

22



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ANALISIS DE AEROSLES ATMOSFERICOS EN EL SUROESTE DE LA CIUDAD DE MEXICO UTILIZANDO TECNICAS DE ORIGEN NUCLEAR

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

F I S I C A

P R E S E N T A:

ALEXANDRA LOPEZ SUAREZ

DIVISION DE ESTUDIOS PROFESIONALES



MEXICO, D. F.

1996

FACULTAD DE CIENCIAS SECCION ESCOLAR

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: Análisis de aerosoles
Atmosféricos en el Suroeste de la Ciudad de México Utilizando Técnicas de
Origen Nuclear.

realizado por ALEJANDRA LOPEZ SUAREZ

con número de cuenta 9150774-9 , pasante de la carrera de FÍSICA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario DR. JAVIER MIRANDA MARTIN DEL CAMPO

Propietario DR. JUAN ANDRES ASPIAZU FABIAN

Propietario M. EN C. BEATRIZ ELIZABETH FUENTES MADARIAGA

Suplente DR. EDUARDO ANDRADE IBARRA

Suplente FIS. MARCELO FRANCISCO LUGO LICONA

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura.

A mis padres
Pilar y Augusto
por darme la vida y todo su amor.

A mis hermanas
Fabiola y Amaya
por hacerme tan divertidos estos últimos años.

A Rex.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor, el Dr. Javier Miranda por su paciencia infinita, su continuo apoyo y por los conocimientos que adquirí de él.

A mis sinodales:

Dr. Eduardo Andrade Ibarra.

Dr. Juan Andrés Aspiazu Fabián.

M. en C. Beatriz Elizabeth Fuentes Madariaga.

Fis. Marcelo Francisco Lugo Licona.

por la paciencia que tuvieron para revisar este trabajo, por sus comentarios y sugerencias.

Al Dr. Thomas A. Cahill (Universidad de California, Davis) por proporcionar los SFU.

Al Sr. Juan Carlos Pineda Santamaría, M. en C. Eustacio Pérez Zavala y Sr. Melitón Galindo por su asistencia técnica.

Al Sr. Karim López Guzmán y a Ernesto Santillana por su asistencia técnica y su amistad.

A Carlos Valencia Oleta por ayudarme en la elaboración de las figuras del trabajo.

A mis amigos Benjamín, Rosario, Vanesa, Angeles, Ihalí, Oscar, Juan Carlos, Adolfo, Isaura, Sergio, Armando, Juan, Alicia, Carlos C, Luis, Víctor, José Luis, Clara, Francisco, Mónica y Rubén.

A mis maestras de primer semestre Patricia Goldstein, Bertha Oda y Laura Hidalgo.

A DGAPA-UNAM por el apoyo en equipo, material y la beca otorgada a través del proyecto IN-100493.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO 1. ASPECTOS GENERALES DE LOS AEROSOLES ATMOSFERICOS.	
1.1 Importancia de los Aerosoles Atmosféricos.	4
1.2 Procesos físicos y químicos que intervienen en la formación de los Aerosoles Atmosféricos.	13
1.3 Clasificación de los Aerosoles Atmosféricos.	15
CAPITULO 2. ESPECTROMETRIAS PIXE Y PESA: FUNDAMENTOS FISICOS.	
2.1 Fundamentos de la Espectrometría PIXE.	19
2.2 Disposición de un experimento PIXE.	27
2.3 Fundamentos de la Espectrometría PESA.	35
2.4 Disposición de un experimento PESA.	40
CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	
3.1 El problema de la contaminación atmosférica en la ZMCM.	42
3.2 Técnicas de colección de Aerosoles Atmosféricos.	45
3.3 SFU-500: Caracterización y Funcionamiento.	47
3.4 Protocolo del muestreo.	50
3.5 Análisis de Aerosoles Atmosféricos utilizando PIXE y PESA.	53
3.6 Experimento PIXE.	56
3.7 Experimento PESA.	60
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION.	63
CAPITULO 5. CONCLUSIONES.	82
APENDICE.	85
REFERENCIAS.	89

INTRODUCCION

*"La ciencia no es sólo el fruto del árbol
del conocimiento, es el árbol mismo"*

Derek J. de Solla Price.

INTRODUCCION

En los últimos años la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) ha crecido de manera desorganizada y sin planeación alguna. Esto ha ocasionado una serie de problemas que afectan a sus casi 20 millones de habitantes [18]. Entre los problemas que aquejan a la población se pueden citar la falta de agua y de vivienda, el abasto de alimentos, la delincuencia y la degradación en la calidad del aire; este último factor se acrecienta debido a la multiplicación del parque vehicular, a la industria y a la situación geográfica y climática de la ciudad.

La ZMCM está localizada en la parte suroeste de una cuenca cerrada y a una altitud de 2 240 m sobre el nivel del mar. Se encuentra rodeada por montañas altas y la circulación de los vientos es de norte a sur; esto propicia que los contaminantes que se producen en su mayoría en el norte de la ciudad se concentren en la zona suroeste al chocar con la serranía del Ajusco. El gobierno de la ciudad ha creado programas con el fin de reducir las fuentes contaminantes; sin embargo, el trabajo ha sido un tanto infructuoso.

Este trabajo tiene por objetivo estudiar a un tipo de contaminante, las partículas suspendidas, llamadas también aerosoles atmosféricos. A partir del análisis de las concentraciones de estas partículas es posible determinar las fuentes que las originan. Su estudio resulta de suma importancia debido al daño que producen a la salud, ya que algunas partículas tienen tamaños tales que logran penetrar el tracto respiratorio y en algunos casos llegar hasta los pulmones y la sangre; por otro lado, se presentan daños en la ecología afectando cultivos, bosques y manantiales al precipitarse lluvia ácida sobre estas regiones; así como también se observan estragos en construcciones, al deteriorar a los materiales y provocando un gran daño de tipo histórico.

Para obtener las concentraciones de las partículas contaminantes se realizó un muestreo diario de 8:00 a 14:00 hrs. en Ciudad Universitaria, al suroeste de la ZMCM, durante 51 días en el otoño de 1993. Para ello se utiliza una unidad de filtros apilados (*Stacking Filter Unit*, SFU), con el fin de separar las partículas con tamaños

INTRODUCCION

En los últimos años la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) ha crecido de manera desorganizada y sin planeación alguna. Esto ha ocasionado una serie de problemas que afectan a sus casi 20 millones de habitantes [18]. Entre los problemas que aquejan a la población se pueden citar la falta de agua y de vivienda, el abasto de alimentos, la delincuencia y la degradación en la calidad del aire; este último factor se acrecienta debido a la multiplicación del parque vehicular, a la industria y a la situación geográfica y climática de la ciudad.

La ZMCM está localizada en la parte suroeste de una cuenca cerrada y a una altitud de 2 240 m sobre el nivel del mar. Se encuentra rodeada por montañas altas y la circulación de los vientos es de norte a sur; esto propicia que los contaminantes que se producen en su mayoría en el norte de la ciudad se concentren en la zona suroeste al chocar con la serranía del Ajusco. El gobierno de la ciudad ha creado programas con el fin de reducir las fuentes contaminantes; sin embargo, el trabajo ha sido un tanto infructuoso.

Este trabajo tiene por objetivo estudiar a un tipo de contaminante, las partículas suspendidas, llamadas también aerosoles atmosféricos. A partir del análisis de las concentraciones de estas partículas es posible determinar las fuentes que las originan. Su estudio resulta de suma importancia debido al daño que producen a la salud, ya que algunas partículas tienen tamaños tales que logran penetrar el tracto respiratorio y en algunos casos llegar hasta los pulmones y la sangre; por otro lado, se presentan daños en la ecología afectando cultivos, bosques y manantiales al precipitarse lluvia ácida sobre estas regiones; así como también se observan estragos en construcciones, al deteriorar a los materiales y provocando un gran daño de tipo histórico.

Para obtener las concentraciones de las partículas contaminantes se realizó un muestreo diario de 8:00 a 14:00 hrs. en Ciudad Universitaria, al suroeste de la ZMCM, durante 51 días en el otoño de 1993. Para ello se utiliza una unidad de filtros apilados (*Stacking Filter Unit*, SFU), con el fin de separar las partículas con tamaños

comprendidos entre 2.5 μm y 15 μm (partículas gruesas) y las menores que 2.5 μm (partículas finas). El análisis se realiza con el acelerador Van de Graaff de 5.5 MV del IFUNAM, utilizando dos técnicas de origen nuclear: PIXE (Emisión de Rayos X Inducida por Partículas) y PESA (Análisis con Dispersión Elástica de Protones).

En la espectrometría PIXE intervienen procesos de ionización y excitación de los átomos por la interacción con partículas cargadas y la desexcitación subsecuente mediante la emisión de fotones de rayos X. Por otro lado, la espectrometría PESA involucra la interacción de protones con los núcleos de los átomos que componen el material.

El trabajo se estructuró en 5 capítulos y un apéndice.

En el primer capítulo se caracterizan los aerosoles atmosféricos en función de su clasificación, su formación y la importancia que tienen en los ciclos naturales. Además, se comenta el impacto que tienen sobre la naturaleza, la salud y los materiales.

En el segundo capítulo se desarrollan los fundamentos y principios físicos en los que se basan las espectrometrías PIXE y PESA y se mencionan algunos parámetros importantes de ambas técnicas de análisis.

El problema de la contaminación en la ZMCM, el dispositivo experimental usado para colectar a las partículas suspendidas y su análisis son algunos puntos que se tratan en el tercer capítulo.

En el cuarto capítulo se muestran los resultados de los 51 días de monitoreo ambiental y se discuten los mismos de manera conjunta. Se obtienen las fuentes que producen a las partículas contaminantes y se comparan con otros estudios hechos en México y Brasil.

Enseguida, en el capítulo cinco se presentan las conclusiones del trabajo, poniendo énfasis en lo importante que resulta que las autoridades capitalinas realicen estudios de partículas suspendidas de una manera más detallada, es decir, utilizando métodos como los que se muestran en este trabajo.

Por último, se anexa un apéndice en el cual se describe el método estadístico (Análisis de Componentes Principales) utilizado para obtener las relaciones entre los contaminantes y sus fuentes.

CAPITULO I

ASPECTOS GENERALES DE LOS AEROSOLIOS ATMOSFERICOS

"La naturaleza, para ser dirigida, debe ser obedecida"

Roger Bacon.

CAPITULO I

ASPECTOS GENERALES DE LOS AEROSOLES ATMOSFERICOS

Recientemente el estudio de los aerosoles atmosféricos ha tomado gran importancia debido a su impacto ecológico y a los efectos nocivos que provocan sobre la salud.

En este capítulo se analizan éste y otros efectos, así como los procesos físicos y químicos que se llevan a cabo para crear a los aerosoles atmosféricos; además de presentarse algunas clasificaciones de ellos.

El término aerosol se refiere a las partículas sólidas y líquidas suspendidas en un gas. Si el gas es la atmósfera, se habla entonces de aerosoles atmosféricos. Estas partículas se encuentran suspendidas en grandes números, cambiando sus concentraciones en varios órdenes de magnitud en el tiempo y el espacio. Su tamaño varía desde unos cuantos micrometros hasta los 50 μm [2, 3].

1.1 Importancia de los aerosoles atmosféricos

Hasta antes de 1950 el área de estudio de los aerosoles era básicamente la física, es decir, los científicos se centraban en temas tales como la conductividad del aire y la óptica atmosférica.

Fue hasta 1950 cuando Junge, un meteorólogo, se empezó a interesar en las propiedades químicas de los aerosoles para comprender las propiedades macroscópicas de la atmósfera que la relacionan con éstos [1].

A continuación se mencionan algunos aspectos que hacen del estudio de los aerosoles un tema de gran importancia. Entre ellos se encuentran el proceso de la lluvia ácida y del ciclo hidrológico, los efectos que estas partículas provocan sobre la salud, los edificios en las ciudades, la visibilidad, etc. [2]

1.1.1 Ciclo Hidrológico

Los aerosoles atmosféricos se pueden considerar una especie de catalizadores, ya que permiten que los cambios de fase vapor-líquido y líquido-sólido ocurran con mayor rapidez que en una atmósfera libre de estas partículas. Por ejemplo, si los aerosoles estuvieran ausentes de la atmósfera, las gotas de agua se podrían enfriar hasta llegar a los $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ antes de congelarse; sin embargo, para la atmósfera real la congelación ocurre cerca de los $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ debido a la presencia de las partículas tales como la arcilla [2].

Así como los aerosoles afectan a las nubes, éstas también afectan a los aerosoles. A continuación se muestra un ejemplo:

Los aerosoles que se encuentran en la troposfera son fácilmente removidos al producirse una precipitación. Cuando las gotas de lluvia se evaporan, lo cual ocurre el 90% de las veces [2], el aerosol se reincorpora a la troposfera sufriendo cambios en su tamaño y composición.

Por otro lado, un ejemplo en el cual los aerosoles afectan a las nubes es el siguiente:

Al reaccionar el SO_2 con la atmósfera, se forman compuestos tales como el ácido sulfúrico (H_2SO_4). Estas partículas se incorporan a las nubes y pueden producir una precipitación; sin embargo, la mayoría de las nubes se evaporan sin que se produzca precipitación alguna. El ácido sulfúrico puede pasar a través de las nubes muchas veces hasta que es atrapado por alguna de ellas, precipitándose a la tierra en forma de lluvia ácida (ver sección 1.1.2). Las propiedades del H_2SO_4 (aerosol líquido) son tales que pueden afectar las propiedades de la nube, reflejándose esto en un aumento o decremento en la cantidad y probabilidad de lluvia [4].

El impacto que los aerosoles producen sobre el clima es vasto, existen diversos ejemplos donde se manifiesta este hecho. En el presente trabajo se mencionará un ejemplo más donde se observa la importancia de los aerosoles en el proceso de la formación de las nubes y las dos maneras como pueden afectar al clima. La primera forma se lleva a cabo a una escala microscópica de la nube, alterando la cantidad y distribución de la precipitación; la segunda forma se manifiesta afectando la cantidad, tipo y distribución de

las nubes, lo cual puede traer consigo alteraciones en el balance de calor de la tierra (ver sección 1.1.4) [2].

1.1.2 Lluvia ácida

Los ácidos sulfúricos y los nítricos se forman como consecuencia de la oxidación del azufre y el nitrógeno al entrar en la atmósfera, respectivamente. Cuando estos ácidos se combinan con ácidos clorhídricos, provenientes de las emisiones de cloruro de hidrógeno, se produce una precipitación ácida, mejor conocida como lluvia ácida, la cual es uno de los mayores problemas de precipitación en algunas áreas [4].

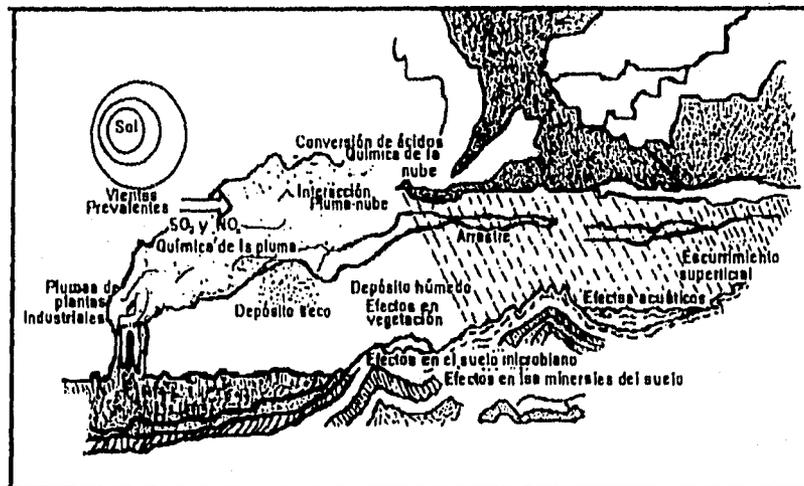


Figura 1.1 Problemas relacionados con la lluvia ácida [16].

Las causas a las que se atribuye el origen de este fenómeno son: las emisiones atmosféricas producto del uso de combustibles fósiles en las operaciones industriales, de transporte y calentamiento doméstico; la utilización de fertilizantes y otros productos químicos en la agricultura y la combustión de desechos industriales, urbanos y agrícolas [16].

La lluvia ácida puede causar daños en diversos materiales, así como alteraciones, tanto del crecimiento y desarrollo de la vegetación terrestre, como trastornos químicos y biológicos en los sistemas acuáticos [21].

Un hecho crítico relacionado con este fenómeno es que sus estragos pueden detectarse en regiones alejadas de la fuente que la produce, porque los ácidos son capaces de viajar muchos kilómetros con las masas de aire, hasta que se precipitan en forma de lluvia ácida (figura 1.1).

1.1.3 Efectos sobre la salud

El aparato respiratorio, al presentar varias superficies de contacto con el exterior, es uno de los medios principales a través del cual se relaciona el organismo con el entorno. La forma principal de contacto se lleva a cabo mediante la inhalación, proceso durante el cual penetran al organismo aire y partículas sólidas y líquidas de diferentes tamaños, muchas veces nocivas para el hombre [23]. El daño que estos contaminantes pueden ocasionar sobre la salud depende en gran medida de la capacidad que tengan las partículas aerosoles para penetrar el sistema respiratorio .

La parte superior del tracto respiratorio (figura 1.2) es una barrera efectiva que detiene partículas aerosoles con diámetros entre 10 μm y 15 μm ; esto se debe principalmente a la cubierta de partículas mucosas y a la gran humedad relativa que impide el paso de estas partículas nocivas. Sin embargo, a medida que el diámetro de la partícula decrece, también lo hace la capacidad del cuerpo para detenerlas, provocando que las partículas muy pequeñas (diámetros menores que algunos micrometros) penetren al organismo [2].

Si el aerosol llega hasta los pulmones (figura 1.2), el flujo de aire (oxígeno más partículas nocivas) pasa a través de los alvéolos pulmonares, los cuales se encargan de absorber o bien transferir al torrente sanguíneo las sustancias tóxicas que después serán transportadas hasta otro órgano del cuerpo [23].

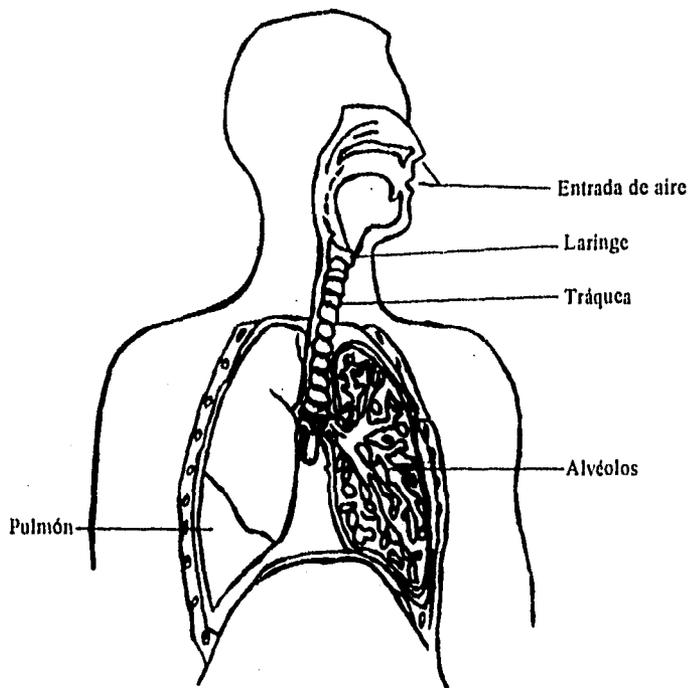


Figura 1.2 Camino que siguen los aerosoles al penetrar al sistema respiratorio.

Algunos metales que afectan considerablemente al hombre son el plomo, cadmio, arsénico, vanadio, selenio, níquel, zinc, cobre, cromo, cobalto; todos son producto de actividades antropogénicas. La gran mayoría de ellos han sido estudiados básicamente como un problema de exposición ocupacional; sin embargo, es importante mencionar que debido a que muchas de sus fuentes se pueden encontrar en las áreas urbanas, actualmente algunos de estos metales se han transformado en un problema de contaminación atmosférica en grandes ciudades como la Ciudad de México [23].

El plomo es el metal contaminante más común en la atmósfera; está vinculado con la industria y con los automóviles. De vital importancia resulta el hecho de que las partículas de plomo originadas por los vehículos automotores presentan un tamaño aproximado de 1 μm , esto es, se encuentran en el intervalo de partículas respirables que pueden llegar hasta los pulmones y pasar a la sangre. El grado de envenenamiento en la sangre debido al plomo depende de la cantidad del elemento que penetre al cuerpo; los efectos producidos van desde irritabilidad de la persona hasta retardo mental cuando se llega a ingerir la sustancia [20].

