



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

T E S I S

**“PARTÍCULAS SUSPENDIDAS COMO RESERVA
TEMPORAL DE FORMALDEHIDO EN LA ATMÓSFERA
DE LA CIUDAD DE MÉXICO”**

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

P R E S E N T A

Minerva Carolina Morales Romero



MÉXICO, D.F.

AÑO 2013



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: Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

VOCAL: María Guadalupe Lemus Barajas

SECRETARIO: Gema Luz Andraca Ayala

1° SUPLENTE: Alfonso Durán Moreno

2° SUPLENTE: Marisela Bernal González

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA

DEPARTAMENTO DE FISICOQUÍMICA ATMOSFÉRICA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR DEL TEMA: DRA. GEMA LUZ ANDRACA AYALA

(NOMBRE Y FIRMA)

SUSTENTANTE: MINERVA CAROLINA MORALES ROMERO

(NOMBRE Y FIRMA)

*Para mi Mamá por sus sabios consejos y el amor incondicional que me tiene,
pensando siempre en estas palabras de Santiago Olivares:*

*“Fui arcilla en tus manos. Me formaste con cariño, empeño y tanta paciencia.
Hoy mi copa rebosa de gratitud.”*

*Para mi Papá que me ha permitido conocer su genialidad, bondad e
inteligencia como ser humano y como profesionalista, siendo un pilar y ejemplo
fundamental en mi crecimiento y formación tanto personal como académica.*

*Para mi hermano Osvaldo que ha sido mi compañero y amigo durante la vida y
la carrera.*

*Para José Luis que me ha brindado su apoyo y amor en estos cinco años y
medio.*

*Para mis amigos por compartir conmigo los más bellos momentos durante la
carrera.*

Agradecimientos

A la Dra. Gema Andraca porque más que una asesora fue una guía muy importante y trascendental al final del ciclo como estudiante y el inicio como profesionista.

A CONACYT S0010-2006-23801\ CALIDAD DEL AIRE EN LA CORONA REGIONAL DE CIUDADES DEL CENTRO DE MÉXICO: CLIMATOLOGÍA QUÍMICA DE ESPECIES OXIDANTES, ÁCIDAS Y SUS PRECURSORES, por los recursos financieros otorgados para la realización de este trabajo de tesis.

Al Dr. Aarón Jazilevich por su valioso apoyo, el Dr. Ricardo Torres por su interés y consejos en la mejora de este trabajo, el Dr. Luis Gerardo Ruiz por su ardua revisión para la presentación de este trabajo, al Dr. Agustín García Reynoso por su apoyo y sugerencias en el análisis de este trabajo.

Al Dr. Lucio Antonio Reyes Chumacero porque desde el inicio de mi carrera siempre fue un gran apoyo moral y académico.

Al Dr. Reynaldo Sandoval González por sus sabias palabras y consejos durante la carrera.

Contenido

1. Introducción	3
2. Objetivos Particulares	4
3. Abreviaturas	5
4. Antecedentes.....	7
4.1. ¿Qué es la contaminación atmosférica?	7
4.2. Descripción de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM).....	9
4.3. Características atmosféricas de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM).....	10
4.4. Rosa de Vientos.....	13
4.5. Tipos de contaminantes.....	16
4.5.1. Contaminantes Primarios	16
4.5.2. Contaminantes Secundarios	16
4.5.3. Contaminante como material particulado	17
4.5.4. Contaminantes gaseosos.....	17
4.5.5. Contaminantes criterio.....	18
4.5.6. Contaminantes peligrosos del aire (CPA)	18
4.6. Conceptos de Adsorción y Absorción.....	19
4.7. Isotermas de adsorción.....	20
4.7.1. Modelos de Isotermas de adsorción	20
4.7.2. Isoterma de Langmuir: adsorción en una sola capa	21
5. Formaldehido	26
5.1. Propiedades químicas.....	27
5.2. Propiedades físicas	29
5.3. Factores de seguridad para las concentraciones de formaldehido	30
5.4. Formaldehido como contaminante primario y secundario	31

6. PROYECTO MILAGRO 2006 (Megacities Initiative: Local and Global Research Observation)	36
5.1. Modelo conceptual de la campaña de monitoreo	37
5.2. Sitio T0	38
5.3. Sitio T1	40
7. Método	43
8. Procedimiento y Memoria de cálculo	46
9. Resultados	51
9.1. Sitio T0	51
9.2. Sitio T1	64
8.3. Rosas de Viento para los sitios T0 y T1	77
10. Análisis de Resultados	79
11. Conclusiones	82
12. Recomendaciones para la mejora de este trabajo.	83
13. Bibliografía	84

1. Introducción

Los aldehídos son compuestos orgánicos que contienen el grupo carbonilo al igual que las cetonas, sin embargo, dicho grupo se encuentra en un carbón terminal. El formaldehído, HCHO, es el primero de la serie de los aldehídos alifáticos y su peso molecular es de 30 g mol^{-1} .

El formaldehído que se estudiará en este trabajo es el que se encuentra en el ambiente y proviene tanto de la combustión de las gasolinas como de su producción en las reacciones fotoquímicas, estas concentraciones causan problemas a nivel ambiental y a la salud.

Se ha observado que las partículas que componen la atmósfera de la Ciudad de México presentan una química diferente a la de otras localidades debido a que contienen una gran cantidad de carbón negro (hollín) y carbón orgánico. Esta condición las hace capaces de absorber compuestos con una presión de vapor alta como el formaldehído.

En este trabajo se analizará la capacidad de absorción y adsorción de las partículas como reserva temporal del formaldehído como contaminante, para ello se utilizará una ecuación de coeficiente de partición de formaldehído combinando la absorción y la adsorción en las partículas de la atmósfera de la Ciudad de México, utilizando los resultados obtenidos en campañas de medición de este contaminante en fase gas durante el proyecto MILAGRO, que se realizó en el Valle de México en el año 2006.

Finalmente se presentará el desarrollo para la determinación del coeficiente de partición de formaldehído en fase gas/partícula (Kp_{modelado}) a partir de los datos de muestreo de formaldehído en fase gaseosa, realizados en la Ciudad de México durante el proyecto MILAGRO 2006

Se utilizan los datos obtenidos durante los muestreos realizados en la súper campaña MILAGRO 2006 en los sitios conocidos como T0 y T1.

La metodología utilizada para la determinación del coeficiente de partición es la desarrollada por Andraca (2010) donde se aplican condiciones de absorción y adsorción en la superficie de fases sólidas.

2. Objetivos Particulares

- Determinar el Coeficiente de Partición en fase gas/partícula de formaldehido ($Kp_{modelado}$) en el aire ambiente de la Ciudad de México durante el Proyecto MILAGRO 2006.
- Determinar la concentración de formaldehido en fase partícula en el aire ambiente de la Ciudad de México por medio de las concentraciones en fase gas determinadas durante el Proyecto MILAGRO 2006.

3. Abreviaturas

A_{gas}	Molécula en fase gas	C_G	Concentración de formaldehído en fase gas ($ng\ m^{-3}$)
AX	Molécula adsorbida en el sitio X	C_P	Concentración de formaldehído en fase partícula ($ng\ \mu g^{-1}$).
α_{CE}	Área específica de carbón elemental ($m^2\ g^{-1}$)	CE	Carbón elemental ($\mu g\ m^{-3}$)
α_{hollin}	Superficie específica del hollín emitido por los vehículos ($m^2\ g^{-1}$)	CO	Carbón orgánico ($\mu g\ m^{-3}$)
\bar{C}	Concentración de gas adsorbido en la superficie ($mol\ m^{-2}$, $molécula\ m^{-2}$, $mol\ g^{-1}$, $molécula\ g^{-1}$, $mol\ L^{-1}$, etc.)	f_{CE}	Fracción de carbón elemental en la atmósfera
\bar{C}_m	Concentración en la superficie que corresponde a la monocapa ($mol\ m^{-2}$, $molécula\ m^{-2}$, $mol\ g^{-1}$, $molécula\ g^{-1}$, $mol\ L^{-1}$, etc.)	f_{OM}	Fracción de materia orgánica en las partículas
C_g	Concentración de formaldehído en fase gas ($\mu g\ m^{-3}$)	K	Constante de equilibrio de adsorción
C_p	Concentración de formaldehído en fase partícula ($\mu g\ m^{-3}$)	k_a	constante de adsorción de A
$C_{PM2.5}$	Concentración de las partículas menores a 2.5 micrómetros ($\mu g\ m^{-3}$)	k_d	constante de desorción de A
		$K_{hollin/aire}$	Coefficiente de partición de hollín en el aire ($m^3\ \mu g^{-1}$)
		Kp_{mod}	Coefficiente de Partición modelado, en fase gas/partícula de formaldehído ($m^3\ \mu g^{-1}$)
		Kp	Coefficiente de partición ($m^3\ \mu g^{-1}$)
		M	Molécula

MW_{OM}	Peso molecular promedio de la fase de materia orgánica (g mol^{-1})	r_{neta}	Velocidad neta de adsorción ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)
P	Presión parcial de A en fase gaseosa (atm)	ρ_{CE}	Densidad del carbón elemental ($1 \text{ } \square \text{g L}^{-1}$)
P_L	Presión de vapor del líquido superfría del formaldehido (0.71 atm)	T	Temperatura (K)
PM_{10}	Partículas menores a 10 micrómetros ($\mu\text{g m}^{-3}$)	θ	Fracción cubierta por una monocapa de moléculas adsorbidas
$PM_{2.5}$	Partículas menores a 2.5 micrómetros ($\mu\text{g m}^{-3}$)	$1-\theta$	Fracción de superficie descubierta
R	Constante universal de los gases ($0.08205 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	V_{ads}	Volumen adsorbido en la superficie ($\text{mL}_{\text{STP}} \text{ m}^{-2}$)
r_{ads}	Velocidad de adsorción ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)	V_m	Volumen del gas que corresponde a la monocapa ($\text{mL}_{\text{STP}} \text{ m}^{-2}$)
r_{des}	Velocidad de desorción ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)	X	Sitio de adsorción
		ξ_{OM}	Coefficiente de actividad del formaldehido en la materia orgánica

4. Antecedentes

4.1. ¿Qué es la contaminación atmosférica?

La contaminación del aire, no es en realidad un fenómeno nuevo, ya que el humo liberado por la cocina o el calefactor, los olores que provienen de desechos domésticos – aguas negras y basura- han sido una característica de los lugares que el hombre ha habitado desde que comenzó a agruparse en comunidades. Sin embargo, durante el siglo XIX en los países desarrollados, dado que cambiaron los métodos de eliminación de basura, tratamiento de aguas negras, calefacción y cocción doméstica disminuyeron las formas tradicionales de contaminación del aire – humo y olores- y fueron reemplazadas por un grupo nuevo de contaminantes del aire, los cuales son producto de la cambiante sociedad urbana industrial. En conjunto la mayor parte de los problemas de contaminación del aire son hoy día resultado de las actividades industriales y los medios de transporte, en otras palabras, consecuencia del uso de energía.

El aire es una mezcla de gases que rodean la Tierra en una capa relativamente delgada. La mayor parte del aire (95%) se encuentra dentro de los primeros 20 Km sobre el nivel del mar, por encima de los cuales disminuye en densidad hasta desvanecerse de manera gradual en el vacío del espacio algunos cientos de kilómetros sobre la superficie de la Tierra. La parte más baja de dicha capa, la tropósfera, tiene aproximadamente 8 Km de espesor en los polos de la Tierra y, cerca del doble en el ecuador. En su mayor parte, las actividades del hombre se realizan sobre la superficie de la Tierra dentro de los primeros 2 Km de la atmósfera; los contaminantes generados por estas actividades se filtran directamente en la tropósfera donde son mezclados y transportados.

Los componentes principales del aire, nitrógeno (78%), oxígeno (20.94%) y argón (0.93%), no reaccionan entre sí bajo circunstancias normales. Asimismo las pequeñas cantidades de helio, neón, criptón, xenón, hidrógeno y óxido nitroso

tienen poca o ninguna interacción con otras moléculas. Algunos otros gases, también presentes en pequeñas cantidades, no son químicamente inertes sino que interactúan con la biósfera, la hidrósfera y entre ellos mismos; en consecuencia, esos gases tienen un tiempo de permanencia limitado en la atmósfera y concentraciones variables. Los gases reactivos de este grupo son los que se consideran contaminantes cuando los produce el hombre en cantidades suficientemente elevadas como para exceder en forma significativa a las concentraciones del ambiente.

La mayoría de los contaminantes del aire están contenidos en gases que, al producirse por medio de la combustión, son mucho más calientes que el aire circundante; en consecuencia, son ligeros y tienden a elevarse. Conforme los gases ascienden, se mezclan con el aire que los rodea, se vuelven progresivamente más fríos y por lo tanto se elevan más despacio. La elevación de la mezcla de aire y los gases de desecho que contienen a los contaminantes depende, entonces, de los cambios en la temperatura del aire mediante el incremento de altura.

Por otro lado, a fin de controlar la contaminación del aire, es necesario saber cuáles son las fuentes de contaminación y como operan. Algunas fuentes de contaminación del aire son grandes y se encuentran concentradas en fábricas grandes, plantas químicas, refinerías de petróleo, estaciones de energía eléctrica, industrias de recuperación y fundición de metales; así como el transporte en los países desarrollados y la calefacción del medio, en particular en los países fríos de Europa, el norte de Estados Unidos y Canadá (Strauss & Mainwaring, Contaminación del aire. Causas, efectos y soluciones, 1990).

La mayor parte del consumo de combustibles y de la emisión de contaminantes ocurre en las ciudades; en general, las grandes áreas urbanas del mundo continuarán creciendo en extensión, población, consumo de energía y con ello, en producción de contaminantes atmosféricos.

Varios países que se preocupan por los problemas de contaminación han centrado su atención en el impacto que tienen las emisiones urbanas en la salud de la población local; sin embargo, han puesto poca atención al cambio en el clima global por efectos de emisiones de contaminantes atmosféricos. Un ejemplo son los gases de efecto invernadero (entre los que se encuentran el CO₂) que, además de contaminar la atmósfera, la calientan. Una consecuencia inmediata es un cambio en el clima de la Tierra (Arredondo-Burn, Castro, Salcedo, & Sosa, 2006).

4.2. Descripción de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM)

La ZMCM está localizada en el sureste de la cuenca del Valle de México, a una altitud de 2 240 m sobre el nivel del mar, a una latitud de 19° 26'13'' al norte y longitud de 99 ° oeste. Su extensión es de más de 2 000 km² y se encuentra rodeada de complejos montañosos de origen volcánico: al oriente por la Sierra Nevada, cuyas cimas más elevadas sobrepasan los 5 000 m; al sur, por las serranías del Ajusco y Chichinautzin, que llegan a los 4 000 m; y al poniente, por la Sierra de las Cruces, donde se superan los 3 000 metros. La parte medida de la cuenca queda bloqueada por la Sierra de Guadalupe, donde los cerros más altos alcanzan los 2 600 m (INEGI, 2000).

La ZMCM cuenta con una población aproximada de 21 millones de habitantes distribuidos en 2 500 Km². La atmósfera de esta zona es considerada como la más contaminada en el mundo como resultado de su rápido crecimiento en las últimas tres décadas, tanto el consumo de energía como el uso de vehículos, considerando que más de tres millones de automóviles circulan diariamente en días hábiles; así como las pequeñas, medianas y grandes industrias (cerca de 30 mil, y dos termoeléctricas) (Báez, et al., 2007).

4.3. Características atmosféricas de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM)

El clima y el estado del tiempo en pequeña escala o microclima de la ZMCM, presenta muchas influencias, locales y externas, que afectan el aire y el comportamiento de los contaminantes.

Por su posición geográfica, y las características de los sistemas meteorológicos predominantes, en el Valle de México se distinguen claramente dos temporadas: la de verano con lluvias de junio a octubre y clima cálido, debido a la influencia de aire tropical normalmente húmedo proveniente del Océano Pacífico, Mar Caribe y del Golfo de México; y la invernal, de secas y clima frío, la cual se caracteriza por tener humedad relativa baja y un sistema meteorológico o masa de aire de tipo polar que viene desde el norte del continente americano. La temporada de secas se subdivide en dos: Seca-Caliente (marzo-mayo), con predominio de aire tropical seco y de temperatura alta; y la otra, Seca-Fría (noviembre-febrero), caracterizada por aire de tipo polar con bajo contenido de humedad y temperatura.

Una forma de explicar las principales características atmosféricas es a través del clima, definido como el promedio de las condiciones atmosféricas en un periodo definido y para un lugar determinado.

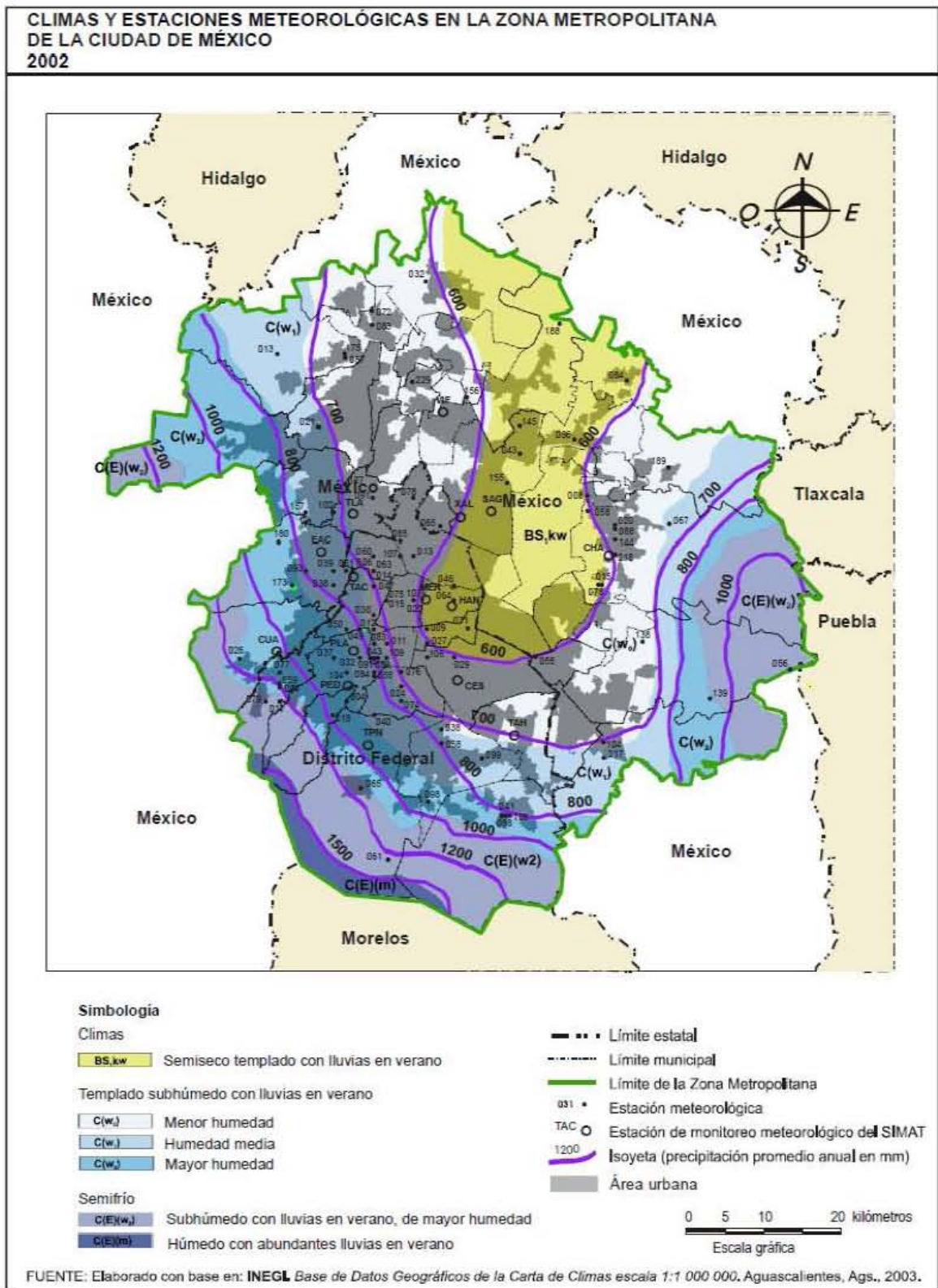
En la clasificación climática se diferencian e identifican estratos de temperatura, humedad y régimen de lluvias. La ZMCM, en el 63.7% de su superficie, presenta un clima templado subhúmedo, con lluvias en verano; 18.4% con clima semifrío, que en su mayoría es subhúmedo, con lluvias en verano; y el restante 17.9% es semiseco templado (INEGI, 2002).

PARTÍCULAS SUSPENDIDAS COMO RESERVA TEMPORAL DE FORMALDEHIDO EN LA ATMÓSFERA DE LA CIUDAD DE MÉXICO

CLIMAS EN LA ZONA METROPOLITANA DE LA CIUDAD DE MÉXICO		
Tipo o subtipo	Símbolo	Superficie de la ZMCM (%)
Templado subhúmedo con lluvias en verano, de menor humedad	C(w ₀)	30.20
Templado subhúmedo con lluvias en verano, de humedad media	C(w ₁)	17.36
Templado subhúmedo con lluvias en verano, de mayor humedad	C(w ₂)	16.10
Semifrío húmedo con abundantes lluvias en verano	C(E)(m)	1.84
Semifrío subhúmedo con lluvias en verano, de mayor humedad	C(E)(w ₂)	16.55
Semiseco templado con lluvias en verano	BS ₁ kw	17.95
Total		100.0

FUENTE: INEGI. *Cuaderno Estadístico de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México edición 2002*. Aguascalientes, Ags., 2002.

Cuadro 1. Simbología de los climas de la ZMCM



Mapa 1. Climas y estaciones meteorológicas de la ZMCM

4.4. Rosa de Vientos

Como bien es sabido existen diversos factores meteorológicos de interés para evaluar la dispersión de los contaminantes en la atmósfera: velocidad y dirección del viento, temperatura, humedad, turbulencia, estabilidad atmosférica y efectos topográficos (Kiely, 1999); sin embargo, estos parámetros varían de ciudad a ciudad e incluso muchas veces en las grandes ciudades llegan a variar mes con mes.

La distribución de los contaminantes en la atmósfera requiere del conocimiento de la frecuencia y distribución de la dirección y de la velocidad del viento.

El viento prevalece en un rango de tiempo que puede ser representado por medio de una rosa de vientos, la cual indica el porcentaje de tiempo en el que el viento sopla en diferentes direcciones. La gráfica consiste en utilizar barras o extensiones que van desde el centro de un círculo hacia un punto determinado que ilustra la dirección del viento, la longitud de cada extensión indicará el porcentaje de tiempo en el que el viento se dirigió hacia esa dirección (Ahrens, 1998).

Estas mediciones pueden presentarse ya sea en forma gráfica o tabular. Los datos se presentan en ocho direcciones primarias y ocho secundarias:

Direcciones			
Primarias		Secundarias	
N	Norte	NNE	Nor Nordeste
S	Sur	ENE	Este Nordeste
E	Este	ESE	Este Sudeste
O	Oeste	SSE	Sud Sudeste
NE	Nordeste	SSO	Sud Sudoeste
NO	Noroeste	OSO	Oeste Sudoeste
SE	Sudeste	ONO	Oeste Noroeste
SO	Sudoeste	NNO	Nor Noroeste

Tabla 1. Direcciones de la rosa de vientos

Por otro lado, la velocidad del viento se divide en intervalos que se pueden dar en varias unidades, que van desde millar por hora a metros por segundo. Aunque también pueden registrarse periodos con velocidad cero, los cuales se reportan como calma.

La dirección del viento también se puede ilustrar en grados como en una circunferencia con sus 360°. Estas direcciones están representadas por números los cuales varían de acuerdo a las manecillas del reloj iniciando con 360° en el norte, teniendo el este con 90°, el sur con 180° y el oeste con 270°. La calma se expresa como 0° (Wark, Warner, & Davis, 1999).

PARTÍCULAS SUSPENDIDAS COMO RESERVA TEMPORAL DE FORMALDEHIDO EN LA ATMÓSFERA DE LA CIUDAD
DE MÉXICO

Dirección del Viento	Rango inicial	Rango final
N	0	22.5
NNE	22.6	45
NE	45.1	67.5
ENE	67.6	90
E	90.1	112.5
ESE	112.6	135
SE	135.1	157.5
SSE	157.6	180
S	180.1	202.5
SSO	202.6	225
SO	225.1	247.5
OSO	247.6	270
O	270.1	292.5
ONO	292.6	315
NO	315.1	337.5
NNO	337.6	360

Tabla 2. Rangos de grados de acuerdo con la dirección de los vientos

4.5. Tipos de contaminantes

Los contaminantes se clasifican de la siguiente manera:

- Por su origen en primarios y secundarios
- Por su estado físico en material particulado y gases
- Por su regulación en contaminantes criterio y contaminantes peligrosos

4.5.1. Contaminantes Primarios

Un contaminante primario es aquel que se emite a la atmósfera directamente de la fuente y mantiene la misma forma química. Para fines de evaluación de la calidad del aire se consideran: óxidos de azufre, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos y partículas. Estos contaminantes son emitidos por los vehículos y la industria, y otros son generados por la fotoquímica local (SEMARNAT, 2009).

4.5.2. Contaminantes Secundarios

Son los que han estado sujetos a cambios químicos, o bien, son el producto de la reacción de dos o más contaminantes primarios en la atmósfera. Un ejemplo es el ozono que surge de los vapores orgánicos y óxidos de nitrógeno que emite una estación de gasolina o de escape de los automóviles. Los vapores orgánicos reaccionan con los óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar y producen el ozono, componente primario del smog fotoquímico (SEMARNAT, 2009).

4.5.3. Contaminante como material particulado

En la actualidad, el ozono y las partículas suspendidas son el problema más importante de la calidad del aire en la ZMCM. Sin embargo, su origen en lo que se refiere a partículas suspendidas se remonta a más de cuatro siglos atrás, ya que este problema está relacionado con la presencia de áreas desprovistas de cubierta vegetal (Chow et al, 2002).

