantes.	Vigilancia con sensores remotos de microbuses, combis y autobuses para detectar y retirar vehículos altamente contaminantes.
FASE II	Pares o nones	Suspensión de circulación por terminación de placa. (Pares o nones) Vigilancia con sensores remotos para detectar y retirar vehículos altamente contaminantes.	Vigilancia con sensores remotos de microbuses, combis y autobuses para detectar y retirar vehículos altamente contaminantes.

Continuación tabla 2. Restricciones para la industria (Transparencia DF, 2016).

Contingencia	Competencia Federal	Competencia Local
FASE I	30% al 40% de reducción de emisiones en las industrias más contaminantes del Valle de México y cuencas atmosféricas aledañas que contribuyen durante las contingencias ambientales.	Suspensión total de actividades en las plantas de asfaltos fijas o móviles, que no cuenten con equipo de control.
FASE II	60% de reducción de emisiones en industrias más contaminantes del Valle de México y cuencas atmosféricas aledañas que contribuyen durante las contingencias ambientales.	Suspensión total de actividades comerciales de preparación de alimentos que utilicen como combustible carbón o leña y que no cuentan con equipo de control de emisiones.

Continuación tabla 2. Restricciones de servicios (Transparencia DF, 2016).

Contingencia	Competencia Federal	Competencia Local
<p>FASE I</p>	<p>Suspensión total de las actividades de estaciones de servicio de gasolina y gas LP de carburación según corresponda la terminación de su número de identificación.</p>	<p>Disminuirán entre 30% y 40% la operación de equipos de combustión indirecta mayores a 70 CC y menores de 100 CC, quedan exentos hospitales y centros de rehabilitación.</p>
	<p>Suspensión de actividades de trasvasijado de cilindros portátiles de gas LP.</p>	
<p>FASE II</p>	<p>Pares o nones</p>	<p>Disminuirán entre 60% la operación de equipos de combustión indirecta mayores a 70 CC y menores de 100 CC, quedan exentos hospitales y centros de rehabilitación.</p>

* Fase I cuando el Ozono supere los 150 puntos IMECA, en tanto que la Fase II se aplicará al sobrepasar los 200 puntos.

* Anteriormente se aplicaba la Pre contingencia Ambiental a los 150 puntos IMECA, la Fase I a los 180 puntos y la Fase II a los 230 puntos (Transparencia DF, 2016).

CAPITULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Equipo de muestreo

El tren de muestreo consta de los siguientes elementos:

- Cartuchos de sílica impregnados con 2,4-DNPH SEP – PAK marca Waters con No. Cat. WAT037500
- Bomba de vacío Ashcroft
- Rotámetro Dwyer RMA-26-SSV
- Manguera de teflón
- Prefiltro impregnado KI

3.2. Metodología de muestreo

Esté trabajo consistió en llevar a cabo muestreos activos sobre la azotea del CCA donde se colocó un sistema adaptado (Figura 5 y 6) utilizando una bomba para la succión de aire seguido de un rotámetro para obtener una lectura directa del flujo de aire y conocer el volumen de aire muestreado, seguido de un cartucho de sílica SEP – PAK marca Waters con No. Cat. WAT037500 impregnados con DNPH como agente derivatizante, en el sistema de muestreo se incluyeron filtros impregnados con yoduro de potasio (KI) antes de la corriente entrante a los cartuchos para evitar las interferencias con ozono, el tren fue conectado por medio de mangueras de teflón para no tener pérdida de carbonilos en las paredes.

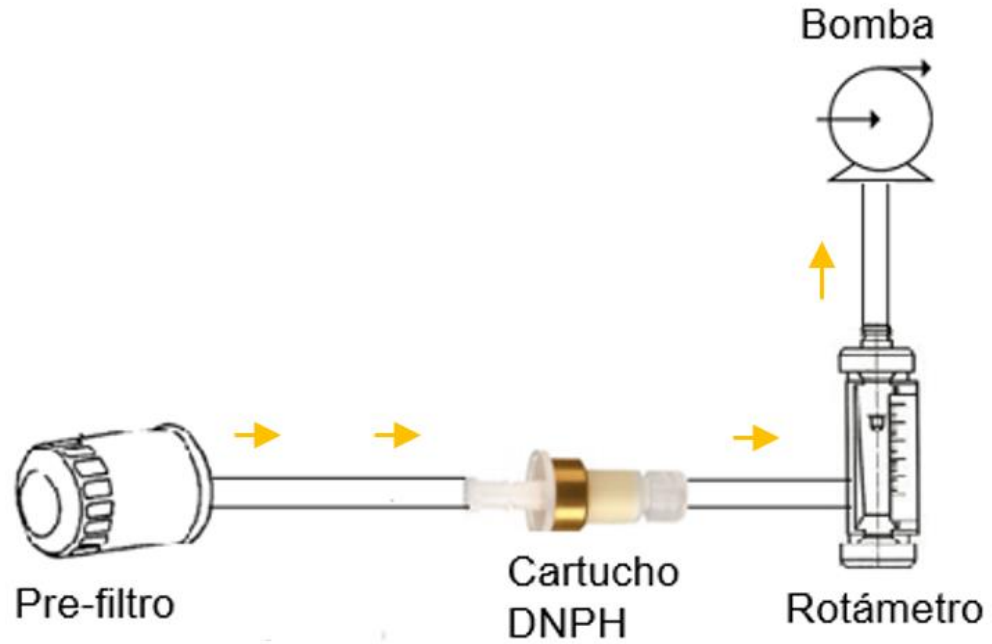


Figura 5. Diagrama del sistema de muestreo.

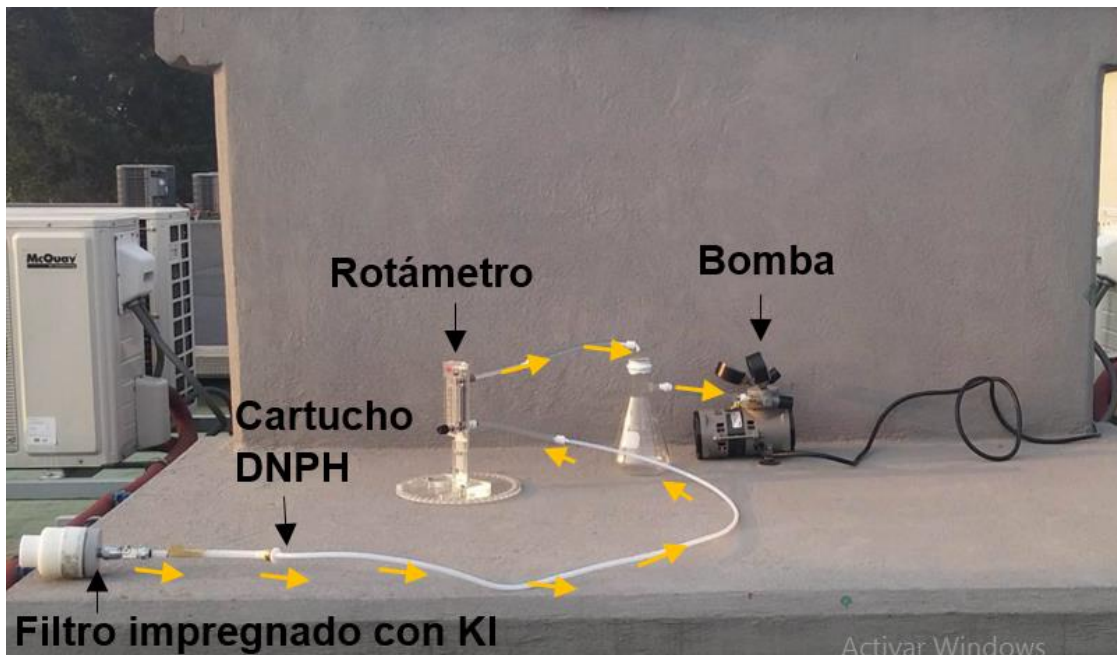


Figura 6. Tren de muestreo en azotea del CCA, que muestra la dirección del flujo de aire.

Cada muestreo consiste en un periodo total de monitoreo de las 5:00 a 19:45 h, que abarcan intervalos de muestreo (Tabla 3) en los cuales se debe colocar un nuevo cartucho con un total de 7 cartuchos durante todo el muestreo.

Tabla 3. Periodos y horarios de muestreo.

Periodo total de muestreo	5:00 a 19:45 h
1er periodo	5:00 a 6:30 h
2do periodo	8:00 a 9:45 h
3er periodo	10:00 a 11:45 h
4to periodo	12:00 a 13:45 h
5to periodo	14:00 a 15:45 h
6to periodo	16:00 a 17:45 h
7mo periodo	18:00 a 19:45 h

Una vez realizado el muestreo todos los cartuchos deben ser almacenados en un ambiente frío y seco para su posterior análisis.

3.2.1. Calibración del método de muestreo

Para calcular la concentración de los contaminantes es preciso conocer el volumen de aire muestreado y a fin de que los volúmenes de las muestras sean exactos, previo a los muestreos la bomba fue calibrada en condiciones representativas de la toma de muestra real.

Se utilizó un gasómetro como indicador del volumen real y un rotámetro como indicador de volumen supuesto (Figura 7), y debido a que el gasómetro esta calibrado para gas natural y no aire se hizo una corrección al flujo por medio de un factor de corrección (Ecuación 3) en el cual se utilizan las densidades de ambos gases.

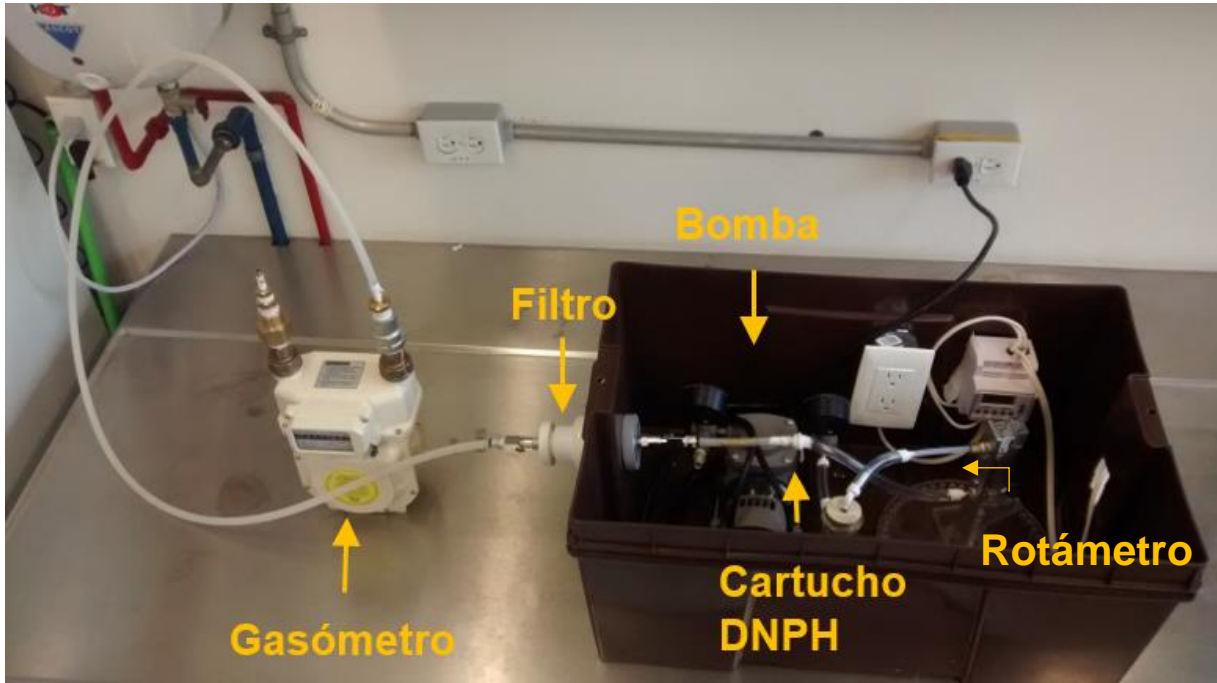


Figura 7. Calibración del tren de muestreo.

Factor de corrección, para el flujo medido:

$$Kv = \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} \quad (3)$$

Donde:

Gas	Densidad (kg/m ³)
Aire (D ₂)	1.2050
Gas Natural (D ₁)	0.78

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

$$Kv = 0.805$$

Posteriormente se multiplica el factor de corrección (Ecuación 3) por el flujo real para obtener el flujo corregido proveniente del tren de muestreo.

$$\text{Flujo corregido} = K_v * \text{Flujo real} \quad (4)$$

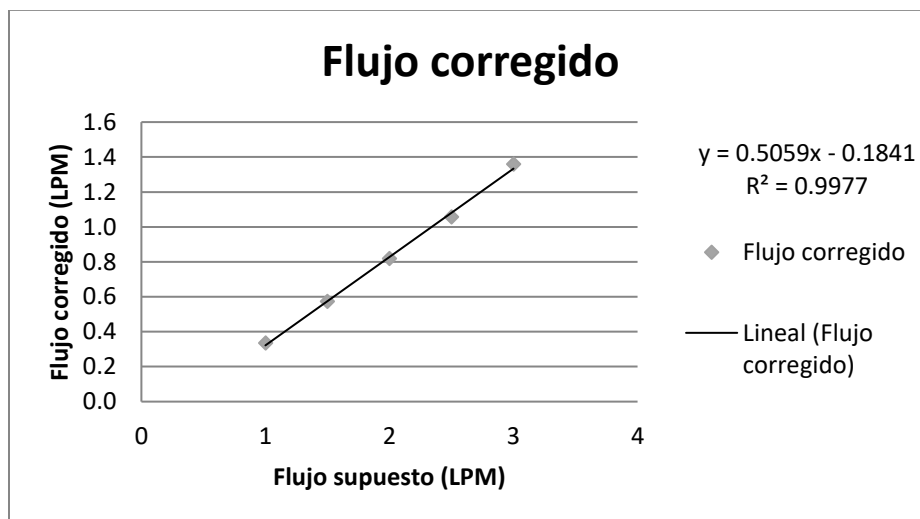
$$\text{Flujo corregido} = 0.805 * 0.4 = 0.32$$

En la tabla 4 se muestran los valores obtenidos durante la calibración del tren de muestreo el flujo supuesto representa el valor medido con el rotámetro, el flujo real proviene de la lectura del gasómetro y el flujo corregido es el flujo real de aire.

Tabla 4. Flujos utilizados en la calibración del tren de muestreo.

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

La gráfica 1 es el resultado del proceso de calibración del tren de muestreo que representa el flujo corregido vs flujo supuesto L/min (LPM)



Gráfica 1. Calibración del tren de muestreo.

Durante los muestreos se utilizó un un flujo supuesto de 3 LPM cuyo valor de flujo corregido es de 1.33 LPM donde las muestras de aire capturadas dependen del periodo de tiempo muestreado.

Se utilizó este valor debido a la capacidad de reacción de la sílica gel impregnada en los cartuchos por el volumen de aire muestreado.

3.3. Descripción del sitio de muestreo

El sitio de muestreo se localiza en Ciudad Universitaria (CU) en el Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) que se encuentra al suroeste de la ZMVM (Figura 8).

El equipo de muestreo se instaló sobre la azotea del CCA (Figura 9).

Donde sus alrededores son completamente urbanizados, el principal uso de suelo es residencial y comercial, es una zona que se caracteriza por un tráfico pesado.

Se seleccionó el CCA como sitio de muestreo por estar dentro de una extensión completamente urbana además de cumplir con la facilidad de acceso a los equipos y resguardo de las muestras. También es un punto de monitoreo estratégico ya que cuenta con estación meteorológica de la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA).