El cadmio, aunque se encuentra en menores cantidades en la atmósfera, también produce graves consecuencias. Los efectos por inhalación provocan daños en pulmones y riñones [20].

Los trastornos que producen en el hombre los diferentes metales que se encuentran suspendidos en la atmósfera, dependen en gran medida de las cantidades que lleguen a penetrar al organismo. La tabla 1.1 muestra de manera ilustrativa algunos de estos metales, las fuentes de donde provienen, la norma promedio y los efectos que se presentan después de sobrepasar dicha norma. Aún cuando estos datos no se puedan comparar con los resultados obtenidos en el presente estudio, ya que no se conocen las condiciones experimentales bajo las cuales se llevó a cabo el mismo, resulta conveniente darse cuenta de la magnitud del problema producido por metales suspendidos en el aire.

Aún cuando se crea que los aerosoles de origen antropogénico son los que producen mayor daño al hombre [25], existen fuentes naturales tales como virus y bacterias que viajan grandes distancias con las masas de aire y pueden generar grandes daños a los humanos. No menos importantes resultan las consecuencias al inhalar humos irritantes provenientes de incendios forestales y fuentes geotérmicas [6, 48].

Tabla 1.1 Efectos que producen algunos metales en el ser humano al sobrepasar la norma establecida [51].

Origen	Elemento	Norma (Promedios)	Efectos al sobrepasar la norma
Suelo	Aluminio	10 mg/m ³ PST de óxido (en 24 hr)	Irrita mucosas
	Silicio	No establecida	No es dañino
	Potasio	No establecida	Irritación
	Calcio	5 mg/m ³ de óxido (en 24 hr)	Daño al tracto respiratorio superior
	Titanio	15 mg/m ³ PST de óxido	Irritación
	Manganeso	5 mg/m ³ (en 24 hr)	Desórdenes en aparato reproductor
	Fierro	No establecida	No es dañino
	Estroncio Zirconio	No establecida 5 mg/m ³	Irritación Irritación de ojos y piel
Combustibles	Azufre	Depende del compuesto	Irritación de mucosas y tracto respiratorio superior
	Vanadio	1 mg/m ³	Irritación de ojos y piel
	Cromo	1 mg/m ³ PST (en 24 hr)	Carcinógeno, daño a hígado, riñón y estómago
	Niquel	1 mg/m ³	Carcinógeno, irritante
Fundidoras	Cobre	100 µg/m ³	Irritación
	Zinc	No especificada	Irritación de pulmón, dolor de pecho
Gasolina	Bromo	0.1 µg/g (en 24 hr)	Fuerte daño a mucosas, tracto respiratorio superior, ojos y piel; edema pulmonar, de laringe y bronquios
	Plomo	1.5 µg/m ³ PST (en 24 hr)	Daño neurológico

PST : Partículas Suspendingidas Totales.

Al hacer erupción un volcán expide gran cantidad de rocas, magma, vapor de agua y gases [48]. Uno de los elementos más importantes producto de la erupción es el azufre; éste es expulsado hacia la estratosfera, donde se convierte en ácido sulfúrico, sulfato de amonio o una combinación de ambos. Estas partículas se caracterizan por tener tamaños pequeños, tales que afectan grandemente a quien los respira [2].

1.1.4 Efectos en la visibilidad y en el balance de calor en la Tierra.

¿Alguna ocasión ha experimentado la sensación de falta de visibilidad cuando mira a lo lejos? Las montañas que anteriormente se observaban con facilidad, ahora parece que hubieran desaparecido, los árboles se ven como entre nieblas y de pronto parece que uno se encuentra sumergido en alguna obra de un pintor impresionista: se ven las formas, pero no se alcanzan a distinguir los detalles de las cosas. Esto es precisamente lo que a menudo ocurre en una ciudad tan contaminada como la ZMCM. Esta falta de visibilidad tiene su origen en los aerosoles atmosféricos, ya que funcionan como dispersores y absorbedores de la luz.

Los aerosoles con tamaños inferiores a $0.1 \mu\text{m}$ dispersan la luz siguiendo el patrón de la dispersión Rayleigh. La dispersión de la luz y las propiedades de interferencia de las partículas mayores que $1 \mu\text{m}$ son proporcionales a la sección transversal del aerosol. Aquellas partículas con tamaños comprendidos entre $0.1 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m}$ producen la mayor cantidad de fenómenos de interferencia y dispersión ya que su tamaño tiene aproximadamente las mismas dimensiones que las de la longitud de la luz visible [43].

Los problemas que las partículas suspendidas producen en la ZMCM han sido poco estudiadas; sin embargo se considera que las que tienen mayor impacto en la reducción de la visibilidad son aquellas menores a $2.5 \mu\text{m}$ [21]. La fuente principal de estas partículas son los vehículos en mal estado, en especial los que utilizan motores diesel, así como las industrias sin control en sus procesos de combustión [50].

De los dos efectos que se mencionan en el subtítulo, ciertamente la falta de visibilidad es el más fácil de apreciar ya que se puede palpar casi en cualquier sitio; no obstante, los efectos producidos por los aerosoles sobre el balance de calor en la Tierra resultan de mayor importancia. Partículas como el carbón y algunos óxidos metálicos

pueden actuar como absorbedores de la luz solar, provocando una disminución en la cantidad de radiación que llega a la tierra y un calentamiento de la atmósfera. El impacto que tenga este efecto sobre la Tierra depende de varios factores, algunos de ellos son las propiedades ópticas de los materiales emitidos; la intensidad, frecuencia y extensión de las emisiones; la altitud a la cual residen los aerosoles y el tiempo de permanencia del material en la atmósfera [2].

Así como las erupciones volcánicas producen daños en sembradíos, animales y en el hombre mismo, también se reportan consecuencias relacionadas con la transferencia de calor a la tierra. El azufre que es expulsado a la estratosfera y convertido en ácido sulfúrico presenta tiempos de residencia largos en la atmósfera, debido al pequeño tamaño de las gotas que lo forman. De esta manera se han observado dramáticas variaciones en la cantidad de radiación que llega a la tierra en lugares tales como Monte Agung, en Italia, en el año de 1963, donde la transmisión solar disminuyó en un 2 % [2].

1.1.5 Efectos sobre materiales.

Los efectos de los aerosoles atmosféricos son de considerable importancia en lo que se refiere al deterioro de materiales. Ejemplos claros de su impacto se encuentran en las construcciones antiguas, las cuales presentan un daño casi irreparable dado su valor histórico.

Los mecanismos que producen este deterioro se pueden clasificar de la siguiente manera [21]:

- Abrasión;
- Sedimentación y remoción;
- Ataque químico.

La abrasión consiste en desgastar un material por medio de la fricción. Este mecanismo sólo se produce cuando partículas sólidas de tamaños relativamente grandes y que viajan a velocidades altas chocan contra las construcciones. Las partículas que ocasionan este efecto se encuentran en el suelo y son suspendidas en las tolvaneras.

Un ejemplo claro son las pirámides de Egipto, las cuales se están desgastando por las fuertes tormentas de arena del desierto.

La sedimentación de partículas pequeñas y sólidas sobre las superficies expuestas causan un deterioro sobre todo estético. No obstante, para la mayoría de las superficies los daños más considerables se deben al proceso de limpieza de los aerosoles depositados.

El ataque químico se tipifica por procesos de oxidación-reducción. Ejemplos de estas reacciones son la pérdida de lustre de la plata debido al ataque por el ácido sulfúrico [19].

1.2 Procesos físicos y químicos que intervienen en la formación de los aerosoles atmosféricos

Los aerosoles atmosféricos se pueden formar a partir de procesos físicos o químicos. Sin embargo, los aerosoles ya formados, al permanecer días o a veces hasta semanas en la atmósfera, experimentan cambios físicos y químicos que pueden modificar su composición.

1.2.1 Procesos físicos

Uno de los procesos físicos que se encarga de producir aerosoles es la fragmentación. Como su nombre lo indica, los aerosoles se forman como consecuencia de la fragmentación y pulverización de sólidos y líquidos de mayor tamaño. Su origen puede ser natural o antropogénico [4].

Fuentes naturales son el polvo volcánico, originado por la pulverización de roca volcánica expulsada durante las erupciones; polvo originado en zonas desérticas o estepas y levantado por el viento; rocío marino provocado por la evaporación del agua marina al romper con las olas en la playa.

No obstante, la mayor cantidad de aerosoles formados por este medio se debe a actividades propias del hombre al fragmentar materiales y ser dispersados en la atmósfera, el polvo levantado por los vehículos que transitan en las ciudades, etc.

El tamaño de las partículas formadas por este medio presentan generalmente tamaños superiores a $1\ \mu\text{m}$ [2].

1.2.2 Procesos químicos

La mayoría de los procesos químicos que producen aerosoles atmosféricos son el resultado de acciones que involucran la combustión de un material. Ejemplos de ellos son la industria, incineradoras, hornos de panadería, baños públicos, incendios forestales, quema de llantas y combustión interna producida por los vehículos, entre otros [4].

Los aerosoles de este tipo tienen tamaños inferiores a $1\ \mu\text{m}$ y por lo general son los que producen más daño a la salud [2].

Todos los ejemplos de aerosoles que se mencionaron anteriormente son producidos por el hombre, pero también los hay producto de la naturaleza. Un ejemplo de ello se encuentra en la atmósfera. Al oxidarse el dióxido sulfúrico que se encuentra en ella se produce ácido sulfúrico, que es una sustancia que acumula agua y forma pequeñas gotas. Al entrar éstas en contacto con contaminantes del aire, como el óxido de calcio, el ácido sulfúrico reacciona para formar sales. Si el ambiente presenta poca humedad, se pierde el agua de las gotas y se forma un aerosol sólido; si no es así, el aerosol que se obtiene será líquido [4].

La fuente principal de partículas contaminantes en la ZMCM es la combustión, ya sea producida por automóviles o por industrias. El combustible se quema y se crean partículas tóxicas como consecuencia de procesos tales como la pirosíntesis. La tabla 1.2 muestra algunos elementos presentes en los aerosoles atmosféricos y las fuentes que los producen.

La composición química de las partículas en la atmósfera es tan variada como lo son las fuentes de donde éstas provienen (tabla 1.2). Las partículas inorgánicas que se encuentran en la atmósfera están formadas por sales, óxidos, compuestos de S, Al, Ca, C, Fe, K, etc. Sin embargo, no todos los elementos se encuentran en las mismas proporciones a lo largo de la Tierra. Así, por ejemplo, se encontrarán mayores cantidades de Na y Cl en zonas costeras que en las ciudades centrales del país.

Tabla 1.2 Elementos que conforman algunos aerosoles atmosféricos [15].

Fuente	Elementos
Humo	K
Automóviles (gasolina)	C, Br, Pb
Combustóleo	V, Ni
Quema de carbón	S
Industrias, fundidoras	Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Pb
Incineradoras domésticas	As, Br, Zn
Sulfatos	H, N, O, S

1.3 Clasificación de los aerosoles atmosféricos

En la literatura se encuentran diferentes maneras para clasificar a los aerosoles atmosféricos, ya sea por su tamaño, sus fuentes o su origen. En este trabajo se mencionan sólo algunas clasificaciones.

1.3.1 Tamaño de la partícula

Cuando se habla del tamaño del aerosol, generalmente uno se refiere a su diámetro.

La velocidad a la cual los aerosoles se depositan o eliminan de la atmósfera depende en gran medida de su tamaño y de su densidad. La velocidad de depósito resulta importante para conocer los efectos que los aerosoles puedan causar en la atmósfera, tales como la disminución en la transferencia de calor en la tierra.

De acuerdo a su tamaño, las partículas aerosoles se clasifican de la siguiente manera [13]:

Núcleos Aitken : partículas cuyo diámetro está entre 0.01 μm y 0.2 μm .

Núcleos Grandes : su diámetro está entre 0.2 μm y 2 μm .

Núcleos Gigantes : partículas con diámetro superior a 2 μm .

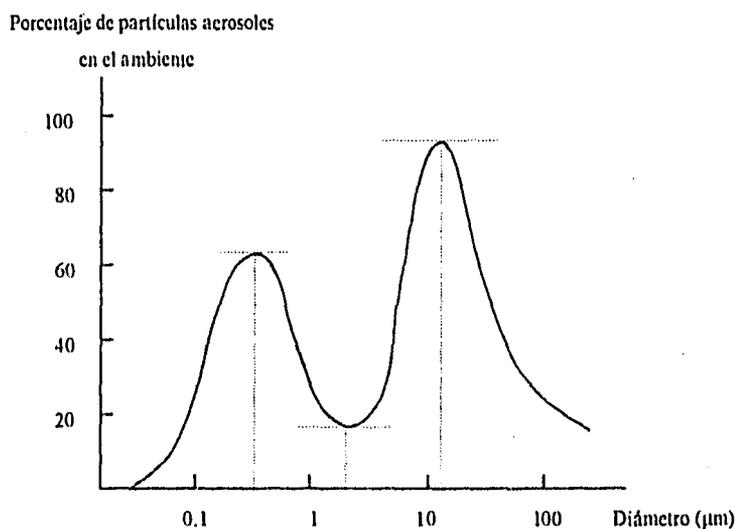


Figura 1.3 Distribución de un aerosol atmosférico como función del diámetro de la partícula [5].

Al momento de coleccionar las partículas sólidas para conocer su tamaño, la persona que lo hace se puede encontrar con el problema de que, por lo general, éstas no son esféricas, independientemente si su origen es natural o antropogénico. Para vencer este contratiempo se ha definido el diámetro de la partícula en función de alguna característica física de ella. Así se define el diámetro superficial y volumétrico de la partícula; o bien, el diámetro de Stokes y el diámetro aerodinámico equivalente. Este último se define como el diámetro de una esfera que tiene la densidad de 1 g/cm^3 y que cae libremente en un flujo laminar a la misma velocidad terminal que la partícula no esférica [43].

Existe otra clasificación de acuerdo al tamaño del aerosol. Como se observa en la figura 1.3, las partículas aerosoles se distribuyen de manera bimodal en relación a su diámetro, presentando un corte en 2.5 μm [5]. Es por esta razón que se consideran dos tipos de partículas: gruesas y finas. Las partículas gruesas presentan un diámetro superior a los 2.5 μm , su origen es natural y generalmente se trata de polvo levantado por el viento. Las partículas finas son aquellas con diámetro menor a 2.5 μm , su origen es principalmente antropogénico y son producto de combustiones y procesos industriales.

1.3.2 Origen [2]

La fuente de la cual provienen los aerosoles puede ser natural o antropogénica. Aún cuando existe una diferencia clara en relación al origen de cada uno de los aerosoles que se mencionan a continuación, el daño material y biológico que provocan es común a ambos orígenes.

Origen Natural

- Rocío marino
- Polvo mineral levantado por el viento
- Emisiones volcánicas
- Materiales de origen biológico como virus y bacterias
- Humo producto de la quema de plantas
- Polen

Origen Antropogénico

- Hollín
- Humo
- Polvo levantado por vehículos
- Productos provenientes de la conversión de gases en refinerías
- Plantas de asfalto y cemento
- Fábricas

1.3.4 Partículas viables y no viables [43]

Partículas viables (vivas)

- granos de polen
- microorganismos como bacterias, hongos, mohos y esporas
- partes de insectos como alas y pelos.

Este tipo de partículas causan enfermedades en el hombre, incluidas la fiebre del heno, algunas formas de asma bronquial, infecciones por hongos y bacterias transportadas por el viento, etc.

Partículas no viables (no vivas)

Las partículas que corresponden a este grupo se subdividen en materiales naturales y de tipo antropogénico.

Material Natural

- arena y partículas de tierra
- gotas saladas cerca del océano
- polvo volcánico

Material Antropogénico

- humo proveniente de la combustión de carbón, petróleo, madera y basura
- insecticidas
- partículas producto de actividades metalúrgicas, químicas.

CAPITULO II

ESPECTROMETRIAS PIXE Y PESA: FUNDAMENTOS FISICOS

"La ciencia es el cementerio de las ideas muertas"

Miguel de Unamuno.

CAPITULO II

ESPECTROMETRIAS PIXE Y PESA: FUNDAMENTOS FISICOS

En las últimas décadas el empleo de la espectrometría PIXE [5, 7, 8, 26, 31], del inglés *Particle Induced X-Ray Emission* (Emisión de Rayos X Inducida por Partículas), se ha extendido a diversas áreas del conocimiento como la geología, biología, arqueología, medicina y al análisis de aerosoles atmosféricos, por mencionar sólo algunas [5, 26, 31]. Aunque esta técnica permite realizar un análisis cuantitativo multielemental muy completo de los materiales, resulta inadecuada cuando se requiere el análisis de elementos más ligeros que el Mg; es por esta razón que se utiliza otra técnica, también de origen nuclear, llamada PESA [5, 14, 28], del inglés *Proton Elastic Scattering Analysis* (Análisis con Dispersión Elástica de Protones), que complementa el análisis realizado con PIXE.

En este capítulo se estudian los fundamentos físicos de cada espectrometría, haciendo hincapié en conceptos fundamentales tanto de PIXE, como de PESA. Tal es el caso de la sección eficaz de ionización y la curva de sensibilidad para PIXE, o el factor cinemático de dispersión y la sección eficaz diferencial para PESA.

2.1 Fundamentos de la Espectrometría PIXE

La espectrometría PIXE (figura 2.1) es una técnica de origen nuclear que permite realizar un análisis multielemental muy fino de los materiales. Se basa en hacer incidir partículas cargadas pesadas (llamadas proyectil) sobre el material que se desea analizar (llamado blanco) y detectar los fotones de rayos X producidos por los átomos al desexcitarse [9, 31].

Los átomos se caracterizan por medio de cuatro números cuánticos [44]:

- n* o número cuántico principal,
- l* o número cuántico orbital,
- m* o número cuántico magnético y
- s* o número cuántico espín.

Los electrones se encuentran distribuidos en capas o niveles de energía discretos. A estos niveles de energía se les asigna el número cuántico $n = 1, 2, 3, \dots$, expresándolos también por la letras K, L, M, \dots , respectivamente [9]. A su vez, estas capas se dividen en subniveles de energía. El número de subniveles para la capa n está dado por el número cuántico orbital, con $l = 2n - 1$. A partir de esto se observa que la capa K no presenta subniveles de energía. Para la capa L ó $n = 2$ se tienen $l = 3$ subniveles de energía, esto es, L_1, L_2 y L_3 .

En relación al número cuántico magnético, existen $(2l+1)$ valores posibles para m , con $-l \leq m \leq l$. Los valores posibles para el espín son $\pm 1/2$.

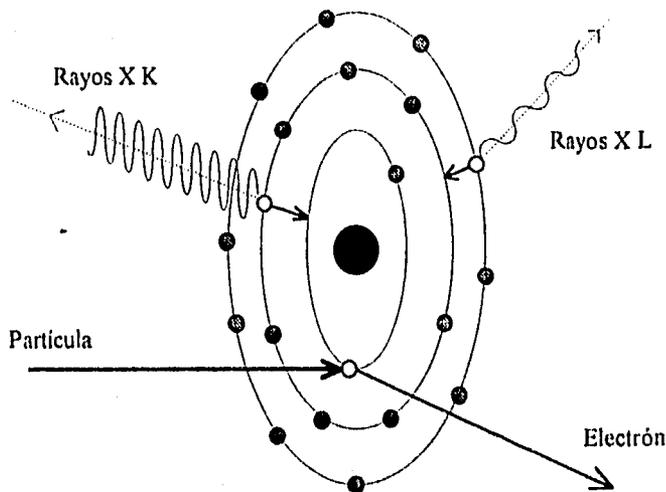


Figura 2.1 Proceso de emisión de rayos X debido a la Interacción con partículas [11].

Si el átomo es neutro, entonces se encuentra en el estado base o de mínima energía, con sus electrones distribuidos en los diferentes niveles. Al transferirle energía a un átomo neutro por medio de un ión pueden presentarse los siguientes procesos:

1. Desplazamiento de la red que forma el material cuando la interacción del ión se produce con el núcleo.
2. Excitación y ionización cuando la interacción se lleva a cabo con los electrones.