Las partículas en zonas urbanas se generan principalmente por fuentes antropogénicas (tránsito, procesos industriales, emisiones domésticas, producción de energía y construcción) pero también existen contribuciones menores provenientes de fuentes naturales (emisiones volcánicas, emisiones de partículas de suelos, aerosol marino, etc.). Una vez que son emitidas a la atmósfera se transforman dependiendo de las condiciones atmosféricas y de su interacción con contaminantes gaseosos. (Andraca Ayala, 2010).

4.5.4. Contaminantes gaseosos

En ambientes exteriores e interiores los vapores y contaminantes gaseosos aparecen en diferentes concentraciones. Los contaminantes gaseosos más comunes son el dióxido de carbono, el monóxido de carbono, los hidrocarburos, los óxidos de nitrógeno, los óxidos de azufre y el ozono. Diferentes fuentes producen estos compuestos químicos pero la principal fuente artificial es la quema de combustible fósil. La contaminación del aire interior es producida por el consumo de tabaco, el uso de ciertos materiales de construcción, productos de limpieza y muebles del hogar. Los contaminantes gaseosos del aire provienen de volcanes e industrias. El tipo más comúnmente reconocido de contaminación del aire es la niebla tóxica (smog), ésta se produce por la acción de la luz solar sobre los gases de escape de automotores y fábricas.

4.5.5. Contaminantes criterio

Los contaminantes criterio son sustancias que se liberan en grandes cantidades de una gran variedad de fuentes y presentan un riesgo a la salud y bienestar humano en grandes regiones. El bióxido de azufre, el bióxido de nitrógeno, el monóxido de carbono, material particulado y ozono son los contaminantes criterio. Los efectos que causan estos contaminantes principalmente son agudos y no cancerígenos. De los efectos agudos, se ha identificado que el incremento en la concentración ambiental de partículas (PM₁₀) y ozono se encuentran relacionadas a un incremento en la tasa de mortalidad prematura (O'Neill *et al.* 2004a, b, De Pablo *et al.* 2006, Filleul *et al.* 2006, Ritz *et al.* 2006, Zhang *et al.* 2006) (García-Reynoso, Grutter, & Cintora-Juárez, 2007).

4.5.6. Contaminantes peligrosos del aire (CPA)

Los CPA son compuestos cancerígenos y no cancerígenos, los cuales pueden causar efectos serios e irreversibles en la salud humana. La mayoría de ellos son compuestos orgánicos volátiles. Las normas para controlar la emisión de estos contaminantes peligrosos establecen límites numéricos que protegen la salud humana. Sin embargo, el establecer normas de emisión basadas en la salud es un proceso difícil, debido a la incertidumbre en la evaluación de los efectos sobre la misma. Como resultado, Estados Unidos ha fijado normas de emisión basadas en la salud sólo para ocho contaminantes: asbesto, cloruro de vinilo, benceno, arsénico, berilio, mercurio, radón y radionucleidos diferentes del radón (SEMARNAT, 2009).

4.6. Conceptos de Adsorción y Absorción

Absorción: es un proceso fisicoquímico en el que una molécula pasa de una fase a otra, de modo que queda incorporada en la segunda fase.

Adsorción: es un fenómeno de superficie que se presenta cuando las moléculas de un gas se concentran en la superficie o interfase de un sólido.

Podemos diferenciar principalmente dos tipos de adsorción, dependiendo de qué tipos de fuerzas existan entre el soluto y el adsorbente. Estas fuerzas pueden ser de tipo físico y de tipo químico.

- Adsorción física: este tipo de adsorción no es específico, y es similar al proceso de condensación. Las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie sólida generalmente son débiles. El equilibrio entre la superficie sólida y las moléculas del gas se alcanza con rapidez, siendo fácilmente reversible, debido a que los requerimientos de energía son muy pequeños.

La adsorción física no puede explicar la actividad catalítica de los sólidos para reacciones entre moléculas relativamente estables, pues no hay posibilidad de grandes disminuciones de la energía de activación. Este tipo de adsorción sirve para concentrar las moléculas de una sustancia en una superficie.

La cantidad de adsorción no se limita a una monocapa en la superficie del sólido, en especial cerca de la temperatura de condensación. A medida que las capas de una molécula se depositan en la superficie sólida, el proceso se va pareciendo cada vez más a una condensación (Smith, 1991).

- Adsorción química: Este tipo de adsorción es específico e involucra fuerzas mucho más potentes que la adsorción física. De acuerdo con el trabajo de Langmuir, las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie por medio de fuerzas de valencia del mismo tipo que las que se presentan entre

átomos en las moléculas. Debido al alto calor de adsorción, la energía de las moléculas que se encuentran adsorbidas mediante un proceso de quimisorción, puede ser muy diferente de la correspondiente a las propias moléculas. Este tipo de adsorción, explica el efecto catalítico de las superficies sólidas.

Una característica importante de la quimisorción es que su magnitud no excederá de manera apreciable a lo que corresponde a una capa monomolecular. Esta limitación se debe al hecho de que las fuerzas de valencia que retienen a las moléculas en la superficie, disminuyen rápidamente con la distancia. La adsorción química sirve para determinar el área de centros activos y la evaluación de la cinética de las reacciones superficiales. (Smith, 1991)

4.7. Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción es la relación matemática representada gráficamente entre la cantidad adsorbida y la cantidad de moléculas del gas, una vez que se ha alcanzado el equilibrio.

La isoterma de adsorción, representa el equilibrio termodinámico entre el soluto en solución y por esta razón es dependiente de la temperatura y presión, así como de la naturaleza del gas y del sólido (Martín Martínez, 1990).

4.7.1. Modelos de Isotermas de adsorción

En la literatura podemos encontrar diversas isotermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos (Dollimore, Spooner, & Turner, 1976) (Sutherland, 1967). A pesar de tal diversidad la mayoría de estas isotermas, las

cuales son el resultado de una adsorción física, pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC. Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuesto originalmente por Brunauer, Deming, Deming, & Teller, (1940) y es conocida como la clasificación BDDT, también referenciada como clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se la conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común pero es interesante desde el punto de vista teórico.

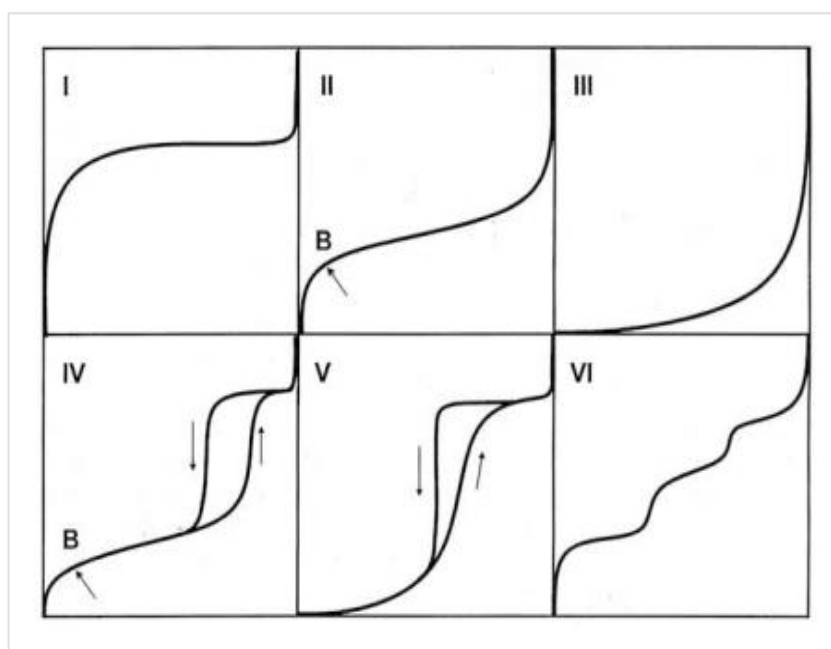


Figura 1. Clasificación de las isotermas de adsorción según la IUPAC

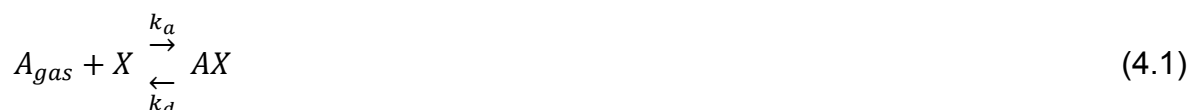
4.7.2. Isotherma de Langmuir: adsorción en una sola capa

Se basa en la hipótesis que todos los centros activos de adsorción son equivalentes y que la capacidad de una molécula para unirse a la superficie es independiente de si hay o no posiciones próximas ocupadas. Además, la

adsorción se restringe a una monocapa y no existen interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato (Lazo, Navarro, Sun-Kou, & Llanos, 2008).

- a. Todos los sitios del sólido tienen igual actividad para la adsorción.
- b. No existe interacción entre las moléculas adsorbidas
- c. Cada unión adsorbato-adsorbente tiene la misma estructura y sucede por el mismo mecanismo.
- d. El grado de adsorción es inferior a una monocapa completa en la superficie.

Se tiene la siguiente reacción:



Donde:

k_a : constante de adsorción de A

k_d : constante de desorción de A

X : sitio de adsorción

Se define la velocidad de reacción neta, la cual está en equilibrio:

$$r_{neta} = r_{ads} - r_{des} = 0 \quad (4.2)$$

Donde:

r_{ads} : velocidad de adsorción ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)

r_{des} : velocidad de desorción ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)

Entonces:

$$r_{ads} = k_a P(1 - \theta) \quad (4.3)$$

$$r_{des} = k_d \theta \quad (4.4)$$

Donde:

θ : fracción cubierta por una monocapa de moléculas adsorbidas

$1-\theta$: fracción de superficie descubierta

P : presión parcial de A en fase gaseosa (atm)

Sustituyendo las ecuaciones (4.3) y (4.4) en la ecuación (4.2):

$$r_{neta} = k_a P(1 - \theta) - k_d \theta \quad (4.5)$$

Como la adsorción está al equilibrio:

$$k_a P(1 - \theta) = k_d \theta \quad (4.6)$$

Despejando θ :

$$\frac{k_a}{k_d} P (1 - \theta) = \theta \quad (4.7)$$

Se define una constante de equilibrio K:

$$K = \frac{k_a}{k_d} \quad (4.8)$$

Sustituyendo la constante de equilibrio (4.8) en (4.7)

$$kP (1 - \theta) = \theta \quad (4.9)$$

$$KP - KP\theta = \theta \quad (4.10)$$

$$KP = \theta + KP\theta \quad (4.11)$$

$$KP = \theta(1 + KP) \quad (4.12)$$

Entonces, la isoterma de Langmuir está representada por la ecuación:

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} \quad (4.13)$$

Donde:

θ : fracción cubierta por una monocapa de moléculas adsorbidas.

K : constante de equilibrio de adsorción

P : presión parcial de A en fase gaseosa (atm)

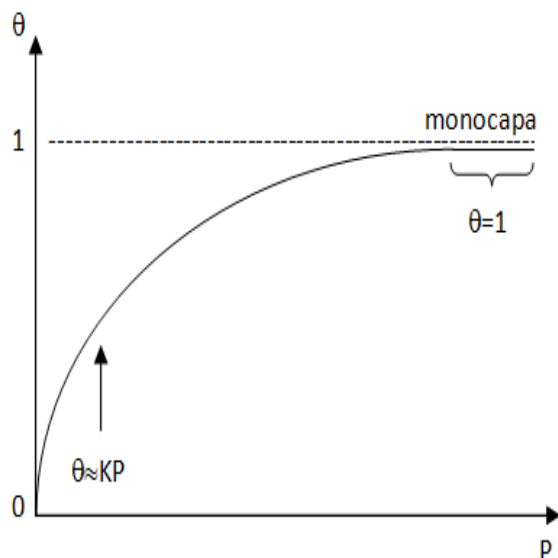


Figura 2. Isoterma de adsorción de Langmuir

La isoterma de Langmuir puede ser expresada en términos de concentración y volumen también:

$$\theta = \frac{\bar{c}}{\bar{c}_m} = \frac{V_{ads}}{V_m} = \frac{KP}{1+KP} \quad (4.14)$$

Donde:

\bar{c} : concentración de gas adsorbido en la superficie (mol m⁻², molécula m⁻², mol g⁻¹, molécula g⁻¹, mol L⁻¹, etc.)

\bar{c}_m : concentración en la superficie que corresponde a la monocapa (mol m⁻², molécula m⁻², mol g⁻¹, molécula g⁻¹, mol L⁻¹, etc.)

V_{ads} : volumen adsorbido en la superficie (mL_{STP} m⁻²)

V_m : volumen del gas que corresponde a la monocapa ($\text{mL}_{\text{STP}} \text{ m}^{-2}$)

Para linealizar la ecuación, a partir de los dos últimos términos de la ecuación (4.14), obtenemos:

$$\frac{1+KP}{V_m} = \frac{KP}{V_{ads}} \quad (4.15)$$

$$\frac{KP}{V_{ads}} = \frac{1}{V_m} + \frac{KP}{V_m} \quad (4.16)$$

Dividiendo K:

$$\frac{P}{V_{ads}} = \frac{1}{KV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (4.17)$$

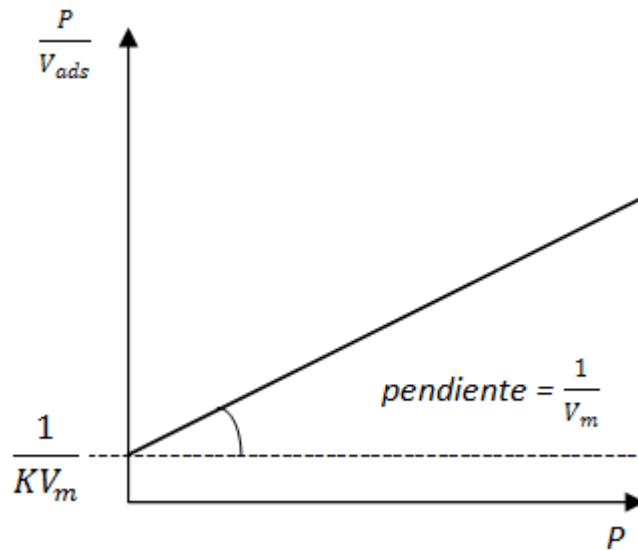


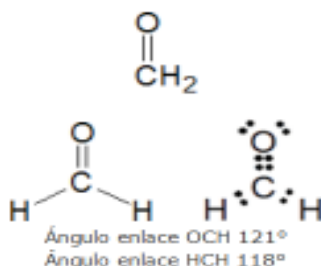
Figura 3. Isoterma linealizada de adsorción de Langmuir

5. Formaldehido

Los aldehídos son compuestos orgánicos que contienen el grupo carbonilo, al igual que las cetonas, en los cuales dicho grupo se encuentra en un carbono terminal. Son útiles como intermediarios en síntesis orgánica, ya que el grupo carbonilo puede transformarse con facilidad por oxidación o reducción para formar una función ácido o alcohol, respectivamente, o sufrir condensación.

La nomenclatura de los aldehídos se deriva del nombre base de los ácidos relacionados a ellos o utiliza el nombre IUPAC del predecesor acíclico combinado con el sufijo “al”.

El formaldehido, HCHO, también conocido como formalina, formol, aldehído fórmico, metanal, es el primer miembro de las series de los aldehídos alifáticos.



El formaldehido (HCHO) es el primero de la serie de los aldehídos alifáticos, su peso molecular es de 30.03 g mol⁻¹. En la actualidad, la capacidad de producción anual en el mundo excede los 12 millones de toneladas métricas (solución al 37%). Debido a su costo relativamente bajo, a su alta pureza y a una variedad de reacciones químicas, el formaldehido se ha convertido en una de las sustancias más importantes para la industria y la investigación en el mundo.

El formaldehido se produce y vende en solución acuosa en cantidades variables de metanol. Estas soluciones son mezclas complejas en equilibrio de metilenglicol (CH₂(OH)₂), poli (oximetilenglicoles) y hemifromales de estos glicoles. Las soluciones comerciales de formaldehido-alcohol son transparentes y permanecen estables por arriba de los 16 °C a los 21°C, se obtienen fácilmente disolviendo

formaldehido en alta concentración en el alcohol deseado (Carmona Villavicencio, 2006).

A la temperatura ambiente el formaldehido es un gas incoloro, inflamable, de olor muy irritante. Es soluble en el agua y los disolventes orgánicos usuales, pero insoluble en el éter del petróleo.

5.1. Propiedades químicas

Puesto que el formaldehido es un compuesto extremadamente reactivo. Se polimeriza muy fácilmente, incluso en frío, dando polímeros insolubles que enturbian las soluciones acuosas. Para evitar este inconveniente se les añaden estabilizantes, particularmente alcohol metílico.

Los oxidantes conducen a la formación de ácido fórmico, y la oxidación completa da lugar a anhídrido carbónico y agua.

A pesar de su fuerte reactividad, es un compuesto relativamente estable. El calor no lo descompone sensiblemente más que por encima de 300 °C, con formación de óxido de carbono e hidrógeno. Esta descomposición está favorecida por ciertos catalizadores.

La extrapolación de los datos cinéticos a 400°C indica que la velocidad de descomposición es de por lo menos 0.44% a 101 Pa (1 atm). Los productos principales son CO y H₂, los metales como el platino, cobre, óxido de cromo y óxido de aluminio también catalizan la formación de metanol, formato de metilo, ácido fórmico, bióxido de carbono y metano.

A temperatura ambiente, el formaldehido en fase gas es fácilmente soluble en agua, alcoholes y otros disolventes polares. Su calor de solución en agua y en alcoholes alifáticos menores es de alrededor 63 kJ/mol (15 kcal/mol). La reacción

de formaldehido deshidratado con agua es muy rápida; la tasa de velocidad de primer orden a 22°C es de 9.8 s^{-1} .

El formaldehido es sumamente activo y se combina químicamente con todos los tipos de compuestos orgánicos, excepto las parafinas. Reacciona con los halogenuros de hidrógenos y los alcoholes para formar éteres.

En la actualidad, todo el formaldehido comercial del mundo se fabrica a partir de metanol y aire, mediante un proceso antiguo que utiliza un catalizador metálico y otro nuevo que usa un catalizador de óxido metálico (Carmona Villavicencio, 2006).

5.2. Propiedades físicas

PROPIEDAD	VALOR
Densidad (g/cm ³) a -20 °C	0.8153
Temperatura de ebullición a 101.3 KPa, °C	-19
Temperatura de fusión °C	-118
Constantes de Antoine, Pa	
A	6.32074
B	970.6
C	244.1
Calor de vaporización. ΔH a 19°C. KJ/mol	23.3
Calor de formación. ΔH_f^0 a 25 °C. KJ/mol -115.9	-115.9
Energía libre estándar ΔG_f^0 a 01	-109.9
Capacidad calorífica C_p^0 J/mol K	35.4
Entropía S^0 , J/mol K	218.8
Calor de combustión KJ/mol	561.571
Constantes críticas:	
Temperatura, °C	137.2 – 141.2
Presión, MPa	6.784 – 6.637
Inflamabilidad en aire	
Límite inferior % molar	7
Límite superior % molar	73
Temperatura de autoignición, °C	430

Tabla 3. Propiedades Físicas del Formaldehido en solución

5.3. Factores de seguridad para las concentraciones de formaldehido

No existe norma ambiental mexicana para formaldehido en la atmósfera, solo existe en la legislación mexicana normatividad en ambiente laboral.

FACTORES	VALOR
Límites de exposición promedio pasado en un tiempo de 8 hrs.	3 ppm
Límite superior de exposición	5 ppm
Pico máximo por arriba del límite superior	10 ppm en 30 min
Niveles mínimos de detección sensorial en aire	1 ppm (olor detectable)
Niveles mínimos de detección sensorial en agua	20 – 50 mg/L (olor detectable)
Lagrimo abundante	20 ppm
Irritación ocular	0.05 – 0.5 ppm

Tabla 4. Factores de seguridad para las concentraciones de formaldehido

La EPA (Environmental Protection Agency) recomienda que los adultos no tomen agua que contenga más de 1 miligramo de formaldehido por litro de agua (1mg/L) para exposición de por vida, y que los niños no tomen agua que contenga más de 10 mg/L por un periodo de 1 día o 5 mg/L por 10 días.

La Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) ha establecido un límite permisible de 0.75 partes de formaldehido por cada millón de partes de aire (0.75 ppm) durante una jornada diaria de 8 horas o bien durante una jornada semanal de 40 horas.

El Instituto Nacional de Seguridad Ocupacional y Salud (NIOSH) recomienda un límite de exposición de 0.016 ppm durante una jornada laboral de 8 horas.

Niveles bajos de formaldehido pueden producir irritación a la piel, ojos, nariz, garganta. Gente que sufre de asma es probablemente más susceptible a los efectos de inhalación de formaldehido.

Beber grandes cantidades de formaldehido puede causar profundo dolor, vómitos, coma y posiblemente la muerte (Carmona Villavicencio, 2006).

5.4. Formaldehido como contaminante primario y secundario

El formaldehido (HCHO) es un compuesto reactivo considerado como tóxico atmosférico que posee efectos agudos (irritación) y crónicos (cáncer) a la salud y que se encuentra tanto en áreas rurales como urbanas (Satsumabayashi, Kurita, Chag, Carmichael, & Ueda 1995; Granby, Christensen, & Lohse 1997; Müller 1997; Viskari, Vartiainen & Pasanen 2000). El formaldehido, que es uno de los compuestos del humo del tabaco, se puede producir por reacciones de compuestos primarios (Finlayson-Pitts & Pitts, Atmospheric Chemistry, 1986) pero también es emitido directamente por vehículos (Herndon, Yongquan, D.D., & Zahniser, 2005) y por algunos procesos industriales (Carlier *et al.* 1986). Durante las mañanas, en la Ciudad de México, el formaldehido atmosférico proviene principalmente de fuentes primarias (como los vehículos) mientras que a mediodía, la producción fotoquímica es la más importante (García, et al., 2006). Se han realizado estudios donde se han medido las concentraciones ambientales de formaldehido en la Ciudad de México (Báez, Torres, García, & Padilla, 2002; Báez, Padilla, García, Torres, Rosas, & Belmont, 2003; Grutter, Flores, Basaldud, & Ruiz-Suárez, 2003; Grutter, Flores, Andraca- Ayala, & Báez, 2005), así como las concentraciones en interiores de edificaciones (Báez A. P., Padilla, García, Belmont, & Torres, 2004). Se ha encontrado que este compuesto es uno de los carbonilos más abundantes en la atmósfera. De igual forma se han realizado estudios de riesgo por exposición al HCHO en el interior de vehículos en el área

metropolitana de la Ciudad de México (Shiohara *et al.* 2005) (García-Reynoso, Grutter, & Cintora-Juárez, 2007).

El formaldehido lo encontramos en la troposfera debido a que en muchos productos que utilizamos en nuestra vida diaria está presente este componente, así como en la combustión incompleta de la gasolina siendo uno de los materiales que se emiten a la atmósfera, pero además, existe un compuesto Metilo Éter de Butilo Terciario (MTBE) que se le agrega a las gasolinas para mejorar la calidad del aire reforzando la combustión y reduciendo emisiones de monóxido de carbono y benceno; sin embargo, las emisiones de otros contaminantes, como el formaldehido, pueden aumentar (U.S. EPA 1993c). En la Ciudad de México se ha observado (García *et al.* 2005) que alrededor del 30% del formaldehido ambiental proviene de fuentes primarias como son los vehículos, y el resto se produce fotoquímicamente (Carmona Villavicencio, 2006).

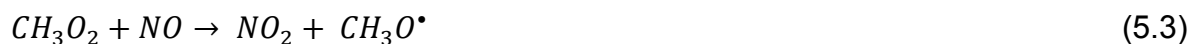
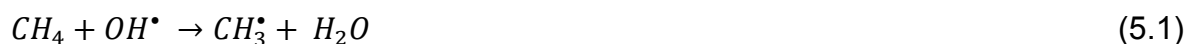
El HCHO es usado extensamente en la industria química para la fabricación de materiales de construcción y numerosos productos de uso doméstico. La vegetación y las reacciones fotoquímicas son otras fuentes identificadas de emisión de formaldehido. Es también sugerido que las emisiones primarias, provenientes particularmente de los automóviles, en la atmósfera de zonas urbanas son las más importantes en cuanto a la producción de compuestos carbonílicos, los cuales también son compuestos claves en las reacciones fotoquímicas que generan contaminación del aire. (Ho, Lee, Louie, & Zou, 2002) Por lo tanto, el HCHO está presente en concentraciones sustanciales en el aire ambiente.

Después de su liberación o formación, el formaldehido es transportado a través de la atmósfera donde sufre transformaciones físicas y químicas (Finlayson-Pitts & Pitts, Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques, 1986).

El HCHO es uno de los compuesto carbonílicos más abundantes en la atmósfera y uno de los más abundantes entre los compuestos orgánicos volátiles (COV's). Refiriéndonos a una escala global de producción, la mayoría del formaldehido,

como ya se ha mencionado, es producto de la oxidación de los hidrocarburos, siendo la mayor fuente el metano (CH_4). Como un producto de oxidación parcial el HCHO es un trazador de los COV's y su reactividad, así como también puede proporcionar información de la calidad regional o global de la química atmosférica.

Pero si nos referimos a una atmósfera rural, de los hidrocarburos encontrados en la tropósfera, el metano es el que se encuentra en mayor concentración. Entonces, como uno de las principales fuentes de formaldehido, el metano, esta descrito a través de la cadena de oxidación sugerida por (Levy, 1971):



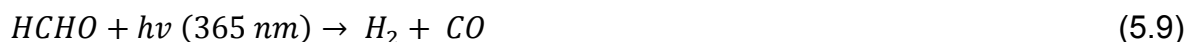
Para estas reacciones de HCHO el rendimiento por átomo de carbono sería la unidad. Sin embargo, ocurren otras dos reacciones que remueven el CH_3O_2 :



Debido al tiempo de vida relativamente largo del CH_3OOH , los procesos heterogéneos de contra fotólisis (Molina & Arguello, 1979) en las superficies de los aerosoles puede removerlo de la tropósfera marina, esto interrumpe la cadena de reacciones que produce el HCHO. Por otro lado, (Logan, Prather, Wofsy, & McElroy, 1980) estimaron que el rendimiento del HCHO proveniente del metano puede ser menor al 50% si se asume una gran pérdida del CH_3OOH en los aerosoles (Lowe & Schmidt, 1983).