Domicilio	Delegación o municipio	Estado	Latitud	Longitud	Altitud
Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510	Coyoacán	CDMX	19.3262	-99.1761	2280 msnm

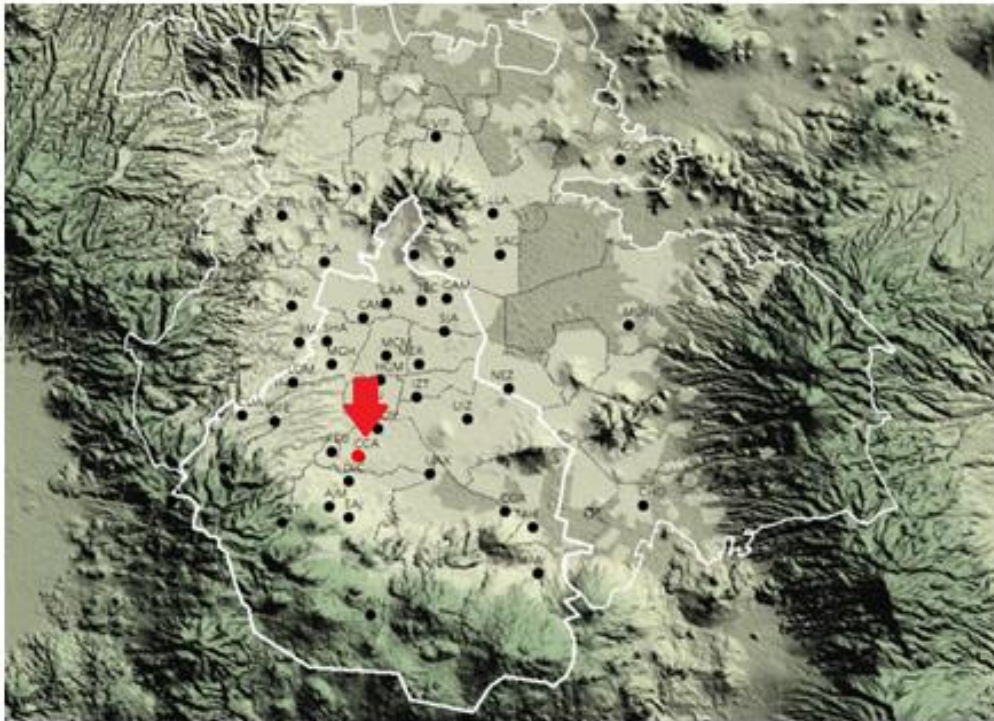


Figura 8. Ubicación del CCA en la ZMVM (Aire CDMX, 2017).



Figura 9. Sitio de muestreo en el Centro de Ciencias de la Atmósfera (Aire CDMX, 2017).

3.4. Metodología de análisis.

Una vez realizados los muestreos, los carbonilos reaccionaron con la DNPH formando las hidrazonas derivadas que son retenidas en los cartuchos.

Por consiguiente, las muestras de aire fueron extraídas de los cartuchos. Esto se realizó con una jeringa haciendo pasar 3 mL de acetonitrilo y en sentido contrario al que se tomó la muestra. Finalmente, el eluato se llevó a un volumen de 5 mL con el mismo disolvente (Figura 10).



Figura 10. Elución de cartuchos.

3.4.1. Determinación de carbonilos por HPLC

Enseguida de la extracción de las muestras, se llevó a cabo la determinación de los compuestos en la solución mediante HPLC en un equipo Shimadzu (Figura 11) bajo las siguientes condiciones (Tabla 5):

Parámetro	Característica
Columna	Fase reversa, ACE5 18, 5 μ m, 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

Elución	Isocrática
Detector	UV-Visible, SHIMADZU SPD-20 AV
Bomba	SHIMADZU LC 20AD
Inyección	20 μ L



Figura 11. Análisis de muestras por HPLC.

3.4.2. Curva de calibración

Para la cuantificación de las muestras por HPLC se realizaron las curvas de calibración de cada uno de los compuestos de interés.

Para cada compuesto se construyeron dos curvas, una en concentraciones bajas en el intervalo de 0.05 a 1 ppm y la otra para concentraciones altas en el intervalo de 1 ppm a 30 ppm para tener un rango amplio de concentraciones y de tal manera que la concentración de las muestras a analizar se encontrara siempre dentro del intervalo que abarcan dichos patrones.

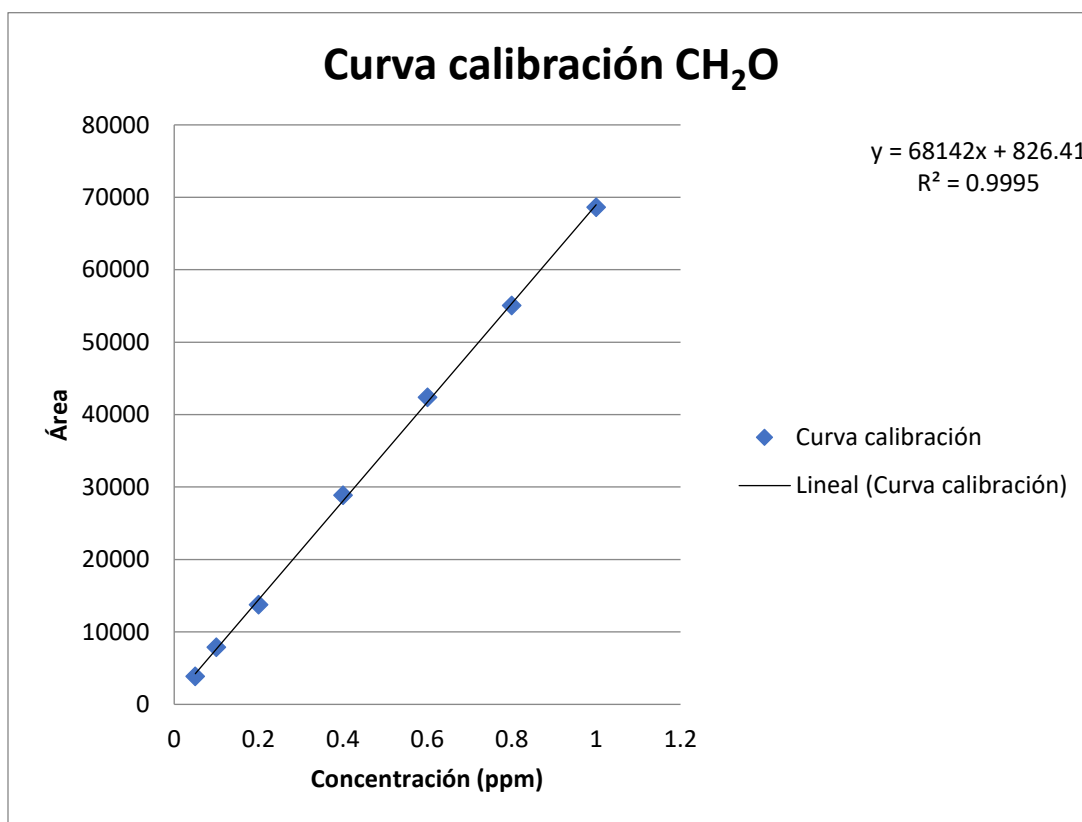
Cada curva se construyó en forma independiente a partir de una solución madre en acetonitrilo que contenía los estándares externos SUPELCO Formaldehído -2,4-DNPH Número de registro CAS 1081-15-8 y Acetaldehído -2,4-DNPH Cas Número de registro CAS 1019-57-4, que son estándares derivados con DNPH, como las

muestras obtenidas, ya que al estar los cartuchos rellenos de sílica gel impregnada con 2,4-DNPH, quedan atrapados los vapores de CH_2O y CH_3CHO retenidos al formarse el complejo CH_2O -2,4-DNPH y CH_3CHO -2,4-DNPH.

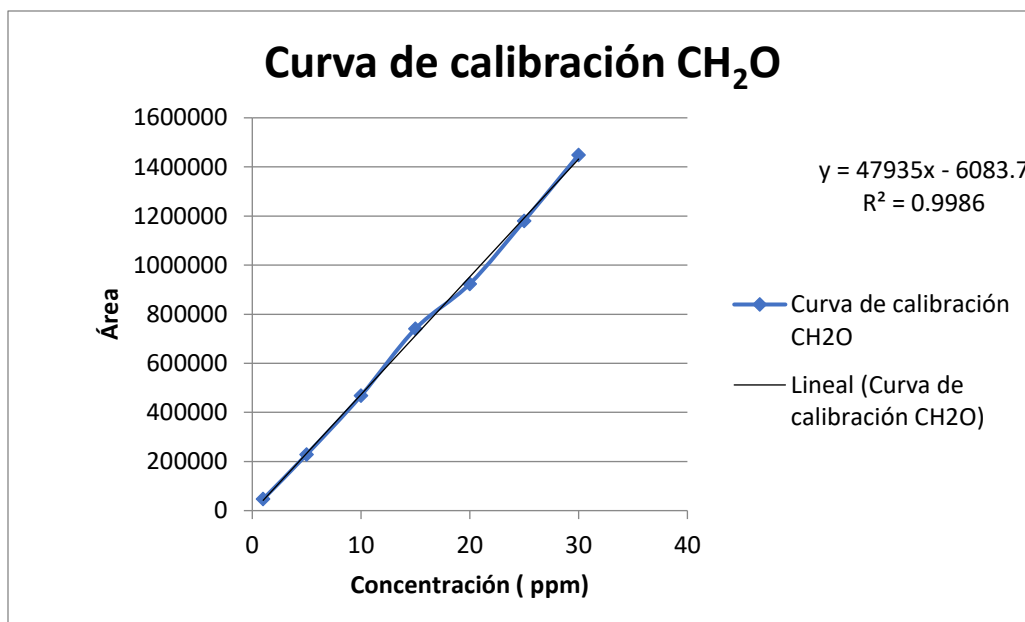
Los estándares fueron preparados disolviendo una cantidad conocida usando como solvente acetonitrilo, después se tomaron volúmenes en forma creciente de cada solución y se fueron añadiendo a matraces de 10 mL que luego se llevaron al aforo con el mismo solvente.

De esta forma se realizaron siete soluciones patrones con concentraciones distribuidas a lo largo de los intervalos antes mencionados. Cada determinación se llevó a cabo por duplicado.

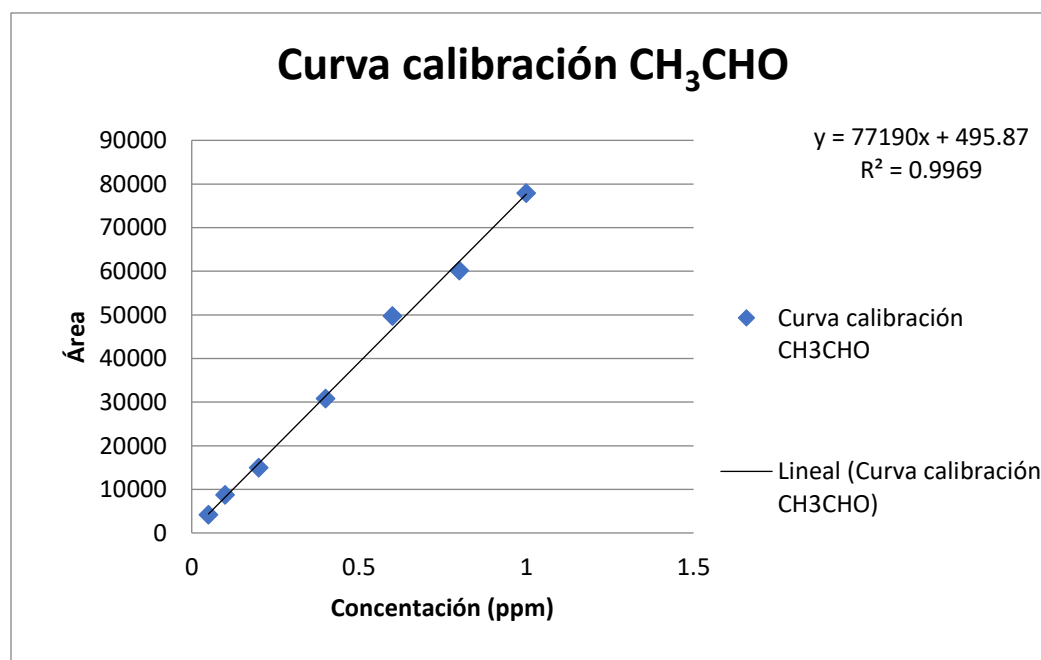
Con el promedio de los datos obtenidos se construyeron las siguientes curvas de calibración:



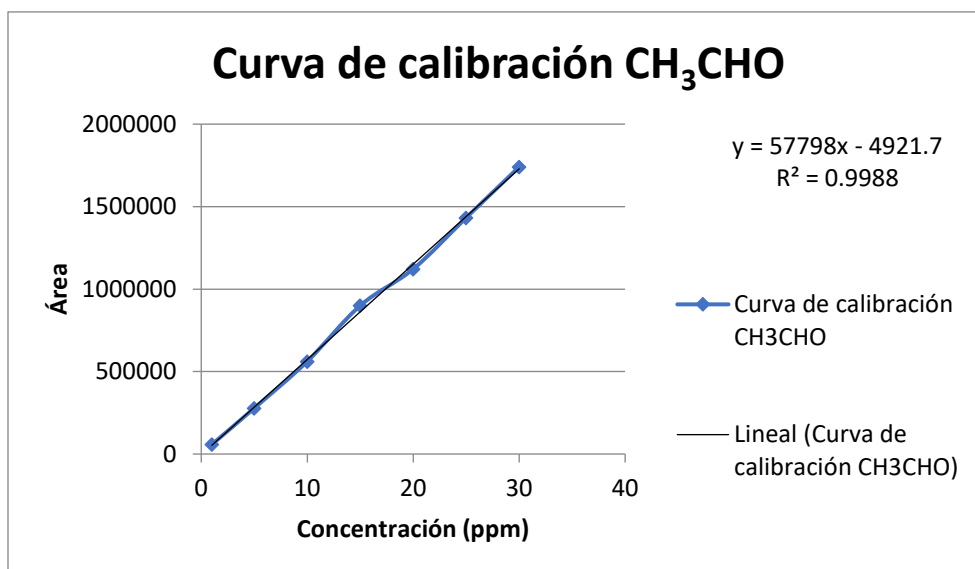
Gráfica 2. Curva de calibración para CH_2O en concentraciones 0.05 a 1 ppm.



Gráfica 3. Curva de calibración para CH₂O en concentraciones de 1 a 30 ppm.



Gráfica 4. Curva de calibración para CH₃CHO en concentraciones 0.05 a 1 ppm.



Gráfica 5. Curva de calibración para CH₃CHO en concentraciones de 1 a 30 ppm.

3.4.3. Límite de detección y cuantificación

Se establece el límite de detección como la concentración más baja a la cual puede detectarse el analito, pero no necesariamente cuantificarse mientras que el límite de cuantificación es la concentración más baja a la cual el analito puede cuantificarse con una veracidad aceptable bajo las condiciones experimentales establecidas. La tabla 6 y 7 muestran los resultados que se obtuvieron para la técnica implementada:

Tabla 6. Límites de detección y cuantificación de CH₂O-DNPH

	CH ₂ O-DNPH en concentraciones 0.05 a 1 ppm		CH ₂ O-DNPH en concentraciones 1 a 30 ppm	
	Área (mV)	Concentración (ppm)	Área (mV)	Concentración (ppm)
Límite de detección	2694.8	0.03	55627.443	1.29
Límite de cuantificación	7054.3	0.09	199620.08	4.29

Tabla 7. Límites de detección y cuantificación de CH₃CHO -DNPH.

	CH ₃ CHO -DNPH en concentraciones 0.05 a 1 ppm		CH ₃ CHO -DNPH en concentraciones 1 a 30 ppm	
	Área (mV)	Concentración (ppm)	Área (mV)	Concentración (ppm)
Límite de detección	6705.7	0.08	72785.51	1.34
Límite de cuantificación	21195.2	0.27	254102.26	4.48

3.4.4. Factor de recobro

Para estimar el factor de recobro y poder evaluar la capacidad que tiene la técnica analítica para determinar cuantitativamente las especies químicas en cuestión, se realizaron 4 soluciones de diferentes concentraciones las cuales se analizaron por HPLC, obteniendo los siguientes valores:

Recobro (%) en concentraciones 0.05 a 1 ppm	
CH ₂ O	102.1 ± 2.77
CH ₃ CHO	100.3 ± 2.72

Recobro (%) en concentraciones 1 a 30 ppm	
CH ₂ O	100.8 ± 2.72
CH ₃ CHO	100.9 ± 2.72

Los resultados obtenidos indican que el método de análisis utilizado es adecuado para la determinación de los carbonilos.

