



UNIVERSIDAD AUTONOMA NACIONAL DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACION DE COLUMNAS VERTICALES DE FORMALDEHIDO SOBRE LA
CIUDAD DE MEXICO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION OPTICA
DIFERENCIAL**

**TESIS
PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

**PRESENTA
DIANA RIVERA RAMOS**



Ciudad Universitaria, Cd. Mx.,

AÑO 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: GUTIERREZ LARA MARIA RAFAELA

VOCAL: Profesor: MENDOZA CAMPOS ALEJANDRA

SECRETARIO: Profesor: RIVERA CARDENAS CLAUDIA INES

1er. SUPLENTE Profesor: DURAN MORENO ALFONSO

2° SUPLENTE: Profesor: GARCIA REYNOSO JOSE AGUSTIN

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMOSFERA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

RIVERA CARDENAS CLAUDIA INES

SUSTENTANTE (S):

DIANA RIVERA RAMOS

Índice

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	4
2.1 Contaminación del aire en las grandes ciudades.....	4
2.2 Contaminación del aire en la Ciudad de México.....	4
2.3 Contaminantes más estudiados en México.....	5
2.4 Formaldehído como un contaminante del aire en la Ciudad de México.....	7
2.5 Formación del Formaldehído.....	9
2.5.1 Fuentes antropogénicas.....	9
2.5.2 Fuentes naturales.....	10
2.6 Problemas de salud por contaminantes en el aire.....	11
2.7 Técnicas para la cuantificación de contaminantes en el aire.....	12
2.7.1 Técnicas electroquímicas.....	12
2.7.2 Técnicas espectroscópicas.....	15
2.7.3 Técnicas Instrumentales de separación.....	16
2.8 Técnicas para cuantificar el formaldehído.....	17
2.8.1 Espectroscopía.....	17
2.8.2 Espectroscopia de IR.....	18
2.8.3 Espectroscopia de UV-visible.....	19
2.8.3 Técnica DOAS.....	20
2.9 La cuantificación del formaldehído.....	27
2.10 Aportación del proyecto.....	28
3. Objetivos.....	29
4. Hipótesis.....	29
5. Desarrollo experimental.....	30
6. Infraestructura.....	33
7. Tratamiento de Resultados.....	36
8. Resultados y Discusión.....	38
9. Conclusiones.....	48
10. Bibliografía.....	50

Índice de Imágenes

1.Rección química de formaldehído, involucrando radicales libres	10
2.Potenciometría	12
3. Representación grafica de conductimetría	13
4. Representación grafica de voltamperometría	14
5. Representación de espectroscopía.....	15
6. Representación grafica de los métodos de separación.....	16
7. Representación de radiación electromagnetica.....	18
8. Espectro electromagnetico	20
9. Intensidad con respecto a la longitud de onda sin dispersión.....	23
10. Intensidad con respecto a la longitud de onda con dispersión	23
11. Intensidad con respecto a la longitud de onda de algunos compuestos	24
12. Tipo de DOAS activo.....	25
13. Tipo de DOAS pasivos.....	26
14. Mediciones realizadas por el MAX-DOAS.....	31
15. Instrumentación de MAX-DOAS.....	31
16.Comparacion de formaldehído a distintos ángulos de elevación.....	32
17. Escáner.....	33
18. Centro de Control y adquisición.....	34
19. Ajuste de QDOAS para formaldehído.....	36
20. Esquema general de análisis del software MMF.....	37
21. Densidad de columna de HCOH.....	40
22. Corrección entre las columnas de formaldehído recuperadas.....	41
23. Concentración de formaldehído en ppb en función de la altitud.....	43
24. Parámetro Averaging Kernel.....	44
25. Diferencias de promedio medidas y simuladas.....	45

1. Introducción

En las megaciudades existe un constante cambio en la extensión territorial, poblacional y redistribución espacial, por lo que se encuentran en constante evolución.

En muchos casos el crecimiento espacial es desigual, resultando en áreas de las ciudades más propensas a emisiones y acumulaciones de contaminantes debido a transformaciones químicas o patrones de transporte influenciados por condiciones meteorológicas (Rivera Cardenas, 2021). Para el caso específico de la Zona Metropolitana del Valle de México, en condiciones normales (naturales), el aire está compuesto principalmente por nitrógeno (78%), oxígeno (21%) y pequeñas cantidades de otros gases (1%), sin embargo, existen lugares donde su composición ha sido alterada o contaminada con sustancias químicas (SEDEMA, 2013). Estos contaminantes provienen en su mayoría del uso desmedido de automóviles, del funcionamiento de las fábricas y de los suelos carentes de cubierta vegetal. Las personas más afectadas son las que viven en estas ciudades, ya que pueden respirarlos a diario.

En la actualidad, la mayoría de los centros urbanos concentra gran proporción de las actividades industriales y productivas, y en ellos se genera un alto porcentaje del PIB de muchos países. En el caso de China, se localizan 16 de las 20 ciudades más contaminadas del mundo. Los desafíos en este campo son inmensos, más cuando la dinámica de crecimiento poblacional y concentración urbana es una realidad creciente. Según estimativos del programa “Habitat” de Naciones Unidas, para 2030 cerca de un 60% de la población mundial estará concentrada en centros urbanos (Maldonado, 2009).

La Zona Metropolitana del Valle de México está conformada por las 16 alcaldías de la Ciudad México y 59 municipios del Estado de México, cuenta con una superficie de 7,718 km². En esta zona se estima que hay 19.38 millones de habitantes, 66,625 viviendas y 3.05 millones de automóviles (INEGI, 2018).

En el 2012 se estimó que se quemaron 5.5×10^{17} J de combustible durante ese año en los sectores de transporte (58.8%), industrial (25.2%), residencial (13.4%) y comercial (2.6%). Según este informe, el consumo de combustible ha crecido de manera constante durante las últimas décadas, especialmente en el sector del transporte (Arellano et al., 2016).

El dióxido de nitrógeno (NO₂) es producido principalmente por la quema de combustibles fósiles, además de ser un importante contaminante del aire. Durante el año 2012 las emisiones de NO_x (NO + NO₂) fueron casi de 900 mil toneladas (SEDEMA, 2013). En la Ciudad de México los niveles de NO₂ han sido monitoreados continuamente por el gobierno local y los datos de la red automática de monitoreo de la calidad del aire de esta. Otro de los contaminantes que se localizan en la atmósfera es el formaldehído, siendo un contaminante peligroso, presente principalmente en la troposfera inferior. Es el carbonilo más abundante que se encuentra en las áreas urbanas como en la ZMCM. Debido a su corta vida útil, la determinación cuantitativa de este gas da una idea de la distribución de sus fuentes. Proviene de emisiones antropogénicas (quema de combustibles, automóviles o humo de cigarrillo) y de la producción fotoquímica

secundaria, además tiene efectos cancerígenos nocivos (García et al., 2006) y se ha determinado que en los últimos años ha incrementado su concentración.

Se han utilizado varias técnicas para su cuantificación, como son: infrarrojo por transformada de Fourier de trayectoria larga (FTIR) y espectroscopia de absorción óptica diferencial (DOAS), en la cual nos enfocaremos en este trabajo de investigación.

La técnica DOAS está basada en la ley de Lambert-Beer que permite identificar y cuantificar gases en la atmósfera que absorben en la región del UV-visible del espectro electromagnético, el formaldehído es un compuesto que absorbe en el UV-visible.

Se pueden determinar estos gases realizando mediciones en aviones o vehículos aéreos no tripulados, sin embargo, para hacer mediciones en tiempo real se utilizan las técnicas de detección remota como DOAS. La configuración de MAX-DOAS se encarga de utilizar luz esparcida de diferentes direcciones para obtener la distribución espacial de varios gases utilizando ángulos de elevación previamente definidos y así obtener resultados para el trabajo realizado.

2. Antecedentes

2.1 Contaminación del aire en las grandes ciudades.

La contaminación del aire es un problema para la salud pública. No hay duda de que la urbanización provoca la exposición a concentraciones poco saludables y existen una gran variedad a nuevos contaminantes en el aire (Frank y Fussell, 2015). Un ejemplo del problema es el ocurrido en Londres en 1952, debido a la quema de carbón doméstico e industrial, se provocó un smog muy denso y tóxico poniendo en peligro la salud de personas expuestas.

Actualmente, los contaminantes atmosféricos son conocidos como los “asesinos invisibles” (óxidos de nitrógeno, ozono y partículas suspendidas).

Las ciudades están preparando protocolos de riesgo, estableciendo objetivos de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero y comprometiéndose a actuar en las áreas urbanas que albergan a más de la mitad de las personas del mundo, pues se encuentran emergiendo como los primeros en responder para adaptarse y mitigar el cambio climático (Rosenzweig et al., 2010).

La ignorancia hacia el cambio climático se ve reflejado, pues lo principal para muchos son los ecosistemas y la agricultura (Rohde y Muller, 2015).

2.2 Contaminación del aire en la Ciudad de México.

Los contaminantes más estudiados en la Ciudad de México son los óxidos de nitrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono, pero México se encuentra contaminado por mas gases y partículas. Las partículas que se encuentran en la atmósfera se pueden clasificar como PM₁₀ y PM_{2.5}; las cuales podrían ser peligrosas para la salud humana,

debido a su pequeño diámetro aerodinámico, a su composición química, y a su capacidad de entrar a las vías respiratorias después de la inhalación (Osorio-Vargas et al, 2003). Las partículas suspendidas no son el único contaminante importante en la Ciudad de México, existen diversos gases contaminantes como el ozono troposférico; tan solo en el año 2018 en la temporada de marzo a junio se reportó contaminación elevada debido a las temperaturas altas y la falta de precipitación (Schachar, 2018). Las acciones realizadas para disminuir las emisiones fueron retirar fábricas encontradas en la ciudad con su posterior reubicación, además, implementaron protocolos para la disminución del número de automóviles que circulan a diario en la zona metropolitana. Pero en los últimos años, el ritmo de mejora se ha desacelerado, a pesar de los protocolos impuestos, pues existe una gran cantidad de automóviles y camiones, elevando las concentraciones de óxidos de nitrógeno, siguiendo con el problema (Beauregard, 2016).

2.3 Contaminantes más estudiados en México.

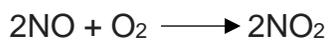
Los contaminantes que se estudian y monitorean en México por la SEDEMA son: dióxido de azufre, monóxido de carbono, dióxido de nitrógeno, ozono, partículas suspendidas totales, partículas menores a 10 micrómetros, partículas menores a 2.5 micrómetros y plomo.

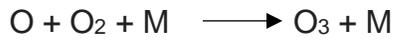
Uno de los gases que se emiten por volcanes, en este caso el volcán Popocatepetl, ubicado en el Valle de México es el SO₂, por ello, este contaminante es estudiado y monitoreado todos los días (Aire CDMX, 2018).

Otro contaminante estudiado en México son las partículas suspendidas (PM) principalmente las PM_{10} y $PM_{2.5}$, sus mediciones son usadas para indicar criterios de la calidad del aire. Estas partículas tienen un impacto en la salud, ya que presentan características toxicológicas, dependiendo de su composición química y origen. Estas partículas son extremadamente finas y sus altos niveles son preocupantes ya que pueden provocar graves efectos en la salud pública, por lo que es importante monitorearlas (Vega et al., 2002).

Otro contaminante del aire en la Ciudad de México es el monóxido de carbono, el cual se produce por la combustión de automóviles y por el sector industrial. Debido a los vientos este gas tiende a dispersarse por todo el Valle de México, por lo que, cuando se reporta disminución de vientos el CO alcanza concentraciones altas. Por las bajas temperaturas en periodo invernal y la baja humedad del aire, tiende a presentar riesgo a la salud, enfermedades respiratorias agudas como neumonía (Hernández et al., 2004).

Otro contaminante importante que se estudia en México es el Dióxido de nitrógeno (NO_2), generándose a partir del NO que se emite en los gases de combustión. Con una pequeña cantidad de dióxido de nitrógeno (NO_2) se produce la compleja serie de reacciones que forman el smog fotoquímico. Como se muestra en las siguientes ecuaciones químicas:





Los óxidos de nitrógeno pueden provocar daños a la salud humana, como enfermedades pulmonares (bronquitis y neumonía), irritación pulmonar y, además reducir la resistencia a las infecciones respiratorias.

Estos gases son generados principalmente por la contaminación automovilística, quemas de combustible fósil y actividades industriales (Rivera et al., 2013) y en México se encuentran gran cantidad de autos, principalmente en las zonas más pobladas (García et al., 2013), tan solo a fines del 2019 se registraron 33,007,642 de automóviles (INEGI, 2019).

