

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

CARACTERIZACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE CARBONILOS PRESENTES EN LA CUENCA ATMOSFÉRICA DE TULA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE: LICENCIADA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA: **GUADALUPE DANAE JUÁREZ LULO**



DRA. ROCÍO GARCÍA MARTÍNEZ

Ciudad Universitaria, CDMX, 2023







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.

1. Datos de la alumna

Juárez

Lulo

Guadalupe Danae

55 82 24 53 77

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Ciencias de la Tierra

314124085

2. Datos del tutor

Doctora en Ciencias de la Tierra

Rocío

García

Martínez

3. Datos del sinodal 1 (presidente del jurado)

Doctor en Ingeniería Ambiental

Ricardo

Torres

Jardón

4. Datos del sinodal 2 (vocal)

Doctora en Ciencias de la Tierra

Gema Luz

Andraca

Ayala

5. Datos del sinodal 3 (suplente 1)

Doctor en Ciencias de la Tierra

Guillermo

Montero

Martínez

6. Datos del sinodal 4 (suplente 2)

Doctor en Ciencias de la Tierra

José Abraham

Ortínez

Álvarez

7. Datos del trabajo escrito

Caracterización y cuantificación de carbonilos presentes en la cuenca atmosférica de Tula

67p

2023

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Agradezco la Universidad Nacional Autónoma de México por abrirme las puertas del conocimiento, fomentando en mi un pensamiento crítico buscando construir acciones que resulten útiles y benéficas a la sociedad como esta tesis lo pretende ser. A la Facultad de Ciencias por brindarme los conocimientos y formación necesaria para el desarrollo de la ciencia de forma seria y responsable.

Agradezco también al Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático por ser la institución donde he podido pulir y aplicar los conocimientos adquiridos hasta ahora y que han resultado en el presente trabajo. Así como por la beca otorgada por la misma institución.

A mi tutora, la Dra. Rocío García Martínez, por guiarme a través de todo este proceso y aceptarme en su laboratorio para seguir aprendiendo.

A la Dra. Gema Luz Andraca Ayala, por guiarme a través de todo el proceso experimental y compartir sus valiosos conocimientos conmigo.

A la M. en C. Lida Andrea Solórzano García por ayudarme a resolver dudas acerca de cuestiones experimentales y teóricas que fueron de mucha ayuda.

Al I.Q. Moisés López Carrasco por realizar el muestreo, así como por su valiosa y pertinente opinión durante la elaboración de este trabajo.

Agradezco al Instituto de Ecología y Cambio Climático (INECC), por darme la oportunidad de participar dentro del proyecto titulado "Elementos para la caracterización y diagnóstico de la calidad del aire en la Cuenca Atmosférica de Tula", por los recurso e información utilizada en la realización de mi trabajo de tesis.

Un sincero agradecimiento y admiración a los integrantes del jurado:

Dra. Rocío García Martínez.

Dr. Guillermo Montero Martínez

Dr. Ricardo Torres Jardón

Dr. José Abraham Ortínez

Dra. Gema Luz Andraca Ayala

Por el tiempo que han dedicado a la revisión de esta tesis, así como por sus valiosa correcciones y observaciones.

Por último, pero no menos importante, agradezco al laboratorio de Aerosoles Atmosféricos II y sus integrantes por sus enseñanzas y permitirme trabajar en sus instalaciones durante el desarrollo y escritura de esta tesis.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	1
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES	4
2.1 Objetivo general	5
2.2 Objetivo particular	5
2.3 Hipótesis	5
CAPÍTULO 3: GENERALIDADES DE LA CONTAMINACIÓN DEL AIRE	6
3.1 Contaminación atmosférica y calidad del aire	6
3.2 Procesos de transporte y remoción de contaminantes en la atmósfera	7
3.3 Efectos de la contaminación del aire sobre la salud	9
CAPÍTULO 4: SITUACIÓN DE LA CUENCA ATMOSFÉRICA DE TULA	11
4.1 Generalidades del estado de Hidalgo	11
4.2 Cuenca Atmosférica de Tula	12
4.3 Antecedentes de contaminación en la cuenca atmosférica de Tula	12
4.4 Reacción de la sociedad ante la mala calidad del aire	16
CAPÍTULO 5: LOS CARBONILOS EN LA ATMÓSFERA Y SU IMPORTANCIA	17
5.1 Generalidades del grupo carbonilo	17
5.2 Propiedades fisicoquímicas de los carbonilos de interés ambiental	17
5.3 Principales fuentes de emisión y toxicidad	18
5.4 Los carbonilos en la atmósfera	19
CAPÍTULO 6: METODOLOGÍA	21
6.1 Sitio de estudio	21
6.2 Diseño experimental	21

6.3 Método analítico	25
CAPÍTULO 7: RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	30
CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	53
REFERENCIAS	54
ANEXO 1	58
ANEXO 2	65
ÍNDICE DE FIGURAS	
Figura 3.1: Dispersión de contaminantes en la atmósfera	9
Figura 4.1: Estado de Hidalgo	11
Figura 4.2. Cuenca Atmosférica de Tula	12
Figura 4.3. Rosa de vientos para la región de Tula, Hidalgo	13
Figura 4.4. Trayectoria del viento cercano a la superficie en la CAT y ZMVM	14
Figura 4.5. Emisiones atmosféricas en el estado de Hidalgo	15
Figura 4.6. Explosión en la refinería Miguel Hidalgo	15
Figura 5.1. Aldehídos y cetonas	17
Figura 5.2. Descripción general de fuentes y destrucción de carbonilos en la atmósfera	19
Figura 6.1: Sitio de muestreo	21
Figura 6.2: Parques industriales en el estado de Hidalgo y cerca de la UTTT	22
Figura 6.3: Figura 6.3: Esquema del proceso de muestreo, análisis e interpretación de datos de las mediciones durante la campaña de muestreo en Tula en febrero y marzo de 2022	23
Figura 6.4. Secuenciador y esquema del sistema de muestreo controlado de carbonilos con cartuchos de DNPH.	23
Figura 6.5: Cartucho Waters y conexión del cartucho en el tren de muestreo	24
Figura 6.6: Reacción de derivatización de carbonilos con 2,4-DNPH.	25
Figura 6.7. Ejemplo de curva de calibración	27
Figura 6.8. Filtración de la fase móvil	29
Figura 7.1: Cromatograma arrojado por el equipo de análisis	30
Figura 7.2. Porcentaje de carbonilos encontrados durante el muestreo	32

Figura 7.3. Diagramas de caja y bigote del universo total de concentraciones de carbonilos para todos los periodos de muestreo durante la campaña completa en Tula.	32
Figura 7.4. Histogramas	33
Figura 7.5. Conglomerados jerárquicos	35
Figura 7.6. Carbonilos totales por día	37
Figura 7.7. Concentración para cada carbonilo por día	37
Figura 7.8. Concentración promedio para cada compuesto por periodo de muestreo	38
Figura 7.9. Promedio de carbonilos totales por periodo de muestreo	39
Figura 7.10. Modelo de trayectorias HYSPLIT	39
Figura 7.11. Concentración promedio total e individual para cada compuesto por periodo de muestreo entre el 26 de febrero y el 18 de marzo de 2022 en Tula	40
Figura 7.12. Distribución de carbonilos dentro del promedio por periodo de muestreo	40
Figura 7.13. Sobreposición de rosa de vientos en la región de Tula con centro en la posición de la UTTT para el periodo 1 al 18 de marzo entre las 07:00 y las 19:00 h	46
Figura 7.14. Sobreposición de rosa de vientos la región de Tula con centro en la UTTT para el periodo 07:00 a 10:00 h entre el 1 y 18 de marzo de 2022	46
Figura 7.15. Sobreposición de rosa de vientos la región de Tula con centro en la UTTT para el periodo 10:00 a 13:00 h entre el 1 y 18 de marzo de 2022	47
Figura 7.16. Sobreposición de rosa de vientos la región de Tula con centro en la UTTT para el periodo 13:00 a 16:00 h entre el 1 y 18 de marzo de 2022	47
Figura 7.17. Sobreposición de rosa de vientos la región de Tula con centro en la UTTT para el periodo 16:00 a 19:00 h entre el 1 y 18 de marzo de 2022	47
Figura A1.1. Certificado de análisis del acetonitrilo	58
Figura A1.2. Certificado de análisis de los estándares	59
Figura A1.3. Curvas de calibración	62
Figura A2.1.Propagación de incertidumbre para funciones seleccionadas	67

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 5.1. Propiedades fisicoquímicas de carbonilos con importancia ambiental	18
Tabla 5.2. Fuentes naturales y antropogénicas de algunos carbonilos	20
Tabla 6.1. Características del cromatógrafo HPLC usado para el análisis	26
Tabla 6.2. Preparación de puntos para la curva de calibración	26
Tabla 6.3. LDD y LDQ de los carbonilos analizados	28
Tabla 7.1. Estadística descriptiva de cada compuesto y carbonilos totales medidos durante el muestreo	31
Tabla 7.2. Coeficientes de correlación lineal entre los compuestos encontrados durante la campaña	36
Tabla 7.3. Comparación de los carbonilos atmosféricos formaldehído, acetaldehído, acetona, acroleína, propionaldehído, butiraldehído, benzaldehído, isovaleraldehído y otolualdehído en Tula (UTTT) y otros sitios en México y el mundo	43
Tabla 7.4. Comparación de los cocientes de las concentraciones: formaldehído/acetaldehído y acetaldehído/propionaldehído determinados para Tula (UTTT) y otros sitios en México y el mundo	44
Tabla 7.5. Matriz de correlación de Spearman para las concentraciones de carbonilos determinados durante la campaña y de las variables CO, O3, temperatura ambiente promedio y presión entre las 7:00 y las 19:00 h del 1 al 18 de marzo de 2022	49
Tabla 7.6. Matriz de correlación de Spearman para las concentraciones de carbonilos determinados durante la campaña y de las variables CO, O3, temperatura ambiente promedio y presión entre las 7:00 y las 10:00 h del 1 al 18 de marzo de 2022	49
Tabla 7.7. Matriz de correlación de Spearman para las concentraciones de carbonilos determinados durante la campaña y de las variables CO, O3, temperatura ambiente promedio y presión entre las 10:00 y las 13:00 h del 1 al 18 de marzo de 2022	50
Tabla 7.8. Matriz de correlación de Spearman para las concentraciones de carbonilos determinados durante la campaña y de las variables CO, O3, presión y temperatura ambiente promedio entre las 13:00 y las 16:00 h del 1 al 18 de marzo de 2022	50
Tabla 7.9. Matriz de correlación de Spearman para las concentraciones de carbonilos determinados durante la campaña y de las variables CO, O3, presión temperatura ambiente promedio entre las 16:00 y las 19:00 h del 1 al 18 de marzo de 2022	51
Tabla A2.1 Concentraciones de compuestos carbonilos por cartucho muestreado	65

Glosario de Términos

Direcciones del viento	Norte-noroeste (NNO)	Oeste-sudoeste (OSO)
Norte (N)	Norte-noreste (NNE)	
Sur (S)	Este-noreste (ENE)	
Este (E)	Este-sudeste (ESE)	
Oeste (O)	Sur-sudeste (SSE)	
Oeste-noroeste (ONO)	Sur-sudoeste (SSO)	

RESUMEN

El trabajo se realizó en un sitio periurbano dentro de la Cuenca Atmosférica Tula (CAT) ubicada en el estado de Hidalgo, el cual se encuentra conformado por los municipios de Atitalaquia, Atotonilco de Tula, Chilcuautla, Mixquiahuala de Juárez, Progreso de Obregón, Tepeji del Río de Ocampo, Tepetitlán, Tetepango, Tezontepec de Aldama, Tlahuelilpan, Tlaxcoapan y Tula de Allende. La CAT se ve impactada por la gran cantidad de industrias ubicadas a su alrededor, donde las fuentes principales de contaminación son la actividad industrial que se lleva a cabo en la zona, como ejemplo de ello son la refinería "Miguel Hidalgo" y la central termoeléctrica "Francisco Pérez Ríos" de la Comisión Federal de Electricidad (CFE), ambas ubicadas al norte de Tula. En los alrededores también se encuentran las cementeras Holcim-Apasco, Cemex, Lafarge Cruz Azul y Caleras Beltrán, además de empresas de la industria química, metalúrgica, metalmecánica, entre otras. Entre los contaminantes presentes en la tropósfera baja derivado de los procesos de refinación y de la combustión incompleta de los hidrocarburos por emisiones vehiculares e industriales se encuentran los compuestos carbonilos. El objetivo establecido en este trabajo fue caracterizar y cuantificar los niveles de carbonilos en la atmósfera en la región de la CAT, Hidalgo e identificar sus posibles fuentes. Los carbonilos detectados fueron: formaldehído, acetaldehído, acetona, acroleína, propionaldehído, butiraldehído, benzaldehído, isovaleraldehído y o-tolualdehído, presentes en la atmósfera de la CAT. La campaña de muestreo se llevó a cabo, del 26 de febrero al 18 de marzo del 2022 en un horario desde las 7:00 a 19:00h en intervalos de 3 horas, completando un total de cuatro periodos de muestreo por día. El universo de estudio consistió en un total de 82 muestras las cuales fueron colectadas utilizando un muestreador semi-automático secuencial, para la cuantificación de carbonilos se utilizaron cartuchos adsorbentes empacados con DNPH (2,4-Dinitrofenilhidrazina). El análisis instrumental de los compuestos carbonilo se llevó a cabo por la técnica de Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento (por sus siglas en inglés, HPLC), utilizando un detector UV (ultravioleta) operado a 360 nm de acuerdo al método US-EPA TO11. Las concentraciones medidas estuvieron por debajo de estudios realizados en la misma zona, aun comparándolas con sitios urbanos, rurales y forestales de nuestro país y fuera de México. Se observó que se mantuvo una proporcionalidad en las contribuciones individuales de los carbonilos variando solamente la concentración. Los comportamientos fueron evaluados tanto con análisis de correlaciones entre ellos como con las concentraciones de contaminantes criterio (CO y O₃) medidos en la Universidad Tecnológica de Tula-Tepeji (UTTT) e integrados en concentraciones promedio para los mismos subperiodos de tiempo.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Los aldehídos y cetonas son compuestos simples que contienen un grupo carbonilo en su estructura, por lo cual, en general a estas sustancias se les identifica como carbonilos. Los carbonilos son una fuente importante de radicales que influyen directamente en la capacidad oxidativa de los compuestos de nitrógeno y son precursores importantes del ozono (O₃) y de los aerosoles orgánicos secundarios (SOA) (Liu et al., 2022). En la tropósfera los aldehídos y cetonas se emiten directamente de diferentes fuentes naturales y antropogénicas, o bien se forman a través de procesos de oxidación secundaria de sustancias como los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's) emitidos de forma biogénica y antropogénica, por lo que su formación va de acuerdo a las características del carbonilo, a la variación temporal y espacial, ya que sus concentraciones en un área determinada se asocian con la influencia combinada de las emisiones primarias, la formación secundaria, la evolución química, la transformación física, el transporte de masas de aire y la deposición (Stavarakou et al., 2009; Parrish et al., 2012). En estudios recientes se ha sugerido que el formaldehído, acetaldehído y la acetona son las especies de monocarbonilo identificadas con mayor frecuencia con abundancias relativamente más altas (Liu et al., 2022). Las concentraciones más altas de carbonilos detectadas se han encontrado generalmente en áreas urbanas, industriales, al borde de la carretera y viento debajo de este conjunto de fuentes que en áreas suburbanas y rurales, no industriales. En áreas rurales y forestales los carbonilos se emiten de forma biogénica. Así mismo, las variaciones temporales sugieren ser más altas en verano que en invierno, y durante el día que, durante la noche, lo que se asocia principalmente con su formación fotoquímica debido a la temperatura y a la intensidad de la radiación solar que se intensifica en verano y durante el día (Knote et al., 2014; Ling et al., 2017). Los carbonilos primarios y secundarios experimentan evolución química, es decir, oxidación por radicales OH⁻ (hidroxilo) y NO₃⁻ (nitratos) así como transformación física, es decir, fotólisis por radiación UV en la atmósfera, lo que hace que los carbonilos sean un origen importante de radicales que influyen directamente en la capacidad oxidativa, formación de reservorios de O₃, SOA y nitrógeno (Jenkin y Clemitshaw, 2000; Lary y Shallcross, 2000; Mason et al., 2001). También experimentan procesos de degradación y formación secundaria de carbonilos en la atmósfera, seguidos de la especiación de carbonilos, la distribución de fuentes y su abundancia en diferentes ambientes alrededor del mundo.

Por otro lado, la formación secundaria de carbonilos no se limita a la oxidación fotoquímica de los hidrocarburos (Liu et al., 2022) y COV's , puesto que en la noche la fuente predominante de aldehídos podrían ser las reacciones de alquenos con O₃ y NO₃⁻ (Altshuller, 1993; Waxman et al., 2013; Mellouki et al., 2015). Mientras tanto, las fuentes primarias y secundarias de carbonilos dependen de la época del año, la hora del día y las características de las fuentes móviles (tipo de vehículos y principal tipo de combustible, así como procesos industriales de la zona). Por ejemplo, se ha demostrado que las emisiones de formaldehído y, en algunos casos, también de acetaldehído,

aumentan con el uso de combustibles oxigenados, incluidos metanol, etanol y metil ter-butil éter (MTBE) (Bakeas et al., 2003). Así, se puede pronosticar que, sí aumenta el uso de vehículos que utilizan metanol o gas natural, las emisiones de aldehídos primarios, especialmente formaldehído, predominarán sobre su producción secundaria, particularmente durante los períodos nocturnos y de madrugada (Altshuller, 1993). Por ejemplo la oxidación por los radicales de O₃, OH⁻ y NO₃⁻ del isopreno (C₅H₈) o COV's de origen biogénico como alcoholes, ésteres, etc., produciendo carbonilos como formaldehído, metacroleína y metil vinil cetona, que tienen presiones de vapor y reactividades atmosféricas más bajas que el C₅H₈, y se oxidarían aún más para formar SOA a través de partículas de gas partición (Carlier et al., 1986; Spaulding et al., 2003; Pinho et al., 2005). Otras fuentes de contaminación se encuentra el transporte de combustión interna, así como la combustión en estufas y calentadores de baño; también materiales de construcción como la madera y la quema de tabaco son fuentes de estos contaminantes (Báez et al., 2008), dichos contaminantes son precursores de O₃, que es uno de los principales componentes del smog urbano (García, 2002), por lo que resulta necesario llevar a cabo trabajos de monitoreo en zonas donde la contaminación por efecto antropogénico tiene un gran impacto.

En el caso de CAT las fuentes principales de contaminación son las emisiones industriales, mientras que el río Tula se contamina debido a los desechos de aguas negras que ahí llegan desde la Ciudad de México (CDMX) y el Estado de México dando paso a la volatilización de carbonilos disueltos en estas aguas, así como la actividad urbana y periurbana que se lleva a cabo en el área. Esta zona resulta ser de particular importancia también, ya que se ubica dentro del Valle del Mezquital, donde se realiza actividad agrícola muy importante. Aunque los desechos orgánicos que contaminan a la región pueden resultar convenientes para la producción agrícola, lo cierto es que la contaminación del suelo, agua y aire pone en riesgo la salud de los habitantes del lugar. De ahí la importancia de llevar a cabo un monitoreo de contaminantes y en particular de la formación de compuestos orgánicos como los carbonilos, con diversos fines que van desde informar a la población hasta generar los datos suficientes para que las autoridades correspondientes realicen las acciones necesarias al mismo tiempo que se divulga la información obtenida para dar a conocer estos temas de importancia a la sociedad en general. Por lo anterior, a lo largo de esta tesis se abordarán los antecedentes, importancia e impacto de la contaminación atmosférica y en particular de los carbonilos. Esta tesis es parte del proyecto de colaboración conjunta entre el Instituto de Ecología y Cambio Climático (INECC) y el Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático (ICAyCC), durante el 2022 titulado "Elementos para la caracterización y diagnóstico de la calidad del aire en la Cuenca Atmosférica de Tula".

CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES

El aire que respiramos tiene una composición muy compleja y contiene alrededor de mil compuestos diferentes (Ministerio del ambiente, 2021). Los principales elementos que se encuentran en el aire son nitrógeno (N₂), oxígeno (O₂) e hidrógeno (H). Sin estos tres compuestos, la vida en la Tierra sería imposible. La calidad del aire está determinada por su composición. La presencia o ausencia de varias sustancias y sus concentraciones son los principales factores determinantes de la calidad del aire. Debido a esto, la calidad del aire se expresa mediante la concentración o intensidad de contaminantes, la presencia de microorganismos, o la apariencia física. La contaminación atmosférica a nivel global, principalmente la antropogénica, representa un riesgo a la salud de los ecosistemas y por tanto a las poblaciones humanas como parte de estos, siendo la vía de exposición más directa la aspiración de los contaminantes al respirar. Entre los compuestos emitidos por la industria se encuentran los carbonilos, que son de importancia sanitaria y ambiental, de ahí la importancia de su monitoreo y estudio. La asociación directa de algunos contaminantes con daños a la salud y los ecosistemas ha sido reconocida en episodios graves, siendo uno de los ejemplos más significativos lo sucedido en Inglaterra a principios del siglo XIX cuando el cambio de color en la corteza de los árboles debido a emisiones industriales llevó a la llamada polilla moteada (Biston betularia) a adaptarse a las nuevas condiciones cambiando su color para camuflarse con las oscurecidas cortezas. También se presentaron otros eventos desafortunados como la "niebla asesina" que tuvo lugar en Donora, Pensilvania durante 1948, y más tarde "La gran niebla" en Londres que se desarrolló durante 1952. Desde la aparición del smog fotoquímico en Los Ángeles en la década de 1960, diversos estudios se han llevado a cabo sobre los compuestos de aldehídos y cetonas (Li et al., 2020).

En México, se tiene evidencia científica sobre los daños causados por gases oxidantes como el O_3 , a los bosques de coníferas y a otros tipos de vegetación en las zonas del Ajusco y del Desierto de los Leones (Hernández y Benavides, 2015), al oeste de la CDMX. Por ejemplo, en el estudio realizado por Solórzano García (2017) se determinaron los factores de emisión para diferentes carbonilos, para las biomasas de pino, encino, hojarasca y maíz, observando que las emisiones provenientes de dichas biomasas dependen en su totalidad de la composición química de cada una de ellas. Como resultado principal se obtuvo el factor de emisión (FE) para el propionaldehído proveniente de la quema de hojarasca $FE = 0.003 \pm 0.001 \, mg/Kg$, reportado como biocombustible y la quema de caña de azúcar. En China, los estudios comenzaron a surgir en la década de 1990, Xu, 2009; Rao et al. 2016 estudiaron los compuestos de aldehídos y cetonas en Beijing y demostraron que la quema de carbón y las emisiones de escape de los vehículos de motor pueden haber sido las fuentes principales. Con los avances de la ciencia y tecnología se ha podido estudiar más a fondo cuales son las consecuencias (para humanos y ecosistemas) de la presencia de contaminantes en la

atmósfera, llevando a las poblaciones y gobiernos a tomar medidas para el control de este problema y al mismo tiempo buscar soluciones a los efectos negativos ya generados.

Siendo la contaminación atmosférica un problema de ciudades industrializadas, México no se queda atrás. En el caso de nuestro país, una de las zonas más estudiadas ha sido la CDMX; sin embargo, en la CAT también existe una situación de importancia respecto a la contaminación atmosférica, siendo las fuentes principales las industrias que ahí existen como es el caso del corredor Industrial de Tula-Tepeji del Río, donde los pobladores se han quejado de la contaminación generada esperando pronta respuesta de las autoridades. Con base en lo anteriormente expuesto, se consideró importante realizar una campaña corta de mediciones que permitiera la evaluación y caracterización carbonilos durante el mes de marzo del 2022 para así poder evaluar los niveles de contaminación por estos compuestos a los que están expuestos los habitantes de la CAT.

2.1 Objetivo general

Caracterizar y cuantificar los niveles de carbonilos en la atmósfera en la región de la CAT, Hidalgo e identificar sus posibles fuentes.

