



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Estudio de la contribución de compuestos alifáticos y aromáticos
en la fracción orgánica soluble presente en el agua de lluvia de la
Ciudad de México**

Tesis

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA:

Lila Salas Monterde



Ciudad Universitaria, CDMX

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: José Agustín García Reynoso**

VOCAL: **Profesor: Mendoza Campos Alejandra**

SECRETARIO: **Profesor: Guillermo Montero Martínez**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Rivera Cárdenas Claudia Inés**

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

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Guillermo Montero Martínez

SUPERVISOR TÉCNICO:

Gema Luz Andraca Ayala

SUSTENTANTE:

Lila Salas Monterde

ÍNDICE

Índice de Figuras	III
Índice de Tablas	V
Glosario	VI
RESUMEN	1
CAPÍTULO 1	2
INTRODUCCIÓN	2
Atmósfera Terrestre	2
Aspectos generales de la contaminación en México.....	3
Aerosol Orgánico, su influencia en nubes y precipitación	5
Hipótesis.....	6
Objetivo general	6
Objetivos Particulares	6
CAPÍTULO 2	7
ANTECEDENTES	7
Incertidumbres respecto a los efectos de los aerosoles en la atmósfera.	7
CAPÍTULO 3	10
Principios de Espectroscopia	10
Niveles de energía electrónica molecular	10
Absorción por compuestos orgánicos	11
Cromóforos	12
Composición química de los Compuestos Orgánicos Solubles en Agua (COSA)	14
CAPÍTULO 4	16
Cromatografía	16
Cromatografía Iónica.....	17
Detectores UV-Visible: Fuentes de radiación.....	17
Lámparas de Descarga de Deuterio	18
CAPÍTULO 5	19
DESARROLLO EXPERIMENTAL	19
CAPÍTULO 6	23
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23

Pruebas de detección para estándares.....	24
Contribución de compuestos alifáticos/aromáticos en las fracciones	30
CAPÍTULO 7	34
CONCLUSIONES.....	34
BIBLIOGRAFÍA	35
Anexo A.....	41
Pruebas para la preparación de la “mezcla tipo”	41

Índice de Figuras

<i>Figura 1. Nubes y precipitación en la Ciudad de México. Foto: Pedro H. Figueroa.</i>	3
<i>Figura 2. Climas de la cuenca de México (Jáuregui, 2000).</i>	4
<i>Figura 3. NCN y su efecto en la formación de gotitas de agua de lluvia.</i>	5
<i>Figura 4. Cromatograma de una muestra de lluvia recolectada y analizada en 2015. Tomado de Hernández y Mendoza, 2016.</i>	9
<i>Figura 5. Regiones del espectro electromagnético y algunas de sus interacciones entre la radiación y la materia.</i>	11
<i>Figura 6. Ácido Carboxílico</i>	13
<i>Figura 7. Composición promedio de los compuestos orgánicos presentes en el aerosol atmosférico en la Ciudad de México (Gilardonj, 2009).</i>	14
<i>Figura 8. Principio de la cromatografía de intercambio iónico. Fuente: Hernández y Mendoza, 2016.</i>	17
<i>Figura 9. Potenciómetro digital Conductronic pH120.</i>	19
<i>Figura 10. Cromatógrafo SHIMADZU SPD-20AV.</i>	20
<i>Figura 11. (a) Columna TOSOH DAEA-5PW; (b) precolumna TOSOH DAEA-5PW; (c) bucle de 1 mL. Tomado de Rivera, 2017.</i>	20
<i>Figura 12. Filtración al vacío de la fase móvil.</i>	21
<i>Figura 13. Gradiente de fase móvil. Tomado de Hernández y Mendoza, 2016.</i>	21
<i>Figura 14. Estándares de las distintas fracciones para la preparación de la “mezcla tipo”.</i>	22
<i>Figura 15. Cromatograma de estándar Acetaldehído.</i>	24
<i>Figura 16. Cromatograma de estándar Fenol.</i>	25
<i>Figura 17. Cromatograma de estándar Ácido Pirúvico.</i>	26
<i>Figura 18. Cromatograma de estándar Ácido Benzoico.</i>	26
<i>Figura 19. Cromatograma de estándar Ftalato de Potasio.</i>	27
<i>Figura 20. Cromatograma de estándar Ácido Maleico.</i>	27
<i>Figura 21. Cromatograma de estándar Ácido Cítrico.</i>	28
<i>Figura 22. Cromatograma de estándar Ácido Trimelítico.</i>	29

<i>Figura 23. Cromatograma de muestra de lluvia del 7 de Febrero de 2018, analizada el 9 de Febrero de 2018.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 24. Cromatograma de la “mezcla tipo”.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura A1. Pruebas para la preparación de la “mezcla tipo”.....</i>	<i>41</i>

Índice de Tablas

<i>Tabla 1. Contenido de Carbón Orgánico Disuelto observado en diferentes estudios alrededor del mundo.</i>	<i>8</i>
<i>Tabla 2. Solubilidades de los principales estándares utilizados en este estudio... 15</i>	<i>15</i>
<i>Tabla 3. Características de las lámparas utilizadas en el equipo.</i>	<i>18</i>
<i>Tabla 4. Estándares orgánicos separados por HPLC. “Fracción esperada” sugiere la clasificación en la que debe encontrarse cada compuesto, NE (sin presencia de grupo COOH), MA (un grupo COOH), DA (dos grupos COOH) y PA (Tres o más grupos COOH).</i>	<i>23</i>
<i>Tabla 5. Tiempo en que aparece cada fracción estudiada.</i>	<i>23</i>
<i>Tabla 6. Porcentajes utilizados en las distintas pruebas.</i>	<i>31</i>
<i>Tabla 7. Proporciones encontradas en este Trabajo para alifáticos/aromáticos. .</i>	<i>31</i>
<i>Tabla A1. Concentraciones en mgC/L utilizadas en las pruebas para la “mezcla tipo”.</i>	<i>42</i>

Glosario

AO	Aerosol Orgánico
CCA	Centro de Ciencias de la Atmósfera
C-C-H	Alifáticos saturados
CDMX	Ciudad de México
COD	Carbón Orgánico Disuelto
C-OH	Alcoholes
COOH	Ácidos Carboxílicos
COSA	Compuestos Orgánicos Solubles en Agua
DA	Diácidos
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
MA	Monoácidos
μm	Micrómetros
mgC/L	Miligramos de Carbono por Litro
mV	Milivoltios
NCN	Núcleos de Condensación de Nube

NE	Neutros
NH ₂	Aminas
NH ₄ ⁺	Ion Amino
nm	Nanómetros
PA	Poliácidos
PM ₁₀	Partículas con diámetro de 10µm
PM _{2.5}	Partículas con diámetro de 2.5µm o menor
SIMAT	Sistema de monitoreo atmosférico de la Ciudad de México
TOC	Total Organic Carbon
T _R	Tiempo de retención
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
UV	Ultravioleta
ZMCM	Zona Metropolitana de la Ciudad de México

RESUMEN

La precipitación de agua en la tierra es producto de la nucleación de vapor de agua sobre las partículas de aerosol atmosférico, solo algunas de las partículas suspendidas pueden formar gotitas, lo cual depende de su tamaño y de su composición química de las mismas. La mayor parte de las aeropartículas son una mezcla de material, tanto orgánico como inorgánico, que es soluble e insoluble en agua.

Estudios previos han demostrado que la composición de las partículas evoluciona con el envejecimiento de los aerosoles, dicho envejecimiento produce que los compuestos orgánicos sean más oxidados y aumente su afinidad al agua. Debido a esto, se busca obtener información acerca del contenido de materia orgánica en muestras de precipitación que pueda ayudarnos a comprender mejor la interacción de estos compuestos y sus efectos en los procesos de formación de nubes y lluvia así como considerar algunas fuentes de emisión de material orgánico hacia la atmósfera.

El principal objetivo de este proyecto es realizar un análisis del contenido de la materia orgánica soluble en agua en las partículas de lluvia. El énfasis del análisis será la caracterización del material en fracciones que dependerán del número de grupos carboxilo contenidos en las moléculas de los compuestos. Además la metodología de muestreo y la técnica de análisis permitirán estimar una parte significativa del contenido de compuestos orgánicos en el Sur-Oeste de la Ciudad de México.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se estudia la caracterización de los COSA en muestras de agua de lluvia por medio de un sistema cromatográfico para el análisis de grupos funcionales orgánicos, como el propuesto por Decesari y colaboradores (2000). Para comprender mejor este proyecto a continuación tenemos una explicación al planteamiento de problema y como es que influye en la zona estudiada.

Atmósfera Terrestre

La atmósfera es un sistema compuesto por una mezcla de gases, principalmente oxígeno (21%) y nitrógeno (78%), y otros componentes (partículas) en fase líquida y sólida que se encuentran suspendidos. Una característica importante del planeta Tierra es la abundancia de agua en el mismo. El contenido de vapor de agua en la atmósfera es una parte mínima del total de agua pero el Transporte y sus Transformaciones en las diversas fases son de primordial importancia para el clima.

La precipitación pluvial es fundamental en el ciclo del agua y uno de los agentes de variabilidad natural más importantes en la hidrología del planeta, así como el vapor de agua es uno de los componentes más importante en la atmósfera por su relación con las nubes y precipitación. Las nubes y la precipitación (Figura 1) son dos de los elementos más relevantes del tiempo meteorológico y el clima al influir en el balance energético de la radiación solar de la Tierra (Lohmann, et al., 2005). Además, las nubes y la precipitación recolectan gases y partículas que proporcionan un entorno propicio para que ocurran reacciones y transformaciones de algunas especies químicas que son precipitadas a la superficie del planeta (Seinfeld, et al., 2006).



Figura 1. Nubes y precipitación en la Ciudad de México.

Foto: Pedro H. Figueroa.

Aspectos generales de la contaminación en México

La Ciudad de México (CDMX) es una de las ciudades más pobladas del mundo con más de 20 millones de personas según el censo de 2015 (INEGI, 2015), produciendo 9 toneladas al año de partículas con tamaños menores a 2.5 micrómetros de diámetro ($PM_{2.5}$) (SEDEMA, 2012). Debido a la altitud y la latitud subtropical en la que se encuentra la cuenca de la CDMX, recibe intensa radiación solar que promueve la formación de contaminantes fotoquímicos, entre ellos se encuentran especies orgánicas que representan el componente principal de $PM_{2.5}$. La importancia y complejidad de esta fracción del aerosol merece un análisis detallado para determinar su importancia en diferentes momentos y/o condiciones ambientales (Salcedo, et al., 2006).

Dos son los factores que originan la contaminación de la atmósfera de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM). Las emanaciones de gases y partículas que provienen de la industria y la actividad vehicular y la erosión de los suelos desnudos de la vegetación debido a la acción de los vientos los cuales levantan nubes de polvo durante la estación de secas (noviembre-abril). La reducida ventilación en una ciudad rodeada de montañas acentúa y, en ocasiones, hace críticas las concentraciones de los diversos contaminantes. Durante la estación húmeda (mayo-octubre), las gotas de lluvia acarrearán en su caída una porción considerable de las partículas suspendidas, por lo que la calidad del aire entonces

mejora considerablemente debido tanto al efecto de “lavado” como a la reducción en las horas de radiación solar por la tarde (Jáuregui, 2000).

El Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) está ubicado en la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), al sur de la Ciudad de México, a 2280 metros sobre el nivel del mar (Figura 2) y se encuentra rodeado de áreas verdes con densidad de tráfico moderada a alta. De acuerdo a la clasificación de Copen, Ciudad Universitaria se encuentra en una zona con un clima templado y a pesar de la fenomenal tala de bosques ocurrida en siglos anteriores (y hasta el presente), la estación húmeda se mantiene sensiblemente invariable en el tiempo (Jáuregui, 2000). Durante la principal época de lluvias en el año, la Ciudad de México cuenta con vientos predominantes del norte-noreste, donde están ubicadas la mayoría de las industrias. Estos vientos transportan grandes cantidades de contaminantes atmosféricos emitidos por las industrias, al sur de la Ciudad de México, donde se encuentra la UNAM (Báez, et al., 2007).

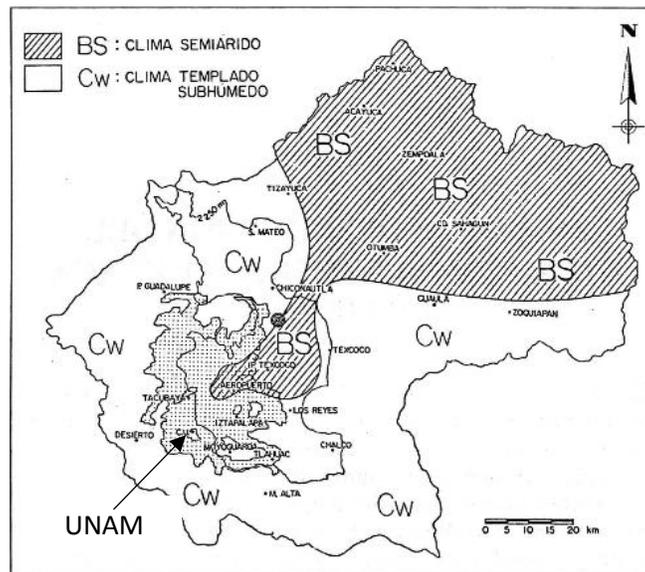


Figura 2. Climas de la cuenca de México (Jáuregui, 2000).

Aerosol Orgánico, su influencia en nubes y precipitación

Los compuestos orgánicos influyen en las propiedades físicas y químicas de las partículas del aerosol atmosférico y tienen efectos sobre la atmósfera y el clima a través de la interacción con gases, vapor de agua, nubes, precipitación y radiación. Algunos de los tipos de partículas más abundantes están dominados por componentes orgánicos (Fuzzi, et al., 2006). La ZMCM es un excelente lugar para estudiar la absorción del aerosol orgánico (AO) ya que por la gran altitud a la que se encuentra disminuye la dispersión por las moléculas de gas, lo que refuerza la absorción de aerosoles (Barnard, et al., 2008). Las nubes de la Tierra son fundamentales para la mayoría de los aspectos de la vida humana, en las nubes, el calor es liberado a través del proceso de condensación y la formación de precipitación (Stephens 2007). Los aerosoles afectan el sistema climático al actuar como Núcleos de Condensación de Nube (Figura 3) – NCN – y Núcleos de Hielo, modificando las características de las nubes de muchas maneras y tener una influencia en el ciclo hidrológico (Lohmann, et al., 2005). En particular, algunos compuestos orgánicos son higroscópicos y pueden funcionar como NCN, y jugar un papel importante en los efectos de radiación (Kondo, et al., 2007).

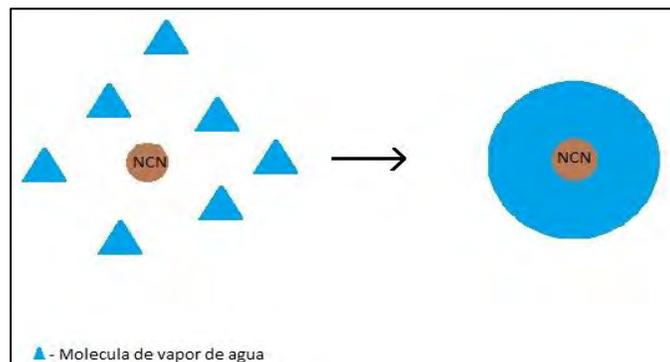


Figura 3. NCN y su efecto en la formación de gotitas de agua de lluvia.

La precipitación es definida por la Organización Meteorológica Mundial como “*todos aquellos elementos líquidos o sólidos procedentes de la condensación o sublimación del vapor de agua que caen de las nubes o son depositados desde el aire en el suelo*”. La lluvia y el lavado son los principales mecanismos de eliminación

de los contaminantes atmosféricos. En las nubes se llevan a cabo procesos que dan lugar a la lluvia (es decir, nucleación, condensación, congelación y otros procesos), mientras que el lavado es el proceso que elimina los contaminantes del aire entre las nubes y la superficie de la tierra (Balla, et al., 2014). Los cambios en las actividades antropogénicas se convirtieron en un factor importante para explicar las grandes variaciones en la composición química diaria del agua de lluvia (Baez, et al., 2009).

Aunque varios resultados experimentales han demostrado que los compuestos orgánicos constituyen una fracción importante del aerosol atmosférico, su composición molecular sigue siendo poco conocida. Aún menos conocida es la naturaleza y abundancia de Compuestos Orgánicos Solubles en Agua (COSA) en la atmósfera, los cuales contribuyen a la capacidad de las partículas de aerosol para actuar como NCN.

Hipótesis

El material orgánico soluble presente en las muestras de lluvia colectadas de eventos ocurridos en la región suroeste de la CDMX puede ser caracterizado en un sistema cromatográfico de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés) de tal forma que se determine la contribución de compuestos alifáticos y aromáticos en las fracciones correspondientes a los ácidos orgánicos.

Objetivo general

- Caracterizar los Compuestos Orgánicos Solubles en Agua presentes en muestras de agua de lluvia, colectadas en el área de Ciudad Universitaria.

Objetivos Particulares

- Hacer una semicuantificación de compuestos orgánicos en cuatro fracciones (neutros, monoácidos, diácidos y poliácidos) con base en la polaridad de los compuestos presentes.
- Obtener las proporciones de compuestos alifáticos y aromáticos en cada una de las fracciones de compuestos neutros, monoácidos, diácidos y poliácidos.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

Incertidumbres respecto a los efectos de los aerosoles en la atmósfera.

La ZMCM cuenta con una moderna red de monitoreo atmosférico que proporciona información relacionada con la medición de los contaminantes del aire, el índice de calidad del aire y el índice de radiación solar UV, lo cual ha contribuido a entender la evolución y composición química de los contaminantes presentes en su atmósfera. Desde el año 1995 se incluyeron en el Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT), diez monitores de la fracción fina (tamaños menores de 10 micrómetros PM_{10}) y, que en opinión de los expertos de salud, son las causas de padecimientos respiratorios. Las zonas que registran más altos niveles de estas partículas son aquellas donde se encuentra la industria es decir en el norte y centro de la capital (López, et al., 2015).

También existen modelos de circulación general que incluyen diversos tipos de aerosoles en función a su composición química y propiedades físicas (ópticas) pero las fuentes de emisión permanecen como una incertidumbre importante. Una de las fuentes de error importante es el desconocimiento de la gran variedad de compuestos orgánicos y de los procesos en los cuales intervienen (Kanakidou, et al., 2005). Algunas especies orgánicas pueden intervenir como núcleos de condensación, especialmente si se localizan en la superficie de partículas, o modificar la tensión superficial de las soluciones formadas durante la evolución de las gotitas líquidas (Facchini, et al., 2000), ya que cuando las moléculas de vapor de agua interactúan con las partículas de aerosol, pueden adsorberse en la superficie de las partículas o absorberse en la mayor parte de las partículas (Pöschl, 2005).

De 1994 al 2000 (Báez, et al., 2006) realizaron análisis químicos a muestras de lluvia recolectadas en la UNAM. De acuerdo a sus resultados, los sulfatos y el catión amonio (NH_4^+) son las especies iónicas que mostraron mayores concentraciones en esta área. El carbón orgánico disuelto (COD) en las precipitaciones se ha medido

en varios lugares del mundo, incluidos sitios en áreas urbanas, rurales, costeras y marinas (Pan, et al., 2010) como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Contenido de Carbón Orgánico Disuelto observado en diferentes estudios alrededor del mundo.

Lugar de estudio/Autor	Concentración (mg/L)	Metodología utilizada	Tipo de muestra
Thessaloniki, norte de Grecia/ (Balla, et al., 2014)	0.46 a 21.30	Absorbancia UV-vis y espectroscopia de fluorescencia	lluvia
Norte de China/ (Pan, et al., 2010)	0.30 a 44.10	Detector de infrarrojos	lluvia y nieve
Portugal/ (Santos, et al., 2009)	7.79 a 12.93	Analizador TOC y espectroscopia UV-vis	lluvia
Norte de Italia/ (Facchini, et al., 2000)	57.00	TOC y cromatografía iónica	niebla, aerosol, nubes
Bolonia, Italia/ (Decesari, et al., 2000)	230.00	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	agua de niebla
Cd. De México/ (Hernández y Mendoza, 2016)	4.86 a 93.94	Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC)	lluvia

Existen reportes en los que se analizaron muestras para carbón orgánico disuelto, carbón orgánico particulado, ácidos carboxílicos, aldehídos, carbohidratos, aminas primarias y fenoles (Likens, et al., 1983; Palma, et al., 2010). La materia orgánica es el núcleo de la precipitación y los compuestos con mayor repercusión son los COSA. Una gran fracción del carbono orgánico soluble en agua ha sido caracterizada previamente utilizando cromatografía iónica (Decesari, et al., 2000; Mancinelli, et al., 2007). En México, Hernández y Mendoza (2016) implementaron

un método de análisis similar para la separación de los COSA en compuestos neutros (NE), monoácidos (MA), diácidos (DA) y poliácidos (PA) – Figura 4 – pero no se pudo conseguir una cuantificación confiable debido al tipo y número de sustancias de referencia utilizadas en esa investigación. No obstante, Rivera (2017) y Montero, et al. (2018) lograron cuantificar el contenido de los COSA en muestras de agua de lluvia pero sin conocer la contribución de las diversas fracciones de material orgánico.