La espectrometría PIXE se basa en este último proceso. Cuando el átomo recibe energía es posible que se ionice, creando una vacante en una de las capas internas del átomo por la expulsión de uno de sus electrones. Esta vacante en el átomo ionizado es ocupada por un electrón de capas superiores, efectuando una transición. Como consecuencia de ésta, el átomo presenta un exceso de energía igual a la diferencia de energía de los subniveles del átomo entre los cuales se efectúa la transición. Para que el átomo alcance el estado base, elimina el exceso de energía emitiendo un fotón de rayos X. La energía del fotón emitido es característica del átomo y de los niveles de energía entre los cuales ocurra esta transición. De esta manera, los rayos X producidos se denotarán en términos de las capas K , L , M ,..., dependiendo del nivel donde se haya originado la vacante [7]. Así por ejemplo, el grupo de rayos X debidos a una vacante en la capa K se denominan rayos X K y pueden tener rayos X $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$ y $K_{\beta 2}$ donde α_i y β_i con $i=1,2$ corresponden a las transiciones que ocurren de L_3 a K , de L_2 a K , de M_3 a K y de M_2 a K , respectivamente. Sin embargo no todas las transiciones son posibles en los átomos. La figura 2.2 muestra las transiciones posibles en los átomos, mientras que la tabla 2.1 muestra su nomenclatura.

De las transiciones posibles, no todas son igualmente probables; esto dependerá de la probabilidad que exista para ionizar cada átomo y de las reglas de selección. A esta probabilidad se le llama sección eficaz de ionización. De igual manera se definen las secciones eficaces de producción de rayos X para cada capa (K , L , M , etc.). La sección eficaz de ionización, así como la de producción de rayos X, dependen en gran medida del átomo en cuestión [10, 26, 31]. La dependencia cualitativa entre la sección eficaz de producción de rayos X y la energía de la partícula se muestra en la figura 2.3.

La relación entre la probabilidad de producir rayos X ($\sigma_{xK}(E)$) y de ionizar a la capa K ($\sigma_K(E)$) se expresa matemáticamente como [10]:

$$\sigma_{xK}(E) = \sigma_K(E) \omega_K P_i \quad (2.1)$$

donde ω_K es el cociente del número total de rayos X emitidos entre el número total de vacantes en la capa y se le conoce como fluorescencia, y P_i es la intensidad relativa de todas las transiciones posibles que emiten radiación en la transición i .

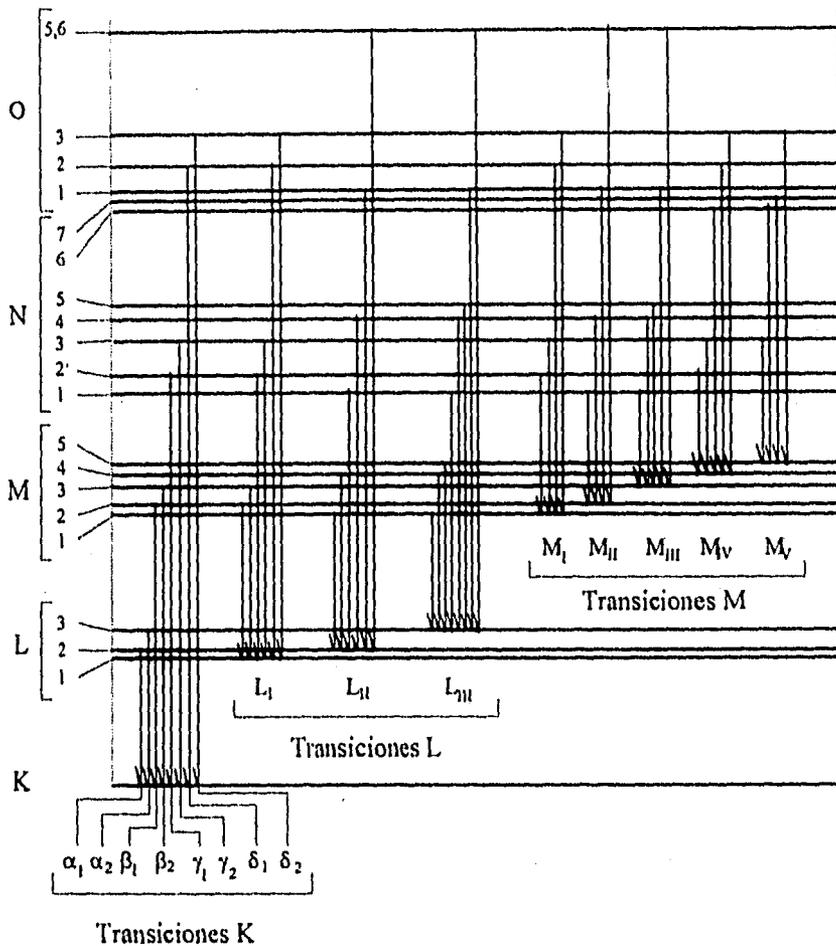


Figura 2.2 Transiciones de energía posibles en el átomo [9, 11].

Para la producción de rayos X *K* esta descripción resulta suficiente, no así para las capas *L* y superiores; para ellas es necesario hacer otro tipo de consideraciones debido a que cada capa está dividida en varios subniveles y presentan transiciones no radiativas entre ellas. Las transiciones no radiativas juegan un papel muy importante en la asociación de las secciones de ionización con las de producción de rayos X. Esta asociación se logra utilizando los coeficientes de Coster-Krönig, que indican la probabilidad de que ocurra cada

una de estas transiciones no radiativas [10]. Además de los coeficientes de Coster-Krönig es necesario conocer las secciones de ionización y las de fluorescencia para cada subnivel.

Tabla 2.1 Nomenclatura de las transiciones de energía posibles [9].

	<i>K</i>	<i>L_I</i>	<i>L_{II}</i>	<i>L_{III}</i>	<i>M_I</i>	<i>M_{II}</i>	<i>M_{III}</i>	<i>M_{IV}</i>	<i>M_V</i>
<i>K</i>	1s _{1/2}								
<i>L_I</i>	2s _{1/2}								
<i>L_{II}</i>	2p _{1/2}	α ₂							
<i>L_{III}</i>	2p _{3/2}	α ₁							
<i>M_I</i>	3s _{1/2}			η					
<i>M_{II}</i>	3p _{1/2}	β ₃	β ₄						
<i>M_{III}</i>	3p _{3/2}	β ₁	β ₃	β ₁₇					
<i>M_{IV}</i>	3d _{1/2}	β ₅	β ₁₀	β ₁	α ₂				
<i>M_V</i>	3d _{3/2}	β ₅	β ₉		α ₁				
<i>N_I</i>	4s _{1/2}			γ ₅	β ₆				
<i>N_{II}</i>	4p _{1/2}	β ₂	γ ₂					ζ ₂	
<i>N_{III}</i>	4p _{3/2}	β ₂	γ ₃						ζ ₁
<i>N_{IV}</i>	4d _{1/2}	β ₄		γ ₁	β ₁₅		γ ₂		
<i>N_V</i>	4d _{3/2}	β ₄	γ ₁₁		β ₂		γ ₁		
<i>N_{VI}</i>	4f _{1/2}							β	α ₂
<i>N_{VII}</i>	4f _{3/2}								α ₁
<i>O_I</i>	5s _{1/2}			γ ₈	β ₇				
<i>O_{II}</i>	5p _{1/2}		γ ₄						
<i>O_{III}</i>	5p _{3/2}		γ ₄						
<i>O_{IV}</i>	5d _{1/2}			γ ₆	β ₅				
<i>O_V</i>	5d _{3/2}				β ₅				

A continuación se presentan algunas secciones eficaces de producción de rayos X para la capa L [10, 11].

$$\sigma_{x,L\alpha} = \left\{ \sigma_{L1}(f_{13} + f_{12}f_{23}) + \sigma_{L2}f_{23} + \sigma_{L3} \right\} \omega_3 F_{3\alpha} \quad (2.2)$$

$$\sigma_{x,L\beta} = \sigma_{L1}\omega_1 F_{1\beta} + (\sigma_{L1}f_{12}\sigma_{L2})\omega_2 F_{2\beta} + \left\{ \sigma_{L1}(f_{13} + f_{12}f_{23}) + \sigma_{L2}f_{23} + \sigma_{L3} \right\} \omega_3 F_{3\beta} \quad (2.3)$$

$$\sigma_{x,L\gamma} = \sigma_{L1}\omega_1 F_{1\gamma} + (\sigma_{L1}f_{12} + \sigma_{L2})\omega_2 F_{2\gamma} \quad (2.4)$$

$$\sigma_{x,Li} = \left\{ \sigma_{L1}(f_{13} + f_{12}f_{23}) + \sigma_{L2}f_{23} + \sigma_{L3} \right\} \omega_3 F_{3Li} \quad (2.5)$$

donde σ_{Li} son las secciones de ionización de las transiciones i , ω_i son las fluorescencias del subnivel i , f_{ij} es la probabilidad de que se produzca una transición del subnivel j al i y F_{ii} es la probabilidad de que suceda una transición radiativa. F_{ii} se define como la fracción de rayos X originados por una vacante en el subnivel L_i y que contribuye a la línea de transición L_i .

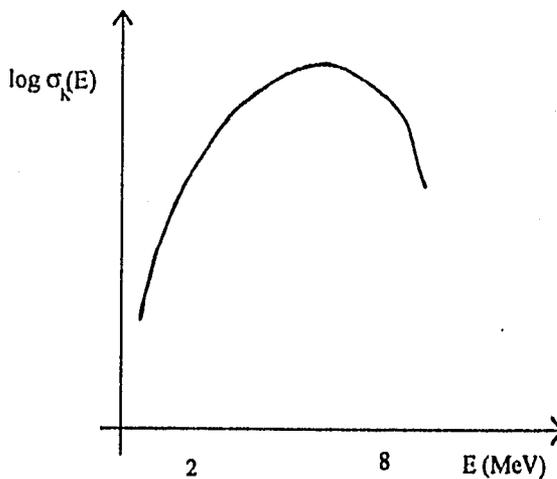


Figura 2.3 Gráfica cualitativa que muestra la relación entre la sección eficaz de producción de rayos X y la energía del proyectil.

Una ecuación similar a (2.1) se puede obtener si se considera la fluorescencia promedio de la capa L , $\overline{\omega_L}$, y la intensidad relativa de la radiación emitida en el subnivel i , P_i . Esta queda :

$$\sigma_{x,Li} = \sigma_{i,L} \overline{\omega_L} P_i \quad (2.6)$$

donde $\sigma_{i,L}$ es la sección de ionización total de la capa L .

Las secciones de ionización y de producción de rayos X tienen gran importancia tanto teórica como experimentalmente. Los principales modelos teóricos que explican la ionización de capas internas [8, 10, 12] son :

- Aproximación de Born de Onda Plana (*Plane Wave Born Aproximation*, PWBA).
- Aproximación Semiclásica (*Semiclassical Aproximation*, SCA).
- Aproximación de Encuentro Binario (*Binary Encoumter Aproximation*, BEA).
- Aproximación de Onda Plana de Born con correcciones por pérdida de energía, efectos relativistas en la expulsión del electrón del átomo, desviación coulombiana de la partícula y perturbación de los estados estacionarios del electrón (*Energy loss, E; with increase atomic bindig, coulomb deflection, C; Perturbed Stationary States, PSS; and Relativistic corrections, R; ECPSSR*).

Los dos primeros modelos teóricos que se mencionan, es decir, PWBA Y SCA pueden considerarse equivalentes, ya que las trayectorias rectilíneas consideradas en SCA corresponden a los estados inicial y final del proyectil en PWBA.

Para que el modelo PWBA sea válido es necesario que el proyectil interactúe como carga puntual; que los estados inicial y final de la partícula sean ondas planas en todo el espacio y que los electrones tengan estados iguales a los del blanco y sin perturbaciones. El medio por el cual se efectúa la ionización de los electrones del átomo es la interacción coulombiana.

Es importante notar que este proceso domina para velocidades grandes del proyectil, ya que para velocidades bajas la trayectoria del ión sufre una desviación en su trayectoria, dando como resultado un valor erróneo de la sección de ionización .

El modelo BEA trata de explicar la ionización de capas atómicas internas a partir de los conceptos clásicos de la teoría de colisiones. Para ello debe suponerse que la interacción se realiza solamente entre el ión y el electrón. Los resultados obtenidos a partir de este modelo son buenos para velocidades altas de incidencia del proyectil; no así para velocidades bajas, pues entonces se tienen que considerar efectos cuánticos que BEA no toma en cuenta. Además, este modelo es inadecuado para predecir la sección de ionización de los subniveles de energía.

La teoría ECPSSR predice mejores resultados para las secciones de ionización que aquéllos obtenidos con PWBA y SCA. Consiste en incorporar correcciones en PWBA debidos a efectos de desviación coulombiana del proyectil, efectos de ligadura y de polarización de los electrones en el átomo por la presencia del ión, a la pérdida de energía del proyectil durante la colisión debido a la interacción con el núcleo atómico y por último a efectos relativistas de los electrones.

Para tomar en cuenta los efectos debidos a la desviación coulombiana, es decir, los efectos a bajas energías, es necesario considerar trayectorias hiperbólicas en lugar de rectas.

El efecto de ligadura consiste en un aumento en la energía de ligadura del electrón por la presencia del proyectil al penetrar la capa atómica en la que se halla el electrón que se desea explusar, produciendo una disminución en la sección de ionización. Cuando el proyectil pasa por fuera de las capas internas del átomo, la nube electrónica sufre una atracción hacia él, produciendo una polarización en los estados de los electrones del átomo y un aumento en la sección eficaz de ionización. Este efecto resulta importante a velocidades grandes del proyectil.

La pérdida de energía del proyectil es apreciable sólo si la velocidad de éste es baja y entra en consideración al suponer una colisión inelástica de la partícula y un cambio en el momento que afectan a la desviación coulombiana.

Por último, los efectos relativistas de los electrones del átomo empiezan a ser de consideración cuando se tienen elementos pesados y cuando la velocidad del proyectil es

lenta. Al tomar en cuenta estos efectos para las funciones de cada átomo, las distribuciones se modifican y como consecuencia la sección eficaz de ionización sufre también un cambio.

Estudios más amplios y detallados de estos modelos se encuentran en las referencias [10, 12].

2.2 Disposición de un experimento PIXE

Como se observa en la figura 2.4 un haz de partículas con energía E_0 incide sobre la muestra con un ángulo θ , con respecto a la normal de la superficie del blanco. Como se mencionó anteriormente, el material se ioniza y sufre la subsecuente desexcitación emitiendo fotones de rayos X de diferente energía dependiendo del elemento con el cual interactuó el proyectil. Los rayos X emitidos con un ángulo θ , respecto a la normal de la superficie del material son captados por un detector de estado sólido que se encuentra en esta dirección. Al interactuar los cuantos de radiación con el detector se producen pulsos de diferente energía dependiendo de la energía del fotón que capte. Los pulsos son amplificados para más tarde ser enviados a un analizador multicanal donde se forma el espectro PIXE [26].

En la figura 4.1 se muestra un espectro típico de PIXE. Este está compuesto por dos partes: radiación de fondo producida por *bremsstrahlung* y por efecto Compton y superpuesta a ella una serie de picos característicos de cada elemento correspondientes a los rayos X emitidos en las transiciones K , L , M [26]. También se observa la presencia de los picos característicos de una serie de elementos. Es posible notar las líneas K_α y K_β de elementos tales como Ca y Fe. También se observa la presencia del Pb.

Los picos en el espectro PIXE presentan una forma gaussiana debido a las fluctuaciones en energía del detector. Estas fluctuaciones (ancho del pico) determinan la resolución del sistema detector [8].

La gran cantidad de picos de rayos X que se pueden detectar utilizando PIXE, aunado al limitado poder de resolución del detector, provocan una serie de superposiciones entre las líneas [8]. En la tabla 2.2 se presentan ejemplos de la interferencia de los picos de rayos X. Las superposiciones son frecuentes entre las líneas K de los elementos ligeros y las líneas L de los elementos pesados, o bien entre la línea K_α de un elemento (Z) y la línea K_β del elemento anterior ($Z-1$).

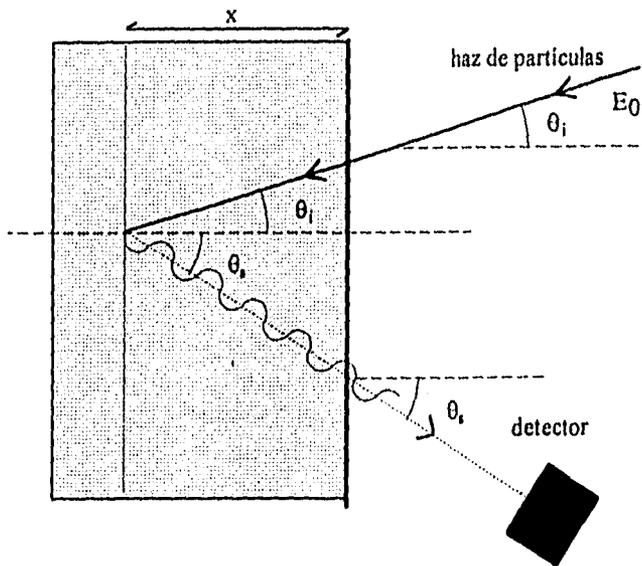


Figura 2.4 Disposición de un experimento PIXE [12, 26].

Aunque la resolución del detector no sea la suficiente como para separar estos picos, existen formas analíticas y numéricas de hacerlo. Esto se describirá en el capítulo 4.

Otros aspectos importantes relacionados con el sistema detector son la eficiencia y la sensibilidad.

La sensibilidad k sirve para calibrar el sistema detector al asignar concentraciones absolutas al número de cuentas de los picos de rayos X como función del número atómico [26].

En la figura 2.5 se observa una gráfica típica que relaciona a la sensibilidad con el número atómico Z para las líneas K y L.

Tabla 2.2 Superposición entre líneas de energía [8].

Líneas	Energía de la línea (keV)	Diferencia de energía (eV)
Mo $L_{\alpha 1}$	2.293	15
S K_{α}	2.308	
K $K_{\alpha 1}$	3.314	3
Cd $L_{\beta 1}$	3.317	
Ba $L_{\alpha 1}$	4.466	45
Ti $K_{\alpha 1}$	4.511	
Ti $K_{\beta 1}$	4.932	20
V K_{α}	4.952	
K $K_{\beta 1}$	3.589	8
Ca $K_{\alpha 1}$	3.691	

Aún cuando el concepto de la eficiencia del detector no se utilice en este trabajo ya que se analizan muestras delgadas, se explicará un poco al respecto a manera de complementar las características de un detector de Si(Li). Esta cantidad está vinculada con el número de pulsos que registra el detector y el número de ellos que son emitidos por la fuente o bien que inciden en el detector. A partir de esto, se habla de dos tipos de eficiencia: la eficiencia absoluta ϵ_{abs} y la eficiencia intrínseca ϵ_{in} . Estas se definen de la siguiente manera [47]:

$$\epsilon_{abs} = \frac{\text{Número de pulsos registrados}}{\text{Número de pulsos emitidos por la fuente}} \quad (2.7)$$

$$\varepsilon_{\text{int}} = \frac{\text{Número de pulsos registrados}}{\text{Número de pulsos incidentes en el detector}} \quad (2.8)$$

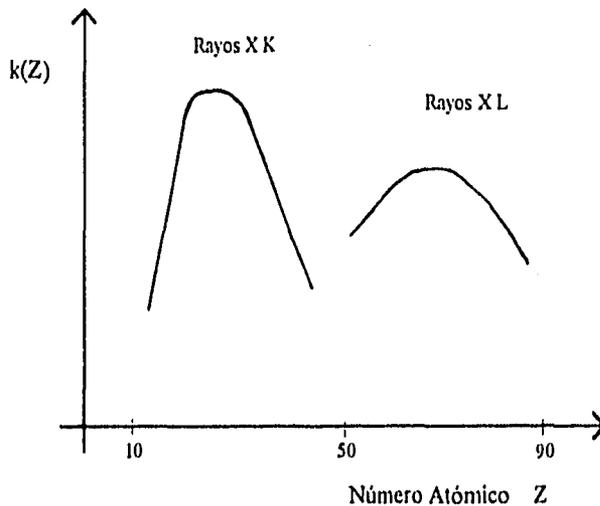


Figura 2.5 Gráfica cualitativa de la sensibilidad de un detector de Si(Li) en función del número atómico .

En la figura 2.6 se muestra la dependencia entre la eficiencia absoluta de un detector de Si(Li) con respecto a la energía de los rayos X emitidos. Se observa que para energías bajas la eficiencia es baja, pues los rayos X que llegan al cristal del detector son tan débiles que apenas lo penetran e interactúan con él. Al aumentar la energía también lo hace la eficiencia, alcanzando una meseta en un cierto intervalo de energía. Sin embargo, si la energía continúa aumentando, la eficiencia empieza a disminuir ya que al presentar los rayos X mayor energía, éstos atraviesan el cristal del detector y disminuye la interacción [26].