También es importante entender que el ciclo del HCHO es crucial para poder comprender la capacidad oxidativa de la atmósfera. Es de particular importancia la

oxidación del HCHO cuando reacciona con el radical hidroxilo (OH•) y su reacción de fotólisis es:



y las reacciones subsecuentes de los radicales generados (H• y HCO•) :



para producir el radical hidroperoxilo (HO₂•) y subsecuentemente el radical hidroxilo (OH•). Así el HCHO está vinculado con el ciclo del HO_x así como los del O₃ y el NO_x. El HCHO es el mayor recurso de CO y H₂ (~ 50%) a través de las reacciones (5.5), (5.6) y (5.7), especies que, a su vez, afectan significativamente los niveles de OH•. Los sumideros de HCHO de importancia secundaria, incluyen la reacción con el radical nitrato (NO₃) por las noches y durante la deposición húmeda y seca.

Los niveles de HCHO en la atmósfera urbana, son fuertemente influenciados por fuentes directas, las más dominantes son las que resultan de la combustión incompleta de los combustibles fósiles.

Las fuentes fotoquímicas de HCHO en las áreas urbanas provienen de la oxidación natural y antropogénica de los COV's.

La fotoquímica natural de las fuentes de HCHO son principalmente COV's biogénicos (Rice & Quay, 2009).

La eliminación del formaldehido de la atmósfera puede ocurrir por medio de transformaciones químicas, el barrido de vapores y partículas de la lluvia y la

nieve, por la deposición seca de las partículas, y el vapor intercambiado a través de la interfase líquido-vapor.

La distribución fase gas/partícula del HCHO es un importante factor que determina el transporte y transformación. La distribución de la fase también controla las cantidades relativas de deposición (deposición húmeda- seca, intercambio aire-agua) (Odabasi & Remzi, 2005).

6. PROYECTO MILAGRO 2006 (Megacities Initiative: Local and Global Research Observation)

Durante el mes de marzo de 2006 se llevó a cabo en nuestro país, una campaña de medición de contaminantes atmosféricos emitidos desde la ZMCM (Zona Metropolitana de la Ciudad de México). En el proyecto participó un grupo de 400 investigadores de Estados Unidos, Europa y México dedicados al estudio de la atmósfera de la tierra, de los cuales 80 eran mexicanos.

La campaña fue parte del proyecto MILAGRO 2006, que en español se traduce como *Iniciativa para una megaciudad: Mediciones ambientales locales y globales de la contaminación*.

El objetivo principal del proyecto es entender la evolución, transporte y alcance de la pluma urbana formada por gases y aerosoles (partículas suspendidas en un gas) que se emiten en una mega ciudad, aquella zona urbana tiene más de 10 millones de habitantes.

La ZMCM se escogió como caso de estudio porque actualmente es una megaciudad y además está situada en la franja tropical mundial donde sabemos que se concentra una parte importante de la población del mundo. En particular, la ZMCM tiene aproximadamente 20 millones de habitantes, y aunque se ha estado trabajando para mejorar la calidad del aire, sigue presentando niveles altos de contaminantes que afectan la salud de sus pobladores y ecosistemas.

Los contaminantes emitidos en la ZMCM no permanecen únicamente dentro de ella, sino que pueden ser llevados por el viento y viajar hacia otros lugares. Por tanto, durante la campaña fue necesario conocer donde se emitían los contaminantes y hacia dónde viajaban.

5.1. Modelo conceptual de la campaña de monitoreo

Previo al inicio de la campaña del proyecto MILAGRO se recurrió a la ayuda de modelos meteorológicos y observaciones de satélite para establecer tres sitios de monitoreo de contaminantes en superficie. Las predicciones de los diferentes modelos utilizados y las mediciones de la columna vertical de concentraciones de NO₂ registradas por los Satélites indicaron que durante el mes de marzo la pluma urbana de la ZMCM presentaría una dirección predominante de dispersión hacia el noroeste. En este sentido, la ubicación de los sitios de monitoreo se seleccionaron de tal manera que cada uno de ellos registrará la pluma contaminante bajo diferentes condiciones:

- a) Emisiones frescas locales (T0)
- b) Emisiones frescas bien mezcladas (T1)
- c) Emisiones transformadas químicamente por reacciones fotoquímicas (T2)

Las etiquetas de “T0”, “T1” y “T2” hacen referencia al tiempo de transporte de la pluma de contaminación urbana en diferentes puntos.

Estos sitios se ubicaron en las instalaciones del Instituto Mexicano del Petróleo (T0) dentro de la ZMCM y dos fuera de ella, uno en la Universidad Tecnológica de Tecámac (UTTEC) en el Estado de México, y el otro en el Rancho la Biznaga en el Estado de Hidalgo, identificados dentro del proyecto como T1 y T2 respectivamente. En cada uno de los sitios se instaló un equipo estándar y especializado. Las actividades de monitoreo se realizaron durante un periodo de 30 días, 24 horas al día. Adicionalmente se instalaron ocho unidades móviles en el perímetro de la ZMCM y participaron seis aeronaves de investigación equipadas con instrumentos de medición, cinco tuvieron su base en Veracruz y una en Houston. Las medidas tomadas desde el aire proporcionaron información de la atmósfera sobre una vasta región a diferentes altitudes. También se utilizaron instrumentos con base satelital para cubrir un área geográfica mayor.

El arreglo espacial de los sitios de monitoreo permitiría conocer la evolución de los contaminantes atmosféricos, desde que son emitidos por distintas fuentes, mezclados en la atmósfera por procesos de turbulencia y transformados por procesos fotoquímicos. A este tipo de experimentos se les conoce como “lagrangianos”, debido a que se monitorea el mismo volumen de aire en diferentes tiempos.

5.2. Sitio T0

El principal propósito de realizar mediciones en el sitio T0 fue el de caracterizar la composición química de las emisiones frescas dentro de la zona urbana, por lo que se escogió una zona de la Ciudad de México representativa de las emisiones urbanas y que tuviera la infraestructura necesaria para albergar gran cantidad de equipo y científicos durante un mes. Con estas premisas, el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) resultó el sitio adecuado para recibir cerca de 100 investigadores provenientes de 35 instituciones, entre nacionales y extranjeras.

El IMP está ubicado en la zona norte de la Ciudad de México, cuyas coordenadas son 19° 29' latitud norte y 99° 08' latitud oeste. El suelo que rodea el área circundante al IMP es principalmente habitacional y comercial, sin embargo, a un Km al noreste de este lugar se encuentra la zona industrial Vallejo. El flujo vehicular en el área es particularmente intenso, al norte se encuentra el Eje 5 Norte (Av. Montevideo), al este la Av. de los Cien Metros, al sur Poniente 128 y al oeste Av. Vallejo. Los vehículos que circulan son principalmente automóviles de gasolina, sin embargo, una fracción importante son vehículos pesados de diesel.

Las mediciones realizadas en T0 incluyeron el registro de variables meteorológicas y la concentración de especies químicas, tanto en fase gas como en aerosol. Por su parte, el tipo de instrumentos utilizados variaron desde equipos comerciales básicos hasta nuevos dispositivos de medición que por primera vez

fueron utilizados en campo. La distribución de los equipos dentro de T0 se agrupó de la siguiente manera:

- a) En el edificio 32A se instalaron todos los equipos encargados de la caracterización de las propiedades químicas y físicas de los aerosoles, con un total de 35 equipos.
- b) En el edificio 32B se instalaron los equipos para la caracterización de las especies químicas gaseosas, con cerca de 15 equipos instalados.
- c) En la azotea del edificio 20 se instalaron los muestreadores de bajo y alto volumen (12 de alto volumen y 10 de bajo volumen) para la captura de partículas de las fracciones PM_{10} y $PM_{2.5}$, así como la estación meteorológica de superficie.
- d) En el campo de futbol se instalaron el globo cautivo y el sistema Lidar para la medición vertical del contenido de aerosoles.
- e) En la azotea del edificio 27D se instaló el perfilador automático de viento (915 Mhz), un celiómetro-Láser ($0.905 \mu m$), para medir la distribución vertical de la capa de aerosoles y un radiómetro de 12 canales en la banda de microondas para medir la temperatura de la capa baja de la atmósfera. Adicional al equipo fijo instalado, T0 fue sitio base de las unidades móviles de Aerodyne y Chalmers, las cuales realizaron mediciones en tiempo real de distintas especies químicas en distintos puntos de la ciudad y fuera de ella.
 - Entre las variables medidas por los diferentes grupos ubicados en T0 destacan los siguientes:
 - En tiempo real: masa total, iones, elementos traza, carbón elemental, carbón orgánicos en sus diferentes componentes, carbón orgánico total, Hg total en PM_{10} , distribución de tamaño de partículas (10- 400 nm), núcleos de condensación de nubes, HPA, coeficientes de absorción y dispersión en aerosoles y espesor óptico.
 - Análisis en laboratorio: masa total, iones, elementos traza, carbón elemental, carbón orgánico, carbón orgánico total y sus componentes,

metales, trazadores de quema de biomasa (Na, K, Rb, Cs en partículas de 20-400 nm), isótopos (^{14}C , ^{40}K , ^{210}Pb , ^7Be , ^{210}Po , ^{210}Bi) y morfología con microscopía electrónica y de barrido.

- Gases: óxidos de nitrógeno (NO , NO_2 , HONO, N_2O_5 , etc.), ácido nítrico, amoníaco, H_2 , CO , CO_2 , metano, hidrocarburos volátiles (aromáticos, glioxal), formaldehído, radicales libres ($\text{OH}\cdot$ y $\text{HO}_x\cdot$) ozono, Hg, compuestos tóxicos (benceno, 1-3 butadieno).
- Radiación solar: flujo actínico de UV, radiación de onda corta incidente y emitida, UVB, radiación solar total, difusa y directa.
- Meteorología: en superficie (16 m): temperatura, presión atmosférica, humedad relativa, dirección y velocidad del viento.
- Perfil vertical: medición continua de la velocidad y dirección del viento a diferentes alturas, altura de capa de mezcla, perfil vertical de la atmósfera y altura de base de nube.

5.3. Sitio T1

La Universidad Tecnológica de Tecámac, seleccionada como sitio T1, se ubica en el municipio de Tecámac, en el Estado de México, a 30 kilómetros al norte del Distrito Federal, en las coordenadas $19^\circ 43'$ latitud norte y $98^\circ 58'$ de longitud oeste, y a una altura de 2 340 metros sobre el nivel del mar.

El municipio de Tecámac limita al norte con el Estado de Hidalgo y al oeste con Teotihuacan. El clima predominante de la localidad es templado, semiseco y con lluvias en verano. La temperatura media anual es de 16.4°C con un máximo de 31.5°C y una mínima de 6.5°C . Tiene una precipitación pluvial promedio anual de 636 mm. La principal vía de comunicación es la carretera federal número 85, vía México - Pachuca (libre y de cuota), que atraviesa prácticamente al municipio de sur a norte. El sistema de transporte consiste en líneas de autobuses, microbuses, combis y taxis. La actividad económica del municipio se integra principalmente por

actividades comerciales (1,923 giros comerciales alimenticios, 1,147 giros comerciales no alimenticios, y nueve mercados). Para la atención a la educación básica y media en el municipio hay 167 escuelas y dos para el nivel superior, la Escuela Normal de Tecámac y la Universidad Tecnológica de Tecámac.

De acuerdo con el censo de población 2000, el municipio cuenta con 172, 410 habitantes.

En el sitio T1 se colocaron nueve unidades móviles de monitoreo atmosférico y en la azotea de unos de los edificios se colocaron: una torre meteorológica (Instituto de Investigaciones Eléctricas), equipo de radiación (Instituto de Geofísica - UNAM, University of Huston), muestreadores de partículas de alto y bajo volumen para PM₁₀, PM_{2.5} e impactadores de cascada (CENICA, Instituto de Cancerología, Centro de Ciencias de la Atmósfera - UNAM). Las muestras de partículas obtenidas en diferentes substratos, se analizan en laboratorio usando diferentes técnicas: PIXE (composición elemental), cromatografía de líquidos y absorción atómica (composición química), microscopía electrónica (TEM y SEM) para morfología.

En las unidades móviles se instalaron diferentes equipos de medición que estuvieron bajo la supervisión de investigadores del National Center for Atmospheric Research (NCAR), Argon National Laboratory (ANL), Penn State University, Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Georgia Institute of Technology, University of California (Berkeley), Texas A&M University, Molina Center for Energy and Environment, Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal, Aerodyne Research Inc., State Univesity of New York, Heidelberg University (Alemania), Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (España), Institute of Meteorology and Climate (IMK- IFU, Alemania) y la UNAM.

Durante la campaña se obtuvieron medidas de parámetros meteorológicos como temperatura, humedad relativa, dirección y velocidad del viento para obtener el campo del mismo en la vertical. También se midieron los campos de radiación

global, difusa y directa en banda ancha y espectral, UV en banda A, radiación infrarroja, espesores óptimos en diferentes longitudes de onda y se utilizó una cámara hemisférica para medir cubierta de nubes.

En los que respecta a gases se tomaron concentraciones de SO₂, O₃, NO_x, H₂O, CF₂Cl₂, HCN, N₂O, HCl, HDO, CO, CFCl₃, OCS, NO, HF, CH₄, NO₂, C₂H₆, HNO₃, PAN, C₂H₂, CH₂O, CHF₂Cl y CO₂. Adicionalmente se tomaron medidas de N₂O₅, NO₃, NO_y, OH, HO₂, H₂SO₄, HONO y HCHO con equipos que no son comerciales. Se utilizaron tetrasondas para obtener el perfil de compuestos orgánicos volátiles y sondas para el perfil de ozono. Junto con estas medidas de gases, se adquirieron datos de las propiedades físicas de las partículas como: los coeficientes de absorción y dispersión, número de partículas, distribución por tamaño de partículas y formación de nano partículas (Arredondo-Burn, Castro, Salcedo, & Sosa, 2006).

7. Método

El transporte y la transformación en la atmósfera son los procesos más importantes para el destino de los compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles en el ambiente. Este proceso está fuertemente influenciado por la partición de un compuesto entre la fase gas y la fase condensada (líquido o sólido) incluyendo aerosoles, lluvia, niebla, nieve, suelos y vegetación. El alcance real de la partición depende de la constante de equilibrio de partición y de la cinética del proceso de partición.

Para bajas concentraciones que se encuentran en condiciones ambientales, la partición de los compuestos orgánicos entre el aire y la fase condensada, regularmente siguen un comportamiento correspondiente a una isoterma lineal y pueden ser caracterizados por una constante de partición (Goss & Schwarzenbach, 1998)

La partición de la fase gas/partícula en la atmósfera ha sido medida con satisfacción aplicando el coeficiente de partición K_p ($m^3\mu g^{-1}$):

$$K_p(m^3\mu g^{-1}) = \left(\frac{C_P(ng \mu g^{-1})}{C_G(ng m^{-3})} \right) \quad (7.1)$$

Donde C_P y C_G representan la concentración en el equilibrio de la fase gas y fase partícula respectivamente. (Mader & Pankow, 2002)

En México se han realizado diversos estudios para determinar la concentración de formaldehido en la atmósfera (Báez, *et al*; Andraca Ayala, 2010), siempre en fase gas. Andraca-Ayala & Ruiz-Suárez (2005) encontraron que el formaldehido en fase partícula se encuentra en mayor concentración a lo esperado según a la ecuación del coeficiente de partición K_p ($m^3\mu g^{-1}$) de (Harner & Bidleman, 1998):

$$K_p(m^3\mu g^{-1}) = \left(\frac{\frac{C_p(\mu g m^{-3})}{C_{PM2.5}(\mu g m^{-3})}}{C_g(\mu g m^{-3})} \right) \quad (7.2)$$

donde C_p y C_g son las concentraciones del formaldehido en partícula y en fase gas respectivamente ($\mu\text{g m}^{-3}$), y $C_{\text{PM}_{2.5}}$ es la concentración de las partículas menores a 2.5 micrómetros en el aire ($\mu\text{g m}^{-3}$).

Por otro lado, cuando la partición ocurre únicamente por absorción en la fase de la materia orgánica. Pankow, (1994) derivó la siguiente ecuación: (Mader & Pankow, 2002):

$$Kp(m^3\mu g^{-1}) = \frac{f_{OM}760R(atm\ L\ mol^{-1}K^{-1})T(K)}{MW_{OM}(\mu g\ mol^{-1})\xi_{OM}P_L(atm)10^6} \quad (7.3)$$

Por lo tanto a partir del método desarrollado por Andraca-Ayala, 2010, se determinó el coeficiente de partición del formaldehido en fase gas modelado (Kp_{mod}) de las concentraciones muestreadas durante el proyecto MILAGRO en 2006, para lo cual se utilizó la siguiente ecuación (Lohmann & Lammel, 2004):

$$Kp_{mod}(m^3\mu g^{-1}) = \frac{f_{OM}760R(atm\ L\ mol^{-1}K^{-1})T(K)}{MW_{OM}(\mu g\ mol^{-1})\xi_{OM}P_L(atm)10^6} + \frac{f_{CE}\alpha_{CE}(m^2\mu g^{-1})}{(\alpha_{hollin}(m^2\mu g^{-1})\rho_{CE}(\mu g\ L^{-1}))K_{hollin/aire}(m^3\mu g^{-1})} \quad (7.4)$$

donde f_{OM} es la fracción de materia orgánica en las partículas, f_{CE} es la fracción de carbón elemental en la atmósfera, MW_{OM} es el peso molecular promedio de la fase de materia orgánica (g mol^{-1}); ξ_{OM} es el coeficiente de actividad del formaldehido en la materia orgánica, R es la constante universal de los gases ($0.08205\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$), T es la temperatura (K) y P_L es la presión de vapor líquido superfría del formaldehido ($0.71\ \text{atm}$), α_{CE} es el área específica del carbón elemental y α_{hollin} es la superficie específica del hollín emitido por los vehículos, ρ_{CE} es la densidad del carbón elemental y se asume como $1\ \mu\text{g L}^{-1}$ (Dachs & Eisenreich, 2000; Lohmann & Lammel, 2004). Se puede asumir que el carbón elemental es un derivado del hollín (Dachs & Eisenreich, 2000), entonces, $\alpha_{CE}/\alpha_{hollin}$ es igual a uno. $K_{hollin/aire}$ es el coeficiente de partición del hollín en el aire.

Se utiliza el valor de $K_{\text{hollin/aire}}$ obtenido por Van Noort (2003) para la estimación de este valor en $m^3\mu g^{-1}$.

$$\log K_{\text{hollin/aire}} (m^3\mu g^{-1}) = -0.85 \log P_L (Pa) + 8.94 - \log \left(\frac{998}{\alpha_{\text{hollin}} (m^2 g^{-1})} \right) \quad (7.5)$$

Donde P_L es la presión de vapor líquido superfría del formaldehido (Pa) y α_{hollin} es la superficie específica del hollín emitido por los vehículos.

Los valores para f_{OM} y f_{CE} son obtenidos a partir de los muestreos realizados durante el Proyecto MILAGRO 2006 y publicados en <http://cdp.ucar.edu>. El valor promedio del peso molecular de la materia orgánica es de 130 g mol^{-1} (Odabasi & Remzi, 2005)

Utilizando el procedimiento anterior podemos obtener los coeficientes de partición experimentales y modelados en mismo orden de magnitud.

8. Procedimiento y Memoria de cálculo

La primera parte del procedimiento para aplicar la ecuación del método se dedicó a la recopilación de información de diversos artículos, así como la revisión de las bases de datos del proyecto MILAGRO 2006, con el fin de conocer todas las variables necesarias para la ecuación (7.4), para poder determinar el $Kp_{modelado}$ de la partición de fase gas/partícula de formaldehido en el aire ambiente de la Ciudad de México, así como la concentración de formaldehido en partícula en el aire ambiente de la Ciudad de México.

Los datos que se utilizarán fueron recopilados por los investigadores que participaron en el proyecto MILAGRO 2006, cuyo resumen presento a continuación en la Tabla 5:

Variable	Fuente
f_{OM}	Schauer, reportados en http://cdp.ucar.edu
f_{CE}	Schauer, reportados en http://cdp.ucar.edu
R	Constante universal de los gases $0.08205 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
T	Para T0, fueron obtenidas de la RAMA en la estación Tlalnepantla Para T1, en la estación de monitoreo en Tecámac
MW_{OM}	Schauer, corresponde a 130 g mol^{-1}
$K_{\text{hollín/aire}}$	Coefficiente de partición del hollín en el aire ambiente (Van Noort, 2003)
ξ_{OM}	Coefficiente de actividad del formaldehido en la materia orgánica, cuyo valor es 1 (Odabasi & Seyfioglu, 2005)
P_L	Presión de vapor líquido superfría del formaldehido (0.71 atm) (Odabasi & Seyfioglu, 2005) (Barsanti & Pankow, 2004)
α_{CE}	Área específica del carbón elemental, $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Dachs & Eisenreich, 2000)
$\alpha_{\text{hollín}}$	Superficie específica del hollín emitido por los vehículos, $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Dachs & Eisenreich, 2000)
ρ_{CE}	Densidad del carbón elemental y se asume como 1 g L^{-1} (Dachs & Eisenreich, 2000)

Tabla 5. Recopilación de datos para la aplicación de las ecuaciones (7.4) y (7.5)

Es importante mencionar que R , MW_{OM} , ξ_{OM} , P_L , α_{CE} , $\alpha_{\text{hollín}}$ y ρ_{CE} son valores constantes, los valores de T cambian respecto al día y la hora a la que fue tomada la lectura de la temperatura, sin embargo, f_{OM} y f_{CE} deben ser calculadas de los datos reportados en el Proyecto MILAGRO 2006.

Como ejemplo de cálculo se toman datos obtenidos por Schauer, de la fecha sábado 4 de marzo de 2006:

CE: 5.25 ng m^{-3}

CO: 12.18 ng m^{-3}

Donde:

CE: corresponde al carbón elemental $PM_{2.5}$

CO: corresponde al carbón orgánico $PM_{2.5}$

Dichos valores deben convertirse a microgramos por m^3 :

$$CE = 5.25 \text{ ng } m^{-3} \left(\frac{0.001 \mu g}{1 \text{ ng}} \right) = 0.00525 \mu g \text{ } m^{-3} \quad (8.1)$$

$$CO = 12.18 \text{ ng } m^{-3} \left(\frac{0.001 \mu g}{1 \text{ ng}} \right) = 0.01218 \mu g \text{ } m^{-3} \quad (8.2)$$

Para obtener las fracciones f_{OM} y f_{CE} se calcula la C_{total} :

$$C_{total} = CE + CO \quad (8.3)$$

Sustituyendo los valores de las ecuaciones (8.1) y (8.2) en (8.3):

$$C_{total} = 0.00525 \mu g \text{ } m^{-3} + 0.01218 \mu g \text{ } m^{-3} = 0.01743 \mu g \text{ } m^{-3}$$

Entonces:

$$f_{CE} = \frac{CE}{C_{total}} \quad (8.4)$$

Sustituyendo el valor obtenido en (8.1) y (8.3) en (8.4),

$$f_{CE} = \frac{0.00525 \mu g \text{ } m^{-3}}{0.01743 \mu g \text{ } m^{-3}} = 0.3012$$

$$f_{CO} = \frac{CO}{C_{total}} \quad (8.5)$$

Sustituyendo el valor de (8.2) y (8.3) en (8.5),

$$f_{CO} = \frac{0.01218 \mu g \text{ } m^{-3}}{0.01743 \mu g \text{ } m^{-3}} = 0.6988$$

Una vez obtenidos los datos necesarios, éstos deben ser sustituidos en la ecuación (7.4). Como ejemplo se utilizarán datos de la base T0 para el día 4 de marzo como se muestra a continuación:

Se utiliza la ecuación de $\log K_{\text{hollín/aire}}$ publicado por Van Noort (2003), por medio de la ecuación (7.5):

$$\log K_{\text{hollín/aire}} = -0.85 \log(71940.75 \text{ Pa}) + 8.94 - \log\left(\frac{998}{100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}}\right) = 3.8132 \text{ m}^3 \mu\text{g}^{-1}$$

El valor de $\log K_{\text{hollín/aire}}$ obtenido, es el publicado por Van Noort (2003) de $3.8132 \text{ m}^3 \mu\text{g}^{-1}$, dato estimado a partir de valores empíricos de la capacidad máxima de absorción y las afinidades de sorción de Langmuir (Linstrom & Mallard, 2001) (Mackay, Shiu, & MA, 2000).

Posteriormente se obtiene sólo el valor de $K_{\text{hollín/aire}}$:

$$K_{\text{hollín/aire}} = 10^{3.8132} = 6492.93 \text{ m}^3 \mu\text{g}^{-1} \quad (8.6)$$

Posteriormente se sustituyen los valores para la ecuación (7.4) para determinar el coeficiente de partición del formaldehido en fase gas, dicha ecuación es teórica, la cual involucra tanto la absorción como la adsorción del HCHO. Como ya se ha mencionado antes, R , MW_{OM} , ξ_{OM} , P_L , $\alpha_{\text{hollín}}$, α_{CE} y ρ_{CE} son constantes, entonces sustituyendo en (7.4):

$$Kp_{\text{mod}} = \frac{(0.6988)760(0.08205 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(287.15 \text{ K})}{(130 \cdot 10^6 \mu\text{g mol}^{-1})(1)(0.71 \text{ atm}) \cdot 10^6} + \frac{(0.3012)(0.0001 \text{ m}^2 \mu\text{g}^{-1})}{(0.0001 \text{ m}^2 \mu\text{g}^{-1})(10^6 \mu\text{g L}^{-1})(6492.93 \text{ m}^3 \mu\text{g}^{-1})} = 4.64 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \mu\text{g}^{-1}$$

Se obtuvo la concentración en fase partícula a partir de la ecuación (7.2) coeficiente de partición experimental.