2.2 Objetivo particular

Determinar la concentración de compuestos carbonilos en la CAT, para identificar su posible origen, formación, transporte y su rol como precursores de O_3 , a partir de mecanismos fotoquímicos.

2.3 Hipótesis

Sí el complejo industrial de Tula es una fuente de emisión de carbonilos, entonces la formación de compuestos orgánicos secundarios es la principal fuente de formación de O₃.

CAPÍTULO 3: GENERALIDADES DE LA CONTAMINACIÓN DEL AIRE

3.1 Contaminación atmosférica y calidad del aire

Las sustancias contaminantes pueden estar presentes en todas las esferas terrestres: geósfera, biósfera, hidrósfera, atmósfera e incluso exósfera, y por lo tanto están presentes en matrices como el suelo, agua y aire. Y debido a que las esferas terrestres interactúan entre sí, los tiempos de vida y de residencia varían según la naturaleza fisicoquímica de la sustancia y de las condiciones del lugar donde se encuentra. Y aunque sabemos que los contaminantes pueden ser de origen tanto natural (emisiones volcánicas, incendios naturales) como antropogénico (fuentes móviles como el transporte público o fuentes fijas como la industria), lo cierto es que muchos de los contaminantes presentes en el ambiente pueden resultar perjudiciales para los ecosistemas y por ende para los seres humanos. La Organización Mundial de la Salud (OMS, por sus siglas en español) define como contaminación atmosférica (o contaminación del aire), a la presencia de una sustancia química, fenómeno físico o biológico que altera las características naturales de la atmósfera. La presencia de estos agentes puede causar afectaciones a plantas, animales, seres humanos e incluso a la infraestructura y visibilidad.

En el caso de la atmósfera, las sustancias contaminantes se encuentran como aerosoles (partículas sólidas o líquidas suspendidas en el aire) como es el caso del Material Particulado (PM), también en forma de gases como los óxidos de nitrógeno (NOx) y azufre (Amable et al., 2017), también se generan hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's) entre los cuales se encuentran los carbonilos. La calidad del aire dependerá de concentración de contaminantes en la atmósfera (UCAR,2020).

Los criterios para definir cuando hay una buena calidad del aire dependen de la normatividad y políticas ambientales de cada lugar; sin embargo, en términos coloquiales, se puede decir que la calidad del aire en zonas urbanas es buena cuando hay visibilidad y cantidades bajas de partículas sólidas y contaminantes químicos como gases, mientras que una baja visibilidad y altos niveles de contaminantes se entienden como que la calidad del aire es mala (UCAR, 2020).

El tema de los efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud del ser humano no es nuevo, pues se tiene registro de eventos desastrosos de esta índole desde el siglo pasado. Por ejemplo, en Londres, Inglaterra, durante el año de 1880 murieron 2200 personas debido a una masa de aire tóxico que contenía dióxido de azufre (SO₂) y PM, dicha nube se generó debido a las emisiones de carbón por parte de la industria y calefacciones (Etzel, 2000). Más tarde, en 1948 en la comunidad de Donora en estado de Pensilvania, Estados Unidos, una "niebla asesina" causó la muerte de al menos 20 personas (Helfand, Lazarus y Theerman, 2001) y de nuevo en Londres en el año de 1952 un evento de contaminación agravado por una inversión térmica prolongada por varios días (Schwartz

y Marcus, 1990) dejó un saldo de 4,000 víctimas (Waller, 1966). Podemos darnos cuenta de que la contaminación atmosférica ha sido parte de la historia de la humanidad (además de las fuentes naturales), desde la quema de biomasa con el descubrimiento del fuego hasta hoy en día con la industria.

Diversos estudios se han realizado en cuestión del estudio de la atmosfera de México en cuanto a contaminación del aire se refiere, pues en las grandes ciudades la emisión de contaminantes por parte de automóviles e industria ha generado serios problemas en la calidad del aire, trayendo como consecuencia afectaciones a la salud de los ciudadanos. Como caso representativo podríamos mencionar a la CDMX con la aplicación de Contingencia Ambiental Atmosférica por O₃ y PM cada que las condiciones atmosféricas son propicias para declarar contingencia. Es por lo que se ha hecho necesario evaluar los efectos de los contaminantes sobre la salud de las personas y con los avances en tecnología y medicina, ha sido posible evaluar de forma más específica como es que estos compuestos afectan la fisiología del ser humano.

3.2 Procesos de transporte y remoción de contaminantes en la atmósfera

Se pueden desarrollar eventos a distintas escalas meteorológicas, a microescala (o local) cuando las perturbaciones atmosféricas ocurren en tiempo de minutos a horas y en un perímetro de aproximadamente 2 km (por ejemplo, emisiones hogareñas que afectan al vecindario entero), a mesoescala cuando se habla de horas a meses en un perímetro de 2 a 200 km (como cuando se declaran contingencias en la CDMX) y de macroescala o nivel planetario cuando el tiempo y espacio superan las escalas anteriores (por ejemplo, el transporte de polvo desde el Sáhara en África).

Podemos agrupar a las sustancias en cuestión en dos grupos:

- Contaminantes primarios: Son los que se emiten directamente a la atmósfera como el SO₂, CO, etc.
- Contaminantes secundarios: Son los que se forman mediante procesos químicos en la atmósfera a partir de los contaminantes primarios, como los NOx, ácido nítrico (HNO₃), ácido sulfúrico (H₂SO₄) compuestos a partir del cual se forma la lluvia ácida; el O₃ se forma debido a reacciones fotoquímicas a partir de precursores como los NOx y los COV's.

Como se dijo antes, las esferas de la Tierra no son estáticas, y debemos recordar que la atmósfera prácticamente tiene interacciones con el resto de las esferas terrestres (figura 3.1). Además, en esta esfera es donde se llevan a cabo los fenómenos meteorológicos, donde ocurren lluvias, tornados, ráfagas de viento, huracanes, etc. Entonces, es de esperarse, que debido a este dinamismo los contaminantes que aquí se encuentran también se muevan.

La naturaleza física y química del contaminante junto con las condiciones climatológicas, meteorológicas, orográficas y geográficas de un lugar definirán el tiempo de vida y residencia de dichos contaminantes. Hablando por ejemplo del PM, el que tan lejos llegaran desde su fuente de

emisión (dispersión) se verá afectado por la velocidad, dirección del viento, su tamaño y su dependencia con la intensidad del viento. Por regla, partículas grandes se sedimentarán más cerca y rápido con viento lento, y las PM finas podrán viajar más lejos aún con viento lento. Al mismo tiempo el transporte de contaminantes también se verá afectado sí dicha corriente de aire pasa a través de una llanura o a través de los edificios, pues la velocidad del viento aumenta con la altura de las edificaciones (donde la fricción se hace menor) mientras que disminuye al acercarse a la superficie (la velocidad es menor debido a la fricción originada por la rugosidad). Al conjunto de capas que van desde el estrato donde la velocidad es cero hasta el estrato donde el viento tiene velocidad libre se le llama capa límite (López, 2016). Mientras menos obstáculos y fricción presente el viento, el flujo será más laminar con respecto a aquel que fluye con más obstáculos y fricción (flujo turbulento). La remoción de contaminantes por transporte de un lugar a otro será más viable con un flujo de viento laminar. En un flujo turbulento los contaminantes tienden a recircular el mismo lugar. De igual manera, será más fácil que partículas de menor peso molecular y gases se transporten mejor que aquellos compuestos más pesados, también la forma de las partículas influirá en su transporte.

Lo anterior define la escala en la que los contaminantes actuarán. Ya sea que los contaminantes se transporten a otro lugar o se queden cerca del lugar de origen, aquellos cuya composición implique sustancias reactivas tendrán un tiempo de residencia menor (como los precursores del O₃) que aquellos con sustancias más estables (como el PM), mientras que los gases, por su condición de gases, pueden transportarse a grandes distancias y alturas, por lo que su tiempo de residencia dependerá de su estabilidad, por ejemplo, de acuerdo con la NOM-022-SSA1-2019 el tiempo de residencia del SO₂ en la atmósfera es de es de 3 a 5 días. Los aerosoles pueden permanecer suspendidos en la atmósfera o depositarse de forma seca o húmeda. Cuando las partículas son sólidas, debido a su peso y por gravedad se depositan sobre cuerpos de agua, el suelo e incluso sobre seres vivos; cuando los componentes de las partículas son solubles, estás se disuelven en el agua presente en la atmósfera y cuando llueve estos son arrastrados hacia las matrices antes mencionadas.

Cuando los contaminantes se depositan en una o varias matrices, se integran a otros procesos biogeoquímicos y se mueven entre las esferas terrestres. Por ejemplo, durante el tiempo suficiente, las sustancias que se depositaron en el suelo pueden formar parte de una roca sedimentaria y eventualmente formar parte del magma en el manto terrestre a través del ciclo de las rocas. Aquellas sustancias que se depositan en el océano pueden de igual manera depositarse en las rocas y a su vez transportarse a través de las corrientes marinas y a través de reacciones químicas, volver a formar parte de la atmósfera, aquellos componentes en el suelo y el agua pueden integrarse a la cadena trófica. Por lo que se menciona que matrices como el suelo, las rocas, el océano, la atmósfera y hasta los seres vivos funcionan como reservorios de algunos elementos como carbono o los metales pesados.

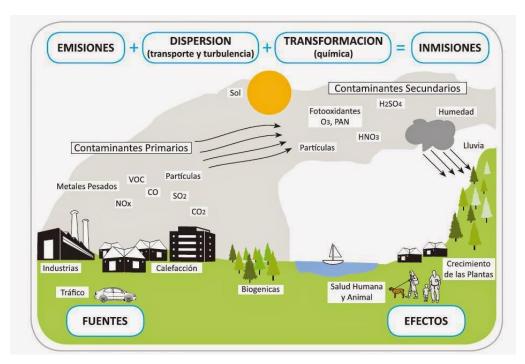


Figura 3.1: Dispersión de contaminantes en la atmósfera. Fuente: https://infoaireperu.minam.gob.pe/transporte-y-dispersion/

3.3 Efectos de la contaminación del aire sobre la salud

La exposición a altos niveles de contaminación atmosférica puede causar una variedad de problemas a la salud, incrementa el riesgo de infecciones respiratorias, enfermedades cardiacas y cáncer de pulmón, además de complicar padecimientos de personas previamente enfermas (OMS, 2022). De acuerdo con la OMS, entre los contaminantes más peligrososse encuentran las partículas PM_{2.5}, que son partículas de tamaño muy fino y son más propensas a penetrar en las áreas más profundas del sistema respiratorio. Además, la misma organización ha estimado que el aumento de la contaminación del aire ha causado más de siete millones de muertes por año (OMS, 2014). Los países en desarrollo las poblaciones son más vulnerables.

Las afectaciones a la salud varían de acuerdo con la exposición (aguda o crónica), el nivel de contaminación (calidad del aire), el tipo de contaminante, edad de las personas, comorbilidades. La mortalidad es el efecto sobre la salud más estudiado en relación con la causalidad atribuida a la contaminación atmosférica (Ferrer y Escalante, 2009). De acuerdo con datos de la OMS, para el 2014, la estimación de muertes por enfermedades cardiovasculares relacionadas con la contaminación atmosférica fue la siguiente:

Muertes por contaminación en atmosférica en exteriores:

- 40% por cardiopatía isquémica.
- 40% por accidente cardiovascular.
- 11% por Enfermedad Pulmonar Obstructiva Crónica (EPOC).

- 6% por cáncer pulmonar.
- 3% por infecciones agudas en vías respiratorias en niños.

Muertes por contaminación atmosférica en interiores:

- 34% por accidente cerebrovascular.
- 26% por cardiopatía isquémica.
- 22% EPOC.
- 12% por infecciones agudas en vías respiratorias en niños.
- 6% por cáncer de pulmón.

El O₃ puede generar cambios en el sistema inmune, enfermedades respiratorias crónicas y cambios en las funciones y estructura de los órganos, también se ha estimado que la mortalidad en niños se ve incrementada en un 2.7% frente a un aumento de 10 ppb en las concentraciones de O₃ (Borja et al, 1998 y Daniels et al, 2000). Loomins et al., 1999 realizaron un estudio de series de tiempo en México y llegaron a un resultado similar.

Estudios en diversas ciudades con problemas en la calidad del aire, como lo es la CDMX, han encontrado que aumentos de $10 \, \mu m^{-3}$ en PM_{10} están asociados a enfermedades de neumonía (2.5%) y asma (1.72%) (Ferrer y Escalante, 2009).

Las afectaciones a la salud no son solo de índole sistémico, sino que también puede verse afectada la salud mental de las personas, pues al ser la contaminación atmosférica parte del cambio global y cambio climático, la situación puede actuar como un estresor para algunas personas (Trombley y colaboradores, 2017; Sabando, 2021).

Cabe mencionar también que, sí la salud de la población se ve afectada, también se verá afectada la productividad de las personas, trayendo a su vez más complicaciones socioeconómicas y ambientales para resolver los padecimientos antes mencionados.

CAPÍTULO 4: SITUACIÓN DE LA CUENCA ATMOSFÉRICA DE TULA

4.1 Generalidades del estado de Hidalgo

Según datos del INEGI, el estado de Hidalgo (figura 4.1) tiene una superficie de 20.8 mil km² (el 1.1% del territorio nacional) con una población de 3,082,841 habitantes (el 2.4% del total del país), donde la población se distribuye en 57% urbana y 43% rural. En cuestiones a clima y vegetación el 39% del estado presenta clima seco y semiseco, el 33% templado subhúmedo el 16% cálido húmedo, 6% cálido subhúmedo y el restante 6% templado húmedo, estos últimos se presentan en la zona de la huasteca.

La temperatura media anual es de 16°C. La temperatura mínima del mes más frío, enero, es alrededor de 4°C y la máxima se presenta en abril y mayo que en promedio es de 27°C.

Las lluvias se presentan en verano, en los meses de junio a septiembre, la precipitación media del estado es de 800 mm anuales.



Figura 4.1: Estado de Hidalgo. Fuente: https://es.wikipedia.org/wiki/Estado_de_Hidalgo

El clima seco y semiseco favorece el crecimiento de plantas cactáceas como el maguey pulquero, tuna y nopal. La superficie del estado forma parte de las provincias de la Sierra Madre Oriental y el eje Neovolcánico. La altura máxima es de 3380 metros sobre el nivel del mar (m.s.n.m) mientras que la altura más baja en superficie es de 100 m debido a valles. Al centro y occidente se localiza Mineral del Monte, sierras de origen sedimentario e ígneo extrusivo o volcánico.

4.2 Cuenca Atmosférica de Tula

La CAT (figura 4.2) está integrada por 12 municipios y cuenta con 58 empresas locales y federales: una refinería ("Miguel Hidalgo") y una central termoeléctrica de ciclo combinado ("Francisco Pérez Ríos"), seis cementeras, cuatro caleras, industria metalmecánica y química entre otras (INECC, 2020), así como también se desarrolla una actividad agrícola importante en la región del Valle del Mezquital, zona la cual se riega con las aguas negras y con desechos industriales provenientes de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM).

Esta cuenca es una de las tres cuencas atmosféricas del estado de Hidalgo, las otras dos son la cuenca de Pachuca y la cuenca de Tulancingo (INECC, 2020).

4.3 Antecedentes de contaminación en la cuenca atmosférica de Tula

En el corredor industrial Tula-Tepeji del Río se encuentran sedes industriales importantes desde el punto de vista de emisiones a la atmósfera, ya que ahí se ubican cementeras, industria petroquímica, termoeléctrica, entre otras.

Atitalaquia Atotonilco de Tula Chilcuautla Mixquiahuala de Juárez Progreso de Obregón Tepeji del Río de Ocampo Tepetitlán Tetepango Tezontepec de Aldama Tlahuelilpan Tlaxcoapan Tula de Allende

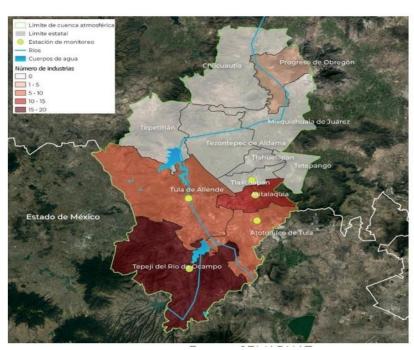


Figura 4.2. Cuenca Atmosférica de Tula. Fuente: INECC,2020.

La Zona Metropolitana de Tula Hidalgo (ZMTu) se conforma por los municipios de Atitalaquia, Atotonilco de Tula, Tlahuelilpan, Tlaxcoapan y Tula de Allende, en conjunto presentan la dinámica industrial más importante del estado de Hidalgo y por ello presenta los niveles más elevados de emisiones de contaminantes atmosféricos; sin embargo, no hay evidencia de coordinación entre los 5 municipios para resolver el problema (Vargas, 2018). El impacto generado por las diversas industrias afecta de formas diferentes. Por ejemplo, las cementeras generan un riesgo de alto impacto a la población, pues en los procesos llevados a cabo se realiza extracción minera de piedra caliza a

cielo abierto, otro proceso involucra la combustión de materiales que arrojan sustancias peligrosas a la atmósfera. A partir del 2007 los hornos donde se hace la incineración antes mencionada, también se comenzó a utilizar para incinerar otros residuos industriales, de biomasa y hasta hospitalarios, generando otro tipo de emisiones (Hernández, 2020).

Del transporte de emisiones de contaminantes por acción del viento, encontramos que el impacto de las emisiones del complejo industrial de Tula hacia la población de Tula presenta un potencial bajo, ya que los vientos llegan principalmente desde el N y NNE, seguidas de vientos desde el NE y S. También pueden presentarse eventos de corta duración donde el viento proviene de dirección NE, ENE y E, con impacto directo en Tula (Figura 4.3).

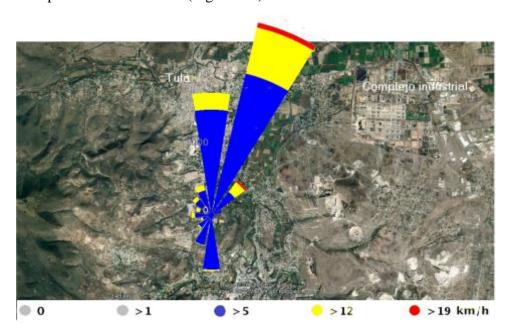


Figura 4.3. Rosa de vientos para la región de Tula, Hidalgo. *Fuente: https://www.meteoblue.com/es/tiempo/historyclimate/climatemodelle d/tula-de-allende_m%C3%A9xico_3515064.*

En mayor escala, el impacto de las emisiones del complejo industrial de Tula y de la zona que abarca cementeras y otro tipo de industria dentro de la CAT, podría tener potencial de afectar la zona norte de la ZMVM. García et al., (2014) realizaron modelos numéricos de los campos de viento dominantes en la región que abarca Tula y la ZMVM, para analizar el impacto de las emisiones (de Tula) sobre la ZMVM, a partir de estos modelos se confirmaron las observaciones realizadas por la Secretaría de Medio Ambiente (SMA, 2006), las cuales describen como las trayectorias de los vientos dominantes convergen en la CAT y drenan hacía la zona norte de la ZMVM (figura 4.4). Esto resulta relevante para el transporte de contaminantes atmosféricos.

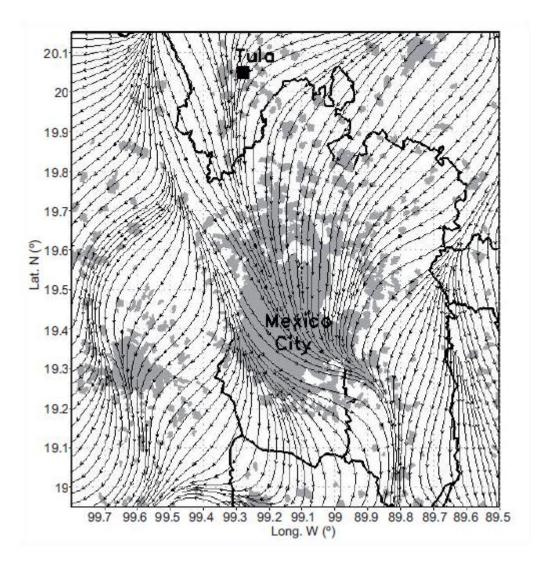


Figura 4.4. Trayectoria del viento cercano a la superficie en la CAT y ZMVM. Fuente: García et al., 2014.

Con base en el inventario estatal de contaminantes criterio de 2016, se determinaron las emisiones antropogénicas en el estado de Hidalgo, donde se encontró que la CAT es la mayor generadora de contaminantes en Hidalgo (figura 4.5), ya que aporta el 97% del SO₂, 45% de PM_{2.5}, y el 43% de NOx emitidos en el estado; también se encontraron emisiones de COV's (entre los cuales se encuentran los carbonilos), y de amoniaco (NH₃) (INECC, 2020).

En una evaluación realizada por el INECC sobre el estado de la calidad del aire en la CAT durante 2018 se encontró que se rebasaron los límites establecidos por las Normas Oficiales Mexicanas (NOM's) para PM₁₀, PM_{2.5} y O₃ (INECC, 2020). Esto sugiere que las estaciones de monitoreo usadas para dicha evaluación no se ubican viento debajo de las plumas de dispersión de contaminantes provenientes del complejo industrial y que las mediciones de PM corresponden a la industria cementera y no a la refinería ni la central termoeléctrica. Mientras que el O₃ registrado probablemente corresponde al estado regional de este contaminante.

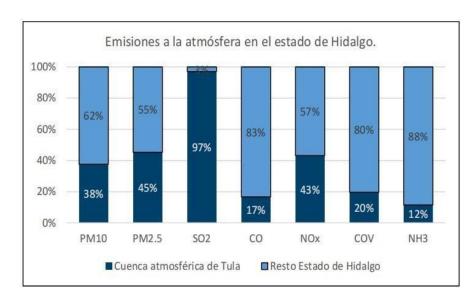


Figura 4.5. Emisiones atmosféricas en el estado de Hidalgo. Fuente: INECC, 2020.

Es importante mencionar que debido al tipo de actividades económicas que se llevan a cabo en Tula los accidentes industriales son una posibilidad, siendo estos una fuente de emisiones también. Por ejemplo, hacia el 2012, autoridades de Protección Civil en el estado de Hidalgo evacuaron de forma preventiva alrededor de siete mil personas debido a una explosión en el interior de una empresa de pesticidas provocando así una nube tóxica, esto sucedió también el en corredor Tula-Tepeji (en el municipio de Atitalaquia) (Peña et al., 2020). Más tarde, en noviembre 2018, hubo una explosión en la refinería Miguel Hidalgo (figura 4.6), generando emisiones de partículas y otros contaminantes (El Universal, 2018).



Figura 4.6. Explosión en la refinería Miguel Hidalgo. Fuente: El Universal, 2018.

4.4 Reacción de la sociedad ante la mala calidad del aire

Es importante tomar en cuenta que la región de Tula no solo sufre por contaminación atmosférica a partir de emisiones industriales, sino también por contaminación del agua y suelo, es por la gravedad de la situación y la inacción del gobierno que han surgido movimientos sociales conformados por ciudadanos quienes buscan enfrentar a las empresas a través del uso de sus propios recursos ya que las autoridades municipales y estatales no les dan apoyo, además de que autoridades pueden estar coludidas con las empresas (Hernández, 2020) influyendo así en la toma de decisiones y en la información que se comparte a la población.

Una de las organizaciones más representativas es la Unión de Organizaciones Ecologistas de los Estados de Hidalgo, México y Querétaro (UDOEHMQ) que desde el 2000 ha exigido a las autoridades y a la iniciativa privada den cumplimiento a las normas y leyes ambientales (Peña et al., 2020). Pues, además de las leyes locales y las NOM's, el tener una vida digna dentro de un medio ambiente sano es un derecho constitucional, así especificado en el artículo 4° de la Constitución Política de los Estado Unidos Mexicanos.