Otro parámetro importante al realizar un análisis PIXE es el límite de detección. Este se relaciona con la mínima concentración de cierto elemento que puede ser detectada. Así

por ejemplo, si la muestra tiene un espesor de 10^{-4} g/cm², un área de 1 cm² y un límite mínimo de detección de 10^{-6} , la concentración mínima detectada será de 10^{-10} g [8, 26].

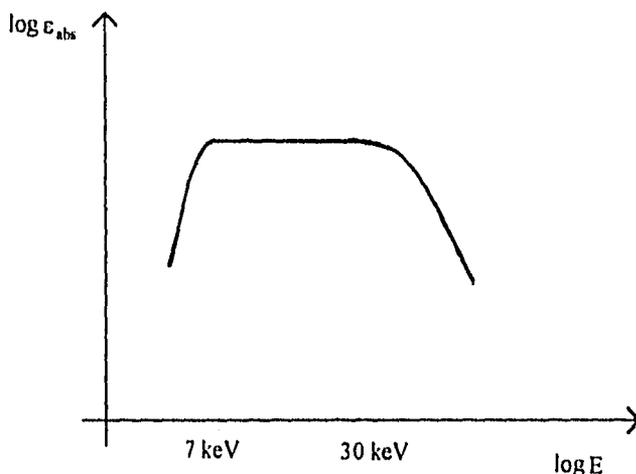


Figura 2.6 Gráfica cualitativa de la eficiencia absoluta de un detector de Si-Li en función de la energía de los rayos X.

Cuando se realiza un análisis con PIXE es preferible que el blanco sea delgado, ya que de esta manera se puede suponer que prácticamente no existe pérdida de energía del proyectil ni atenuación de los rayos X en el material. Se considera que un blanco es delgado si la energía que pierde el proyectil al atravesar la muestra no es mayor del 3%. Este hecho es utilizable en los filtros usados en este estudio, aún para las partículas gruesas, ya que al coleccionar las partículas se obtienen masas en el intervalo de 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ a unos cuantos mg/cm^2 , valores que no introducen grandes errores en los resultados como consecuencia de pérdidas de energía o atenuación de los rayos X [5].

La cantidad de rayos X detectados (N_x) depende de varios factores como son:

- el espesor del material (dx)
- la cantidad de átomos del elemento que se hallen en el material

- la eficiencia del detector (ε)
- la sección eficaz de producción de rayos X (σ)
- el ángulo sólido del detector (Ω).

Se tiene entonces que la cantidad de fotones registrados por el detector es la siguiente [12, 26]:

$$dN_x = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon \sigma_{nr}(E_o) P(y, z) n(x, y, z) dV \quad (2.9)$$

$$\text{con } n(x, y, z) = \frac{N_A C_z \rho(x, y, z)}{A_z} \quad (2.10)$$

donde $P(y, z)$ es la distribución espacial del haz de partículas, $n(x, y, z)$ es la distribución espacial del elemento en el material, N_A es el número de Avogadro, C_z es la concentración del elemento en el material, $\rho(x, y, z)$ es la densidad del material y A_z es el número atómico del elemento.

Si se considera que la densidad del material y el haz son uniformes, se puede simplificar la ecuación (2.9).

$$dN_x = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon \sigma_{nr}(E_o) Q \frac{N_A C_z \rho}{A_z} dx \quad (2.11)$$

donde Q es la carga total acumulada de las partículas que penetran en el material.

Integrando la ecuación 2.11 sobre el espesor de la muestra t , se obtiene:

$$N_x = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon Q \frac{N_A C_z \rho}{A_z} \sigma_{nr}(E_o) \int_0^t dx \quad (2.12)$$

Sustituyendo la ecuación (2.1) en la ecuación (2.12).

$$N_x = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon Q \frac{N_A C_z \rho}{A_z} \sigma_i(E_o) \omega_i P_i t \quad (2.13)$$

donde $i = K, L$ según sea el caso. Definiendo la eficiencia absoluta como:

$$\varepsilon_{abs} = \frac{\Omega \varepsilon}{4\pi} \quad (2.14)$$

Y sustituyendo en la ecuación (2.13).

$$N_{xi} = \varepsilon_{abs} Q \frac{N_A C_z}{A_z} \rho \sigma_i(E_o) \omega_i P_i t \quad (2.15)$$

Se define al sensibilidad $k_i(Z)$ para la capa i como:

$$k_i(Z) = \varepsilon_{abs} \frac{N_A}{A_z} \omega_i P_i \sigma_i(E_o) \quad (2.16)$$

Sustituyendo este último término en la ecuación (2.15):

$$N_{xi} = Q C_z k_i(Z) \rho t \quad (2.17)$$

El término ρt se refiere a la densidad superficial del blanco. La concentración del elemento Z en el blanco está dada por:

$$C_z = \frac{\rho_z}{\rho} \quad (2.18)$$

de donde:

$$N_{xi} = Q k_i(Z) \rho_z t \quad (2.19)$$

Si se define la densidad superficial del elemento Z en el blanco como:

$$M_a(Z) = \rho_z t \quad (2.20)$$

Entonces se obtiene la cantidad de rayos X producidos por el material y colectados por el detector para cada elemento.

$$N_{xi} = Q k_i(Z) M_a(Z) \quad (2.21)$$

Se hace uso de esta ecuación al calcular las sensibilidades de los diferentes elementos usados como patrones para realizar la calibración del detector.

Una de las principales aplicaciones de PIXE se tiene en el análisis de aerosoles atmosféricos. PIXE es ideal para este tipo de estudios debido a su límite de detección bajo y a su alta sensibilidad, ya que en general la masa del aire depositada en los filtros es muy pequeña. Por otro lado, presenta grandes ventajas al ser una técnica de análisis multielemental capaz de obtener las concentraciones de elementos ligeros como el aluminio o silicio, así como las de elementos pesados como el plomo y bromo; éstos últimos altamente dañinos para el hombre.

Otro aspecto importante es su carácter no destructivo. Este factor resulta muy valioso ya que en la mayoría de los casos el análisis realizado con PIXE se complementa con otras técnicas de análisis, como lo son PESA y PIGE (Emisión de Rayos Gama Inducida por Partículas) [53].

Factores como la rapidez en el análisis y la facilidad para preparar las muestras hacen de esta técnica una gran aliada cuando se requiere obtener resultados rápidamente.

2.3 Fundamentos Físicos de la Espectrometría PESA

La espectrometría PESA es otra técnica de origen nuclear que complementa el estudio realizado con PIXE. Consiste en hacer incidir un haz monoenergético de protones sobre los núcleos de los átomos del material. Como consecuencia de la colisión, que se considera elástica, parte de la energía del proyectil es transferida al núcleo del átomo. Si se cuantifica la energía de los protones antes y después del choque, es posible conocer cualitativamente la composición del material, pues la reducción de la energía de la partícula incidente depende de su masa y de la masa del núcleo con que choca [14]. Si se quiere conocer cuantitativamente la composición de la muestra, sólo basta obtener el espectro PESA de la muestra (véase figura 4.2) y calcular el área bajo cada uno de los picos correspondientes a cada elemento, y así determinar la concentración de éste en la muestra.

La figura 2.7 muestra un diagrama de la colisión elástica entre el proyectil de masa m y velocidad v_0 y un núcleo de masa M en reposo.

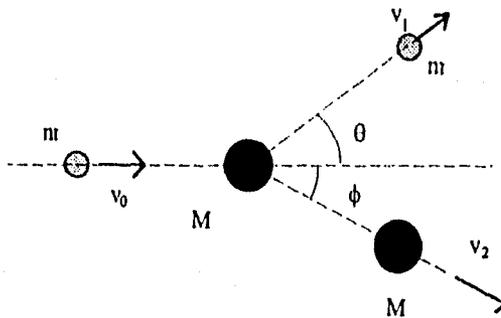


Figura 2.7 Colisión elástica entre un proyectil de masa m y velocidad v_0 y un núcleo de masa M en reposo.

A partir de la figura 2.7 se pueden hacer consideraciones de energía y momento para obtener la fracción de energía transferida del proyectil al núcleo:

$$mv_0 = mv_1 \cos \theta + Mv_2 \cos \phi \quad (2.22)$$

$$0 = mv_1 \sin \theta + Mv_2 \sin \phi \quad (2.23)$$

$$mv_0^2 = mv_1^2 + mv_2^2 \quad (2.24)$$

donde θ , ϕ , v_1 y v_2 son las direcciones y velocidades del protón y del núcleo dispersados, respectivamente.

Las energías cinéticas de la partícula incidente antes y después del choque son:

$$E_0 = \frac{mv_0^2}{2} \quad (2.25)$$

$$E_1 = \frac{mv_1^2}{2} \quad (2.26)$$

Es conveniente señalar que la conservación de la energía y del momento se debe a que se considera una colisión elástica.

Se puede definir el factor cinemático de dispersión K en función de las ecuaciones (2.25) y (2.26) como:

$$K = \frac{E_1}{E_0} \quad (2.27)$$

Siendo este factor cinemático la fracción de energía que el proyectil cede al blanco durante el choque.

Si se elimina v_1 y v_2 de las ecuaciones (2.22), (2.23) y (2.24) y se emplean las ecuaciones (2.25), (2.26) y (2.27), se obtiene el factor cinemático de dispersión en función de las masas de los átomos que intervienen en la interacción:

$$K = \left[\frac{(M^2 - m^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + m \cos \theta}{M + m} \right]^2 \quad (2.28)$$

En el caso de PESA, $m = 1$ ya que se trata de la masa del protón. Entonces la ecuación (2.28) toma la forma:

$$K = \left[\frac{(M^2 - \text{sen}^2 \theta)^{1/2} + \cos \theta}{M + 1} \right]^2 \quad (2.29)$$

Si se conoce el factor cinemático de dispersión y el ángulo θ al cual fueron dispersados los protones, se puede conocer la masa de los átomos del blanco.

Al igual que sucede con PIXE, existe una probabilidad de que se produzca una dispersión a un ángulo θ y que ésta sea detectada. A esta probabilidad se le llama sección eficaz diferencial y se define como [14]:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{1}{NtQ} \left(\frac{dQ}{d\Omega} \right) \quad (2.30)$$

donde Q es el número total de protones que inciden en el material (véase figura 2.8), dQ son los protones dispersados y detectados a un ángulo θ dentro de un intervalo de ángulo sólido $d\Omega$ centrado en θ , N es la densidad atómica volumétrica del material y t su espesor, siendo Nt la densidad superficial del material [14].

De igual manera se puede definir la sección eficaz promedio como:

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot d\Omega \quad (2.31)$$

donde Ω es el ángulo sólido que subtende el detector.

con $\sigma \rightarrow \frac{d\sigma}{d\Omega}$ para ángulos sólidos pequeños.

A partir de las ecuaciones (2.30) y (2.31) se puede obtener el número total de partículas detectadas Y :

$$Y = \sigma \Omega N t Q \quad (2.32)$$

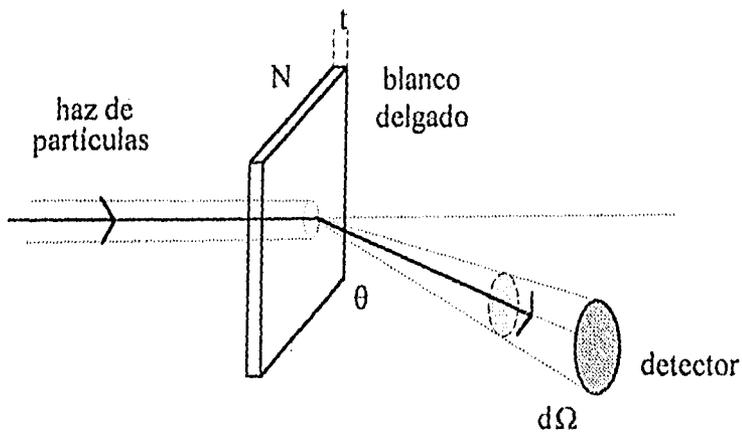


Figura 2.8 Disposición en un experimento PESA.

En esta ecuación se observa que el número total de partículas detectadas es directamente proporcional al espesor de la muestra, aún cuando ésta sea muy delgada.

La sección eficaz diferencial también se puede obtener haciendo consideraciones de tipo coulombiano al suponer una interacción de este tipo entre el protón con carga z y el núcleo con carga Z .

El parámetro de impacto y la desviación de los protones debido a la fuerza central (figura 2.9) son aspectos fundamentales que deben considerarse para obtener la sección eficaz diferencial, la cual adquiere la siguiente forma en el sistema centro de masa [14]:

$$\sigma(\theta_c) = \left(\frac{zZe^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta_c}{2}} \quad (2.33)$$

Si se considera el factor cinemático de dispersión en la ecuación anterior respecto a un marco de referencia en el laboratorio, se llega a lo siguiente [14]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Ze^2}{2E_0} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{1}{M} \right)^2 \sin^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}} + \cos \theta \right\}^2}{\left\{ 1 - \left[\left(\frac{1}{M} \right)^2 \sin^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^2} \quad (2.34)$$

con la relación entre ángulos de dispersión para el sistema laboratorio y centro de masa:

$$\tan \theta = \frac{\sin \theta_c}{\cos \theta_c + \frac{1}{M}} \quad (2.35)$$

donde $e = \frac{q}{4\pi\epsilon_0}$, con q la carga del electrón en coulombs.

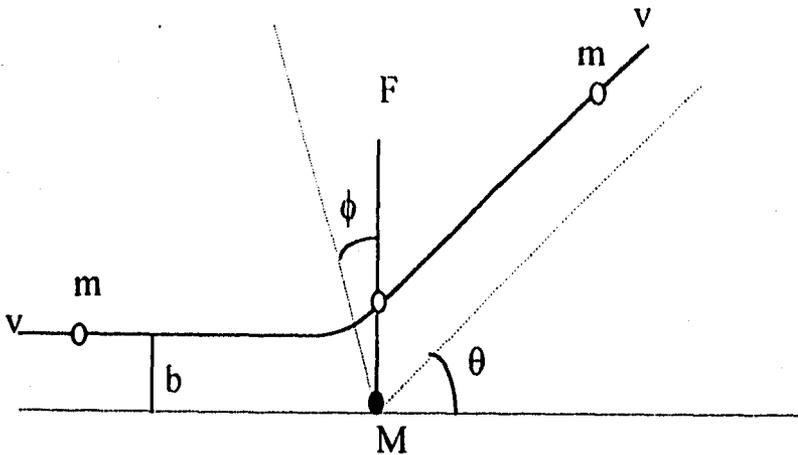


Figura 2.9 Dispersión de protones debido a un campo central.

La ecuación (2.34) muestra que la sección eficaz diferencial depende en forma inversa con la energía de incidencia y del ángulo de dispersión del protón; de tal manera que las partículas dispersadas y detectadas aumentarán si disminuye la energía del proyectil o el ángulo de dispersión, o bien ambas. Por otro lado se observa una dependencia cuadrática con Z , esto significa que mientras más pesado sea el núcleo, la probabilidad de dispersión será mayor.

2.4 Disposición de un experimento PESA

La manera en la cual se monta un experimento PESA se muestra en la figura 2.8. Prácticamente la disposición es muy similar a la que se tiene para PIXE; sin embargo existen algunas modificaciones como lo son el tipo de detector que se debe usar, el cual ha de ser de barrera superficial. En este caso la eficiencia del detector se considera igual a uno o del 100 %, es decir, el total de los pulsos que son emitidos por la fuente, son registrados por el detector.

Si se supone que la muestra es delgada, entonces no habrá una considerable pérdida de energía del proyectil por interacción con electrones y núcleos ya que los protones que inciden en la muestra se dispersarán inmediatamente y no penetrarán en el material. Sin embargo, en la práctica, la energía con la cual emergen los protones de la muestra no es la misma para todas las partículas ya que no todos los proyectiles están sometidos a las mismas interacciones con el material. Esto provoca que la energía con la cual emergen las partículas del blanco después de la dispersión esté sujeta a variaciones o fluctuaciones, en inglés *energy straggling* [47]. Estas fluctuaciones de energía de las partículas que interactúan con el blanco provocan que los picos que forman un espectro PESA presenten una distribución gaussiana [14].

En la figura 4.2 se muestra un espectro típico de PESA para una muestra de aerosol. Se observan dos picos bien definidos. El pico pequeño se debe al hidrógeno que se encuentra en la muestra y el pico grande a los demás elementos contenidos en la misma, incluyendo en mayor cantidad a aquellos que conforman el filtro (F y C). El espectro dista en apariencia con respecto al obtenido en PIXE ya que en PESA resulta

difícil detectar por separado a los elementos que componen el aerosol debido a la mala resolución del detector.

Si se considera que solamente cerca de la tercera parte de la masa de un aerosol típico está compuesto por elementos que pueden determinarse con PIXE y que la mayor parte se compone por elementos ligeros como el C, H, O y N [5]; entonces el uso de PESA como técnica complementaria de análisis es muy importante, aun cuando sólo es posible obtener las concentraciones del hidrógeno [41].

Una ventaja que presenta el realizar un estudio con PESA es que se puede trabajar fácilmente en el mismo intervalo de energía que con PIXE para el análisis de aerosoles, permitiendo utilizar el mismo instrumental en ambos casos. Es precisamente en este intervalo de energía (algunos MeV) donde se obtiene un espectro del hidrógeno con una resolución muy buena [5].

Un aspecto que caracteriza a PESA, así como a PIXE, es su carácter no destructivo, lo cual, como se mencionó anteriormente, es fundamental cuando se requiere hacer diferentes estudios a la misma muestra.

La rapidez en el análisis con el acelerador, así como la obtención de la cantidad de H en la muestra, es muy importante cuando se quieren obtener resultados inmediatos.

Los filtros en los cuales se colectan los aerosoles atmosféricos son ideales para realizar análisis con PESA porque las partículas se depositan sobre el filtro formando una capa muy delgada del material. Además, los aerosoles depositados en los filtros de Teflon son menores que $2.5 \mu\text{m}$., por lo que prácticamente no hay pérdida de energía.

Estas son algunas de las ventajas que hacen de PESA una técnica apreciada cuando se estudian aerosoles atmosféricos.

CAPITULO III
DESARROLLO EXPERIMENTAL

*"Si no puedes serrar con una lima o limar con una
sierra, entonces no serás un buen experimental"*
Agustín Jean Fresnel.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describen los dispositivos experimentales empleados durante el muestreo y análisis de los aerosoles atmosféricos. Se analiza el sistema utilizado para recolectar los elementos que componen a los aerosoles (Sistema de Filtros Apilados); se describe la manera en la que se preparan los filtros antes y después de su exposición y por último, se estudia la forma de analizarlos, para lo cual se utiliza un acelerador tipo Van de Graaff de 5.5 MV y las técnicas de origen nuclear PIXE y PESA.

3.1 El problema de la contaminación atmosférica en la ZMCM.

Como consecuencia del rápido crecimiento de la ZMCM en los últimos 20 años y al rezago en la implantación de medidas técnicas para regular la contaminación del aire, se han incrementado fuertemente las concentraciones de varios contaminantes en la zona, dañando en su mayoría la salud de niños y ancianos [21]. El miedo a que la situación quede fuera del alcance de las autoridades y que se produzca una catástrofe similar a la que se presentó en Londres en el año de 1957 ha provocado que diferentes sectores de la población tomen conciencia de la magnitud del problema. Actualmente resulta factible contar con la participación de instituciones de investigación, como el Instituto de Física de la U.N.A.M (IFUNAM) en Ciudad Universitaria, para realizar estudios específicos tendientes a solucionar el problema.

La gravedad de la situación que padece la ZMCM y la necesidad de establecer a corto y mediano plazo soluciones viables que reduzcan los actuales niveles de contaminación (tanto desde el punto de vista técnico, como del económico y del científico), hacen necesario un conocimiento cuantitativo del problema, de forma tal que permita a las autoridades competentes plantear y aplicar las medidas de control más adecuadas.

Aún cuando se han hecho estudios científicos que dan a conocer la magnitud del problema [17], la escasa información disponible y su ineficiente difusión hacen más difícil la participación de otros sectores de la población que, como el sector industrial, podrían

contribuir de una manera más significativa para reducir los niveles de contaminación que prevalecen en la cuenca.

Uno de los aspectos poco difundidos sobre el tema es el que se refiere a las altas concentraciones de partículas suspendidas en la zona. En el capítulo 2 se mencionó el daño ecológico, histórico y humano que producen estos contaminantes; en tanto que en la introducción se manifestó que la situación geográfica de la ZMCM ha propiciado que el problema se acreciente.