De esta ecuación se despejó C_p :

$$C_p = Kp * C_g * C_{\text{PM}2.5} \quad (8.7)$$

El K_p que se sustituyó fue el ya calculado con la ecuación (7.4) que corresponde al $K_{p_{modelado}}$. El C_g fue obtenido de la base de datos de Junkermann y los valores de $C_{PM2.5}$, para T0 fueron obtenidos de la RAMA en la estación Tlalnepantla y para T1 fueron obtenidos de las bases de datos de la estación de monitoreo de Tecámac, sustituyendo los valores en la ecuación (8.7):

$$C_p = 4.64 * 10^{-5} m^3 \mu g^{-1} * 5.6540 \mu g m^{-3} * 43 \mu g m^{-3} = 0.1128 \mu g m^{-3}$$

Finalmente se convierte C_p a $ng m^{-3}$:

$$C_p = 0.1128 \mu g m^{-3} \left(\frac{1 ng}{0.001 \mu g} \right) = 11.28 ng m^{-3} \quad (8.8)$$

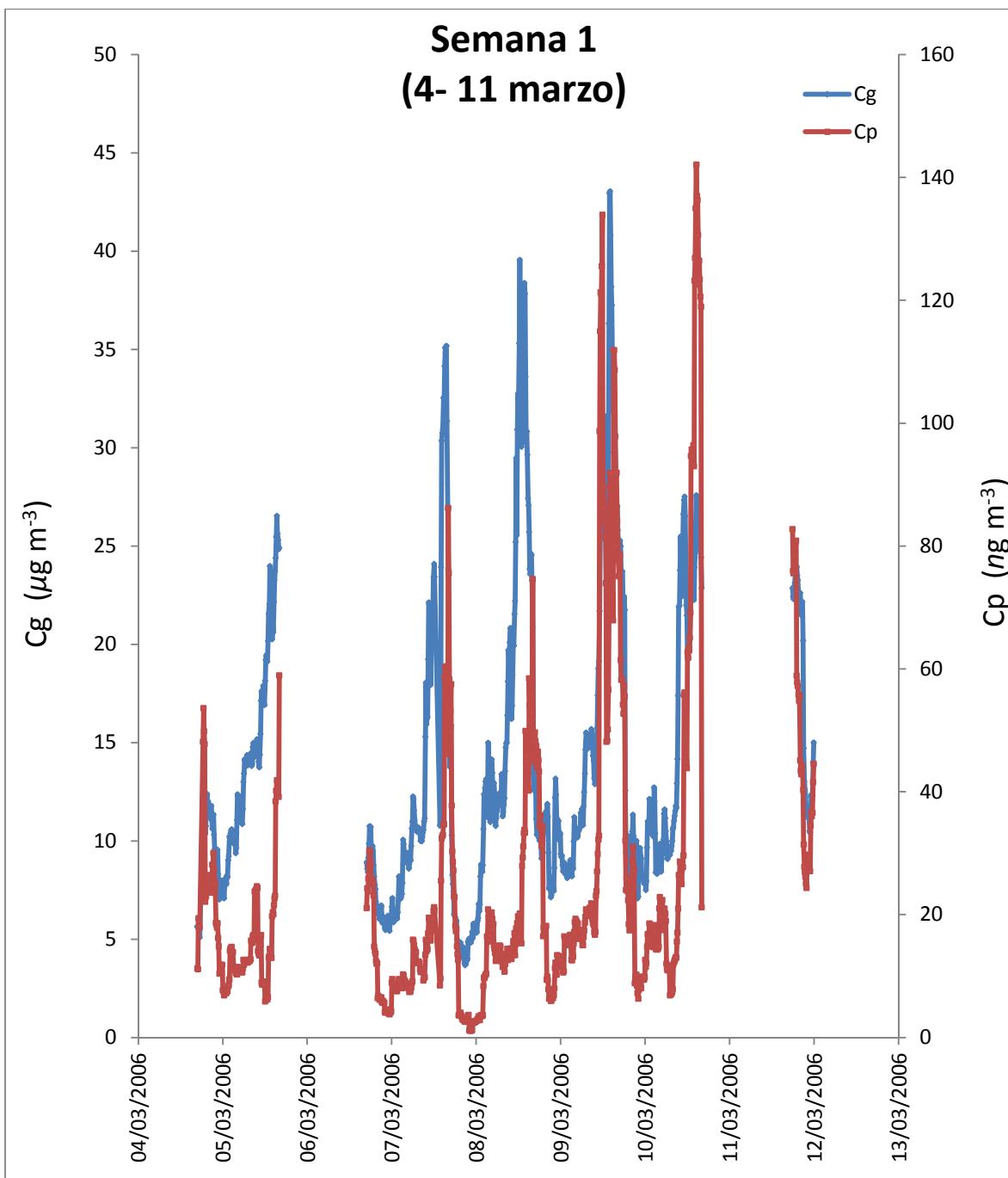
A partir de trabajar estos datos en el programa Excel, se realizaron las gráficas correspondientes.

9. Resultados

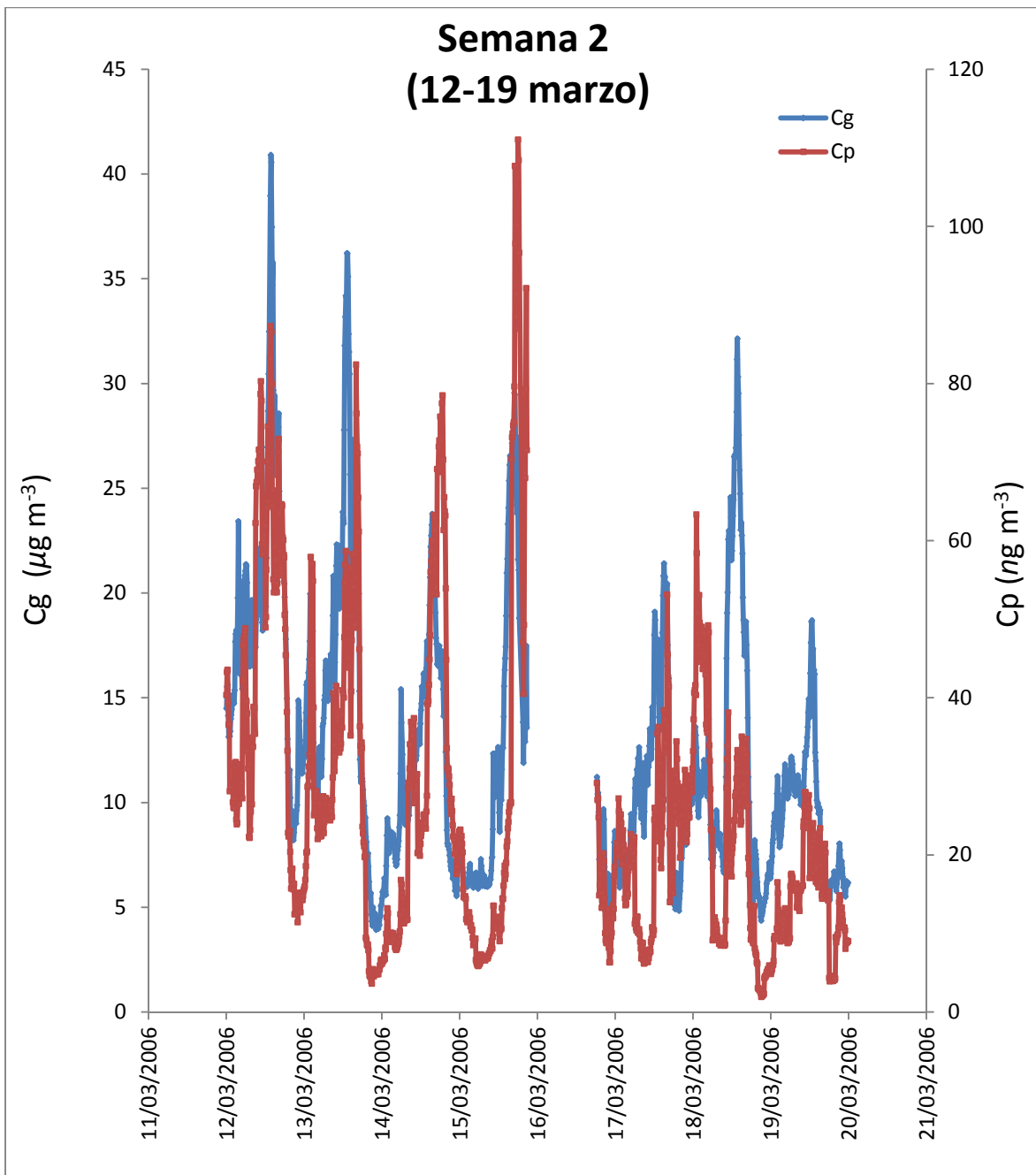
9.1. Sitio T0

Se muestran los resultados obtenidos al aplicar la ecuación (7.4) para el cálculo de la $Kp_{modelada}$ a los datos publicados por el Proyecto MILAGRO 2006 en la página <http://cdp.ucar.edu>. Para obtener el valor de la Kp se usó la ecuación (7.2) para obtener la concentración de formaldehído en fase partícula que se encuentra en equilibrio en la atmósfera. Se utilizaron alrededor de 15,000 datos durante los días del 4 al 28 de marzo del 2006, los cuales fueron medidos cada 2 minutos. Los valores para fracción de carbón orgánico y fracción de carbón elemental fueron obtenidos a partir de datos del Proyecto Milagro 2006 por Schauer. Se utilizaron los datos de $PM_{2.5}$ publicados en la página de la Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal, los valores de $PM_{2.5}$ fueron reportados cada hora. Se han separado los resultados por semana para una mejor apreciación de los perfiles de comportamiento. La semana 1 corresponde del 4 al 11 de marzo, la semana 2 del 11 al 19 de marzo y por último la tercer semana del 20 al 28 de marzo del 2006.

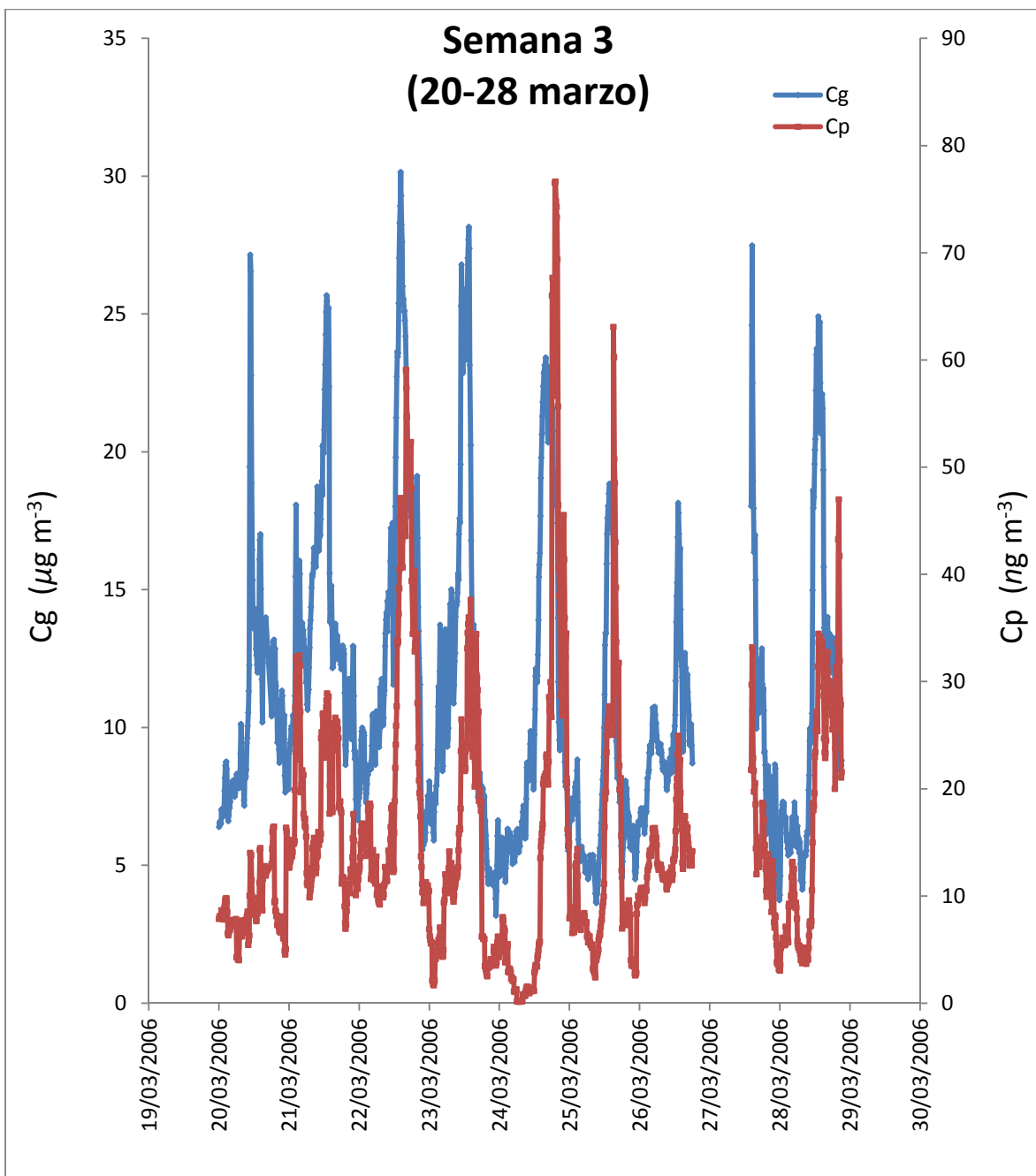
A continuación se presentan las gráficas correspondientes al análisis del sitio T0 durante la campaña de muestro del Proyecto MILAGRO 2006.



Gráfica 1. Variación de la concentración de HCHO en fase gas y partícula en el ambiente de la Ciudad de México durante la primera semana de muestreo de la Campaña MILAGRO 2006 en el sitio T0



Gráfica 2. Variación de la concentración de HCHO en fase gas y partícula en el ambiente de la Ciudad de México durante la segunda semana de muestreo de la Campaña MILAGRO 2006 en el sitio T0

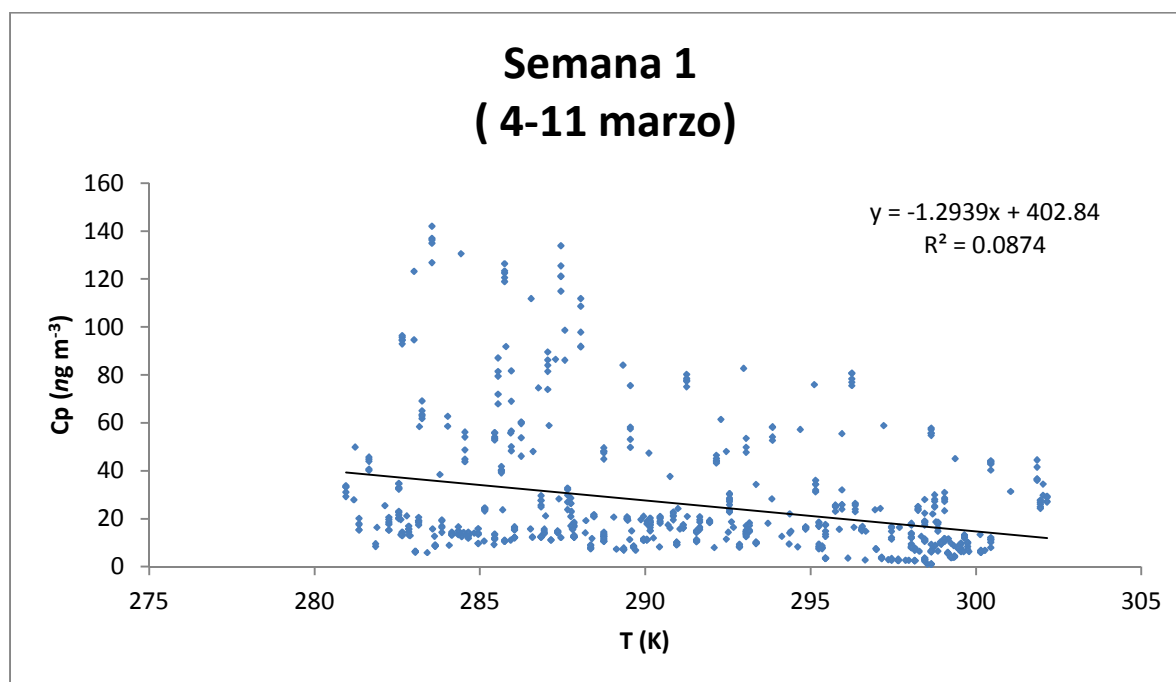


Gráfica 3. Variación de la concentración de HCHO en fase gas y partícula en el ambiente de la Ciudad de México durante la tercera semana de muestreo de la Campaña MILAGRO 2006 en el sitio T0

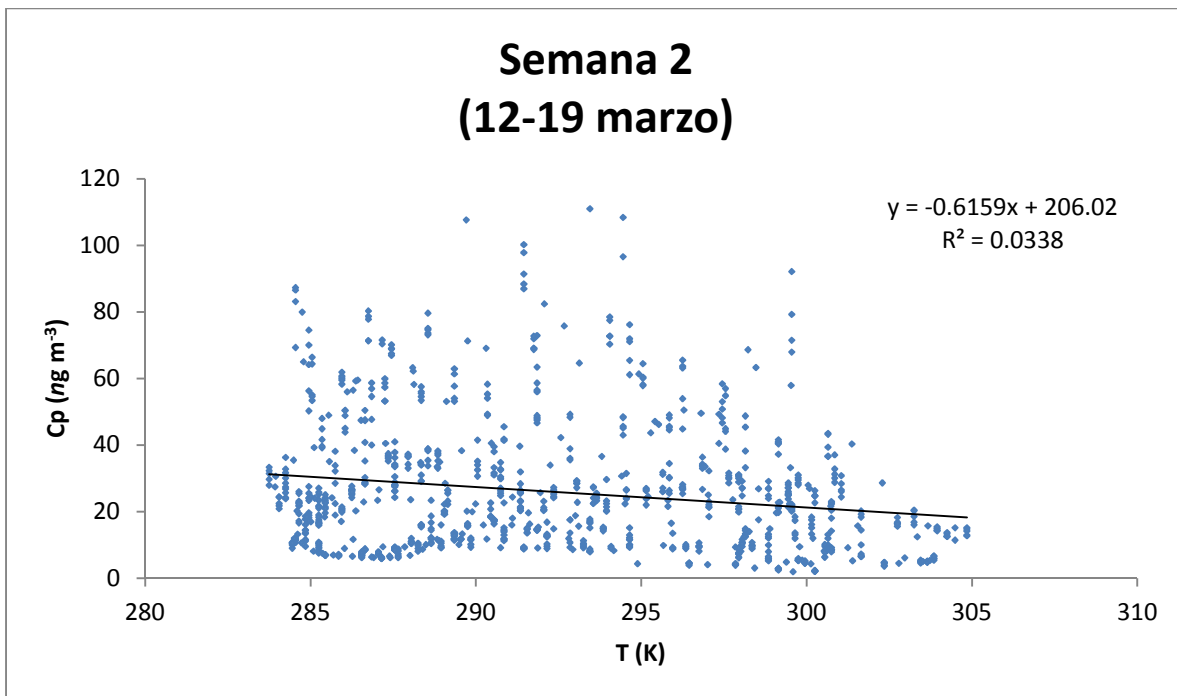
En las gráficas 1, 2 y 3 se presenta la variación de la concentración de HCHO en fase partícula y fase gas con respecto al periodo de muestreo de la campaña MILAGRO 2006.

En general se observa que los datos siguen un comportamiento bastante similar, ya que los valores de C_p son directamente proporcionales a los de C_g , sin embargo, las variaciones que se observan en las tres gráficas corresponden a diversos factores ambientales ajenos a la medición. Cabe mencionar, que el sitio T0 es una zona urbana en la que se presentan emisiones de vehículos, transporte de carga y una gran cantidad de industrias.

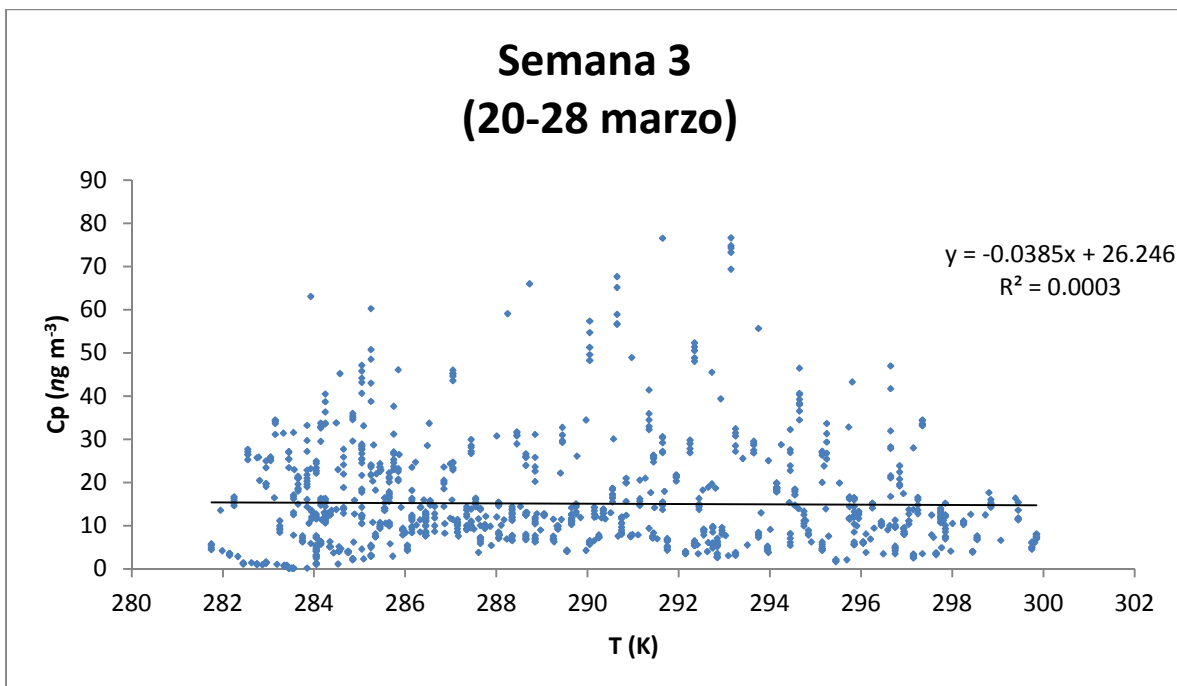
En estas gráficas, dado que C_p se presenta en $ng\ m^{-3}$ y C_g en $\mu g\ m^{-3}$ solo nos indican que el hecho de que no sigan una correlación igual es que existen factores externos a la ecuación matemática utilizada, así como una aproximación al comportamiento del HCHO con respecto a lo reportado por Odabasi & Seyfioglu, (2005).