2.4 Formaldehído como un contaminante del aire en la Ciudad de México

El formaldehído es un compuesto reactivo considerado como tóxico atmosférico que causa efectos agudos y crónicos a la salud humana. Además, es un compuesto orgánico básico importante de la industria química, su principal aplicación es en la producción de resinas basadas en formaldehido, a la cual más de 2 millones de trabajadores están expuestos.

Más personas están expuestas al formaldehído del ambiente, ya que es generado por motores de automóviles, es un componente del humo del tabaco y se llega a liberar de objetos del hogar, como muebles.

Durante la mañana en la Ciudad de México el formaldehído atmosférico proviene principalmente de fuentes primarias como automóviles, mientras que en medio día la producción fotoquímica es la más importante. Se han hecho estudios previos respecto al formaldehído y se encontró que es uno de los carbonilos más abundantes en la atmósfera.

En estudios realizados en el 2007 se reportó un índice de peligrosidad del formaldehído de 3.4, por lo que indica que puede presentar daños a la salud, en comparación con el Ozono que presenta un índice de peligrosidad de 0.47, el porcentaje de riesgo del formaldehído es de 63%, bastante alto en comparación con otros contaminantes como PM₁₀ que presenta un porcentaje de 21% (García -Reynoso et al., 2007).

Cuando el formaldehído está presente en el aire a niveles que exceden las 0.1 ppm, algunas personas pueden presentar efectos adversos como ojos llorosos; sensación de ardor en los ojos, en la nariz y la garganta; tos; sibilancias o respiración con silbidos; náuseas e irritación de la piel. Algunas personas son muy sensibles al formaldehído, mientras que otras no tienen reacciones al mismo grado de exposición (NIH, 2018).

La Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (*International Agency for Research on Cancer*, IARC) tiene clasificado al formaldehído como carcinógeno en los seres humanos. En 2011, el Programa Nacional de Toxicología (*National Toxicology Program*), integrado por diferentes dependencias del Departamento de Salud y Servicios Humanos

de EE. UU., clasificó al formaldehído como carcinógeno humano conocido en su 12.º *Informe sobre Carcinógenos* (Zhang et al,2009).

2.5 Formación del Formaldehido

2.5.1 Fuentes antropogénicas.

El formaldehído es el carbonilo más simple y abundante de las zonas urbanas, las principales fuentes antropogénicas incluyen las directas, como las emisiones industriales y automovilísticas, otros procesos también generan formaldehido como la combustión de gas natural, la quema de biomasa, los materiales de construcción, productos de limpieza y cuidado personal, entre muchos otros (Rivera Cardenas, 2021). Sin embargo, el formaldehído también se produce ampliamente en todo el mundo para su uso en la fabricación de resinas, desinfectantes y fijadores, o conservadores de productos de consumo (WHO, 2018).

2.5.2 Fuentes naturales.

El formaldehído se forma principalmente en el aire a partir de la oxidación y degradación del metano (Finlayson-Pitts, 2000), además es una fuente radical involucrada en la química troposférica urbana y la formación de ozono.

Existen dos reacciones, la fotólisis, siendo la principal fuente natural para la formación del formaldehído, conduciendo a la formación de radicales de HO₂ que reaccionan con el NO durante las horas de la mañana para convertirse rápidamente en radicales de OH (Benavent et al., 2019). La fotólisis es la fuente radical que mantiene la formación de smog fotoquímico a partir del mediodía (García et al., 2009).

La segunda reacción involucra radicales OH, lo que conduce a la formación de monóxido de carbono, que a su vez produce ozono troposférico (Seinfeld y Pandis, 2021)

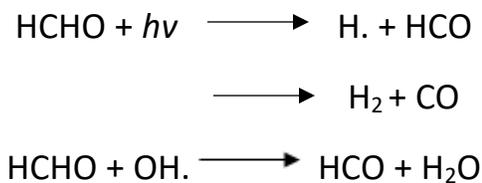


Imagen 1: Rección química de formaldehído, involucrando radicales libres.

2.6 Problemas de salud por contaminantes en el aire

La contaminación es un problema en el mundo y se cree que pueda causar la muerte de más personas que el SIDA y otras enfermedades mortales (WHO, 2016). Uno de los contaminantes atmosféricos que causan más daño son las partículas suspendidas, pues se estima que causan entre 3 y 7 millones de muertes por año. La fuente de estos contaminantes atmosféricos son plantas de energía eléctrica, instalaciones industriales, automóviles, quema de biomasa y combustibles fósiles utilizados en el hogar.

China es uno de los países que más contaminación genera, pues es un país con la industria más grande del mundo, generando la muerte de 1.2 y 2 millones de personas al año (Rohde y Muller, 2015).

Existen muchos más contaminantes que causan distintas enfermedades, estos son: dióxido de azufre (SO₂), dióxido de nitrógeno (NO₂), ozono (O₃) y monóxido de carbono (CO). Las personas que están expuestas a estos tienden a morir por enfermedades como son: la neumonía, accidente cerebrovascular, cardiopatía, isquémica, neumopatía obstructiva crónica y cáncer de pulmón (OMS, 2018).

2.7 Técnicas para la cuantificación de contaminantes en el aire

2.7.1 Técnicas electroquímicas.

Se les llama técnicas electroquímicas a las cuales se basan en la transferencia de carga en una reacción química de tipo Redox (Rubinson, 2001). Existen varios tipos de técnicas electroquímicas: potenciometría, conductimetría y voltamperometría.

En la potenciometría se mide el potencial de un sistema electroquímico en equilibrio para determinar la concentración de algunas sustancias, por medio de la ecuación de Nernst o una modificación de esta, observando así, que la concentración está relacionada con el potencial.

La disolución desconocida se encuentra en una semicelda, para medir el potencial necesitaremos otra semicelda que servirá como referencia. Los electrodos que se utilizan como referencia son: electrodo normal de hidrógeno, el electrodo de calomel y el de plata- cloruro de plata.

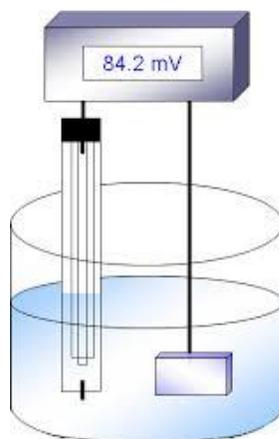


Imagen 2: Potenciometría.

La técnica de conductimetría está basada en la conducción de una corriente eléctrica a través de una disolución que se realiza por el movimiento de los iones, para conocer la capacidad conductora de la disolución, se utilizarán dos electrodos, el cual, uno medirá su resistencia dependiendo de: el área de la superficie de los electrodos, la forma de los electrodos, la posición de los electrodos, el tipo de especies en la disolución, la concentración de las especies y la temperatura.

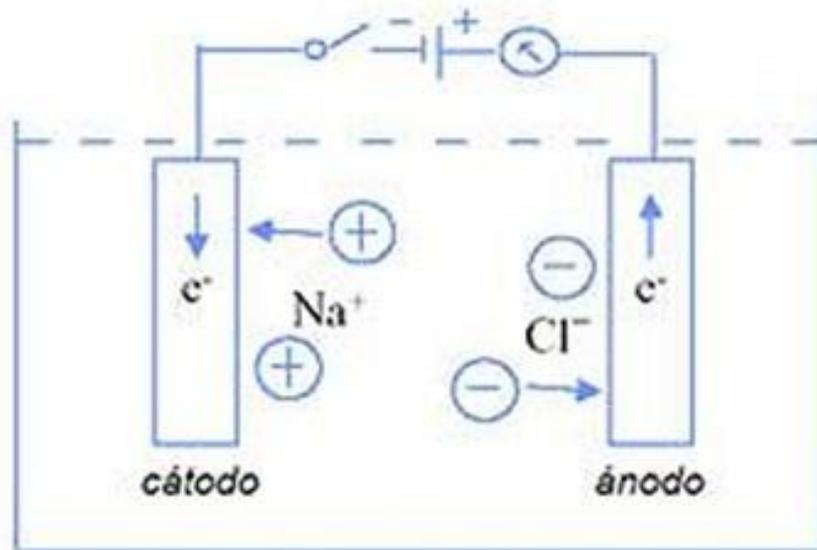


Imagen 3: Representación gráfica de la conductimetría.

La técnica de voltamperometría es una técnica de electroanálisis que se basa principalmente en la medición de la corriente en función del potencial aplicado en condiciones que favorezcan a la polaridad del electrodo de trabajo, quiere decir que se le aplica un voltaje superior al pronosticado por la ecuación de Nernst para hacer que haya una oxidación o una reducción.

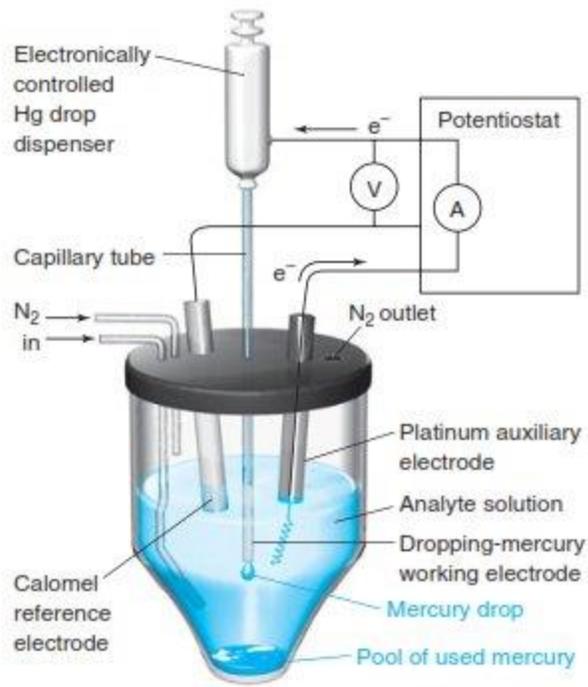


Imagen 4: Representación gráfica de Voltamperometría.

2.7.2 Técnicas espectroscópicas

La espectroscopia por absorción molecular se basa en la medición de la transmitancia “T” o de la absorbancia “A” de una disolución que se encuentra en celdas transparentes cuya longitud de trayectoria es “b” (Perkampus, 2002). Normalmente, la concentración de un analito absorbente se relaciona en forma lineal con la absorbancia según la ley de Beer, que podemos observar en la (ecuación 1):

$$A = -\log(T) = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

Ecuación 1. Ecuación de Beer, donde mide la absorbancia.

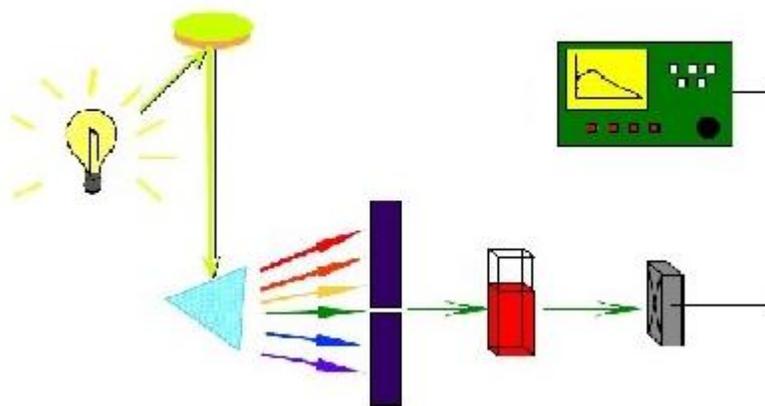


Imagen 5: Representación de espectroscopía.

2.7.3 Técnicas Instrumentales de separación

Cuando hablamos de técnicas de separación nos referimos a la cromatografía de gases y la cromatografía de líquidos, ya que se puede separar en forma líquida o gaseosa, la muestra se introduce en una fase fluida en movimiento que se le denomina fase móvil. En todas las separaciones cromatográficas la muestra se disuelve en una fase móvil, que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico, la cual se hace pasar a través de una fase estacionaria inmisible fija en una columna o en una superficie sólida.

En los análisis modernos es posible detectar los componentes separados midiendo los cambios que se producen en una serie de diferentes propiedades químicas y físicas.

En la cromatografía de líquidos, la fase móvil es un líquido. El poder de la cromatografía de líquidos reside en la combinación de un amplio intervalo de posibles propiedades para la fase móvil, junto con la elección de numerosos tipos de fases estacionarias y además una gran variedad de detectores.