CAPITULO 4

RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las campañas realizadas durante el periodo de contingencias 2016 en la Ciudad de México.

Se muestran las concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para los compuestos determinados que son CH_2O y CH_3CHO .

En la tabla 8 se muestran los datos históricos de los días de contingencia en la cual se puede observar el valor de IMECA que se presentó el día de inicio y levantamiento de cada contingencia.

En la figura 12 se presentan en orden cronológico los muestreos realizados y mediante colores se muestra si corresponde a día con contingencia o muestreo aleatorio.

Tabla 8. Datos históricos de los días de contingencia en 2016.

Contaminante	INICIO							DURANTE		LEVANTAMIENTO		
	Zona	Valor IMECA	Estación	Día de la semana	Fecha de activación	Hora	Fase	Valor máximo	Fecha	Fecha de desactivación	Hora	Valor de desactivación
Ozono	SO	151	Ajusco Medio	Jueves	11/08/2016	16:00	I	158	11/08/2016	12/08/2016	17:00	127
Ozono	SO	152	Santa Fe	Viernes	08/07/2016	17:00	I	152	08/07/2016	09/07/2016	15:00	88
Ozono	SO	155	Miguel Hidalgo	Martes	31/05/2016	16:00	I	161	31/05/2016	01/06/2016	18:00	115
Ozono	NE	165	Gustavo A. Madero	Viernes	27/05/2016	15:00	I	165	27/05/2016	28/05/2016	18:00	109
Ozono	NO	151	Camarones	Martes	24/05/2016	15:00	I	151	24/05/2016	24/05/2016	21:00	49
Ozono	SO	178	Santa Fe	Viernes	20/05/2016	15:00	I	188	20/05/2016	21/05/2016	17:00	133
Ozono	SE	157	Tláhuac	Sábado	14/05/2016	17:00	I	157	14/05/2016	15/05/2016	15:00	69
Ozono	CE	161	Benito Juárez	Lunes	02/05/2016	0.69375	I	192	04/05/2016	05/05/2016	17:00	127
Ozono	SO	156	Ajusco	Martes	05/04/2016	17:00	I	156	05/04/2016	06/04/2016	17:00	127
Ozono	SO	194	Cuajimalpa	Lunes	14/03/2016	16:00	I	203	14/03/2016	17/03/2016	16:00	136

Figura 12. Calendario de los muestreos realizados para días con activación del PCAA 2016 y muestreos aleatorios.



Mayo 2016						
Domingo	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30	31				

Continuación figura 12.

Junio 2016						
Domingo	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30		

Continuación figura 12.

Julio 2016												
Lunes		Martes		Miércoles		Jueves		Viernes		Sabado		Domingo
								1		2		3
4		5		6		7		8		9		10
11		12		13		14		15		16		17
18		19		20		21		22		23		24
25		26		27		28		29		30		31

4.1. Resultados del muestreo

Las siguientes tablas muestran los datos de las concentraciones cuantificadas de CH₂O y CH₃CHO en µg/m³:

Tabla 9. Resultados en µg/m³ para el 3 de Mayo del 2016, día con contingencia.

03/05/16				
Hora de muestreo	C _{CH₂O} promedio (µg/m ³)		C _{CH₃CHO} promedio (µg/m ³)	
5:00-6:30	7.91	±0.22	7.34	±0.20
8:00-9:45	25.29	±0.69	14.89	±0.41
10:00- 11:45	24.26	±0.66	17.97	±0.49
12:00-13:45	23.02	±0.63	14.69	±0.40
14:00-15:45	19.55	±0.53	9.83	±0.27
16:00-17:45	7.67	±0.21	3.68	±0.10
18:00-19:45	10.94	±0.30	4.83	±0.13

Tabla 9.1. Resultados en µg/m³ para el 4 de Mayo del 2016, día con contingencia.

04/05/16				
Hora de muestreo	C _{CH₂O} promedio (µg/m ³)		C _{CH₃CHO} promedio (µg/m ³)	
5:00-6:30	14.30	±0.38	8.39	±0.22
8:00-9:45	20.56	±0.55	14.21	±0.38
10:00-11:45	30.82	±0.83	25.10	±0.68
12:00-13:45	21.37	±0.58	15.749	±0.42
14:00-15:45	24.79	±0.67	18.79	±0.51
16:00 -17:45	17.99	±0.48	11.94	±0.32
18:00-19:45	12.02	±0.32	6.15	±0.16

Tabla 9.2. Resultados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el 20 de Mayo del 2016, día sin contingencia.

20/05/16				
Hora de muestreo	$C_{\text{CH}_2\text{O}}$ promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		$C_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
5:00-6:30	19	± 0.51	21.75	± 0.59
8:00-9:45	19.49	± 0.53	19.42	± 0.52
10:00-11:45	-	-	-	-
12:00-13:45	20.26	± 0.55	21.03	± 0.57
14:00-15:45	14.04	± 0.38	14.60	± 0.39
16:00 -17:45	15.33	± 0.41	9.20	± 0.25
18:00-19:45	18.59	± 0.50	6.76	± 0.18

Tabla 9.3. Resultados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el 21 de Mayo del 2016, día con contingencia.

21/05/16				
Hora de muestreo	$C_{\text{CH}_2\text{O}}$ promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		$C_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
5:00-6:30	5.26	± 0.14	6.81	± 0.19
8:00-9:45	16.38	± 1.45	15.77	± 0.43
10:00-11:45	19.74	± 0.54	18.79	± 0.51
12:00-13:45	25.06	± 0.68	16.42	± 0.45
14:00-15:45	20.27	± 0.55	14.40	± 0.39
16:00 -17:45	13.26	± 0.36	12.57	± 0.34
18:00-19:45	4.65	± 0.13	2.58	± 0.07

Tabla 9.4. Resultados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el 26 de Mayo del 2016, día sin contingencia.

26/05/16				
Hora de muestreo	$\text{C}_{\text{CH}_2\text{O}}$ promedio		$\text{C}_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ promedio	
	$(\mu\text{g}/\text{m}^3)$		$(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	
5:00-6:30	-	-	-	-
8:00-9:45	15.73	± 0.43	11.43	± 0.31
10:00-11:45	26.94	± 0.73	19.43	± 0.53
12:00-13:45	21.26	± 0.58	12.88	± 0.35
14:00-15:45	18.60	± 0.51	11.08	± 0.30
16:00 -17:45	13.96	± 0.38	21.49	± 0.58
18:00-19:45	16.61	± 0.45	8.42	± 0.23

Tabla 9.5. Resultados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el 1 de Junio del 2016, día con contingencia.

01/06/16				
Hora de muestreo	$\text{C}_{\text{CH}_2\text{O}}$ promedio		$\text{C}_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ promedio	
	$(\mu\text{g}/\text{m}^3)$		$(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	
5:00-6:30	4.70	± 0.13	2.00	± 0.05
8:00-9:45	15.90	± 0.43	13.25	± 0.36
10:00-11:45	18.37	± 0.73	15.45	± 0.42
12:00-13:45	21.62	± 0.58	16.14	± 0.44
14:00-15:45	18.96	± 0.51	11.48	± 0.31
16:00 -17:45	12.12	± 0.38	5.11	± 0.14
18:00-19:45	17.81	± 0.45	8.76	± 0.24

Tabla 9.6. Resultados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el 7 de Junio del 2016, día sin contingencia.

07/06/16				
Hora de muestreo	$C_{\text{CH}_2\text{O}}$ promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		$C_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
5:00-6:30	11.18	± 0.30	5.26	± 0.14
8:00-9:45	14.96	± 0.41	10.43	± 0.28
10:00-11:45	21.65	± 0.59	16.26	± 0.44
12:00-13:45	24.19	± 0.66	17.52	± 0.48
14:00-15:45	24.67	± 0.67	14.04	± 0.38
16:00 -17:45	17.05	± 0.46	12.38	± 0.34
18:00-19:45	16.69	± 0.45	6.35	± 0.17

Tabla 9.7. Resultados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el 13 de Junio del 2016, día sin contingencia.

13/06/16				
Hora de muestreo	$C_{\text{CH}_2\text{O}}$ promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		$C_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
5:00-6:30	4.43	± 0.12	2.49	± 0.07
8:00-9:45	12.56	± 0.34	9.92	± 0.27
10:00-11:45	15.51	± 0.42	14.30	± 0.39
12:00-13:45	16.03	± 0.44	11.88	± 0.32
14:00-15:45	15.47	± 0.42	7.29	± 0.20
16:00 -17:45	6.08	± 0.17	2.75	± 0.07
18:00-19:45	7.09	± 0.19	3.09	± 0.08

Tabla 9.8. Resultados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el 19 de Mayo del 2016, día sin contingencia.

19/06/16				
Hora de muestreo	$\text{C}_{\text{CH}_2\text{O}}$ promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		$\text{C}_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
5:00-6:30	7.83	± 0.21	62.54	± 1.70
8:00-9:45	7.63	± 0.21	45.17	± 1.23
10:00-11:45	14.82	± 0.40	14.87	± 0.40
12:00-13:45	14.01	± 0.38	8.55	± 0.23
14:00-15:45	15.47	± 0.41	7.93	± 0.22
16:00 -17:45	11.26	± 0.31	4.85	± 0.13
18:00-19:45	5.57	± 0.15	1.95	± 0.05

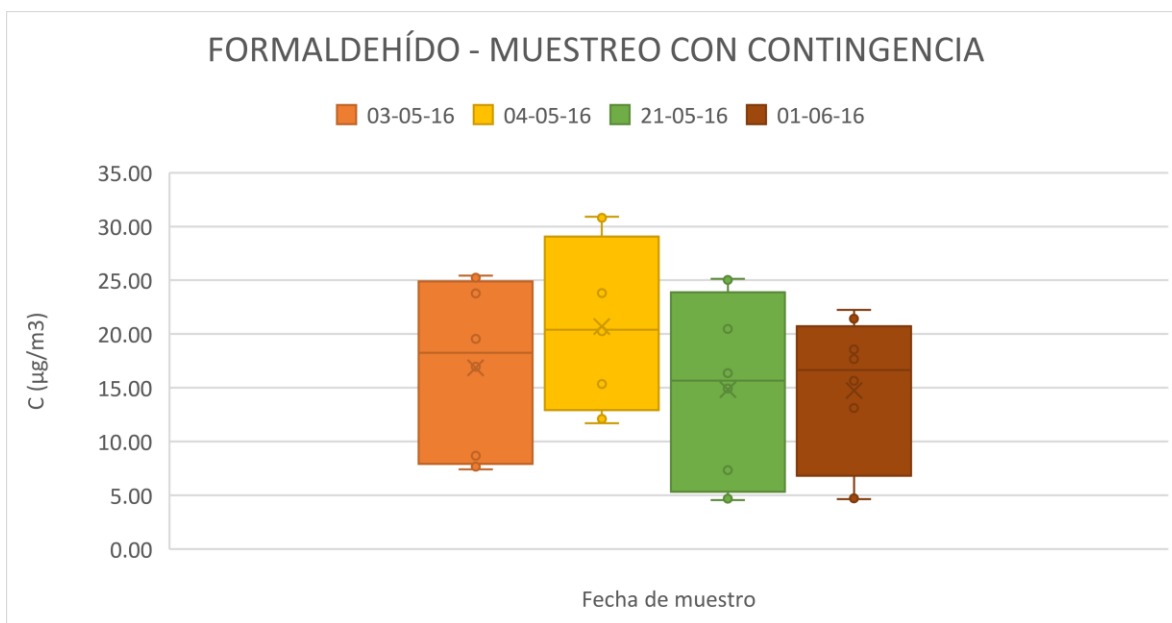
Tabla 9.9. Resultados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el 29 de Junio del 2016, día sin contingencia.

29/06/16				
Hora de muestreo	$\text{C}_{\text{CH}_2\text{O}}$ promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		$\text{C}_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
5:00-6:30	10.87	± 0.30	39.89	± 1.09
8:00-9:45	10.57	± 0.29	8.62	± 0.23
10:00-11:45	10.91	± 0.30	8.16	± 0.22
12:00-13:45	15.84	± 0.43	10.84	± 0.29
14:00-15:45	12.96	± 0.35	9.68	± 0.26
16:00 -17:45	11.98	± 0.35	6.18	± 0.17
18:00-19:45	10.86	± 0.30	5.64	± 0.15

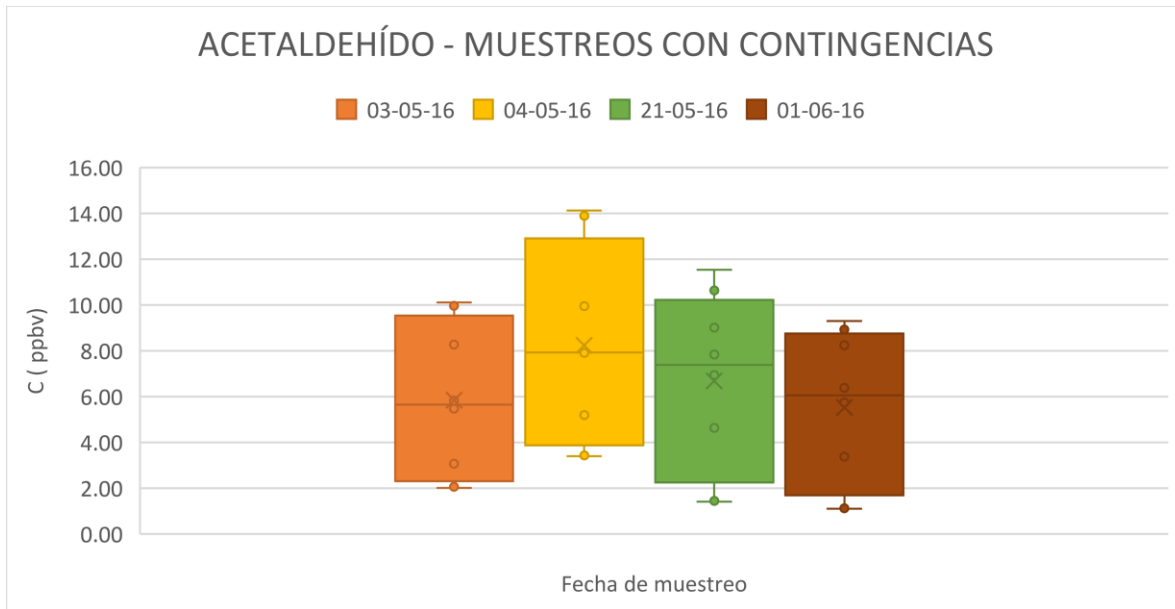
Tabla 9.10. Resultados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el 1 de Julio del 2016, día sin contingencia.