La ZMCM se localiza a una altitud de 2 240 m sobre el nivel del mar, al sur del Altiplano Mexicano entre los $98^{\circ}51'$ y $99^{\circ}22'45''$ de longitud oeste y a los $19^{\circ}03'15''$ y $19^{\circ}35'$ de latitud norte. Situado en la parte central del país, limitado por el estado de México al norte, oriente y occidente y en la porción sur con el estado de Morelos. Se encuentra dentro de una cuenca cerrada rodeada por montañas que sobrepasan en su mayoría los 3 000 m. Su límite sur lo forman las Sierras del Ajusco y Chichinautzin; por el suroeste continúan las sierras de las Cruces, Monte Alto y Monte Bajo; la parte noroeste la definen las sierras de Jilotepec y Tezontlalpan, cerrando el límite norte la Sierra de Pachuca; por el noreste se encuentran limitando la Sierras de Chichucuaatla; al este las de Tepozán y Calpulalpan, continuando esta última con la Sierra de Río Frio y la Sierra Nevada, que finalmente cierra la cuenca. En el interior de la cuenca se encuentran otras formaciones orográficas, así como algunas elevaciones aisladas, como el Cerro de la Estrella y del Peñón (figura 3.1) [46].

Referente a los vientos, la ZMCM presenta dos regímenes bien definidos a lo largo del año [45]:

- Corriente del oeste prevaleciente de noviembre a abril. Se relaciona con la época seca y se caracteriza por una circulación anticiclónica que produce vientos de fuerte intensidad que soplan de oeste a suroeste.
- Corriente húmeda asociada con la temporada de lluvias de mayo a octubre.

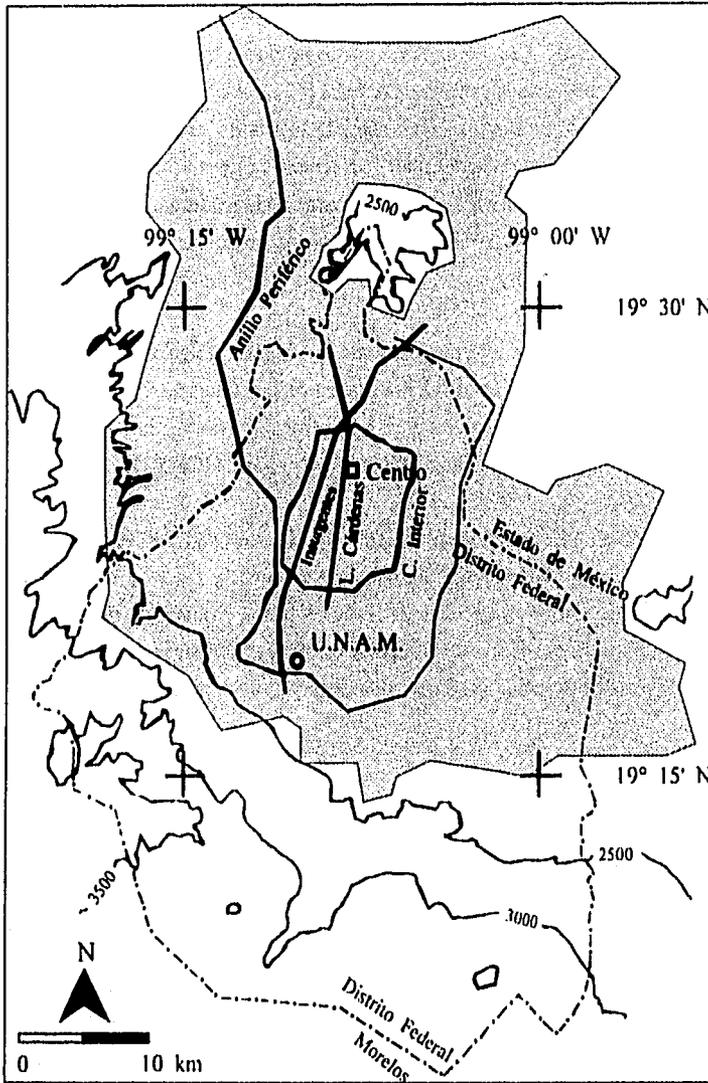


Figura 3.1 Localización geográfica de la ZMCM

Como consecuencia de los altos niveles de polución provocados por la industria y los automóviles, la ZMCM es susceptible a que se produzca un fenómeno conocido como isla de calor, explicado ampliamente por Jaúregui [45]. No obstante que durante la época seca los vientos son intensos, es difícil eliminar la isla de calor producida durante la mañana por la emisiones contaminantes, así como romper las inversiones térmicas, especialmente durante la noche y las primeras horas de la madrugada. Es por esta razón que se consideran las primeras horas de la mañana como las más contaminadas por hidrocarburos.

Otro factor que se interpone cuando se buscan soluciones para afrontar el problema de la contaminación es la centralización de prácticamente todas las actividades del país, tanto políticas como culturales, educativas, artísticas, etc. Esto origina una concentración del 25 % de la población total del país en la ZMCM.[23]

Como no es posible cambiar el rumbo y la intensidad del viento ni quitar las montañas para disminuir los niveles de contaminación en la zona, lo único que está al alcance de la población es tomar conciencia del problema y colaborar para solucionarlo; para ello lo primero es cuantificar los niveles de partículas suspendidas en la ZMCM, y así evaluar los niveles de polución producidos por este tipo de contaminante.

3.2 Técnicas de colección de los aerosoles atmosféricos.

Para lograr una cuantificación en la concentración de los aerosoles en la atmósfera de la ZMCM es necesario colectarlos de alguna manera.

La mayor parte de los dispositivos utilizados para el muestreo de los contaminantes de partículas en el aire son meramente colectores. Debido a la naturaleza de las partículas, las cuales pueden encontrarse en la fase líquida, así como en la sólida, es necesario recurrir a diferentes tipos de recipientes. En algunos casos, éstos pueden utilizarse en serie [43].

Aunque el filtro constituye el colector de uso más generalizado, se dispone de gran variedad de elementos filtrantes [43]: discos de papel, papel plegado, algodón, bolsas de lana o asbesto, fibras de vidrio o de lana, rejillas de alambre, etc.

Cuando se trata de realizar la colección de las partículas por filtración, se puede escoger entre dos tipos de filtros: filtros de fibra y filtros de membrana [6, 30, 31].

Los filtros de fibra están hechos de fibras orgánicas o inorgánicas que se agrupan de manera desordenada para formar una malla [31]. Ejemplos de filtros de fibras orgánicas son los filtros de celulosa y los de Teflon, éstos últimos de origen sintético. Los filtros de fibras inorgánicas están hechos con materiales tales como el vidrio o el cuarzo[52].

Los filtros de membrana presentan una estructura más regular que los anteriores y su superficie es más tersa, están formados por una capa delgada de un polímero. Un ejemplo es el filtro de Nuclepore, el cual está compuesto por hojas delgadas de policarbonato con poros capilares finos y presenta la gran ventaja de tener una estructura uniforme, ser delgados y resistentes al haz, además de fabricarse con diversos tamaños de poro, lo que permite tener una distribución en el tamaño de las partículas [6, 31].

Una característica muy particular y por la cual son tan importantes estos últimos filtros es que las partículas aerosoles se colectan sobre o más cerca de la superficie del filtro que en el caso de los filtros de fibras [31]. De tal manera que al usar técnicas como XRF (Fluorescencia de Rayos X) [56] y PIXE para su análisis, el haz de partículas interactúa directamente con los átomos de la superficie, disminuyendo así los efectos de absorción de la radiación incidente.

Se menciona en la sección 1.3 la tendencia que presentan los aerosoles para distribuirse de manera bimodal con un mínimo alrededor de $2.5 \mu\text{m}$. De manera que resulta fácil separar a los aerosoles en dos tamaños, aquéllos mayores que $2.5 \mu\text{m}$, llamados gruesos y los finos o menores que $2.5 \mu\text{m}$. Este hecho fue utilizado por el grupo encargado del estudio de la calidad de aire del Laboratorio Nuclear Crocker de la Universidad de California en Davis para fabricar un sistema de colección de partículas llamado Unidad de Filtros Apilados (*Stacking Filter Unit*, SFU) [28, 34, 42, 44].

Otro sistema utilizado es el Impactador de Cascada [26, 35, 36, 37]. El gas contaminado fluye a través de un pequeño orificio chocando contra una superficie colectoras [43]. Consta de varios compartimientos en serie por donde circula el aire simulando una cascada. Cada división va filtrando partículas de diferentes tamaños cada vez menores, por ejemplo, $4 \mu\text{m}$, $2 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$, $0.5 \mu\text{m}$ y $0.25 \mu\text{m}$. Algunas variantes

presentan dos divisiones más: 8 μm y 16 μm para partículas gruesas y un filtro de Nuclepore de 0.25 μm al final de la serie de secciones para capturar partículas menores que 0.25 μm [5].

Los aerosoles también se colectan usando lo que se conoce como un *Streaker*. El muestreo se realiza en periodos continuos y consiste en depositar las partículas en un filtro que está en movimiento; de manera que después de un intervalo de tiempo establecido se tenga un filtro en forma de franja conteniendo a los contaminantes [5, 29].

Estos son algunos de los sistemas que se utilizan para la colección de aerosoles [15]. El uso de uno u otro de ellos depende en gran medida del estudio que se desee hacer en relación con el tamaño de partícula que se quiera coleccionar [25, 30].

En este trabajo se utiliza el SFU, por su bajo costo y la ventaja de separar a las partículas finas de las gruesas. De esta manera se obtienen las concentraciones de los aerosoles para los dos intervalos antes mencionados.

3.3 SFU-500: Caracterización y Funcionamiento.

El sistema SFU-500 consta de las siguientes partes (figura 3.2) [40]:

- Un portafiltros conteniendo en su interior dos filtros colocados en serie de diferente tamaño de poro (figura 3.3). El primer filtro es de Nuclepore con tamaño de poro en el intervalo de 5 μm a 8 μm . Permite la captura de partículas con tamaños comprendidos entre 15 μm y 2.5 μm y su diámetro es 4.7 cm. El segundo filtro puede ser de Teflon o Nuclepore con tamaño de filtro de 0.4 μm , en él se depositan partículas menores que 2.5 μm y su diámetro es de 2.5 cm [31]. Los filtros de Teflon son fabricados por *Gelman Sciences*, en Ann Arbor, Michigan; mientras que *Costar Scientific Corporation (1992)* fabrica los filtros de Nuclepore en la ciudad de Cambridge, MA.
- Una bomba de 10 L/min.
- Una boquilla de metal que rodea al portafiltros y que elimina partículas mayores que 15 μm . Esta se encuentra fija en el lugar de la exposición.

- Un reloj que permite prender o apagar el sistema automáticamente.
- Un medidor de flujo que registra la cantidad de aire bombeado durante el tiempo que dura la exposición.
- Un medidor de tiempo, el cual registra el tiempo en minutos que dura la colección.
- Dos ventiladores pequeños para enfriar el sistema.

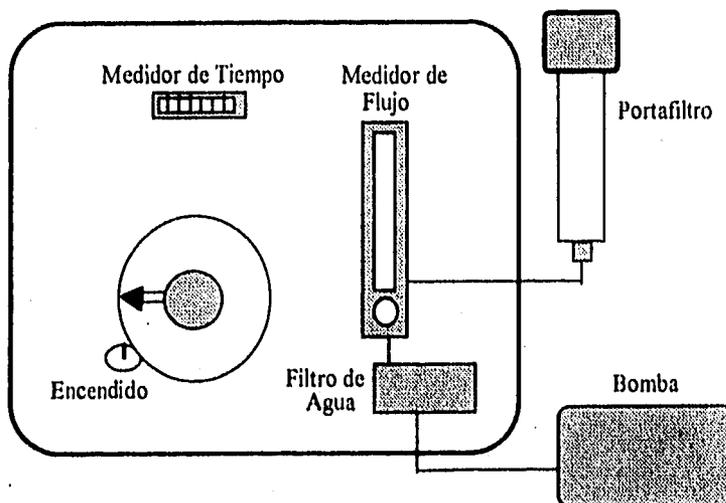


Figura 3.2 Esquema del sistema de monitorco SFU.

Resulta de suma importancia escoger adecuadamente el sitio en el cual se instalará el SFU-500, ya que de esto dependerá en gran medida el que se obtengan resultados confiables [40].

El SFU-500 deberá colocarse lejos de fuentes locales de contaminación. Se conocen como fuentes locales de contaminación, aquellas que se encuentran muy cerca

de la zona de monitoreo y producen emisiones contaminantes. Estas pueden ser chimeneas, avenidas, fábricas, panaderías, baños públicos, etc. [40].

Es aconsejable colocar el sistema cerca de estaciones de monitoreo meteorológicas, para así tener conocimiento de factores como la velocidad y dirección del viento, temperatura y precipitación, las cuales influyen en las concentraciones de contaminantes.

El lugar donde se decida instalar el sistema debe ser seguro y de fácil acceso, además debe contar con suministro de energía eléctrica de 120 V.

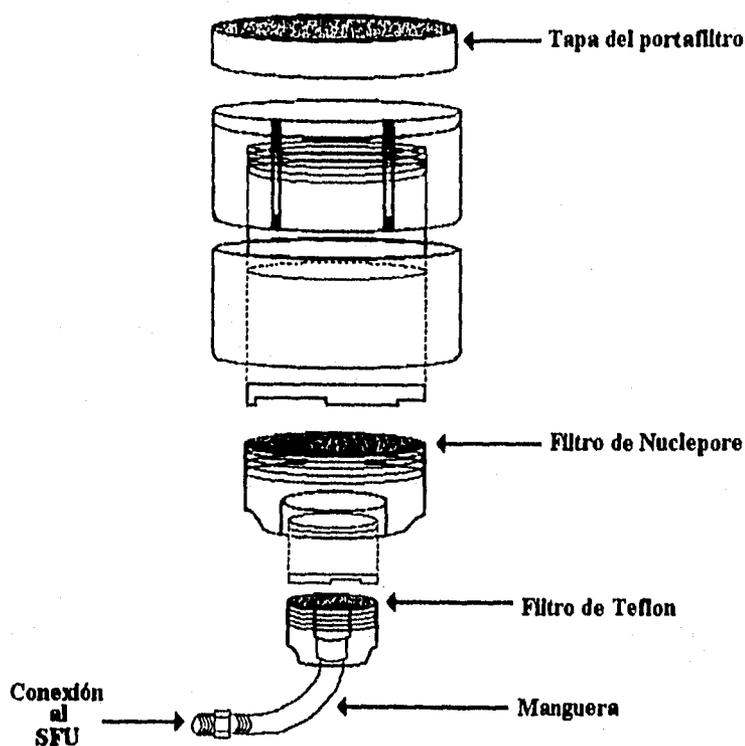


Figura 3.3 Esquema del portafiltros utilizado en el monitoreo de aerosoles atmosféricos.

3.4 Protocolo del Muestreo.

El sitio donde se realizó el muestreo fue en la parte delantera del Laboratorio del Acelerador Van de Graaff de 700 kV en el Instituto de Física de la U.N.A.M. (IFUNAM), en Ciudad Universitaria. Se consideró que el lugar era apropiado, ya que cuenta con los requerimientos necesarios expuestos anteriormente para llevar a cabo un buen monitoreo. En 1993, año en el cual se realizó la recolección de muestras para este trabajo, no se contaba con una estación que registrara la velocidad y dirección del viento, ni la temperatura. Actualmente se cuenta con estos dispositivos haciendo posible la realización de un estudio más completo. Este lugar se localiza en la parte suroeste de la ZMCM (figura 3.1), sobre una zona de suelo volcánico y su vegetación está compuesta principalmente por coníferas y arbustos.

Se colectaron 51 muestras entre el 18 de octubre y el 10 de diciembre de 1993, en periodos de 6 horas, empezando a las 8:00 hrs. Se escogió este período ya que la actividad de automóviles e industrias se acrecienta en este horario. Por otro lado, en un estudio hecho por Aldape *et al* [38] se observa que las concentraciones de partículas suspendidas presentan un máximo en este período. Otro factor importante, como se mencionó en la sección 3.1, es la tendencia que presentan los vientos anticiclónicos en esta época y a estas horas, para intensificarse y soplar del oeste hacia el suroeste de la zona. Como resultado, los contaminantes que se producen en la zona norte de la ciudad se concentran en el suroeste de la ZMCM ante la imposibilidad de abandonar la cuenca al chocar contra la Sierra del Ajusco [45]. El muestreador es un sistema SFU-500 y se utilizaron filtros de Nuclepore de 8 μm y de Teflon de 3 μm . La preparación de los filtros antes y después de la exposición es muy importante para conocer la masa de los aerosoles depositados en ellos.

Antes de la exposición, ambos filtros se colocan unos minutos sobre una fuente de ^{241}Am [27], con el fin de reducir los efectos de estática que se puedan presentar al trabajarlos y reducir la acumulación de polvo en ellos. De esta manera su manejo se facilita notablemente.

* El ^{241}Am tiene una vida media de 433 días y emite partículas alfa (núcleos de He) con 2 energías bien determinadas:

$$E_1 = 5.48574 \pm 0.00012 \text{ MeV}$$

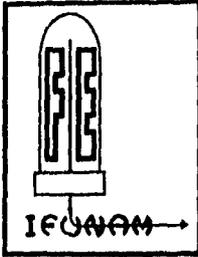
$$E_2 = 5.44298 \pm 0.00013 \text{ MeV}$$

Después de este proceso se registra la masa de los filtros con una balanza analítica marca OHAUS, modelo GA200D (sensibilidad 0.01 mg, resolución 0.01 mg). Los filtros se colocan en sus compartimientos respectivos dentro del portafiltros que será utilizado durante la exposición (figura 3.3).

El portafiltros se conecta al sistema de bombeo por medio de una manguera de longitud aproximadamente 370 cm, utilizando cinta de Teflon para sellar la conexión entre el portafiltros y la manguera. Esta conexión se realiza minutos antes al inicio de la exposición, para evitar cualquier contaminación que se pudiera producir si se dejara el equipo preparado desde el día anterior.

Como se mencionó, el aire fluye a través de los filtros durante 6 horas. Al empezar el proceso de colección de partículas se registran la lectura del tiempo en minutos y el flujo inicial que será 10 *L/min*. Una vez finalizado el periodo establecido, se registran el flujo final y el tiempo de exposición. Estos datos se reportan en una hoja especial de registro (figura 3.4). Como se observa, en ella se asientan el número de filtro que se ocupa además del portafiltros, TEF 001, NUC 001, HH-1, (Filtro de Teflon 001, Filtro de Nuclepore 001, Portafiltros HH-1) por ejemplo; el sitio donde se realiza el monitoreo, CDUN (Ciudad Universitaria, C.U.); la fecha de carga de los filtros en IFUNAM; flujo y tiempo inicial y final; día y hora en la cual inicia y finaliza la colección (para este estudio el día de inicio y final de la exposición será el mismo); condiciones climáticas generales y nombre y comentarios del operador del SFU-500. Los comentarios son importantes ya que permiten conocer fuentes externas de contaminación que pudieran presentarse a lo largo de las 6 horas; ejemplos de éstas serían la presencia de un automóvil con la máquina encendida cerca de los filtros, algún cambio brusco en la temperatura, un aguacero inesperado, una tolvanera, etc.

Al finalizar la colección se registra la masa de los filtros. La masa del aerosol será la diferencia entre la masa posterior a la exposición y la masa anterior a ésta. Luego, los filtros con las muestras se depositan en cajas de petri selladas y etiquetadas en espera de ser analizados. Para realizar el análisis es necesario sujetar a los filtros en un portatransparencias para colocarlos en el portamuestras de la cámara del acelerador, procurando que las muestras queden en el centro del marco para que el haz interactúe directamente con ellas. Los filtros se analizan con el acelerador tipo Van de Graaff de 5.5 MV, utilizando las técnicas de origen nuclear PIXE y PESA.



INSTITUTO DE FISICA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
DEPARTAMENTO DE FISICA EXPERIMENTAL
Apartado Postal 20-364
México, D.F. 01000
TEL (5) 622-5005; 622-5029
FAX: (5) 622-5009

HOJA DE REGISTRO
RED DE MONITOREO DE AEROSOLES FINOS

Localización

Sitio: _____ Nombre de Sitio: _____
Filtro: _____ Fecha de carga en IFUNAM: _____

Fecha y Hora de Cambios de Portafiltro

Desde: Día: _____ Hora: _____ Hasta: Día _____ Hora: _____

Lectura del Medidor

Inicio: _____ min *(La última cifra en el medidor son décimas de minuto)*
Final: _____ min
Tiempo Transcurrido: _____ min

Flujo

Flujo inicial: _____ litros/min
Flujo final: _____ litros/min
(El flujo inicial deben ser 10 L/min, marcados por la parte superior de la esferita)

Condiciones del día en que se toma la muestra

- Condición de la caja de la unidad
 Seca Húmeda Hielo Nieve
- Condición del tiempo
 Normal Lluvia Polvo Neblina Nieve
- Cielo
 Despejado Medio nublado Nublado
- Visibilidad
 Limpio Humo Bruma Polvo
- Viento
 Quieto Brisa Viento intenso

Comentarios del operador

Operador _____

Figura 3.4 Hoja de registro de aerosoles atmosféricos.