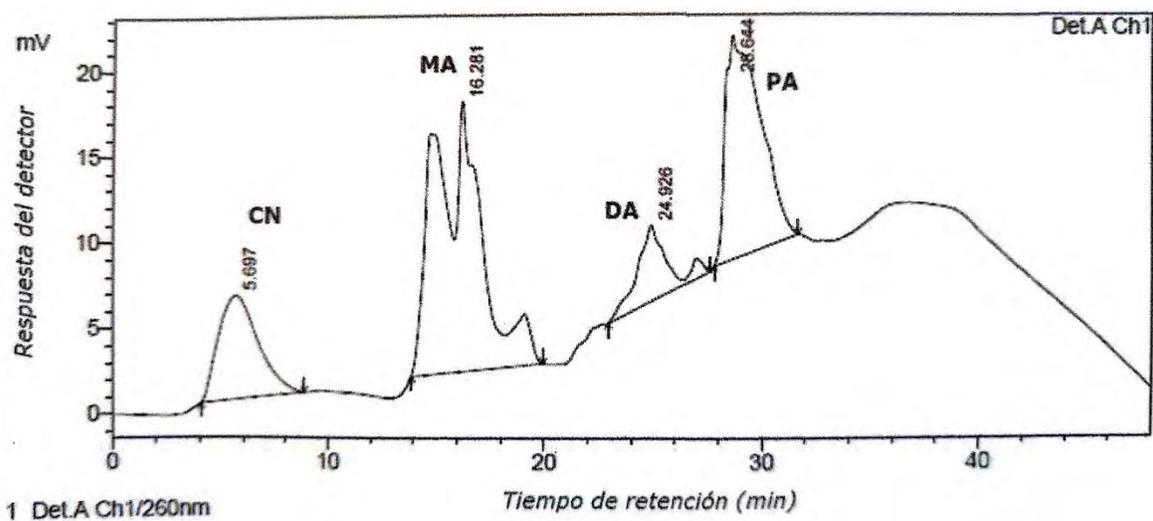


Figura 4. Cromatograma de una muestra de lluvia recolectada y analizada en 2015.

Tomado de Hernández y Mendoza, 2016.

CAPÍTULO 3

A continuación se describen las técnicas utilizadas y los principios en que se basan los métodos para la determinación de los COSY; para ello se emplearon los libros “Métodos Instrumentales de Análisis” (Willard, et al., 1994) y “Química Analítica” (Skoog, et al., 2003).

Principios de Espectroscopia

La espectroscopia consiste en la medición e interpretación de fenómenos de absorción, dispersión o emisión de radiación electromagnética que ocurre en átomos, moléculas y otras especies químicas. Esta absorción o emisión se encuentra asociada a los cambios de estados de energía de las especies químicas interactuantes y, puesto que cada especie tiene estados energéticos que la caracterizan, la espectroscopia puede utilizarse con fines de identificación. Los métodos espectro químicos también han aportado herramientas que, posiblemente, son de las que más se utilizan para elucidar estructuras moleculares, así como para identificar y obtener la composición cuantitativa y cualitativa de sustancias orgánicas e inorgánicas.

La interacción de la materia con la radiación ocurre en todo el espectro electromagnético. El amplio intervalo de radiaciones se extiende desde los rayos cósmicos, con longitudes de onda en el orden de nanómetros (nm), hasta las ondas de radio, con longitudes superiores a los 1000 metros (Figura 5). La absorción de radiación correspondiente a las regiones visible y ultravioleta provoca cambios en la energía de los electrones de valencia.

Niveles de energía electrónica molecular

La energía potencial de un átomo depende de su configuración electrónica. Las Transiciones de electrones externos entre niveles de energía dados producen la emisión o absorción de radiación. Los electrones de una molécula también pueden excitarse a otros estados de mayor energía y se puede estudiar la radiación absorbida durante el proceso, o la energía emitida al regresar a su estado fundamental. Las energías involucradas en estos procesos generalmente son grandes, del orden de 200 a 600 kJ mol⁻¹; por consiguiente, es común que los

de sistemas policonjugados (Kiss, et al., 2001). Los grupos funcionales orgánicos insaturados que absorben en la región UV y visible se conocen como cromóforos.

Cromóforos

Cuando las moléculas interaccionan con la energía radiante en las regiones visibles y ultravioleta, la absorción de energía consiste en desplazar un electrón externo en la molécula. En compuestos insaturados la absorción resulta del desplazamiento de electrones π . Los cromóforos son moléculas que contienen sólo un grupo de grupos de absorción que experimentan Transiciones a diferentes longitudes de onda. Moléculas con dos o más cromóforos aislados absorben radiación de aproximadamente la misma longitud de onda que una molécula que contiene un sólo cromóforo de un tipo particular, pero la intensidad de absorción es proporcional al número de ese tipo de cromóforo en la molécula. En cuanto a las longitudes de onda los cromóforos no interaccionan apreciablemente a menos que estén ligados directamente a la molécula; la interposición de un grupo metileno o de un orientador meta sobre un anillo aromático es suficiente para aislar casi completamente a los cromóforos de los demás.

Especies orgánicas y su efecto en la formación de gotas de nubes

La lluvia es un mecanismo importante de remoción de COSA a nivel global. Trabajos previos sugieren que las fuentes de COSA incluyen emisiones antropogénicas y emisiones biogénicas marinas y terrestres. Otros estudios mencionan que la cantidad de carbono emitida a la atmósfera cada año es resultado de procesos de combustión incompletos y que cada año la mayoría de los combustibles fósiles quemados emitidos a la atmósfera se eliminan a Través del agua de lluvia (Avery, et al., 2006).

En la CDMX, compuestos antropogénicas tales como compuestos orgánicos aromáticos están presentes en más del doble de la concentración media observada en el noreste de los Estados Unidos. Inclusive se han detectado compuestos orgánicos de carbono de menor peso molecular en la atmósfera, como el glioxal (García, 2006) y los ácidos carboxílicos (Figura 6) (Heald, et al., 2008). Las proporciones de aerosoles carbonosos aumentan hasta un 55 % en los sitios

urbanos e industriales y un 30% en sitios rurales (Querol, et al., 2008). Esta observación puede atribuirse a diferentes fuentes de aerosoles, pero también al envejecimiento químico y la Transformación oxidativa de los componentes de aerosoles orgánicos, que generalmente al aumentar el número de grupos funcionales aumenta la solubilidad en agua de las moléculas orgánicas (Pöschl, 2005). Además, se ha encontrado que los niveles de concentración de COSA en la atmósfera pueden variar con las estaciones y la cantidad de precipitación (Pan, et al., 2010), ya que son efectivamente “lavados” de la atmósfera, por lo esta última variable se convierte en el factor más importante que controla su concentración (Yan, et al., 2012).

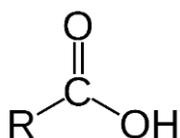


Figura 6. Ácido Carboxílico

En los últimos años, se han encontrado más y más indicaciones de que los compuestos orgánicos pueden alterar el comportamiento higroscópico de las partículas del aerosol atmosférico. Por ejemplo, (Kanakidou, et al., 2005) explica que los aerosoles hidrofílicos pueden actuar como NCN; cuando las moléculas de vapor de agua interactúan con las partículas de aerosol, pueden adsorberse en la mayor parte de la superficie del aerosol (Pöschl, 2005). Se sabe que algunos compuestos orgánicos son activos en su superficie y su presencia puede afectar significativamente la tensión superficial de las gotas de nubes (Facchini, et al., 2000); es decir, una reducción en la tensión superficial, promueve la activación de los NCN y el material soluble añadido facilitará eventualmente la formación de una gota. Estos resultados sugieren que los compuestos orgánicos pueden desempeñar un papel importante en la formación de nubes (Kiss, et al., 2001). Además, los ácidos orgánicos contribuyen significativamente a la acidez del agua de lluvia en las áreas urbanas (Avery, et al., 2006). El número de NCN es un vínculo crítico entre aerosoles, nubes y precipitación, ya que las nubes son reflectores efectivos de la radiación solar entrante, incluso pequeñas perturbaciones en sus propiedades

pueden afectar significativamente la cantidad de radiación solar absorbida por el planeta y, por lo tanto, afectar el clima.

Composición química de los Compuestos Orgánicos Solubles en Agua (COSA)

Los Compuestos Orgánicos Solubles en Agua (COSA) representan el 20-70% del carbono orgánico en la materia particulada atmosférica (Mancinelli, et al., 2007). La masa de aerosoles orgánicos está compuesta principalmente por hidrocarburos alifáticos y aromáticos (Figura 7). En la Ciudad de México anteriormente se ha encontrado que la mayor contribución proviene de moléculas con alifáticos saturados (C-C-H) y grupos de ácido carboxílico, que juntos representaban más del 60% de la materia orgánica (Gilardoni, et al., 2009).

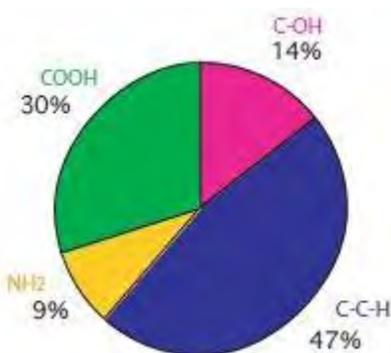


Figura 7. Composición promedio de los compuestos orgánicos presentes en el aerosol atmosférico en la Ciudad de México (Gilardoni, et al., 2009).

Se sabe que existen COSA como los ácidos carboxílicos y dicarboxílicos de cadena corta (Kiss, et al., 2001); sin embargo, los COSA contienen una amplia gama de especies químicas que se espera que muestren solubilidades en agua muy diferentes (Decesari, et al., 2006) (Tabla 2). Además las características de adsorción determinan el destino y la distribución de sustancias orgánicas en el ambiente por lo tanto el efecto de adsorción resultante es indicativo de la estructura (Palma, et al., 2010), se tiene conocimiento de que estos compuestos suelen absorben en la región UV y generalmente se atribuye a las Transiciones de electrones $\pi \rightarrow \pi^*$ de sistemas no saturados (Santos, et al., 2009). Los espectros UV característicos en algunas moléculas también indican la presencia de un anillo aromático en las moléculas.

Tabla 2. Solubilidades de los principales estándares utilizados en este estudio.

Grupo carboxilo	Compuesto	Solubilidad (g/L)
NE	Acetaldehído	185
	Fenol	90
MA	Ácido Pirúvico	1000
	Ácido Benzóico	0.29
DA	Ácido Maleico	79
	Ftalato de Potasio	80
PA	Ácido Cítrico	1330
	Ácido Trimelítico	24.4

CAPÍTULO 4

Cromatografía

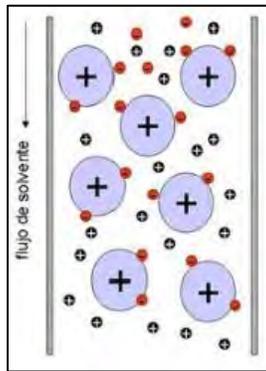
La cromatografía es la separación de mezclas complejas que se basa en el principio de retención selectiva de moléculas químicamente similares, según su masa molecular y carga iónica. La característica que distingue a la cromatografía de la mayoría de los métodos físicos y químicos de separación, es que se ponen en contacto dos fases mutuamente inmiscibles, una fase es estacionaria y la otra móvil. Una muestra que se introduce en la fase móvil es transportada a lo largo de la columna que contiene una fase estacionaria distribuida. Las especies de la muestra experimentan interacciones repetidas entre la fase móvil y la fase estacionaria. Cuando ambas fases se han escogido en forma apropiada los componentes de la muestra se separan gradualmente en bandas en la fase móvil. Al final del proceso los componentes separados emergen en orden creciente de interacción con la fase estacionaria, el componente menos retardado emerge primero, el retenido más fuertemente eluye al último.

La cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) es la técnica más versátil y más utilizada de todos los tipos de cromatografía de elución. Se utiliza para separar y determinar las especies presentes en muestras de materiales orgánicos, inorgánicos y biológicos. Los equipos modernos para HPLC vienen equipados con varios recipientes de vidrio o de acero inoxidable para los disolventes, y es indispensable tomar precauciones para eliminar los gases disueltos y las partículas de polvo de los líquidos.

La elución con un solo solvente de composición constante se llama elución isocrática. En la elución con gradiente se emplean dos (y algunas veces más) sistemas de disolvente con distinta polaridad. La proporción de los dos disolventes varía en forma programada; a veces es continua (lineal) y otras veces se hace por etapas. La elución con gradiente mejora la eficiencia de separación. Muchos de los equipos para HPLC están equipados con válvulas mezcladoras que meten líquidos de distintos recipientes a una velocidad que cambia constantemente.

Cromatografía Iónica

En este tipo de cromatografía los componentes iónicos de la muestra se separan por el intercambio selectivo con contra iones en la fase estacionaria (Figura 8). Esto se lleva a cabo con empaques de columna que tienen grupos funcionales cargados unidos a una matriz polimérica. Los grupos funcionales son grupos iónicos enlazados permanentemente y asociados con contra iones de carga opuesta. Un intercambiador iónico es normalmente un material solido insoluble cuya superficie presenta iones con carga positiva o negativa, a lo que se relacionan aniones o cationes para mantener la neutralidad electrónica del sistema (Sarzanini, 1998).



*Figura 8. Principio de la cromatografía de intercambio iónico.
Fuente: Hernández y Mendoza, 2016*

Detectores UV-Visible: Fuentes de radiación

Las fuentes de radiación para la espectrofotometría de absorción poseen dos condiciones básicas. Primeramente deben proporcionar la suficiente energía radiante a lo largo de toda la región de longitudes de onda en la que se medirá la absorción. Y segundo, deben mantener una intensidad constante por encima del intervalo de tiempo durante el que se realicen las medidas. Si la intensidad es baja en la región donde se determina la absorción, el intervalo de longitudes de onda que pasa a través de la muestra, debe ser relativamente amplio, a fin de obtener el rendimiento necesario de energía.

Lámparas de Descarga de Deuterio

Los Trabajos en las regiones de ultravioleta se realizan principalmente con lámparas de descarga de hidrógeno o de deuterio. A longitudes de onda inferiores a 360 nm, estas lámparas de descarga proporcionan una radiación fuerte y continua que cubre muchas de las necesidades en la región ultravioleta. Las lámparas de deuterio (y también las de hidrógeno) se utilizan para proporcionar una radiación continua en la región UV, aproximadamente desde 160 nm hasta 350 o 400 nm.

El cromatógrafo SPD-20AV tiene una lámpara de Deuterio y una de Tungsteno, estas lámparas necesitan ser reemplazadas periódicamente (Tabla 3).

Tabla 3. Características de las lámparas utilizadas en el equipo (SHIMADZU, 2013).

	Longitud de onda (nm)	Periodo de vida (horas)
Deuterio	190-370	2000
Tungsteno	371-900	2000

CAPÍTULO 5

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las muestras de agua de lluvia fueron recolectadas en la azotea del CCA a presión y temperatura ambiente (780 hPa y 21 °C), les fue medido el pH en menos de 24 horas llegada la muestra al laboratorio, utilizando un potenciómetro digital Conductronic pH120 (Figura 9), el cual antes fue calibrado con soluciones buffer a pH 4 y 7. Después de esto las muestras fueron almacenadas a una temperatura de 4 °C y en botellas ámbar hasta su análisis.



Figura 9. Potenciómetro digital Conductronic pH120.

Todos los compuestos utilizados en este estudio fueron analizados en un cromatógrafo SHIMADZU con un detector UV-Visible SPD-20AV (Figura 10) a una longitud de onda de 260 nm, utilizando una columna de intercambio iónico (TSKgel DEAE-5PW) y una precolumna (TSKguardgel DEAE-5PW) (Figura 11).

La elución tipo gradiente utilizada durante el análisis se realiza con las dos soluciones siguientes:

(A) Agua grado cromatográfico

(B) Solución buffer a pH=7 (NaClO₄ [0.5 M], KH₂PO₄ [0.5 M] y NaOH [0.044 M] disueltos en agua grado cromatográfico).



Figura 10. Cromatógrafo SHIMADZU SPD-20AV.



Figura 11. (a) Columna TOSOH DAEA-5PW; (b) precolumna TOSOH DAEA-5PW; (c) bucle de 1 mL. Tomado de Rivera, 2017.

Antes de colocar la solución en el equipo se filtra al vacío (Figura 12) y se sonicó para eliminar las burbujas. El flujo de la fase móvil durante el análisis fue de 0.7 mL/min con una duración de 48 minutos. El programa de gradiente durante el análisis de las muestras se presenta en la gráfica siguiente (Figura 13):

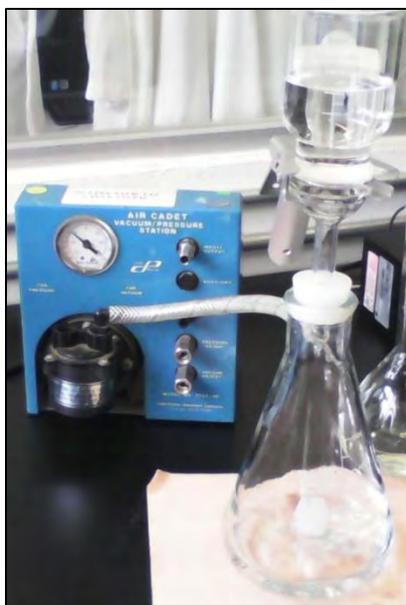


Figura 12. Filtración al vacío de la fase móvil.

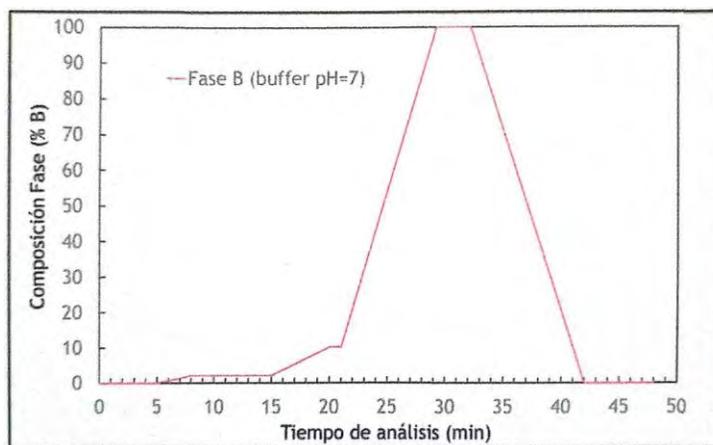


Figura 13. Gradiente de fase móvil.
Tomado de Hernández y Mendoza, 2016.

Las soluciones de los compuestos de referencia utilizados en este Trabajo tenían una concentración de 5 mgC/L ya que fue el valor obtenido de estudios anteriores realizados en zonas urbanas de otros países y en el sur de la CDMX. Antes de ingresar la muestra al equipo, las alícuotas de las soluciones eran filtradas por medio de un acrodisco con membrana de Nylon (TITAN3 fabricado por Thermo

Scientific) con un tamaño de poro de 0.45 micrómetros (μm), el volumen de inyección analizado era de 1 mL controlado con ayuda de un bucle de esta medida. Para este proyecto se realizaron seis inyecciones de blancos las cuales eran agua grado cromatográfico y para cada estándar se hicieron al menos dos inyecciones.

Todas las soluciones estándar para este Trabajo fueron seleccionadas con base a estudios donde se analizaron muestras de aerosol y agua. Una vez que cada compuesto fue analizado individualmente (acetaldehído, fenol, glioxal, vainillina, alcohol furfurílico, alcohol bencílico, ácido pirúvico, ácido benzoico, ácido maleico, ftalato de potasio, ácido ftálico, ácido cítrico y ácido Trimelítico), se realizaron mezclas de cada fracción estudiada para conocer que estándar proporcionaba una mayor respuesta en el cromatógrafo. De esta forma se comenzaron a hacer pruebas para preparar una “mezcla tipo” (Figura 14) y lograr encontrar las proporciones de alifáticos y aromáticos lo más cercanas posible a las presentes en una muestra real de agua de lluvia, que serán mencionadas más adelante.



Figura 14. Estándares de las distintas fracciones para la preparación de la “mezcla tipo”.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dado las condiciones de análisis establecidas en el estudio de Hernández y Mendoza, 2016, se presenta en la Tabla 4 la clasificación de los COSA y la fracción donde se esperan ser observados en base a sus tiempos de retención, TR (ver tabla 4 y 5), todo esto en función del número de grupos carboxilo que estén presentes en la molécula.

Tabla 4. Estándares orgánicos separados por HPLC. “Fracción esperada” sugiere la clasificación en la que debe encontrarse cada compuesto, NE (sin presencia de grupo COOH), MA (un grupo COOH), DA (dos grupos COOH) y PA (Tres o más grupos COOH).

Alifáticos				Aromáticos			
Compuesto	TR (min)	Fracción esperada	Fracción observada	Compuesto	TR (min)	Fracción esperada	Fracción observada
Acetaldehído	5.3	NE	NE	Fenol	5.9	NE	NE
Glioxal	5.4	NE	NE	Ácido Ftálico	16.6	DA	MA
Ácido Pirúvico	15.2	MA	MA	Ácido Benzoico	19.2	MA	MA
Ácido Maleico	23.3	DA	DA	Ftalato de Potasio	24.4	DA	DA
Ácido Cítrico	28.9	PA	PA	Ácido Trimelítico	29.6	PA	DA

Tabla 5. Tiempo en que aparece cada fracción estudiada.

Tiempo (min)	Fracción
4 a 9	Neutros (NE)
14 a 21	Monoácidos (MA)
23.5 a 27	Diácidos (DA)
28 a 31	Poliácidos (PA)

Recordemos que uno de los objetivos de este estudio es aplicar la técnica HPLC para investigar la manera en la que absorben las sustancias orgánicas que forman parte de la atmósfera y la lluvia, y así conocer sus características de absorción mediante una muestra real de agua de lluvia.

Pruebas de detección para estándares

En las Figuras 15 y 16 podemos observar que los compuestos neutros son difícilmente detectados a pesar de que la molécula cuente o no con un anillo aromático o con la presencia de dobles enlaces. La respuesta que da el detector es muy baja (la escala vertical es de apenas 10 mV) y esto puede deberse a la falta de un grupo cromóforo en sus estructuras.