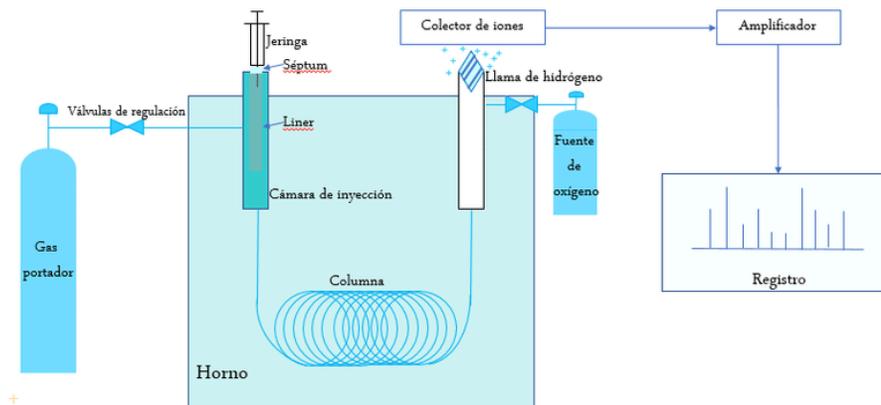


Imagen 6: Representación gráfica de los métodos de separación (cromatografía de gases).

2.8 Técnicas para cuantificar el formaldehído

2.8.1 Espectroscopía

El análisis espectroscópico se basa en la naturaleza selectiva de las interacciones de la radiación electromagnética con la materia, se sabe que la mayoría está constituida por átomos y moléculas y cada una de estas entidades posee energías, rotacionales, vibracionales y electrónicas según la Ecuación 2:

$$E_T = E_{e^-} + E_{vib} + E_{rot}$$

Ecuación 2. Ecuación que describe la suma de las energías que poseen los átomos y las moléculas.

Las energías vibracionales y rotacionales son propias de las moléculas ya que los iones, neutrones y átomos no pueden vibra ni rotar, por lo que su energía se concentra solo en los electrones.

Los postulados de la mecánica cuántica dicen que, las energías están cuantizadas, por lo que cada especie puede contener sólo un valor específico y definido de niveles energéticos, siendo el más grande el de menor energía. Por lo que la radiación electromagnética puede interaccionar con la materia y modificar los valores energéticos dependiendo de las posibilidades cuantizadas de la especie respectiva.

De esta manera, la especie puede absorber un fotón para incrementar la energía de absorción. La radiación electromagnética se puede definir como un campo eléctrico y

campo magnético oscilante y perpendicular entre sí que se desplazan en línea recta como se muestra en la Imagen 7:

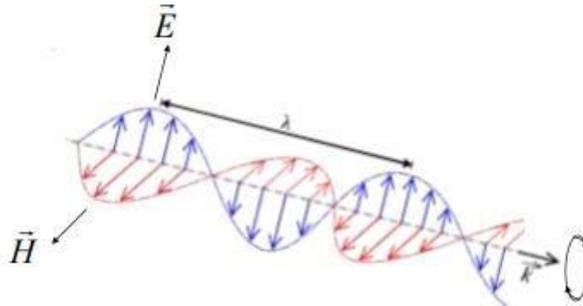


Imagen 7. Representación de radiación electromagnética.

El campo eléctrico es el responsable de los fenómenos de interés en espectroscopia, como son, la transmisión, la reflexión, la refracción y la absorción de la radiación por parte de un medio químico.

Otros de los parámetros ondulatorios importantes en la descripción de una onda son la longitud de onda (λ) y la frecuencia (ν). La longitud de onda es la distancia que separa dos máximos consecutivos o de manera más general la distancia que separa puntos que están en la misma fase, sus unidades son (nm) y la frecuencia de la radiación es el número de oscilaciones por segundo y su unidad son los (Hz).

2.8.2 Espectroscopia de IR

La espectroscopia infrarroja monitorea la interacción de los grupos funcionales en las moléculas químicas, lo que genera vibraciones predecibles que proporcionan una característica “huella digital” en las moléculas químicas y bioquímicas presentes en la muestra (Subramanian, 2015)

Existen dos regiones principales en el espectro infrarrojo, la espectroscopia de infrarrojo cercano, que varia de 0.7 a 2.5 μm y la espectroscopia de infrarrojo medio, que varía de 2.5 a 25 μm utilizada en el estudio de vibraciones fundamentales y la rotación-vibración de moléculas pequeñas (Panikuttira, 2017)

FTIR (Espectrómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier)

Este método mide espectros de absorción solar en diferentes regiones espectrales con mercurio-cadmio-telururo e indio-galio-arseniuro, detectores y cinco filtros de paso de banda colocados en una rueda giratoria. El interferómetro tiene una diferencia máxima de camino óptico de 12 cm y registra continuamente espectros a 0.075 cm de resolución. (Rivera Cardenas.et al, 2021)

2.8.3 Espectroscopia de UV-visible

La espectroscopia de UV-visible es una técnica analítica que mide la luz absorbida de una muestra, mide la intensidad de la luz cuando una radiación pasa a través de la muestra basándose en la Ley de Lambert-Beer.

Cada molécula tiene su propio espectro de absorción, el cual puede mostrar la cantidad de energía radiante absorbida a una determinada longitud de onda. La imagen 8 muestra el espectro electromagnético:

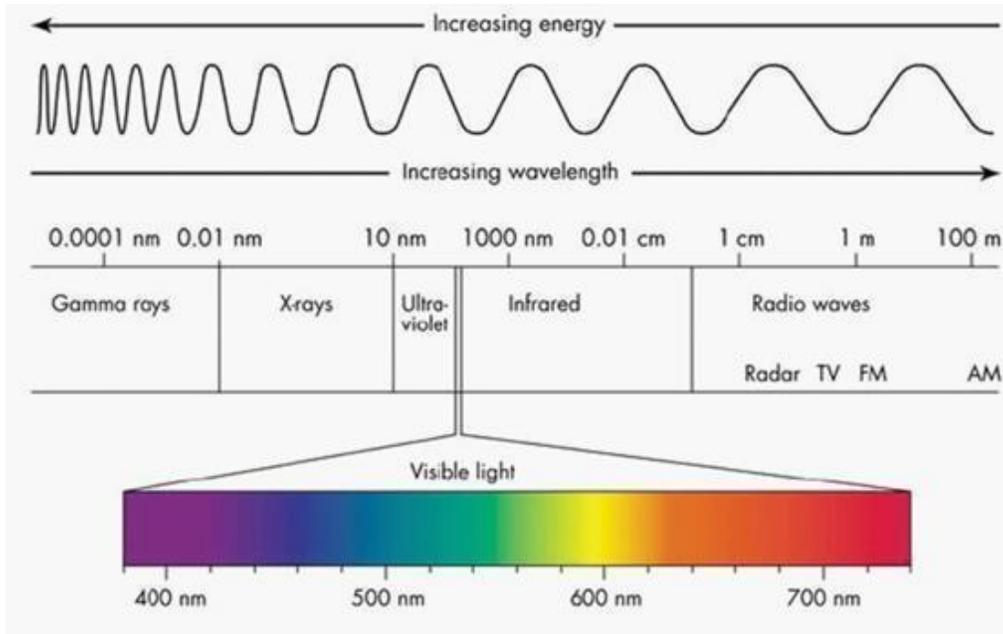


Imagen 8. Espectro electromagnético (Britannica, 2019).

2.8.4 Técnica DOAS

Por sus siglas en inglés la Espectroscopía de Absorción Óptica Diferencial, es una técnica de detección remota que se utiliza principalmente para cuantificar gases traza en la atmósfera basado, en la detección de estructuras de sus bandas de absorción en la región espectral del UV-visible (Platt y Stutz, 2008).

Esta técnica está basada en la ley de Lambert-Beer, la cual indica el cambio de intensidad de luz que pasa a través de un medio con una concentración determinada,

relacionando la intensidad que entra al medio con la intensidad que sale después de medir la absorción.

Describimos a la ley de Lambert-Beer con la ecuación 3:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{(-L\sigma(\lambda)C)}$$

Donde: $I_0(\lambda)$: es la intensidad inicial emitida por una fuente de radiación a una determinada longitud de onda (λ).

$I(\lambda)$: intensidad de radiación después de pasar a través de un medio.

L: paso óptico a través de la muestra.

C: concentración constante.

σ : coeficiente de la absorción en una longitud de onda y para un gas determinado.

En el laboratorio todos los parámetros que afectan esta ecuación pueden ser controlados, pero en la atmósfera, las condiciones cambian constantemente debido a los cambios de la luz durante el día.

En la atmósfera existen varios fenómenos que afectan la radiación recibida en la superficie, la radiación que se encuentra en la atmósfera disminuye por la absorción de varios gases, esto debido al esparcimiento de moléculas tipo Rayleigh, por el esparcimiento de partículas tipo Mie y por efecto de turbulencia en el aire. Considerando estos fenómenos atmosféricos la ecuación 4 se modifica de la siguiente manera.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{[-L\sigma(\lambda)c]\varepsilon_R(\lambda)+\varepsilon_M(\lambda)}$$

Ecuación 4. Ley de Lambert- Beer modificada.

Donde: ε_R : Es la extinción de la luz debido a una dispersión tipo Rayleigh

ε_M : Es la extinción de la luz debido a un esparcimiento tipo Mie.

En esta técnica, la extinción de la luz debido a los procesos de esparcimiento y la turbulencia tiene una variación lenta respecto a la longitud de onda, por lo que las intensidades cambian lentamente, generando estructuras de absorción con bandas espectrales anchas.

Por otro lado, las extinciones debidas a la absorbancia de ciertos gases presentan estructuras que tienen una variación rápida respecto a la longitud de onda, con una estructura de las bandas de absorción estrecha y una estructura en el espectro singular.

La técnica DOAS busca filtrar las estructuras espectrales que tienen una variación lenta y un ancho de banda amplia para resaltar aquellas estructuras que poseen una variación rápida y una banda estrecha en un espectro de absorción.

Para poder entender esta técnica tenemos que hacer una medición a la atmósfera sin influencia de las dispersiones atmosféricas ($I_{original}$), después, si formáramos una atmósfera únicamente con las estructuras que varían lentamente y medimos la radiación en la superficie, obtendríamos la intensidad (I_{medida}), la diferencia radica en que existe una disminución respecto a la intensidad original por los efectos de dispersión, por lo que su banda de absorción será muy ancha.

Si formamos una nueva atmósfera, pero incluyendo una combinación de ambos tipos de estructuras y medimos la intensidad en un rango de longitud de onda en la superficie de la tierra se obtendrá una señal de intensidad llamada $I_{medida2}$. Esto se puede describir mejor en la imagen 9 y en la imagen 10.

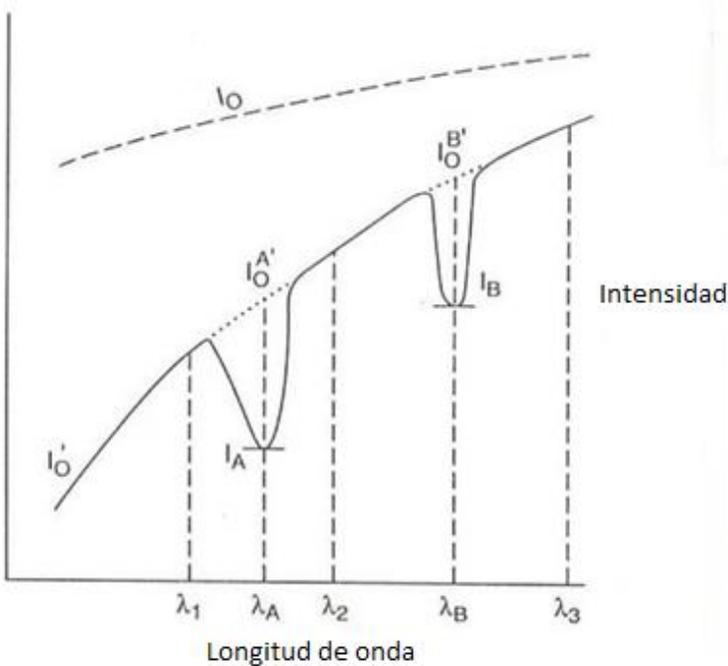


Figura 9. Gráfica de intensidad con respecto a la longitud de onda sin considerar dispersiones atmosféricas (Platt y Stutz, 2008).

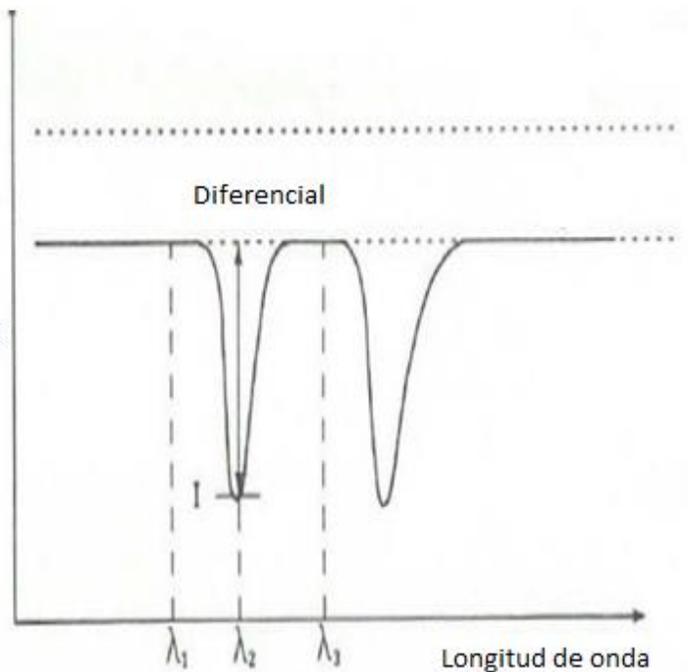


Figura 10. Gráfica de intensidad con respecto a la longitud de onda tomando en cuenta las dispersiones atmosféricas, obteniendo una señal diferencial (Platt y Stutz, 2008).