01/07/16				
Hora de muestreo	$C_{\text{CH}_2\text{O}}$ promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		$C_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
5:00-6:30	10.42	± 0.28	6.07	± 0.16
8:00-9:45	14.44	± 0.39	38.47	± 1.05
10:00-11:45	21.62	± 0.59	12.01	± 0.33
12:00-13:45	16.82	± 0.46	10.90	± 0.30
14:00-15:45	26.48	± 0.72	-	-
16:00 -17:45	3.90	± 0.11	36.91	± 1.00
18:00-19:45	4.27	± 0.12	26.04	± 0.71

Las siguientes gráficas representan el comportamiento de carbonilos en cada día de muestreo:

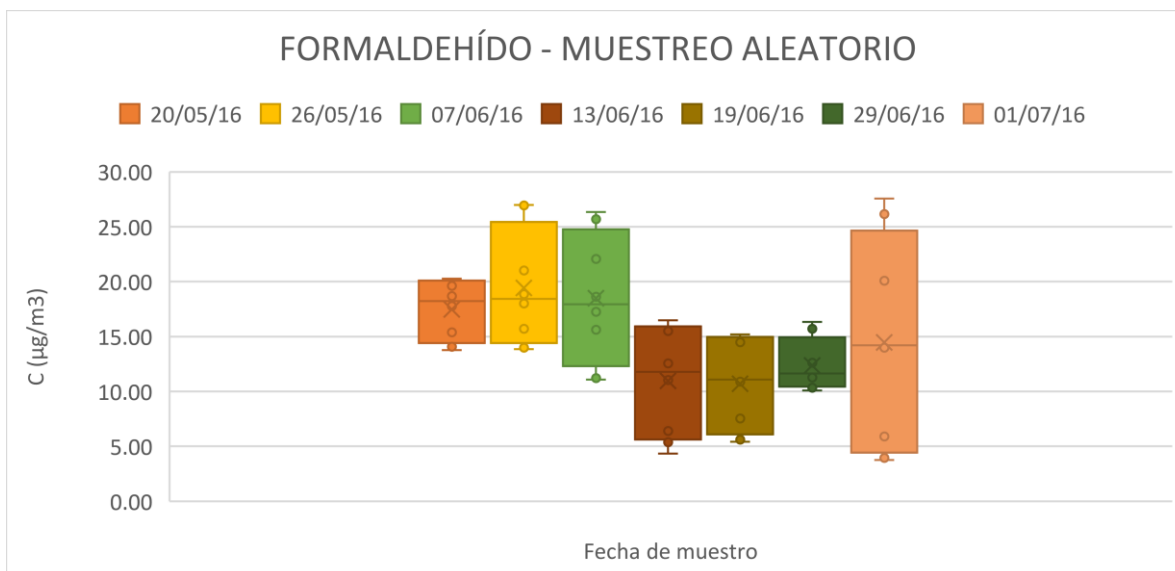


Gráfica 6. Días con contingencia (CH_2O $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

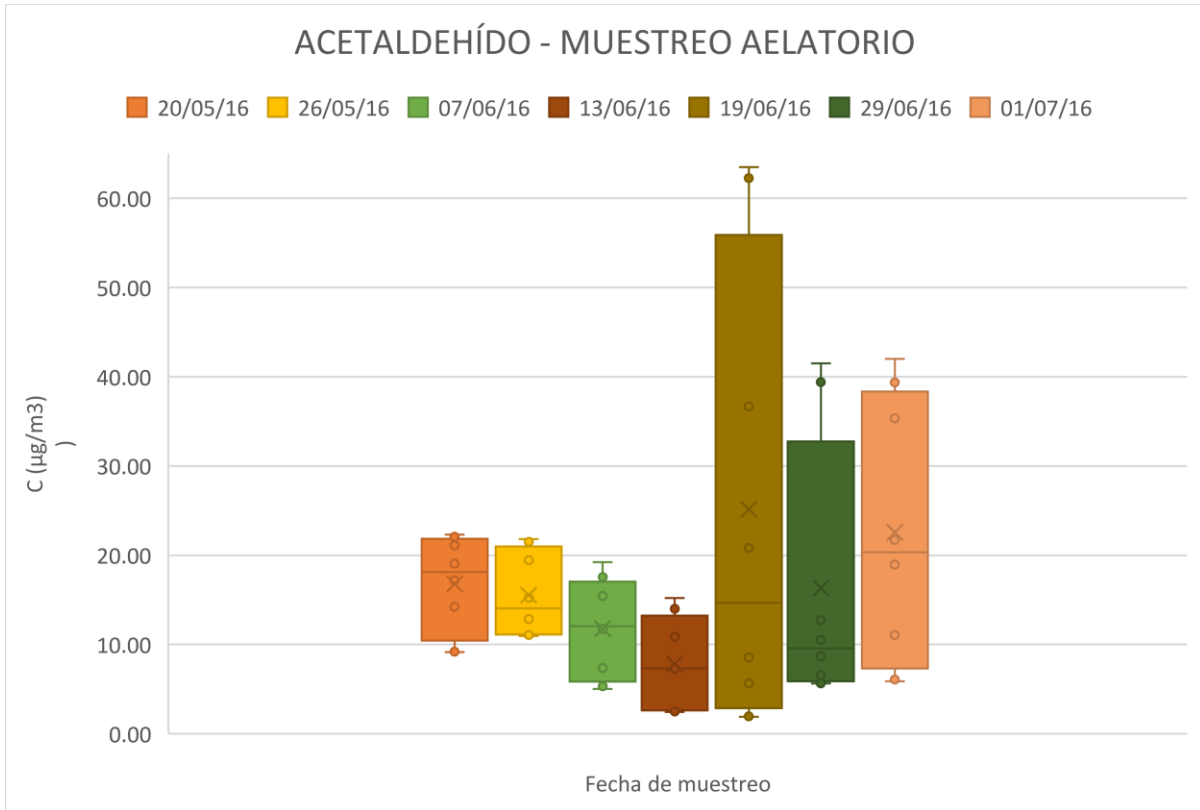


Gráfica 7. Días con contingencia (CH_3CHO $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Se determinaron las concentraciones de CH_2O y CH_3CHO en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para días con muestreo aleatorio sistemático:

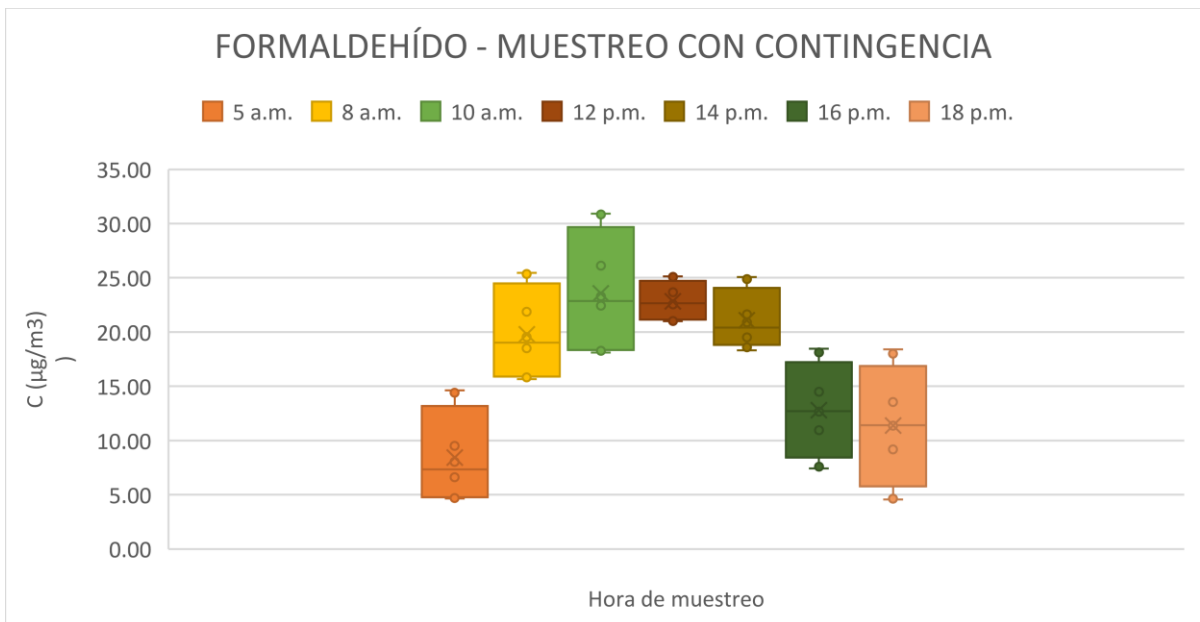


Gráfica 8. Días sin contingencia (CH_2O $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

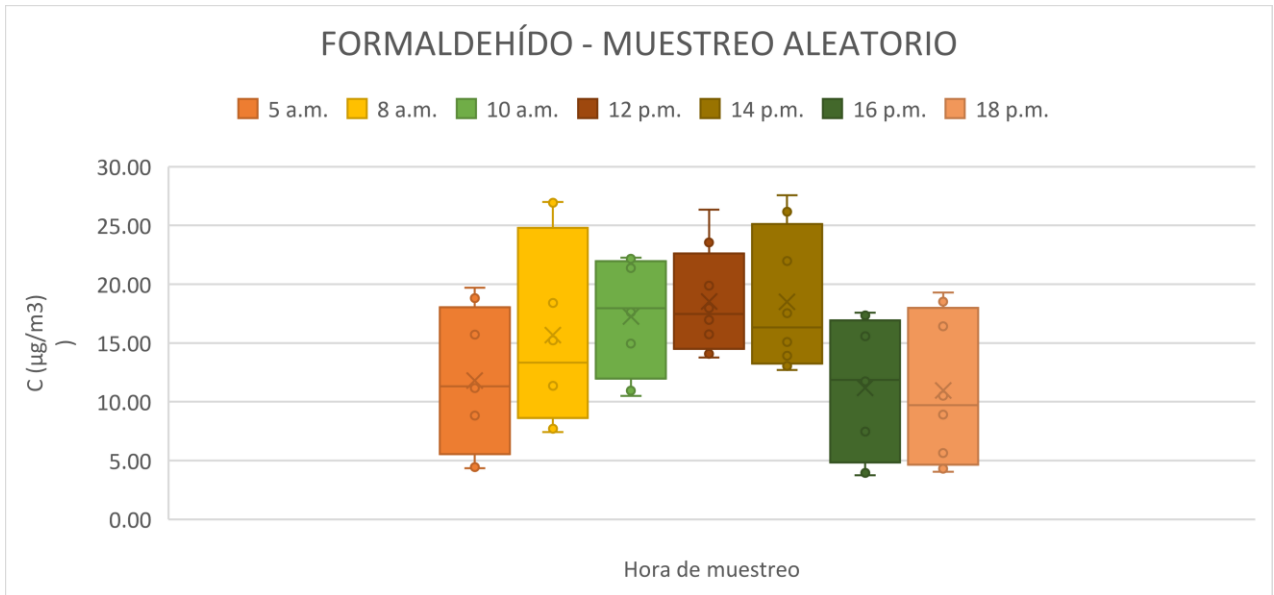


Gráfica 9. Días sin contingencia (CH_3CHO $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

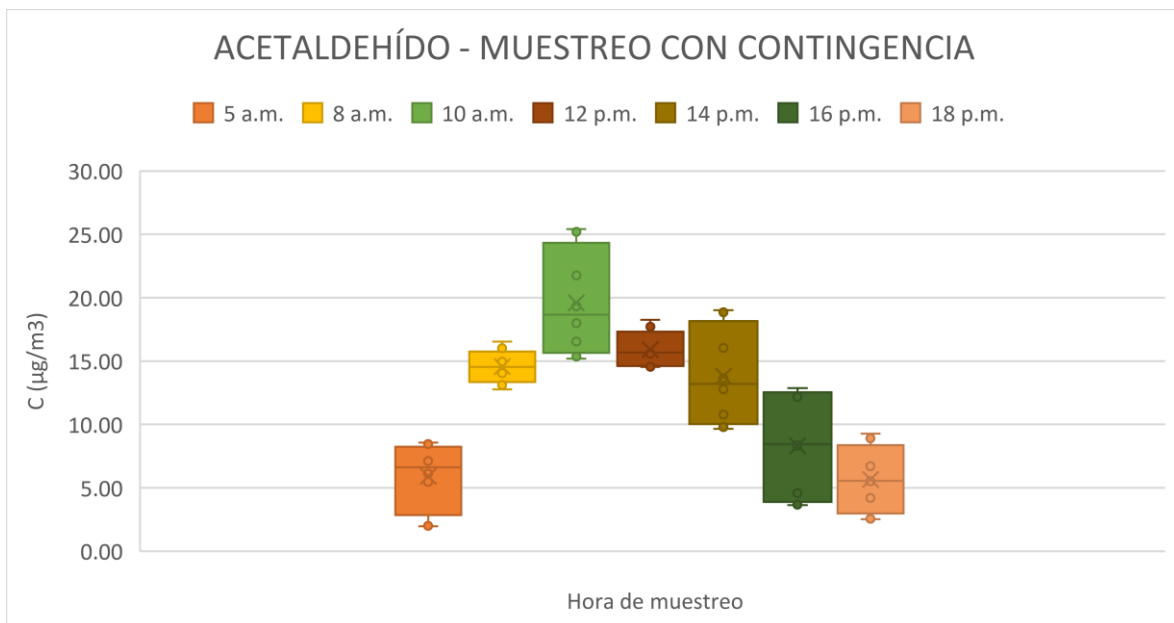
A continuación, se muestran las gráficas de concentración de CH_2O y CH_3CHO en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para días con contingencia correspondientes a las horas de muestreo:



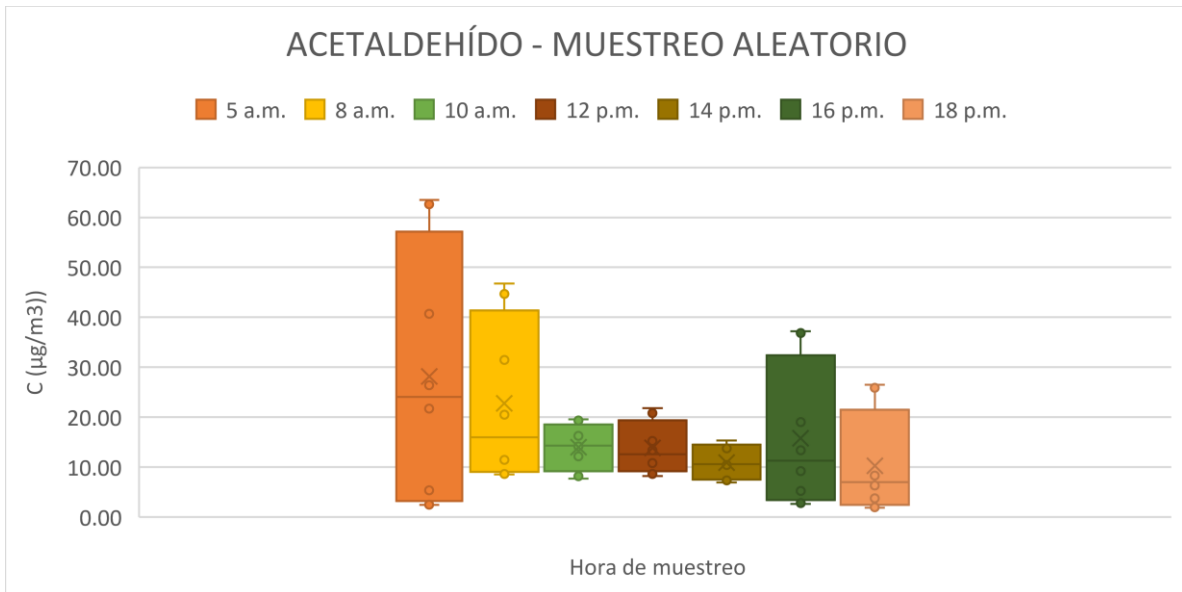
Gráfica 10. Horarios de muestreo con contingencia (CH_2O $\mu\text{g}/\text{m}^3$).