Alifático Neutro

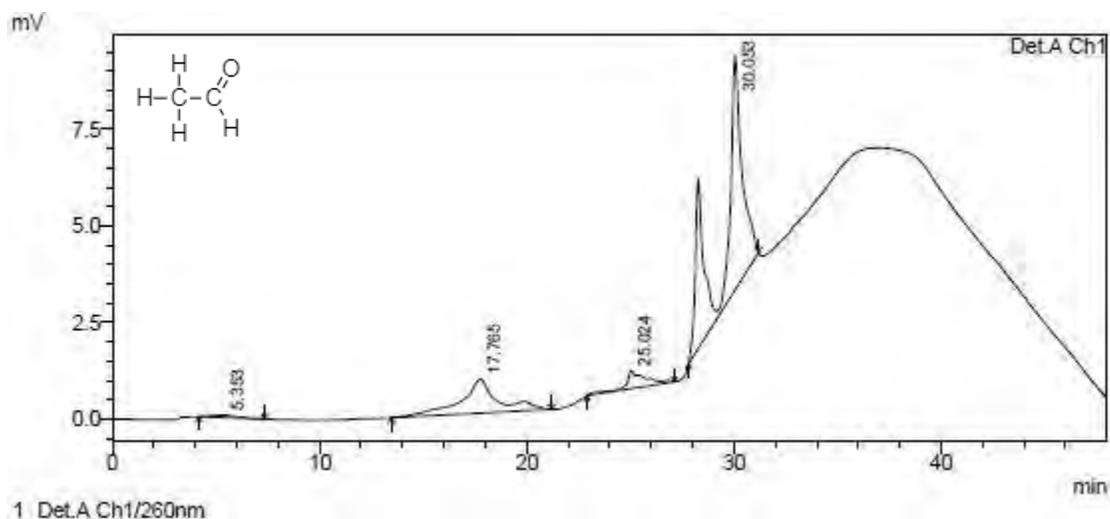


Figura 15. Cromatograma del estándar de Acetaldehído.

Aromático Neutro

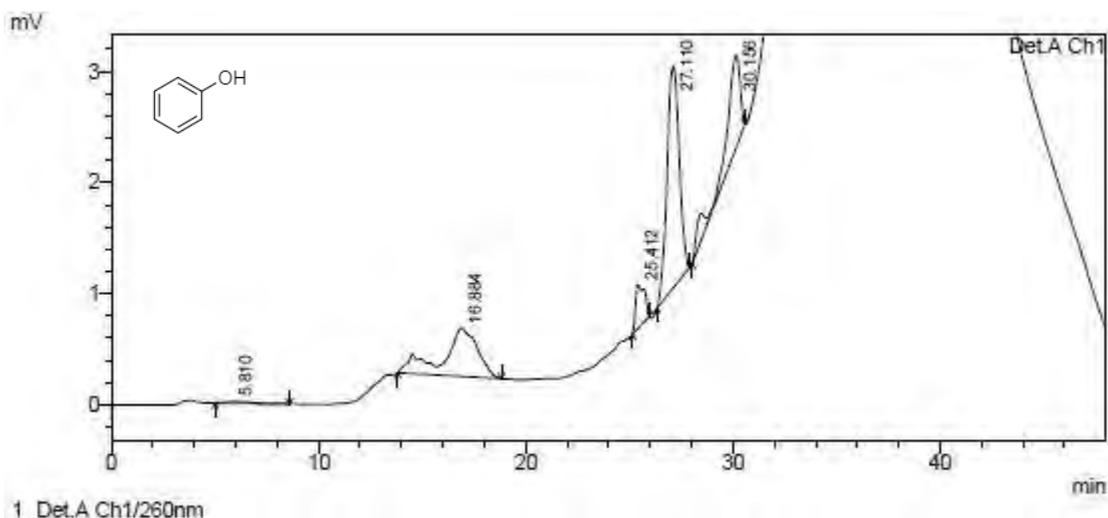


Figura 16. Cromatograma del estándar de Fenol.

Las Figuras 17 y 18 despliegan los cromatogramas de compuestos MA. Los picos que aparecen en ambos cromatogramas tienen cierta semejanza e incluso el mismo nivel de respuesta pues ambos están cercanos a 75 mV; sin embargo, las áreas muestran que el ácido benzoico da una respuesta mayor. Se piensa que esto se debe a que el grupo carboxilo se encuentra directamente unido al anillo aromático. Los MA generalmente tienen una absorción mucho mayor por las gotas de lluvia que los DA y aún más cuando se habla de un compuesto alifático como el ácido pirúvico.

Alifático Monoácido

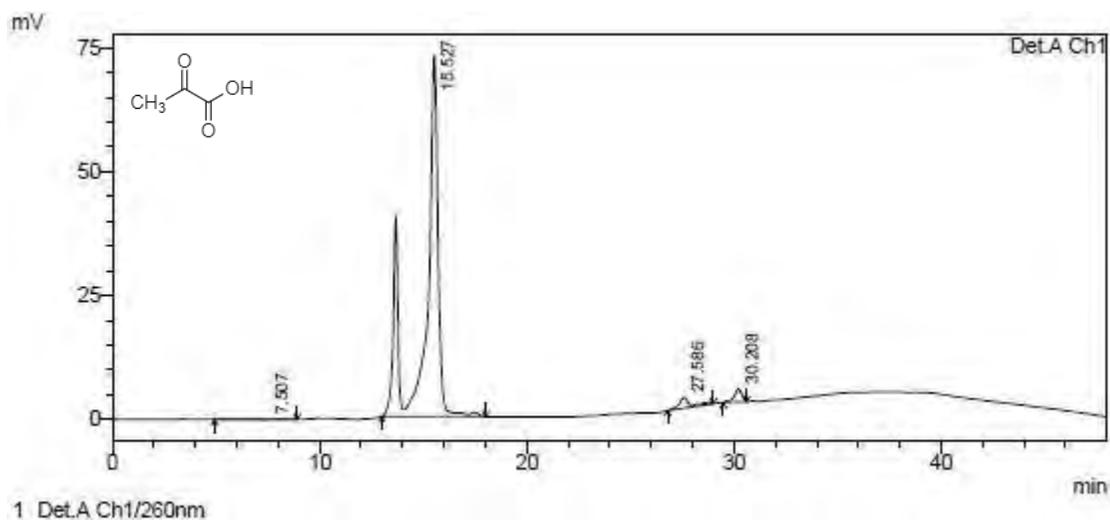


Figura 17. Cromatograma del estándar del Ácido Pirúvico.

Aromático Monoácido

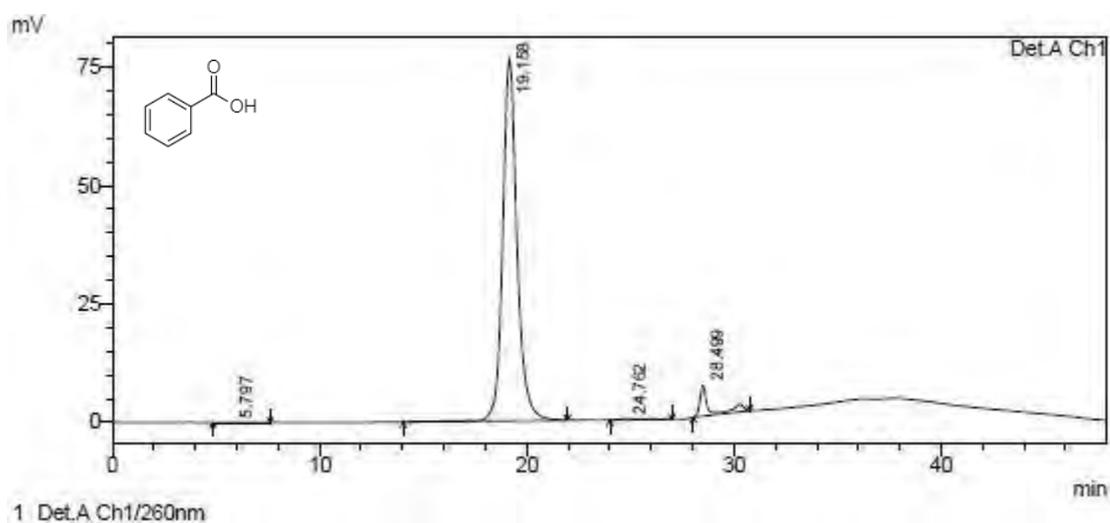


Figura 18. Cromatograma del estándar del Ácido Benzoico.

En compuestos DA, el ftalato de potasio (Figura 19) da una mayor respuesta al sobrepasar los 200 mV mientras que el ácido maleico (Figura 20) pasa de los 150 mV. Esto puede deberse a que el anillo aromático acompañado de grupos carboxilo da una señal más intensa. Las áreas obtenidas son muy similares, lo que podría

deberse a que ambos compuestos cuentan con la presencia de dobles enlaces en sus estructuras. Con base a las pruebas realizadas durante este proyecto y a las comparaciones de las formas de los picos entre los cromatogramas de los estándares y las muestras reales, se puede sugerir que la contribución en DA es 50 % alifático-50 % aromático para una muestra real de lluvia.

Alifático Diácido

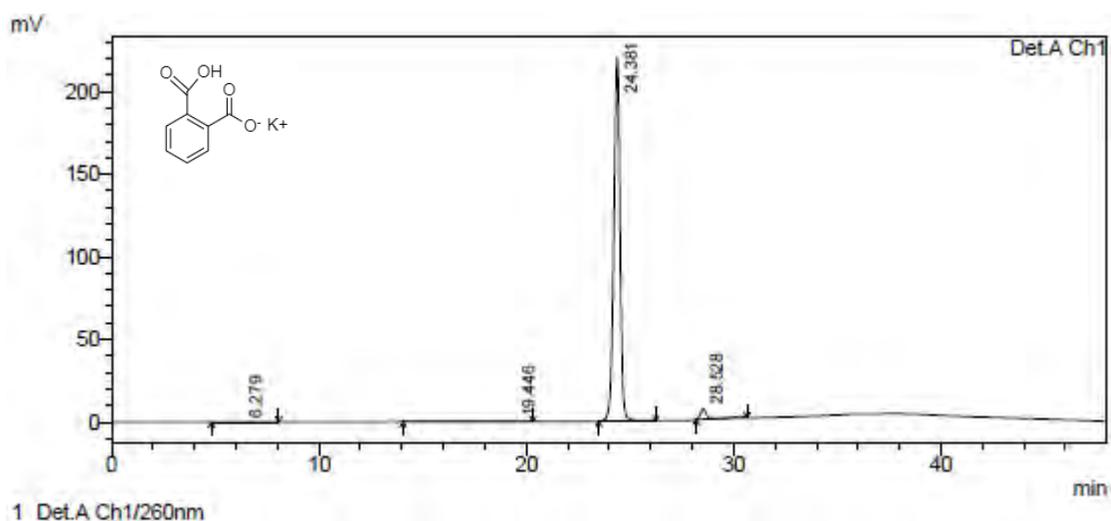


Figura 19. Cromatograma del estándar de Ftalato de Potasio.