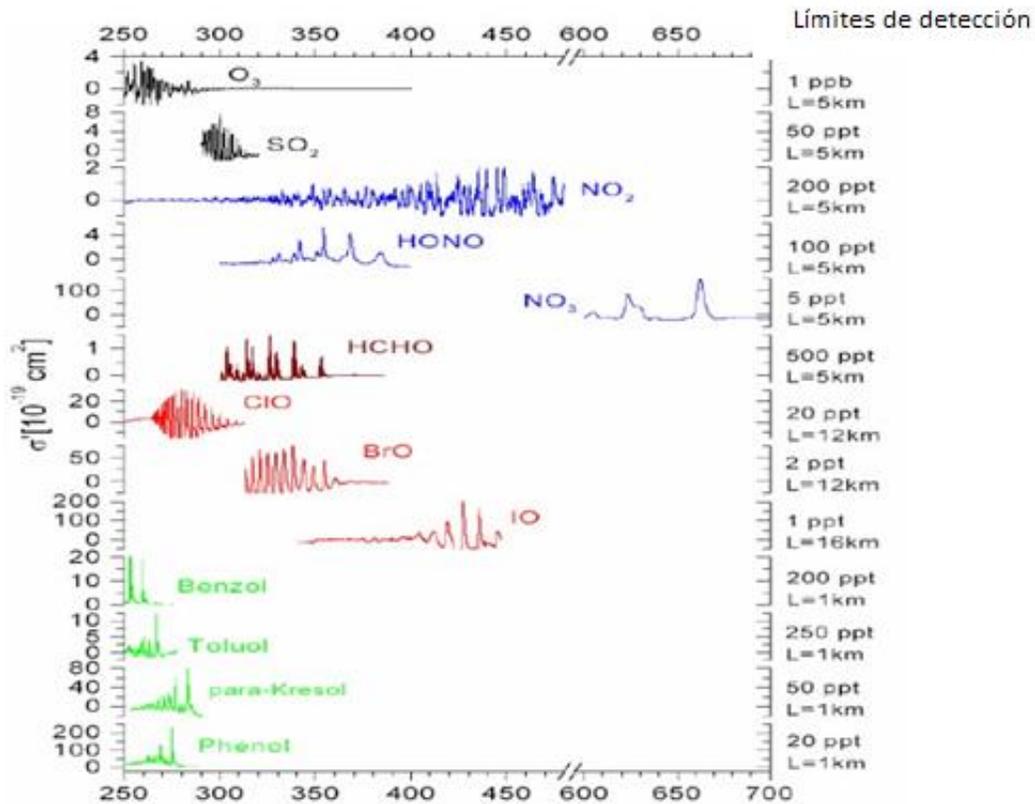


Imagen 11. Gráfico de intensidad con respecto a longitud de onda de algunos compuestos químicos en la atmósfera (Platt y Stutz, 2008).

Existen varios tipos de medición de DOAS, cuando se utiliza luz artificial se le llama activos y cuando se utiliza luz natural se le llama pasivos, esto depende mucho de las moléculas que se quieren analizar.

El DOAS activo se caracteriza por utilizar fuentes de luz artificiales, regularmente se acoplan a un sistema óptico encargado de enviar y recibir un haz de luz a la atmósfera, elucidando la zona óptica donde se llevan a cabo las absorciones.

Esta técnica se utiliza para medir gases con bajas concentraciones como: O₃, NO₂, SO₂ y NO₃, a continuación, algunos ejemplos:

El DOAS pasivo utiliza luz natural, se pueden encontrar dos configuraciones principales, una de ellas es la medición directa de la luz, ya sea que provenga de las estrellas, la luna o el sol y la otra es medida mediante la luz solar esparcida en moléculas y partículas presentes en la atmósfera (por ejemplo en la configuración MAX-DOAS, utilizada en esta investigación). A continuación, se muestran algunos ejemplos:

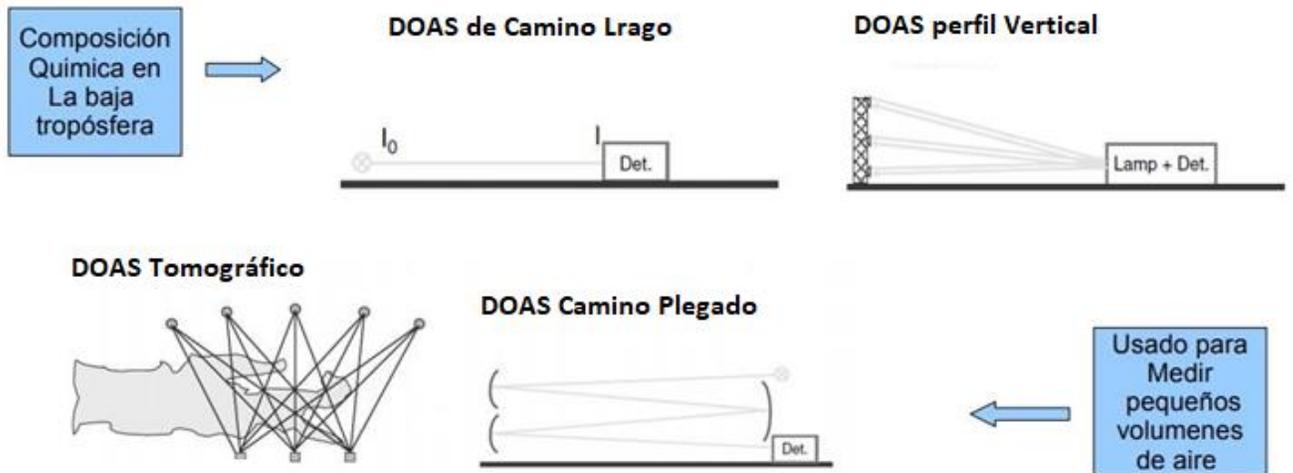


Imagen 12. Tipos de DOAS activos (Platt y Stutz, 2008).

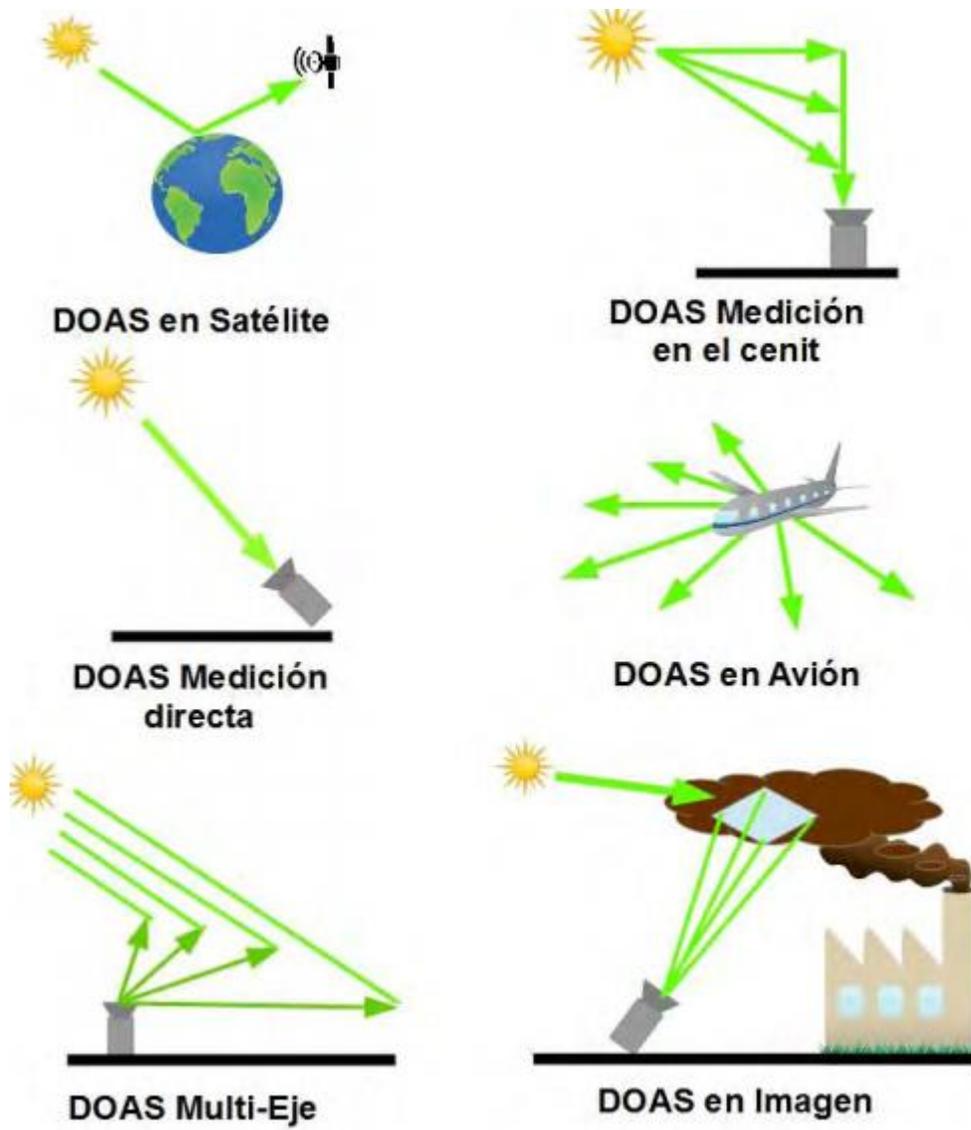


Imagen 13. Tipos de DOAS Pasivos
(Arellano, 2016).

2.9 La cuantificación del formaldehído

Se han hecho varios estudios respecto al formaldehído en México con distintas técnicas, la primera se realizó en 1993 en el Centro de Ciencias de la Atmósfera utilizando la técnica de HPLC (esta técnica se utilizó hasta el año 1998) (García-Reynoso et al., 2007).

En el 2001 y hasta el 2003 se realizó otro estudio por medio de la técnica HPLC (Grutter et al., 2005). En el 2003 se realizó otra medición utilizando una nueva técnica conocida por "Transformada de Fourier de IR" (FTIR) (García-Reynoso et al., 2007) y fue hasta el 2006 que se empleó la técnica de DOAS con una configuración de camino largo (García et al, 2006).

Los datos son recuperados en columnas inclinadas en la técnica DOAS y se pueden realizar en diferentes instrumentos.

Se ha utilizado la configuración multi ejes (MAX por sus siglas en inglés) para la determinación de formaldehído en la atmósfera, pues tiene la ventaja de que las densidades de las columnas verticales se pueden recuperar con cierta información sobre la distribución vertical en la troposfera inferior.

2.10 Aportación del proyecto

Este proyecto tiene como aportación el estudio de la variabilidad de la columna vertical total de formaldehído en la Zona Metropolitana del Valle de México, recuperando los datos obtenidos, para su tratamiento y análisis, considerando que la técnica es una opción para la cuantificación de formaldehido. De igual forma, este proyecto ayudará a la validación de datos satelitales.

Como hemos mencionado anteriormente, el formaldehído es una sustancia cancerígena y peligrosa para la salud humana y en México no se considera esto en la normatividad actual, por esta razón no se monitorea continuamente.

3. Objetivos

3.1 Objetivo General

- Cuantificar la columna vertical de HCHO sobre la Zona Metropolitana del Valle de México utilizando la técnica de medición DOAS.

3.2 Objetivos particulares

- Aportar información para la validación de datos satelitales de la molécula de HCHO con datos generados a partir de mediciones en superficie obtenidos con instrumentos DOAS.
- Obtener resultados para validar datos satelitales debido a la falta de mediciones en superficie.
- Aprender a utilizar algoritmos de recuperación como: QDOAS y MMF, para el tratamiento de datos.

4. Hipótesis

- Si el instrumento MAX-DOAS presenta resultados favorables para la determinación de formaldehído, entonces se analizarán y tratarán con la ayuda de softwares especificados, esto verificará el funcionamiento adecuado del instrumento.

5. Desarrollo experimental

El trabajo se realizó utilizando un instrumento adecuado (MAX-DOAS) ubicado en el Centro de Ciencias de la Atmósfera (ahora Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático), UNAM. El instrumento opera durante 12 horas al día, iniciando a las 7:00 h y finalizando a las 19:00 h.