A pesar de que instituciones como la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) ya hayan implementado algunas medidas para evitar la contaminación, los esfuerzos serán poco tangibles sí la cooperación entre municipios no se hace presente.

CAPÍTULO 5: LOS CARBONILOS EN LA ATMÓSFERA Y SU IMPORTANCIA

5.1 Generalidades del grupo carbonilo

Los compuestos conocidos como carbonilos pertenecen al grupo de los COV's, los cuales son compuestos pertenecientes a diferentes familias (alcoholes, aldehídos, cetonas, terpenos, etc.) y tienen en común la base química del carbono, además de la particularidad de volatilizarse en la atmósfera a temperatura ambiente de forma relativamente rápida (Silva, 2021).

El grupo carbonilo consiste en la doble unión entre un átomo de carbono y otro de oxígeno, el cual comparte dos de sus seis electrones de valencia con el carbono, los cuatro electrones restantes permanecen sin unión. El átomo de carbono comparte dos electrones de valencia con el oxígeno y los dos restantes se unen a otros átomos (Ouellette y Rawn, 2018).

El grupo carbonilo está unido a un átomo de hidrógeno. y un grupo alquilo (**R**) o un grupo aromático (**Ar**) en otros aldehídos. Cuando el átomo de carbono de la molécula se une a otros átomos de carbono, entonces el compuesto es una cetona. Los grupos entonces son combinaciones de alquilos o grupos aromáticos (Ouellette y Rawn, 2018). Un aldehído puede escribirse con la fórmula condensada **RCHO** o **ArCHO**, donde el **CHO** indica que los átomos de hidrógeno y oxígeno están unidos al átomo de carbono del grupo carbonilo. Una cetona tiene la formula condensada como **RCOR**, en la cual el **CO** representa el grupo carbonilo y los dos grupos **R** se encuentran al lado del grupo **CO** están unidos al átomo de carbono del grupo carbonilo (figura 5.1) (Ouellette y Rawn, 2018). Tanto los aldehídos como las cetonas conforman a los carbonilos alifáticos y se sabe que por lo menos 25 de estos compuestos son emitidos al ambiente, mientras que los carbonilos olefinicos se caracterizan por contener al menos un doble enlace carbono-carbono en el grupo funcional **R''** (Solórzano, 2017).

5.2 Propiedades fisicoquímicas de los carbonilos de interés ambiental

Por lo anteriormente mencionado, hay carbonilos que resultan ser de interés ambiental, entonces es necesario conocer sus características fisicoquímicas (Silva, 2021). La siguiente tabla (tabla 5.1) resume dichas características fisicoquímicas.

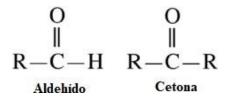


Figura 5.1: Aldehídos y cetonas.

Compuesto	Nombre (IUPAC)	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Presión de vapor (kPa) 25°C	Densidad (g/L)	Color	Solubilidad en agua (g/L) 25°C
Formaldehído	metanal	CH ₂ O	30.03	-92	-20	516	815	*SC	400 a 500
Acetaldehído	etanal	C ₂ H ₄ O	44.05	-123	20.2	101	785	blanco	1
Acroleína	prop-2-enal	C ₃ H ₄ O	56.06	-87.7	53	29.3 a 36.5	839	*SC	100
Acetona	propanona	C ₃ H ₆ O	58.08	-94.8	56	30 a 25°C	784	*SC	100
Propionaldehído	propanal	C ₃ H ₆ O	58.08	-81	49	31.3	798	*SC	306
Butiraldehído	butanal	C ₄ H ₈ O	72.11	-99	74.8	12.2	817	*SC	1
Benzaldehído	benzaldehí do	C7H6O	106.1	-26	179	0.133	1043	*SC	Menos de 0.1
Isovaleraldehído	3- metilbutana 1	C5H10O	86.13	-51	92.5	6.1	810	*SC	1.4
O-tolualdehído	2- metilbenzal dehído	C ₈ H ₈ O	120.15	-35	199 a 200	0.044	1039	*SC	1

Tabla 5.1. Propiedades fisicoquímicas de carbonilos con importancia ambiental *SC: sin color

5.3 Principales fuentes de emisión y toxicidad

Los carbonilos son componentes comunes de la atmósfera urbana y son de importancia en procesos fisicoquímicos atmosféricos. Su emisión antropogénica puede venir generalmente de procesos de combustión en vehículos automóviles, hornos y calderas, así como de la fabricación de muebles y uso de solventes (Menchaca et al., 2015). También existen emisiones naturales de carbonilos, por ejemplo, las plantas emiten una gran cantidad de aldehídos especialmente, los cuales son generados tanto por procesos bioquímicos propios de las plantas (emitidos a través de los estomas) como de la volatilización de carbonilos depositados en la capa cuticular de los frutos y su descomposición lipídica oxidativa que forma aldehídos de bajo peso molecular, contribuyendo a la fragancia característica de hojas frescas (Hatanaka, 1996). De igual manera, los seres vivos pueden producir estos compuestos debido a procesos metabólicos. En la tabla 5.2 se resumen las principales fuentes y usos de algunos carbonilos de importancia ambiental.

Los carbonilos pueden ser tóxicos, especialmente los aldehídos (Roussel, 1983, Hileman, 1984). La exposición a estas sustancias puede causar desde irritación a ojos y pulmones hasta posiblemente cáncer, dependiendo del tiempo de exposición y concentración. Los compuestos secundarios formados a partir de aldehídos (como los PAN, peroxiacetil de nitrato) son especialmente peligrosos (Carlier, Hannachi y Mouvier, 1986).

El tiempo de vida medio de los carbonilos en distintas matrices como suelo, agua y aire dependerá de su reactividad, volatilidad y transporte entre fases y matrices, siendo este tiempo del orden de horas, debido a su degradación vía fotólisis con los radicales hidroxilos (OH⁻).

5.4 Los carbonilos en la atmósfera

Los carbonilos tienen una participación importante en la formación fotoquímica de O₃, aerosoles orgánicos secundarios (Zhang et al., 2019), así como también de PAN, compuesto de alta importancia sanitaria (Tanner y Andrade, 1998) y los SOA (figura 5.2), como se mencionó anteriormente.

Es importante mencionar que durante el verano hay una significativa formación fotoquímica de carbonilos, donde la oxidación de COV's como fuente de carbonilos parece ser similar o más importante que las emisiones primarias. Mientras que en invierno predominan las emisiones primarias (Hernández, 2020).

La mayor fuente de carbonilos como contaminante secundario en la atmósfera son las reacciones fotoquímicas de metano (CH₄) y C_5H_8 , junto con otros hidrocarburos tanto biogénicos como antropogénicos en donde se produce agua y O_3 de acuerdo con la siguiente reacción (ecuación 5.1) (Tanner y Andrade, 1998):

$$RH + 4O_2 + 2h \rightarrow RCHO + H_2O + 2O_3 \dots (5.1)$$

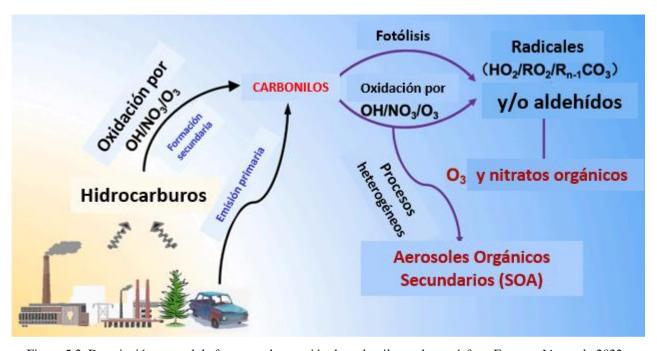


Figura 5.2. Descripción general de fuentes y destrucción de carbonilos en la atmósfera. Fuente: Liu et al., 2022.

Compuesto	Estructura	Fuentes naturales	Fuentes antropogénicas	Usos	Toxicidad
Formaldehído	н Н	Emisiones biogénicas y oxidación de hidrocarburos.	Emisiones vehículares, manufactura de plásticos, resinas y productos de madera. Desinfectantes.	Revestimiento en productos de madera. Fumigante y desinfectante.	Irritación de piel, ojos y tracto respiratorio. Sustancia carcinógena.
Acetaldehído	H ₃ C H	Emisiones biogénicas (plantas).	De la quema y fotooxidación e hidrocarbros.	Fabricación de ácido acético y acetato de celulosa.	Irritación de piel, ojos y tracto respiratorio. Dermatitis. Posiblemente carcinógena.
Acroleína	H ₂ C H	Procesos metabólicos y de fermentación. Fotooxidaación del isopreno y el 1,3 – butadieno.	Combustión incompleta de materia orgánica.	Biocída y herbicída.	Irritación de piel, ojos y tracto respiratorio. Afectaciones al sistema digestivo. Dermatitis.
Acetona	CH ₃ CH ₃	Procesos metabólicos de plantas y animales. Incendios forestales.	Industria farmaceútica y plásticos. Quema de biomasa.	Solvente para resinas y plásticos. Elaboración de medicamentos y cosméticos.	Irritación de piel, ojos y tracto respiratorio.
Propionaldehído	H₃C H	Fuentes biogénicas (plantas).	Manufactura de plásticos.	Mnufactura de plásticos. Desinfectante.	Irritación de piel, ojos y tracto respiratorio.
Butiraldehído	H	Fuentes biogénicas (plantas). Degradación de materia orgánica.	Quema de biomasa y combustibles fósiles. Industria.	Manufactura de plásticos y solventes.	Irritación de piel, ojos y tracto respiratorio.
Benzaldehído	ОН	Degradación fotoquíica del tolueno. Fuetes biogénias (plantas)	Combustión de hidrocarburos. Inndustria.	Industrifarmaceútica, de alimentos y cosmética.	Irritación de piel, ojos y tracto respiratorio. Depresión del sistema nervioso central.
Isovaleraldehído	CH ₃ H H ₃ C O	Fuentes biogénicas.	Combustión interna de motores.	Industria de alimentos, cosmética y farmaceútica. Producción de resinas.	Irritación de piel, ojos y tracto respiratorio.
O-tolualdehído	O H CH ₃	Fuentes biogénicas.	Escapes de automóviles. Incineración de combustibles.	Combustible.	Irritación de piel, ojos y tracto respiratorio.

Tabla 5.2. Fuentes naturales y antropogénicas de algunos carbonilos. Fuente: NCBI.

CAPÍTULO 6: METODOLOGÍA

6.1 Sitio de estudio

El muestreo se llevó a cabo en la Universidad Tecnológica de Tula-Tepeji (UTTT), un sitio periurbano al sur de la población de Tula (figura 6.1), la cual a su vez se ubica en el municipio de Tula de Allende en el estado de Hidalgo, México, cuyas coordenadas son 20°00'18.70"N, 99°20'39.36"O, a una altura de 2020 m.s.n.m.

Como se planteó en el capítulo 4, el sitio se encuentra bajo la influencia de una zona industrial en el corredor Tula-Tepeji. Al NE del sitio de muestreo se ubica la refinería "Miguel Hidalgo" y la central termoeléctrica "Francisco Pérez Ríos", además se encuentra el parque industrial Atitalaquia (dentro del cual se ubican locaciones que van desde la industria alimenticia hasta la industria de materiales para construcción), al sur se encuentra el parque industrial Tepeji (dentro del cual se ubican empresas petroleras, de gas entre otras), los cuales son los parques industriales más cercanos a la zona (figura 6.1).

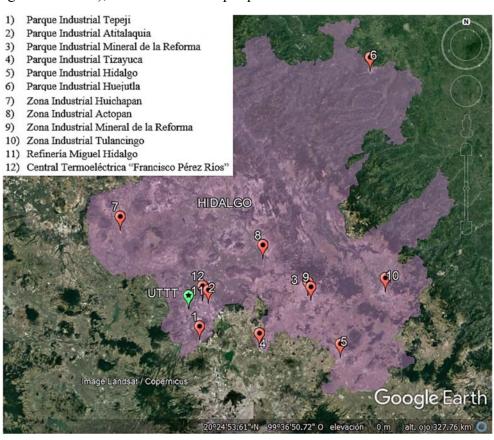


Figura 6.1: Parques industriales en el estado de Hidalgo y cerca de la UTTT (punto verde con la estrella). Fuente: *elaboración propia*.

6.2 Diseño experimental

El muestreo se llevó a cabo del 26 de febrero al 18 de marzo del 2022, sobre la plataforma de muestreo del Laboratorio Móvil del Instituto de Ciencia de la Atmosfera y Cambio Climático (ICAyCC) figura 6.2, la cual se estacionó en el extremo norte de la pista de atletismo de la UTTT. En la figura 6.3 se presenta el método de muestreo y análisis de acuerdo al método US-EPA TO11 (EPA, 1999).

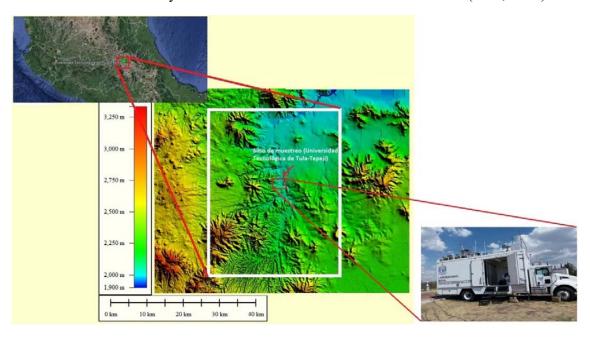


Figura 6.2: Sitio de muestreo. Fuente: elaboración

En la campaña se utilizó un muestreador semi-automático secuencial para los diferentes cartuchos de captura, con control de auto reinicio en caso de falla eléctrica en cualquiera de las secuencias establecidas con reloj en tiempo real el cual funciona secuencialmente, facilitando la toma de muestras (figura 6.4).

En la figura 6.5, se presenta el montaje de cada sistema se colocó una espiral de cobre impregnados con cloruro de potasio (KCl) al 10 % para remover ozono que puede resultar una interferencia positiva y así evitar contaminación por O₃, dicha espiral se conecta a través de una manguera de policloruro de vinilo (PVC) a un cartucho *Sep-Pak* ®*DNPH-Silica* empacados (2,4-dinitrofenilhidrazina) marca Waters por los cuales se hacía pasar un flujo de aire de 1 L/min.

El cartucho queda en la posición adecuada para el muestreo. Un controlador de tiempo y de la correspondiente válvula solenoide activa la apertura de cada válvula, de acuerdo con la programación previamente establecida para iniciar el muestreo. una vez transcurrido el tiempo de muestreo, este controlador activa el cerrado del paso de aire ambiental y manda una señal para la apertura de la siguiente válvula e iniciar el muestreo del siguiente cartucho y así sucesivamente.

MUESTREO Y ANÁLISIS DE CARBONILOS

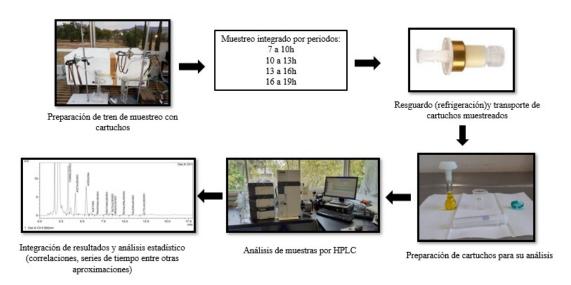


Figura 6.3: Esquema del proceso de muestreo, análisis e interpretación de datos de las mediciones durante la campaña de muestreo en Tula en febrero y marzo de 2022.

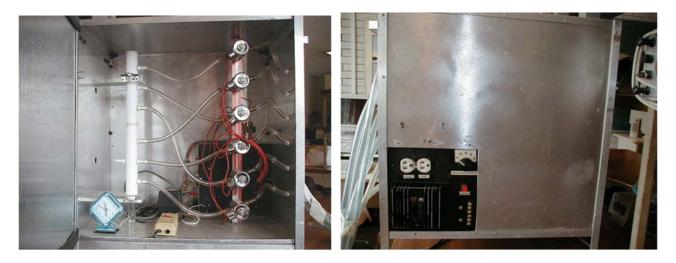


Figura 6.4a. Secuenciador y esquema del sistema de muestreo controlado de carbonilos con cartuchos de DNPH.

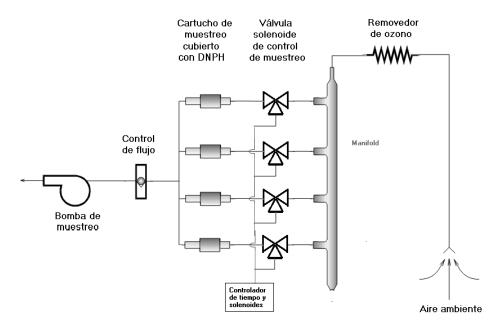


Figura 6.4b. Secuenciador y esquema del sistema de muestreo controlado de carbonilos con cartuchos de DNPH.



Figura 6.5: Izquierda: cartucho *Waters*, derecha: conexión del cartucho en el tren de muestreo. 1) espiral de cobre, 2) y 3) conexiones al rotámetro, 4) bombas de vacío.

El muestreo se realizó de las 7:00 h a las 19:00h en intervalos de 3 horas, 7:00h a 10:00h, 10:00h a 13:00h, 13:00h a 16:00h y 16:00h a 19:00h. En total se tomaron 82 muestras (82 cartuchos), se colocaron blancos como control de calidad del muestreo y análisis. Después del periodo de muestreo de cada cartucho (3 horas) se retiraron de su posición, se cubrían de la luz y se almacenaron en una botella de polietileno de alta densidad para después colocarlos en refrigeración hasta su posterior análisis.

Se llevó una bitácora de control y registro con datos básicos como identificación de los cartuchos, sus respectivos periodos de muestreo, condiciones de flujo y cualquier incidencia de importancia relacionada con las condiciones ambientales del muestreo.

6.3 Método analítico

Preparación de alícuotas

Posterior al muestreo los cartuchos se llevaron al Laboratorio Compartido de Cromatografía del ICAyCC para su análisis de acuerdo al método TO-11, el cual consiste en la reacción de los carbonilos orgánicos con la DNPH (2,4-dinitrofenilhidrazina), mediante una reacción de derivatización para formar una hidrazina, (figura 6.6).

Figura 6.6: Reacción de derivatización de carbonilos con 2,4-DNPH.

Para la preparación de las alícuotas para el análisis, a cada cartucho (incluyendo los blancos) se le realizó una extracción de la muestra. Esto se llevó a cabo colocando una jeringa con 3 mL de CH₃CN (acetonitrilo, especificaciones en el anexo 1), la cual se colocó sobre la entrada más grande del cartucho, mientras que la parte más estrecha (la que se encuentra pegada al anillo metálico) se colocó sobre un matraz aforado de 5 mL. La extracción consistió en empujar el émbolo de tal manera que los 3 mL pasaran a través del cartucho en un 1 minuto. Terminando el minuto se inyectó aire dos veces a través del cartucho para extraer por completo la muestra.

Una vez extraída la muestra, se procedió a aforar el matraz con CH₃CN, una vez aforada la muestra, se colocó una pequeña cantidad en un vaso de precipitado (alrededor de 2 mL) y con la misma jeringa con la que se realizó la extracción se tomó la muestra del vaso de precipitado, sacando las burbujas de aire de la jeringa con la muestra, a esta se le colocó un acrodisco de 0.45 µm marca *Thermo Scientific*. El mismo procedimiento se aplicó a cada cartucho, usando una jeringa y acrodisco por muestra. Se llevó un control de muestras etiquetando el cartucho, los matraces, vasos de precipitado y acrodiscos.

Técnica e instrumentación para el análisis de las muestras

El análisis de las muestras se realizó utilizando la técnica de cromatografía por HPLC con un cromatógrafo marca *SHIMADZU* cuyas características se muestran en la tabla 6.1.

Elemento	Características				
Columna	Fase reversa, ACE 18, 5 μm, 25 cm x 0.46 cm				
N° De serie	A151544				
Fase móvil	Acetonitrilo y agua, concentración 60/40%				
Flujo	2 mL/min				
Longitud de	360 nm				
onda	500 mm				
Tipo de elución	Isocrática				
Detector	UV-Vis, SHIMADZU SPD-20 AV				
Bomba	SHIMADZU LC 20AD				
Inyección	20 μL				

Tabla 6.1. Características del cromatógrafo HPLC usado para el análisis.

Calibración de la técnica (curva de calibración)

Para poder aplicar el análisis de muestras por HPLC se realizaron curvas de calibración para cada uno de los carbonilos de interés. Las concentraciones que se manejaron se encuentran en un intervalo de 10 a 100 ppb. Cada punto de la curva se elaboró a partir de una solución principal preparada con estándares (derivados con 2,4-DNPH) de los carbonilos de interés, dichos estándares fueron adquiridos de la empresa Sigma-Aldrich, las características de los estándares se pueden consultar en el anexo 1.

Para preparar los puntos de la curva para cada compuesto, una cantidad conocida de estándar se disolvió con CH₃CH hasta obtener una concentración de 100 ppm, a partir de esta se tomaron distintos volúmenes y se aforaron a 10 mL en matraces aforados de dicho volumen. Los volúmenes tomados a partir de la solución madre para realizar los puntos de la curva se resumen en la tabla 6.2 (esta solución madre se tomó como último punto de la curva). A partir de las concentraciones obtenidas se construyeron curvas de calibración (como un ejemplo se presenta la figura 6.7) las cuales se encuentran en el anexo 1. Las curvas de calibración son realizadas con los contaminantes en su forma de derivado, ya que los carbonilos no pueden estar en su forma molecular a condiciones estándar debido a su alta presión de vapor (Solórzano, 2017).

Solución madre	100 ppb	Volumen tomado del estándar para cada compuesto	
Puntos de la curva	ppb	mL	μL
Punto #1	10	1	1000
Punto #2	30	3	3000
Punto #3	50	5	5000
Punto #4	70	7	7000
Punto #5	90	9	9000
Punto #6	100	0.16	166.67

Tabla 6.2. Preparación de puntos para la curva de calibración.

CURVA FORMALDEHÍDO Area f(x)=440861*x-330.148 [*10^4 4.5 Rr1=0.9987750 Rr2=0.9975514 μgmL⁻¹ Punto de la curva ppb 10 1 0.01 3.0 0.03 2 30 3 0.05 50 4 0.07 70 1.5 5 0.09 90 6 0.1 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 Conc. [*10^-1]

Figura 6.7. Ejemplo de curva de calibración.

Límites de detección (LDD) y límites de cuantificación (LDQ)

El límite de detección (LDD) de un analito se puede describir como aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento significativamente diferente de la señal (área) del blanco o ruido de fondo (Solórzano, 2017). Estadísticamente, se puede definir el LDD como la concentración del analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco (y_B), más tres veces la desviación estándar del blanco (S_B) como en la ecuación 6.1 (Miller, 2002):

Límite de deteccción (LDD) =
$$y_B + 3S_B \dots (6.1)$$

El límite de cuantificación (LDQ) es considerado como el límite inferior para medidas cuantitativas precisas y se expresa de la siguiente manera en la ecuación 6.2 (Solórzano, 2017):

Límite de cuantificación (LDQ) =
$$y_B + 10$$
S_B (6.2)

Para el caso de este análisis, los límites de detección y cuantificación de los compuestos estudiados, se expresaron como área al realizar los cálculos con base en las concentraciones de los blancos utilizados, después, a través de las ecuaciones de la recta arrojadas para cada una de las curvas, se realizó la transformación de la cantidad final en forma de área a ppm, finalmente, utilizando la ecuación 6.3 (Pitts y Pitts, 2000) las concentraciones se transformaron a [μgm⁻³], donde **PM** se expresa como el **peso molecular del compuesto** y 40.9 hace referencia a la concentración de moléculas [molL⁻¹] a condiciones de 1atm y 25°C, es decir, desde que en estas condiciones la atmósfera concentra 4.09x10⁻² molL⁻¹ de moléculas, 1 ppm contiene 4.09x10⁻⁸ molL⁻¹ o 4.09x10⁻⁵ molm⁻³ sí el **PM** del compuesto se expresa en [gmol⁻¹] entonces, 1 ppm en unidades de masa por m⁻³ es: (4.09x10⁻⁵)x**PM** gm⁻³ o (40.9) x **PM** μgm⁻³ (Pitts y Pitts, 2000). En la tabla 6.3 se muestran los LDD y LDQ para cada compuesto analizado.

$$\mu gm^{-3} = (ppm)(40.9)(PM) \dots (6.3)$$

COMPUESTO	LDD	LDQ
Formaldehído	0.01	0.02
Acetaldehído	0.01	0.02
Acroleína	0.01	0.02
Acetona	0.01	0.02
Propionaldehído	0.01	0.03
Butiraldehído	0.01	0.02
Benzaldehído	0.03	0.06
Isovaleraldehído	0.04	0.07
O-tolualdehído	0.01	0.03

Tabla 6.3. LDD y LDQ de los carbonilos.