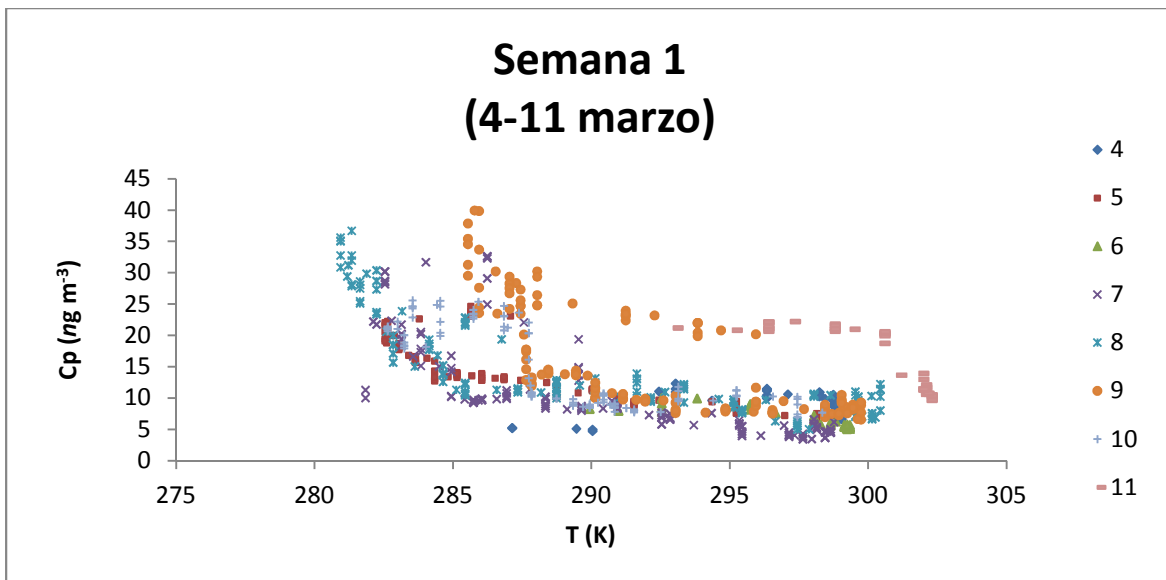
Gráfica 4. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la temperatura (K) en la primera semana de muestreo en el sitio T0



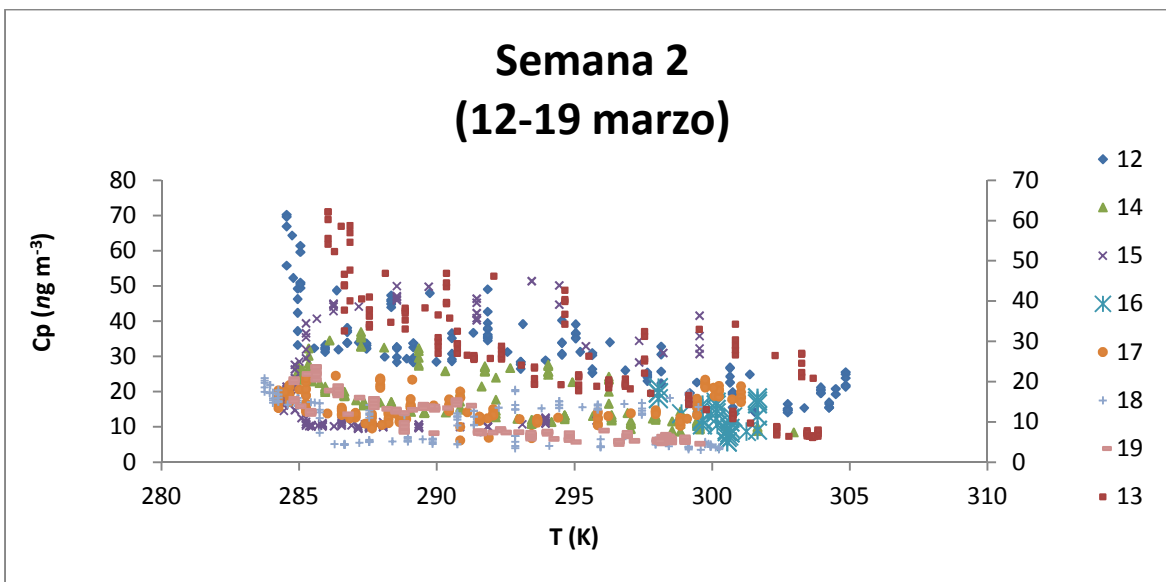
Gráfica 5. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la temperatura (K) en la segunda semana de muestreo en el sitio T0



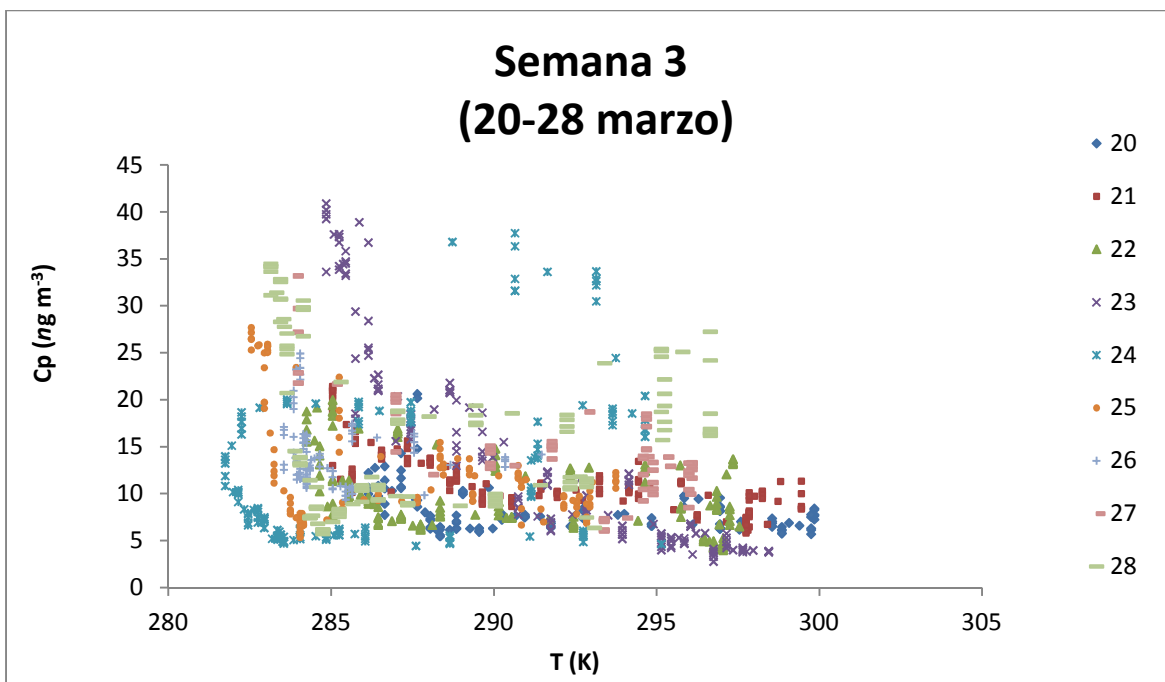
Gráfica 6. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la temperatura (K) en la tercera semana de muestreo en el sitio T0



Gráfica 7. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la temperatura (K) en la primera semana de muestreo en el sitio T0



Gráfica 8. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la temperatura (K) en la segunda semana de muestreo en el sitio T0



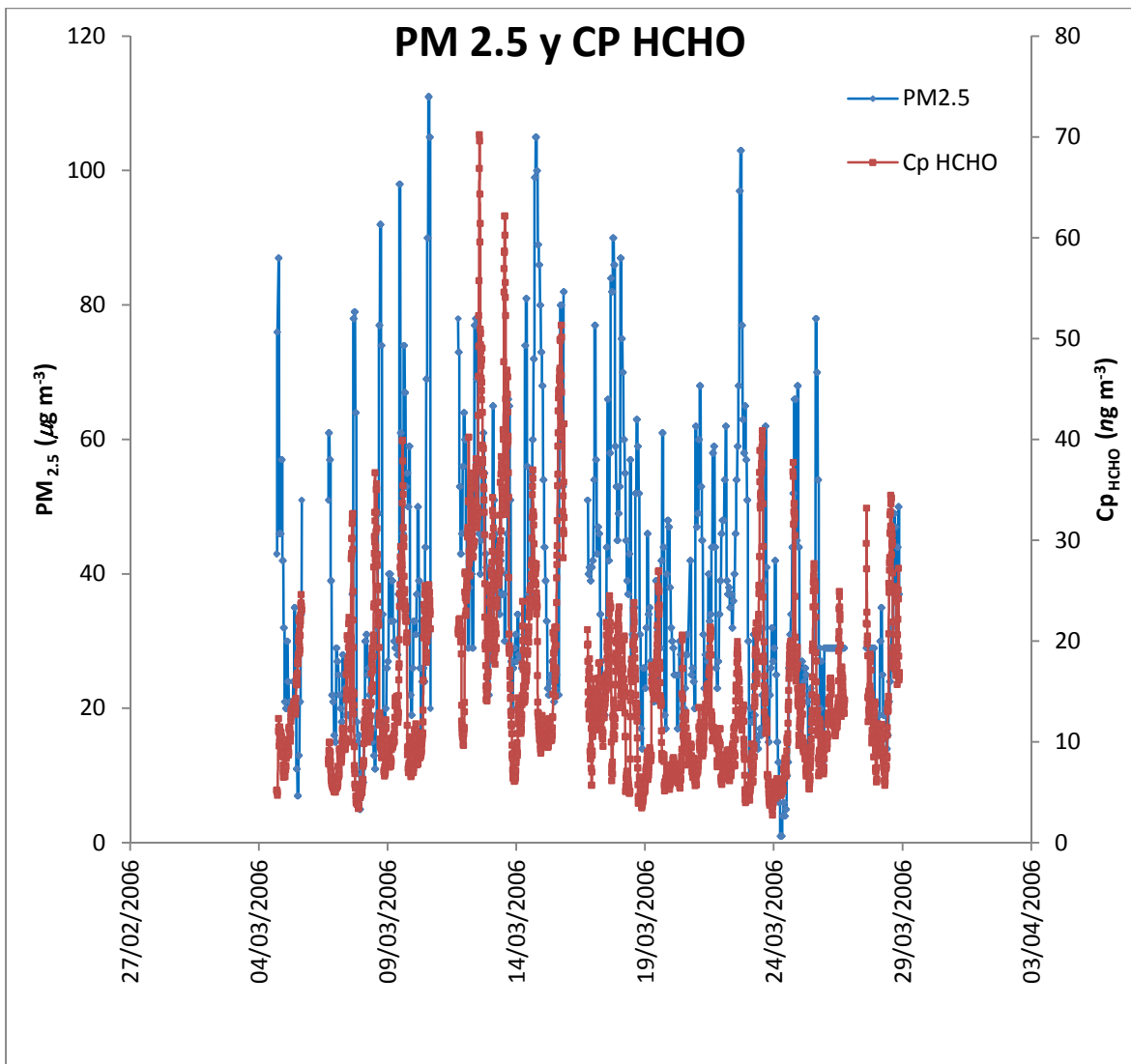
Gráfica 9. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la temperatura (K) en la tercera semana de muestreo en el sitio T0

En las gráficas 4,5,6,7,8 y 9 se observa la variación de la concentración de HCHO de la fase partícula ($ng\ m^{-3}$) con respecto a la temperatura (K) durante las tres semanas reportadas durante la campaña MILAGRO 2006 en el sitio T0.

En la gráfica 4 y 5 se observa una ligera tendencia a que la concentración en fase partícula de HCHO es mayor cuando se tienen temperaturas menores. En cuanto a la gráfica 6, se observa que no existe realmente una tendencia. Dicha tendencia se usa en fisicoquímica atmosférica para conocer de manera aproximada el comportamiento de los datos graficados.

Por otro lado, en los gráficos 7, 8 y 9 se puede observar la tendencia de la concentración en fase partícula en $ng\ m^{-3}$, cada día fue marcado con un color distinto. Se observa que a menor temperatura existe una mayor concentración en fase partícula. Cabe mencionar que existe dispersión de los datos, lo cual se atribuye a que el área circundante de esta zona es principalmente habitacional y

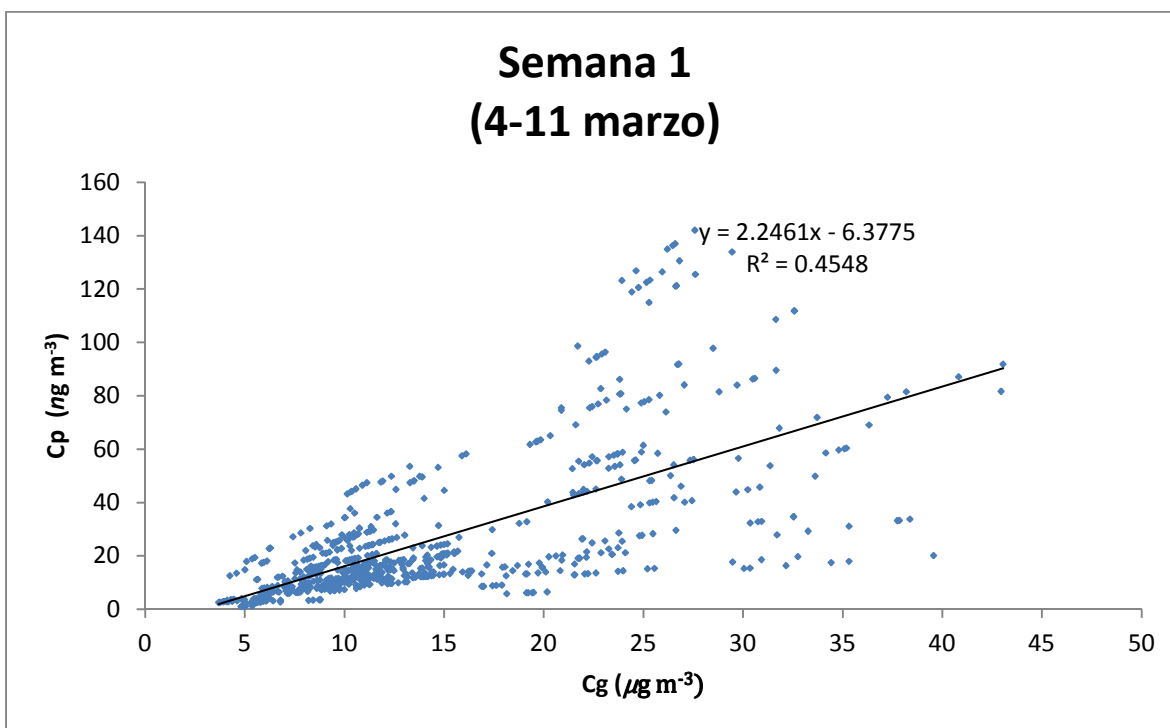
comercial, y además está muy cerca la zona industrial Vallejo, donde el flujo de vehículos pesados de diesel es particularmente en la madrugada. Lo cual concuerda con el análisis de las bases datos, en donde se presentan las mayores concentraciones de HCHO en fase partícula durante este horario.



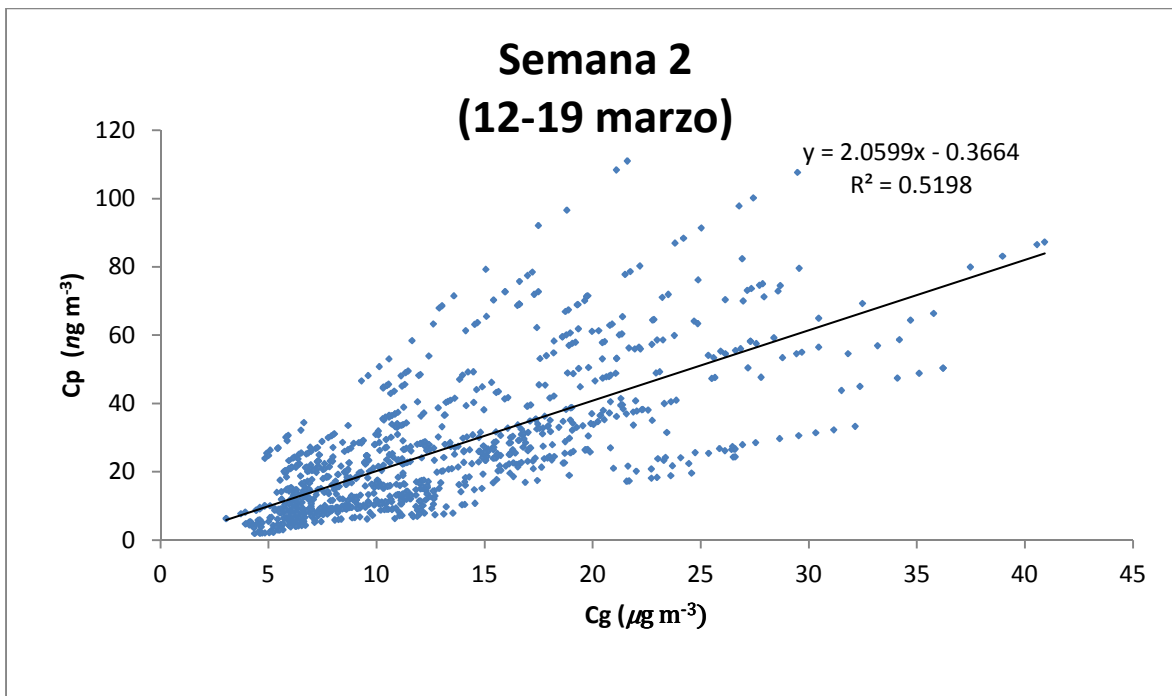
Gráfica 10. Variación entre la concentración en fase partícula de HCHO y la concentración de PM_{2.5} durante la campaña MILAGRO 2006 en el sitio T0

En la gráfica 10 se aprecia la relación entre la concentración de HCHO en fase partícula y la concentración de $PM_{2.5}$ en función del periodo de muestreo de la Campaña MILAGRO 2006 en el sitio T0.

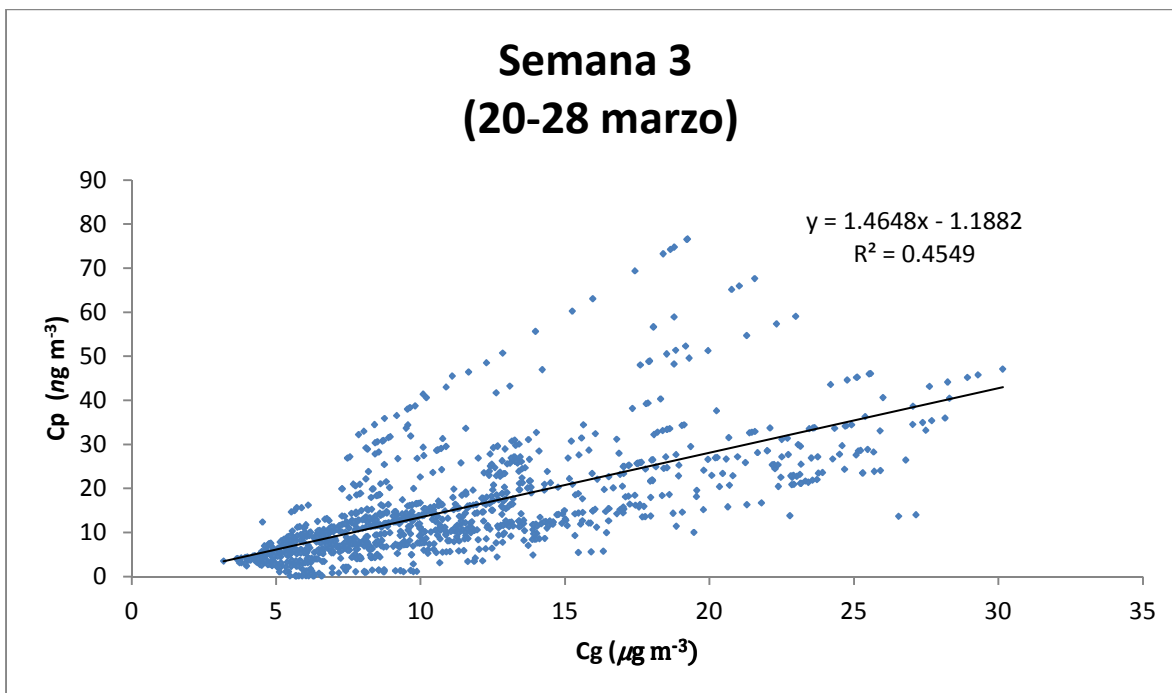
En esta gráfica se observa que los valores de la concentración en fase partícula de formaldehido C_p y las partículas $PM_{2.5}$ presentan un comportamiento bastante similar, lo cual se debe a que C_p y $PM_{2.5}$ son directamente proporcionales en la ecuación (7.2), utilizada para calcular el valor de C_p . Como ya se ha mencionado antes, las variaciones que se presentan entre C_p y $PM_{2.5}$ se deben a diversos factores externos, tomando en cuenta que el sitio T0 es una zona urbana en la que se presentan emisiones de vehículos, transporte de carga y una gran cantidad de industrias.



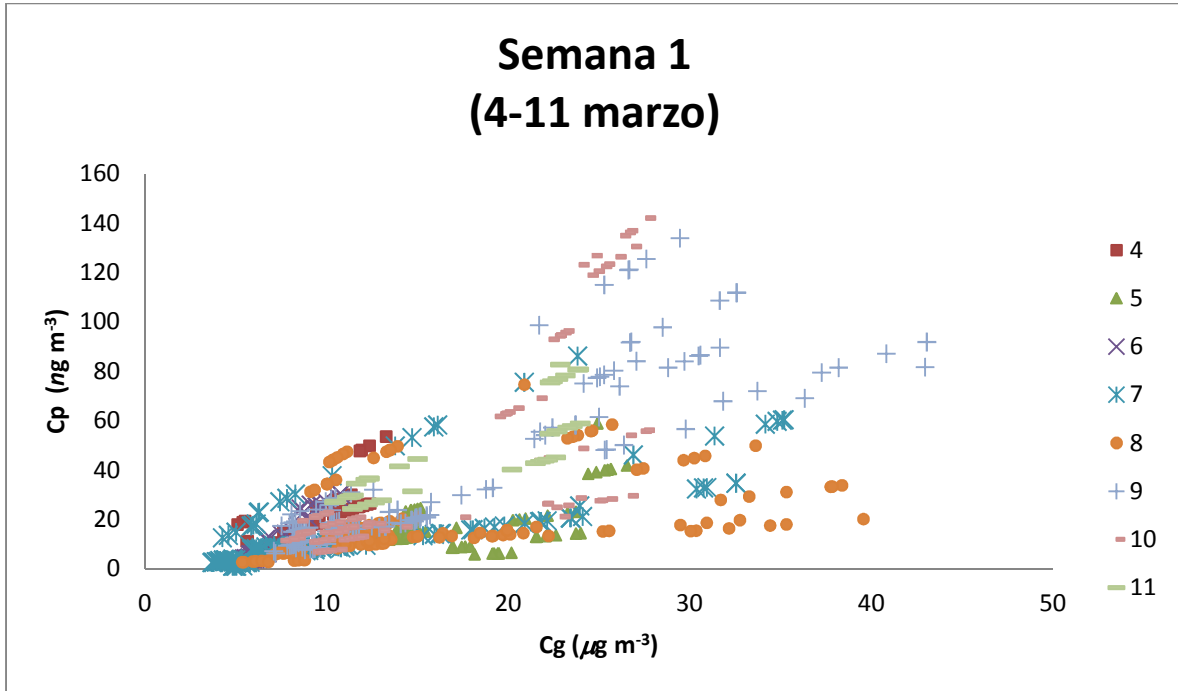
Gráfica 11. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la fase gas de HCHO en la primera semana de muestreo en el sitio T0



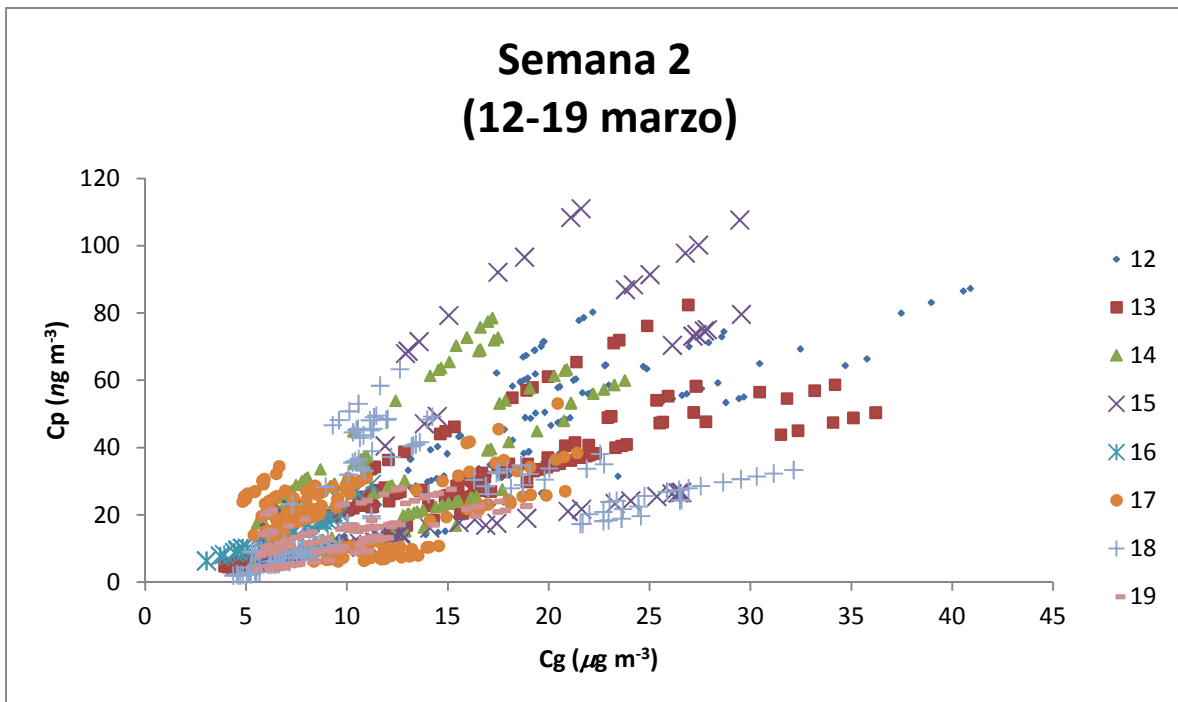
Gráfica 12. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la fase gas de HCHO en la segunda semana de muestreo en el sitio T0



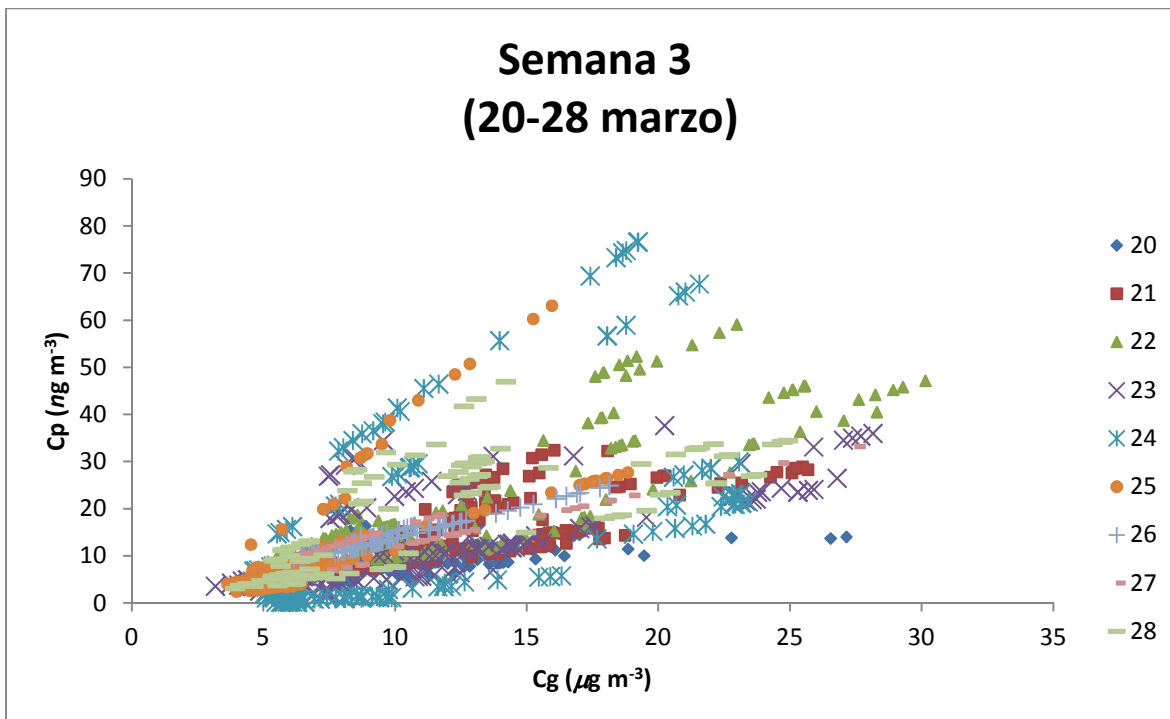
Gráfica 13. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la fase gas de HCHO en la tercera semana de muestreo en el sitio T0



Gráfica 14. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la fase gas de HCHO en la primera semana de muestreo en el sitio T0