El instrumento realiza 150 secuencias de mediciones al día, midiendo en diferentes ángulos de elevación; obteniendo 36 espectros por secuencia, tardándose aproximadamente 5 minutos por secuencia.

Para empezar a tomar las mediciones se hace una medición de referencia en la posición del cenit a la que se le llama ángulo 0° .

Con la medición de referencia se define que los ángulos medidos al “Oeste” son considerados negativos y los ángulos medidos al “Este” son considerados positivos.

La secuencia inicia con el espectro de referencia, a continuación, se desplaza hasta llegar a -90° respecto a la referencia del cenit, adquiriendo así el primer espectro, el escáner realiza mediciones hasta llegar a 90° (Imagen 14).

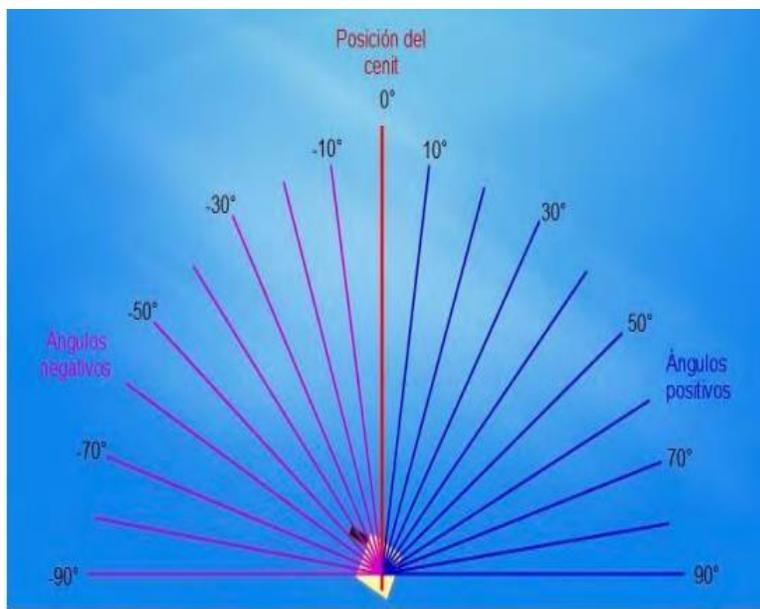


Imagen 14. Mediciones realizadas por el MAX- DOAS (Arellano, 2016).

Después de un día de mediciones el instrumento comprime las secuencias y envía un respaldo al servidor para su análisis (Figura 13).

Después de hacer las mediciones, se realiza un análisis con los softwares de recuperación “MMF” y “QDOAS”, para poder obtener el mejor ajuste entre los espectros como se muestra en la figura 13.



Imagen 15. Instrumentación de MAX-DOAS. El escáner se muestra en el lado izquierdo y el centro de control y adquisición se muestra al lado derecho de la imagen (Arellano, 2016).

En la figura 14 se puede observar un ejemplo de los gráficos obtenidos con ayuda del equipo MAX-DOAS en el año 2016, donde se grafica la densidad de columna (en unidades de moléculas/cm²) con respecto al tiempo, en este caso meses, midiendo formaldehído a distintos ángulos de elevación y obteniendo distintas gráficas.

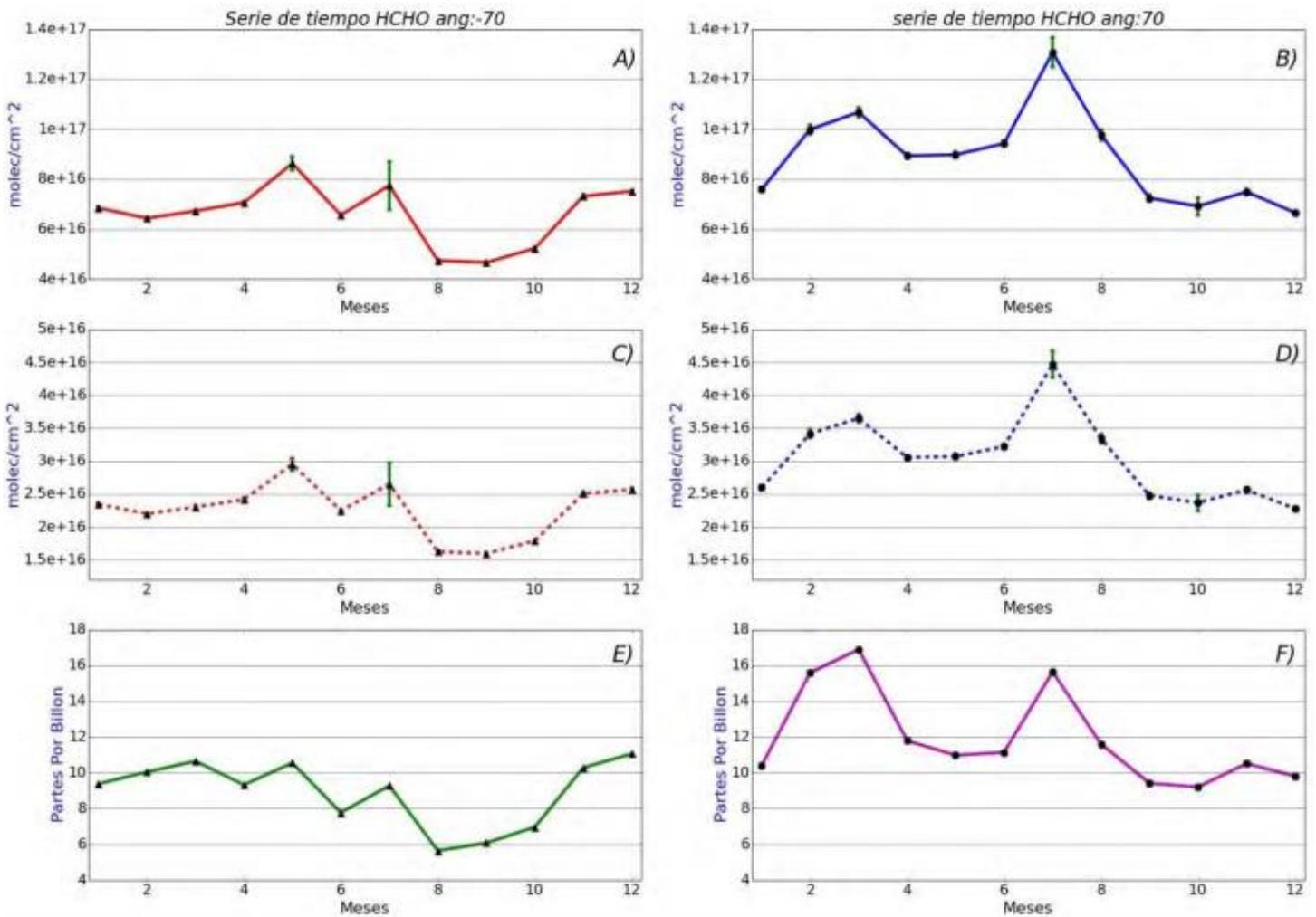


Imagen 16. Comportamiento de formaldehído a distintos ángulos de elevación (Arellano, 2016).

6. Infraestructura

El instrumento está formado por dos partes principales: el escáner y el centro de adquisición y control.

Escáner

1) Esta parte del instrumento mide la luz del cielo en diferentes direcciones, haciendo que los rayos converjan en una fibra óptica y sean transportados hacia el espectrómetro del centro de adquisición y control.

Las partes que integran el escáner son las siguientes: 1) un telescopio construido con una lente plano-convexo de cuarzo con un diámetro de 25 mm y una distancia focal de 100 mm, instalado dentro de un cuerpo principal fabricado con un cilindro de Nyalmid de 110 mm largo x 30 mm de diámetro. 2) Obturador que se encarga de regular el paso de la luz que llega a la fibra óptica y es utilizado para mediciones de espectro oscuro. 3) El motor a pasos que le permite apuntar a una ubicación determinada o moverse en un rango de -90° a 90° respecto a la posición del cenit (0°), además, tiene un interruptor de palanca que usa como referencia para indicar la posición inicial y final en cada secuencia de medición. 4) tarjeta de control que sirve para coordinar los movimientos del escáner y obtener datos de los diferentes sensores.

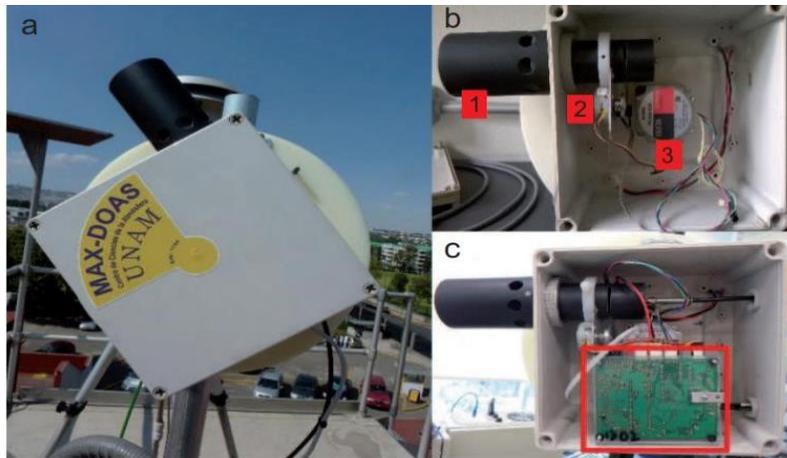


Imagen 17. Escáner (Arellano, 2016).

Centro de adquisición y control

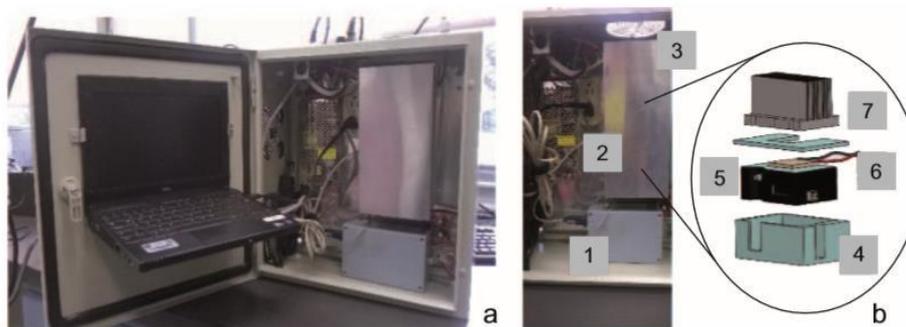


Imagen 18. Centro de control y adquisición (Arellano, 2016).

2) El centro de adquisición y control está integrado por un espectrómetro que tiene una resolución óptica de 0.69 nm, además tiene un sistema de enfriamiento para poder controlar la temperatura (20°C) debido a la relación longitud de onda/píxel del detector, pues es sensible a los cambios de temperatura. Por último, se encuentra la computadora portátil con 3 puertos USB, entrada de Ethernet y sistema operativo Linux.

Ejecuta un programa que se encarga de mostrar y guardar cada espectro medido, registra los ángulos donde se hace la medición, las temperaturas de escáner y el espectrómetro.

Los espectros medidos y la información relacionada con la medición son almacenados en la computadora y se envía una copia de respaldo. La computadora tiene conexión a internet para monitorear y operar por vía remota el equipo.

7. Tratamiento de Resultados.

Después de hacer todas las mediciones con el instrumento MAX-DOAS se obtienen todos los datos, por lo que es importante hacer un tratamiento de resultados con ciertos softwares como MMF (Friedrich et al., 2019) y QDOAS (Danckaert et al., 2013).

El primer software que se utiliza es el QDOAS, el cual permite calcular la abundancia de las moléculas de interés presentes en los espectros medidos, como se muestra en la Imagen 17.

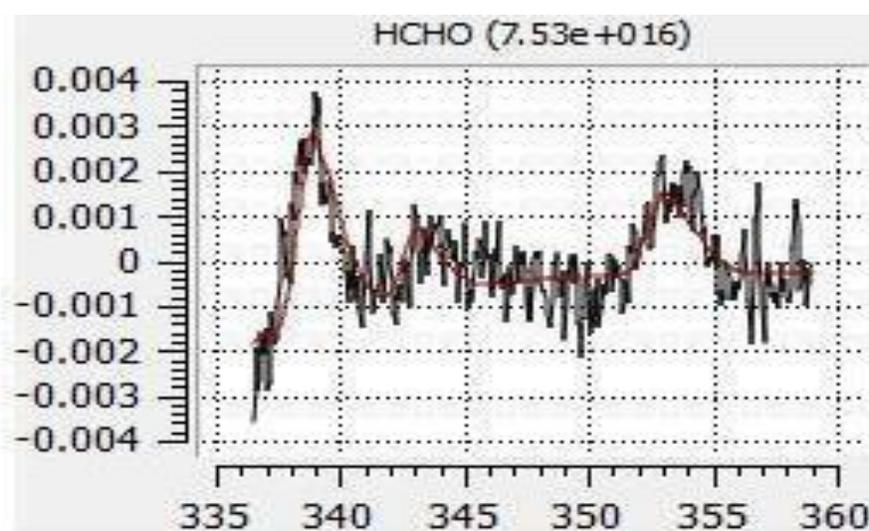


Imagen 19. Ajuste de QDOAS para el Formaldehído.