Preparación de la fase móvil

La fase móvil es la mezcla y que se hace pasar a través de la columna cromatográfica y la fase estacionaria, preparándose una disolución de acetonitrilo y agua desionizada con una concentración de 60% v/v. Preparándose en un matraz aforado de 2000 mL adicionando 600 mL de acetonitrilo con ayuda de un embudo de vidrio se vertió el soluto dentro del matraz, después se añadió un poco de agua desionizada (sin aforar aún) y se agitó, realizado esto, se procedió a agregar otros 600 mL del mismo compuesto, se aforó el matraz y se agitó de nuevo.

Después, se filtró la disolución. Esto se realizó usando un equipo de filtración de vacío (figura 6.8), el cual se conforma de un matraz de 1000 mL, un embudo de vidrio de 250 mL, una pieza de vidrio con placa porosa, una pinza de metal para sostener el embudo y la pieza porosa de vidrio, filtros de nylon de 0.45 µm, 47 mm marca *Durapore*® y una bomba de vacío.

Conforme se iba filtrando la muestra, esta se devolvía al matraz aforado con ayuda del embudo de vidrio, una vez teniendo la fase móvil filtrada, la disolución en el matraz se colocó que un sonicador alrededor de 30 minutos, para finalizar se dejó enfriar, se etiquetó y se refrigeró la fase móvil en el mismo matraz.

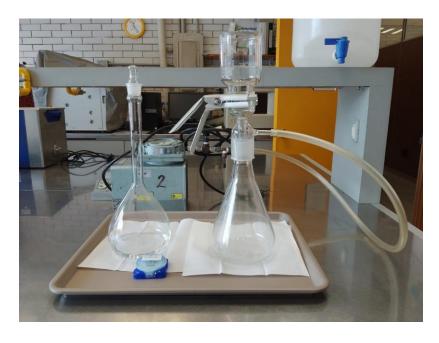


Figura 6.8. Filtración de la fase móvil.

Limpieza de material y almacenaje

El material de vidrio utilizado (matraces y vasos de precipitado) y las jeringas se colocaron en un sonicador alrededor de 30 minutos, después, se enjuagaron agua desionizada. Posteriormente se dejaron remojando en detergente (*Extran* ®) durante un día, finalmente se enjuagaron de nuevo con agua desionizada y una vez secos se almacenaron.

Manejo de residuos

Los residuos de hidrazinas se neutralizan con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 10% obteniendo un pH \leq 7,0 \pm 0,3, la solución resultante se coloca en los bidones correspondientes para su posterior traslado y tratamiento final.

CAPÍTULO 7: RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

El universo de estudio constó de 82 muestras (cartuchos muestreados del 26 de febrero al 18 de marzo de 2022), se detectaron y cuantificaron 9 carbonilos (formaldehído, acetaldehído, acetona, acroleína, propionaldehído, butiraldehído, benzaldehído, isovaleraldehído y o-tolualdehído). Una vez analizados, se realizaron los cálculos necesarios para obtener las concentraciones finales en [μgm⁻³] (anexo 2) a partir de los cromatogramas y tablas de concentraciones (con incertidumbre) arrojadas para cada cartucho (figura 7.1). Un importante parámetro de control de calidad durante el análisis, fue el uso de blancos de campo y de laboratorio.

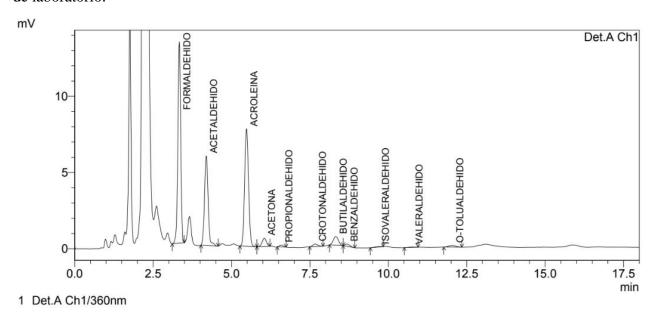


Figura 7.1: Ejemplo de cromatograma arrojado por el equipo de análisis.

Se utilizaron las ecuaciones 7.1 a 7.5, para obtener la concentración final de cada compuesto analizado de acuerdo a lo descrito por, Lodge, 2017.

Primero se obtuvo el volumen de muestreo (V_m) en m³:

$$V_m = (F_{real} * T)/1x10^3 \dots (7.1)$$

Donde F_{real} = flujo real [L/min] y T = tiempo de muestreo [min].

Luego se obtuvo el volumen de referencia (Vr) a condiciones del nivel del mar:

$$V_r = (V_m * P * 2.94)/K \dots (7.2)$$

Donde P = presión atmosférica local en [KPa], K = temperatura media local en [K] y la constante 2.94 es la relación de la temperatura de referencia (298K) para la presión de referencia (101.3 kPa).

Después se calculó la masa capturada en ng:

$$ng = (C*V_e)*1x10^3 \dots (7.3)$$

Donde C = concentración obtenida del análisis y V_e = volumen de extracción.

Por último, se obtuvo la concentración final en ppbv (C_{ppbv}):

$$C_{ppbv} = [(ng - \overline{ng}_{blancos})/PM_{dv}]*[0.0245/V_r].....(7.4)$$

Donde $\overline{ng}_{blancos}$ = promedio de la concentración del compuesto analizado encontrado en los blancos, PM_{dv} = es el peso molecular (**PM**) del derivado, es decir, el **PM** del compuesto carbonilo sumado al **PM** del 2,4- DNPH.

Se obtuvieron las concentraciones en ppbv, y se aplicó la ecuación (7.5) para su conversión a [μgm⁻³] (Pitts y Pitts, 2000):

$$\mu gm^{-3} = (ppbv)(0.0409)(PM) \dots (7.5)$$

Los datos de presión y temperatura para el sitio de muestreo (UTTT) fueron obtenidos de la respectiva medición realizada en la estación meteorológica móvil del ICAyCC.

Estadística descriptiva de resultados

En la tabla 7.1, se presenta la estadística descriptiva de todas las muestras (promedio, mediana, máximo, mínimo y desviación estándar). La concentración promedio de la suma de carbonilos totales (CT) por los cuatro periodos de muestreo durante toda la campaña fue de 4.405 μgm⁻³, mientras que su desviación estándar fue de 1.559 μgm⁻³.

	FORMALDEHÍDO	ACETALDEHÍDO	ACETONA	ACROLEINA	PROPINALDEHÍDO
	μgm ⁻³				
PROMEDIO	0.864	1.185	0.223	1.116	0.066
MEDIANA	0.843	1.144	0.203	1.103	0.061
MÁXIMO	1.699	2.637	0.621	1.969	0.215
MÍNIMO	0.305	0.356	0.066	0.426	0.003
DESVIACIÓN ESTÁNDAR	0.289	0.463	0.108	0.350	0.042
	BUTIRALDEHÍDO	BENZALDEHÍDO	ISOVALERALDEHÍDO	OTOLUALDEHÍDO	CT
	μgm ⁻³				
PROMEDIO	0.457	0.164	0.075	0.255	4.405
MEDIANA	0.456	0.146	0.046	0.182	4.397
MÁXIMO	0.907	1.209	1.084	1.657	8.598
MÍNIMO	0.168	0.045	0.008	0.003	1.889
DESVIACIÓN ESTÁNDAR	0.170	0.131	0.127	0.282	1.559

Tabla 7.1. Estadística descriptiva de cada compuesto y carbonilos totales medidos por periodo durante todo el muestreo.

La gráfica de pastel (figura 7.2) presenta el porcentaje de la suma de concentraciones para cada carbonilo durante toda la campaña, en donde el acetaldehído fue el compuesto más abundante (29%), seguido de la acroleína (25%) y el formaldehído (19%). Los compuestos menos abundantes fueron el isovaleraldehído y el propionaldehído con porcentaje del 1%.

La figura 7.3 presenta la gráfica de cajas y bigotes de cada compuesto. Esta gráfica fue elaborada con el software *STATISTICA* 8. Se observan datos atípicos en todos los compuestos menos en la acroleína y el butiraldehído. El benzaldehído, isovaleraldehído y o-tolualdehído presentaron datos extremos. De un análisis visual, se deduce que la distribución de los compuestos encontrados no es normal.

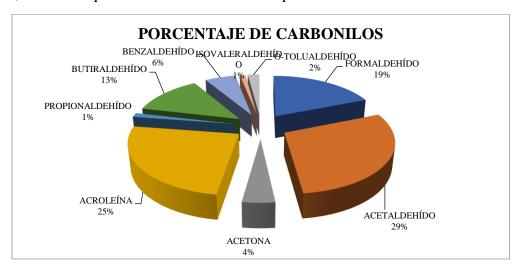


Figura 7.2. Porcentaje de carbonilos encontrados durante el muestreo.

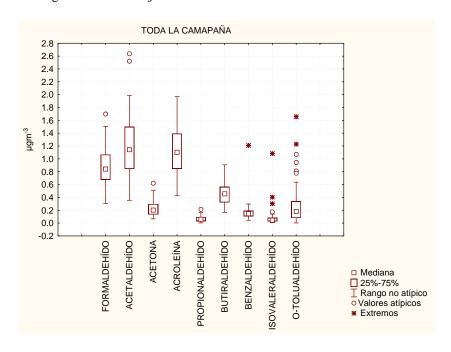


Figura 7.3. Diagramas de caja y bigote del universo total de concentraciones de carbonilos para todos los periodos de muestreo durante la campaña completa en Tula.

Se aplicó la prueba de Shapiro-Wilk para confirmar sí los resultados obtenidos realmente presentan una distribución anormal, como se señala en la figura 7.3. También se muestran los histogramas para cada carbonilo (figura 7.4). Tanto la prueba como los histogramas se realizaron usando el software *STATISTICA* 8. El formaldehído, acetaldehído, acroleína y el butiraldehído presentaron una p>0.05, y un valor cercano a 1 en la prueba de Shapiro Wilk (SW-W). Lo cual sugiere una distribución más normal respecto a los otros compuestos.

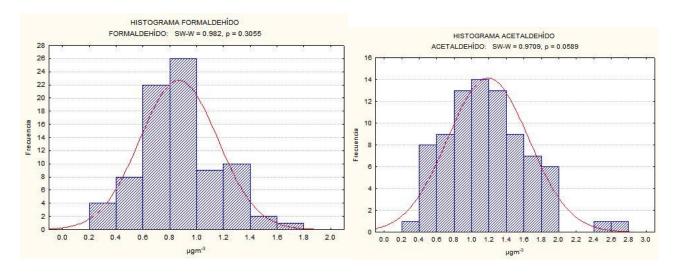


Figura 7.4a. Histograma formaldehído.

Figura 7.4b. Histograma acetaldehído.

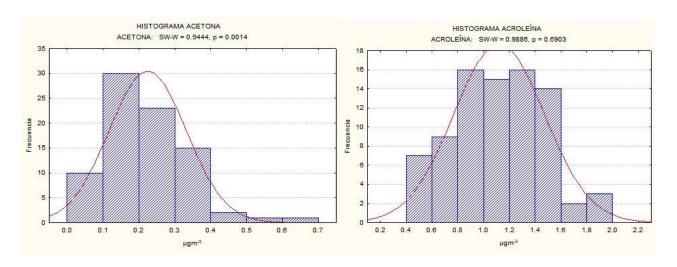


Figura 7.4c. Histograma acetona.

Figura 7.4d. Histograma acroleína.

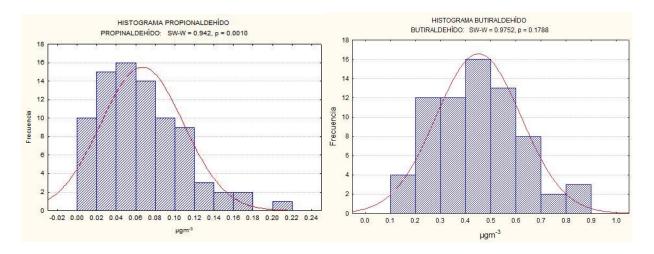


Figura 7.4e. Histograma propionaldehído.

Figura 7.4f. Histograma butiraldehído.

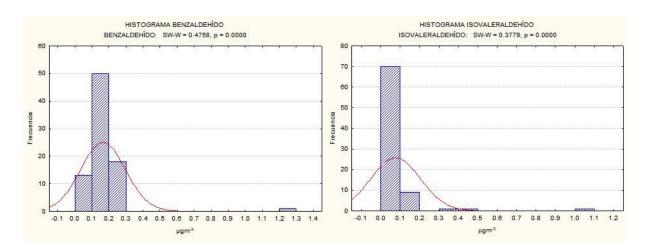


Figura 7.4g. Histograma benzaldehído.

Figura 7.4h. Histograma isovaleraldehído.

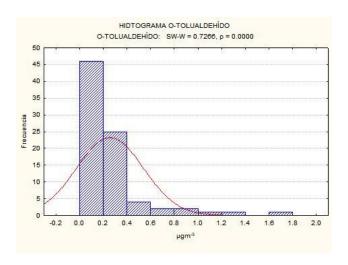


Figura 7.4i. Histograma o-tolualdehído.

Análisis de conglomerados y de correlación

Con objeto de realizar una primera aproximación de cuáles especies de carbonilos podrían pertenecer a un mismo grupo (cluster) de emisión y/o formación se aplicó un análisis de conglomerados al universo de datos registrados durante toda la campaña. El análisis de conglomerados jerárquicos (también conocido como jerarquía de clusters es una técnica para agrupar observaciones similares en varios conglomerados o grupos en función de múltiples variables para cada uno de los valores observados. De acuerdo con la teoría que soporta este análisis estadístico, Entre menos distancia exista entre los grupos analizados, mayor será su relación. (López, 2016).

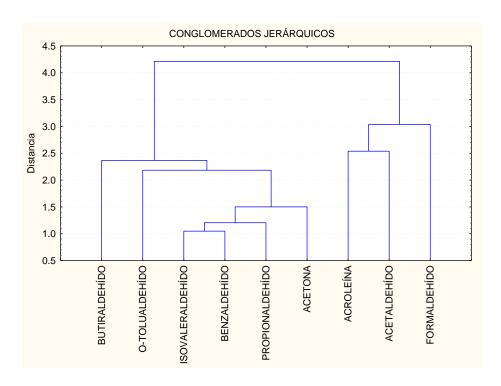


Figura 7.5. Conglomerados jerárquicos.

Para efecto de este análisis, la distancia métrica se aplicó como euclidiana donde los grupos se acomodaron en forma de dendograma (tree clustering). De este análisis (figura 7.5) se aprecian subagrupaciones con fuerte similitud como la de la acroleína y el acetaldehído, estos a su vez se agrupan con el formaldehído. El isovaleraldehído y el benzaldehído muestran una fuerte similitud también, este subconjunto se agrupa con el propionaldehído y al mismo tiempo, estos tres se agrupan con la acetona. Este último conjunto se agrupa con el o-tolualdehído y finalmente con el butiraldehído.

Estas relaciones podrían indicar que los compuestos relacionados entre sí, provienen de una fuente similar. Sin embargo, para evaluar sí los pares planteados en los conglomerados jerárquicos tienen una asociación importante, se realizó una correlación lineal por pares entre los distintos compuestos (tabla 7.2).

COEFICIENTES DE	COEFICIENTES DE CORRELACIÓN LINEAL (CAMPAÑA COMPLETA)													
	FA	AA	AC	AR	PA	BT	BZ	IV	OT					
FA	1.000													
AA	0.800	1.000												
AC	0.758	0.894	1.000											
AR	0.773	0.809	0.785	1.000										
PA	0.588	0.553	0.579	0.511	1.000									
BT	0.621	0.745	0.723	0.710	0.443	1.000								
BZ	0.326	0.373	0.161	0.339	0.010	0.036	1.000							
IV	0.220	0.206	0.017	0.170	0.011	-0.076	0.834	1.000						
OT	0.533	0.533	0.370	0.555	0.221	0.360	0.624	0.607	1.000					

Tabla 7.2. Coeficientes de correlación lineal entre los compuestos encontrados durante la campaña. El color verde indica muy buena correlación. El color amarillo, indica de moderada a buena correlación. El azul representa aceptable correlación. El naranja indica una mala correlación o sin correlación. **FA = formaldehído, AA = acetaldehído, AC = acetona, AR = acroleína, PA = propionaldehído, BT = butiraldehído, BZ = benzaldehído, IV = isovaleraldehído, OT = o-tolualdehído**

De este análisis se observa que los compuestos con mayor correlación entre si son el acetaldehído y la acetona, con un coeficiente de correlación (\mathbf{r}) de 0.894. A continuación, el isovaleraldehído y el benzaldehído presentaron una \mathbf{r} de 0.834. Mientras que el acetaldehído y la acroleína tuvieron una \mathbf{r} de 0.809. Finalmente, la correlación entre el formaldehído y el acetaldehído tuvo como resultado una \mathbf{r} de 0.800. Estas fueron las correlaciones más altas encontradas, confirmando así lo encontrado en el análisis de conglomerados jerárquicos. Es importante mencionar que es posible que las correlaciones puedan tener variaciones dependiendo del periodo de muestreo, ya que otras variables como la velocidad y dirección del viento, hora del día o cantidad de radiación solar podrían haber causado variaciones en las concentraciones de carbonilos a lo largo del día.

Evaluación de concentraciones totales y por periodo

Para evaluar las variaciones temporales y espaciales de las concentraciones de carbonilos medidas, se realizó la integración de estos valores tanto en promedios individuales como en concentraciones totales. La figura 7.6 presenta el total de la suma de concentraciones por día de muestreo. El día con menor concentración de CT fue el miércoles 9 de marzo de 2022 (10.45 µgm⁻³), mientras que el día con mayor concentración de CT fue el domingo 13 de marzo de 2022 (27.16 µgm⁻³).

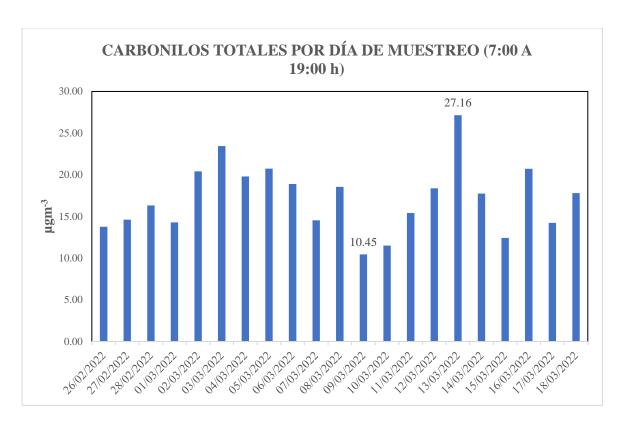


Figura 7.6. Carbonilos totales por día.

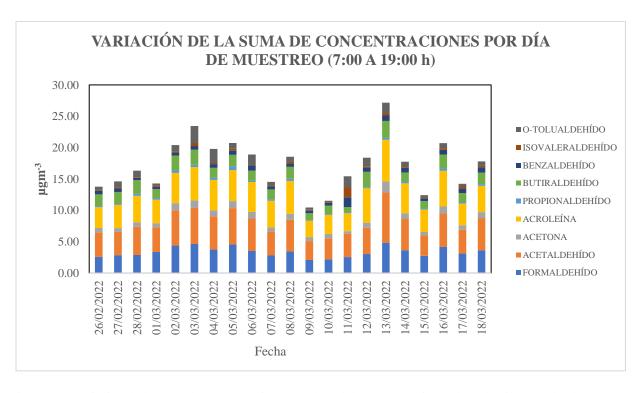


Figura 7.7. Variación de la suma de concentraciones en el total de concentraciones de carbonilos por día de muestreo determinados entre el 26 de febrero y 18 de marzo de 2022.

En la figura 7.7 se puede apreciar cómo se distribuyó la concentración de cada carbonilo en el total de concentraciones por día de muestreo. De acuerdo a la figura 7.8, la variación en la tendencia de la suma de las concentraciones muestra que las contribuciones de cada uno de los carbonilos mantuvo una proporcionalidad relativamente constante, aunque con alguna variaciones.

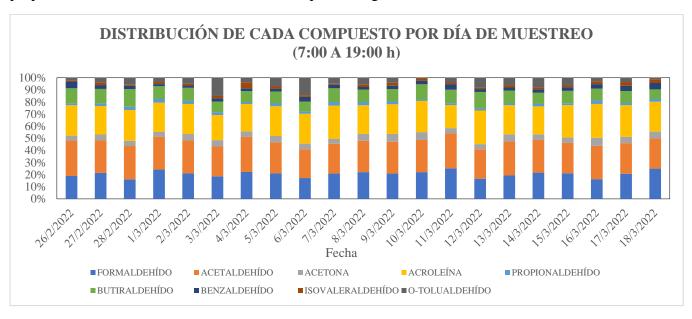


Figura 7.8. Distribución de carbonilos dentro del total por día de muestreo determinados entre el 26 de febrero y 18 de marzo de 2022.

Las figuras 7.9 y 7.10 muestran las concentraciones promedio de carbonilos por periodo de muestreo y como suma total. Se observa que las concentraciones de formaldehído y acroleína presentaron un aumento a partir de las 10:00 h, alcanzando un pico máximo a las 13:00 h y una disminución a partir de las 16:00 h, durante todo el muestreo. Las concentraciones de o-tolualdehído disminuyen de las 10:00 a las 13:00 h para luego aumentar hacia las 16:00 h y disminuir de nuevo a partir de entonces, el isovaleraldehído presenta un comportamiento similar. Las concentraciones de benzaldehído aumentan hacia las 16:00 h y después disminuyen. Tanto las concentraciones butiraldehído como de acetona se mantienen relativamente estables con un ligero aumento hacia las 16:00 h y luego disminuyen. La acetona aumenta durante la mañana y disminuye hacia la tarde. La concentración de propionaldehído disminuye a lo largo del día.

Las concentraciones de CT aumentan desde las 10:00 a las 13:00 h, a partir de esa hora las concentraciones se incrementan hacia las 16:00 h donde se encuentran las concentraciones máximas, después de dicha hora estas disminuyen (figuran7.10).

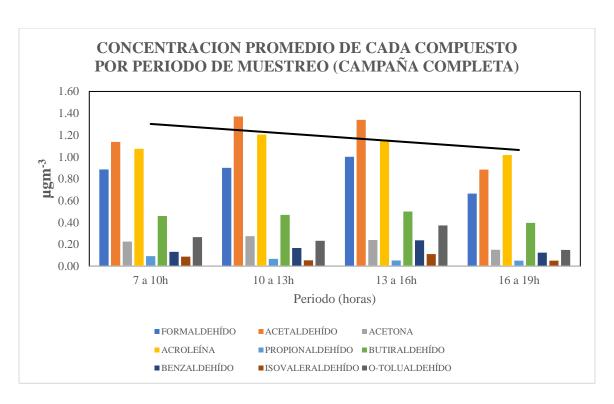


Figura 7.9. Concentración promedio para cada compuesto por periodo de muestreo.