Gráfica 11. Horarios de muestreo sin contingencia (CH_2O $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

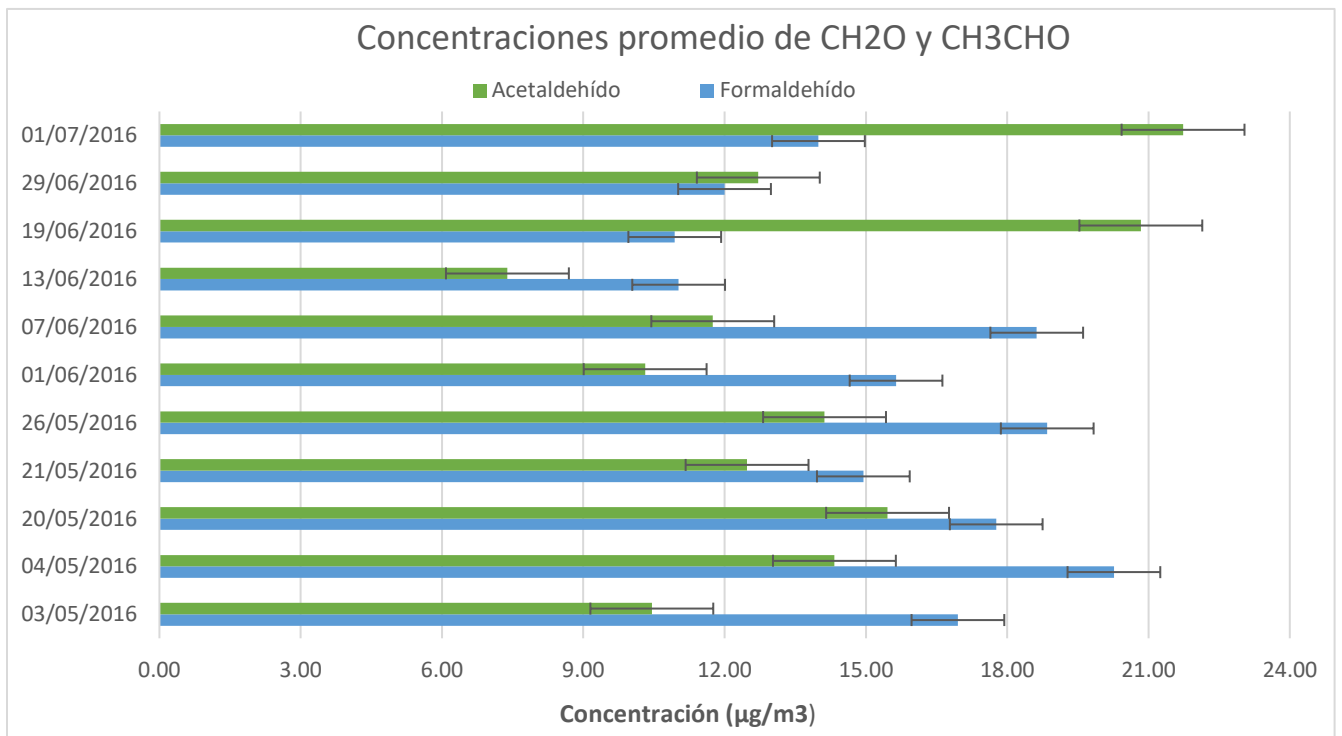


Gráfica 12. Horarios de muestreo con contingencia (CH_3CHO $\mu\text{g}/\text{m}^3$).



Gráfica 13. Horarios de muestreo sin contingencia (CH_3CHO $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

En las siguientes gráficas se muestra las concentraciones promedio para cada día de muestreo de CH_2O y CH_3CHO en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.



Gráfica 14. Concentraciones promedio de CH_2O y CH_3CHO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Se determino la formación potencial de ozono fotoquímica (OFP, por sus siglas en inglés "Ozone Formation Potential") que se refiere a un valor asociado de una determinada sustancia M_i puede ser calculado como la multiplicación de la cantidad de sustancia emitida por su correspondiente valor de MIR_i , el cual combina las reactividades cinéticas y mecánicas de un compuesto especificado para las condiciones que maximizan la reactividad prevista de los COV's (Geosciences, 1999).

El valor de MIR para formaldehído es de $9.24 \frac{g O_3}{g CH_2O}$ y acetaldehído es $6.34 \frac{g O_3}{g CH_3CHO}$. (Carter P. L., Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications, 2009)

$$FOP = M_i MIR_i \quad (4)$$

M_i en [g COV]

MIR_i expresado como reactividad por gramo $\left[\frac{g O_3}{g COV} \right]$

$$OFP = 1.481e^{-5} g CH_2O * 9.24 \frac{g O_3}{g CH_2O} = 1.370 e^{-4} g O_3$$

$$OFP = 1.307e^{-5} g CH_3CHO * 6.34 \frac{g O_3}{g CH_3CHO} = 8.286 e^{-5} g O_3$$

De acuerdo con la estimación de OFP para formaldehído y el acetaldehído, ambos contaminantes tienen una participación como amplificador en el proceso de formación del ozono troposférico.

Siendo mayor la contribución de formaldehído que la del acetaldehído.

CAPITULO 5

DISCUSIÓN

En la sección anterior se presentan gráficas que describen los resultados de los datos obtenidos de los muestreos.

Las gráficas 6 y 7 representan las concentraciones de carbonilos para los muestreos realizados en días con contingencia, las gráficas 8 y 9 las concentraciones los muestreos realizados en días sin contingencia y las gráficas 10 a la 13 corresponden a la concentración de los días de muestreo con y sin contingencia por horario, en todos los casos las gráficas describen algunos parámetros estadísticos de los valores obtenidos para los contaminantes CH_2O y CH_3CHO .

En estas gráficas se puede observar los valores máximos, mínimos, primer y tercer cuartil, media y mediana.

Siendo los cuartiles valores que dividen a la distribución en cuatro partes iguales en cuanto a la cantidad de datos. Así, tenemos que el primer cuartil, es el valor por debajo del cual están el 25% de los datos y el tercer cuartil es aquel que por debajo están el 75% de los datos y el segundo cuartil coincide con la mediana de la distribución.

Los valores máximo y mínimo corresponden al valor más pequeño o más grande de la distribución, respectivamente. En este contexto, es la concentración más baja o más alta determinada para los contaminantes.

Por otra parte, la dispersión indica la variabilidad del conjunto de datos es decir cómo se distribuyen los datos de estudio.

La distancia entre las medidas descritas en la caja puede variar, sin embargo, la cantidad de elementos entre una y otra es aproximadamente la misma (Ramos, 2017).

Mientras que la gráfica 14 muestra el valor promedio de concentración para ambos contaminantes de todos los días de muestreo.

Para los días muestreados con contingencia se observa que algunas cajas el largo de los bigotes es muy pequeño. En estos casos, el valor mínimo es cercano al primer cuartil y el valor máximo con el tercer cuartil.

En días con contingencia ambos contaminantes presentaron una concentración máxima para el día 4 de mayo con una distribución simétrica y una concentración menor para el día 21 de mayo para CH₂O y el 1 de junio para CH₃CHO en ambos casos se observa una distribución asimétrica sesgada a la izquierda, es decir, los datos tienden a concentrarse hacia la parte superior de la distribución y se extienden más hacia abajo. Esto es que hay más valores repetidos con concentraciones altas mientras que los valores de concentraciones menores están más dispersos.

Tabla 10. Concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de CH₂O en días con contingencia.

Fecha	Max	Min	Mediana	Media
04/05/16	30.91	11.70	20.56	20.27
21/05/16	25.15	4.56	16.38	14.95

Tabla 11. Concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de CH₃CHO en días con contingencia.

Fecha	Max	Min	Mediana	Media
04/05/16	25.42	6.11	14.21	14.33
01/06/16	16.72	1.97	11.48	10.31

Los días de muestreo sin contingencia muestran que la concentración máxima y mínima para CH₂O fue el día 1 de julio con una distribución asimétrica ligeramente sesgada a la izquierda.

Tabla 12. Concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de CH₂O en días con muestreo aleatorio.

Fecha	Max	Min	Mediana	Media
01/07/16	27.57	3.75	14.44	13.99

Sin embargo, para CH₃CHO se muestra un valor máximo y mínimo el día 19 de junio para este caso se tiene una distribución asimétrica sesgada a la derecha en la cual los datos tienden a concentrarse hacia la parte inferior de la distribución y se extienden más hacia arriba. Se observa que hay un mayor número de datos de concentraciones menores y que las concentraciones mayores están más dispersas. En este caso la media es mayor que la mediana, debido al valor máximo registrado.

Tabla 13. Concentraciones en µg/m³ de CH₃CHO en días con muestreo aleatorio.

Fecha	Max	Min	Mediana	Media
19/06/16	63.47	1.90	8.55	20.84

En cuanto al análisis de los datos por hora de muestreo se puede observar que la concentración máxima para CH₂O sucede entre las 10:00 y 14:00 h siendo en ambos casos mayor el valor de la media por lo que hay mayor distribución en concentraciones altas. Entretanto las concentraciones menores para CH₂O se registran entre las 16:00 – 18:00 h con una distribución ligeramente sesgada a la izquierda.

Tabla 14. Concentraciones en µg/m³ de CH₂O por hora de muestreo en días con contingencia.

Hora	Max	Min	Mediana	Media
10:00	30.91	18.11	22.42	23.30
18:00	18.41	4.56	11.46	11.36

Tabla 15. Concentraciones en µg/m³ de CH₂O por hora de muestreo en días sin contingencia.

Hora	Max	Min	Mediana	Media
14:00	27.57	12.69	15.09	17.53
16:00	17.58	3.75	11.98	11.74

Mientras tanto para CH₃CHO se puede observar que sus valores máximos de concentraciones corresponden a las 5:00 y 10:00 h, mientras que los valores mínimos corresponden a un horario de 18:00 h. En ambos casos se presenta una distribución asimétrica con una mayor distribución en los datos de concentraciones mayores.

Tabla 16. Concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de CH_3CHO por hora de muestreo en días con contingencia.

Hora	Max	Min	Mediana	Media
10:00	25.42	15.18	17.98	19.33
18:00	9.26	2.53	5.53	5.58

Tabla 17. Concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de CH_3CHO por hora de muestreo en días sin contingencia.

Hora	Max	Min	Mediana	Media
5:00	63.47	2.45	21.75	26.39
18:00	26.48	1.90	6.35	8.32

Ordinariamente ambas especies mostraron que existe mayor concentración por la mañana que en la tarde, lo que era de esperarse debido a que estos carbonilos son productos de foto-oxidación. Por otro lado, las concentraciones más bajas fueron registradas en el periodo de tarde-noche (16:00 – 18:00 h) probablemente debido a la baja actividad fotoquímica.

El CH_2O muestra una distribución de los datos con las horas del día en el cual se observa un perfil de comportamiento, el valor máximo registrado se muestra a las 10 am, este fenómeno se puede relacionar a que se acumulan los COV's durante la noche y la concentración de carbonilos se da durante una mayor radiación solar.

Sin embargo, el CH_3CHO no muestra distribución alguna ya que se ven valores similares en mediana, pero no en los valores máximos y mínimos. Lo anterior pudiera deberse que durante los muestreos existe una combinación tanto de carbonilos primarios como secundarios en los cuales influyen fuentes fijas, emisiones de tipo móviles, así como fuentes naturales donde además influyen las variables meteorológicas.

Cabe mencionar que durante los muestreos algunos días se presentó humedad en el ambiente, además que por la tarde las condiciones de meteorología eran adecuadas para la formación de carbonilos por reacción fotoquímica. Además, se registraron distintas observaciones como cielo despejado o nublado durante el muestreo, que pueden explicar mejor algunos eventos.

También se debe analizar la química nocturna de algún evento particular.

Además, la zona en que se realizó el muestreo es de alto flujo vehicular y es un área importante de comercio por lo que existe una importante contribución en carbonilos primarios por fuentes fijas y móviles.

Por otra parte, esta zona presenta a sus alrededores diversa vegetación que es una significativa fuente de aldehídos, adicionalmente hay un arrastre de contaminantes por la dirección más predominante del viento (Norte – Sur).

Realizando una comparación entre los resultados obtenidos para días con contingencia y días sin contingencia no se ha podido observar un patrón significativo.

Ya que los días con contingencia son una situación eventual y transitoria declarada por las autoridades competentes, cuando se presenta o se prevé la contaminación ambiental del aire, derivado de las actividades humanas o fenómenos naturales. Por lo que el PCAA es un conjunto de medidas que se aplican con el propósito de reducir los niveles de contaminación en el aire, en consecuencia, los días muestreados que se presentaron contingencias son días que tienen mayor similitud entre sí ya que el PCAA regula los vehículos automotores, las industrias, comercios y servicios asentados en la Ciudad de México.

Estos días se observa una mayor concentración alrededor de las 10:00 h y una disminución progresiva a lo largo del día.

Así pues, para los muestreos sin contingencia se observa un perfil aleatorio debido a la variabilidad de las condiciones.

El periodo de muestreo fue corto por cuál no es factible realizar diferencias estacionales, ni variabilidades meteorológicas para los muestreos realizados.

Entretanto se percibe también que el contaminante con concentración mayor promedio es el CH_2O ($15.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$) frente al CH_3CHO ($13.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$) para la mayoría de los días muestreados exceptuando los días 19 de junio y el 1 de julio del 2016; en los cuales se registró la poda de árboles que favorece la formación de aldehídos.

La figura 13 muestra las modificaciones a los límites que se han ido realizado al PCAA y las concentraciones máximas diarias de ozono en la Ciudad de México para el periodo de enero 1990 a junio 2016.

Se observa como los niveles necesarios para declarar una contingencia ambiental por ozono han sido modificados en valores cada vez menores. Durante el año 2016 se registraron 10 contingencias de las cuales se muestrearon 4.

Es claro que la procedencia de ozono extra, está relacionado con la cantidad de precursores extra en la atmósfera por lo cual la reducción de los niveles de ozono se ha abordado mediante el control de sus precursores, sin embargo, la contribución de carbonilos a la formación de ozono es muy variable, como consecuencia de sus diferentes reactividades, estructura y condiciones ambientales por lo cuál es necesario realizar una mayor cantidad de muestreos en varios puntos representativos de la ZMVM a lo largo de todo el año para poder tener una gestión sobre este tipo de contaminantes.

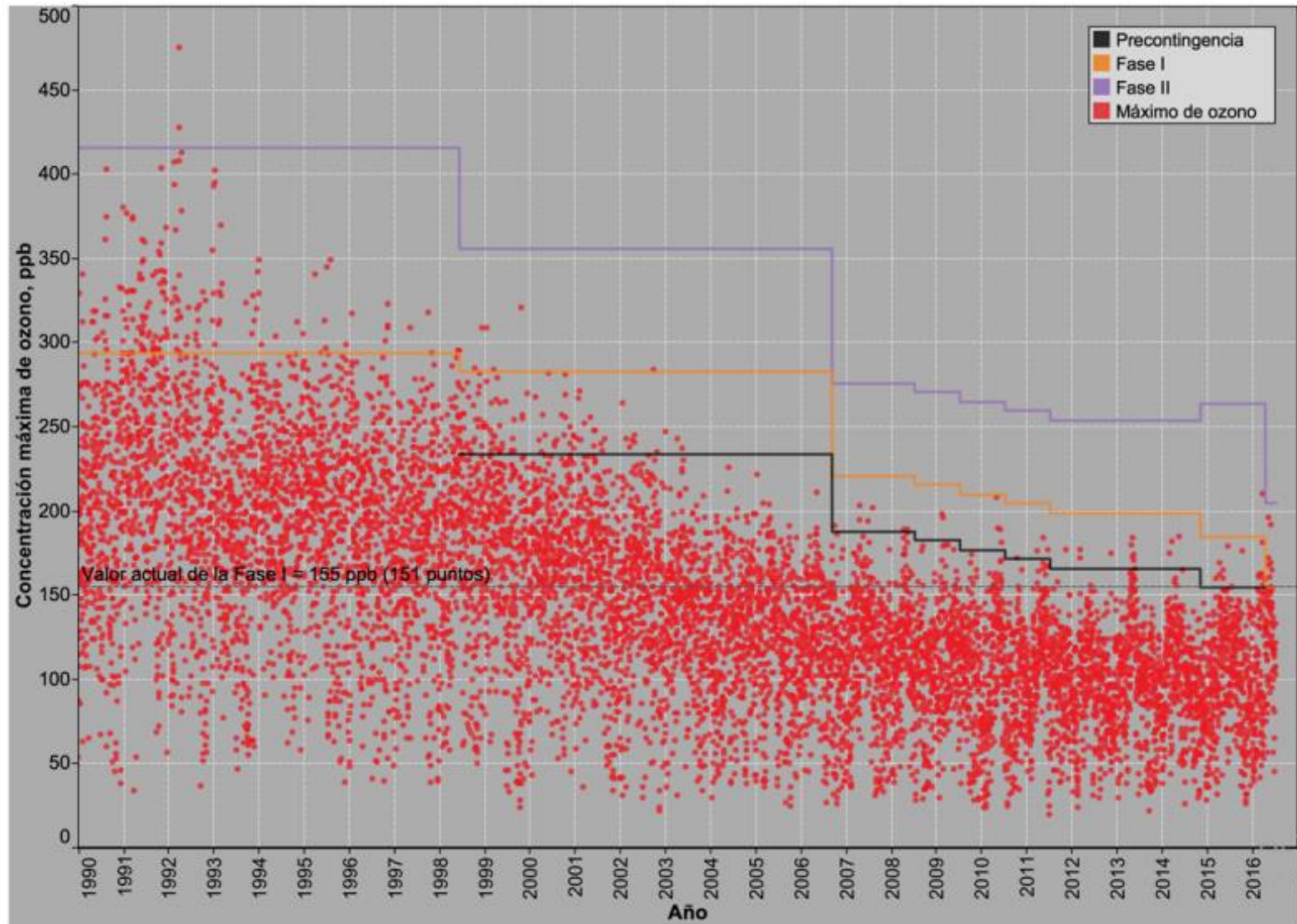


Figura 13. Modificaciones al PCAA desde el año 1990 al 2016 (Aire CDMX, 2017).