Posteriormente se utiliza el código MMF (Mexican MAX-DOAS Fit), el cual convierte las columnas inclinadas diferenciales calculadas con el software QDOAS a columnas diferenciales verticales, como se muestra en el siguiente diagrama (figura 18):

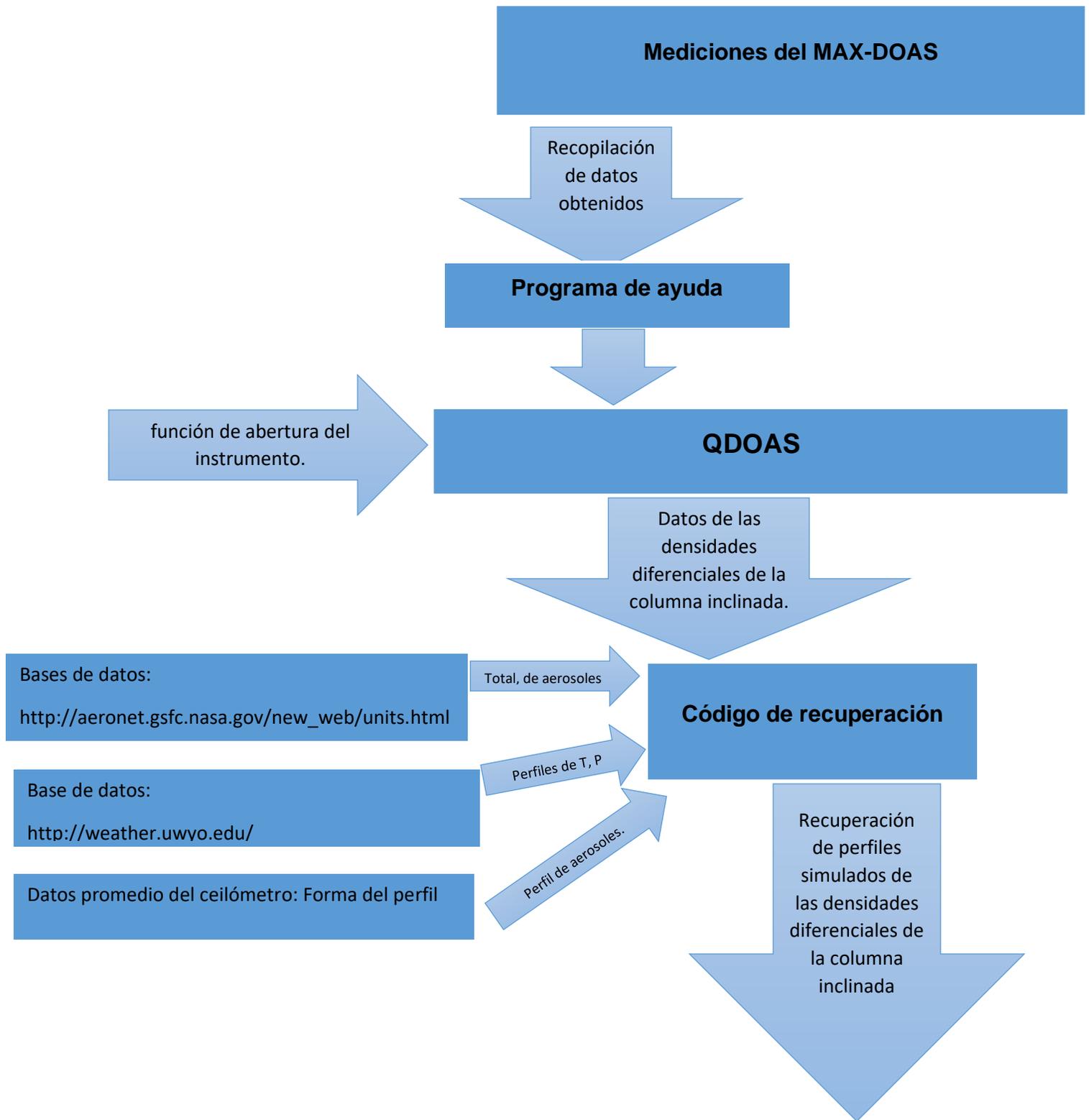


Imagen 20. Esquema general de análisis del software MMF.

Los datos tratados se guardan en carpetas.

Con ayuda del programa Python hacemos los comandos correspondientes para graficar y obtener los resultados.

8. Resultados y Discusión

Se obtuvieron los espectros de absorción mediante el instrumento MAX-DOAS desde el año 2013 hasta el 2019. A los resultados se les aplicó un procedimiento utilizando el software QDOAS para calcular la columna inclinada de formaldehído en los diferentes ángulos de elevación en que se llevaron a cabo mediciones. Posteriormente las columnas inclinadas de formaldehído calculadas con el software QDOAS sirvieron como entrada al software MMF el cual, incorporando otros parámetros, calcula las columnas verticales de formaldehído.

Una vez obtenida la base de datos de las columnas verticales de formaldehído, se crearon comandos de Python que permitieron mostrar graficas de los resultados, los cuales se compararon con los datos obtenidos desde el año 2013.

Las gráficas obtenidas fueron: comparación de años por columna, las mediciones tomadas en el “este” contra todas las mediciones tomadas y el “oeste” con todas las mediciones tomadas y una comparación con horas del día. Los resultados se muestran a continuación con las siguientes gráficas:

En la imagen 21 se puede observar la columna vertical de formaldehído en función de los años, los puntos de color azul representan a la columna de formaldehído calculada a partir de mediciones realizadas en el “oeste” y en el “este” (uniendo ambas bases de datos), los puntos de color amarillo representan a la columna de formaldehído calculada

a partir de mediciones realizadas en el “este” y los puntos de color verde representan a la columna de formaldehído calculada a partir de las mediciones realizadas hacia el “oeste”.

A partir del grafico 1 se pueden identificar columnas de formaldehído muy similares cuando solamente se utilizan mediciones realizadas hacia el “este” o el “oeste”. Por otra parte, el cálculo de la columna de formaldehído es mayor cuando el código MMF utiliza y combina mediciones realizadas en ambas direcciones (este u oeste). Se atribuye este resultado a la mayor cantidad de datos con los que cuenta el código MMF cuando se combinan las mediciones en ambas direcciones, lo cual resulta en que los códigos de recuperación utilizados puedan resolver con mayor precisión los cálculos matemáticos y por lo tanto arrojar un valor de abundancia de la columna de formaldehído más acercada al estado real de la atmósfera. De igual forma, se identifica que conforme pasan los años la abundancia de formaldehído en la Zona Metropolitana del Valle de México aumenta.

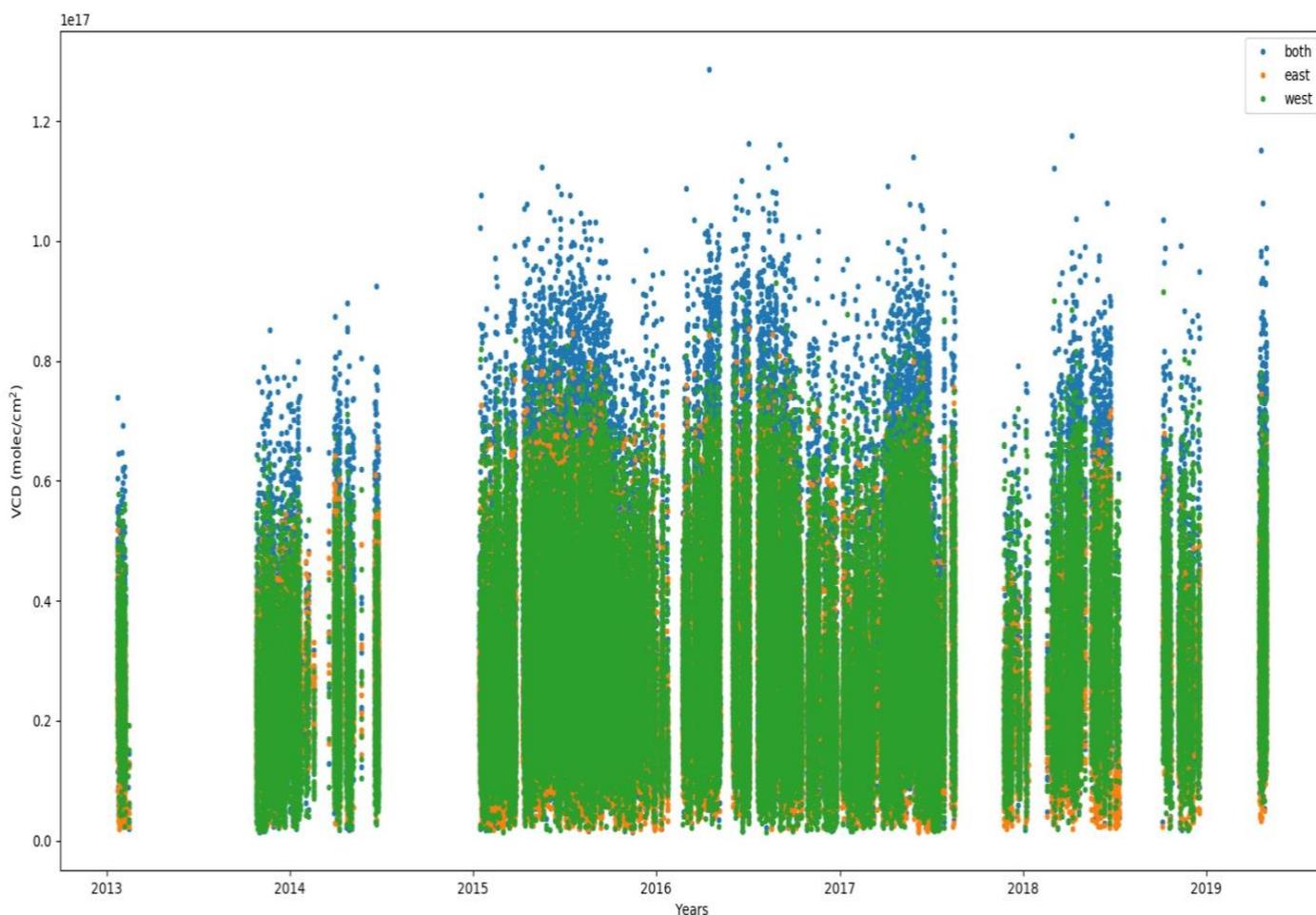


Imagen 21. Densidad de columna del HCOH en función de los años 2013-2018.

La imagen 22 muestra gráficos de correlación entre las columnas de formaldehído coincidentes cuando se utilizan mediciones realizadas hacia el este (a) o el oeste (b) comparadas con los cálculos realizados utilizando mediciones realizadas en ambos lados del plano de medición. Las líneas negras representan la relación 1:1 y el ajuste de regresión lineal forzado a cero se presenta en rojo.