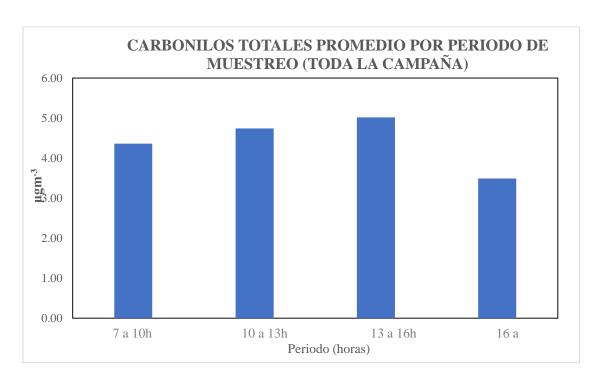


Figura 7.10. Promedio de carbonilos totales por periodo de muestreo.

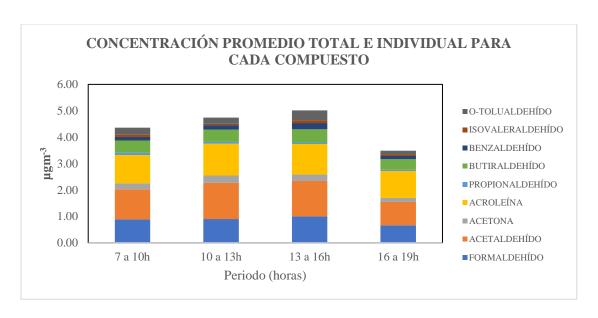


Figura 7.11. Concentración promedio total e individual para cada compuesto por periodo de muestreo entre el 26 de febrero y el 18 de marzo de 2022 en Tula.

La figura 7.10 muestra que el periodo entre las 13:00 y 16:00 h fue en el que la suma de las concentraciones promedio fue mayor mientras que el periodo entre las 16:00 y 19:00 h fue menor, mientras que la diferencia en la magnitud de la suma de las concentraciones promedio de todos los carbonilos entre el periodo del amanecer (7 a 10h y en de mañana (10 a 13h) fue apenas diferente. En la figura 7.11 podemos observar la variación de la concentración promedio de cada compuesto dentro del promedio total por periodo de muestreo.

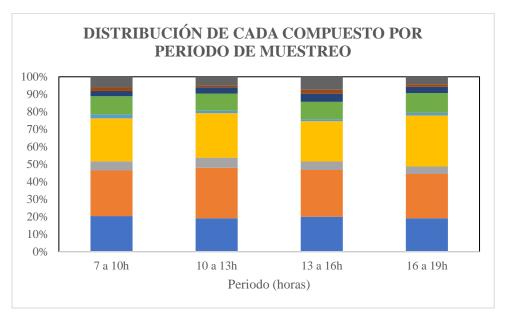


Figura 7.12. Distribución de carbonilos dentro del promedio por periodo de muestreo.

Así mismo, la figura 12 indica que la proporción entre los diferentes compuestos fue relativamente constante, salvo el periodo del atardecer (16:00 a19:00 h), en el que el que el acetaldehído fue menor que la acroleína.

Comparación con otros sitios

Con el fin de evaluar la magnitud de los niveles de carbonilos observados en este estudio, se realizó una comparación con niveles reportados tanto para poblaciones en México como en otros sitios representativos en otros países. La tabla 7.3 muestra dicha comparación donde se incluyen los resultados de este estudio. En esta tabla la mayor parte de los datos son promedios de campañas de muestreo cortas y largas, además de que en su mayoría fueron de muestreos realizados en el periodo diurno.

De acuerdo con la información de la tabla 7.3 los niveles de carbonilos encontrados en la UTTT fueron bajos en general al compararlos con niveles reportados anteriormente en la CDMX como en otros sitios. Respecto al formaldehído, concentraciones debajo de 1.5 µgm⁻³ se han reportado para bosques y áreas urbanas como París en 2018 e incluso para la CDMX durante la primavera y verano de 2019 (García et al., 2022). Mientras que en zonas forestales la vegetación puede ser la principal emisora de formaldehído biogénico, en zonas urbanas los bajos niveles de HCHO podrían deberse a que este carbonilo es altamente reactivo e inmediatamente consumido para formar otras especies. El formaldehído es emitido también por fuentes móviles y producido de forma secundaria a partir de hidrocarburos, su tiempo de vida es de 4 horas aproximadamente (Li, 2020). La concentración promedio de acetaldehído determinada en la UTTT fue relativamente baja y del mismo orden que la registrada en primavera en la CDMX en 2019, en Paris en 2018 y en varias zonas rurales y forestales de México entre 2002 y 2003 (de acuerdo con la tabla 7.3).

Por otra parte, la acetona medida en la UTTT resulta en los valores más bajos reportados para otros sitios, siendo el valor más cercano el reportado para la CDMX la salida del túnel vehicular, esto implicaría que las emisiones vehiculares no resultan importantes para los niveles encontrados en Tula. Singh et al. (1994) señalan que el principal origen de la acetona es la formación secundaria. Entre otras fuentes se encuentra la quema de biomasa, emisiones biogénicas y después las antropogénicas. Es factible que las bajas concentraciones reportadas sean más por quema de biomasa y por persistencia debido a su poca reactividad. La acetona tiene un tiempo de vida de 60 días (Li, 2020), por lo que puede ser un componente típico de escalas regionales.

Respecto a la acroleína, en general no se encontraron reportes de estos valores debido a que en su mayoría las concentraciones están por abajo del límite de detección. Sin embargo, destaca que se reportan concentraciones promedio relativamente altas en la CDMX en aire ambiental durante otoño y en túneles vehiculares en la CDMX. También se reportan valores altos en París en invierno. La acroleína tiene distintos orígenes, siendo el principal carbonilo emitido tanto por emisión directa de procesos de combustión en motores de combustión, así como en combustión de aceites residuales en calderas, quema de biomasa, y en algunos casos por procesos en donde se realiza la co-incineración de materiales residuales como llantas, aceites usados, y coque de petróleo de entre otros (Riveles y Nayai, 2019; Cahill, 2014; Languille et al., (2020); Yang et al., 2022). Se apreció que la quema de leña sigue siendo una práctica relativamente común en la zona. En general los reportes de las concentraciones de acroleína en zonas industriales son bajas a menos de que en algunos de los procesos se realice la combustión de materiales

orgánicos (como los antes mencionados). Cabe mencionar que la UTTT se ubica viento abajo en algunas horas del día tanto de la cementera "Cruz azul" donde se realiza la co-incineración de aceites gastados, llantas y otros materiales, como de una planta de disposición de residuos peligrosos por incineración térmica, ubicadas al SSE con respecto al sitio de muestreo, como de la refinería y la central termoeléctrica y otras instalaciones industriales en el cuadrante NE-E.

Las concentraciones de propionaldehído fueron muy bajas en la UTTT con respecto a cualquiera de los casos mencionados en la tabla 7.3. Se considera que el propionaldehído es el trazador directo de emisiones antropogénicas en zonas urbanas, sobre todo de vehiculares. Como se mencionó en la tabla 5.2, puede ser emitido en la producción de hules y plásticos. Como se mencionó en la tabla 5.2 este compuesto puede ser de origen biogénico.

El butiraldehído presentó un caso similar, el promedio de este carbonilo en la UTTT es del orden de mediciones reportadas en zonas urbanas de otras ciudades del mundo, pero menores a las reportadas para la CDMX. Se destaca que el promedio de este compuesto fue mayor que el de la acetona en este mismo sitio. Recordando también que las fuentes de emisión del butiraldehído son la quema de biomasa y degradación de materia orgánica.

Finalmente, para el benzaldehído, isovaleraldehído y o-tolualdehído, los valores reportados son escasos, aunque la CDMX presenta valores mayores que los encontrados en Tula.

De esta misma tabla destaca que la concentración de los principales carbonilos reportados por Vega y colaboradores (Vega et al. 2022) para muestreos realizados en 2006 en sitios directamente viento abajo de la refinería y la termoeléctrica, y de la planta cementera de Cruz Azul, resultara con concentraciones altas incluso con respecto a las reportadas para esos mismos años en la CDMX. Al comparar los promedios reportados por Vega et al. (2022) con los encontrados en la UTTT 16 años después resulta que en 2006 las concentraciones de formaldehído, acetaldehído, acetona fueron de 20 a 30 veces mayores en formaldehído, unas 10 mayores para acetaldehído y de hasta 80 veces mayores para acetona. Es posible que esto se deba al hecho de que el sitio de muestreo (UTTT) fue de tipo periurbano, en una ubicación con menor potencial de impacto de la refinería y la termoeléctrica y en menor proporción de la cementera Cruz Azul, a diferencia del muestreo realizado por Vega en Jasso y Tepéji del Río donde el sitio si se encontraba directamente viento abajo de este conjunto de fuentes.

Se puede realizar una aproximación adicional sobre el posible origen de carbonilos en Tula a través del uso de cocientes de algunos trazadores como el cociente formaldehído/acetaldehído (FA/AA) y acetaldehído/propionaldehído (AA/PA). Valores de FA/AA entre ~ 1 – 2 μgm⁻³ /μgm⁻³ son típicos de zonas urbanas, por arriba de 1 y hasta cerca de 10 representan zonas suburbanas y/o semi-rurales con cubierta vegetal y arboladas, y donde el cociente se eleva porque la vegetación es emisora natural de carbonilos (en especial formaldehído). Valores de FA/AA por debajo de 1 serían indicativos de la influencia de alta reactividad fotoquímica que por un lado remueve rápidamente al formaldehído hacia radicales orgánicos, y que, por otro, favorece la formación de acetaldehído de hidrocarburos (Cerón et al., 2005). Asimismo, el cociente AA/PA podría indicar la proporción de formación fotoquímica con respecto

a emisiones antropogénicas. Se considera al propionaldehído como trazador de emisiones directas o netamente antropogénicas urbanas. El cociente AA/PA será alto en áreas rurales y bajo en zonas urbanas.

De acuerdo con la tabla 7.4, el cociente FA/AA determinado para este estudio fue de 0.73 µgm⁻³ /µgm⁻³, representa condiciones en las que la concentración de acetaldehído es mayor que la de formaldehído. Tomando en cuenta que ambas sustancias presentaron concentraciones bajas y que el formaldehído de la atmósfera es removido más fácilmente que el acetaldehído, podría sugerirse que las concentraciones se deben a su presencia de manera regional con poca influencia de emisiones urbanas e industriales.

El cociente AA/PA fue relativamente alto ($19.6~\mu gm^{-3}/\mu gm^{-3}$) lo cual correspondería como dominante a zonas rurales. Tomando en cuenta que en la región de estudio hay numerosas fuentes potenciales de propionaldehído, principalmente la combustión de leña, en comparación con las de acetaldehído como las emisiones vehiculares, por combustión y biogénicas, es justificable la obtención de dicho cociente. Los respectivos cocientes obtenidos para el estudio de Vega et al. (2022) en 2006 resultan en FA/AA = 1.87 Jasso y 1.52 Tepeji, y AA/PA = 8.35 y 8.30 para Jasso y Tepeji, respectivamente. Lo anterior parece reforzar la hipótesis de que la UTTT es más un sitio de referencia regional.

tio	Fecha	Formaldehído	Acetaldehído	Acetona	Acroleína	Propionaldehído	Butiraldehído	Benzaldehído	Isoavreladehído	o-Tolualdehído
		Form	Acc	7	A	Prop	But	Ben	Isoa	0-T0
			Bosque-ru	ral						
Rancho Viejo, Edo. Méx. (bosque) ¹	Secas, 2002	1.6	1.4	3.6						
Temascaltepec, Edo. Méx. (rural)¹	Julio, 2002	4.1	3.3	4.8						
Monte Pío, Veracruz (costero) ¹	Marzo, 2003	1.9	1.0	1.3						
Cuetzalan, Puebla (rural, bosque) ¹	Septiembre, 2002	1.4	2.9	2.9						
Los Tuxtlas, Veracruz (bosque)1	Marzo, 2003	1.5	1.8	1.0						
Tlayacapa, Morelos (rural, montaña) ⁵	No especificado 2016-2017	3.5	3.4	4.3		0.7				
Norte de California (rural, montaña) ¹⁴	Verano, 2013				0.06		0.04			
			Urbano							
CDMX (Alcaldía Coyoacán, urbano) ⁵	No especificado 2006-2007	8.9	9.8	12.6		2.0	1.1			
CDMX (Alcaldía Cuauhtemoc, urbano) ⁵	No especificado 2006-2007	12.5	11.0	11.9		2.2	1.4			
Los Ángeles (urbano) ¹¹	Verano, 2013				0.32		0.23			0.02
Hong Kong, China (sitio TW, urbano-industrial) ⁸	Abril 1999-Abril 2000	5.2	2.5	1.1		0.4	0.2	1.1		0.1
San José, Costa Rica (Universidad Nacional, urbano) ⁷	Primavera y Otoño, 2009	3.1	3.8	5.0	0.1	0.1	0.09	0.3		
Nanning, China (Universidad de Guangxi, urbano) ⁸	Octubre 2011-Julio 2012	6.7	15.8	5.4		0.8	0.6	1.9		
Taiyuan, China (center-urban) ⁹	Octubre 2018 – Agosto 2019	7.7	2.9	5.5	0.2	0.5	0.3	0.5		
Paris, Francia (urbano) ¹⁰	Enero (2018)	0.6	1.9	6.4	6.4					
CDMX (promedio de tres sitios:	Primavera, 2019	0.9	1.3	4.1	0.3	0.3	0.9			
Ciudad Universitaria, Centro,	Verano, 2019	1.3	7.8	7.2	4.4	0.4	1.4			
Azcapotzalco (urbano) ³	Otoño, 2019	2.3	4.9	9.7	0.6	1.1	1.9			

	Urbano-especial													
Louisville, EEUU (gasolinera) ¹²	Julio 2012 y julio 2017	6.5	9.0	16.4	0.07	0.21		1.0						
CDMX (dentro túnel vehicular. Centro, urbano) ⁴	Enero, 2018	30.3	19.2	1.1	3.8	1.8								
CDMX (fuera de túnel vehicular, Centro urbano) ⁴	Enero, 2018	11.3	16.2	0.4	3.4	1.6								
		Industrial-	urbano-peri	iurbano me	zcla									
Jasso, Hidalgo (periurbano- industrial) ²	Secas, 2006	26.5	14.2	17.9		1.7								
Tepeji del Río, Hidalgo (periurbano-industrial) ²	Secas, 2006	20.0	13.2	18.0		1.5	0.2							
CDMX, Municipio Tlalnepantla (urbano-industrial) ⁵	No especificado 2006-2007	7.6	6.5	9.0		1.3	1.2							
San Nicolás de los Garza, Monterrey (urbano-industrial) ⁶	Marzo (2012)- Marzo (2013)	5.9- 10.4	11.7- 21.2											
UTTT, Tula, Hidalgo (periurbano-industrial)	Febrero-Marzo, 2022 Este estudio	0.86	1.18	0.22	1.11	0.06	0.44	0.16	0.07	0.25				

Tabla 7.3. Comparación de los carbonilos atmosféricos formaldehído, acetaldehído, acetona, acroleína, propionaldehído, butiraldehído, benzaldehído, isovaleraldehído y o-tolualdehído en Tula (UTTT) y otros sitios en México y el mundo (μ gm⁻³). Fuentes: 1. Cerón et al., (2005); 2. Vega et al., (2022); 3. García et al., (2022); 4. Mújica, et al., (2020); 5. Báez et al., (2008); 6 Cerón et al., (2017); 7. Murillo et al., (2012); 8. Ho et al., (2002); 9. Guo et al., (2016); 10. Languille et al., (2020); 11. Cahill (2014); 12. Li et al., (2018).

Sitio	Fecha	Formaldehído/ Acetaldehído	Acetaldehído/ Propionaldehído
	Bosque-rural		
Rancho Viejo, Edo. Méx. (bosque) 1	Secas, 2002	1.14	
Temascaltepec, Edo. Méx. (rural) ¹	Julio, 2002	1.24	
Monte Pío, Veracruz (costero) ¹	Marzo, 2003	1.90	
Cuetzalan, Puebla (rural, bosque) ¹	Septiembre, 2002	0.48	
Los Tuxtlas, Veracruz (bosque) ¹	Marzo, 2003	0.83	
Tlayacapa, Morelos (rural, montaña) ⁵	No especificado 2016-2017	1.03	4.86
Norte de California (rural, montaña) ¹⁴	Verano, 2013		
	Urbano		
CDMX (Alcaldía Coyoacán, urbano) ⁵	No especificado 2006-2007	0.91	4.90
CDMX (Alcaldía Cuauhtemoc, urbano) ⁵	No especificado 2006-2007	1.14	5.00
Los Ángeles (urbano) ¹¹	Verano, 2013		
Hong Kong, China (sitio TW, urbano-industrial) ⁸	Abril 1999-Abril 2000	2.08	6.25
San José, Costa Rica (Universidad Nacional, urbano) ⁷	Primavera y Otoño, 2009	0.82	38.00
Nanning, China (Universidad de Guangxi, urbano) ⁸	Octubre 2011-Julio 2012	0.42	19.75
Taiyuan, China (center-urban) ⁹	Octubre 2018 – Agosto 2019	2.66	5.80
Paris, Francia (urbano) ¹⁰	Enero (2018)	0.32	
CDMX (promedio de tres sitios: Ciudad Universitaria,	Primavera, 2019	0.69	4.33
Centro, Azcapotzalco (urbano) ³	Verano, 2019	0.17	19.50
(=====)	Otoño, 2019	0.47	4.45
	Urbano especial		
Louisville, EEUU (gasolinera) ¹²	Julio 2012 y julio 2017	0.72	42.86
CDMX (dentro túnel vehicular. Centro, urbano) ⁴	Enero, 2018	1.58	10.67
CDMX (fuera de túnel vehicular, Centro urbano) ⁴	Enero, 2018	0.70	10.13

Industrial urbano, periurbano, mezcla												
Jasso, Hidalgo (periurbano-industrial) ² Secas, 2006 1.87 8.35												
Tepeji del Río, Hidalgo (periurbano-industrial) ²	Secas, 2006	1.52	8.80									
CDMX, Municipio Tlalnepantla (urbano-industrial) ⁵	No especificado 2006-2007	1.17	5.00									
San Nicolás de los Garza, Monterrey (urbano-industrial) ⁶	Marzo (2012)-Marzo (2013)											
UTTT, Tula, Hidalgo (periurbano-industrial)	Febrero-Marzo, 2022 Este estudio	0.73	19.67									

Tabla 7.4. Comparación de los cocientes de las concentraciones: formaldehído/acetaldehído y acetaldehído/propionaldehído determinados para Tula (UTTT) y otros sitios en México y el mundo μgm⁻³ /μgm⁻³. Fuentes: 1. Cerón et al., (2005); 2. Vega et al., (2022); 3. García et al., (2022); 4. Mújica, et al., (2020); 5. Báez et al., (2008); 6 Cerón et al., (2017); 7. Murillo et al., (2012); 8. Ho et al., (2002); 9. Guo et al., (2016); 10. Languille et al., (2020); 11. Cahill (2014); 12. Li et al., (2018).

Análisis de rosas de viento y contaminantes

Para obtener más información sobre el área de origen de emisiones directas de carbonilos y/o sus precursores, se realizó un análisis de rosas de viento asociadas al comportamiento total por día y por cada uno de los periodos a lo largo de la campaña de muestreo. La figura 7.13 muestra la rosa de vientos por día (en el periodo de 7:00 a 19:00 h) del 1 al 18 de marzo y la distribución de concentraciones promedio observadas por especie.

La figura 7.13 muestra que los vientos dominantes durante ese periodo de muestreo fue desde el sector N-NNE con vientos entre 1 y 5 ms⁻¹ en frecuencias relativamente similares. Cabe señalar que la influencia de la orografía de la zona pudo haber provocado un "redireccionameitno" de vientos del NE que inicialmente pudieron pasar por la zona de la refinería y la central termoeléctrica para después cambiar su trayectoria a vientos del NNE por el efecto de acanalamiento de los cerros y lomeríos de la zona, tal y como lo describe Garacía et al., (2014). Las calmas en todo el periodo fueron bajas del orden de 3.5%. Destaca la componente del SSE-SE con una frecuencia cercana al 10%. Tal y como lo muestra la gráfica 7.11(a) sobre la distribución de las concentraciones, las especies de carbonilos dominantes fueron acetaldehído, acroleína, formaldehído y butiraldehído, respectivamente, tal y como antes se describió anteriormente.

Considerando la rosa de vientos que abarca los cuatro periodos de muestreo, la información deducida del posible origen de las masas de aire que acarrearon a los carbonilos medidos hacia el sitio de muestreo, podría haber sido de la región N y NO respecto a Tula, con paso por esta zona urbana de Tula y en menor proporción del S-SE de la zona de la cementara Cruz Azul y la planta de incineración de residuos en el Parque Industrial Tepeji y del NE de la zona de la refinería y termoeléctrica.

Sin embargo, considerar una rosa de viento para todo el periodo diurno no provee una mayor definición para evaluar que sucede en cada periodo de muestreo, por lo que a continuación se presentan las rosas de viento y concentraciones asociadas a los carbonilos encontrados por periodo durante toda la campaña (7.14 a 7.17).

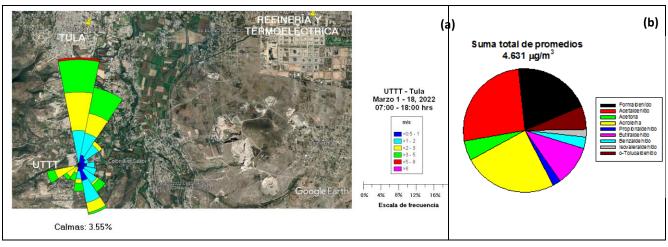


Figura 7.13. (a) Sobreposición de rosa de vientos en la región de Tula con centro en la posición de la UTTT para el periodo 1 al 18 de marzo entre las 07:00 y las 19:00 h; y (b) gráfica de la distribución de las proporciones de la suma total de los promedios parciales con respecto a todas las especies.

Las rosas de viento indican que, a pesar de las diferencias en sus patrones, prácticamente no hay variación en la distribución de proporciones de las concentraciones encontradas, siendo la concentración total (por periodo) la única diferencia. Esto podría sugerir que existe una concentración regional de fondo que se ve enriquecida por diversas fuentes durante el día de acuerdo a la dirección de donde provengan los vientos.

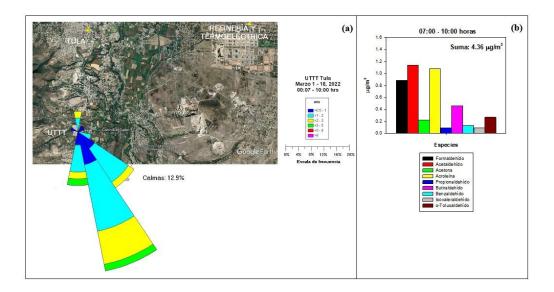


Figura 7.14. Sobreposición de rosa de vientos la región de Tula con centro en la UTTT para el periodo 07:00 a 10:00 h entre el 1 y 18 de marzo de 2022. Concentraciones promedio de los carbonilos estudiados para ese periodo y fechas.

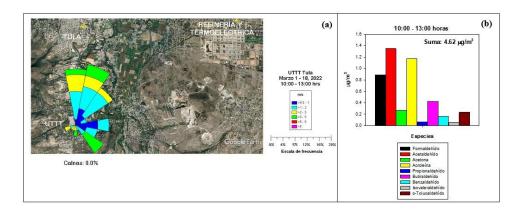


Figura 7.15. Sobreposición de rosa de vientos la región de Tula con centro en la UTTT para el periodo 10:00 a 13:00 h entre el 1 y 18 de marzo de 2022. Concentraciones promedio de los carbonilos estudiados para ese periodo y fechas.

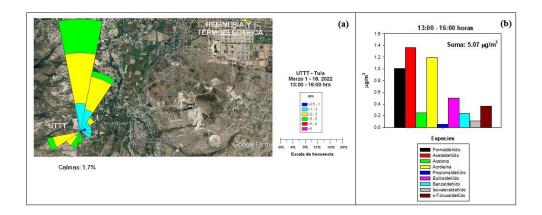


Figura 7.16. Sobreposición de rosa de vientos la región de Tula con centro en la UTTT para el periodo 13:00 a 16:00 h entre el 1 y 18 de marzo de 2022. Concentraciones promedio de los carbonilos estudiados para ese periodo y fechas.