Aromático Diácido

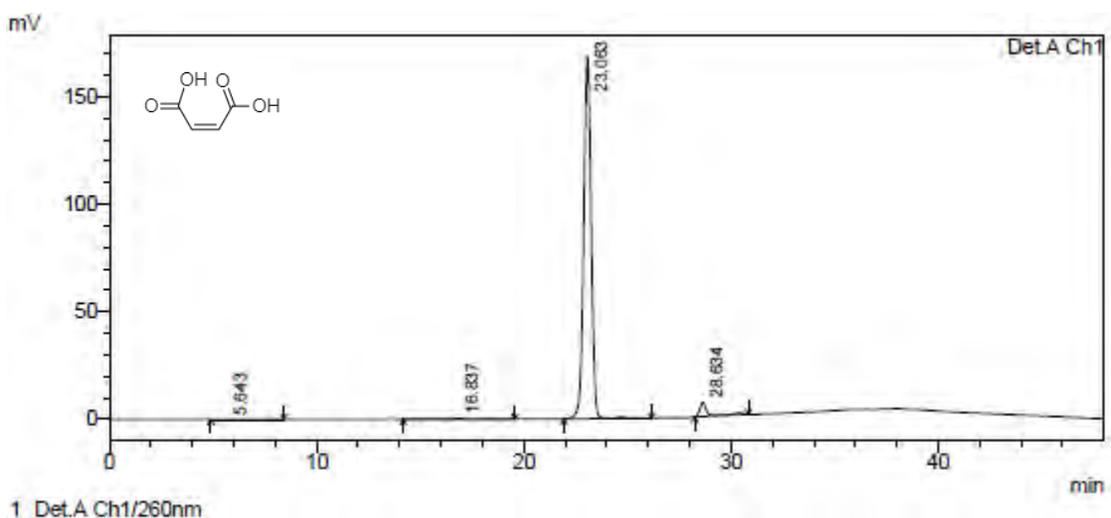


Figura 20. Cromatograma del estándar de Ácido Maleico.

Las Figuras 21 y 22 son resultado del análisis para compuestos PA en el equipo de HPLC. Se puede observar que el estándar de ácido Trimelítico con anillo aromático y Tres grupos carboxílico dentro de su estructura, alcanza más de 500 mV, siendo el estándar que tiene una mayor respuesta en el cromatógrafo, en comparación con el ácido cítrico (apenas los 5 mV) a pesar de tener también varios dobles enlaces. Para ésta fracción se sugiere que la contribución de poliácido con carácter aromático es menor (apenas del 0.25 % en una muestra real y para poliácido alifático es del 99.75 %).

Alifático Poliácido

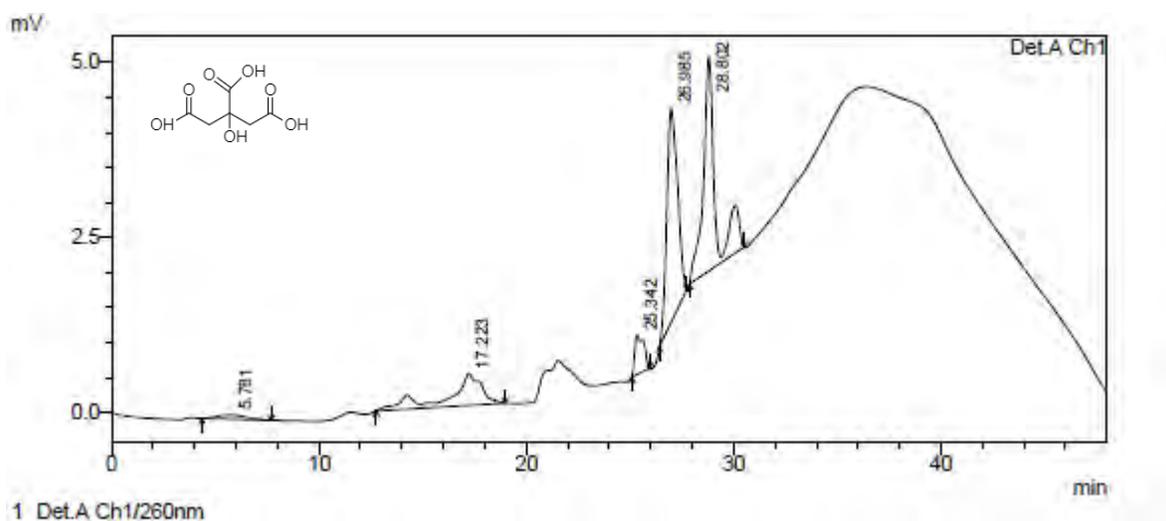


Figura 21. Cromatograma del estándar del Ácido Cítrico.

Aromático Poliácido

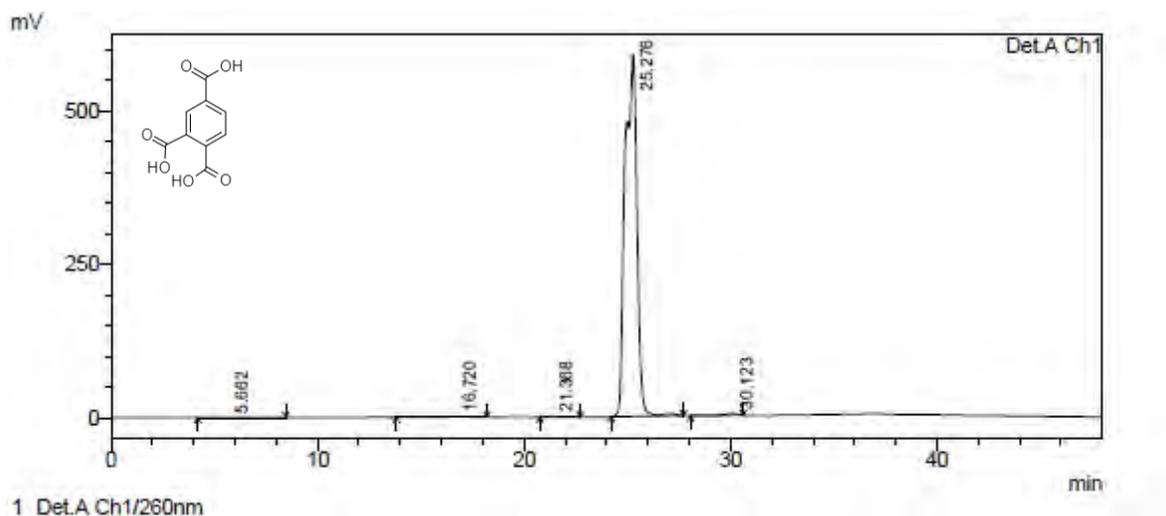


Figura 22. Cromatograma del estándar del Ácido Trimelítico.

En la Figura 23 se presenta un cromatograma de una muestra de agua de lluvia. En éste, se observa la presencia de todos los grupos estudiados en este Trabajo y los tiempos de retención de cada uno. Con base a los resultados de Hernández y Mendoza (2016), se puede suponer que la concentración de la muestra es alta al sobrepasar el nivel de los 100 mV de absorbancia, todos los grupos analizados se detectaron en sus respectivos tiempos y en este caso los DA son los que menos contribuyen en la concentración de la muestra.

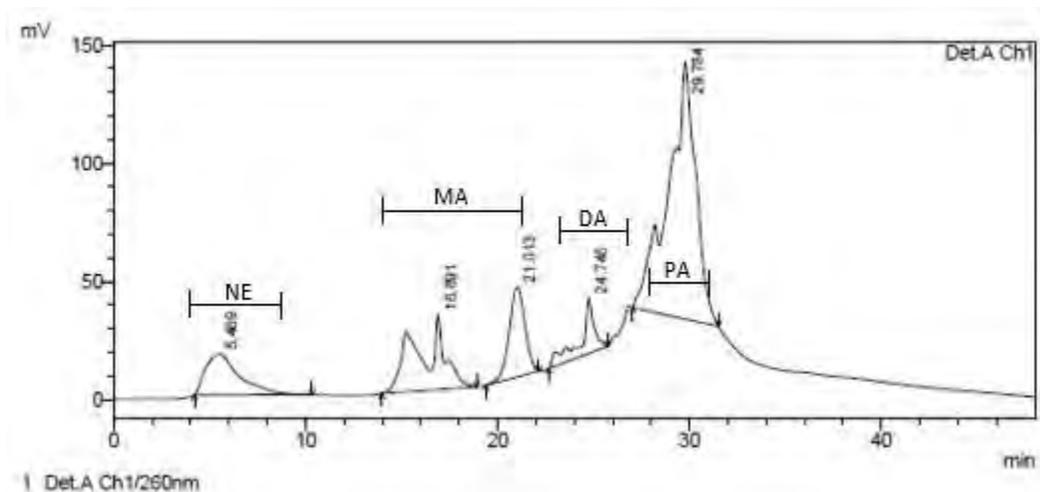


Figura 23. Cromatograma de muestra de lluvia del 7 de Febrero de 2018, analizada el 9 de Febrero de 2018.

Contribución de compuestos alifáticos/aromáticos en las fracciones

El primer paso para conocer la contribución de alifáticos/aromáticos en una muestra atmosférica fue analizar uno por uno todos los compuestos seleccionados para este Trabajo; de los cinco compuestos analizados para el grupo de neutros (alcohol bencílico, alcohol furfurílico, acetaldehído, fenol y glioxal), únicamente se tomaron en cuenta dos de ellos ya que presentaron una mejor respuesta en el equipo de HPLC y siempre dentro del tiempo de retención que se esperaban. En el caso de los MA fueron descartados acetato de sodio y formiato de sodio, y para DA no fue utilizado el ácido ftálico, ya que estos compuestos no eluían en las regiones en las que se esperaban de acuerdo con la Tabla 5.

Con base a las observaciones de la sección anterior se realizaron pruebas para estimar las proporciones de compuestos alifáticos/aromáticos en cada una de las fracciones, en la Tabla 6 se muestran los porcentajes utilizados en cada análisis.

Tabla 6. Porcentajes utilizados en las distintas pruebas.

Compuestos		Porcentaje adicionado			
		Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4
NE	Acetaldehído	50	80		
	Fenol	50	20		
MA	Ácido Pirúvico	80	20	90	50
	Ácido Benzoico	20	80	10	50
DA	Ácido Maleico	80	20	50	
	Ftalato de Potasio	20	80	50	
PA	Ácido Cítrico	50	20	90	80
	Ácido Trimelítico	50	80	10	20

En base a estas pruebas se sugiere que las proporciones de cada fracción pueden ser como las mencionada en la Tabla 7, ya que fueron las utilizadas para la preparación de la “mezcla tipo”. Gracias a ello se logró obtener un resultado como el que se observa en la Figura 24.

Tabla 7. Proporciones encontradas en este Trabajo para alifáticos/aromáticos.