Gráfica 15. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la fase gas de HCHO en la segunda semana de muestreo en el sitio T0



Gráfica 16. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la fase gas de HCHO en la tercera semana de muestreo en el sitio T0

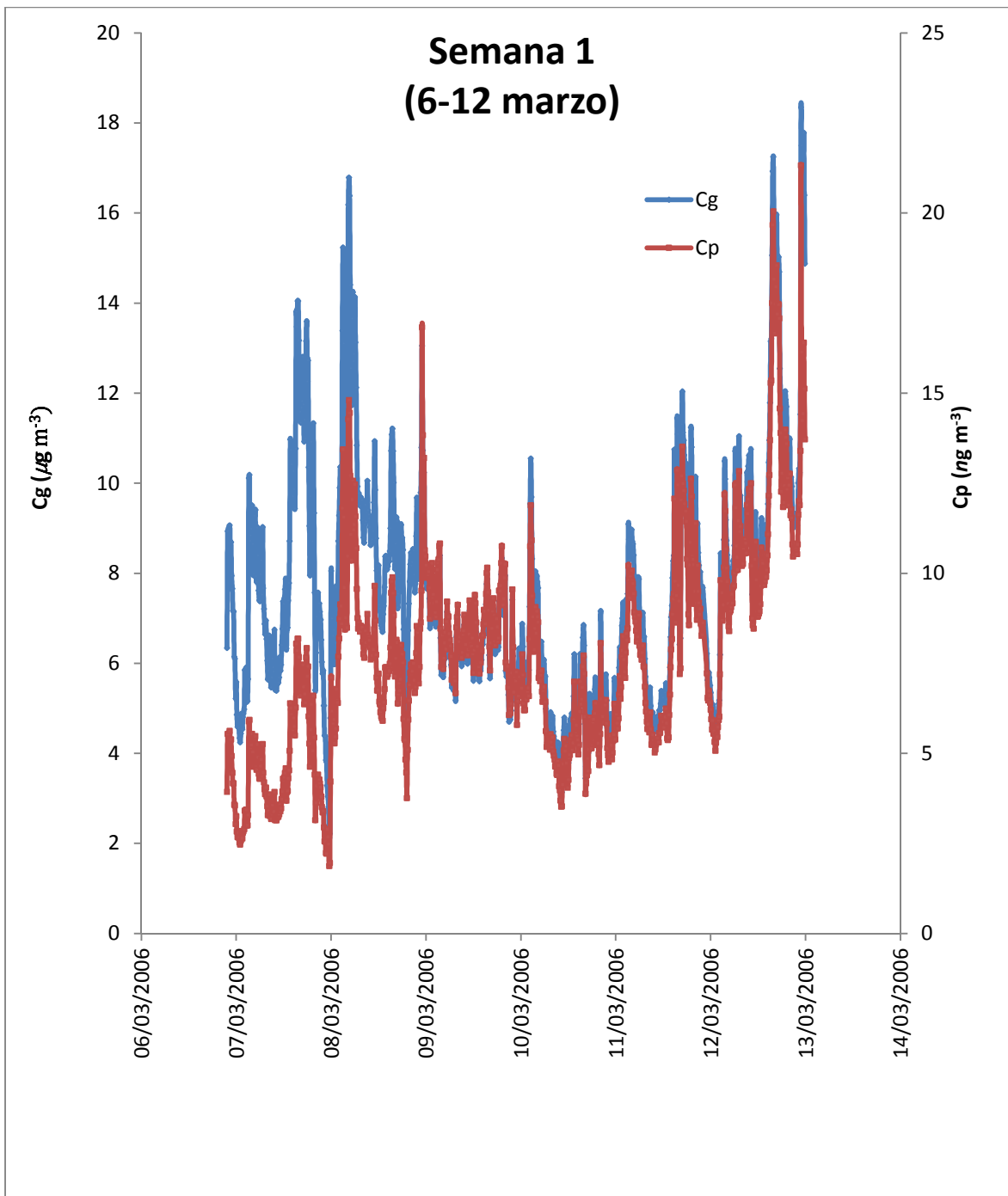
En las gráficas 11, 12, 13, 14, 15 y 16 se observa la relación de la concentración de HCHO en la fase partícula y en la fase gas.

En este caso en las gráficas 11, 12 y 13 se observa la distribución de varias líneas rectas, lo cual en un principio puede atribuirse a que cada línea corresponde a un día de la semana graficada, sin embargo, al analizar las gráficas utilizando un color diferente para cada día se observa que sí se aprecia una línea recta cada 24 horas aproximadamente (gráfica 14, 15 y 16), pero existen algunas dispersiones del HCHO lo cual se debe a la dilución de las partículas como consecuencia de la dirección y velocidad de los vientos u otros factores ambientales.

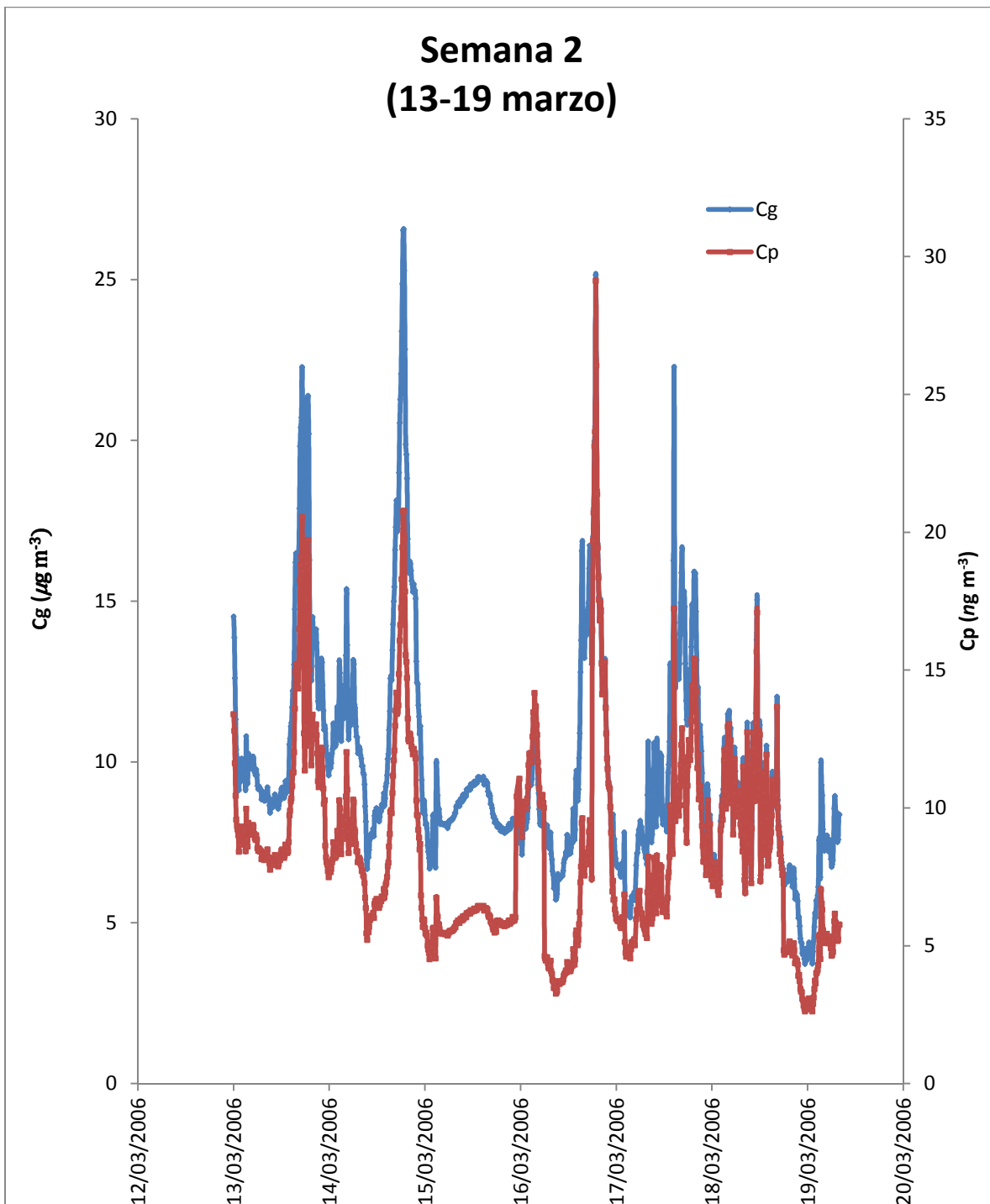
9.2. Sitio T1

Se muestran los resultados obtenidos al aplicar la ecuación (7.4) para el cálculo de la $Kp_{modelada}$ a los datos publicados por el Proyecto Milagro 2006 en la página <http://cdp.ucar.edu>. Una vez calculado el valor de la Kp se sustituye en la ecuación (7.2) para obtener la concentración de formaldehido en fase partícula que se encuentra en equilibrio en la atmósfera. Se utilizaron alrededor de 13,000 datos durante los días del 6 al 25 de marzo del 2006. Los datos fueron medidos cada 2 minutos; por otro lado los valores para fracción de carbón orgánico y fracción de carbón elemental fueron obtenidos a partir de datos del Proyecto Milagro 2006 por Schauer. Se utilizaron los datos de $PM_{2.5}$ publicados por Huey, los cuales fueron medidos por el método gravimétrico.

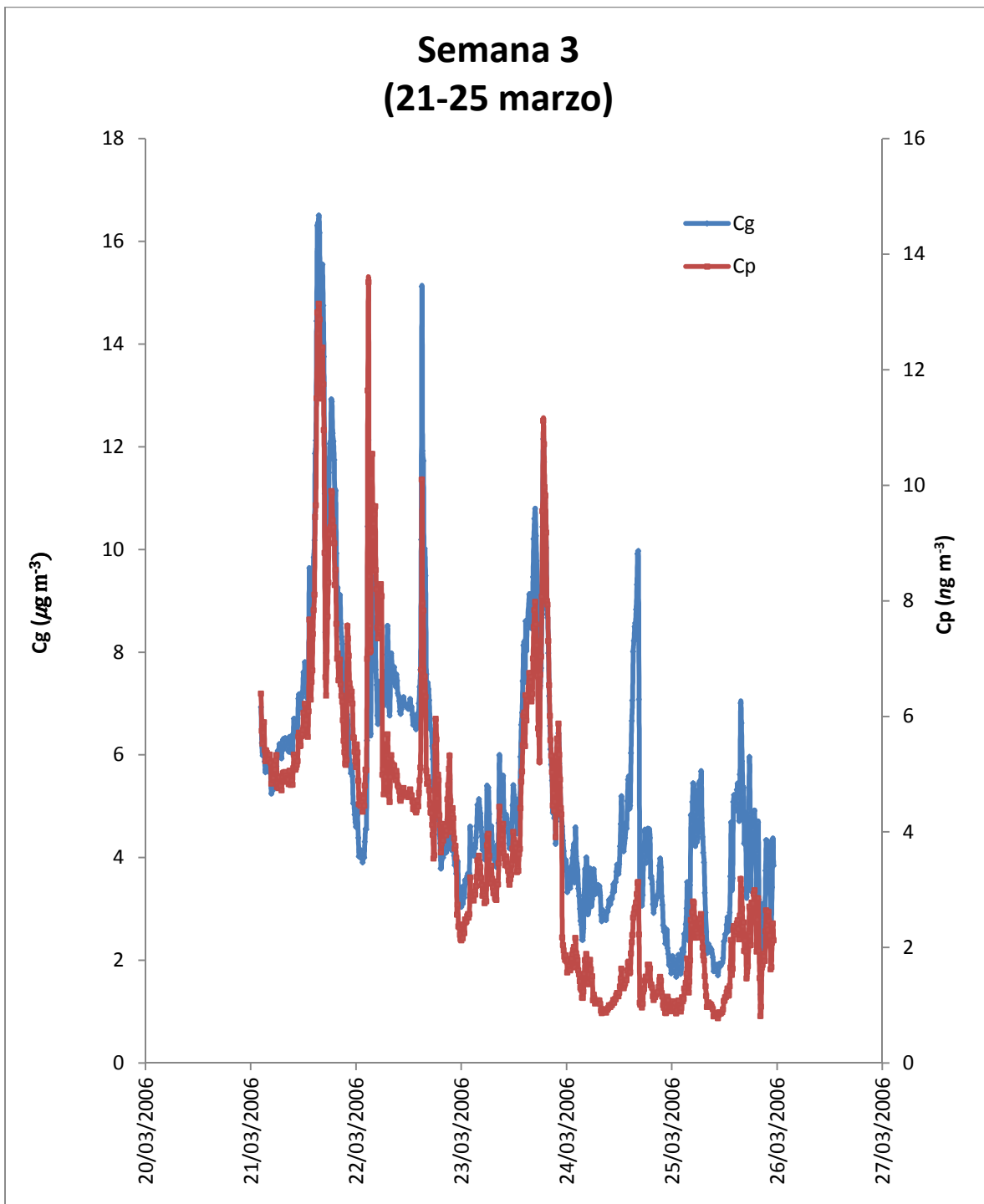
A continuación se presentan las gráficas correspondientes al análisis del sitio T0 durante la campaña de muestro del Proyecto MILAGRO 2006.



Gráfica 17. Variación de la concentración de HCHO en fase gas y partícula en el ambiente de la Ciudad de México durante la primera semana de muestreo de la Campaña MILAGRO 2006 en el sitio T1



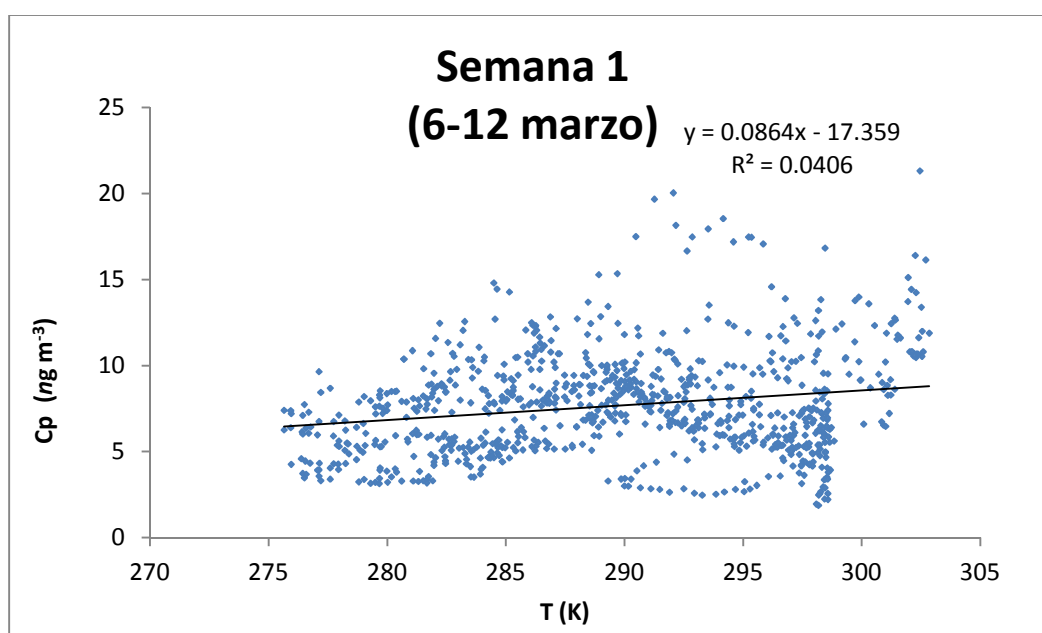
Gráfica 18. Variación de la concentración de HCHO en fase gas y partícula en el ambiente de la Ciudad de México durante la segunda semana de muestreo de la Campaña MILAGRO 2006 en el sitio T1



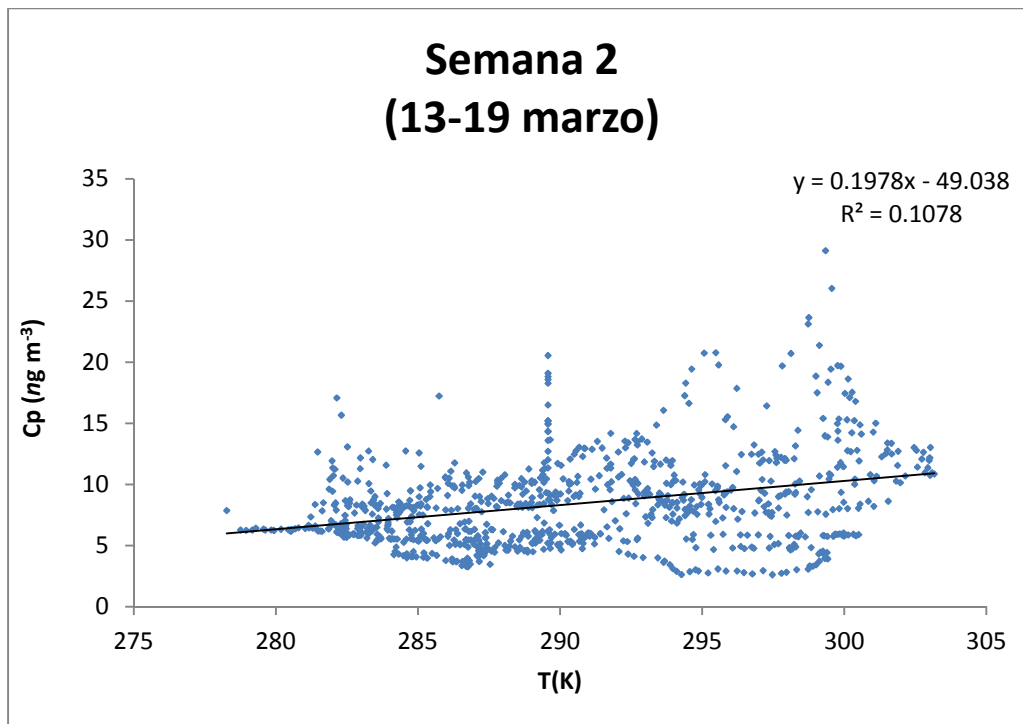
Gráfica 19. Variación de la concentración de HCHO en fase gas y partícula en el ambiente de la Ciudad de México durante la tercera semana de muestreo de la Campaña MILAGRO 2006 en el sitio T1

En las gráficas 17, 18 y 19 se presenta la variación de la concentración de HCHO en fase partícula y fase gas con respecto al periodo de muestreo de la campaña MILAGRO 2006.

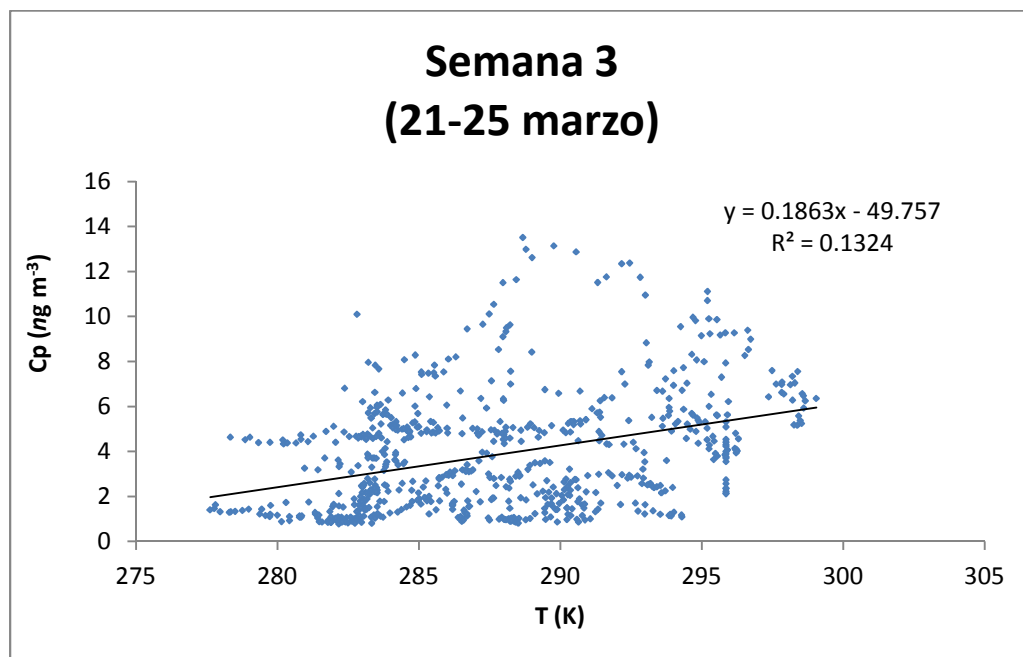
En este caso los datos siguen un comportamiento muy similar entre el Cp y el Cg, ya que los valores de Cp son directamente proporcionales a los de Cg, sin embargo, las mínimas variaciones que se observan en las tres gráficas corresponden a factores externos, como pueden ser el clima del lugar o bien las emisiones de vehículos, en este sitio las variaciones son pocas ya que se trata de un sitio suburbano.



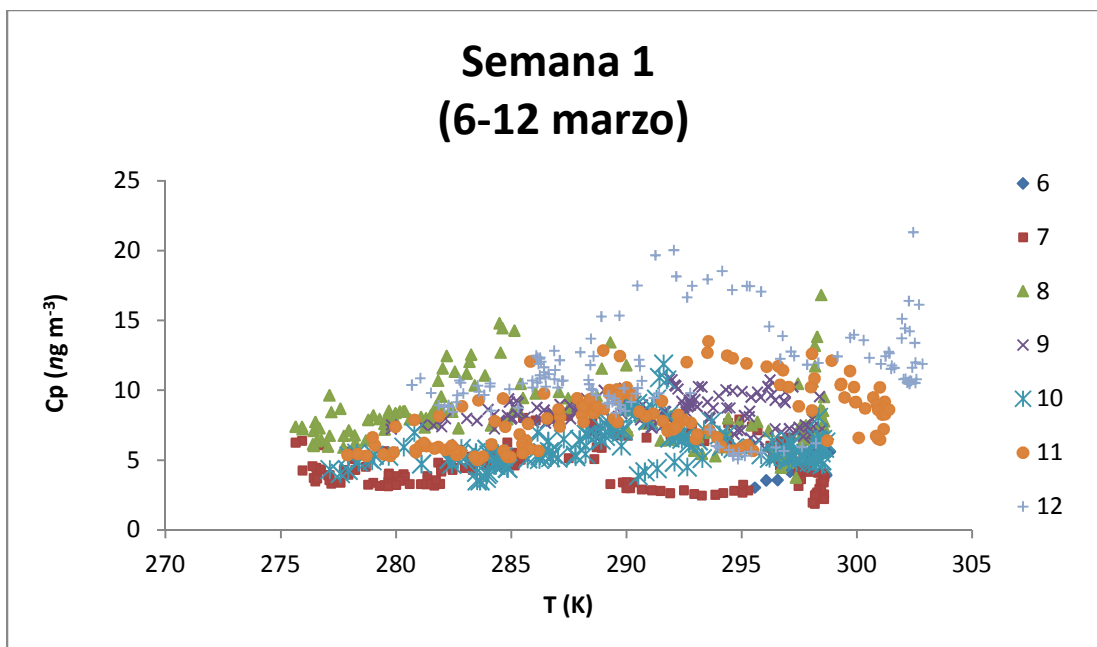
Gráfica 20. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la temperatura (K) en la primera semana de muestreo en el sitio T1



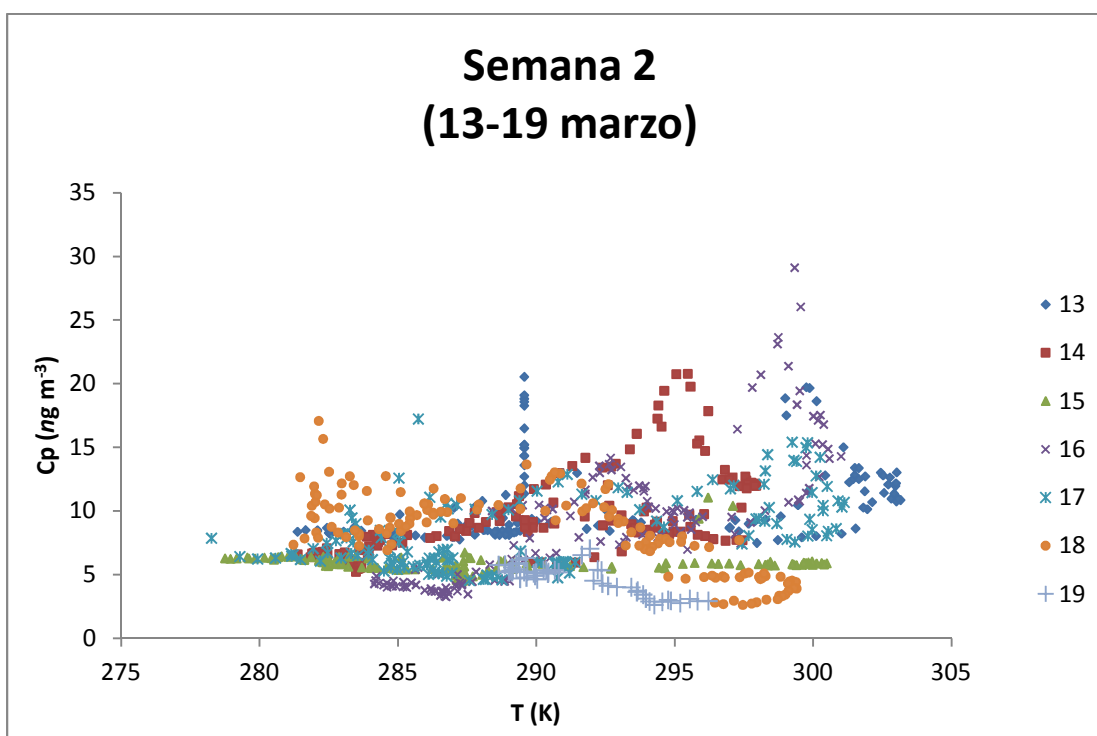
Gráfica 21. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la temperatura (K) en la segunda semana de muestreo en el sitio T1



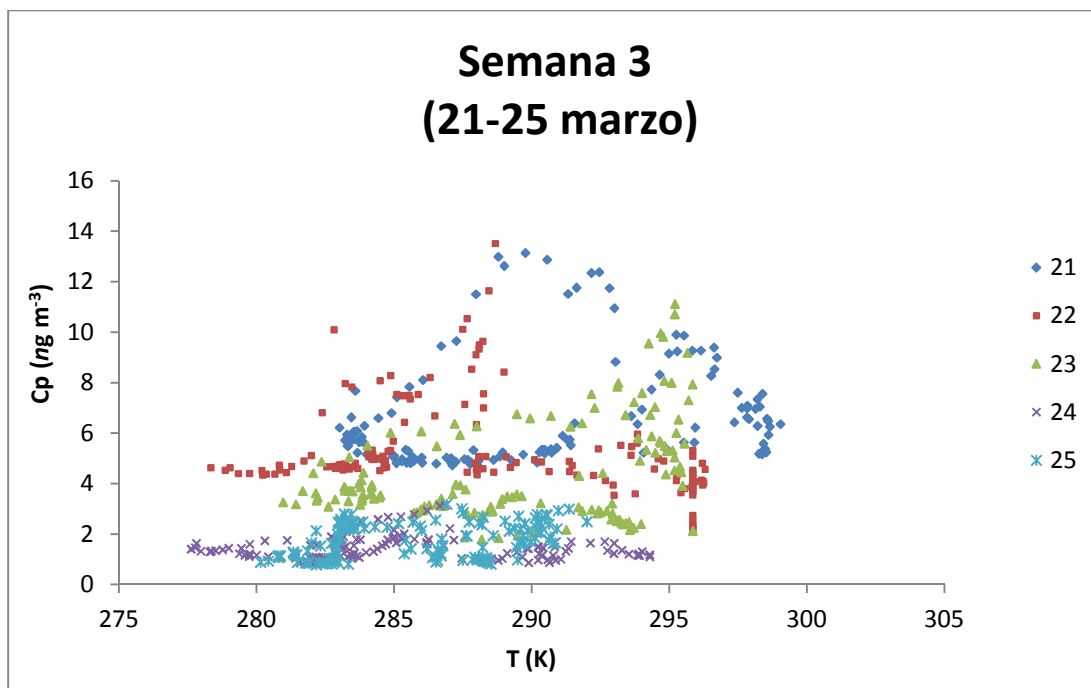
Gráfica 22. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la temperatura (K) en la tercera semana de muestreo en el sitio T1



Gráfica 23. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la temperatura (K) en la primera semana de muestreo en el sitio T1.