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

Este estudio permitió determinar la concentración de CH_2O y CH_3CHO presentes en el aire ambiente en la ZMVM, por medio de la implementación de la técnica de muestreo y análisis descritas.

Se determinó CH_2O y CH_3CHO siendo el primero el más abundante en promedio.

Las concentraciones mayores registradas fueron en horarios matutinos, esto sugiere que tanto las fuentes antropogénicas como la actividad fotoquímica contribuyeron de modo importante a la formación de carbonilos.

El perfil de emisiones para días con contingencia no varía demasiado de un día a otro, sin embargo, el de días sin contingencia sí por lo cual se deben analizar eventos particulares como lluvia, velocidad del viento, temperatura, etc.

Para poder realizar un inventario de concentraciones de carbonilos en la ZMVM es necesario realizar un mayor número de muestreos en puntos estratégicos de toda la ZMVM.

La formación de ozono en la temporada cálida-seca se ve favorecida por fenómenos climatológicos que dificultan la renovación del aire y la eliminación de los contaminantes.

El formaldehído y acetaldehído cuantificado tienen una contribución local a la generación de ozono.

La cantidad de gramos de ozono que se forman por cada gramo de formaldehído es mayor que la de acetaldehído.

BIBLIOGRAFÍA

- Abir, K., & Janusz, P. (2000). Time-Weighted Average Sampling of Volatile and Semi-Volatile Airborne Organic Compounds by the Solid-Phase Microextraction Device. *J Chromatogr A.*, 892, 455-467.
- Academia Nacional de la Investigación Científica. (1995). *Mexico City's Water Supply: Improving the Outlook for Sustainability*. Washington, DC: National Academy Press.
- Aguilar, I. (1999). Reversed Phase Chromatography. *Methods in Molecular Biology*, 251, 9-11.
- Aire CDMX. Fecha de consulta (10 de Abril de 2017). Obtenido de <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27YqBhnmU=%27>
- Altshuller, A. (1993). Production of Aldehydes as Primary Emissions and from Secondary Atmospheric Reactions of Alkenes and Alkanes During the Night and Early Morning Hours. *Atmos. Environ.*, 27, 21-32.
- AMYD. Fecha de consulta (16 de Febrero de 2017). Obtenido de Departamento de Química Orgánica: <http://www.qo.fcen.uba.ar/quimor/wp-content/uploads/4-AFO-HPLC-2013.pdf>
- Atkinson, R. (1990). Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds. *Atmos. Environ.*, 24, 1-41.
- Báez, A. (1999). Carbonilos en la atmósfera y sus efectos en la salud. *Ciencia y Desarrollo*, 8-17.
- Báez, A., Belmont, R., & Padilla, H. (1995). Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Mexico city. *Environmental Pollution*(89), 163-167.
- Carlier, P., & Hannachi, H. a. (1986). The chemistry of Carbonyl Compounds in the Atmosphere. *Atmospheric Environment*, 20, 2079-2099.
- Carlier, P., Hannachi, H., & Mouvier, G. (1986). The chemistry of Carbonyl Compounds in the Atmosphere. *Atmospheric Environment*(20), 2079-2099.
- Carter, P. L. (2009). *Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications*. California: California Air.
- Carter, P. L. (2009). *Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications*. California: Air Press.

- Carter, P. L. (2009). *Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications*. California: Air Press.
- Carter, P. L., & Pierce, J. (1995). *Environmental chamber study of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds*. *Atmospheric Environment* (Vol. 29). Atmospheric Environment.
- Carter, W., & Pierce, J. (1995). Environmental chamber study of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds. *Atmospheric Environment*, 29, 2499-2511.
- Cerón, R. M. Fecha de consulta (24 de Enero de 2017). BSVDE. Obtenido de <http://www.bvsde.paho.org/bvsAIDIS/PuertoRico29/ceron.pdf>
- Dosal, M. (2010). *Antología de química analítica experimental*. México: UNAM.
- Feron, V., & Til, H. (1991). Aldehydes: Occurrence, Carcinogenic Potential, Mechanism of Action and Risk Assessment. *Mutation*, 259, 363-385.
- García, S. (1995). *Determinación de compuestos carbonílicos en aire por HPLC*. Madrid, España: CIEMAT.
- Geosciences, C. o. (1999). *Ozone-Forming Potential of Reformulated Gasoline*. Washington, D.C.: National Academy Press.
- Harley, C. (1999). *Ecological and evolutionary aspects of isoprene emission from plants*. *Oecologia*.
- Harper, M. (2000). Sorbent Trapping of Volatile Organic Compounds from Air. *J. Chromatogr.*, 885, 129-151.
- Hatanaka, A. (1996). The Fresh Odor Emitted by Plants. *Food Rev. Internat.*, 12, 303-350.
- Hobart, H. (1991). *Métodos instrumentales de análisis*. México: Iberoamérica.
- INECC. Fecha de consulta (21 de Septiembre de 2016). Obtenido de <http://www.inecc.gob.mx/calair-indicadores/526-calair-contingencia>
- INEGI. (2003). Cuaderno Estadístico de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM). En *Geografía e Informática*. CDMX.
- Kesselmeier, J., & Staund, M. (1999). Biogenic Volatile Organic Compounds. *Atmos. Chem.*, 33, 23-88.
- Lipari, F., Dasch, J., & Scruggs, W. (1984). Aldehyde Emissions from Wood-Burning Fireplaces. *Environ. Sci. Technol.*, 18, 326-330.
- Martinez, G. (2000). *Desarrollo de una técnica de HPLC para el análisis de carbonilos en la atmósfera*. México, DF: UNAM.

- McMurry, J. (2012). *Química Orgánica* (8 ed.). México: Cengage learning.
- Miller., M., & Miller., C. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica* (Vol. 4). Madrid: Prentice Hall.
- Navazo, M., & Garcia, J. A. (2003). Caracterización de compuestos orgánicos volátiles atmosféricos en áreas industriales, urbanas y rurales. Bilbao.
- Navazo, M., Durana, N., & Garcia, J. A. (2003). *Caracterización de compuestos orgánicos volátiles atmosféricos en áreas industriales, urbanas y rurales*. Bilbao, Spain.
- Ozone-Forming Potential of Reformulated Gasoline. Washington.* (1999). Washington,D.C.: National Academy.
- Ramos, J. (9 de Marzo de 2017). *Estadística* . Obtenido de <http://jaramose.blogspot.mx/2008/05/diagrama-de-cajas-o-box-plot-qu-es-y-qu.html>
- Razo, G. (1996). *Aplicación de una técnica de muestreo y analisis, para la determinación de carbonilos en la atmosfera de una zona de la Ciudad de México*. México, DF: UNAM.
- Solomons, T. (1996). *Fundamentos de Química Orgánica*. México: Limusa Noriega.
- Soto, E., & Guadarrama, L. (2004). *Métodos fisicoquímicos en biotecnología*. Instituto de Biotecnología. Cuernavaca, Morelos: UNAM.
- Tanner, R., & Andrade, J. (1998). Atmospheric Chemistry of Aldehydes. *Environ. Sci. Technol.*, 22(9), 1026-1034.
- Taylor, J. R. (1997). *An Introduction to Error Analysis: The study of uncertainties in physical measurements*.
- Transparencia DF*. Fecha de consulta (17 de Septiembre de 2016). Obtenido de http://www.transparenciamedioambiente.df.gob.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=92%3Aique-son-las-contingenciasambientales&catid=50%3Aaire&Itemid=414
- U.S. EPA*. Fecha de consulta(20 de Marzo de 2017). Obtenido de <http://epa.gov/ngispgm3/iris/subst/0419.htm>
- Valdez, B. (2000). Inventario de emisiones a la atmósfera - Zona Metropolitana del Valle de México. Estado de México.
- Waters*. Fecha de consulta (13 de Enero de 2017). Obtenido de <http://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720001988es.pdf>
- WHO*. Fecha de consulta (20 de Marzo de 2017). Obtenido de http://www.euro.who.int/air/activities/20050223_4

ANEXO 1

CROMATOGRAMAS DE RESULTADOS

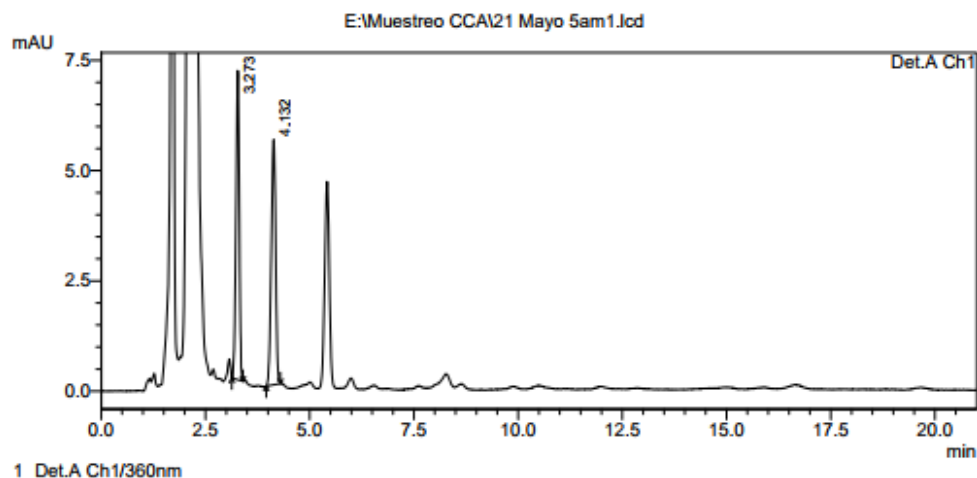
A continuación, se presentan cromatogramas que corresponden a muestreos realizados los días 21 de mayo (día con contingencia) y 7 de junio del 2016 (día aleatorio), durante todo el periodo de muestreo.

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

E:\Muestreo CCA121 Mayo 5am1.lcd

Acquired by : Admin
Sample Name : 21 Mayo 5am
Sample ID : 21 Mayo 5am
Vail # :
Injection Volume : 20 uL
Data File Name : 21 Mayo 5am1.lcd
Method File Name : Carbonilos ACE bajas.lcm
Batch File Name : SingleRun120160610115757.lcb
Report File Name : Default.lcr
Data Acquired : 10/06/2016 10:58:17 a.m.
Data Processed : 01/07/2016 12:12:07 p.m.

<Chromatogram>



PeakTable

Peak#	Ret. Time	Area	Name	Conc.	Height %
1	3.273	39114	HCOH	0.562	55.765
2	4.132	40296	CH3COH	0.516	44.235
Total		79410			100.000

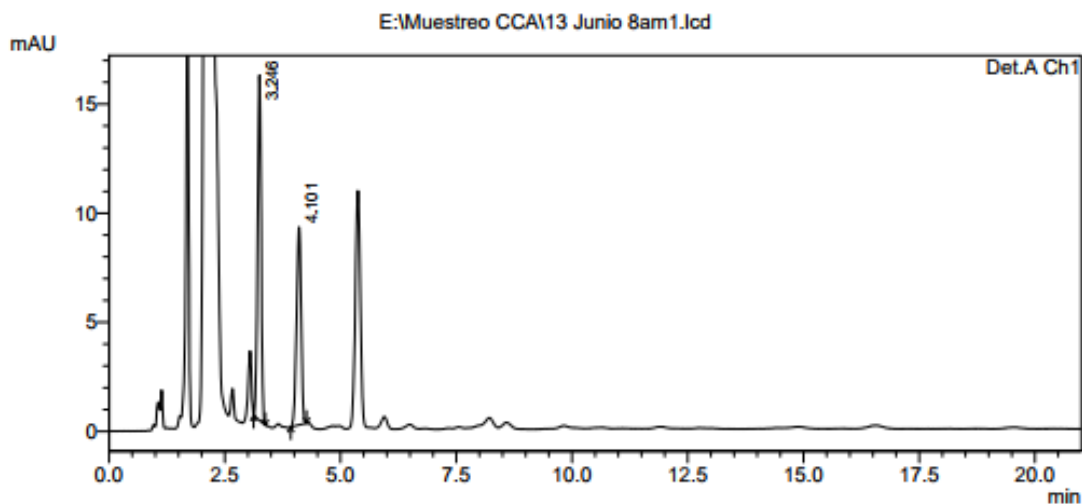
Figura A1. Cromatograma del análisis obtenido del muestreo del día 21 de mayo 2016 de 5:00 - 6:30 h – día con contingencia – determinación de formaldehído y acetaldehído.

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

E:\Muestreo CCA\13 Junio 8am1.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : 13 Junio 8am
 Sample ID : 13 Junio 8am
 Vail # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : 13 Junio 8am1.lcd
 Method File Name : Carbonilos ACE alta.lcm
 Batch File Name : SingleRun120160617103530.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 17/06/2016 09:35:45 a.m.
 Data Processed : 09/08/2016 01:23:01 p.m.

<Chromatogram>



PeakTable

Detector A Ch1 360nm						
Peak#	Ret. Time	Area	Name	Conc.	Height %	
1	3.246	83710	HCOH	1.873	63.531	
2	4.101	62744	CH3COH	1.171	36.469	
Total		146454			100.000	

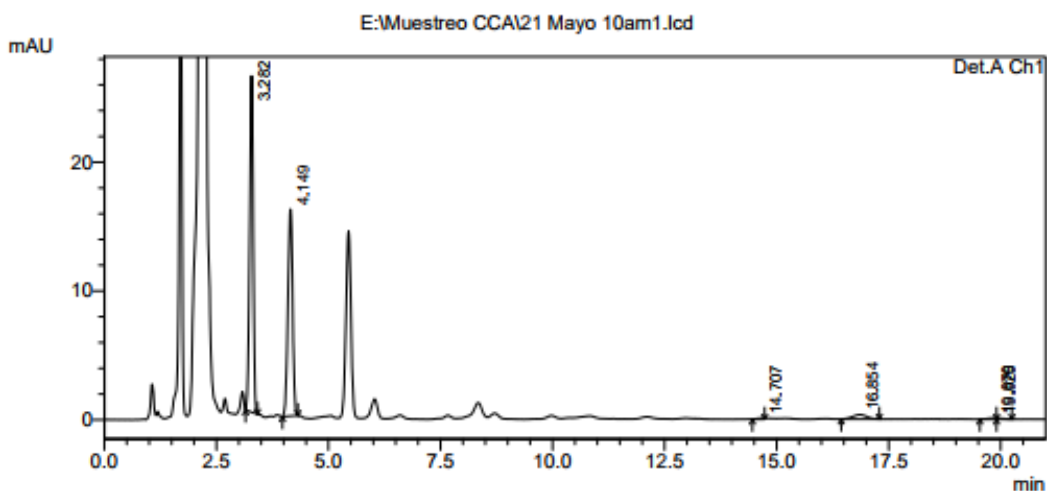
Figura A2. Cromatograma del análisis obtenido del muestreo del día 21 de mayo 2016 de 8:00 - 9:45 h – día con contingencia – determinación de formaldehído y acetaldehído.

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

E:\Muestreo CCA\21 Mayo 10am1.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : 21 Mayo 10am
 Sample ID : 21 Mayo 10am
 Vial # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : 21 Mayo 10am1.lcd
 Method File Name : Carbonilos ACE.lcm
 Batch File Name : SingleRun120160613113929.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 13/06/2016 10:39:51 a.m.
 Data Processed : 01/07/2016 12:27:33 p.m.