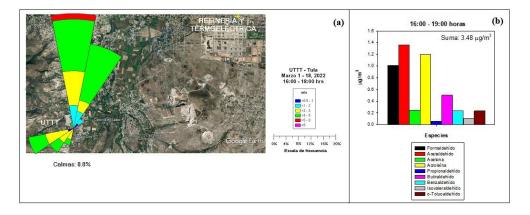


Figura 7.17. Sobreposición de rosa de vientos la región de Tula con centro en la UTTT para el periodo 16:00 a 19:00 h entre el 1 y 18 de marzo de 2022. Concentraciones promedio de los carbonilos estudiados para ese periodo y fechas.

Durante la mañana, en el periodo de 7:00 a 10:00 h, el viento dominante provino desde el S-SSE, zona donde se ubica la planta cementera Cruz Azul y otras instalaciones de incineración y combustión hacia el S-SE con respecto a Tula, con vientos de 0.5 a 3 ms⁻¹ (vientos ligeros a muy ligeros) como lo describe la figura 7.14. Incluso fue el periodo con mayor registro de calmas (12.9%) reflejando condiciones de restricción en la dispersión de los contaminantes por ser este periodo cuando la capa de inversión es más baja. La suma de las concentraciones promedio de los carbonilos es la tercera en magnitud (4.36 µgm⁻3). Es factible que esta suma de concentraciones incluya las contribuciones regionales de fondo remanentes de la noche y de las emisiones matutinas debido al tráfico vehicular local junto con el inicio de la formación fotoquímica de algunos carbonilos.

Para la mañana hasta el mediodía, en el periodo de 10:00 a 13:00 h, el viento cambia del S-SSE hacia el N pasando por el E y NE con vientos más intensos de entre 1 y 3 ms⁻¹ sin registro de calmas (Figura 7.15). En este periodo y haciendo un seguimiento del cambio de proveniencia de los vientos, es cuando podría presentarse influencia de las emisiones tanto de las cementeras al E de Tula como de la zona de la refinería, la central termoeléctrica y de las plantas industriales ubicadas en ese sector, e incluso de la zona urbana de Tula. No obstante, la suma de las concentraciones promedio (4.62 μgm⁻³) no es la mayor del día.

Para el periodo vespertino de 13:00 a 16:00 h, los vientos dominantes provinieron desde el N-NNE con velocidad de 2 a 5 ms⁻¹ (figura 7.16), en este escenario las condiciones de dispersión y transporte son más intensas. La suma de concentraciones alcanzó su mayor valor (5.07 μgm⁻³), donde pudo hacerse reflejado la influencia del transporte regional, la refinería y central termoeléctrica, además de la zona Urbana de Tula. Es posible que también haya influido la formación fotoquímica regional de algunos carbonilos.

Durante el periodo del atardecer (16:00 a 19:00 h), los vientos dominantes se mantienen provenientes desde el N-NNE, con velocidades entre 3 y 5 ms⁻¹, las calmas son nulas. Durante este periodo, la suma de concentraciones es la menor de todo el día (3.48 µgm⁻³) como resultado de la dispersión intensa y de que en este periodo la actividad fotoquímica regional de carbonilos decae substancialmente. Las posibles contribuciones de la zona urbana, la refinería y central termoeléctrica son rápidamente dispersadas.

Finalmente, y con objeto de investigar a mayor detalle la posible asociación de los carbonilos con otros parámetros ambientales presentes en la zona de estudio, se realizó la matriz de correlación de Spearman entre los promedios por periodo de los carbonilos medidos con los respectivos promedios para temperatura ambiente y los contaminantes CO y O₃, registrados por la unidad móvil del Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático en la UTTT entre el 1 y 18 de marzo de 2022 (ya las mediciones de estos contaminantes comenzaron el 1 de marzo). Estos contaminantes pueden podrían fungir como indicadores del posible origen de los carbonilos en caso de obtenerse una buena correlación. El CO es un indicador potencial de emisiones por combustión de combustibles en especial fuentes vehiculares con motores por gasolina y diesel (mañanas y noches). Mientras que el O₃ funciona como indicador de la actividad fotoquímica que se presenta en las tardes, así como del transporte atmosférico regional fotoquímico.

Las tablas 7.5 a 7.9 presentan los resultados de las matrices del coeficiente de correlación de Spearman (**R**) para los carbonilos y las variables antes mencionadas para los casos: periodo diurno completo (7:00 a 19:00 h); periodo mañana-temprano (7:00 a 10:00 h); media mañana-mediodía (10 a 13h); vespertino (13:00 a 16:00 h), y atardecer (16:00 a 19:00 h).

	fatriz de correlación de Spearman para las concentraciones de carbonilos determinados durante la campaña y de las variable CO, O3, temperatura ambiente promedio y presión entre las 7:00 y las 19:00 h del 1 al 18 de marzo de 2022														
	FA	AA	AC	AR	PA	BT	BZ	IV	OT	О3	CO	°C Promedio	Presión		
FA	1.000														
AA	0.838	1.000													
AC	0.793	0.879	1.000												
AR	0.769	0.806	0.785	1.000											
PA	0.598	0.519	0.566	0.483	1.000										
BT	0.713	0.743	0.736	0.748	0.430	1.000									
BZ	0.310	0.345	0.096	0.313	-0.030	-0.010	1.000								
IV	0.191	0.186	-0.032	0.135	-0.037	-0.099	0.840	1.000							
OT	0.535	0.516	0.338	0.533	0.187	0.330	0.624	0.612	1.000						
O_3	0.197	0.277	0.179	0.249	-0.206	0.193	0.141	-0.077	0.071	1.000					
CO	0.042	0.000	0.060	-0.065	0.187	0.022	-0.081	-0.090	-0.053	-0.158	1.000				
°C Promedio	-0.128	-0.035	-0.166	-0.118	-0.319	-0.203	0.227	0.094	-0.050	0.770	-0.073	1.000			
Presión	0.294	0.209	0.281	0.236	0.253	0.183	-0.117	-0.117	0.131	-0.369	-0.078	-0.746	1.000		

Tabla 7.5. Matriz de correlación de Spearman para las concentraciones de carbonilos determinados durante la campaña y de las variables CO, O₃, temperatura ambiente promedio y presión entre las 7:00 y las 19:00 h del 1 al 18 de marzo de 2022. El color verde indica muy buena correlación. El color amarillo, indica de moderada a buena correlación. El azul representa aceptable correlación. El naranja indica una mala correlación o sin correlación. **FA = formaldehído, AA = acetaldehído, AC = acetona, AR = acroleína, PA = propionaldehído, BT = butiraldehído, BZ = benzaldehído, IV = isovaleraldehído, OT = o-tolualdehído**

	Matriz de correlación de Spearman para las concentraciones de carbonilos determinados durante la campaña y de las variables CO, O ₃ , presión y temperatura ambiente promedio entre las 7:00 y las 10:00 h del 1 al 18 de marzo de 2022														
	FA	AA	AC	AR	PA	BT	BZ	IV	OT	O ₃	CO	°C Promedio	Presión		
FA	1.000														
AA	0.920	1.000													
AC	0.855	0.953	1.000												
AR	0.827	0.929	0.873	1.000											
PA	0.803	0.829	0.773	0.817	1.000										
BT	0.811	0.871	0.815	0.910	0.690	1.000									
BZ	0.596	0.712	0.668	0.747	0.557	0.543	1.000								
IV	0.652	0.688	0.762	0.597	0.563	0.452	0.617	1.000							
OT	0.570	0.607	0.457	0.523	0.498	0.458	0.516	0.236	1.000						
O ₃	-0.168	-0.072	-0.193	0.017	-0.329	0.211	0.050	-0.341	0.116	1.000					
CO	0.311	0.175	0.176	0.271	0.298	0.144	0.283	0.566	-0.042	-0.358	1.000				
°C Promedio	-0.098	-0.302	-0.339	-0.191	-0.150	-0.227	0.127	-0.267	-0.184	0.136	0.098	1.000			
Presión	-0.209	-0.007	-0.150	0.052	-0.031	-0.033	-0.086	-0.212	0.291	0.261	-0.153	-0.536	1.000		

Tabla 7.6. Matriz de correlación de Spearman para las concentraciones de carbonilos determinados durante la campaña y de las variables CO, O₃, temperatura ambiente promedio y presión entre las 7:00 y las 10:00 h del 1 al 18 de marzo de 2022. El color verde indica muy buena correlación. El color amarillo, indica de moderada a buena correlación. El azul representa aceptable correlación. El naranja indica una mala correlación o sin correlación. **FA = formaldehído, AA = acetaldehído, AC = acetona, AR = acroleína, PA = propionaldehído, BT = butiraldehído, BZ = benzaldehído, IV = isovaleraldehído, OT = o-tolualdehído.**

	Matriz de correlación de Spearman para las concentraciones de carbonilos determinados durante la campaña y de las variable CO, O3, presión y temperatura ambiente promedio entre las 10:00 y las 13:00 h del 1 al 18 de marzo de 2022														
Í	FA	AA	AC	AR	PA	BT	BZ	IV	OT	O_3	CO	°C Promedio	Presión		
FA	1.000														
AA	0.770	1.000													
AC	0.739	0.976	1.000												
AR	0.838	0.900	0.864	1.000											
PA	0.828	0.659	0.591	0.690	1.000										
BT	0.863	0.867	0.889	0.831	0.612	1.000									
BZ	0.523	0.728	0.688	0.742	0.405	0.504	1.000								
IV	0.600	0.692	0.721	0.630	0.550	0.716	0.567	1.000							
OT	0.666	0.774	0.698	0.709	0.521	0.657	0.484	0.492	1.000						
O ₃	0.569	0.519	0.514	0.668	0.497	0.600	0.501	0.592	0.268	1.000					
CO	0.239	0.117	0.108	0.104	0.021	0.256	0.014	0.227	0.233	-0.019	1.000				
°C Promedio	-0.509	-0.455	-0.444	-0.482	-0.318	-0.592	-0.033	-0.509	-0.577	-0.437	-0.158	1.000			
Presión	0.443	0.395	0.307	0.406	0.361	0.358	0.264	0.352	0.433	0.471	-0.142	-0.735	1.000		

Tabla 7.7. Matriz de correlación de Spearman para las concentraciones de carbonilos determinados durante la campaña y de las variables CO, O₃, temperatura ambiente promedio y presión entre las 10:00 y las 13:00 h del 1 al 18 de marzo de 2022. El color verde indica muy buena correlación. El color amarillo, indica de moderada a buena correlación. El azul representa aceptable correlación. El naranja indica una mala correlación o sin correlación. **FA = formaldehído, AA = acetaldehído, AC = acetona, AR = acroleína, PA = propionaldehído, BT = butiraldehído, BZ = benzaldehído, IV = isovaleraldehído, OT = o-tolualdehído**

Matriz de corr	Matriz de correlación de Spearman para las concentraciones de carbonilos determinados durante la campaña y de las variables CO,														
	O3, presión y temperatura ambiente promedio entre las 13:00 y las 16:00 h del 1 al 18 de marzo de 2022														
	FA	AA	AC	AR	PA	BT	BZ	IV	OT	O_3	CO	°C Promedio	Presión		
FA	1.000														
AA	0.888	1.000													
AC	0.752	0.761	1.000												
AR	0.757	0.808	0.621	1.000											
PA	0.329	0.312	0.437	0.111	1.000										
BT	0.580	0.643	0.767	0.624	0.312	1.000									
BZ	0.212	0.220	-0.300	0.208	-0.226	-0.411	1.000								
IV	0.230	0.205	-0.324	0.272	-0.266	-0.317	0.951	1.000							
OT	0.511	0.481	0.024	0.543	-0.148	0.069	0.744	0.858	1.000						
O ₃	0.778	0.660	0.770	0.601	0.122	0.570	-0.197	-0.201	0.158	1.000					
CO	-0.172	-0.261	-0.060	-0.346	0.033	-0.201	-0.127	-0.148	-0.206	-0.097	1.000				
°C Promedio	0.220	0.301	0.097	0.056	0.216	-0.251	0.494	0.388	0.282	0.024	0.075	1.000			
Presión	0.230	0.012	0.112	-0.038	-0.027	0.264	-0.348	-0.284	-0.119	0.288	-0.230	-0.676	1.000		

Tabla 7.8. Matriz de correlación de Spearman para las concentraciones de carbonilos determinados durante la campaña y de las variables CO, O₃, presión y temperatura ambiente promedio entre las 13:00 y las 16:00 h del 1 al 18 de marzo de 2022. El color verde indica muy buena correlación. El color amarillo, indica de moderada a buena correlación. El azul representa aceptable correlación. El naranja indica una mala correlación o sin correlación. **FA = formaldehído, AA = acetaldehído, AC = acetona, AR = acroleína, PA = propionaldehído, BT = butiraldehído, BZ = benzaldehído, IV = isovaleraldehído, OT = o-tolualdehído**

	Matriz de correlación de Spearman para las concentraciones de carbonilos determinados durante la campaña y de las variables CO, O3, presión y temperatura ambiente promedio entre las 16:00 y las 19:00 h del 1 al 18 de marzo de 2022														
	FA	AA	AC	AR	PA	ВТ	BZ	IV	ОТ	O ₃	CO	°C Promedio	Presión		
FA	1.000														
AA	0.745	1.000													
AC	0.766	0.715	1.000												
AR	0.718	0.564	0.727	1.000											
PA	0.755	0.639	0.732	0.391	1.000										
BT	0.577	0.639	0.404	0.691	0.285	1.000									
BZ	0.221	0.410	0.360	0.556	0.244	0.538	1.000								
IV	-0.313	-0.105	-0.133	-0.440	-0.070	-0.342	0.002	1.000							
OT	0.304	0.262	0.331	0.581	0.154	0.278	0.214	-0.210	1.000						
O ₃	0.713	0.808	0.858	0.715	0.573	0.467	0.419	-0.124	0.237	1.000					
CO	0.063	0.137	0.160	-0.067	0.244	0.087	-0.058	-0.178	0.040	-0.101	1.000				
°C Promedio	0.091	0.303	0.330	-0.195	0.287	-0.299	-0.367	0.311	-0.112	0.299	0.082	1.000			
Presión	0.188	-0.162	-0.035	0.310	-0.108	0.033	0.264	-0.235	0.144	0.028	-0.213	-0.756	1.000		

Tabla 7.9. Matriz de correlación de Spearman para las concentraciones de carbonilos determinados durante la campaña y de las variables CO, O₃, presión temperatura ambiente promedio entre las 16:00 y las 19:00 h del 1 al 18 de marzo de 2022. El color verde indica muy buena correlación. El color amarillo, indica de moderada a buena correlación. El azul representa aceptable correlación. El naranja indica una mala correlación o sin correlación. **FA = formaldehído, AA = acetaldehído, AC = acetona, AR = acroleína, PA = propionaldehído, BT = butiraldehído, BZ = benzaldehído, IV = isovaleraldehído, OT = o-tolualdehído**

La tabla 7.5 integra los coeficientes de correlación de Spearman para los carbonilos y contaminantes medidos. Anteriormente se discutió que prácticamente todos los carbonilos tuvieron una relativa buena correlación entre ellos, esta asociación tendió a no ser equivalente, posiblemente por el hecho de que el viento presentó variaciones en el día y por consiguiente en el posible nivel medido. Las correlaciones de cada carbonilo con el CO y el O₃ son débiles, e incluso negativas. Un caso similar ocurre con la temperatura, excepto entre el O₃ y la temperatura, ya que su correlación presenta una **R**=0.770. En el caso de la presión, las correlaciones resultaron ser bajas o negativas. Las correlaciones resultantes sugieren que los vientos y el periodo del día podrían ser mejores indicadores respecto al origen de los carbonilos.

Al evaluar el periodo entre las 7:00 y 10:00 h (tabla 7.6), se observa que los carbonilos mostraron buena correlación entre ellos en general, siendo la acetona y el acetaldehído la correlación más alta (**R**=0.953), seguido del acetaldehído con el formaldehído (**R**=0.920), la acetona y el butiraldehído tuvieron el tercer coeficiente más alto (**R**=0.910). Por otra parte, las correlaciones entre carbonilos y CO y el O₃ resultaron débiles y negativas, al igual que para la temperatura y la presión.

Para el periodo entre las 10:00 y 13:00 h, los coeficientes de correlación entre los carbonilos se incrementa notablemente siendo el más notable entre la acetona y el acetaldehído con **R**=0.976, acroleína y acetaldehído con **R**=0.9. El resto de los carbonilos también tuvo mejores coeficientes. Durante este periodo, el viento cambia de dirección pasando de vientos desde el SSE a vientos provenientes del E y NE, para establecerse al final con vientos del N-NNE, es decir el sitio de muestreo en la UTTT recibe emisiones de prácticamente todos los sectores donde ocurren emisiones industriales y urbanas. Al mismo tiempo, la actividad fotoquímica se intensifica conforme se aproxima el mediodía, lo que lleva a que la formación fotoquímica de carbonilos secundarios sea favorecida. De hecho, se pueden observar

correlaciones moderadas a buenas entre el O_3 y los carbonilos, especialmente la acroleína (\mathbf{R} =0.668) y el butiraldehído (\mathbf{R} =0.6), es pertinente recordar que la acroleína, antropogénicamente se emite de la quema de biomasa, al igual que el butiraldehído, este último también es emitido por la quema de combustibles fósiles y la industria. Se observaron correlaciones aceptables entre la presión y los compuestos. No se encontraron asociaciones con el CO y la temperatura.

En el periodo vespertino (13:00 a 16:00 horas), cuando ya se establecen vientos del N-NNE. El acetaldehído con formaldehído tiene un **R**=0.888, y acetaldehído con acroleína una **R**=0.808. Existen correlaciones de moderadas a buenas entre el O₃ y los siguientes compuestos: formaldehído (**R**=0.778), acetaldehído (**R**=0.660), acetona (**R**=0.770) y acroleína (**R**= 0.601). No hay asociaciones entre los compuestos y el CO, tampoco con la presión y temperatura. Dado que algunos hidrocarburos emitidos por la refinería y la zona urbana son precursores tanto de ozono como los carbonilos, es posible que este origen sea la causa del aumento en las concentraciones observadas.

Finalmente, para el periodo entre las 16:00 y 19:00 horas, cuando los vientos son más intensos, la temperatura tiende a disminuir y la actividad fotoquímica decrece notablemente, los coeficientes de correlación entre los carbonilos disminuyen siendo los más altos los que resultan entre el formaldehído y acetaldehído, acetona, acroleína y propionaldehído, pero sin alcanzar coeficientes por arriba de 0.8. Sucede lo mismo para la asociación entre acetaldehído con acetona, propionaldehído y butiraldehído. Existe una asociación buena entre el O₃ y la acetona (**R**=0.858) así como con el acetaldehído (**R**=0.808). Mientras que el O₃ tiene buena asociación con el formaldehído y la acroleína. No existe asociación importante entre los carbonilos y el CO, temperatura y presión. Dado que en este periodo la actividad fotoquímica se pierde, y considerando que el O₃ es fotoquímico, además de que los vientos ya son intensos del N-NNE, se puede asumir que es un contaminante transportado desde fuera de región de estudio como de la zona urbana y periurbana de Tula donde la quema de biomasa es común.

CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las conclusiones obtenidas en el estudio son las siguientes:

- Las concentraciones medidas estuvieron por debajo de estudios realizados en la misma zona, aun comparándolas con sitios urbanos, rurales y forestales de nuestro país y fuera de México.
- Se observó que se mantuvo una proporcionalidad en las contribuciones individuales de los carbonilos variando solamente la concentración. Los comportamientos fueron evaluados tanto con análisis de correlaciones entre ellos como con las concentraciones de contaminantes criterio (CO y O₃) medidos en la misma UTTT e integrados en concentraciones promedio para los mismos subperiodos de tiempo.
- Se encontró que la variabilidad en el patrón de comportamiento del viento definió en gran medida la magnitud de las concentraciones y que éstas dependieron de numerosas fuentes de emisión y/u origen como: emisiones de combustión, emisiones industriales, formación fotoquímica, remoción química y, quizás la más importante, la combustión de biomasa (leña).
- Las máximas concentraciones de acetaldehído, acroleína y formaldehído se presentaron entre 13:00 y 16:00 h, lo anterior probablemente se deba a la influencia de algunas contribuciones de emisiones locales y regionales de la central termoeléctrica y la refinería, así como de la actividad fotoquímica presente durante ese periodo que se sumó a las concentraciones regionales de fondo.
- La acetona, presentó un perfil mayor por la mañana, con ligera disminución hacia la tarde-noche. Siendo este un indicador de emisiones biogénicas, aunque también es emitido por algunos procesos de combustión, y que por su tiempo de vida más largo estaría fungiendo como un carbonilo persistente en la concentración de fondo.
- Se observó una asociación entre la formación de O₃ y los carbonilos, lo que podría haber sido indicativo de que los hidrocarburos emitidos por la refinería podrían haber sido precursores tanto de O₃ como de los carbonilos de origen fotoquímico, aunque también podrían haber sido resultado de transporte de masas de aire lejanas donde previamente se formaron.

Recomendaciones

Si bien las concentraciones de los carbonilos determinadas en este estudio son bajas y no representan un problema de calidad del aire, se espera que la información obtenida con este trabajo de tesis, sirva para que los tomadores de decisiones en nuestro país, consideren el uso de mediciones de carbonilos y de su interpretación en conjunto con mediciones tanto de contaminantes criterio como de variables meteorológicas como el viento en el entendimiento de la problemática ambiental y en la subsecuente aplicación de medidas en el control de las emisiones a la atmósfera por procesos de combustión dentro de la CAT.