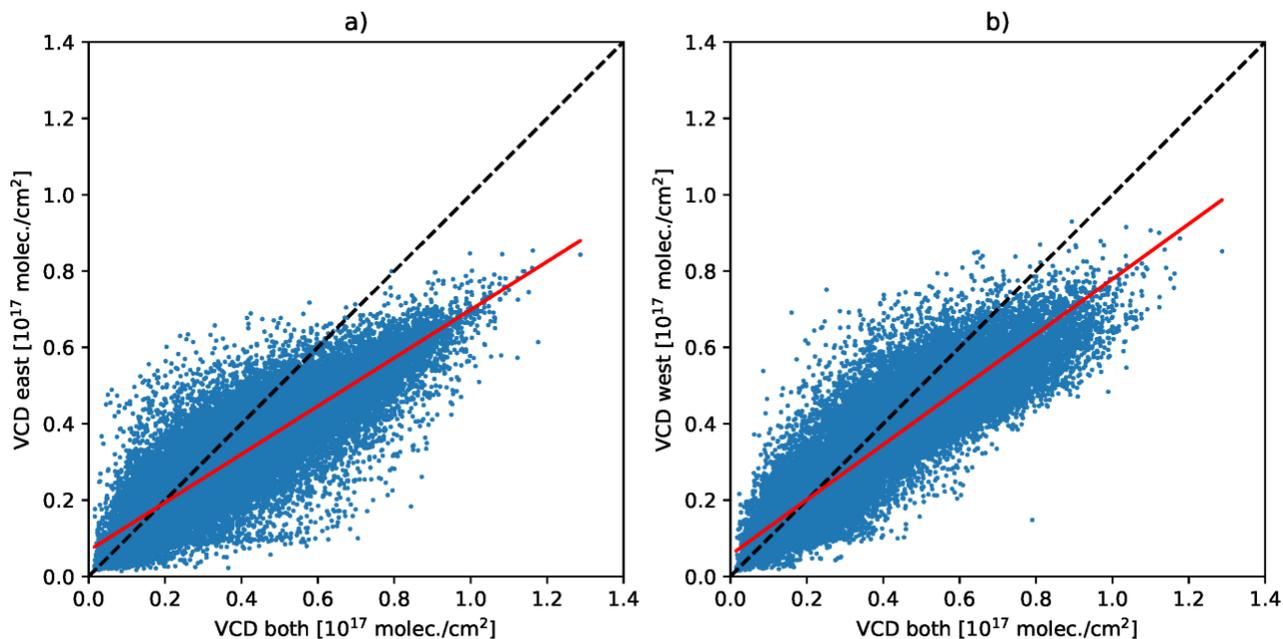


Imagen 22. Correlación entre las columnas de formaldehído recuperadas utilizando mediciones realizadas hacia el (a) este y (b) el oeste con respecto a las columnas de formaldehído calculadas utilizando información de ambos lados (eje x). Las líneas rojas indican los ajustes de regresión lineal y las líneas negras representan la relación 1:1.

La dependencia lineal entre las series de tiempo para el caso (a) resultan en un coeficiente de correlación de Pearson de 0.887 con una pendiente de 0.630 y una ordenada de 6.781×10^{15} moléculas/cm². Para el caso (b), el coeficiente de correlación de Pearson es de 0.908 con una pendiente de 0.722 y una ordenada de 5.616×10^{15} moléculas/cm². Las columnas de formaldehído calculadas utilizando una combinación de mediciones en ambas direcciones (“este” y “oeste”) en general son mayores que las que se calculan utilizando solamente uno de los planos de medición. Este resultado puede explicarse debido a la mayor cantidad de información disponible para los cálculos

cuando se utilizan mediciones en diferentes ángulos de elevación y en ambas direcciones del plano de medición.

En la imagen 23 se presenta la concentración de formaldehído representada en ppb (razón de volumen de mezcla) en función de la altitud en kilómetros. Se presenta el valor apriori (azul) en función de la altitud, el cual representa el valor inicial de concentración de formaldehído que utiliza el código MMF. De igual forma se presenta el perfil vertical de la concentración de formaldehído calculada utilizando las tres diferentes bases de datos, mediciones realizadas hacia el “este” (amarillo), mediciones realizadas hacia el “oeste” (verde), así como mediciones realizadas hacia ambos lados del plano de medición (rojo). En general el formaldehído se encuentra localizado en la parte más baja de la atmósfera, en donde la máxima concentración se calcula alrededor de los 2.3 km de altitud.

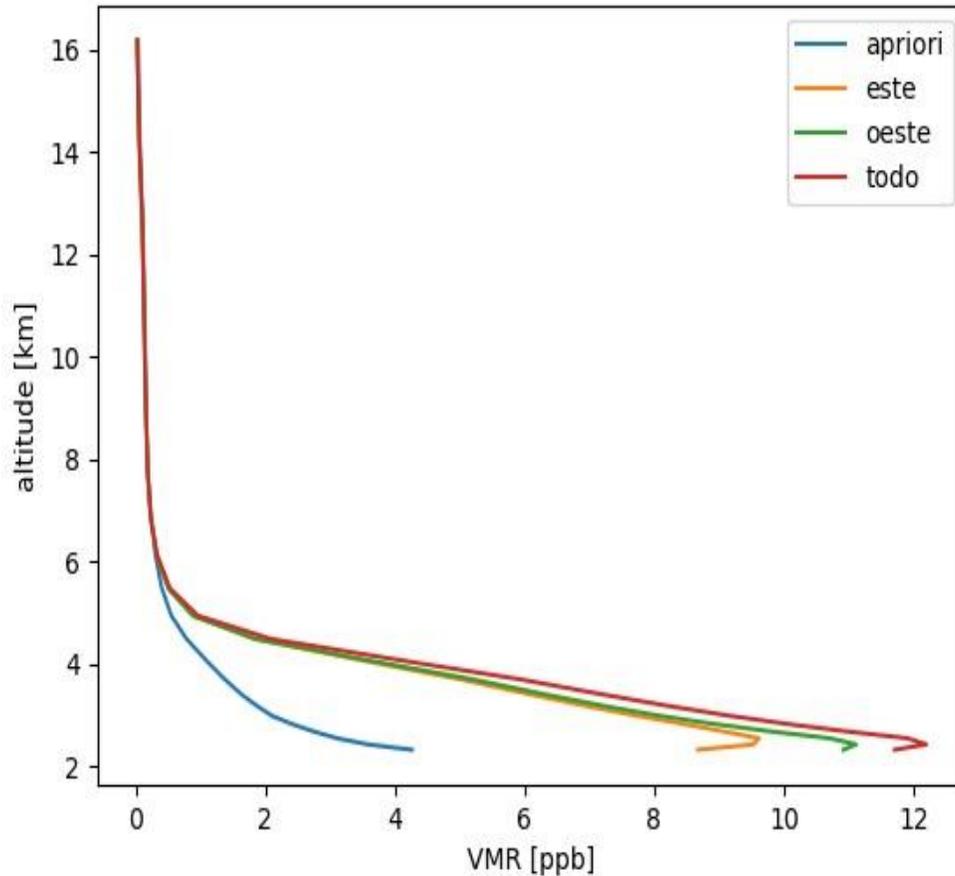


Imagen 23. Concentración de formaldehído en ppb (razón de volumen de mezcla) en función de la altitud en kilómetros.

En la imagen 24 se puede observar el parámetro AK (averaging kernel) total en función de la altitud en km. El parámetro averaging kernel, indica a los núcleos promediados de la información que se tiene disponible a diferentes altitudes. Son una representación lineal de la ponderación del contenido de información de los parámetros que se utilizan para los cálculos. Un valor de AK menor a uno significa una subestimación de la columna de formaldehído mientras que un valor mayor a uno significa una sobreestimación. En este caso el valor de AK en función de la altitud utilizando mediciones realizadas solamente hacia el “este” se presenta en azul, mientras que utilizando mediciones

realizadas solamente hacia el “oeste” se presenta en amarillo. En color verde se presenta el valor de AK en función de la altitud calculado utilizando mediciones realizadas hacia ambos lados del plano de medición. De la gráfica 4 se puede concluir que al calcular el parámetro AK utilizando mediciones realizadas hacia ambos lados del plano de medición se puede sobreestimar la columna de formaldehído calculada.

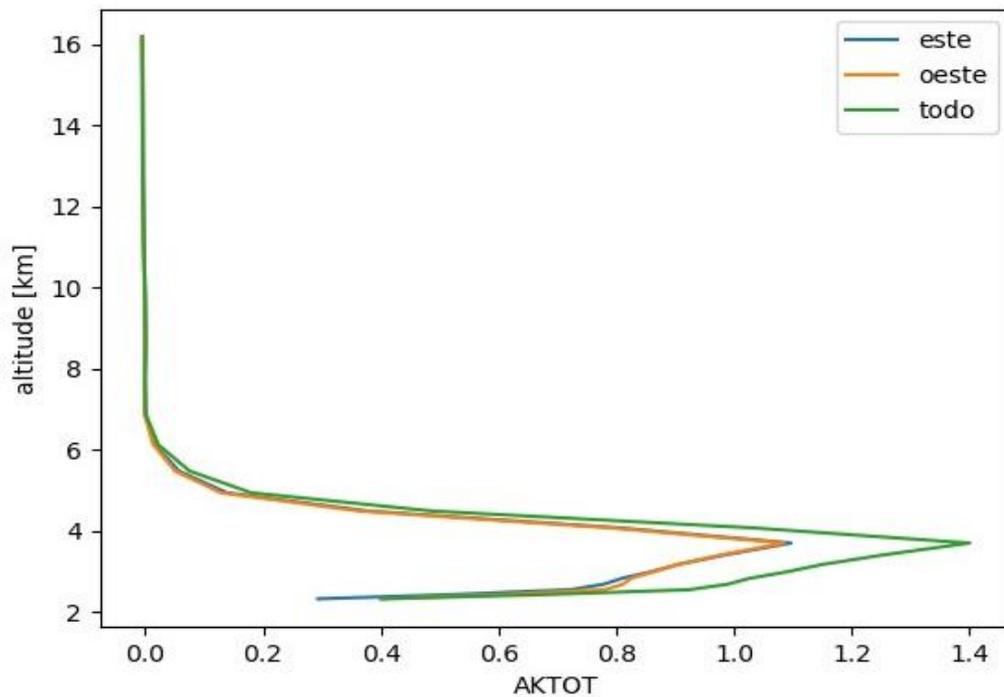


Imagen 24. Parámetro Averaging Kernel (núcleo promediado) total en función de la altitud en kilómetros.

Finalmente, en la imagen 25 se muestran los promedios horarios de todas las mediciones en función de las horas del día.

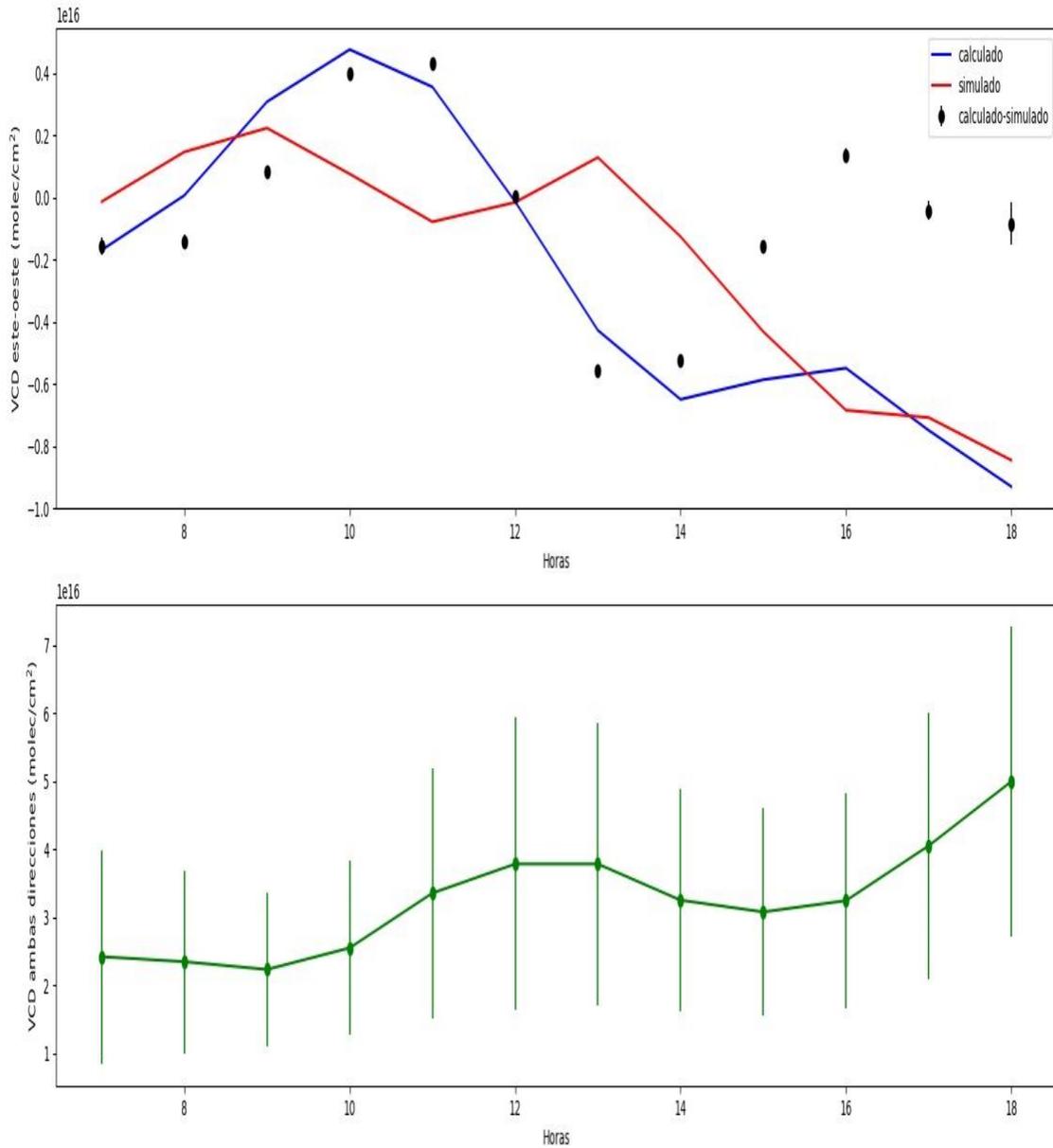


Imagen 25. (superior) Diferencias promedio medidas y simuladas entre columnas recuperadas en función de la hora del día. (inferior) Ciclo diurno de columnas de formaldehído, promedios horarios durante toda la serie de tiempo.