<Chromatogram>



1 Det.A Ch1/360nm

PeakTable

Detector A Ch1 360nm

Peak#	Ret. Time	Area	Name	Conc.	Height %
1	3.282	144725	HCOH	2.836	60.972
2	4.149	116724	CH3COH	1.867	37.523
3	14.707	974		0.000	0.205
4	16.854	7576		0.000	0.796
5	19.870	1314		0.000	0.252
6	19.925	1008		0.000	0.252
Total		272320			100.000

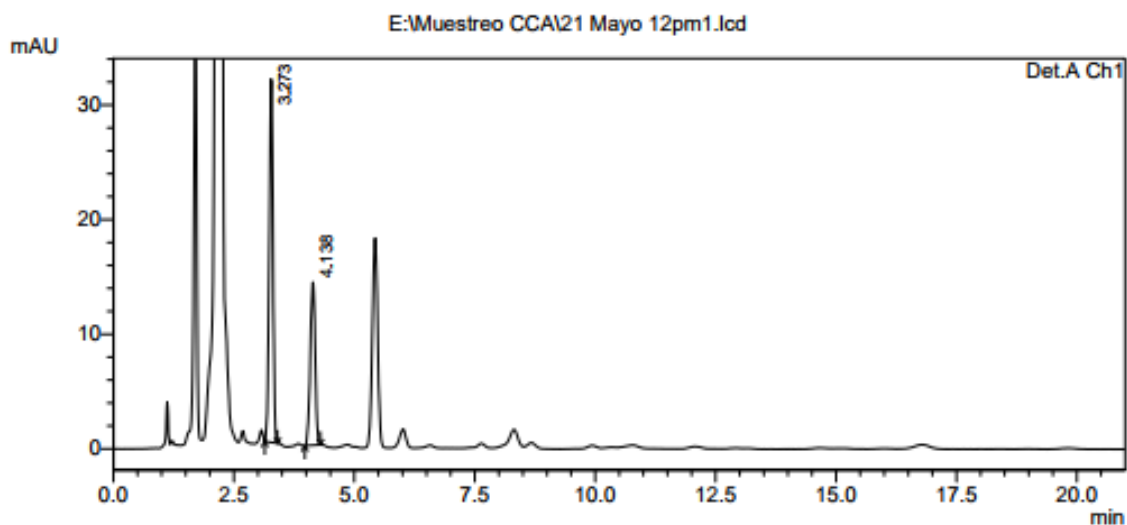
Figura A3. Cromatograma del análisis obtenido del muestreo del día 21 de mayo 2016 de 10:00 - 11:45 h – día con contingencia – determinación de formaldehído y acetaldehído.

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

E:\Muestreo CCA\21 Mayo 12pm1.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : 21 Mayo 12pm
 Sample ID : 21 Mayo 12pm
 Vial # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : 21 Mayo 12pm1.lcd
 Method File Name : Carbonilos ACE.lcm
 Batch File Name : SingleRun120160613122701.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 13/06/2016 11:27:19 a.m.
 Data Processed : 01/07/2016 12:32:59 p.m.

<Chromatogram>



1 Det.A Ch1/360nm

PeakTable

Peak#	Ret. Time	Area	Name	Conc.	Height %
1	3.273	173544	HCOH	3.338	68.989
2	4.138	101101	CH3COH	1.636	31.011
Total		274646			100.000

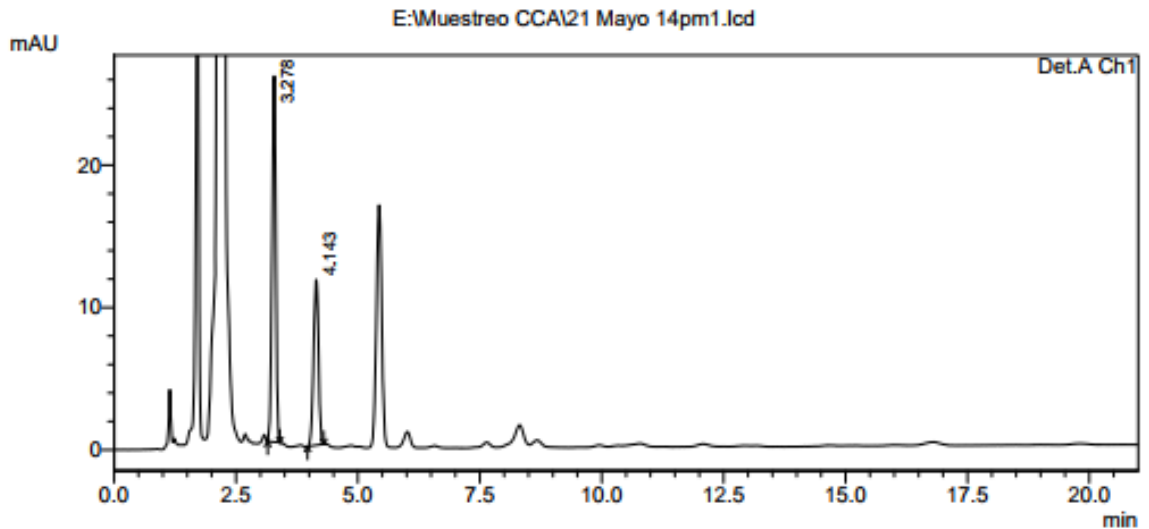
Figura A4. Cromatograma del análisis obtenido del muestreo del día 21 de mayo 2016 de 12:00 - 13:45 h – día con contingencia – determinación de formaldehído y acetaldehído.

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

E:\Muestreo CCA\21 Mayo 14pm1.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : 21 Mayo 14pm
 Sample ID : 21 Mayo 14pm
 Vial # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : 21 Mayo 14pm1.lcd
 Method File Name : Carbonilos ACE alta.lcm
 Batch File Name : SingleRun120160613131231.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 13/06/2016 12:12:55 p.m.
 Data Processed : 01/07/2016 12:35:16 p.m.

<Chromatogram>



1 Det.A Ch1/360nm

PeakTable

Detector A Ch1 360nm						
Peak#	Ret. Time	Area	Name	Conc.	Height %	
1	3.278	139246	HCOH	3.032	68.838	
2	4.143	82344	CH3COH	1.510	31.162	
Total		221590			100.000	

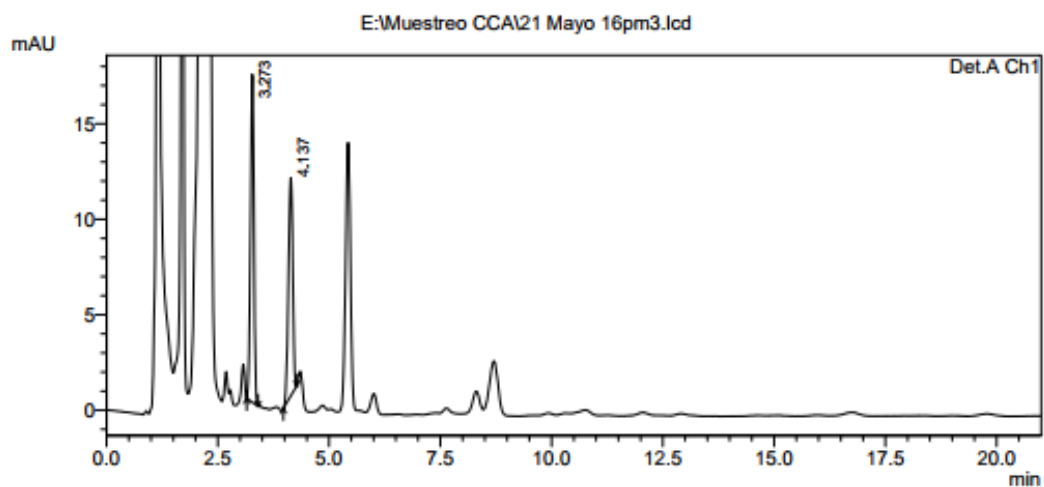
Figura A5. Cromatograma del análisis obtenido del muestreo del día 21 de mayo 2016 de 14:00 - 15:45 h – día con contingencia – determinación de formaldehído y acetaldehído.

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

E:\Muestreo CCA\21 Mayo 16pm3.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : 21 Mayo 16pm
 Sample ID : 21 Mayo 16pm
 Vail # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : 21 Mayo 16pm3.lcd
 Method File Name : Carbonilos ACE alta.lcm
 Batch File Name : SingleRun120160613144836.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 13/06/2016 01:48:56 p.m.
 Data Processed : 01/07/2016 12:49:50 p.m.

<Chromatogram>



1 Det.A Ch1/360nm

PeakTable

Peak#	Ret. Time	Area	Name	Conc.	Height %
1	3.273	92524	HCOH	2.057	60.054
2	4.137	78137	CH3COH	1.437	39.946
Total		170661			100.000

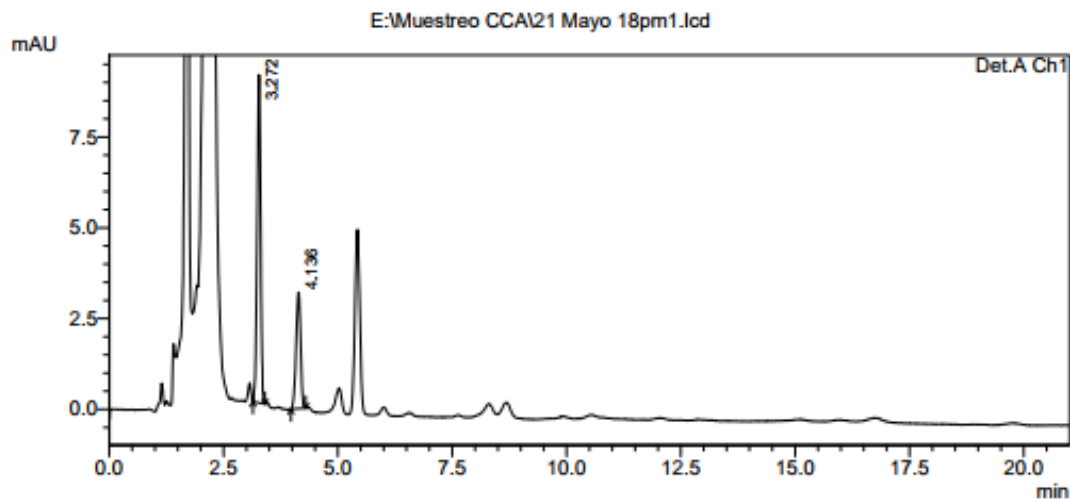
Figura A6. Cromatograma del análisis obtenido del muestreo del día 21 de mayo 2016 de 16:00 - 17:45 h – día con contingencia – determinación de formaldehído y acetaldehído.

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

E:\Muestreo CCA\21 Mayo 18pm1.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : 21 Mayo 18pm
 Sample ID : 21 Mayo 18pm
 Vail # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : 21 Mayo 18pm1.lcd
 Method File Name : Carbonilos ACE bajas.lcm
 Batch File Name : SingleRun120160613151046.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 13/06/2016 02:11:05 p.m.
 Data Processed : 01/07/2016 01:10:26 p.m.

<Chromatogram>



1 Det.A Ch1/360nm

PeakTable

Detector A Ch1 360nm					
Peak#	Ret. Time	Area	Name	Conc.	Height %
1	3.272	48291	HCOH	0.697	73.831
2	4.136	22166	CH3COH	0.281	26.169
Total		70457			100.000

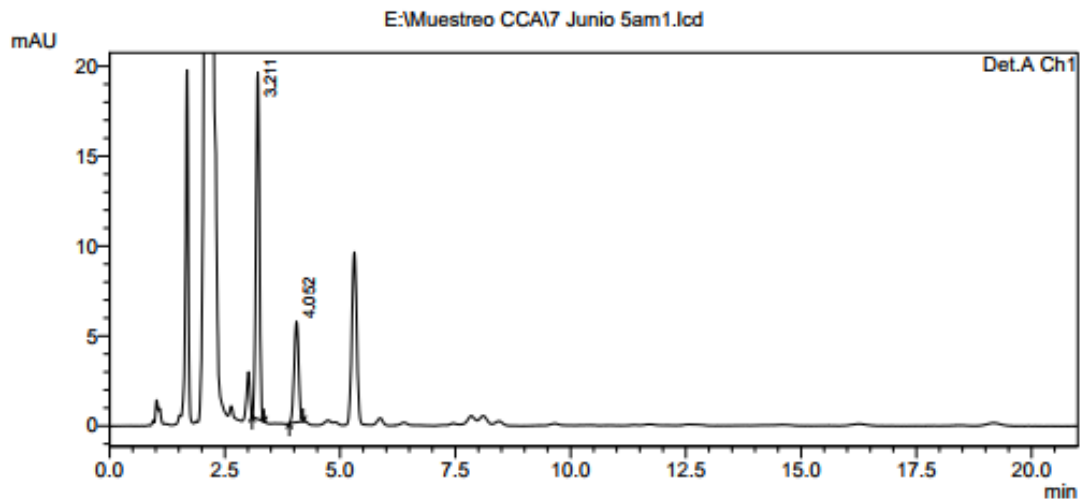
Figura A7. Cromatograma del análisis obtenido del muestreo del día 21 de mayo 2016 de 18:00 - 19:45 h – día con contingencia – determinación de formaldehído y acetaldehído.

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

E:\Muestreo CCA17 Junio 5am1.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : 7 Junio 5am
 Sample ID : 7 Junio 5am
 Vial # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : 7 Junio 5am1.lcd
 Method File Name : Carbonilos ACE bajas.lcm
 Batch File Name : SingleRun120160616103106.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 16/06/2016 09:31:25 a.m.
 Data Processed : 09/08/2016 01:08:22 p.m.

<Chromatogram>



1 Det.A Ch1/360nm

PeakTable

Detector A Ch1 360nm

Peak#	Ret. Time	Area	Name	Conc.	Height %
1	3.211	101123	HCOH	1.472	77.500
2	4.052	38026	CH3COH	0.486	22.500
Total		139149			100.000

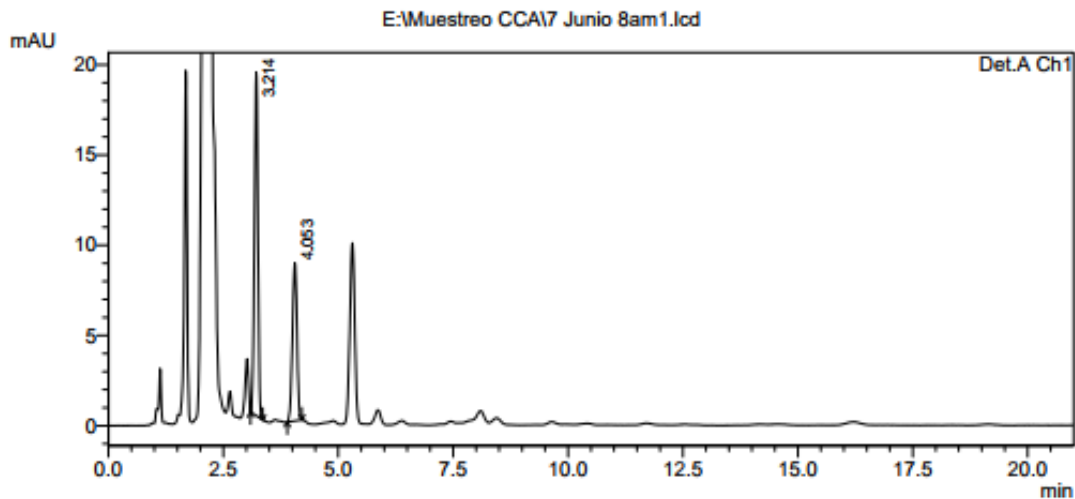
Figura A8. Cromatograma del análisis obtenido del muestreo del día 7 de junio 2016 de 5:00 - 6:30 h – día aleatorio – determinación de formaldehído y acetaldehído.