REFERENCIAS

- Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA). (1999). "Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air". Second Edition.
- Altshuller, A. P. (1993). "Production of aldehydes as primary emissions and from secondary atmospheric reactions of alkenes and alkanes during the night and early morning hours". *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(1), 21-32.
- Amable, I., Méndez, J., Bello, B. M., Benítez, B., Escobar B, L. M., y Zamora, R. (2017). "Influencia de los contaminantes atmosféricos sobre la salud". *Revista médica electrónica*, 39(5), pp. 1160-1170.
- Baez, A. P., Belmont, R., & Padilla, H. (1995). "Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Mexico City". Environmental Pollution, 89(2), 163-167.
- Baez, A. P, Torres, M. D. C., García, R., Padilla, H., & Belmont, R. (2008). "Measurement of carbonyls in three urban zones of the Mexico City metropolitan area and one rural zone". *The Open Atmospheric Science Journal*, 2(1).
- Bakeas, E. B., Argyris, D. I., y Siskos, P. A. (2003). "Carbonyl compounds in the urban environment of Athens, Greece". *Chemosphere*, 52(5), 805-813.
- Borja, V., Castillejos, M., Gold, D., Bierzinski, S. and Loomis, D. (1998). "Mortality and ambient fine particles in Southwest Mexico City", Environmental Health. *Perspectives*, 106 (12): 849-855.
- Cahill, T. M. (2014). "Ambient acrolein concentrations in coastal, remote, and urban regions in California". Environmental science & technology, 48(15), 8507-8513.
- Carlier, P., Hannachi, H., y Mouvier, G. (1986). T"he chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere—A review". *Atmospheric Environment* (1967), 20(11), 2079-2099.
- Cerón, J. B., Padilla, H., Belmont, R., Torres, M. C., Moya, M., y Báez, A. P. (2005). "Measurements of C1-C4 carbonyls at forested regions in México". *Atmósfera*, 18(2), 103-125.
- Cerón, J. G., Cerón, R. M., Kahl, J. D. W., Ramírez, E., Aguilar, C. A., Montalvo, C., Mendoza, A., Muriel, M. y Ortínez, J. A. (2017). "Carbonyls in the urban atmosphere of Monterrey, Mexico: sources, exposure, and health risk". Air Quality, Atmosphere & Health, 10(1), 53-67.
- Daniels, M., Dominici, F., Samet, J. and Zeger, S. (2000). "Estimating Particulate Matter-Mortality Dose-Response Curves and Threshold Levels: An Analysis of Daily Time-Series for the 20 Largest US Cities". *American Journal of Epidemiology*, 152 (5): 397-405.
- Diario Oficial de la Federación (DOF). (2019). "NOM-022-SSA1-2019". Disponible en: https://www.dof.gob.mx/nota detalle.php?codigo=5568395&fecha=20/08/2019#gsc.tab=0.
- El Universal. [El Universal]. (2018). "Se registra incendio en refinería de Tula" [Video]. Youtube. Disponible en: https://www.youtube.com/watch?v=kKG2WzXD9_4
- Etzel, R. A., y French, J. G. (2000). "Contaminación del aire". *Impacto de los desastres en la salud public salud pública*, 337, pp. 338.
- Ferrer Carbonell, J. A., y Escalante Semerena, R. I. (2009). "Contaminación atmosférica y efectos sobre la salud en la Zona Metropolitana del Valle de México". *Economía informa*, (360), pp. 22-39.
- García, R. Tesis de Maestría. (2002). "Caracterización y evaluación de aldehídos en ambientes intramuros y extramuros, en la Ciudad de México". Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Ciudad de México, México.
- García, J. S., García, J. A., Jazcilevich, A., y Ruiz, L. G. (2014). "The influence of the Tula, Hidalgo complex on the air quality of the Mexico City Metropolitan Area". *Atmósfera*, 27(2), 215-225.
- García, R., Gómez, S. S., Andraca, G., Jardón, R. T., Reynoso, A. G., Cerón, J. G., Cerón, R. M., Alvarez, V. M. (2022). "Measurement of Indoor-Outdoor Carbonyls in Three Different Universities Located in the Metropolitan Zone of Mexico Valley during the First Period of Confinements Due to COVID-19". Atmosphere, 13(10), 1560.
- Guo, S., Chen, M., & Tan, J. (2016). "Seasonal and diurnal characteristics of atmospheric carbonyls in Nanning, China". *Atmospheric Research*, 169, 46-53.
- Hatanaka, A. (1996). "The Fresh Odor Emitted by Plants. Food Rev". Internat., 12, pp. 303-350
- Helfand, W. H., Lazarus, J., &y Theerman, P. (2001). Donora, Pennsylvania: an environmental disaster of the 20th century. American journal of public health, 91(4), pp. 553.
- Hernández Tejeda, T., y Benavides Meza, H. M. (2015). "Sensibilidad de 20 procedencias de pino y oyamel a los oxidantes fotoquímicos". Revista mexicana de ciencias forestales, 6(30), 32-51.

- Hernández, M. Tesis de Licenciatura. (2020). "Percepción social del riesgo por contaminación ambiental a causa de las cementeras y caleras, en Atotonilco de Tula, Hidalgo y Apaxco, Estado de México". Universidad Autónoma del Estado de México (UAEMEX). Toluca, Estado de México, pp.34
- Hileman, B. (1984). "Formaldehyde: assessing the risk". Environ. Sci. Technol. (United States), 18(7).
- Hernández, M. Tesis de Licenciatura. (2018). "Determinación de Carbonilos en la atmósfera por cromatografía de líquidos, durante el periodo de contingencias ambientales del 2016 en la ciudad de México. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México.
- Ho, K. F., Lee, S. C., Louie, P. K., y Zou, S. C. (2002). "Seasonal variation of carbonyl compound concentrations in urban area of Hong Kong". *Atmospheric Environment*, 36(8), 1259-1265.
- Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC). (2020). "Calidad del Aire en la Cuenca Atmosférica de Tula. Disponible en:
 https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/571616/Calidad del Aire Cuenca Atm de Tula-FINAL.pdf.
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). (1992). "Síntesis Geográfica del Estado de Hidalgo"
 Disponible en: https://www.inegi.org.mx/contenido/productos/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/historicos/2104/702825220945/ 1.pdf.
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). (2022). "Resumen. Hidalgo". Disponible en: https://cuentame.inegi.org.mx/monografias/informacion/hgo/.
- Jenkin, M. E., y Clemitshaw, K. C. (2000). "Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer". *Atmospheric Environment*, 34(16), 2499-2527.
- Knote, C. Hodzic, A. Jimenez, J.L. Volkamer, R. Orlando, J.J. Baidar, S. Brioude, J. Fast, J. Gentner, Goldstein, D.R. A.H. Hayes, P.L. Knighton, W.B. Oetjen, H. Setyan, A. Stark, H. Thalman, R. Tyndall, G. Washenfelder, R. Waxman, E. Zhang, Q. (2014). "Simulation of semi-explicit mechanisms of SOA formation from glyoxal in aerosol in a 3-D model" *Atmos. Chem. Phys.*, 14, pp. 6213-6239.
- Lary, D. J., y Shallcross, D. E. (2000). "Central role of carbonyl compounds in atmospheric chemistry". *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105(D15), 19771-19778.
- •Ling, Z. H., Zhao, J., Fan, S. J., & Wang, X. M. (2017). "Sources of formaldehyde and their contributions to photochemical O3 formation at an urban site in the Pearl River Delta, southern China". Chemosphere, 168, 1293-1301
- •Liu, Q., Gao, Y., Huang, W., Ling, Z., Wang, Z., & Wang, X. (2022). "Carbonyl compounds in the atmosphere: A review of abundance, source and their contributions to O3 and SOA formation". *Atmospheric Research*, 106184.
- •Languille, B., Gros, V., Petit, J. E., Honoré, C., Baudic, A., Perrussel, O., Foret, G., Michoud, V., Truong, F., Bonnaire, R., Delmotte, M., Feron, A., Maisonneuve, F., Gaimoz, C., Formenti, P., Kotthaus, S., Haeffelin y Favez, O. (2020). "Wood burning: A major source of Volatile Organic Compounds during wintertime in the Paris region". Science of the Total Environment, 711, 135055.
- •Li, M., Li, Q., Nantz, M. H., y Fu, X. A. (2018). "Analysis of carbonyl compounds in ambient air by a microreactor approach". *ACS omega*, 3(6), 6764-6769.
- •Li, F., Wang, H., Wang, X., Xue, Z., Duan, L., Kou, Y., Zhang, Y y Chen, X. (2020). Pollution Characteristics of Atmospheric Carbonyls in Urban Linfen in Winter. Atmosphere, 11(7), 685.
- •LibreTexts. Chemistry. (2022). "Propagation of Uncertainty". Disponible en: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.1_(Harvey)/04%3A_Evalua ting_Analytical_Data/4.03%3A_Propagation_of_Uncertainty.
- •Lodge, J. P. (2017). "Methods of air sampling and analysis". Lewis Publishers, Estados Unidos.
- •Loomins, D., Castillejos, M., Gold, D., McDonnell, W. y Borja, V., "Air Pollution and Infant Mortality in Mexico City", *Epidemiology*, 1999; 10: pp. 118-123.
- •López, M. Tesis de Licenciatura. (2016). "Determinación de la eficiencia de colección de metales pesados en aerosoles atmosféricos utilizando un túnel de viento abierto". Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Ciudad de México, México.
- •Mason, S. A., Field, R. J., Yokelson, R. J., Kochivar, M. A., Tinsley, M. R., Ward, D. E., y Hao, W. M. (2001). "Complex effects arising in smoke plume simulations due to inclusion of direct emissions of oxygenated organic species from biomass combustion". *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106(D12), 12527-12539.
- •Mellouki, A., Wallington, T. J., y Chen, J. (2015). "Atmospheric chemistry of oxygenated volatile organic compounds: impacts on air quality and climate". *Chemical reviews*, 115(10), 3984-4014.

- •Meteoblue. (2023). "Datos climáticos y meteorológicos históricos simulados para Tula de Allende". Disponible en: https://www.meteoblue.com/es/tiempo/historyclimate/climatemodelled/tula-de-allende m%C3%A9xico 3515064.
- •Menchaca, H.L. Mercado, R. Rodriguez, J. Mendoza, A. (2015). "Diurnal and seasonal variations of carbonyls and their effect on ozone concentrations in the atmosphere of Monterrey, Mexico" *J. Air Waste Manage*. Assoc., 65, pp. 500-510.
- •Miller N., y Miller, J. (2002). "Estadistíca y Quimiometría para Química Analítica". Pearson education. España.
- •Ministerio del ambiente de Perú. (2021). "Calidad del aire". Disponible en: https://infoaireperu.minam.gob.pe/calidad-del aire/#:~:text=El%20aire%20que%20respiramos%20tiene,en%20La%20Tierra%20ser%C3%ADa%20imposible.
- Ministerio del ambiente de Perú. (2022). "Transporte y dispersión". Disponible en: https://infoaireperu.minam.gob.pe/transporte-y-dispersion/
- •Mugica, V., Magaña, M., Martínez, A., Figueroa, J., Blanco, S., Goytia, V., Páram, F y García, R. (2020). "Updating Real-World Profiles of Volatile Organic Compounds and Their Reactivity Estimation in Tunnels of Mexico City". *Atmosphere*, 11(12), 1339.
- •Murillo, J.H., Marín, J.F.R. y Román, S.R., (2012). "Determination of carbonyls and their sources in three sites of the metropolitan area of Costa Rica, Central America". *Environ. Monit. Assess.* 184 (1), 53–61.
- •National Center for Biotechnology and Information. (2023). Disponible en: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/
- •Organización Mundial de la Salud (OMS). (2014). "7 million premature deaths annually linked to air pollution". Disponible en: https://www.who.int/news/item/25-03-2014-7- million-premature-deaths-annually- linked-to-air-pollution.
- •Organización Mundial de la Salud (OMS). (2022). "Air Pollution". Disponible en: https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_1.
- Ouellette, R. J., y Rawn, J. D. (2018). Organic chemistry: structure, mechanism, synthesis. Academic Press.
- •Parrish, D.D. Ryerson, T.B. Mellqvist, J. Johansson, J. Fried, A. Richter, D. Walega, J.G. Washenfelder, R.A. Gouw, de J.A. Peishl, J. Aikin, K.C. Mckeen, S.A. Frost, G.J. Fehsenfeld, F.C. Herndon, S.C. (2012). "Primaryand secondary sources of formaldehyde in urban atmospheres: Houston Texas region". Atmos. Chem. Phys., 12, pp. 3273-3288.
- •Peña, F. G., Fuentes, A. D. R. G., y Serrano, K. L. C. (2020). "Contaminación, causa de las enfermedades respiratorias en Tepeji del Río". *TEPEXI Boletín Científico de la Escuela Superior Tepeji del Río*, 7(13), pp. 41-48.
- •Pinho, P. G., Pio, C. A., y Jenkin, M. E. (2005). "Evaluation of isoprene degradation in the detailed tropospheric chemical mechanism, MCM v3, using environmental chamber data". *Atmospheric Environment*, 39(7), 1303-1322.
- •Pitts, B y Pitts, J. (2000). "Upper and lower atmosphere". Ademic Press. Estados Unidos.
- •Rao, Z.; Chen, Z.; Liang, H.; Huang, L.; Huang, D. (2016). "Carbonyl compounds over urban Beijing: Concentrations on haze and non-haze days and effects on radical chemistry". *Atmos. Environ.* 16, 124, 207–216.
- •Riveles, K., y Nagai, A. (2019). "Analysis of Refinery Chemical Emissions and Health Effects". California Environmental Protection Agency. March.
- •Roussel, A. (1983). Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux (IFSTTAR). "Impact medical des pollutions d'origine automobile, rapport presente par le professeur a, roussel aux ministeres de l'environnement et des affaires sociales". Secretariat d'etat aupres du premier ministre charge de l'environnement et de la qualite de la vie.
- Sabando, C. A. D. (2021). "Cambio climático: salud mental en un mundo en llamas". *Mutatis Mutandis: Revista Internacional de Filosofía*, (16), 109-118.
- •Schwartz, J., y Marcus, A. (1990). "Mortality and air pollution in London: a time series analysis". *American journal of epidemiology*, 131(1), 185-194.
- Secretaría de Medio Ambiente (SMA). (2006). "Informe climatológico ambiental del Valle de México 2005". Secretaría de Medio Ambiente del Distrito Federal. Informe. Mexico, 198 pp.
- •Silva, S. Tesis de Maestría. (2021). "Evaluación de carbonilos, PM2.5 y especies de carbono negro en ambientes intramuros y extramuros de la Ciudad de México". Universidad Autónoma Metropolitana (UAM). Ciudad de México, México, pp. 17-18.
- •Singh, H. B., O'hara, D., Herlth, D., Sachse, W., Blake, D. R., Bradshaw, J. D., Manakido, M y Crutzen, P. J. (1994). "Acetone in the atmosphere: Distribution, sources, and sinks". *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 99(D1), 1805-1819.

- •Solórzano, L. Tesis de Maestría. (2017). "Determinación de factores de emisión para carbonilos provenientes de fuentes pequeñas de combustión con diferentes tipos de biomasas". Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Ciudad de México, México, pp. 4, 38, 45-46.
- •Spaulding, R.S. Schade, G.W. Goldstein, A.H. Charles, M.J. (2003). "Characterization of secondary atmospheric photooxidation products: evidence for biogenic and anthropogenic sources". J. Geophys. Res. Atmos., 108 (D8) (2003), p. 4247, 10.1029/2002JD002478.
- •Stavrakou, T., Müller, J. F., De Smedt, I., Van Roozendael, M., Kanakidou, M., Vrekoussis, M. Wittrock, F. Richter, A. Burrows, J.P. (2009). "The continental source of glyoxal estimated by the synergistic use of spaceborne measurements and inverse modelling" *Atmos. Chem. Phys.*, 9, pp. 8431-8446
- Tanner, R., y Andrade, J. (1998). "Atmospheric Chemistry of Aldehydes". Environ. Sci. Technol., 22(9), pp. 1026-1034.
- •Trombley, J., Chalupka, S., y Anderko, L. (2017). "Climate change and mental health". *AJN The American Journal of Nursing*, 117(4), 44-52, DOI: 10.1097/01.NAJ.0000515232.51795.fa.
- •University Corporation for Atmospheric Research (UCAR). (2022). "What is air quality?". Disponible en: https://scied.ucar.edu/learning-zone/air-quality/what-is-air-quality.
- Vargas Hernández, F. Y. (2018). "Fragmentación gubernamental en la zona metropolitana de Tula; su papel en el problema de contaminación del aire". Disponible en: http://ru.iiec.unam.mx/4225/1/4-Vol1_Parte2_Eje2_Cap2-066-Vargas.pdf.
- •Vega, E., Ramírez, O., Sánchez-Reyna, G., Chow, J. C., Watson, J. G., López-Veneroni, D., y Jaimes-Palomera, M. (2022). "Volatile Organic Compounds and Carbonyls Pollution in Mexico City and an Urban Industrialized Area of Central Mexico". Aerosol and Air Quality Research, 22, 210386.
- •Waller, R. E. (1966). "The interpretation and use of data on air pollution in epidemiological research". *Journal of the Royal Statistical Society*. Series D (The Statistician), 16(1), pp. 45-58
- •Waxman, E. M., Dzepina, K., Ervens, B., Lee-Taylor, J., Aumont, B., Jimenez, J. L., Madronich, S. Volkamer, R. (2013). "Secondary organic aerosol formation from semi- and intermediate volatility organic compounds and glyoxal: relevance of O/C as a tracer for aqueous multiphase chemistry" *Geophys. Res. Lett.*, 40, pp. 978-982.
- Wikipedia. "Estado de Hidalgo". Disponible en: https://es.wikipedia.org/wiki/Estado_de_Hidalgo.
- •Xu, J. Y., & Gao, Y. (2009). "Seasonal variations of carbonyl compounds in urban atmosphere of Beijing". *Huan Jing ke Xue*= *Huanjing Kexue*, 30(3), 625-630.
- •Yang, Y., Li, G., Wang, Y., Wang, Z., Jiang, B., Bai, H., Nie, L., Chen, X., Jing, X., Li, G y Sun, C. (2022). "Prioritization of VOCs Emitted from Co-Processing Cement Kiln Using a Fuzzy Analytic Hierarchy Process Method". *Atmosphere*, 13(12), 1952.
- •Zhang, Y., Xue, L., Dong, C., Wang, T., Mellouki, A., Zhang, Q., y Wang, W. (2019). "Gaseous carbonyls in China's atmosphere: Tempo-spatial distributions, sources, photochemical formation, and impact on air quality". *Atmospheric Environment*, 214(April), 116863. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116863.

ANEXO 1

Figura A1.1. Certificado de análisis del acetonitrilo.



PM 41.05

Merck Index 14,70

Acetonitrilo HPLC

CH₃CN CAS # 75-05-8 1 L=0.778 kg

Especificaciones de ACS

Cumple las pruebas para reactivo analítico además de las siguientes:

Certificate of Analysis

TO11/IP-6A Aldehyde/Ketone-DNPH Mix

Certified Reference Material

Description

Product ID CRM4M7285

Lot LRAC7968

Expiration Date September 2023

Manufacturing Date September 2020

Storage Conditions Refrigerate

Solvent/Matrix ACETONITRILE

Certified Values

Analyte	1,4 Certified Functional Gravimetric Conc.	Units	Certified Derivative Gramivmetric Conc.	Raw Material Purity,%	Elution order	Raw Material Lot	CAS
FORMALDEHYDE-2,4-DNPH	15.1 ± 0.3	μg/mL	105.8	98.8	01	0012017	1081-15-8
ACETALDEHYDE-2,4-DNPH	15.0 ± 0.2	μg/mL	76.3	97.0	02	52-GHZ-45-1	1019-57-4
ACROLEIN-2,4-DNPH	15.3 ± 0.2	μg/mL	64.4	99.9	03	1-AWT-59-1	888-54-0
ACETONE-2,4-DNPH	15.0 ± 0.3	μg/mL	61.5	99.9	04	FN05021401	1567-89-1
PROPIONALDEHYDE-2,4-DNPH	15.0 ± 0.2	μg/mL	61.5	89.0	05	FN05011402	725-00-8
CROTONALDEHYDE-2,4-DNPH	15.0 ± 0.2	μg/mL	53.5	90.0	06	15-BHW-144-5	1527-96-4
BUTYRALDEHYDE-2,4-DNPH	15.0 ± 0.2	μg/mL	52.4	86.0	07	LRAB7629	1527-98-6
BENZALDEHYDE-2,4-DNPH	15.0 ± 0.2	μg/mL	40.5	99.9	80	LC19975	1157-84-2
ISOVALERALDEHYDE-2,4-DNPH	15.0 ± 0.2	μg/mL	46.3	80.0	09	03052020	2256-01-1
VALERALDEHYDE-2,4-DNPH	15.0 ± 0.2	μg/mL	46.3	85.0	10	FN05021402	2057-84-3
O-TOLUALDEHYDE-2,4-DNPH	15.0 ± 0.2	μg/mL	37.5	99.5	11	LC18690	1773-44-0
P-TOLUALDEHYDE-2,4-DNPH	15.0 ± 0.2	μg/mL	37.5	99.5	12	LA45001	2571-00-8
M-TOLUALDEHYDE-2,4-DNPH	15.0 ± 0.2	μg/mL	37.5	99.2	12	ER08131401	2880-05-9
HEXALDEHYDE-2,4-DNPH	15.0 ± 0.3	μg/mL	42.0	98.9	13	LA45139	1527-97-5
2,5-DIMETHYLBENZALDEHYDE -2,4-DNPH	15.0 ± 0.2	μg/mL	35.1	90.0	14	LB84616	152477-96-8



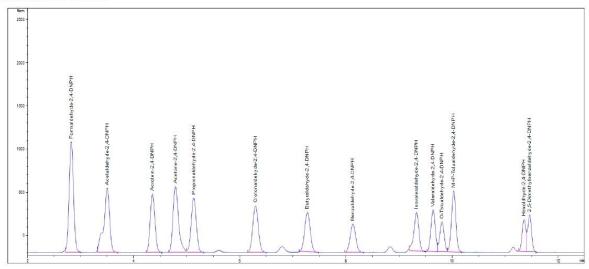


Figura A1.2b. Certificado de análisis de loes estándares.

Description

Lot LRAC7968
Expiration Date September 2023
Manufacturing Date Storage Conditions Refrigerate
Solvent/Matrix ACETONITRILE

Informational Values



Additional Information:

Analytical Method Parameters:

Column: Ascentic Express C18, 15cmx3.0mmx2.7µm (Column #609)

Mobile Phase A: Water: Tetrahydrofuran (5:2) Mobile Phase B: Acetonitrile

Mobile Phase B: Acetonitrile Flow Rate: $0.5 \, mL/min$ Column Temperature: $35 \, ^{\circ}C$ Injection Volume: $5 \, \mu L$

Detector: DAD, Wavelength: 360 nm



Figura A2.1c. Certificado de análisis de loes estándares.

Certificate of Analysis

TO11/IP-6A Aldehyde/Ketone-DNPH Mix

Certified Reference Material

Description

Product ID CRM4M7285

Lot LRAC7968

Expiration Date September 2023
Manufacturing Date September 2020
Storage Conditions Refrigerate
Solvent/Matrix ACETONITRILE

1 Metrological traceability: Traceable to the SI and higher order standards from NIST through an unbroken chain of comparisons. The balance used to weigh raw materials is accurate to +/-0.0001 g and calibrated regularly using mass standards traceable to NIST. All dilutions were performed gravimetrically. Additionally, individual analytes are traceable to NIST SRMs where available and specified above. 4 Ucrm - Uncertainty values in this document are expressed as Expanded Uncertainty (Ucrm) corresponding to the 95% confidence interval. Ucrm is derived from the combined standard uncertainty multiplied by the coverage factor k, which is obtained from a t-distribution and degrees of freedom. The components of combined standard uncertainty include the uncertainties due to characterization, homogeneity, long term stability (transport). The components due to stability are generally considered to be negligible unless otherwise indicated by stability studies. The mathematical representation of the Ucrm calculation is as follows:

$$u_{\it CRM} = \sqrt{u_{\it char}^2 + u_{\it hom ogeneity}^2 + u_{\it stability}^2}$$

k: Coverage factor derived from a t-distribution table, based on the degrees of freedom of the data set. Assume 2.0 for a Confidence interval = 95%

6 Analytical Value- For QC verification of the certified value only- not to be used in calculations. Represents the analytical data obtained by comparison to a standard as analyzed by the method described in the CoA or another acceptable method. The result may differ from the certified value and UCRM based on method uncertainty as well as the uncertainty associated with the standard used for comparison.

Traceability: The standard was manufactured under an ISO/IEC 17025:2017 certified quality system. The balance used to weigh raw materials is accurate to +/- 0.0001g and calibrated regularly using mass standards traceable to NIST. All dilutions were preformed gravimetrically. Additionally, individual analytes are traceable to NIST SRMs where available and specified above.

Homogeneity: Homogeneity was assessed in accordance with ISO 17034:2016. Completed units were sampled using a random stratified sampling protocol. The results of chemical analysis were then compared using a one-way analysis of variance approach as described by TNI EL-V3-2009 Appendix A.2. See Instructions for minimum sub-sample size.

Expiration is at end of month given on certificate and label.

MSDS reports for components comprising greater than 1.0% of the solution or 0.1% for components known to be carcinogens are available upon request.

THIS PRODUCT WAS DESIGNED, PRODUCED AND VERIFIED FOR ACCURACY AND STABILITY IN ACCORDANCE WITH ISO/IEC 17025:2017 (ANAB Cert AT-1467) and ISO 17034:2016 (ANAB Cert AR-1470).

Andy Ommen - QC Manager

 Certification Date
 October 08, 2020

 Version
 0-1082020

Mark Pooler - QA Supervisor

mym ler



SIGMA-ALDRICH°
2931 Soldier Springs Rd. Laramie, Wyoming 82070 USA 800-325-5832
TechService@milliporesigma.com www.sigma-aldrich.com

Page 3 of 3

Figura A1.3a: Curva de calibración formaldehído.