3.5 Análisis de aerosoles atmosféricos utilizando PIXE y PESA.

3.5.1 Dispositivo Experimental.

El dispositivo experimental empleado para realizar el análisis de los aerosoles atmosféricos es básicamente el mismo para las dos técnicas y su descripción se puede observar en la figura 3.5. La similitud se encuentra en el hecho de que en ambas espectrometrías es necesario bombardear la muestra con un haz de partículas. La diferencia radica en las diferentes cámaras de análisis y el tipo de detector utilizado para cada espectrometría. Para PIXE se usa un detector de Si(Li) y para PESA uno de barrera superficial.

En las referencias [7, 11 y 47] se hallan mayores detalles relacionados con el funcionamiento del acelerador.

3.5.2 Cámara PIXE.

En la figura 3.6 se muestra la cámara utilizada para realizar la espectrometría PIXE [11]. Consta de un portamuestras rectangular de Al, con cabida para siete muestras, que sostiene el marco donde se coloca al portatransparencias en el cual se acomodan los filtros. Este sistema permite analizar hasta siete muestras antes de abrir la cámara y perder el vacío que se tiene. La presión en ella se mantiene a 10^{-4} mb, igual a la de la línea que conduce el haz. La caja de Faraday, localizada detrás de la muestra, permite integrar la carga de las partículas que atraviesan el blanco. El detector se encuentra a un ángulo θ , respecto a la normal de la superficie de la muestra. Los rayos X producidos por el blanco al desexcitarse, atraviesan una ventana de Mylar de $10 \mu\text{m}$ de espesor y una capa de aire, las cuales funcionan como atenuadores. El detector usado es de estado sólido Si(Li) y la ventana del mismo es de berilio. Al llegar al cristal de Si con Li difundido los rayos X interactúan con él, produciendo pares electrón-hueco y forman un pulso al ser conducidos a contactos opuestos del cristal debido a la acción de un campo eléctrico. Este pulso, que puede relacionarse con la energía de los rayos X emitidos por la muestra, se procesa por medio del preamplificador y el amplificador ORTEC 672 emitiendo una señal que se envía al analizador multicanal para formar el espectro PIXE.

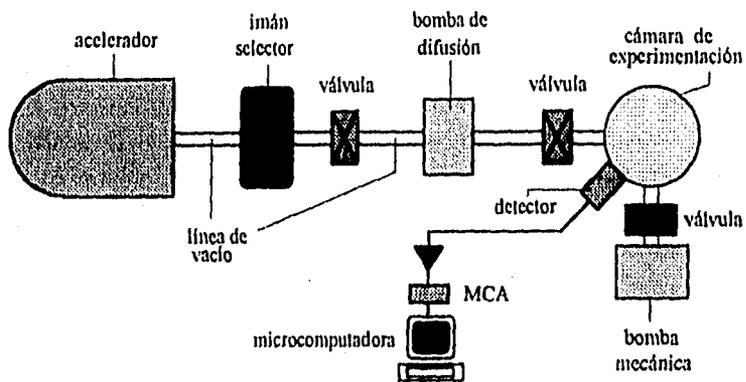


Figura 3.5 Diseño experimental para las técnicas de análisis PIXE y PESA.

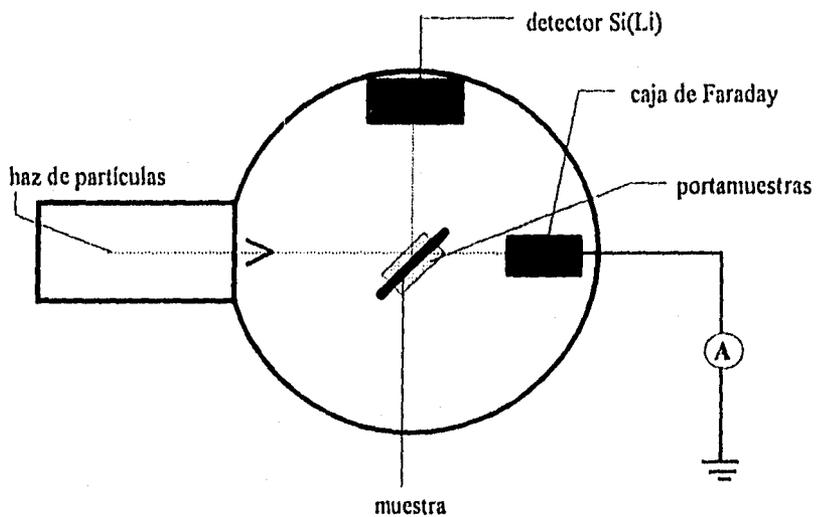


Figura 3.6 Cámara destinada para realizar experimentación PIXE.

3.5.3. Cámara PESA.

La cámara destinada para realizar el estudio con PESA se encuentra a una presión de 10^{-5} mb y se muestra en la figura 3.7. A diferencia del portamuestras de la cámara PIXE, con éste sólo se pueden analizar una a una las muestras. El portamuestras se aísla eléctricamente de la cámara, permitiendo que la superficie de la muestra se pueda situar frente al haz de partículas, además se halla dentro de una caja de Faraday, la cual permite la integración de la corriente acumulada de las partículas que chocan con el blanco. Las partículas dispersadas son captadas por un detector de barrera superficial. El detector produce señales que se amplifican con un preamplificador ORTEC 142 y un amplificador ORTEC 672 antes de ser enviadas al analizador multicanal donde se conforma el espectro PESA.

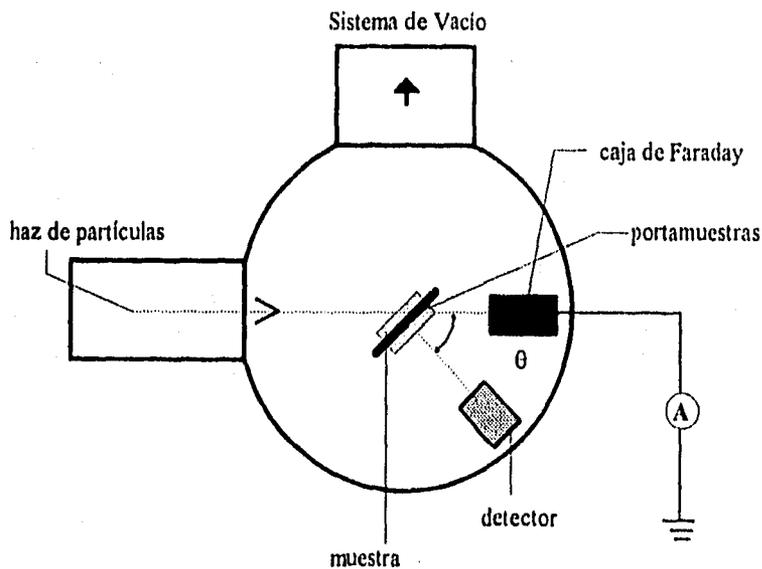


Figura 3.7 Cámara destinada para realizar experimentación PESA.

3.6 Experimento PIXE.

La espectrometría PIXE se utilizó para estudiar los elementos con número atómico mayor que el Al encontrados en las muestras de aerosoles atmosféricos.

Las condiciones experimentales para el bombardeo de las muestras fueron las siguientes:

Se utilizaron protones de 2.5 MeV de energía, con incidencia normal de las partículas en la muestra, y un ángulo de detección de 165° con respecto al haz de partículas. Se utilizó un detector de Si(Li) ORTEC 7 000 con ventana de berilio de 0.0125 mm, el cual se polarizó negativamente con un potencial de 1 500 V. La resolución del detector es de 180 eV a 5.9 keV.

El haz de protones atraviesa una película de Kapton con un espesor de 11 μm y presenta una corriente en el intervalo de 1-4 nA.

Primero se lleva a cabo la calibración del sistema de detección mediante el bombardeo de una serie de películas delgadas patrón de MicroMatter. Los patrones utilizados fueron los siguientes: SiO, Mn, Cr, Fe, GaP, Ti, Mg, Ni, ZnTe, CdSe, Al, Pb, CsBr, KI, NaCl, V, CuS_x, CaF₂, WO₃, ScF₃.

Los espectros de los patrones se obtienen utilizando las condiciones experimentales antes descritas y se analizan por medio del programa AXIL, el cual integra las cuentas bajo los picos de las líneas de emisión de los elementos mencionados. Utilizando la carga integrada para cada espectro, la densidad superficial de las películas patrón y la ecuación (2.21), es posible obtener la curva de sensibilidad para los rayos X K de los elementos anteriores.

En la figura 3.8 se observa la curva experimental y el ajuste de los valores de las sensibilidades para cada elemento. Para obtener la ecuación de la curva, ésta se tuvo que separar en dos partes: la que comprende a los elementos del Al al Ca se ajustó semilogarítmicamente con un polinomio de segundo grado y a los elementos que se encuentran entre el Ca y Br se les ajustó, también semilogarítmicamente, un polinomio de primer grado. Los ajustes se hicieron con el método de cuadrados mínimos.

Una vez calibrado el sistema detector es posible continuar con el análisis de las muestras de los aerosoles. Después de bombardearlas en la cámara PIXE y obtener su espectro, éstas se analizan utilizando el programa AXIL, informando las cantidades de rayos X producidos por los elementos que componen el material.

Haciendo uso de la ecuación 2.21 y empleando la carga integrada para cada muestra, la densidad superficial de ésta, el número de cuentas de cada elemento presente en el material, así como sus sensibilidades, es posible obtener la masa por unidad de área de cada elemento en cada filtro.

Es conveniente aclarar que las sensibilidades de las líneas X K utilizadas para obtener las concentraciones elementales, son producto de la curva ajustada obtenida a partir de los datos experimentales de las sensibilidades y no directamente de los mismos. En el caso del Pb, se utilizó la sensibilidad obtenida directamente de la ecuación (2.21) con la línea L_{α} .

3.6.1 Interferencia entre las líneas de emisión.

Un problema que presenta el análisis realizado con esta técnica es la interferencia entre algunas líneas de emisión. Al realizar este estudio se presentaron problemas de interferencia entre el pico $K_{K\beta}$ y el $Ca_{K\alpha}$ y entre el pico $Ti_{K\beta}$ y el $V_{K\alpha}$. Para resolver esto se hizo lo siguiente:

Primero se obtiene el cociente entre las líneas K_{β} y K_{α} del elemento Z, (K o Ti según sea el caso):

$$R_K^P = \frac{Z_{K\beta}^P}{Z_{K\alpha}^P} \quad (3.1)$$

Posteriormente se obtiene la suma entre las líneas que interfieren para cada filtro.

$$P_1^F = Z_{K\beta}^F + (Z+1)_{K\alpha}^F \quad (3.2)$$

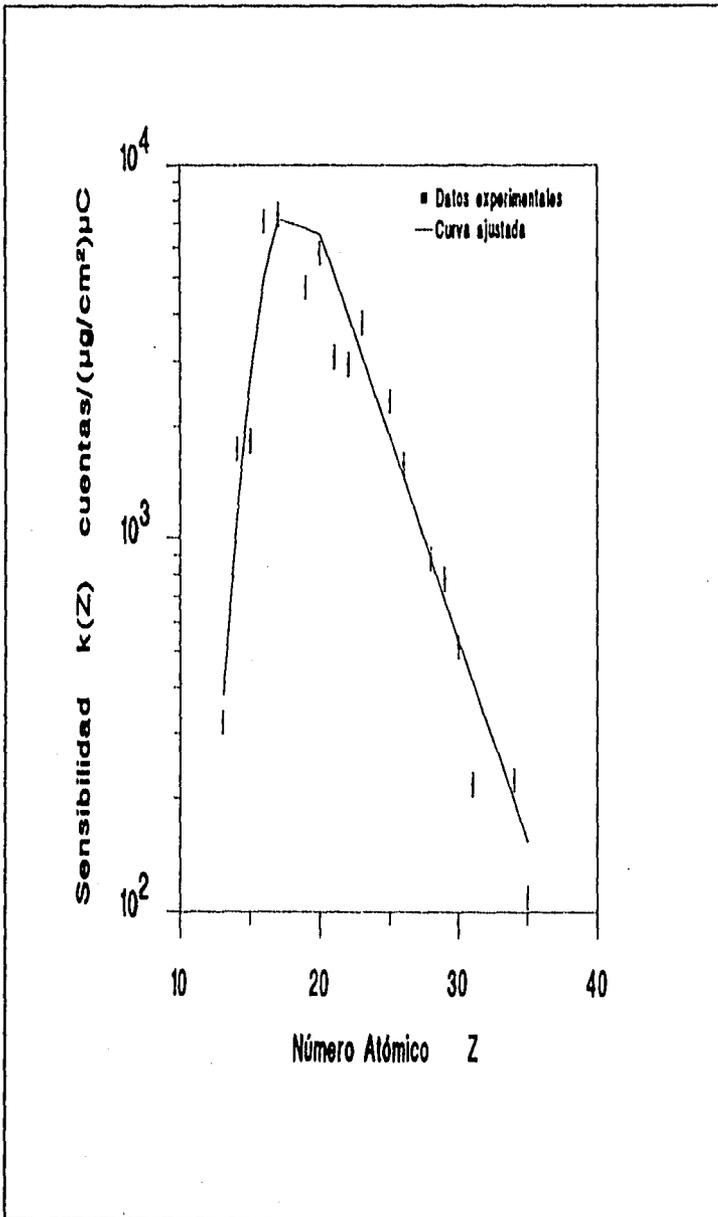


Figura 3.6 Gráfica de la sensibilidad del sistema detector PIXE del acelerador Van de Graaff de 5.5 MV para las líneas K.

Por último, se obtiene el valor corregido para el elemento $Z+1$ (Ca y V, respectivamente):

$$(Z+1)_{K\alpha}^{F, \text{corregido}} = P_1^F - (Z_{K\alpha}^F \cdot R_K^P) \quad (3.3)$$

De esta manera se tienen las siguientes ecuaciones para la obtención de las concentraciones de Ca y V corregidas:

$$Ca_{K\alpha}^{F, \text{corregido}} = (K_{Kb}^F + Ca_{K\alpha}^F) - (K_{K\alpha}^F \cdot R_K^P) \quad (3.4)$$

$$V_{K\alpha}^{F, \text{corregido}} = (Ti_{Kb}^F + V_{K\alpha}^F) - (Ti_{K\alpha}^F \cdot R_{Ti}^P) \quad (3.5)$$

donde R^P es el cociente del número de cuentas de la capa K_α entre las de la capa K_β del K y del Ti en los patrones utilizados para obtener la curva de sensibilidad. $R_K^P = 0.13$ y $R_{Ti}^P = 0.14$

3.6.2 Análisis Estadístico de los filtros.

Para obtener la concentración elemental M en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en cada muestra, es necesario utilizar la siguiente ecuación:

$$M = \frac{C \cdot A}{V} \quad (3.6)$$

donde C es la concentración elemental en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$;

A es el área del filtro y

V es el volumen de aire bombeado durante el tiempo que duró la exposición.

El volumen se obtiene de realizar la semisuma entre el flujo inicial y final de cada día de exposición y multiplicarlo por el tiempo de exposición en minutos.

Una vez obtenidas las concentraciones elementales en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, se obtienen los promedios para cada elemento. Esto se hace con el fin de contar con un panorama global de las concentraciones de los contaminantes en CU durante el otoño de 1993.

Por otro lado, semanalmente se calculó la masa gravimétrica de los filtros para conocer la masa por unidad de volumen de los aerosoles. Para obtener la masa gravimétrica se calcula la diferencia en masas de cada filtro y se divide por el volumen bombeado en el día.

Otro estudio que se presenta es el llamado Análisis de Componentes Principales (PCA, *Principal Components Analysis*). A través de él es posible correlacionar a los elementos depositados en los filtros y de esta manera determinar las fuentes de emisión de las partículas. El fundamento matemático de este análisis se desarrolla en el apéndice.

3.7 Experimento PESA.

Como ya se mencionó, el análisis PESA sirve para obtener concentraciones de H en las muestras.

Las condiciones experimentales bajo las cuales se llevó a cabo el estudio fueron las siguientes: protones de 2.5 MeV de energía, detector de barrera superficial a un ángulo $\theta \approx 30^\circ$ con respecto a la dirección de incidencia del haz. Se utilizó una muestra de Mylar de 3.5 μm de espesor y densidad de 1.397 g/cm^3 como patrón de calibración.

Primero se irradia la muestra de Mylar, cuya composición química es $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$. En el espectro se observa el pico correspondiente al H, de tal manera que simplemente se obtiene el área bajo este pico para obtener la cantidad de H en el patrón.

Posteriormente se irradian 20 muestras de Teflon y se obtiene su espectro PESA. Este análisis solamente es posible hacerlo para los filtros de Teflon (partículas finas) porque la composición de éstos está libre de H; no así los filtros de Nuclepore.

En la figura 4.2 se puede observar que el pico correspondiente al H está muy bien definido, no así los picos de los demás elementos, que sólo se ven como un gran pico a la derecha del primero.

Las áreas A_{My} del H en el Mylar y A_F de este elemento en el filtro se obtienen a partir de la ecuación (2.32):

$$A_{My} = \Omega Q_{My} \sigma_D(E, m_1, m_2) (\rho t)_{My} f_{H, My} \quad (3.7)$$

$$A_F = \Omega Q_F \sigma_D(E, m_1, m_2) (\rho t)_F f_{H, F} \quad (3.8)$$

donde Ω es el ángulo sólido del detector;

Q_{My} y Q_F son la carga integrada en el Mylar y en el filtro, respectivamente;

$(\rho t)_{My}$ y $(\rho t)_F$ son el número de partículas en el Mylar y filtro, respectivamente;

$f_{H, My}$ y $f_{H, F}$ son la fracción de H en la masa total del Mylar y filtro, respectivamente.

σ_D es la sección eficaz.

El ángulo sólido del detector se define como:

$$\Omega = 2\pi \left(1 - \frac{d}{\sqrt{d^2 + a^2}} \right) \quad (3.9)$$

donde d es la distancia del detector a la muestra y a es el radio de la ventana del detector.

Experimentalmente, el área del H en el filtro se obtiene de integrar el área bajo el pico de este elemento.

Si se considera que la masa M del filtro y del Mylar es:

$$M = (\rho t) f_H \quad (3.10)$$

entonces es posible obtener una relación para la masa del H en el filtro utilizando las ecuaciones (3.7), (3.8) y (3.10):

$$M_F = \frac{A_F}{A_{Mv}} \left[\frac{Q_{Mv} M_{Mv}}{Q_F} \right] \quad (3.11)$$

Para presentar las concentraciones de H en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sólo se multiplican los resultados obtenidos por el volumen bombeado.

CAPITULO IV
RESULTADOS Y DISCUSION

*"No busques el conocimiento en los
libros, sino en las cosas mismas"*

William Gilbert.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos con PIXE y PESA muestran las concentraciones elementales en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para ambos filtros. A partir de este momento se denotarán por *partículas gruesas o fracción gruesa* a aquellas colectadas en el filtro de Nuclepore, es decir, las que presentan tamaños entre 2.5 y 15 μm . Las partículas menores que 2.5 μm y colectadas en el filtro de Teflon se denotarán por *partículas finas o fracción fina*.

Con PIXE se detectaron 17 elementos para las partículas finas y 15 para las gruesas; además del H en el caso de la fracción fina que se detectó utilizando PESA. La figura 4.1 muestra un espectro PIXE de un filtro expuesto con aerosoles atmosféricos; como se mencionó anteriormente, es fácil observar los picos bien definidos de los elementos presentes en la muestra. En la figura 4.2 se observa el espectro PESA también de un aerosol. En él se notan los dos picos de los cuales se habla en el capítulo 2; uno de ellos pertenece al H. Las tablas 4.1 y 4.2 muestran los resultados obtenidos del análisis de los espectros PIXE y PESA: se observan las concentraciones máxima (máxima) y mínima (mínima) de cada elemento a lo largo del estudio, el número (n) de veces que se registró el elemento, los valores medios (media) y la desviación normal de las concentraciones elementales para las partículas finas y las gruesas, respectivamente, además de la masa gravimétrica de las partículas (MG) durante el intervalo de estudio.