Fracción	Alifáticos	Aromáticos
MA	90 %	10 %
DA	50 %	50 %
PA	99.75 %	0.25 %

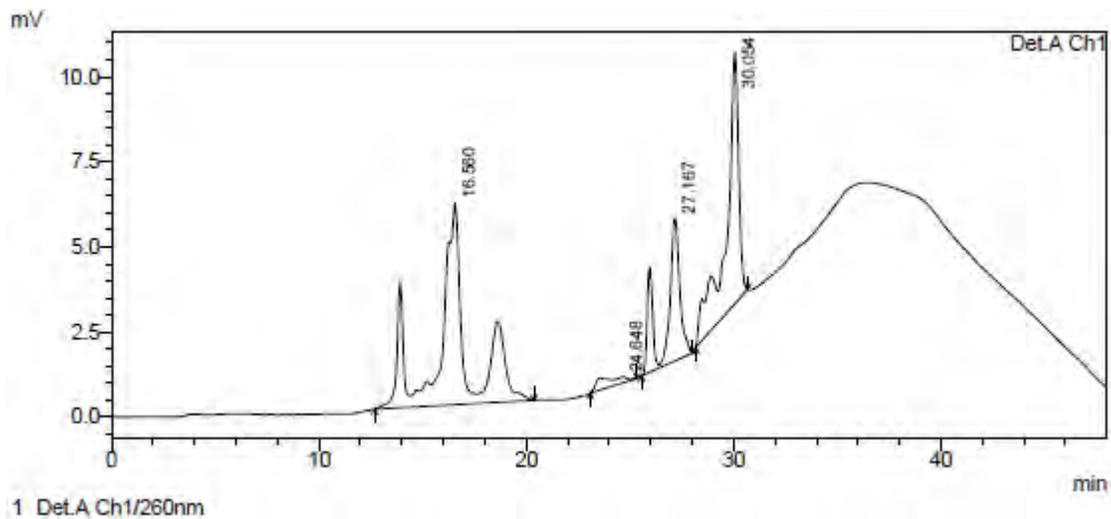


Figura 24. Cromatograma de la “mezcla tipo”.

Al comparar la “mezcla tipo” con la muestra real de agua de lluvia (Figura 25) encontraremos que hay cierto parecido en la presencia de los picos. Si observamos la escala de la respuesta del detector (eje vertical), la “mezcla tipo” produce una señal mucho menor (10 mV) con respecto a la muestra de lluvia que alcanza hasta los 150 mV. Esto sugiere que las concentraciones encontradas en la muestra de lluvia (que corresponde a la primera lluvia del año para esta zona y, por lo tanto, se espera una alta concentración de contaminantes lavados) son mayores a las de la mezcla tipo que tiene una concentración total de 8 mgC/L.

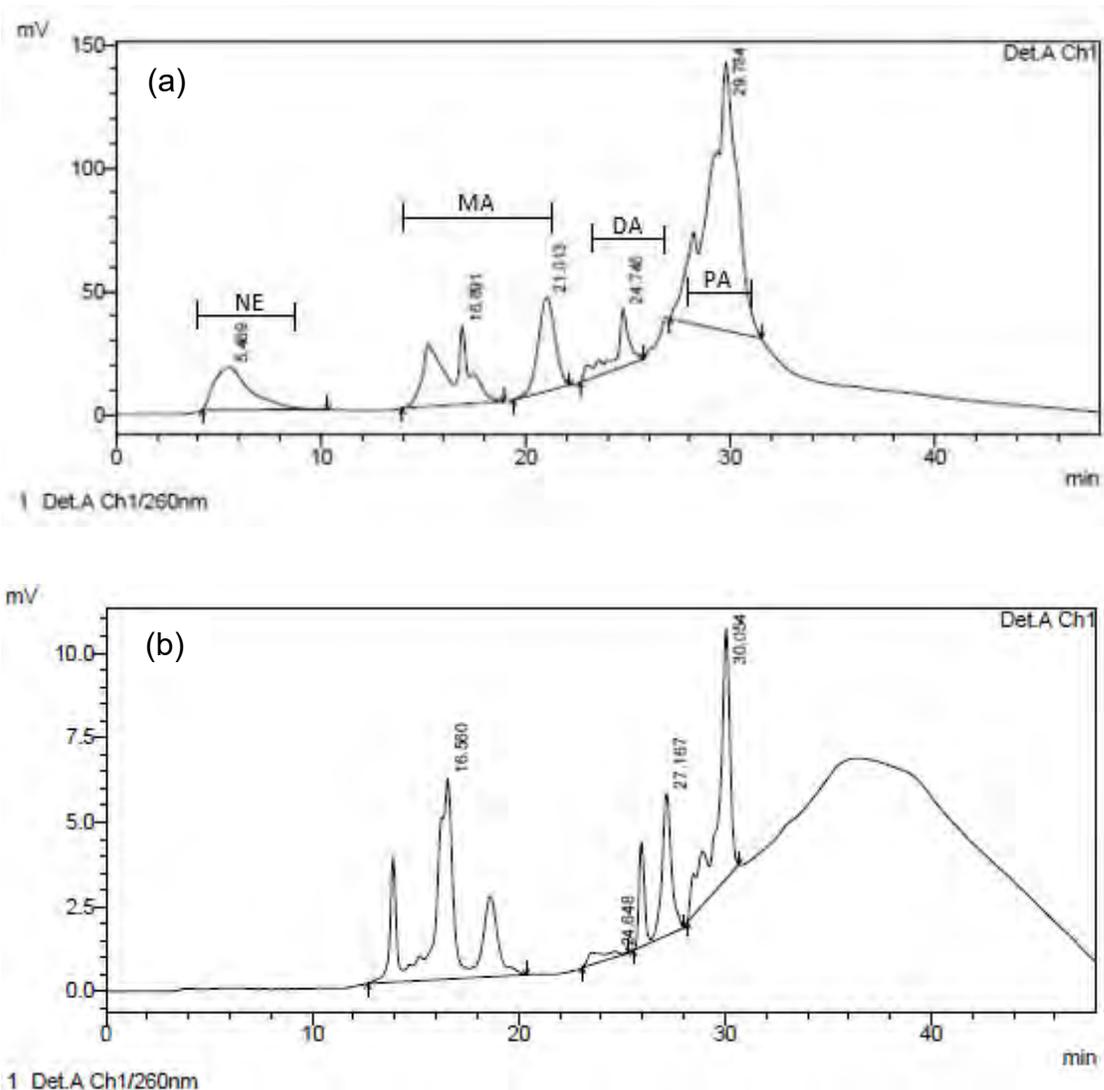


Figura 25. Comparación de una muestra de (a) agua de lluvia y (b) la “mezcla tipo”.

La importancia de este estudio radica en su contribución a inferir las proporciones esperadas de los ácidos carboxílicos en la ZMCM: se encontró que las muestras investigadas están mucho más enriquecidas en estructuras alifáticas que aromáticas y un claro ejemplo son las proporciones halladas en las mezclas realizadas para MA puesto que la contribución de aromáticos es de apenas el 10 % y el resto de alifáticos. Por otro lado, la alta solubilidad de los ácidos orgánicos alifáticos en todos los grupos analizados, como el ácido pirúvico en MA y el maleico en DA, sugiere que este tipo de compuestos son más fácilmente lavados de la atmósfera por las gotas de lluvia.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

Con base en la hipótesis planteada y los resultados obtenidos de los cromatogramas de soluciones acuosas que contenían ácido pirúvico, ácido benzoico, ácido maleico, ftalato de potasio, ácido cítrico y ácido Trimelítico, se puede concluir lo siguiente:

- El sistema confirma que es posible separar el material orgánico soluble en agua de la CDMX en cuatro diferentes fracciones: Tres de estas corresponden a compuestos que contienen en su estructura molecular uno (monoácidos), dos (diácidos) y Tres o más grupos carboxilos (poliácidos). La cuarta fracción, que es la eluye más rápido, no debiera contener compuestos con grupos carboxilo y por ello es denominada como una fracción neutra.
- Con base a las respuestas obtenidas por el detector UV, se supone que en cada fracción existen compuestos (alifáticos y aromáticos). Se considera que una muestra típica de agua de lluvia contiene compuestos monoácidos, siendo el 90% de ellos del tipo alifático. La contribución de los diácidos alifáticos y aromáticos será la misma ya que no hay evidencia de que alguno de ellos predomine. Finalmente, para los poliácidos únicamente el 10% será aromático ya que el resto está dado por lo compuestos alifáticos.
- En muestras reales se encuentra una mínima presencia de diácidos en comparación con las otras fracciones, al igual que una presencia mínima de poliácidos con carácter aromático pues predominan aquellos que son alifáticos.

BIBLIOGRAFÍA

- Avery Jr, G. B., Kieber, R. J., Witt, M., & Willey, J. D. "Rainwater monocarboxylic and dicarboxylic acid concentrations in southeastern North Carolina, USA, as a function of air-mass back-Trajectory." *Atmospheric Environment*, 2006: 2.
- Avery Jr, G. B., Willey, J. D., & Kieber, R. J. "Carbon isotopic characterization of dissolved organic carbon in rainwater: Terrestrial and marine influences." *Atmospheric Environment*, 2006: 1,2, 4.
- Baez, A. P., Belmont, R. D., García, R. M., Padilla, H. G., & Torres, M. C. B. "Trends in Chemical Composition of Wet Precipitation in Mexico City, Mexico: 1992-2007." *Open Atmospheric Science Journal*, 2009: 2, 3.
- Báez, A. P., Belmont, R. D., García, R. M., Torres, M. C. B., & Padilla, H. G. "Rainwater chemical composition at two sites in Central Mexico." *Atmospheric Research*, 2006: 1.
- Báez, A., Belmont, R., García, R., Padilla, H., & Torres, M. D. C. "Chemical composition of rainwater collected at a southwest site of Mexico City, Mexico." *Atmospheric Research*, 2007: 2, 7, 13.
- Balla, D., Papageorgiou, A., & Voutsas, D. "Carbonyl compounds and dissolved organic carbon in rainwater of an urban atmosphere." *Environmental Science and Pollution Research*, 2014: 1, 4, 5.
- Barnard, J. C., Volkamer, R., & Kassianov, E. I. "Estimation of the mass absorption cross section of the organic carbon component of aerosols in the Mexico City Metropolitan Area." *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008: 2.
- Ćosović, B., Orlović Leko, P., & Kozarac, Z. "Rainwater dissolved organic carbon: characterization of surface active substances by electrochemical method." *Electroanalysis*, 2007: 1, 7.

- Decesari, S., Facchini, M. C., Fuzzi, S., & Tagliavini, E. "Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2000: 4-8.
- Decesari, S., Fuzzi, S., Facchini, M. C., Mircea, M., Emblico, L., Cavalli, F., & Rudich, Y. "Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds." *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006: 1.
- Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch. "Química Analítica." In *Química Analítica*, by Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch Douglas A. Skoog, 568,592,703. México: McGRAW-HILL, 2003.
- Facchini, M. C., Decesari, S., Mircea, M., Fuzzi, S., & Loglio, G. "Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition." *Atmospheric Environment*, 2000: 3.
- Fuzzi, S., Andreae, M. O., Huebert, B. J., Kulmala, M., Bond, T. C., Boy, M., ... & Kerminen, V. M. "Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change." *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006: 1.
- Garcia, A. R., Volkamer, R., Molina, L. T., Molina, M. J., Samuelson, J., Mellqvist, J., Galle, B., Herndon, S. C., Kolb, C. E., Separation of emitted and photochemical formaldehyde in Mexico City using a statistical analysis and new pair of gas-phase tracers. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6 (12), pp. 4545-4557.
- Gilardoni, S., Liu, S., Takahama, S., Russell, L. M., Allan, J. D., Steinbrecher, R., & Baumgardner, D. "Characterization of organic ambient aerosol during MIRAGE 2006 on three platforms." *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009: 1, 2, 10, 11.