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

E:\Muestreo CCA17 Junio 8am1.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : 7 Junio 8am
 Sample ID : 7 Junio 8am
 Vail # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : 7 Junio 8am1.lcd
 Method File Name : Carbonilos ACE alta.lcm
 Batch File Name : SingleRun120160616111428.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 16/06/2016 10:14:46 a.m.
 Data Processed : 09/08/2016 01:09:20 p.m.

<Chromatogram>



1 Det.A Ch1/360nm

PeakTable

Detector A Ch1 360nm

Peak#	Ret. Time	Area	Name	Conc.	Height %
1	3.214	101292	HCOH	2.240	68.496
2	4.053	60483	CH3COH	1.132	31.504
Total		161775			100.000

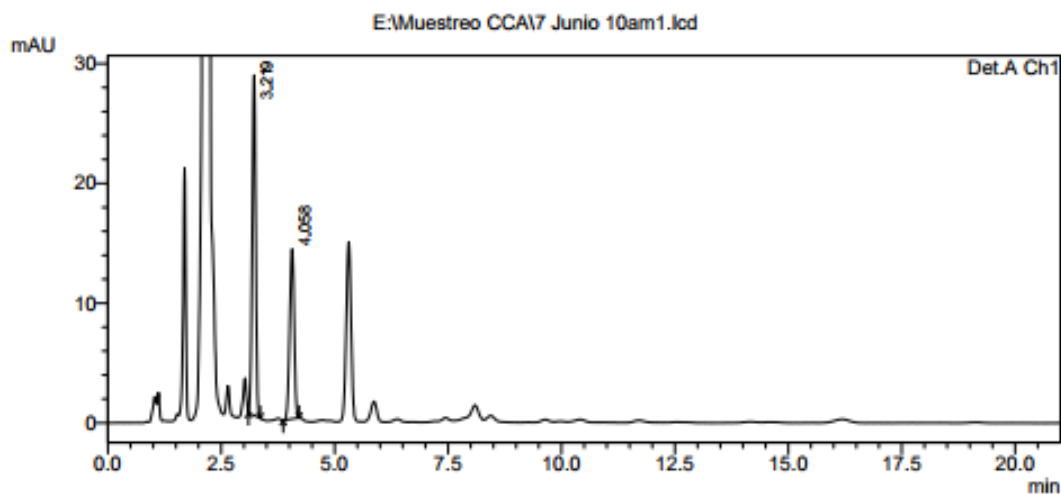
Figura A9. Cromatograma del análisis obtenido del muestreo del día 7 de junio 2016 de 8:00 - 9:45 h – día aleatorio – determinación de formaldehído y acetaldehído.

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

E:\Muestreo CCA\7 Junio 10am1.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : 7 Junio 10am
 Sample ID : 7 Junio 10am
 Vial # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : 7 Junio 10am1.lcd
 Method File Name : Carbonilos ACE alta.lcm
 Batch File Name : SingleRun120160616115800.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 16/06/2016 10:58:20 a.m.
 Data Processed : 09/08/2016 01:09:54 p.m.

<Chromatogram>



1 Det.A Ch1/360nm

PeakTable

Peak#	Ret. Time	Area	Name	Conc.	Height %
1	3.219	151482	HCOH	3.287	66.710
2	4.058	98244	CH3COH	1.785	33.290
Total		249726			100.000

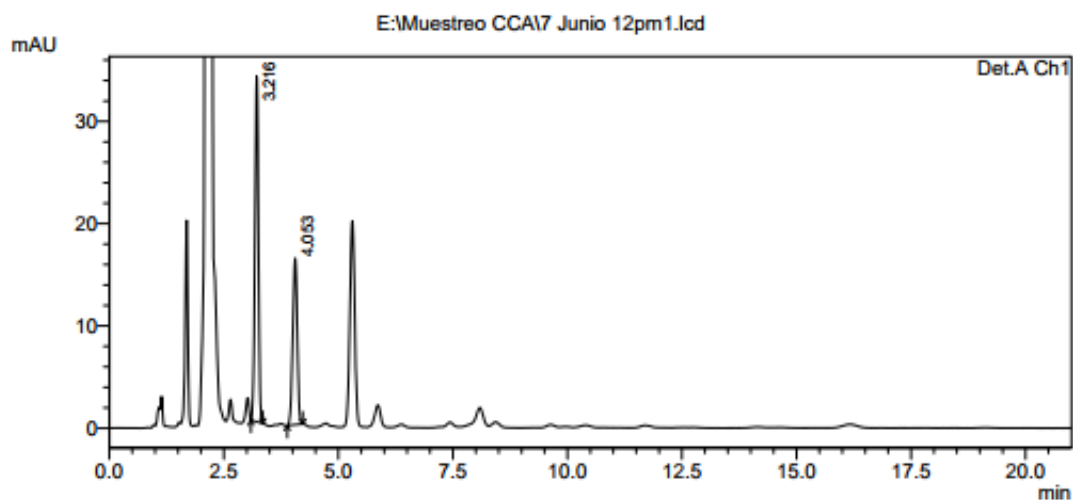
Figura A10. Cromatograma del análisis obtenido del muestreo del día 7 de junio 2016 de 10:00 - 11:45 h – día aleatorio – determinación de formaldehído y acetaldehído.

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

E:\Muestreo CCA17 Junio 12pm1.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : 7 Junio 12pm
 Sample ID : 7 Junio 12pm
 Vail # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : 7 Junio 12pm1.lcd
 Method File Name : Carbonilos ACE.lcm
 Batch File Name : SingleRun120160616124126.lcb
 Report File Name : DefaultLcr
 Data Acquired : 16/06/2016 11:41:51 a.m.
 Data Processed : 09/08/2016 12:27:57 p.m.

<Chromatogram>



1 Det.A Ch1/360nm

PeakTable

Peak#	Ret. Time	Area	Name	Conc.	Height %
1	3.216	177641	HCOH	3.410	67.493
2	4.053	110929	CH3COH	1.781	32.507
Total		288570			100.000

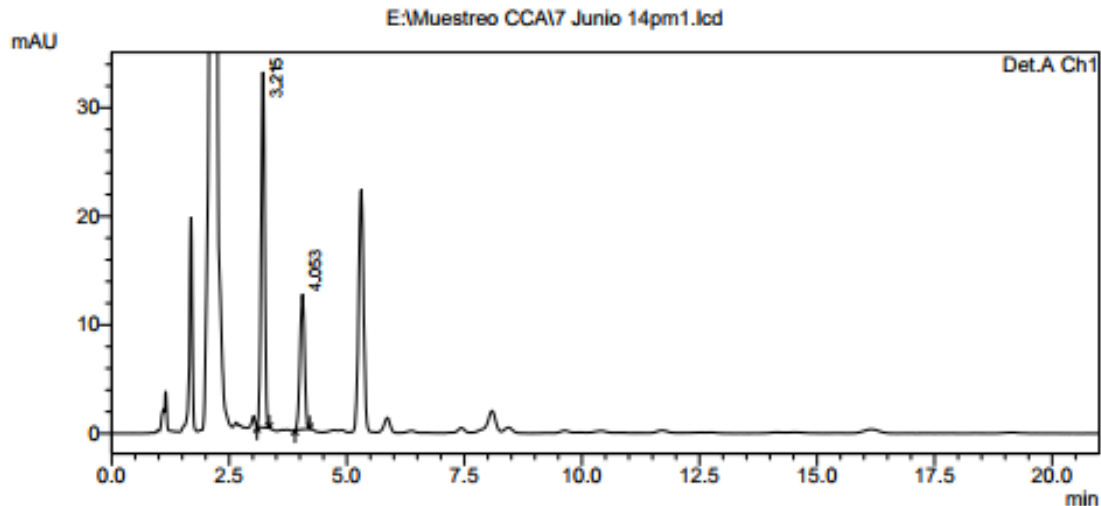
Figura A11. Cromatograma del análisis obtenido del muestreo del día 7 de junio 2016 de 12:00 - 13:45 h – día aleatorio – determinación de formaldehído y acetaldehído.

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

E:\Muestreo CCA\7 Junio 14pm1.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : 7 Junio 14pm
 Sample ID : 7 Junio 14pm
 Vail # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : 7 Junio 14pm1.lcd
 Method File Name : Carbonilos ACE alta.lcm
 Batch File Name : SingleRun120160616132859.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 16/06/2016 12:29:19 p.m.
 Data Processed : 09/08/2016 01:11:46 p.m.

<Chromatogram>



PeakTable

Peak#	Ret. Time	Area	Name	Conc.	Height %
1	3.215	172213	HCOH	3.720	72.462
2	4.053	84253	CH3COH	1.543	27.538
Total		256466			100.000

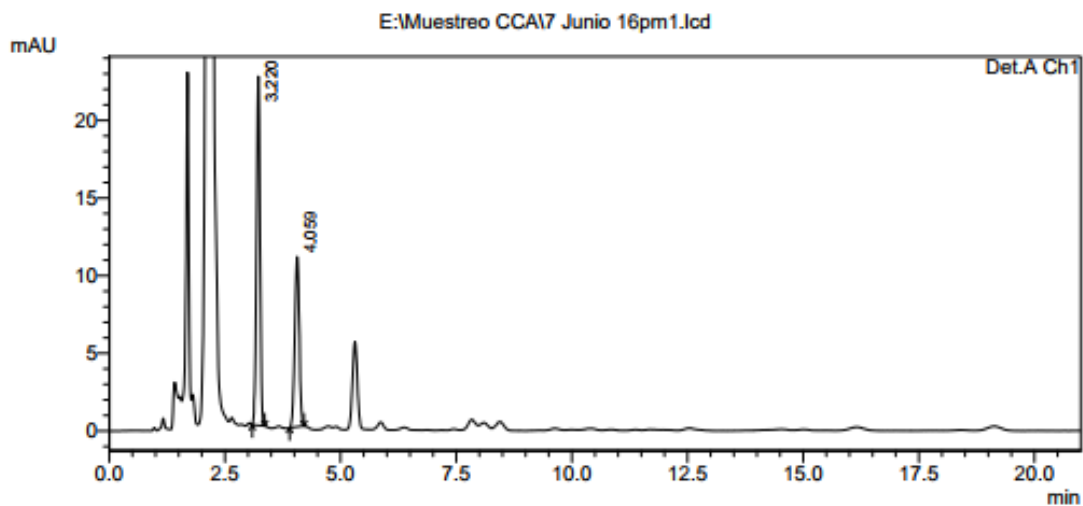
Figura A12. Cromatograma del análisis obtenido del muestreo del día 7 de junio 2016 de 14:00 - 15:45 h – día aleatorio – determinación de formaldehído y acetaldehído.

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

E:\Muestreo CCA17 Junio 16pm1.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : 7 Junio 16pm
 Sample ID : 7 Junio 16pm
 Vial # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : 7 Junio 16pm1.lcd
 Method File Name : Carbonilos ACE alta.lcm
 Batch File Name : SingleRun120160616141213.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 16/06/2016 01:12:29 p.m.
 Data Processed : 09/08/2016 01:12:26 p.m.

<Chromatogram>



1 Det.A Ch1/360nm

PeakTable

Peak#	Ret. Time	Area	Name	Conc.	Height %
1	3.220	119033	HCOH	2.610	67.238
2	4.059	74393	CH3COH	1.372	32.762
Total		193426			100.000

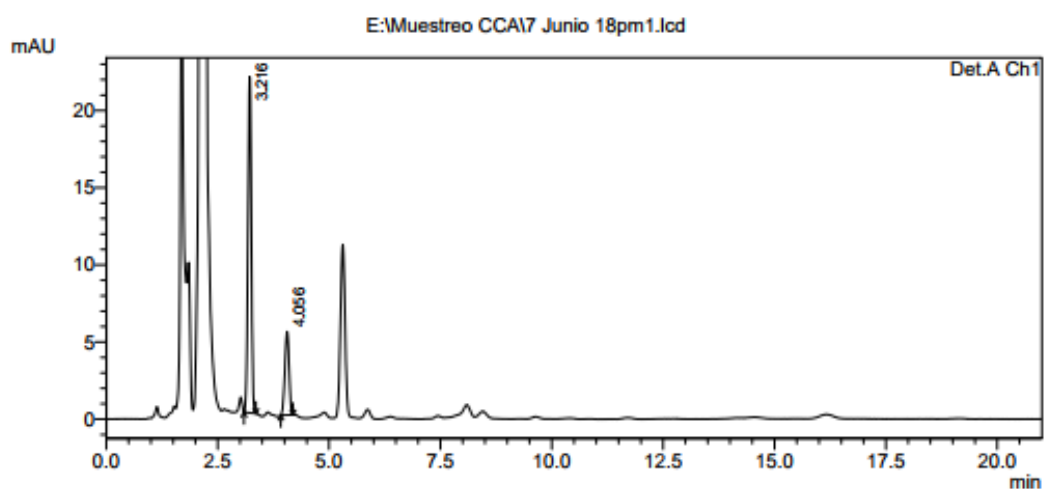
Figura A13. Cromatograma del análisis obtenido del muestreo del día 7 de junio 2016 de 16:00 - 17:45 h – día aleatorio – determinación de formaldehído y acetaldehído.

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

E:\Muestreo CCA17 Junio 18pm1.lcd

Acquired by : Admin
 Sample Name : 7 Junio 18pm
 Sample ID : 7 Junio 18pm
 Vail # :
 Injection Volume : 20 uL
 Data File Name : 7 Junio 18pm1.lcd
 Method File Name : Carbonilos ACE alta.lcm
 Batch File Name : SingleRun120160616145528.lcb
 Report File Name : Default.lcr
 Data Acquired : 16/06/2016 01:55:45 p.m.
 Data Processed : 09/08/2016 01:12:59 p.m.

<Chromatogram>



1 Det.A Ch1/360nm

PeakTable

Peak#	Ret. Time	Area	Name	Conc.	Height %
1	3.216	113674	HCOH	2.498	80.113
2	4.056	35677	CH3COH	0.702	19.887
Total		149351			100.000

Figura A14. Cromatograma del análisis obtenido del muestreo del día 7 de junio 2016 de 18:00 - 19:45 h – día aleatorio – determinación de formaldehído y acetaldehído.

ANEXO 2

PROPAGACIÓN DE ERRORES

Contribución a la incertidumbre en el cálculo de la concentración

Para calcular las concentraciones de formaldehído y acetaldehído en aire, la ecuación usada fue:

$$C(ppbv) = \frac{W}{PM} * \frac{0.0245}{V_r} \quad \text{Ecuación A1}$$

Dónde PM corresponde al peso molecular para formaldehído o acetaldehído respectivamente. Y W compete a la masa capturada por el cartucho que fue necesario determinar con la siguiente ecuación:

Ecuación A2

$$W = C * V_{extr}$$

Dónde C es la concentración determinada en el cromatograma y V_{ext} el volumen extraído de cada cartucho.

Para calcular el volumen real de la muestra (V_r) se utilizó la ecuación A3, siendo V_m el volumen medido, P la presión y T la temperatura de muestreo:

$$V_r = V_m * \frac{P}{T} * 2.94 \quad \text{Ecuación A3}$$

Se realizó el cálculo de la propagación de incertidumbre para cada función seleccionada:

Tabla A1. Propagación de incertidumbre para funciones seleccionadas (Taylor, 1997)	
Función	S _R
R= kA	S _R = kSA
R = A + B	S _R = $\sqrt{S_A^2 + S_B^2}$
R = A x B	$\frac{S_R}{R} = \sqrt{\left(\frac{S_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{S_B}{B}\right)^2}$

$$R = \frac{A}{B}$$

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

Posteriormente el factor de error se calculó utilizando la ecuación siguiente (Taylor, 1997) :

$$\delta = \sqrt{\left(\frac{error1}{M1}\right)^2 + \dots + \left(\frac{errorn}{Mn}\right)^2} \quad \text{Ecuación A4}$$

La tabla A2 muestra el error asociado a las concentraciones de formaldehído y acetaldehído obtenidas en los muestreos.

Tabla A2. Error asociado a las concentraciones de formaldehído y acetaldehído.

Compuesto	Incertidumbre
CH ₂ O	±2.72
CH ₃ CHO	±2.72