Como se observa en las tablas 4.1 y 4.2, la mayoría de los elementos aparecen de manera sistemática a lo largo del estudio; sin embargo, ambos resultados muestran una mayor concentración de los elementos de origen natural que aquéllos que provienen de actividades humanas. Este resultado se nota, sobre todo, en la masa gravimétrica de ambos filtros. De esta manera, se reitera la importancia que tiene en este tipo de estudios la época del año en la cual se realicen, pues si las concentraciones de la fracción gruesa son mayores y estas partículas provienen en su mayoría del suelo, entonces se puede afirmar que esta fuente tiene un gran peso en las concentraciones totales de partículas suspendidas en la zona durante el otoño.

Antes de continuar con la presentación de los resultados, resulta oportuno aclarar que el H se registró a lo largo de los 51 días de monitoreo, pero sólo se presentan 20 resultados, ya que éste fue el número de muestras que se analizó.

Se esperaba que el mayor número de apariciones de los elementos provenientes de actividades antropogénicas se presentara en el intervalo de las partículas finas, ya que precisamente el origen de estas partículas se debe a procesos químicos. Este hecho se presentó para el Cu, Zn, Pb y Br; sin embargo, también se observó que elementos tales como el Cr y el V, que tienen su origen en los procesos de fundición y en el combustóleo, respectivamente; no se apegan a lo que se esperaba, obteniéndose el mayor número de apariciones en el intervalo de las partículas gruesas.

Tabla 4.1 Concentraciones Elementales ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para partículas finas.

Elemento	n	mín	max	media
MG				64 ± 8.9
H	20	0.29	4.8	2.9 ± 0.11
Al	49	0.11	7.7	2.2 ± 0.20
Si	51	0.90	9.3	3.1 ± 0.23
P	49	0.24	2.5	0.095 ± 0.066
S	51	0.0051	22	5.3 ± 0.56
Cl	49	0.10	0.98	0.30 ± 0.024
K	49	0.070	0.63	0.25 ± 0.019
Ca	49	1.1	0.68	0.32 ± 0.024
Ti	48	0.0062	0.68	0.060 ± 0.019
V	39	0.0049	0.18	0.035 ± 0.0060
Cr	24	0.0068	0.030	0.010 ± 0.0020
Mn	35	0.0050	0.054	0.017 ± 0.0020
Fe	48	0.080	0.64	0.29 ± 0.024
Ni	11	0.0048	0.029	0.017 ± 0.0030
Cu	40	0.0061	0.47	0.039 ± 0.012
Zn	49	0.012	1.2	0.17 ± 0.038
Br	31	0.0052	0.077	0.014 ± 0.0020
Pb	45	0.015	0.48	0.22 ± 0.016

Mientras se realizaba este trabajo, se pensó en comparar los resultados obtenidos con otros estudios hechos en México y el mundo. A partir de estos datos se podría conocer si las concentraciones de metales suspendidos en el aire (que son los que mayor impacto negativo causan a la salud) y presentes en la ZMCM se encontraban por encima del valor de alguna norma previamente establecida. Lo anterior no se pudo realizar ya que en México no existen dichas normas. Los únicos datos que se proporcionaban a la población diariamente mediante los diferentes medios de comunicación correspondían a partículas suspendidas totales, un resultado que no refleja la gravedad del problema, ya que se conoce la cantidad total de partículas contaminantes, pero no se sabe qué elementos están presentes. Actualmente el reporte que proporciona el gobierno se refiere a las partículas menores que 10 μm , llamadas *PM10*; sin embargo, el problema continúa al no conocer las concentraciones elementales de sus muestras.

Tabla 4.2 Concentraciones elementales ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para las partículas gruesas.

Elemento	n	min	max	media
MG				71 \pm 12
Al	35	1.2	28	6.4 \pm 0.89
Si	51	0.0090	73	19 \pm 2.0
P	40	0.22	5.2	1.6 \pm 0.22
S	50	0.046	6.4	1.4 \pm 0.20
Cl	48	0.048	6.4	0.64 \pm 0.18
K	49	0.055	5.9	0.72 \pm 0.13
Ca	35	0.0061	12	3.1 \pm 0.38
Ti	48	0.0092	0.84	0.22 \pm 0.025
V	43	0.0063	0.18	0.046 \pm 0.0060
Cr	49	0.0058	0.19	0.057 \pm 0.0060
Mn	14	0.023	1.2	0.16 \pm 0.079
Fe	49	0.055	14	2.0 \pm 0.32
Ni	14	0.012	0.11	0.052 \pm 0.0090
Cu	10	0.024	0.095	0.048 \pm 0.0070
Zn	34	0.023	0.32	0.11 \pm 0.010
Br	0	NO	NO	NO
Pb	0	NO	NO	NO

NO = No se observó

Algunos grupos, tales como el de Aldape, [38, 39] y el de Miranda, [15, 27, 28] en colaboración con el Laboratorio Nuclear Crocker de la Universidad de California en Davis, han realizado estudios de partículas suspendidas en la ZMCM desde 1988. No obstante que los estudios se han realizado en esta ciudad y los períodos de colección han sido muy parecidos a los usados en este trabajo, no es posible hacer una comparación total, sobre todo en el caso de Aldape, que utiliza un sistema de colección fabricado en el ININ diferente al SFU y monitorea las 24 horas del día en 4 períodos de 6 horas. En el sistema ININ se colectan partículas de todos los tamaños utilizando filtros de Nuclepore de $0.4 \mu\text{m}$ de poro, diferente a los filtros de Teflon de $3 \mu\text{m}$ y a los de Nuclepore de $8 \mu\text{m}$ utilizados para este análisis.

Por otro lado, Miranda, *et al* [22, 27, 28] realizaron en 1990 y 1991 estudios muy similares a éste: el sistema utilizado para monitorear las partículas suspendidas es un SFU y se utilizan PIXE y PESA como técnicas de análisis, entre otras. La diferencia radica en el período de colección, el cual es de 6 horas empezando a las 6:00 horas y se lleva a cabo durante septiembre en 1990 y febrero de 1991. Aún cuando no exista una completa similitud en cuanto al período de colección, al final del capítulo se harán algunos comentarios en relación con los resultados obtenidos en ambos estudios.

El objetivo principal de este trabajo fue tratar de identificar las posibles fuentes de los contaminantes encontrados en los filtros durante el monitoreo. A continuación se muestra la manera de hacerlo.

A partir del conjunto completo de datos es posible obtener la matriz de correlación de aquellos elementos encontrados en las muestras de Teflon y Nuclepore (tabla 4.3 y 4.4, respectivamente) y que además se ajustan a los criterios estadísticos establecidos en la ecuación (A.11). Esta consiste en correlacionar uno a uno todos los elementos obteniendo como resultado una matriz, en donde las entradas de ésta serán los coeficientes de correlación entre las variables. El valor absoluto de esta cantidad dependerá del grado de dispersión de las observaciones, y varía desde uno si todas las medidas caen exactamente sobre una línea recta al graficar una variable contra la otra, a cero si no existe relación alguna entre ellas. La matriz de correlación se obtuvo utilizando el programa de cómputo *Statistica* [55], considerándose que existe una buena correlación entre las variables cuando el coeficiente de correlación es mayor que 0.6.

Tabla 4.3 Matriz de correlación para la fracción fina.

	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Pb
Al	1.000															
Si	0.870	1.000														
P	0.829	0.905	1.000													
S	0.527	0.641	0.719	1.000												
Cl	0.766	0.766	0.828	0.346	1.000											
K	0.776	0.903	0.794	0.621	0.652	1.000										
Ca	0.765	0.928	0.784	0.540	0.675	0.859	1.000									
Ti	0.372	0.411	0.217	0.110	0.146	0.417	0.459	1.000								
V	0.264	0.337	0.381	0.732	0.098	0.352	0.310	0.069	1.000							
Cr	0.278	0.466	0.489	0.730	0.189	0.492	0.467	0.135	0.692	1.000						
Mn	0.523	0.669	0.699	0.422	0.605	0.539	0.683	0.174	0.098	0.512	1.000					
Fe	0.663	0.879	0.729	0.656	0.545	0.807	0.862	0.472	0.347	0.536	0.666	1.000				
Cu	0.031	0.073	0.040	-0.033	0.029	0.036	0.088	0.011	-0.084	-0.013	0.103	0.082	1.000			
Zn	0.066	0.153	0.120	0.156	0.080	0.118	0.170	0.040	0.049	0.176	0.211	0.252	0.085	1.000		
Br	0.129	0.179	0.191	0.133	0.057	0.111	0.151	0.389	0.080	0.112	0.184	0.185	-0.065	-0.061	1.000	
Pb	0.126	0.301	0.269	0.275	0.276	0.305	0.284	0.011	0.080	0.342	0.321	0.489	0.128	0.358	-0.091	1.000

Tabla 4.4 Matriz de correlación para la fracción gruesa.

	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Fe	Zn
Al	1.000											
Si	0.804	1.000										
P	0.490	0.354	1.000									
S	0.471	0.361	0.941	1.000								
Cl	0.408	0.232	0.652	0.774	1.000							
K	0.857	0.798	0.144	0.181	0.172	1.000						
Ca	0.471	0.634	0.327	0.385	0.245	0.490	1.000					
Ti	0.777	0.840	0.257	0.309	0.164	0.852	0.787	1.000				
V	0.335	0.243	0.421	0.415	0.177	0.280	0.224	0.290	1.000			
Cr	0.428	0.516	0.190	0.239	0.171	0.522	0.476	0.585	0.209	1.000		
Fe	0.770	0.787	0.160	0.204	0.090	0.914	0.485	0.869	0.253	0.517	1.000	
Zn	0.432	0.530	0.433	0.461	0.259	0.348	0.469	0.492	0.374	0.169	0.502	1.000

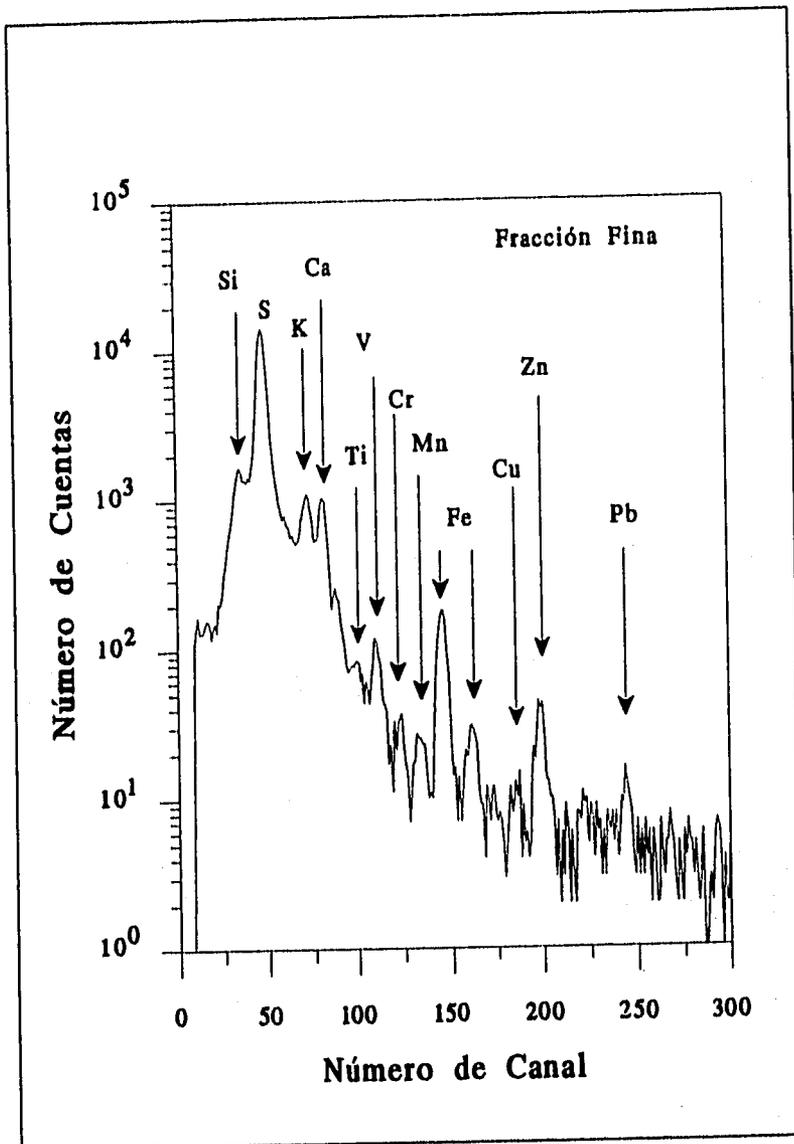


Figura 4.1 Espectro PIXE para un filtro expuesto con aerosoles atmosféricos.

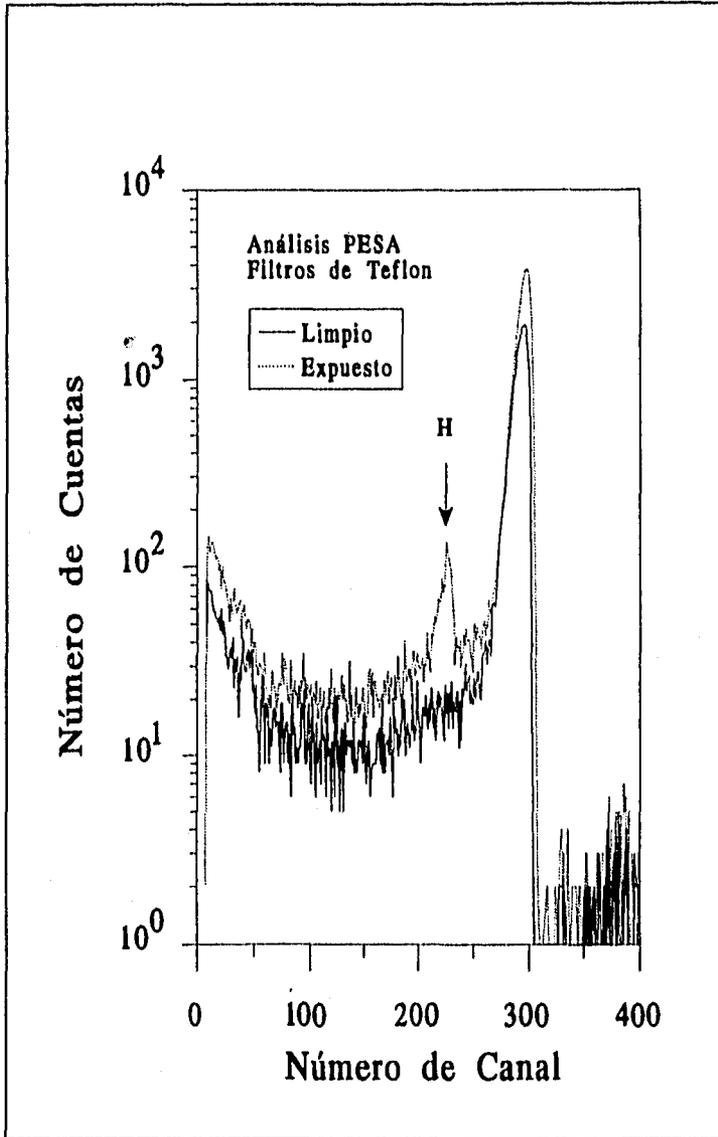


Figura 4.2 Espectro PESA para un filtro expuesto con aerosoles atmosféricos.

En las tabla 4.3 y 4.4 se observan las correlaciones entre los diferentes elementos, lo cual hace pensar que existen grupos bien definidos. Así, en la tabla 4.3, se aprecia el grupo compuesto por el Al, Si, P, Cl, K, Ca y Fe; otro por el V, S y Cr. Un hecho inexplicable fue encontrar una correlación tan baja entre el Pb y el Br, ya que se esperaba que estos dos elementos estuvieran muy bien correlacionados pues provienen de una misma fuente (la gasolina), compuesto que se encuentra presente en el ambiente a toda hora.

Los grupos de elementos que se mencionan anteriormente se obtuvieron a simple vista al observar las matrices de correlación; sin embargo, existen maneras estadísticas para obtener estas clasificaciones y así obtener un mejor resultado. Una de estas técnicas se conoce como Análisis de Componentes Principales PCA (ver apéndice) y consiste en agrupar a los elementos que presentan mayor correlación y buscar las fuentes que los producen. Para realizar este análisis también se utilizó *Statística* [55]. Los resultados se encuentran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5 Fuentes de contaminación para las partículas finas y gruesas.

Tipo de partícula	Suelo	Gasolina-Tráfico-Industrias	Combustóleo	Sulfatos	Indeterminada
Finas	Al-Si-P-Cl-K-Ca-Mn-Fe	Cu-Zn-Pb	S-V-Cr		Ti-Br
Gruesas	Al-Si-K-Ca-Ti-Cr-Fe	V-Zn		P-S-Cl	

La tabla 4.5 muestra los cuatro grupos obtenidos para la fracción fina y la gruesa. Resulta conveniente aclarar que la relación entre los elementos obtenidos y las fuentes que los producen se obtuvo de trabajos previos. Para este estudio se utilizaron esos resultados para hacer la clasificación [15, 27].

Como era de esperarse que los aerosoles se agruparan, primeramente, en dos grupos bien definidos: los de origen natural y los antropogénicos.

Con respecto a las partículas finas se encuentra que los elementos tales como el Al y el Si, entre otros, son de tipo natural y se relacionan claramente con los compuestos del suelo. Para el caso de los elementos provenientes de actividades humanas, éstos se dividen en tres grupos: el S-V-Cr se relaciona con el combustóleo, mientras que el Cu-Zn-Pb se ajusta a un tipo de contaminante que se denotará por Gasolina-Tráfico-Industrias (G-T-I) ya que el Zn y el Cu provienen de procesos de fundición, mientras que el Pb se relaciona con la gasolina. El último grupo resulta un poco difícil para analizar ya que están presentes dos elementos de orígenes completamente diferentes: el Ti de origen natural y el Br totalmente antropogénico. No se encuentra una razón por la cual estos elementos estén entremezclados.

Por otro lado, la clasificación obtenida para las partículas gruesas muestra un comportamiento mejor. Se encuentra también un grupo de tipo natural es decir, los elementos provienen del suelo. Se puede observar que en general los elementos se distribuyen de la misma manera en ambos tipos de partículas. En este caso está presente un grupo que no se obtuvo en las partículas finas, el compuesto por P-S-Cl que tiene como fuente a los sulfatos y por último se encuentra el grupo G-T-I conformado por el V y el Zn.

Con relación a los resultados obtenidos en la tabla 4.5, a continuación se muestran gráficas en las que se observa el comportamiento de algunos elementos, en el intervalo de partículas finas, como función del día de monitoreo. En todas ellas, el eje de las abscisas, que representa el día de monitoreo, se divide en intervalos de 7 días, en donde los días que se muestran en las gráficas representa a los domingos en el estudio.

La gráfica 4.3 muestra las concentraciones de Pb registradas durante el estudio. Se observa que los valores del metal aumentan entre los días 3 al 10 de noviembre y del 16 al 22 del mismo mes, también se observa un dato bastante alto el día 6 de noviembre. Es fácil darse cuenta que, en su mayoría, las concentraciones más altas se presentan en días hábiles, lo cual no debe sorprender a nadie, ya que la fuente principal del Pb es la gasolina, con lo cual se ve que una fuente importante de contaminación es el parque vehicular de la ZMCM. Aún cuando Ciudad Universitaria

es una zona poco transitada en comparación con otros lugares del suroeste de la ZMCM, se observa, en general, una notable diferencia entre los días hábiles y los de descanso, principalmente el día domingo que permanecen cerradas las instalaciones de esta Universidad. Sin embargo, durante los días 24 de octubre y 5 de diciembre se reportan concentraciones altas del metal, aún cuando se trata de días domingo. Este resultado se podría deber a que las partículas de Pb provienen de fuentes no locales y que es a través del viento como llegan a Ciudad Universitaria. Desgraciadamente no se cuenta con la información meteorológica necesaria (dirección e intensidad del viento) para dar una explicación fundamentada de este hecho.