- Heald, C. L., Goldstein, A. H., Allan, J. D., Aiken, A. C., Apel, E., Atlas, E. L., & Campos, T. "Total observed organic carbon (TOOC) in the atmosphere: a synthesis of North American observations." *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008: 12.
- Hernández y Mendoza. "Implementación de una técnica cromatográfica para la caracterización de material orgánico soluble en agua en México." Ciudad de México, 2016.
- Hobart H. Willard, Lynne L. Merrit, Jr., John A. Dean, Frank A. Settle, Jr. "Métodos Instrumentales de Análisis ." In *Métodos Instrumentales de Análisis* , by Lynne L. Merrit, Jr., John A. Dean, Frank A. Settle, Jr. Hobart H. Willard, 181. México D.F.: Grupo Editorial Iberoamérica, 1994.
- INEGI. *INEGI*. 2015.
http://internet.contenidos.inegi.org.mx/contenidos/productos/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/nueva_esTruc/promo/eic_2015_presentacion.pdf.
- Jáuregui, Ernesto. *EL CLIMA DE LA CIUDAD DE MÉXICO*. México: PLAZA Y VALDES, 2000.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., & Swietlicki, E. "Organic aerosol and global climate modelling: a review." *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005: 27, 28, 29, 41, 47.
- Kiss, G., Varga, B., Gelencsér, A., Krivácsy, Z., Molnár, Á., Alsberg, T., & Facchini, M. C. "Characterisation of polar organic compounds in fog water." *Atmospheric Environment*, 2001: 2, 4, 6, 7.
- Kondo, Y., Miyazaki, Y., Takegawa, N., Miyakawa, T., Weber, R. J., Jimenez, J. L., ... & Worsnop, D. R. "Oxygenated and water-soluble organic aerosols in Tokyo." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007: 2.
- Krupa, S. V. "Sampling and physico-chemical analysis of precipitation: a review." *Environmental Pollution*, 2002: 1.

- Likens, G. E., Edgerton, E. S., & Galloway, J. N. "The composition and deposition of organic carbon in precipitation." *Tellus B*, 1983: 1.
- LikjesTrand, H. M., & Morgan, J. J. "Spatial variations of acid precipitation in southern California." *Environmental science & technology*, 1981: 1.
- Lohmann, U., & Feichter, J. "Global indirect aerosol effects: a review." *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005: 9, 10, 14.
- López, Benjamín Martínez, Guillermo Montero Martinez, Blanca Mendoza Ortega. "Reporte Mexicano de Cambio Climático GRUPO 1 BASES CIENTÍFICAS. MODELOS Y MODELACIÓN." In *Reporte Mexicano de Cambio Climático GRUPO 1 BASES CIENTÍFICAS. MODELOS Y MODELACIÓN*, by Benjamín Martínez, López, 133, 179. México: Impresos Vacha. S.A. de C.V., 2015.
- Mancinelli, V., Rinaldi, M., Finessi, E., Emblico, L., Mircea, M., Fuzzi, S., & Decesari, S. "An anion-exchange high-performance liquid chromatography method coupled to total organic carbon determination for the analysis of water-soluble organic aerosols." *Journal of Chromatography A*, 2007: 1,4,5.
- Montero-Martínez, G., Rivera-Arellano J., Roy P.D., Rosado-Abón A., Hernández-Nagay D. P., Mendoza-Trejo A., Andraca-Ayala G. L., 2018. Content and composition of dissolved organic carbon in precipitation at the southern part of Mexico City. *Atmosfera* 31, 331-346.
- Palma Orlović-Leko, Kozarac, Z., Čosović, B., Strmečki, S., & Plavšić, M. "Characterization of atmospheric surfactants in the bulk precipitation by electrochemical tools." *Journal of atmospheric chemistry*, 2010: 2.
- Pan, Y., Wang, Y., Xin, J., Tang, G., Song, T., Wang, Y. & Wu, F. "Study on dissolved organic carbon in precipitation in Northern China." *Atmospheric Environment*, 2010: 4.
- Pöschl, U. "Atmospheric aerosols: composition, Transformation n, climate and health effects." *Angewandte Chemie International Edition*, 2005: 3, 6.

- Querol, X., Pey, J., Minguillón, M. C., Pérez, N., Alastuey, A., Viana, M., & Vega, E. "PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign." *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008: 121, 126.
- Rivera, Joel. *Determinación por cromatografía de líquidos de compuestos ácidos orgánicos de tipo monoácido soluble en agua*. Ciudad de México: UNAM, 2017.
- Salcedo, D., Onasch, T. B., Dzepina, K., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Huffman, J. A., ... & Kolb, C. E. "Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass SpecTromeTry: results from the CENICA Supersite." *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006: 931, 942.
- Santos, P. S., Otero, M., Duarte, R. M., & Duarte, A. C. "SpecTroscopic characterization of dissolved organic matter isolated from rainwater." *Chemosphere*, 2009: 1, 4, 7, 8.
- Sarzanini, C., & Cavalli, S. *Cromatografía Iónica*. Torino: UTET Libreria Srl, 1998.
- SEDEMA. "Secretaria del Medio Ambiente." *Secretaria del Medio Ambiente*. 2012. <http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/publicaciones/flippingbook/inventario-emisioneszmvm2012/#p=1>.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- SHIMADZU. *UV-Vis Detector for Shimadzu High Performance Liquid Chromatograph. InsTruction Manual*. Shimadzu Corporation, 2013.
- Stephens, G. L., & Kummerow, C. D. "The remote sensing of clouds and precipitation from space: A review." *Journal of the Atmospheric Sciences*, 2007: 1.
- Testik, F. Y., & Barros, A. P. "Toward elucidating the microsTructure of warm rainfall: A survey." *Reviews of Geophysics*, 2007: 1.

Yan, G., & Kim, G. "Dissolved organic carbon in the precipitation of Seoul, Korea: implications for global wet depositional flux of fossil-fuel derived organic carbon." *Atmospheric environment*, 2012: 6, 8.

Anexo A

Pruebas para la preparación de la “mezcla tipo”

En la Figura A1 veremos los cromatogramas de solo algunas pruebas que se realizaron antes de hallar las proporciones adecuadas para la “mezcla tipo”, y en la Tabla A1 las concentraciones que se utilizaron de cada fracción en mgC/L.

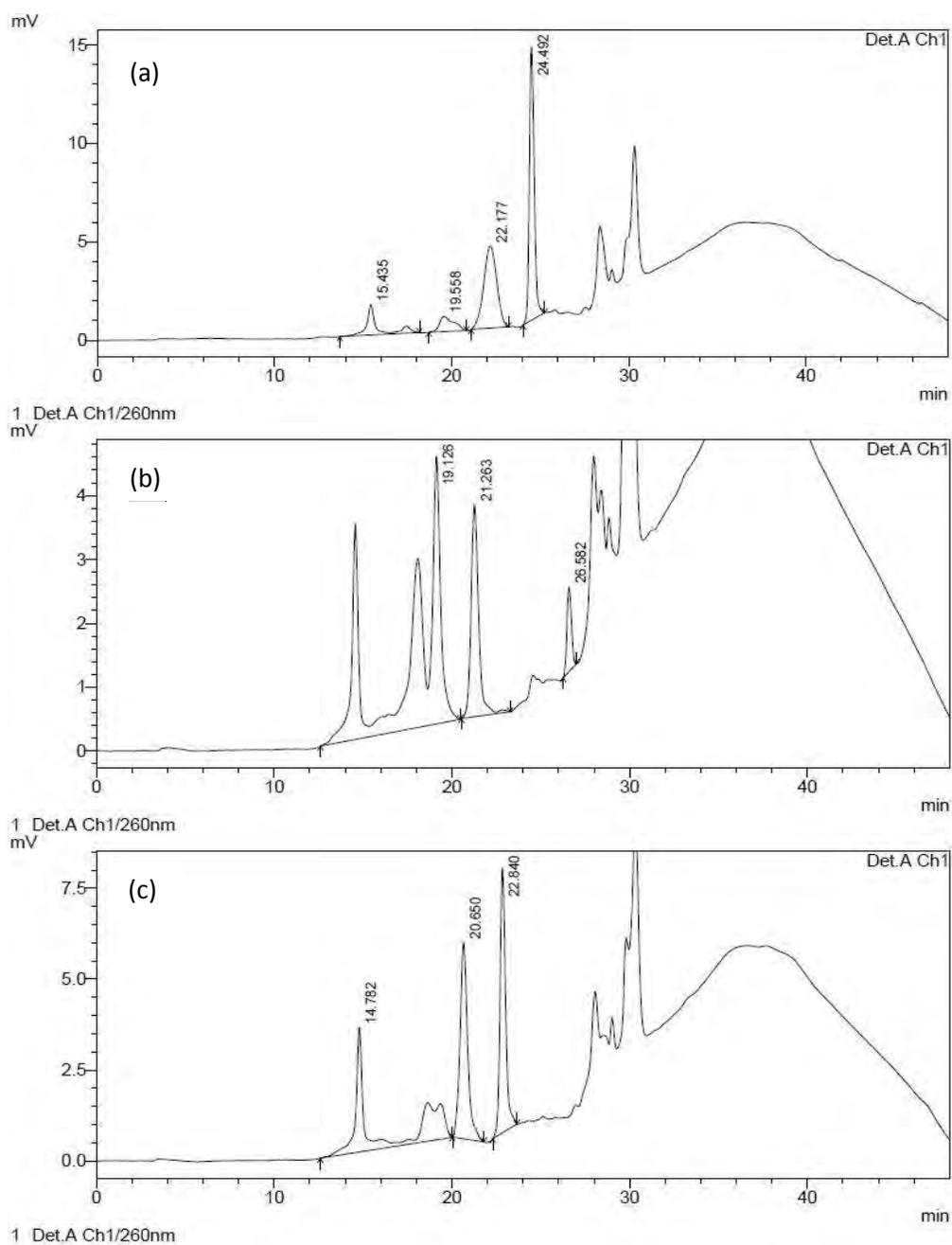


Figura A1. Pruebas para la preparación de la “mezcla tipo”.

Tabla A1. Concentraciones en mgC/L utilizadas en las pruebas para la “mezcla tipo”.

Muestra	Fracción		
	MA	DA	PA
(a)	0.30	0.50	1.00
(b)	0.60	0.20	0.50
(c)	0.60	0.20	1.12
“Mezcla tipo” (Figura 24)	0.20	0.20	8.00