Gráfica 24. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la temperatura (K) en la segunda semana de muestreo en el sitio T1

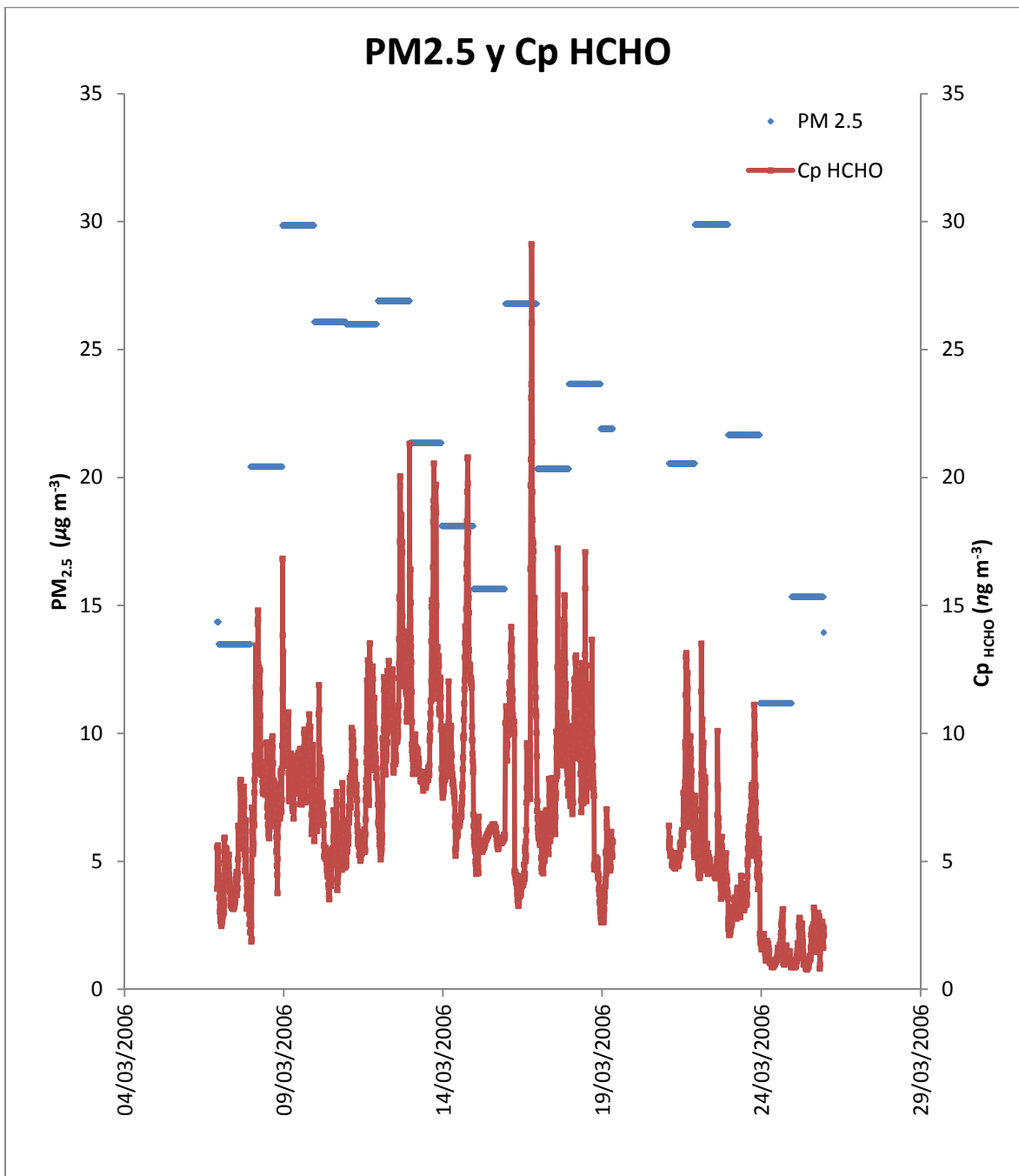


Gráfica 25. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la temperatura (K) en la tercera semana de muestreo en el sitio T1.

En las gráficas 20, 21, 22, 23, 24 y 25 se observa la variación de la concentración de HCHO de la fase partícula ($ng\ m^{-3}$) con respecto a la Temperatura (K) durante las tres semanas reportadas durante la campaña MILAGRO 2006 en el sitio T1.

En la gráfica 20, 21 y 22 se observa una tendencia a que la concentración en fase partícula de HCHO es mayor cuando se tienen altas temperaturas. Dicha tendencia se usa en fisicoquímica atmosférica para conocer de manera aproximada el comportamiento de los datos graficados.

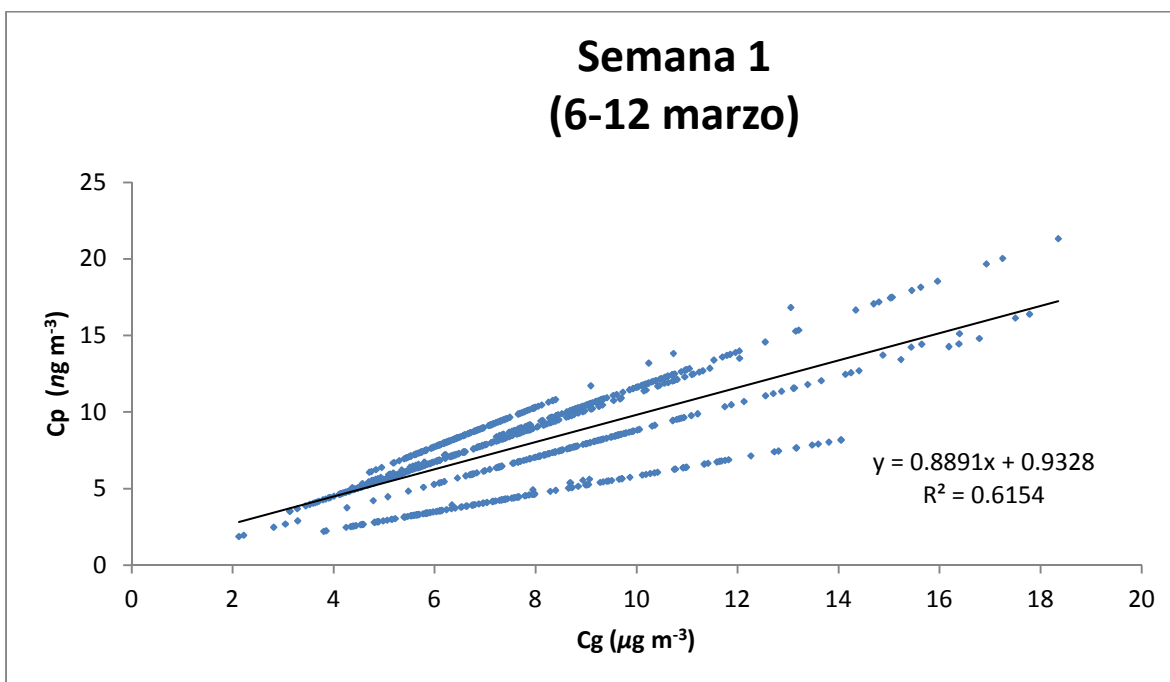
Por otro lado, en los gráficos 23, 24 y 25 se puede observar la tendencia de la concentración en fase partícula en $ng\ m^{-3}$ por día. En este caso las emisiones provenientes de la combustión producida en los motores de los automóviles decrecen durante las primeras horas del día (Odabasi & Remzi, 2005), esto se debe a que el sitio T1 es una zona suburbana, por lo que las concentraciones más altas de formaldehído se presentan a medio día.



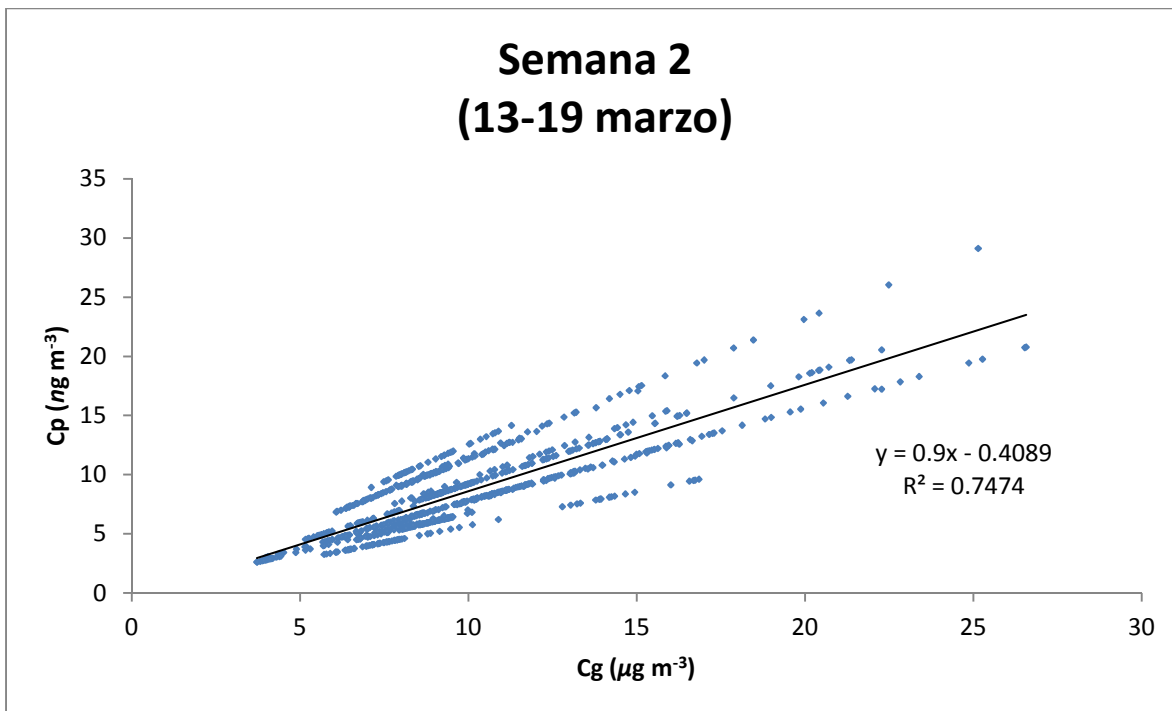
Gráfica 26. Variación entre la concentración en fase partícula de HCHO y la concentración de PM_{2.5} durante la campaña MILAGRO 2006 en el sitio T1

En la gráfica 26 se aprecia la relación entre la concentración de HCHO en fase partícula y la concentración de $PM_{2.5}$ en función del periodo de muestreo de la Campaña MILAGRO 2006 en el sitio T1.

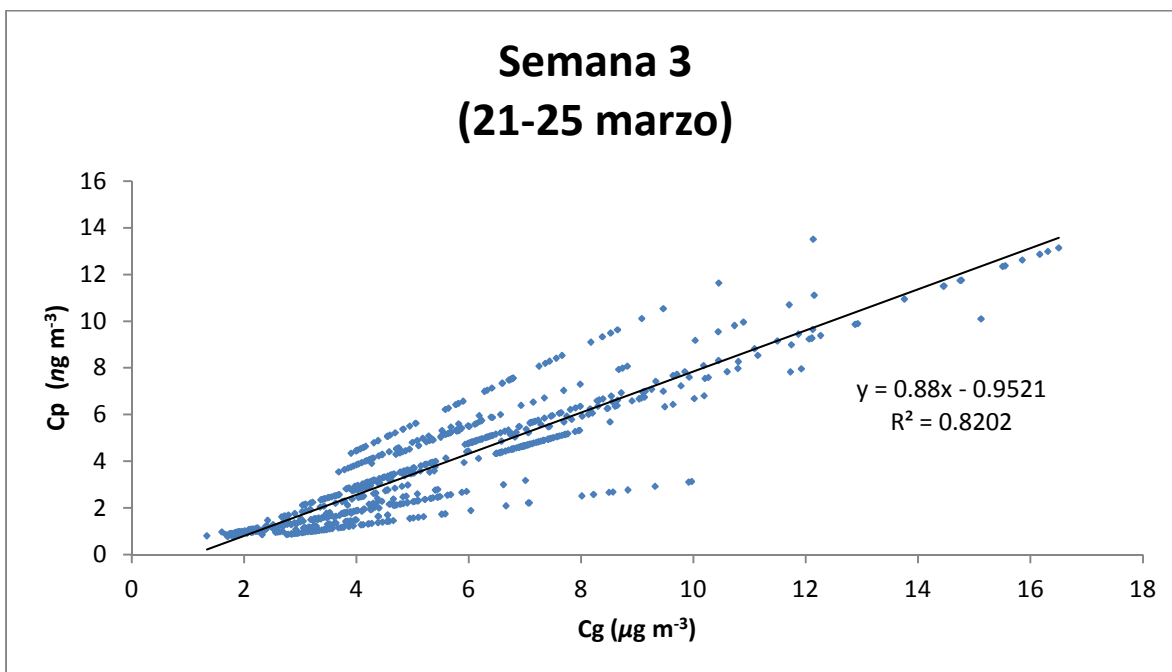
Las concentraciones de $PM_{2.5}$ son constantes durante ciertos intervalos de tiempo, lo cual se debe a que las muestras son reportadas cada 12 horas, por lo que en esta gráfica, a diferencia de la 10, no se aprecia el comportamiento y la proporcionalidad de C_p y $PM_{2.5}$.



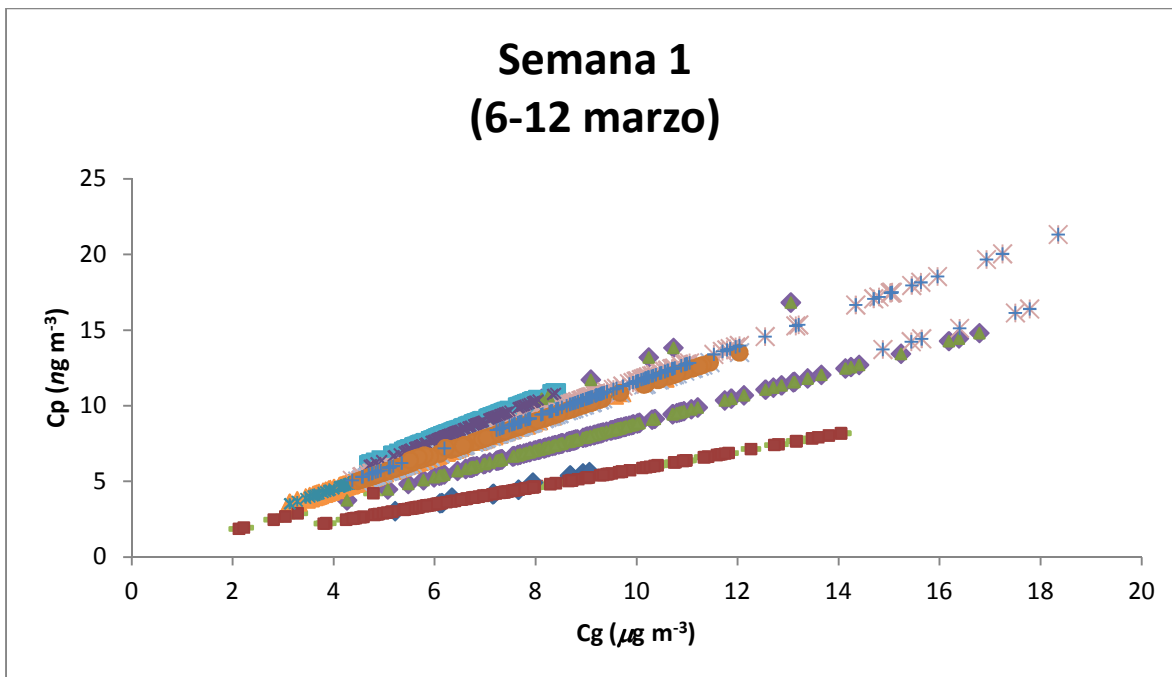
Gráfica 27. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la fase gas de HCHO en la primera semana de muestreo en el sitio T1



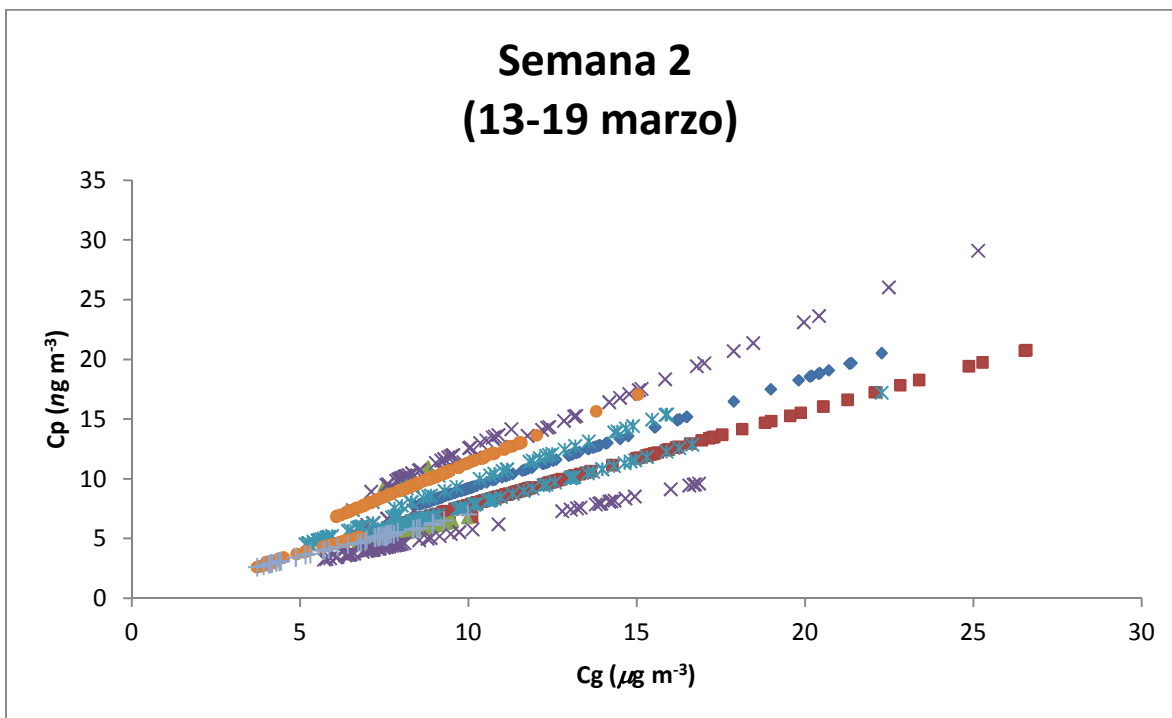
Gráfica 28. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la fase gas de HCHO en la segunda semana de muestreo en el sitio T1



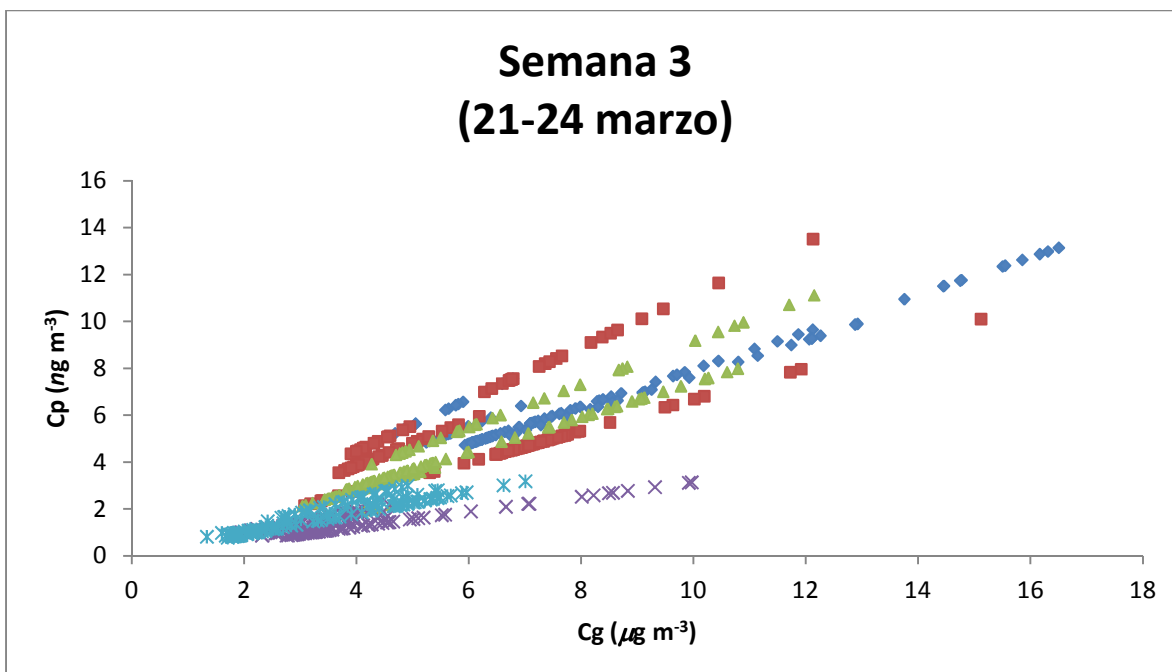
Gráfica 29. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la fase gas de HCHO en la tercera semana de muestreo en el sitio T1



Gráfica 30. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la fase gas de HCHO en la primera semana de muestreo en el sitio T1



Gráfica 31. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la fase gas de HCHO en la segunda semana de muestreo en el sitio T1



Gráfica 32. Relación entre la concentración de la fase partícula de HCHO y la fase gas de HCHO en la tercera semana de muestreo en el sitio T1

En las gráficas 27, 28, 29, 30, 31 y 32 se observa la relación de la concentración de HCHO en la fase partícula y en fase gas.

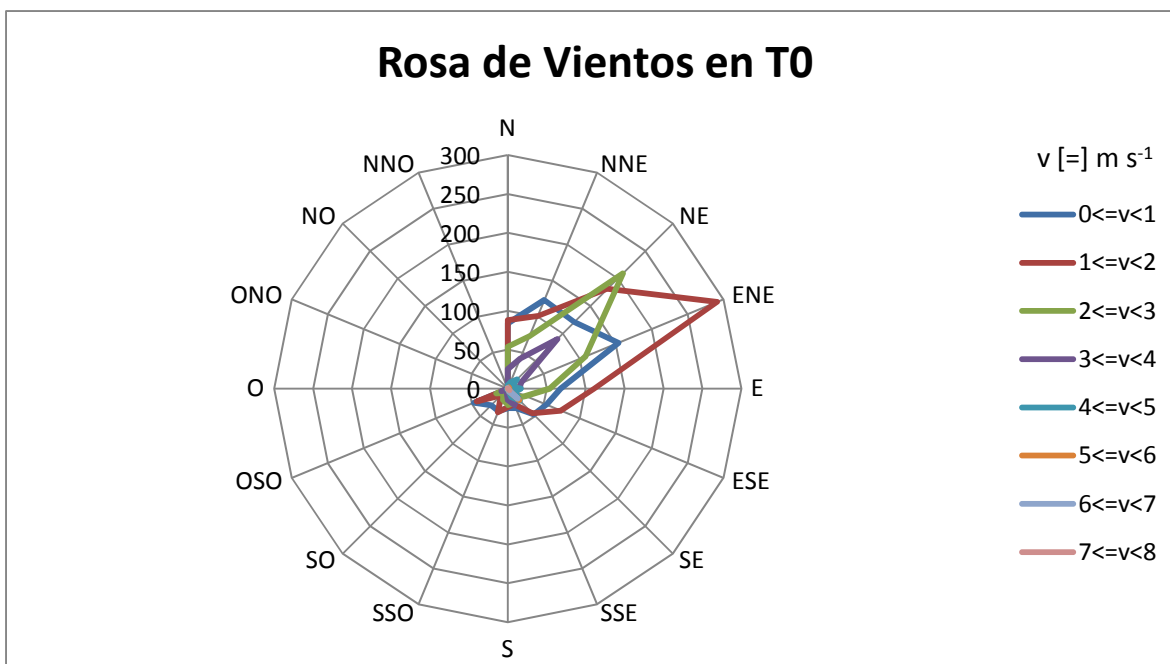
En este caso en las gráficas 27,28 y 29 se observa una distribución de varias líneas rectas, lo cual en un principio se atribuye a que cada línea corresponde a un día de la semana graficada, sin embargo, al analizar las gráficas utilizando un color diferente para cada día, se observa que sí se aprecia una línea recta cada 24 horas aproximadamente (gráfica 30, 31 y 32), pero debe también considerarse que existe dilución de las partículas como consecuencia de la dirección de los vientos y otros factores ambientales. En comparación con el sitio T0, se observan líneas más definidas, lo cual se debe a que se tiene un ambiente más limpio, sin descartar las variaciones del clima.