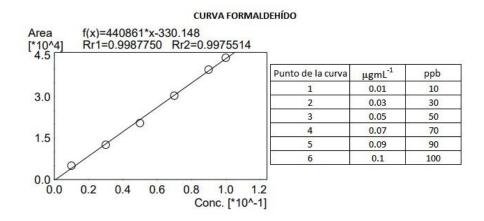


Figura A1.3b: Curva de calibración acetaldehído.

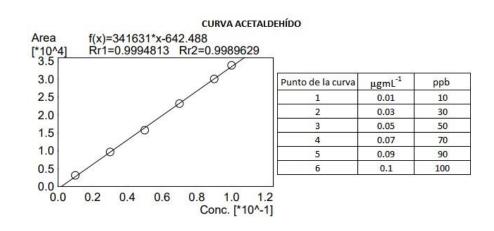


Figura A1.3c): Curva de calibración acroleína.

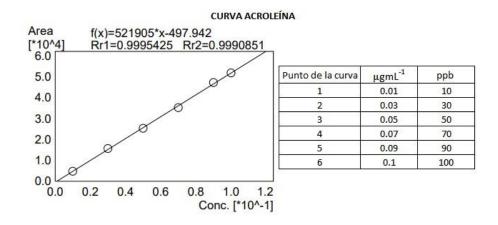


Figura A1.3d: Curva de calibración acetona.

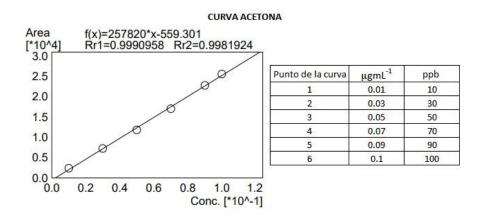


Figura A1.3e: Curva de calibración propionaldehído.

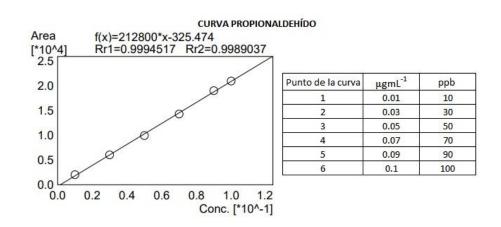


Figura A1.3f: Curva de calibración butiraldehído.

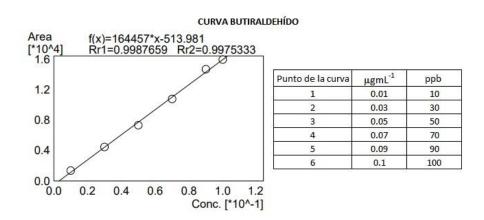
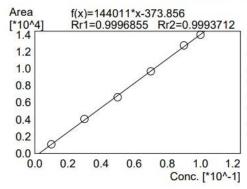


Figura A1.3g: Curva de calibración benzaldehído.

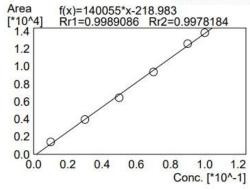
CURVA BENZALDEHÍDO



Punto de la curva	μgmL ⁻¹	ppb
1	0.01	10
2	0.03	30
3	0.05	50
4	0.07	70
5	0.09	90
6	0.1	100

Figura A1.3h: Curva de calibración isovaleraldehído.

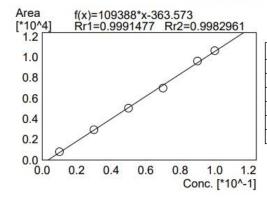
CURVA ISOVALERALDEHÍDO



Punto de la curva	μgmL ⁻¹	ppb
1	0.01	10
2	0.03	30
3	0.05	50
4	0.07	70
5	0.09	90
6	0.1	100

Figura A1.3i: Curva de calibración o-tolualdehído.

CURVA O-TOLUALDEHÍDO



Punto de la curva	μgmL ⁻¹	ppb
1	0.01	10
2	0.03	30
3	0.05	50
4	0.07	70
5	0.09	90
6	0.1	100

ANEXO 2

Tabla A2.1a. Concentraciones de compuestos carbonilos por cartucho muestreado. FA = formaldehído, AA = acetaldehído, AC = acetona, AR = acroleína, PA = propionaldehído, BT = butiraldehído, BZ = benzaldehído, IV = isovaleraldehído, OT = o-tolualdehído

Cartucho	FA	AA	AC	AR	PA	ВТ	BZ	IV	ОТ	
	μgm ⁻³									
Tula 1	0.362 ± 0.005	0.559 ±0.005	0.078 ± 0.005	0.480 ±0.005	0.026 ±0.005	0.243 ±0.005	0.105 ±0.005	0.020 ±0.005	0.040 ±0.005	
Tula 2	0.684 ± 0.005	1.947 ±0.005	0.414 ±0.005	1.245 ±0.005	0.096 ±0.005	0.907 ±0.005	0.253 ±0.005	0.077 ±0.005	0.291 ±0.005	
Tula 3	0.885 ± 0.005	0.882 ±0.005	0.136 ±0.005	0.964 ±0.005	0.009 ± 0.005	0.440 ±0.005	0.110 ±0.005	0.023 ±0.005	0.147 ±0.005	
Tula 4	0.652 ± 0.005	0.520 ±0.005	0.068 ± 0.005	0.638 ± 0.005	0.028 ± 0.005	0.295 ± 0.005	0.107 ±0.005	0.015 ±0.005	0.025 ±0.005	
Tula 5	0.753 ± 0.005	0.938 ±0.005	0.172 ±0.005	0.825 ± 0.005	0.068 ± 0.005	0.426 ±0.005	0.113 ±0.005	0.085 ± 0.005	0.127 ±0.005	
Tula 6	0.838 ± 0.005	1.282 ±0.005	0.222 ±0.005	0.985 ±0.005	0.034 ±0.005	0.571 ±0.005	0.171 ±0.005	0.022 ±0.005	0.264 ±0.005	
Tula 7	0.863 ± 0.005	1.038 ±0.005	0.155 ±0.005	1.097 ±0.005	0.060 ±0.005	0.504 ±0.005	0.214 ±0.005	0.081 ±0.005	0.351 ±0.005	
Tula 8	0.409 ±0.005	0.418 ±0.005	0.076 ±0.005	0.761 ±0.005	0.003 ±0.005	0.426 ±0.005	0.070 ±0.005	0.011 ±0.005	0.177 ±0.005	
Tula 9	0.662 ± 0.005	1.125 ±0.005	0.180 ±0.005	1.039 ±0.005	0.104 ±0.005	0.603 ±0.005	0.105 ±0.005	0.040 ±0.005	0.237 ±0.005	
Tula 10	0.660 ± 0.005	1.444 ±0.005	0.255 ±0.005	1.160 ±0.005	0.094 ±0.005	0.622 ±0.005	0.105 ±0.005	0.036 ±0.005	0.381 ±0.005	
Tula 11	0.864 ±0.005	1.359 ±0.005	0.238 ±0.005	1.092 ±0.005	0.081 ±0.005	0.622 ±0.005	0.125 ±0.005	0.008 ±0.005	0.347 ±0.005	
Tula 12	0.697 ±0.005	0.555 ±0.005	0.076 ±0.005	0.915 ±0.005	0.018 ±0.005	0.341 ±0.005	0.045 ±0.005	0.019 ±0.005	0.065 ±0.005	
Tula 13	0.853 ±0.005	0.956 ±0.005	0.143 ±0.005	0.853 ±0.005	0.110 ±0.005	0.373 ±0.005	0.058 ±0.005	0.062 ±0.005	0.124 ±0.005	
Tula 14	1.067 ±0.005	1.365 ±0.005	0.258 ±0.005	1.141 ±0.005	0.071 ±0.005	0.434 ±0.005	0.098 ±0.005	0.039 ±0.005	0.164 ±0.005	
Tula 15	0.887 ±0.005	1.124 ±0.005	0.199 ±0.005	0.983 ±0.005	0.047 ±0.005	0.419 ±0.005	0.114 ±0.005	0.060 ±0.005	0.010 ±0.005	
Tula 16	0.556 ±0.005	0.483 ±0.005	0.066 ±0.005	0.779 ±0.005	0.010 ±0.005	0.219 ±0.005	0.105 ±0.005	0.040 ±0.005	0.010 ±0.005	
Tula 17	0.927 ±0.005	1.184 ±0.005	0.231 ±0.005	1.084 ±0.005	0.111 ±0.005	0.474 ±0.005	0.080 ±0.005	0.070 ±0.005	0.212 ±0.005	
Tula 18	1.507 ±0.005	1.986 ±0.005	0.447 ±0.005	1.596 ±0.005	0.117 ±0.005	0.732 ±0.005	0.163 ±0.005	0.077 ±0.005	0.334 ±0.005	
Tula 19	1.220 ±0.005	1.734 ±0.005	0.331 ±0.005	1.270 ±0.005	0.091 ±0.005	0.877 ±0.005	0.159 ±0.005	0.059 ±0.005	0.370 ±0.005	
Tula 20	0.721 ±0.005	0.748 ±0.005	0.116 ±0.005	0.872 ±0.005	0.043 ±0.005	0.324 ±0.005	0.053 ±0.005	0.012 ±0.005	0.081 ±0.005	
Tula 21	1.334 ±0.005	1.743 ±0.005	0.377 ±0.005	1.484 ±0.005	0.164 ±0.005	0.624 ±0.005	0.192 ±0.005	0.137 ±0.005	1.070 ±0.005	
Tula 22	1.226 ±0.005	1.741 ±0.005	0.352 ±0.005	1.310 ±0.005	0.094 ±0.005	0.694 ±0.005	0.131 ±0.005	0.043 ±0.005	0.349 ±0.005	
Tula 23	1.266 ±0.005	1.519 ±0.005	0.317 ±0.005	1.491 ±0.005	0.054 ±0.005	0.632 ±0.005	0.202 ±0.005	0.302 ±0.005	1.230 ±0.005	
Tula 24	0.823 ±0.005	0.738 ±0.005	0.129 ±0.005	1.053 ±0.005	0.040 ±0.005	0.449 ±0.005	0.065 ±0.005	0.017 ±0.005	0.059 ±0.005	
Tula 25	0.425 ±0.005	0.555 ±0.005	0.088 ±0.005	0.431 ±0.005	0.025 ±0.005	0.179 ±0.005	0.047 ±0.005	0.094 ±0.005	0.071 ±0.005	
Tula 26	1.248 ±0.005	1.907 ±0.005	0.341 ±0.005	1.733 ±0.005	0.107 ±0.005	0.464 ±0.005	0.215 ±0.005	0.048 ±0.005	0.777 ±0.005	
Tula 27	1.275 ±0.005	1.810 ±0.005	0.330 ±0.005	1.263 ±0.005	0.104 ±0.005	0.608 ±0.005	0.174 ±0.005	0.040 ±0.005	0.453 ±0.005	
Tula 28	0.788 ±0.005	1.036 ±0.005	0.197 ±0.005	1.427 ±0.005	0.074 ±0.005	0.379 ±0.005	0.127 ±0.005	0.019 ±0.005	0.944 ±0.005	
Tula 29	1.337 ±0.005	1.604 ±0.005	0.335 ±0.005	1.547 ±0.005	0.149 ±0.005	0.623 ±0.005	0.150 ±0.005	0.134 ±0.005	0.428 ±0.005	
Tula 30	0.858 ±0.005	1.229 ±0.005	0.211 ±0.005	1.008 ±0.005	0.122 ±0.005	0.253 ±0.005	0.137 ±0.005	0.061 ±0.005	0.136 ±0.005	
Tula 31	1.105 ±0.005	1.395 ±0.005	0.256 ±0.005	1.032 ±0.005	0.138 ±0.005	0.419 ±0.005	0.218 ±0.005	0.032 ±0.005	0.202 ±0.005	
Tula 32	1.259 ±0.005	1.556 ±0.005	0.318 ±0.005	1.338 ±0.005	0.215 ±0.005	0.532 ±0.005	0.171 ±0.005	0.085 ±0.005	0.145 ±0.005	
Tula 33	0.972 ±0.005	1.354 ±0.005	0.256 ±0.005	1.400 ±0.005	0.101 ±0.005	0.470 ±0.005	0.218 ±0.005	0.083 ±0.005	0.812 ±0.005	
Tula 34	0.743 ±0.005	0.989 ±0.005	0.191 ±0.005	0.984 ±0.005	0.028 ±0.005	0.223 ±0.005	0.197 ±0.005	0.014 ±0.005	0.111 ±0.005	
Tula 35	0.999 ±0.005	1.498 ±0.005	0.305 ±0.005	1.020 ±0.005	0.047 ±0.005	0.399 ±0.005	0.295 ±0.005	0.022 ±0.005	0.352 ±0.005	
Tula 36	0.812 ±0.005	1.322 ±0.005	0.289 ±0.005	1.370 ±0.005	0.049 ±0.005	0.501 ±0.005	0.145 ±0.005	0.019 ±0.005	0.307 ±0.005	
Tula 37	0.922 ±0.005	1.076 ±0.005	0.179 ±0.005	1.212 ±0.005	0.128 ±0.005	0.500 ±0.005	0.120 ±0.005	0.043 ±0.005	0.217 ±0.005	
Tula 38	1.137 ±0.005	1.833 ±0.005	0.354 ±0.005	1.839 ±0.005	0.081 ±0.005	0.555 ±0.005	0.262 ±0.005	0.045 ±0.005	0.215 ±0.005	
Tula 39	0.745 ±0.005	0.889 ±0.005	0.163 ±0.005	1.187 ±0.005	0.029 ±0.005	0.501 ±0.005	0.101 ±0.005	0.039 ±0.005	0.163 ±0.005	

Tabla A1.2b.Concentraciones de compuestos carbonilos por cartucho muestreado. FA = formaldehído, AA = acetaldehído, AC = acetona, AR = acroleína, PA = propionaldehído, BT = butiraldehído, BZ = benzaldehído, IV = isovaleraldehído, OT = o-tolualdehído

Cartucho	FA		AA	1	AC	AR PA		BT		BZ		IV		OT			
	μgm-3	μ	gm-3	μ	gm-3	μ	gm-3	μgm-3		μgm-3		μgm-3		μgm-3		μgm-3	
Tula 40	1.205 ±0.00	5 1.411	±0.005	0.305	±0.005	1.290	±0.005	0.143	±0.005	0.563	±0.005	0.109	±0.005	0.124	±0.005	0.294	±0.005
Tula 41	0.906 ±0.00	1.332	±0.005	0.299	±0.005	1.494	±0.005	0.072	±0.005	0.458	± 0.005	0.151	± 0.005	0.053	±0.005	0.146	±0.005
Tula 42	0.934 ±0.00	1.696	±0.005	0.282	±0.005	1.647	± 0.005	0.069	±0.005	0.526	± 0.005	0.241	± 0.005	0.090	±0.005	0.292	±0.005
Tula 43	0.406 ±0.00	0.588	±0.005	0.084	±0.005	0.809	± 0.005	0.037	±0.005	0.372	± 0.005	0.076	± 0.005	0.040	±0.005	0.003	±0.005
Tula 44	0.953 ±0.00	1.199	± 0.005	0.295	± 0.005	1.116	± 0.005	0.099	± 0.005	0.469	± 0.005	0.130	± 0.005	0.111	±0.005	0.186	±0.005
Tula 45	0.517 ±0.00	0.833	±0.005	0.167	± 0.005	0.808	± 0.005	0.019	± 0.005	0.204	± 0.005	0.119	± 0.005	0.013	± 0.005	0.010	±0.005
Tula 46	0.616 ± 0.00	0.986	±0.005	0.172	± 0.005	0.671	± 0.005	0.014	± 0.005	0.387	± 0.005	0.158	± 0.005	0.032	±0.005	0.168	±0.005
Tula 47	0.847 ± 0.00	1.021	±0.005	0.249	± 0.005	0.990	± 0.005	0.044	± 0.005	0.482	± 0.005	0.108	± 0.005	0.075	± 0.005	0.023	±0.005
Tula 48	0.443 ±0.00	0.735	± 0.005	0.171	± 0.005	0.676	± 0.005	0.016	± 0.005	0.228	± 0.005	0.078	± 0.005	0.008	± 0.005	0.010	±0.005
Tula 49	0.605 ± 0.00	5 1.023	± 0.005	0.172	± 0.005	0.794	± 0.005	0.032	± 0.005	0.458	± 0.005	0.156	± 0.005	0.011	± 0.005	0.152	±0.005
Tula 50	0.305 ±0.00	0.565	± 0.005	0.100	± 0.005	0.547	± 0.005	0.041	± 0.005	0.205	± 0.005	0.095	± 0.005	0.040	± 0.005	0.010	±0.005
Tula 51	0.659 ±0.00	0.746	± 0.005	0.113	± 0.005	0.496	± 0.005	0.041	± 0.005	0.288	± 0.005	0.113	± 0.005	0.042	± 0.005	0.103	±0.005
Tula 52	0.357 ±0.00	_	±0.005	0.102	± 0.005	0.426	± 0.005	0.031	± 0.005	0.168	± 0.005	0.131	± 0.005	0.040	±0.005	0.010	±0.005
Tula 53	1.199 ±0.00		±0.005	0.984	± 0.005	1.431	± 0.005	0.022	± 0.005	0.225	± 0.005	1.209	± 0.005	1.084	±0.005	1.657	±0.005
Tula 54	0.334 ±0.00	_	±0.005	0.112	± 0.005	0.518	± 0.005	0.021	± 0.005	0.172	± 0.005	0.116	± 0.005	0.405	±0.005	0.010	±0.005
Tula 55	0.795 ± 0.00	_	±0.005	0.204	±0.005	1.323	±0.005	0.072	±0.005	0.656	±0.005	0.119	±0.005	0.051	±0.005	0.392	±0.005
Tula 56	0.970 ±0.00	_	±0.005	0.323	± 0.005	1.549	± 0.005	0.062	± 0.005	0.584	± 0.005	0.148	± 0.005	0.081	±0.005	0.434	±0.005
Tula 57	0.834 ± 0.00		±0.005	0.195	±0.005	1.393	± 0.005	0.033	± 0.005	0.656	± 0.005	0.086	± 0.005	0.030	± 0.005	0.379	±0.005
Tula 58	0.441 ±0.00	_	±0.005	0.084	±0.005	1.227	±0.005	0.010	±0.005	0.560	±0.005	0.251	±0.005	0.040	±0.005	0.230	±0.005
Tula 59	1.092 ±0.00		±0.005	0.343	±0.005	1.350	±0.005	0.077	±0.005	0.602	±0.005	0.146	±0.005	0.113	±0.005	0.338	±0.005
Tula 60	1.254 ±0.00	_	±0.005	0.621	±0.005	1.969	±0.005	0.087	±0.005	0.807	±0.005	0.297	±0.005	0.132	±0.005	0.538	±0.005
Tula 61	1.699 ±0.00		±0.005	0.512	±0.005	1.852	±0.005	0.048	±0.005	0.855	±0.005	0.248	±0.005	0.081	±0.005	0.638	±0.005
Tula 62	0.791 ±0.00	_	±0.005	0.265	±0.005	1.487	±0.005	0.079	±0.005	0.454	±0.005	0.178	±0.005	0.040	±0.005	0.148	±0.005
Tula 63	0.957 ±0.00		±0.005	0.203	±0.005	1.019	±0.005	0.090	±0.005	0.401	±0.005	0.126	±0.005	0.078	±0.005	0.343	±0.005
Tula 64	0.877 ±0.00	_	±0.005	0.297	±0.005	1.403	±0.005	0.083	±0.005	0.395	±0.005	0.231	±0.005	0.068	±0.005	0.084	±0.005
Tula 65	1.123 ±0.00		±0.005	0.203	±0.005	1.246	±0.005	0.043	±0.005	0.426	±0.005	0.178	±0.005	0.034	±0.005	0.277	±0.005
Tula 66	0.687 ±0.00		±0.005	0.198	±0.005	1.109	±0.005	0.078	±0.005	0.233	±0.005	0.185	±0.005	0.041	±0.005	0.050	±0.005
Tula 67	0.617 ±0.00		±0.005	0.126	±0.005	0.778	±0.005	0.042	±0.005	0.299	±0.005	0.092	±0.005	0.047	±0.005	0.177	±0.005
Tula 68	0.677 ±0.00	_	±0.005	0.128	±0.005	0.953	±0.005	0.034	±0.005	0.297	±0.005	0.111	±0.005	0.037	±0.005	0.054	±0.005
Tula 69	0.809 ±0.00		±0.005	0.132	±0.005	0.849	±0.005	0.010	±0.005	0.332	±0.005	0.160	±0.005	0.016	±0.005	0.059	±0.005
Tula 70	0.638 ±0.00		±0.005	0.124	±0.005	0.976	±0.005	0.033	±0.005	0.315	±0.005	0.107	±0.005	0.026	±0.005	0.072	±0.005
Tula 71	0.918 ±0.00		±0.005	0.369	±0.005	1.578	±0.005	0.163	±0.005	0.547	±0.005	0.207	±0.005	0.140	±0.005	0.158	±0.005
Tula 72	1.431 ±0.00	_	±0.005	0.226	±0.005	1.470	±0.005	0.113	±0.005	0.555	±0.005	0.183	±0.005	0.081	±0.005	0.187	±0.005
Tula 73	1.053 ±0.00		±0.005	0.285	±0.005	1.215	±0.005	0.047	±0.005	0.560	±0.005	0.152	±0.005	0.057	±0.005	0.252	±0.005
Tula 74	0.794 ±0.00	_	±0.005	0.227	±0.005	1.433	±0.005	0.050	±0.005	0.576	±0.005	0.184	±0.005	0.016	±0.005	0.192	±0.005
Tula 75	1.148 ±0.00	_	±0.005	0.293	±0.005	1.442	±0.005	0.103	±0.005	0.550	±0.005	0.234	±0.005	0.175	±0.005	0.196	±0.005
Tula 76	0.677 ±0.00		±0.005	0.123	±0.005	0.641	±0.005	0.016	±0.005	0.307	±0.005	0.136	±0.005	0.052	±0.005	0.143	±0.005
Tula 77	0.697 ±0.00		±0.005	0.144	±0.005	0.590	±0.005	0.043	±0.005	0.194	±0.005	0.234	±0.005	0.078	±0.005	0.004	±0.005
Tula 78	0.590 ±0.00	_	±0.005	0.170	±0.005	0.799	±0.005	0.080	±0.005	0.381	±0.005	0.112	±0.005	0.023	±0.005	0.092	±0.005
Tula 79	0.858 ±0.00	_	±0.005	0.189	±0.005	0.848	±0.005	0.078	±0.005	0.268	±0.005	0.184	±0.005	0.102	±0.005	0.045	±0.005
Tula 80	0.834 ±0.00		±0.005	0.269	±0.005	0.920	±0.005	0.041	±0.005	0.398	±0.005	0.179	±0.005	0.093	±0.005	0.242	±0.005
Tula 81	1.113 ±0.00		±0.005	0.348	±0.005	1.314	±0.005	0.069	±0.005	0.464	±0.005	0.295	±0.005	0.075	±0.005	0.119	±0.005
Tula 82	0.838 ±0.00	1.951	±0.005	0.142	±0.005	1.120	± 0.005	0.070	±0.005	0.709	±0.005	0.204	±0.005	0.063	±0.005	0.196	±0.005

Figura A2.1.Propagación de incertidumbre para funciones seleccionadas. Fuente: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_ 2.1_(Harvey)/04%3A_Evaluating_Analytical_Data/4.03%3A_Propagation_of_Unce rtainty

Función	u_R
R=kA	$u_R=ku_A$
R = A + B	$u_R = \sqrt{u_A^2 + u_B^2}$
R = A - B	$u_R = \sqrt{u_A^2 + u_B^2}$
$R = A \times B$	$rac{u_R}{R} = \sqrt{\left(rac{u_A}{A} ight)^2 + \left(rac{u_B}{B} ight)^2}$
$R=rac{A}{B}$	$rac{u_R}{R} = \sqrt{\left(rac{u_A}{A} ight)^2 + \left(rac{u_B}{B} ight)^2}$