En la parte superior de la imagen 25 se muestran las diferencias promedio entre las columnas calculadas utilizando los lados de medición este y oeste (azul), en función de la hora del día, en color rojo se presenta la simulación de cómo la información disponible de las recuperaciones produciría una diferencia en las columnas, asumiendo que la recuperación del conjunto de datos utilizando ambos lados de medición describe mejor el estado de la atmósfera. Los puntos negros son la diferencia entre las diferencias encontradas y las diferencias "pronosticadas", y deben mostrar la parte de la diferencia que podría estar relacionada con una falta de homogeneidad real y un gradiente entre las concentraciones de HCHO este y oeste en la capa de mezcla. Las barras de error representan el error estándar y muestran que la cantidad de mediciones (datos disponibles) es lo suficientemente grande como para calcular un valor estadísticamente significativo.

En la parte inferior de la imagen 25 se muestra el ciclo diurno de las columnas de formaldehído el cual fue calculado utilizando promedios horarios durante toda la serie de tiempo. Se observan dos incrementos de formaldehído durante el día, el primero iniciando por la mañana y llegando a un primer máximo alrededor de las 13 horas y un segundo iniciando por la tarde y llegando a un segundo máximo alrededor de las 18 horas.

En resumen, con las gráficas que se mostraron anteriormente podemos decir que, en la imagen 21 se muestra el incremento de formaldehído con forme pasa el tiempo, así como la diferencia de concentración que se observa en el este y en el oeste.

Con la siguiente gráfica, podemos observar la correlación que existe entre ambas direcciones (este y oeste), observando así que es más lineal en el oeste, con esto se podría decir que existe más concentración de formaldehído en esta dirección.

En la imagen 23, se observa que la mayor concentración de formaldehído se encuentra a una altitud baja, comparando los resultados en las direcciones medidas con la medición apriori, se encontró mayor concentración de HCHO que el estimado.

En la siguiente gráfica, tendremos el parámetro AK, que nos sirvió para determinar la sobreestimación del formaldehído, esto quiere decir que, se realizaron bien las mediciones.

Por último, en la imagen 25, se vio la concentración de HCHO en las horas del día, teniendo así la calculada, la simulada y el error que existe entre las dos, observando así una diferencia no tan grande entre las dos (calculada y simulada). Además, también se observa en la parte superior de la imagen 25, las horas donde hay más incremento de formaldehído durante el día.

9. Conclusiones

Este método se desarrolló para la recuperación de gases traza en la atmósfera, en este caso formaldehído, sin la necesidad de tomar muestras manualmente, ya que el instrumento hace las mediciones de una forma automática.

Esta investigación brindó la oportunidad de estudiar con más detalle las heterogeneidades horizontales del formaldehído en la Zona Metropolitana del Valle de México, identificando la variabilidad diurna y estacionales de la abundancia de las columnas totales de formaldehído.

El instrumento MAX-DOAS mide espectros en diferentes ángulos de elevación, lo que lleva a una medición de altitud promedio en la atmósfera inferior.

Para el instrumento por lo general, un ciclo completo que abarca varias observaciones puede tomar varios minutos.

La distancia desde la que se dispersan los fotones y llegan al telescopio del instrumento es variable y depende de las condiciones atmosféricas y de la longitud de onda, se ha calculado que es de entre 0.6 y 6 Km.

Se calculó la columna vertical de formaldehído en las direcciones “este” y “oeste” con el MAX-DOAS, obteniendo así los resultados correspondientes con los softwares de recuperación QDOAS y MMF, para un mejor tratamiento.

El método MAX-DOAS permitió obtener datos con los cuales se realizaron gráficas donde se evidenció el crecimiento de formaldehído en los últimos años, además, de la dirección, altitud y la hora del día en la que encuentra una mayor concentración de formaldehído.

Los resultados de las mediciones fueron favorables, demostrando que la técnica cumple con un funcionamiento adecuado.

10. Bibliografía

- Arellano, J. (2016) Establecimiento de una red de instrumentos MAX-DOAS en la Ciudad de México: Detección del Formaldehído. Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM.

Arellano, J., Kruger, A., Rivera, C., Stremme, W., Friedrich, M. M., Bezanilla, A y Grutter, M. (2016) The MAX-DOAS network in Mexico City to measure atmospheric pollutants. Atmosfera, volumen (29), 157-167. DOI: [10.20937/ATM.2016.29.02.05](https://doi.org/10.20937/ATM.2016.29.02.05)

- Beauregard, L. P. (2016) La Ciudad de México se agota. El País. Recuperado de <https://bit.ly/2Olf1Yp>.

- Benavent, N., Garcia-Nieto, D., Wang, S y Saiz-Lopez, A. (2019) MAX-DOAS measurements and vertical profiles of glyoxal and formaldehyde in Madrid, Spain. Atmospheric Environment, volumen (199), 357-367.

- COFEPRIS, (2017). Efectos a la salud por la contaminación del aire ambiente. Recuperado el 07 de noviembre del 2018. <https://goo.gl/p3gzKe>

- Danckaert, T., Fayt, C., Roozendael, M. (Ed). (2017). QDOAS Software user manual. Bruselas, Belgica: Belgian Institute for Space Aeronomie.

- Finlayson-Pitts, B. J. y Pitts, J. N. (2000) Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications. Academic Press.

- Frank, J. K y Fussell, J. C. (2015) Air Pollution and public health: emerging hazards and improved understanding of risk. Environmental Geochemistry and Health, volumen (37), 631-649. DOI: [10.1007/s10653-015-9720-1](https://doi.org/10.1007/s10653-015-9720-1).

- Friedfel, S., Fraser, M., Ensor, K., Tribble, S., Rehle, D., Leleux, D y Tittel, F. (2002) Statistical analysis of primary and secondary atmospheric formaldehyde. Elsevier, volumen (36), 4767-4775. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00558-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00558-7)

- Friedrich, M. M., Rivera, C., Stremme, W., Ojeda, Z., Arellano, J., Bezanilla, A., Garcia-Reynoso, J., Grutter, M. (2019) NO₂ vertical profiles and column densities from MAX-DOAS measurements in Mexico City. Atmospheric Measurement Techniques, volumen (12), 2545-2565. <https://doi.org/10.5194/amt-12-2545-2019>

- García, A. R., Volkamer, R., Molina, L., Molina, M. L y Samuelson, J. (2006). Separation of emitted and photochemical formaldehyde in Mexico City using a statistical analysis and a new pair of gas-phase tracers. Atmospheric Chemistry and Physics, volume (6), 4545-4557. <https://doi.org/10.5194/acp-6-4545-2006>

- Garcia, M., Ramirez, H., Ulloa, H., Garcia, O., Meulenert, A y Alcalá, J. (2013). Concentration of pollutants SO₂, NO₂ and correlation with H⁺, SO₄⁻² and NO₃⁻ during the wet season in the Metropolitan Zone of Guadalajara, Jalisco, Mexico. Revistas Académicas Chilenas, volumen (29), 81-88. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-73482013000200004>

- Garcia-Reynoso, A. J., Grutter, M y Cintora-Juarez, D. (2007) Risk assessment for criteria pollutants and formaldehyde in México City. Revista internacional de contaminación ambiental, volumen (23), 169-175.

- Grutter M., Flores, E., Andraca–Ayala G., Báez A. (2005). Formaldehyde levels in downtown Mexico City during 2003 Atmospheric Chemistry and Physics. Env. 39, 1027–1034. DOI:[10.1016/j.atmosenv.2004.10.031](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.10.031)

- Hernandez, J. C., Madrigal, D. y Morales, C. (2004) Comportamiento del monóxido de carbono y el clima en la Ciudad de Toluca. Redalyc, volumen (11), 263-274. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=10411306>

- INEGI. (2018). Estudios Sociodemográficos. Recuperado el 10 de septiembre del 2018. <https://bit.ly/2EDZhO8>

- Maldonado, J. M. (2009) Ciudades y Contaminación Ambiental. Revista de ingeniería, volumen (30), 66-71. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=121015710002>

- NIH (Instituto Nacional del Cáncer). (2018). Formaldehído y el riesgo de cáncer. Recuperado el 21 de octubre del 2019. <https://bit.ly/2MxD76G>

- OMS. (2018). Los efectos sobre la salud ¿Qué consecuencias sanitarias acarrea la contaminación atmosférica urbana? Recuperado el 10 de septiembre del 2018. <https://bit.ly/2Gm4T44>

- Osorio-Vargas, A. R., Bonner, J. C., Alfaro-Moreno, E., Martinez, L., Garcia-Culler, C., Ponce-de-Leon Rosales, S., Miranda y Rosas, I. (2003) Proinflammatory and cytotoxic effects of Mexico City air pollution particulate matter in vitro are dependent on particle size and composition. *Environmental Health Perspectives*, volume (10), 1289-1293. DOI: [10.1289/ehp.5913](https://doi.org/10.1289/ehp.5913)

- Panikuttira, C. O'Donnell (2017) *Process Analytical Technology for the Fruit Juice Industry*, Science Direct, 849-878

- Perkampus, H. H. (1992). *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. Berlin, Alemania: Springer.

- Rivera Cardenas, C., Guarin, C., Stremme, W., M. Friedrich, M., Bezanilla, A., Rivera Ramos, D. (2021) Formaldehyde total column densities over Mexico City : Comparison between multi-axis differential optical absorption spectrtroscopy ans solar -absorption Fourier tranform infrared measurements, *Scopus*, 595-613

- Rivera, C., Stremme, W., Grutter, M. (2013). Nitrogen dioxide DOAS measurements from ground and space: comparison of zenith scattered sunlight ground-based measurements and OMI data in Central México. *Atmosfera* 26(3), 401-414.

- Rohde, A. R y Muller, R. A. (2015) *Air Pollution in China: Mapping of Concentrations and Sources*. *Plos One*, volumen (10), 2-5 <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0135749>

- Roscoe, H, K., Van Roozendael, M., Fayt, C., Du Piesanie, A., Abuhassan, N., Adams, C.... Kim, Y. J. (2010) Intercomparison of slant column measurements of NO₂ and O₄ by MAX-DOAS and zenith-sky UV and visible spectrometers. *Atmospheric Measurement Techniques*, volumen (3), 1629-1646. DOI: <https://doi.org/10.5194/amt-3-1629-2010>

- Rosenzweig, C., Solecki, W., Hammer, S. A., y Mehrotra, S. (2010) Cities lead the way in climate–change action. *Nature*, volumen (467), 909-911. DOI: [10.1038/467909a](https://doi.org/10.1038/467909a)

- Rubinson, K. A., Rubinson, J. E. (Ed). (2001). *Análisis instrumental*. Madrid, España: Editorial Prentice Hall.

- Salinas-Arreortua, L. A. (2017) Gestión metropolitana en la Zona Metropolitana del Valle de México: entre la legalidad y la voluntad política. Pap. Poblac, volumen (23),91-101.
http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-7425201700010014374252017000100143

- SEDEMA (2013). Monitoreo de la calidad del aire en CDMX. Recuperado el 07 de noviembre de 2018. <https://goo.gl/P4YT2k>

- Seinfeld, J. y Pandis, S. (Atmospheric Chemistry and Physics, Air Pollution to Climate Change).

- Schachar, N., (2018) Mexico City Looks for New Ways to Tame Air Pollution. CITY LAB. Recuperado de <https://bit.ly/2NuTgf8>.

- Subramanian, L. Rodriguez-Saona, V. Prabhakar (2015) Analytical Methods: infrared Spectroscopy in Dairy Analysis. Science Direct, 115-124.

- Platt, U., y Stutz, J. (2008). Differential Optical Absorption Spectroscopy. Roma, Italy: Editorial Springer.

- Vega, E., Reyes, E., Sánchez, G., Ortiz, E., Ruiz, M., Chow, J., Watson, J y Edgerton, S. (2002) Basic statistics of PM2.5 and PM10 in the atmosphere of Mexico City. Elsevier, volumen (287), 167-176. DOI:[10.1016/S0048-9697\(01\)00980-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)00980-9)

- WHO (World Health Organization). (2010). WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK138705/>

- Zhang, L., Steinmaus, C y Eastmond, D. (2009) Formaldehyde exposure and leukemia: A new meta-analysis and potential mechanisms. Elsevier, volume (681), 150-168. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2008.07.002>