8.3. Rosas de Viento para los sitios T0 y T1

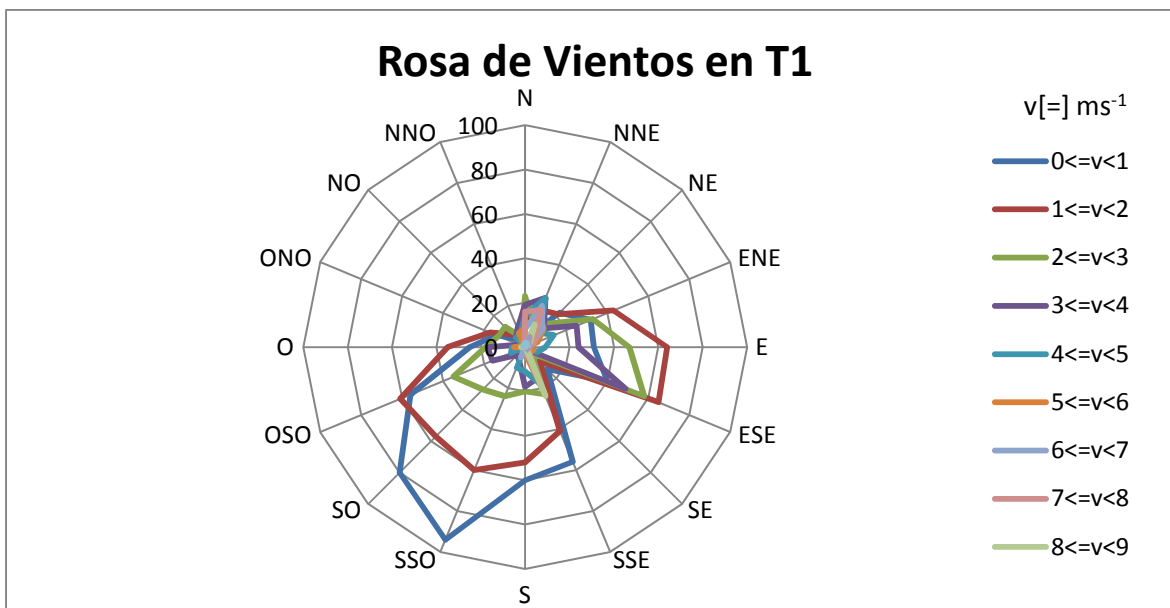
Un factor importante para determinar la concentración en fase partícula y fase gas del formaldehído es la velocidad y dirección de los vientos, ya que en algunos casos la fuente de emisión no se encuentra en el sitio de estudio. Por lo que hacer este análisis a través de las rosas de viento nos ayuda a realizar un análisis más completo del comportamiento de los contaminantes en el aire ambiente de un lugar en concreto.

En cuanto al procedimiento para obtener las gráficas, se hizo el tratamiento de datos en Excel. Primero se definieron los grados que corresponden a cada dirección, posteriormente se definió una ecuación para agrupar los datos de cada dirección. Finalmente se elaboran la gráficas radiales.

A continuación se muestran las rosas de viento generadas para T0 y T1 durante la campaña MILAGRO 2006.



Gráfica 33. Rosa de Vientos en el sitio T0.



Gráfica 34. Rosa de Vientos en el sitio T1.

La rosa de viento se va construyendo en base a los rangos de velocidad asociados a la frecuencia de cada dirección.

En la gráfica 33 observamos que la dirección de viento predominante es hacia el este noreste (ENE) con un intervalo de velocidad de $1 \leq v < 2$, en m s^{-1} .

Mientras que para la gráfica 34, observamos que la velocidad de viento predominante es hacia el sud sudoeste, cuya velocidad corresponde al intervalo $6 \leq v < 7$ en m s^{-1} . Sin embargo, en algunas ocasiones se observa que la dirección del viento se encuentra en el este sudoeste (ESE) con un intervalo de velocidad de $1 \leq v < 2$ en m s^{-1} , principalmente, y de $2 \leq v < 3$ en m s^{-1} .

10. Análisis de Resultados

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa que en el sitio T0 (IMP) las concentraciones más elevadas de formaldehído en fase partícula se presentan entre las 4 am y las 10 am, cuyo valor máximo es 142.09 ng m^{-3} y corresponde a las 8:33 am, que se puede asociar a que ésta es una zona habitacional y comercial, la cual tiene un importante flujo vehicular durante todo el día, sin embargo, uno de los principales productores de HCHO en la fotoquímica de la atmósfera es el diesel, que se asocia con la entrada de camiones por la Av. Vallejo durante la madrugada, ubicada en dirección oeste de este sitio. El valor mínimo es 0.1616 ng m^{-3} , el cual se presentó a las 00:43 am.

Para el sitio T1 (Tecámac), se encontró que el valor máximo de las concentraciones de formaldehído en fase partícula corresponde a 29.12 ng m^{-3} a las 12:52 pm y el valor mínimo fue 0.7770 ng m^{-3} a las 4:32 am. Esta zona está ubicada en el municipio de Tecámac, limita al norte con el Estado de Hidalgo y al oeste con Teotihuacan, la principal vía de comunicación es la carretera federal número 85, vía México-Pachuca; el sistema de transporte consiste en líneas de autobuses, microbuses y combis, mientras que la actividad económica son principalmente actividades comerciales. En este sitio se observa que las concentraciones son menores en comparación con el sitio T0, lo cual se debe a que en esencia, T0 se trata de una zona urbana y T1 de una zona suburbana.

Sin embargo, al analizar las rosas de viento generadas para cada sitio observamos que para T0 el viento sólo se mueve en dirección ENE, mientras que para T1, existen dos direcciones del viento que son predominantes, SSO y ESE lo cual nos indican que en efecto existe una mayor dilución de los contaminantes y de las partículas en este sitio que en T0.

En cuanto a los valores del log de $Kp_{\text{hollin/aire}}$ obtenidos en este trabajo mediante la ecuación (7.5), estos fluctúan entre -1.5 y -6.5 reportados por (Sofouglu, Cetin, Bozacioglu, Sener, & Odabasi, 2004) (Vadar, Tasdemir, Odabasi, Kenneth, & Noll., 2004) para los compuestos orgánicos semivolátiles (COV's). Para T0 el valor promedio de log de Kp_{modelada} es de -4.3694 y para T1 es de -4.4084, encontramos valores bastante similares ya que la presión de vapor líquido superfría (P_L) fue usada como una constante, la cual es un indicador potencial para predecir K_p asumiendo que el proceso predominante es la absorción (Pankow, 1998) (Dachs & Eisenreich, 2000).

Por otro lado, los valores para la concentración del HCHO en $ng\ m^{-3}$ encontrados para algunos sitios se muestran en la siguiente tabla (Odabasi & Remzi, 2005);

CONCENTRACION DE HCHO ($ng\ m^{-3}$)	UBICACIÓN	ÁREA	REFERENCIAS
6.8-27.3	Salvador, Bahia, Brazil	Urbana	(Deandrade, Pinheiro, & Andrade, 1993)
28.0	Salvador, Bahia, Brazil	Estación de autobús y túnel	(Deandrade, Pinheiro, & Andrade, 1995)
63.0 ± 27.0	Mainz, Alemania	Urbana	(Klippel & Warneck, 1980)
39.2 ± 26.5	Deuselbach, Alemania	Rural	(Klippel & Warneck, 1980)
2.9-41.6 18.0	Vancouver, Canadá	Urbana	(Liggio & McLaren, 2003)
6.8-73.4 33.9	Langley, Canadá	Rural	(Liggio & McLaren, 2003)
18±12	Izmir, Turquía	Suburbana	(Odabasi & Seyfioglu, 2005)
0.2-142.1 21.5	Sitio T0, IMP, Ciudad de México	Urbana	Este trabajo
0.8-29.1 6.9	Sitio T1, Tecámac, Ciudad de México	Suburbana	Este trabajo

Tabla 6. Concentración de HCHO en fase partícula en la atmósfera alrededor del mundo ($ng\ m^{-3}$)

En la tabla 6 se observa que para el sitio T0 se tiene un valor máximo de concentración del HCHO de $142.1\ ng\ m^{-3}$, el cual es muy diferente y más elevado al de los otros sitios, esto se debe a que en la Ciudad de México existen concentraciones altas de carbón elemental (Schifter, et al., 2000) emitidas directamente a la atmósfera.

11. Conclusiones

- La concentración de formaldehido en fase partícula no solo depende de la temperatura y presión parcial sino también de la concentración de carbón total comprendido de sus dos composiciones, carbón elemental y orgánico.
- La alta concentración de formaldehido en fase partícula se explica con los fenómenos de absorción y adsorción. Estos fenómenos pueden presentarse en diferentes proporciones dependiendo de la presencia de carbón en la atmósfera, lo cual se observa teóricamente a través de la ecuación Kp_{mod} (7.4), en la que el primer término corresponde a la absorción y el segundo término a la adsorción.
- Cuando el carbón orgánico presente en el aire está en alta concentración, el fenómeno que se presentara será de absorción del formaldehido en fase partícula, en caso contrario el fenómeno que predominara cuando existe una alta presencia de carbón elemental será el de adsorción, lo cual se observa claramente en la ecuación Kp_{mod} (7.4).
- Se considera relevante contar con datos experimentales de carbón orgánico y carbón elemental para un buen cálculo de la concentración de formaldehido en partícula a partir de los datos experimentales de formaldehido en fase gas. En este caso se contó con datos cada 12 horas, por lo que se tuvo que repetir el valor en los cálculos para un periodo de horas determinado. Es probable que las correlaciones se aprecien mejor si se tienen valores de periodos de tiempo más cortos para estas dos fracciones.
- La presencia de formaldehido en partícula en una concentración mayor a lo esperado teóricamente se debe a diversos factores, como presencia de

carbón elemental principalmente y carbón orgánico. En la Ciudad de México existen concentraciones altas de carbón elemental (Schifter, et al., 2000) emitidas directamente a la atmósfera. Lo cual se observa en la aplicación de la ecuación (7.4).

- Es posible determinar la reserva teórica de formaldehido en fase partícula a partir de datos experimentales de formaldehido en fase gas.
- Los resultados de formaldehido en partícula obtenidos para el sitio T0 (IMP) exceden los valores reportados para otras ciudades, lo cual se debe a que se trata de una zona industrial, sin descartar que también es una zona habitacional y de tránsito de vehículos pesados y particulares todo el día.
- Por otro lado los resultados obtenidos para el sitio T1 (Tecámac) se encuentran dentro del rango de lo esperado ($ng\ m^{-3}$) comparado con lo determinado por Odabasi M., et al. (2005), ya que se trata de una zona suburbana con una población de 172 410 habitantes (INEGI, 2000)

12. Recomendaciones para la mejora de este trabajo.

Dado que este trabajo fue realizado a partir de los datos obtenidos del Proyecto MILAGRO 2006, se sugiere realizar otra campaña en la cual se midan las emisiones de formaldehido, de tal manera que el valor de la concentración en fase partícula del HCHO sea experimental para que se pueda analizar el valor de Kp_{mod} y sea comprado con los datos teóricos obtenidos en este trabajo.

13. Bibliografía

Ahrens, C. D. (1998). *Essentials of Meteorology: an invitation to the atmosphere*. United States: 2nd Edition. Wadsworth Publishing Company.

Andraca Ayala, G. L. (2010). *Partición de Formaldehído entre fase gas y partículas suspendidas (PM2.5) en el esmog fotoquímico de la Ciudad de México*. Universidad Nacional Autónoma de México. Centro de Ciencias de la Atmósfera.

Andraca-Ayala, G. L., & Ruiz-Suárez, L. G. (2005). Partitioning of formaldehyde between gas phase and particles (PM2.5) in Mexico City. *Atmósfera*, vol. 18 no. 003, 189-203.

Arredondo-Burn, J. C., Castro, T., Salcedo, D., & Sosa, G. (2006). Una mirada al Proyecto MILAGRO. *Cinvestav*, 26-34.

Azevedo Netto, J. M., & Hess, M. L. (1970). *Tratamiento de Aguas Residuarias*. Sao Paulo, Brasil: Ed. Revista DAE.

Báez, A. P., Padilla, H. G., García, R. M., Belmont, R. D., & Torres, M. D. (2004). Measurements of carbonyls in a 13-story building. *Environmental Science and Pollution Research* 11, 400-404.

Báez, A. P., Padilla, H. G., García, R., Torres, M. C., Rosas, I., & Belmont, R. (2003). Carbonyl levels in indoor and outdoor air in Mexico City and Xalapa, Mexico. *Science of the Total Environment* 302, 211-226.

Báez, A. P., Torres, M. C., García, R. M., & Padilla, H. G. (2002). "Carbonyls in the metropolitan area of Mexico City: Calculation of the total photolytic rate constants K_p (S-1) and photolytic lifetime of ambient formaldehyde and acetaldehyde". *Env. Sc. Poll. Res.* 9, 230-233.

Báez, P. A., García, M. R., Torres, B. M., Padilla, H. G., Belmont, R. D., Amador, O. M., et al. (2007). "Origin of trace elements and inorganic ions in PM10 aerosols to the South of Mexico City". *Atmospheric Reserch* , 52-63.

Barsanti, C. K., & Pankow, J. F. (2004). Thermodynamics of the formation of atmospheric organic particulate matter by accretion reactions--Part 1: aldehydes and ketones. *Atmospheric Environment* 38 , 4371-4382.

Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., & Teller, E. (1940). *Journal of the Amercian Chemical Society* 62 , 1723.

Bucheli, T. D., & Gustafsson, Ö. (2000). Quantification of the Soot-Water Distribution Coefficient of PAHs Provides Mechanistic Basis for Enhanced Sorption Observations. *Environmental Science and Technology* 34 (24) , 5144-5151.

Carmona Villavicencio, A. (2006). *Evaluación de Riesgos Tóxicos Atmosféricos: Formaldehido en la Ciudad de México*. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza.

Dachs, J., & Eisenreich, S. T. (2000). Asorption onto Aerosol Soot Carbon Dominates Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 34 , 3690-3697.

De Pablo, F., López, A., Rivas-Soriano, L., Tomás, C., Diego, L., González, M., et al. (2006). Relationships of daily mortality and hospital admissions to air pollution in Castilla-Leon, Spain. *Atmósfera* 19 , 23-39.

Deandrade, J. B., Pinheiro, H. C., & Andrade, M. V. (1993). Determination of Formaldehyde and acetaldehyde associated to atmospheric aerosol by HPLC. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 52 , 49-56.

Deandrade, J. B., Pinheiro, H. C., & Andrade, M. V. (1995). The formaldehyde and acetaldehde content of atmospheric aerosol. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 6 , 287-290.

Dollimore, D., Spooner, P., & Turner, A. (1976). *Surface and Coatings Technology* 4 , 121.

EPA. (2012 йил 22-Agosto). *United States Environmental Protection Agency*. Retrieved 2012 йил 23-Septiembre from www.epa.gov

Filleul, L., Cassadou, S., MEdina, S., Fabres, P., Lefranc, A., Eilstein, D., et al. (2006). The relation between temperature, ozone, and mortality in nine French Cities during the heat wave of 2003. *Environmental Health* 114 , 1344-1347.

Finlayson-Pitts, B. J., & Pitts, J. J. (1986). "Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques". *Wiley, New York* .

Finlayson-Pitts, B. J., & Pitts, J. J. (1986). *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. *Wiley, New York* .

Finlayson-Pitts, B. J., & Pitts, J. N. (1986). *Atmospheric Chemistry*. Wiley, Nueva York: 1098 pp.

Formaldehido. (n.d.). Retrieved 2012 йил 22-agosto from <http://www.textoscientificos.com/quimica/formaldehido>

García, A. R., Volkamer, R., Molina, L. T., Molina, M. J., Samuelson, J., Mellqvist, J., et al. (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* 6 , 4545-4557.

García-Reynoso, J. A., Grutter, M., & Cintora-Juárez, D. (2007). Evaluación del riesgo por contaminantes criterio y formaldehido en la Ciudad de México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* , v.23 n. 4.

Goss, K.-U., & Schwarzenbach, R. P. (1998). Gas/Solid and Gas/Liquid Partitioning of Organic Compounds: Critical Evaluation of the Interpretation of Equilibrium Constants. *Environmental Science and Technology* , 2025.

Granby, K., Christensen, C. S., & Lohse, C. (1997). Urban and semi-rural observations of carboxylic acids and carbonyls. *Atmospheric Environment* 31 , 1403-1415.

Grutter, M., Flores, E., Andraca- Ayala, G. L., & Báez, A. (2005). Formaldehyde levels in downtown Mexico City during 2003. *Atmospheric Environment* 39 , 1027-1034.

Grutter, M., Flores, E., Basaldud, R., & Ruiz-Suárez, L. G. (2003). Open-path FTIR spectroscopic studies of the trace gases over Mexico City. *Atmospheric and Oceanic Optics* 16 , 232-236.

Harner, T., & Bidleman, T. F. (1998). Octanol-Air Partitioning Coefficient for Describing Particle/Gas Partitioning of Aromatic Compounds in Urban Air. *Environmental Science and Technology* 32 , 1494-1502.

Herndon, S. C., Yongquan, L., D.D., N., & Zahniser, M. S. (2005). Determination of line strengths for selected transitions in the ν_2 band relative to the U1 and N2 bands of the H₂CO . *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 90 , 207-216.

Ho, K. F., Lee, S. C., Louie, P. K., & Zou, S. (2002). Seasonal variation of carbonyl compound concentrations in urban area of Hong Kong. *Atmospheric Environment* 36 , 1259-1265.

INEGI. (2000). Retrieved 2013 йил Enero from <http://www.tierradeideas.com/centro/local/inegi/amdf2000/cap2.pdf>

INEGI. (2002). Cuaderno Estadístico de la zona MEtropolitana de la Ciudad de México. Aduascalientes, Ags.: Edición 2002.

Jang, M., & Kamens, R. (2001). Atmospheric Secondary Aerosol Formation by Heterogeneous Reactions of Aldehydes in the Presence of a Sulfuric Acid Aerosol Catalyst. *Environmental Science and Technology* 35 , 4758-4766.

- Kiely, G. (1999). *Ingeniería Ambiental*. Mc Graw Hill.
- Klippel, W., & Warneck, P. (1980). The formaldehyde content of the atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment*, 14 , 809-818.
- Lazo, J. C., Navarro, A. E., Sun-Kou, M. R., & Llanos, B. P. (2008). Síntesis y Caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. *Revista de la Sociedad Química del Perú* 74 N°1 , 3-19.
- Levy, H. (1971). Normal Atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted. *Science* 173 , 141-143.
- Liggio, J., & McLaren, R. (2003). An optimized method for the determination of volatile and semi-volatile aldehydes and ketons in ambient particulate matter. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 83 , 819-835.
- Linstrom, P. J., & Mallard, W. G. (2001). *NIST Chemistry. WebBook. NIST. Standard Reference Database 69*. Gaithersburg MD, USA: National Institute of Standards and Technology.
- Logan, J. A., Prather, M. J., Wofsy, S. C., & McElroy, M. B. (1980). Tropospheric chemistry: A global perspective. *Journal of Geophysical Research Letters* 7 , 825-828.
- Lohmann, R., & Lammel, G. (2004). Adsorptive and Absorptive Contributions to the Gas-Particle Partitioning of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: State of Knowledge and Recommended Parametrization for Modeling. *Environmental Science and Technology* , 38, 3793-3801.
- Lowe, D. C., & Schmidt, U. (1983). Formaldehyde (HCHO) Measurements in the Nonurban Atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 88 , 844-845.
- Mackay, D., Shiu, W. Y., & MA, K. C. (2000). *Physical-Chemical Properties and Environmental Fate Handbook*. FL, USA: CRC, Boca Raton.

Mader, B. T., & Pankow, J. F. (2002). Study of the Effects of Particle-Phase Carbon on the Gas/Particle Partitioning of Semivolatile Organic Compounds in the Atmosphere Using Controlled Field Experiments. *Environmental Science and Technology* , 5218-5228.

Martín Martínez, J. M. (1990). *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Universidad de Alicante: Espagrafic.

Molina, M. J., & Arguello, G. (1979). Ultraviolet absorption spectrum of methylhydroperoxide vapour. *Journal of Geophysical Research Letters* 6 , 953-955.

Müller, S. C. (1997). Determination of Aldehydes and Ketones in the atmosphere. A comparative long-time study at urban and a rural site in Eastern Germany. *Chemosphere* 35 , 2096-2016.

Noll, K. E., Gounaris, V., & Hou, W.-S. (1992). *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*. Michigan: Lewis Publishers, INC.

O'Neill, M. S., Borja-Aburto, V. H., Gol, D., Hertz-Picciotto, I., & Castillejos, M. (2004). Do associations between airborne particles and daily mortality in Mexico City differ by measurement method, region or modeling strategy? *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 14 , 429-439.

O'Neill, M. S., Loomis, D., & Borja-Aburto, V. H. (2004). Ozone, area social conditions, and mortality in Mexico City. *Environmental Research* 94 , 234-242.

Odabasi, M., & Remzi, S. (2005). Phase partitioning of atmospheric formaldehyde in a suburban atmosphere. *Atmospheric Environment* 39 , 5149-5156.

Odabasi, M., & Seyfioglu, R. (2005). Phase partitioning of atmospheric formaldehyde in a suburban atmosphere. *Atmospheric Environment* 39, 28 , 5149-5156.

Pankow, J. F. (1994). An absorptive model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmos. Environ.* , 28, 185-188.

Pankow, J. F. (1998). Further discussion of the octanol/air partition coefficient K_{oa} as a correlating parameter for gas/particle partitioning coefficients. *Atmospheric Environment*, 32 , 1493-1497.

Red Automática de Monitoreo Ambiental. (2004). Gobierno Mexicano de la Ciudad de México.

Rice, A. L., & Quay, P. (2009). Isotopic Composition of Formaldehyde in Urban Air. *Environmental Science and Technology* 43 , 8752-8758.

Ritz, B., Wilhelm, M., & Zhao, Y. (2006). Air pollution and infant death in Southern California 1989-2000. *Pediatrics* 118 , 493-502.

Satsumabayashi, H., Kurita, H., Chag, Y. S., Carmichael, G. R., & Ueda, H. (1995). Photochemical formations of lower aldehydes and lower fatty acids under long-range transport in central Japan. *Atmospheric Environment* 29 , 255-266.

Schifter, I., Díaz, L., López-Salinas, E., Ramos, F., Avalos, S., López-Vidal, G., et al. (2000). Estimation of Motor Vehicle Toxic Emissions in the Metropolitan Area of Mexico City. *Environmental Science and Technology* 34, 17 , 3606-3610.

SEMARNAT. (2009). Retrieved 2012 йил 27-septiembre from <http://www.ine.gob.mx/calair-informacion-basica/524-calair-cont-peligrosos-aire>

Shoeib, M., Harner, T., M., I., & Kannans, K. (2004). Indoor and Outdoor Air Concentrations and Phase Partitioning of Perfluoroalkyl Sulfonamides and Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environmental Science and Technology* 385 , 1313-1320.

Sing, K. (1975). *Characterization of Powder Surfaces*. Londres: Academic Press.

Smith, J. M. (1991). *Ingeniería de la Cinética Química*. México: Continental.

Sofouglu, A., Cetin, E., Bozacioglu, S. S., Sener, G. D., & Odabasi, M. (2004). Short-term variation in ambient concentrations and gas/particle partitioning of organochlorine pesticides in Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment* 38 , 4483-4493.

Strauss, W., & Mainwaring, S. J. (1990). "Contaminación del aire. Causas, efectos y soluciones". Universidad de Melbourne: Editorial Trillas.

Strauss, W., & Mainwaring, S. J. (1990). *Contaminación del aire. Causas, efectos y soluciones*. Universidad de Melbourne: Editorial Trillas.

Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea. In *Apuntes de Química Física Avanzada*. Universidad de Valencia.

Sutherland, J. (1967). *Porous Carbon Solids*. Londres: Academic Press.

Uchiyama, S., Matsushima, E., Kitao, N., Tokunaga, H., Ando, M., & Otsubo, Y. (2007). Effect of Natural Compounds of Reducing Formaldehyde emission from Plywood. *Atmospheric Environment* 41 , 8825-8830.

Vadar, N., Tasdemir, Y., Odabasi, M., Kenneth, E., & Noll. (2004). Characterization of atmospheric concentrations and partitioning of PAHs in the Chicago Atmosphere. *Science of the Total Environment* 327 , 2105-2115.

Van Noort, P. C. (2003). A thermodynamics-based estimation model for adsorption of organic compounds by carbonaceous material in environmental sorbents. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22 N° 6 , 1179-1188.

Viskari, E. L., Vartiainen, M., & Pasanen, P. (2000). Seasonal and diurnal variation in formaldehyde and acetaldehyde concentrations along a highway in Eastern Finland. *Atmospheric Environment* 34 , 917-923.

Wark, K., Warner, C. F., & Davis, W. T. (1999). *Air Pollution: Its origins and control*. United States: 3rd. Edition. Addison Wesley Longman.

Zhang, Y., Huang, W., London, S. J., Song, G., Chen, G., Jiang, L., et al. (2006).
Ozone and daily mortality in Shanghai, China. *Environmental Health Perspectives*
114 , 1227-1232.