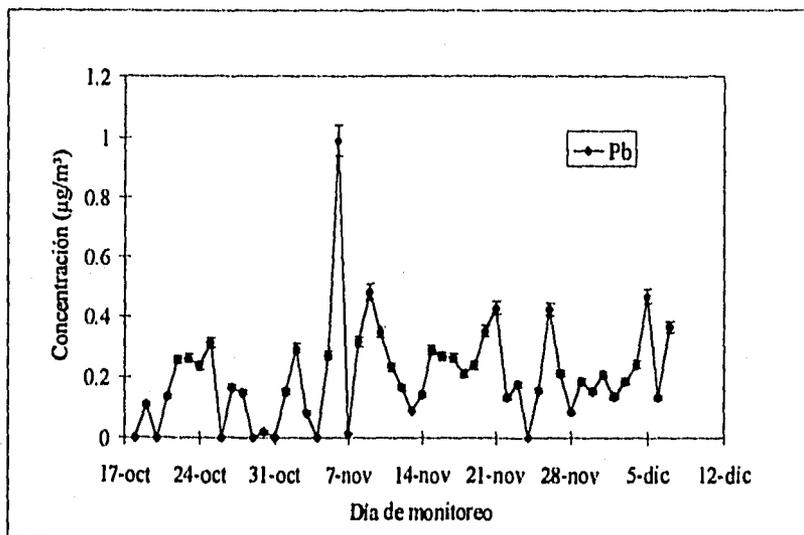


Figura 4.3 Concentraciones de Pb durante los 51 días de monitoreo.

En la gráfica 4.4 se aprecia que los días de aumento en las concentraciones del Cu y del Zn coinciden con aquéllos del Pb, reiterándose la correlación obtenida anteriormente para estos elementos.

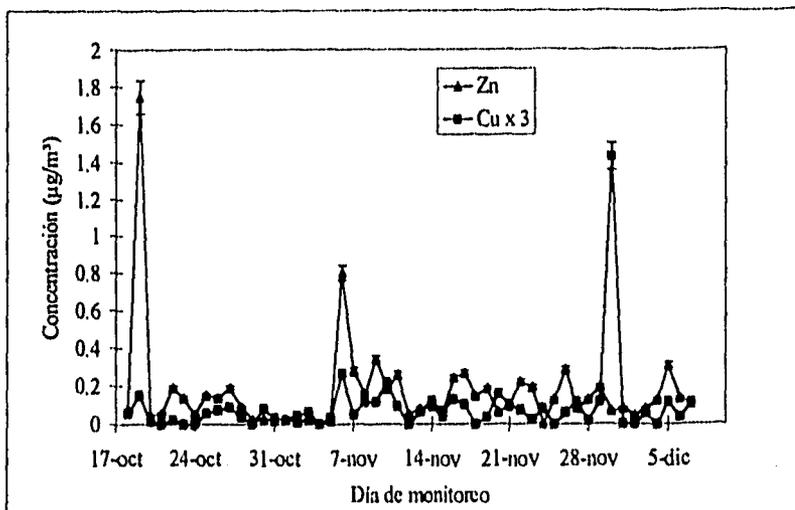


Figura 4.4 Concentraciones de Cu y Zn durante los 51 días de estudio.

Hasta este momento sólo se han mostrado las gráficas de elementos de tipo antropogénico, pero se puede ver en la gráfica 4.5 el comportamiento del Si y del Fe durante los casi dos meses de estudio. Para estos elementos no se observa una relación directa entre los niveles de concentración y el día de la semana, como ocurría con los aerosoles antropogénicos. Este hecho resulta admisible ya que estos elementos son de origen natural, provenientes del suelo. Estas partículas se pueden levantar de la tierra, ya sea por las tolvaneras que se producen en el oroño, o bien por los vehículos que circulan por la zona.

Durante los primeros días del estudio se observa una considerable disminución en ambos elementos, para después aumentar las concentraciones de ellos. La explicación a este hecho se debe a que durante el mes de octubre todavía se presentaron lluvias que impidieron que la tierra se levantara durante las tolvaneras que se registraron en el mes de noviembre. De esta manera se observa que las variables meteorológicas regulan, en gran medida, el camino que sigue la contaminación en la ZMCM.

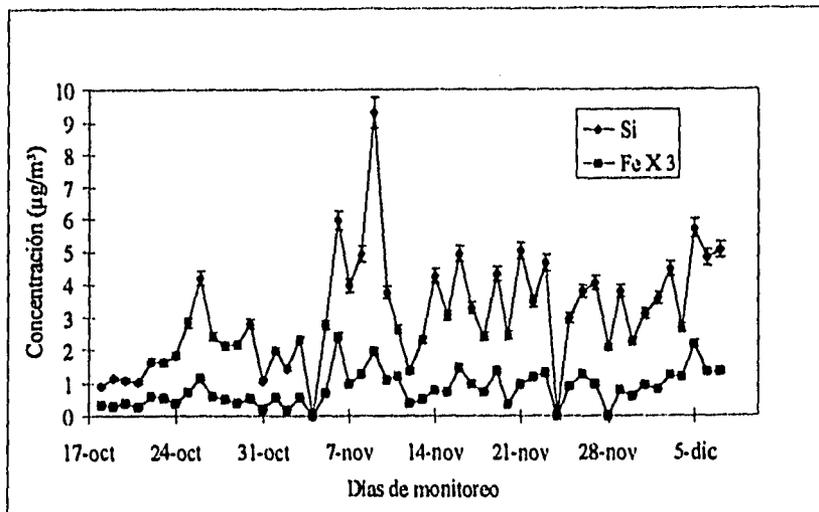


Figura 4.5 Concentraciones de Si y Fe durante el período de estudio.

Como se ha mencionado anteriormente, el análisis elemental de partículas suspendidas no es un estudio que realicen las autoridades encargadas de monitorear la calidad del aire en la ZMCM, pues únicamente se encargan de medir las PST durante el día; sin embargo, estos resultados no reflejan la gravedad del problema, como se verá a continuación en la gráfica 4.6. En ella se muestra la masa gravimétrica semanal promedio de las partículas como función de la semana de estudio.

A partir de la gráfica 4.6 se observa que al inicio del estudio el comportamiento de los aerosoles no es muy claro, es decir, un aumento en la masa gravimétrica de las partículas finas viene acompañado con un decremento en la fracción gruesa. Es a partir de la cuarta semana (8 de noviembre) cuando este comportamiento mejora, observándose una correlación entre los dos tipos de partículas. Durante las primeras tres semanas las partículas gruesas se mantienen casi constantes; sin embargo, ningún resultado se puede inferir a partir de este hecho ya que dentro de este grupo existen partículas cuyo origen es distinto. De la misma manera ocurre con las partículas finas, las cuales muestran un máximo la primera

semana; ésto puede resultar incompatible con lo que muestra la figura 4.5, donde se observa un decremento de partículas de origen natural precisamente esta semana. Podría pensarse que esta comparación resulta absurda ya que las partículas finas son en su mayoría producto de actividades humanas y se está comparando con aerosoles de origen natural; no obstante se ve a partir de la tabla 4.1 que las partículas que llevan el mayor peso en los resultados son aquéllas cuya fuente es el suelo. Este ejemplo muestra la razón por la cual se dijo que este tipo de resultados no muestran realmente la gravedad del problema.

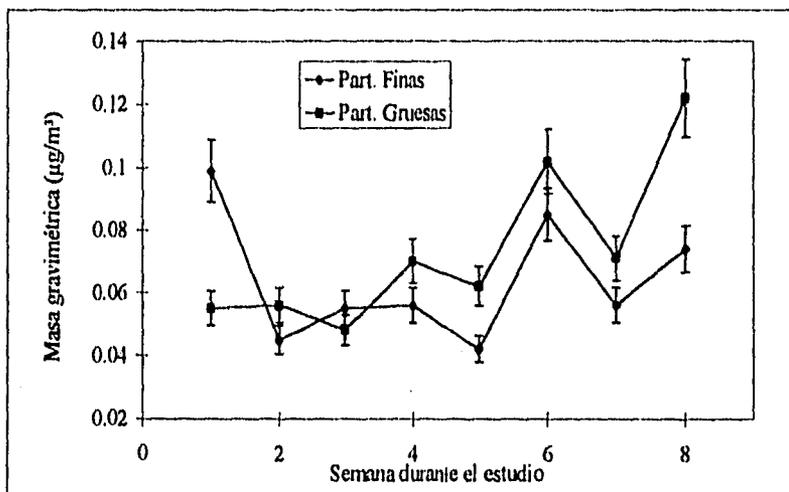


Figura 4.6 Relación entre la masa gravimétrica semanal de las partículas colectadas y la semana de estudio.

Para finalizar el trabajo, se procede a comparar dos estudios de aerosoles atmosféricos con el presente. Miranda, *et al.* realizaron uno de ellos en 1990 y 1991 [27], del cual se mencionan algunos detalles líneas arriba. El otro se trata de un estudio hecho en la ciudad de São Paulo, en Brasil, en el año de 1993 [54].

Tabla 4.6 Comparación de las concentraciones elementales (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) para la fracción fina con otros estudios realizados en la ZMCM

Elemento	Otoño 1993	Sep. 1990	Feb. 1991
MG	64	45	39
H	2.9	1.76	1.4
Al	2.2	0.18	0.16
Si	3.1	0.38	0.46
P	0.095	NO	NO
S	5.3	3.8	2.0
Cl	0.30	NO	0.65
K	0.25	0.16	0.31
Ca	0.32	0.27	0.31
Ti	0.060	0.032	0.013
V	0.035	0.082	0.060
Cr	0.010	0.013	NO
Mn	0.017	0.030	0.036
Fe	0.29	0.21	0.27
Ni	0.017	0.008	0.007
Cu	0.039	0.050	0.056
Zn	0.17	0.412	0.62
Br	0.014	0.007	NO
Pb	0.22	0.943	0.425

NO = No se observó

Se iniciará la comparación con el trabajo de Miranda, *et al.* de septiembre de 1990 y febrero de 1991, más que nada porque se trata de la ZMCM. El estudio de septiembre de 1990 se llevó a cabo en el Museo Tecnológico, mientras que el realizado en 1991 fue en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). El Museo Tecnológico se localiza en el Bosque de Chapultepec, cerca de una zona industrial y adyacente a avenidas con tráfico intenso. El IMP se encuentra dentro de una gran zona industrial, aunque el tráfico es menor.

Las tablas 4.6 y 4.7 muestran las concentraciones de la fracción fina y gruesa, respectivamente, para 1990 y 1991. Se observa que el estudio hecho en 1993 no sigue el mismo comportamiento establecido por los estudios anteriores, esto significa, como era de esperarse, que las fuentes que producen a los contaminantes no son, en

general, las mismas y que la época del estudio es diferente. Los elementos que tienen su origen en la industria (V, Cu, Zn) y en la gasolina (Pb) muestran aumentos en 1990 y 1991, sobretodo en esta última fecha. Esto se explica fácilmente ya que ambos sitios se encuentran cerca o dentro de zonas industriales, mientras que Ciudad Universitaria está rodeada por zonas residenciales. Por el contrario, los elementos que provienen del suelo, como el Al, Si, P, Ti, presentan mayores concentraciones en 1993, debido a que el muestreo se realizó en otoño, inicio de la temporada seca, lo que provoca más polvo en el ambiente.

Tabla 4.6 Comparación de las concentraciones elementales (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) para la fracción gruesa con otros estudios realizados en la ZMCM

Elemento	Otoño 1993	Sep. 1990	Feb. 1991
MG	71	39	174
Al	6.4	0.88	5.1
Si	19	2.9	13
P	1.6	0.12	NO
S	1.4	1.1	2.9
Cl	0.64	NO	1.6
K	0.72	0.43	1.7
Ca	3.1	2.0	6.4
Ti	0.22	0.12	0.37
V	0.046	0.056	0.088
Cr	0.057	0.056	0.062
Mn	0.16	0.040	0.075
Fe	2.0	0.92	3.4
Ni	0.052	0.010	NO
Cu	0.048	0.034	0.16
Zn	0.11	0.27	1.7
Br	NO	0.044	0.080
Pb	NO	0.26	0.80

En relación a la masa gravimétrica, las concentraciones para la fracción fina son mayores en 1993, la explicación otra vez se tiene a partir de las diferentes condiciones climáticas que se presentaron durante los tres trabajos.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

En general se puede decir que ha habido un incremento en las concentraciones de los elementos de origen natural y un decremento en aquéllos de origen antropogénico. La disminución observada en el Pb, elemento vinculado directamente con la gasolina, puede resultar un poco desconcertante ya que se sabe que el parque vehicular de la ZMCM ha ido aumentando a través de los años desde que se estableció el programa *Hoy No Circula* a finales de 1989. Este hecho tiene su explicación en el año de 1990 cuando sale a la circulación la gasolina *Magna Sin*. Este nuevo combustible sin plomo resulta necesario para los automóviles que utilizan convertidores catalíticos, dispositivo obligatorio a nivel nacional desde 1991 en todos los autos nuevos. Las estadísticas muestran que a partir de 1991 el consumo de la gasolina *Magna Sin* aumentó considerablemente, llegando a ocupar en 1993 el 29 % del consumo total de combustible para automóviles [49]. A esto se debe que las concentraciones de Pb hayan disminuido en tres años, aún cuando el parque vehicular se incrementó notablemente.

Durante el invierno de 1989 se realizó la colección de partículas suspendidas en la Universidad de São Paulo en Brasil, a cargo de F. Andrade [54], para lo cual se utilizó un sistema SFU. El monitoreo se realizó de las 8 a las 14 horas (aunque también se colectaron partículas en la tarde y noche) y los filtros expuestos fueron analizados mediante PIXE. Resulta de interés estudiar y comparar este sitio con la ZMCM dado su gran semejanza en varios aspectos que se reflejan en un aumento en las concentraciones de aerosoles en la zona. La Zona Metropolitana de São Paulo (ZMSP), como se le conoce a la ciudad que lleva este nombre y a las pequeñas comunidades y distritos que se encuentran en sus alrededores, tiene una población de 17 millones de habitantes, presenta un gran parque vehicular y representa una de las zonas más industrializadas de la región. Además de tener un clima seco en el invierno y húmedo en el verano, análogo a la ZMCM. La única diferencia radica en la cercanía que tiene la ZMSP con el océano Atlántico, por lo que se esperan mayores concentraciones de Cl que en México.

La tabla 4.8 muestra una comparación entre la ZMCM y la ZMSP para algunos elementos encontrados en ambos estudios. Antes de iniciar con la comparación resulta oportuno mencionar que los datos que presenta Andrade *et al.* son el promedio de las concentraciones obtenidas a lo largo del día, mientras que los

de la ZMCM representan las concentraciones de las partículas en el periodo de mayor contaminación.

Tabla 4.8. Comparación de las concentraciones (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) entre la ZMCM (1993) y la ZMSP (1989) para algunos elementos.

Elemento	Fracción Fina		Fracción Gruesa	
	ZMCM	ZMSP	ZMCM	ZMSP
MG	64	37.5	71	61
Al	2.2	0.13	6.4	1.6
Si	3.1	0.29	19	2.9
S	5.3	2.0	1.6	0.88
Cl	0.30	0.046	0.64	0.52
K	0.25	0.43	0.72	0.57
Ca	0.32	0.11	3.1	1.6
V	0.035	0.016	0.046	0.015
Fe	0.29	0.28	2.0	1.7
Cu	0.039	0.016	0.048	0.032
Zn	0.17	0.11	0.11	0.12
Br	0.014	0.014	NO	NO
Pb	0.22	0.058	NO	0.042

Para ambos tamaños de partículas se notan grandes similitudes en las concentraciones elementales, excepto para el Pb, Cu, Al, Cl y Si. El aumento en el Pb puede tener su origen en dos aspectos: en Brasil circulan automóviles que no utilizan gasolina, sino alcohol y por otro lado hay que recordar que los resultados de la ZMSP son un promedio de todo el día, por lo que las concentraciones de este elemento durante las horas de mayor actividad automovilística, quedan compensadas por aquéllas de baja carga vehicular. En relación al Cu, elemento de origen industrial, se puede aplicar el mismo criterio usado para el Pb, ya que por las noches la cantidad de industrias que laboran disminuye con respecto a las que trabajan durante la mañana.

El Al y el Si muestran grandes diferencias, que se explican por la época seca en la que se realizó el estudio en México.

Lo que resulta un poco desconcertante es la disminución del Cl en la ZMSP respecto a lo que se encuentra en la ZMCM debido a la cercanía al mar de la primera ciudad. Es posible que las concentraciones de Cl en la ZMCM no tengan su origen en la zona, sino que lleguen a la ciudad como producto de la circulación de los vientos. En relación con las fuentes de contaminación, éstas son básicamente las mismas que se encontraron en ambos sitios; excepto, como era de esperarse las concentraciones salinas.

CAPITULO V
CONCLUSIONES

"Si no crees en algo, nunca lo entenderás"
San Agustín.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

Después de realizar el análisis de los resultados se puede concluir lo siguiente:

La mayoría de los elementos encontrados en los filtros de Teflon y Nuclepore se presentan de manera sistemática a lo largo del estudio, observándose una tendencia de los aerosoles de origen natural a presentarse en grandes concentraciones en ambos intervalos de partículas. Este resultado refleja la temporada del año en la cual se realizó el estudio, el otoño, durante la cual se registran tolvaneras que levantan las partículas del suelo.

El análisis de las concentraciones elementales por medio de PCA muestra que tanto las partículas finas, como las gruesas se dividen primeramente en dos grupos bien definidos: aquellas provenientes de fuentes naturales, como es el suelo y las que se producen por actividades humanas. Estas últimas se subdividen en varios grupos: los aerosoles que provienen del factor Gasolina-Tráfico-Industrias, presente para ambos tipos de partículas, el grupo del combustóleo encontrada para las partículas finas y los sulfatos para las gruesas. Se presenta un cuarto factor en el caso de las partículas finas, sin embargo no se puede precisar la fuente ya que está compuesto por dos elementos de diferente origen.

El Pb y Br, elementos cuya fuente es la gasolina, no se encontró formando un grupo, como se presenta en la mayoría de los estudios; por el contrario, ambos metales se registraron mezclados con otros elementos y formando parte de grupos con fuentes diferentes. Estos elementos sólo estuvieron presentes en la fracción fina, lo que representa un gran riesgo para la salud ya que pueden penetrar fácilmente a los pulmones y llegar hasta el torrente sanguíneo.

En las inmediaciones de Ciudad Universitaria no existen fábricas que produzcan contaminantes antropogénicos, lo cual hace suponer que las concentraciones obtenidas de estas partículas tienen una fuente externa a la zona y es el viento el que se encarga de depositarlas en este lugar; desgraciadamente, al no contar con la información meteorológica necesaria, no fue posible corroborar esta hipótesis. Sin embargo, este estudio reitera que el parque vehicular de la ZMCM es una vasta fuente de contaminación

en lo que se refiere al Pb. La solución a este problema lo tienen las autoridades en las manos si realmente entra en circulación la gasolina sin Pb obligatoria para todos los automóviles, lo cual está previsto para 1997. Esta será la única manera en la que se puedan disminuir las concentraciones de este contaminante en la cuenca.

La comparación con estudios realizados en 1990 y 1991 en la ZMCM, muestran aumentos en las concentraciones de elementos de origen natural y disminuciones en aquéllos de origen antropogénico, principalmente en el Pb. El aumento en los elementos provenientes del suelo se debe a la época seca en la cual se realizó este estudio; por otro lado, las disminuciones del Pb tienen su origen en la gasolina *Magna Sin* utilizada por un gran número de vehículos. También se observa que existen fuentes de contaminación características en cada zona que fue monitoreada, produciéndose un intercambio de contaminantes en la ciudad a través del viento.

Aún cuando, en general, las concentraciones de partículas suspendidas son mayores en la ZMCM que en la ZMSP, no se puede concluir nada al respecto, ya que los resultados que presente Andrade *et al.* representan el promedio de las concentraciones diarias de cada elemento. Además, no hay que olvidar que la ZMCM se encuentra rodeada por montañas, que en la mayoría de los casos impiden que salgan los contaminantes.

Los estudios hechos con relación a la masa gravimétrica en ambos filtros no reflejan la gravedad del problema de contaminación atmosférica por partículas suspendidas, ya que los elementos y las fuentes de donde provienen se encuentran entremezclados en los resultados.

Como se mencionó a lo largo del trabajo, el primer paso para afrontar la contaminación atmosférica es darse cuenta del problema. Son las autoridades las que deben comunicar a la población acerca de los niveles de partículas suspendidas que prevalecen diariamente en la cuenca; desgraciadamente los resultados de las PST no son suficientes para darse cuenta del grave problema que se padece. Para obtener resultados más objetivos, se deberían implementar sistemas SFU en las redes de monitoreo, no sólo en la ciudad, sino también a nivel nacional. La inversión que se necesita para dotar de SFU a los centros de monitoreo no es grande ya que estos sistemas se pueden construir y su costo es relativamente bajo, además que resultan muy fáciles de operar. Ahora bien, los filtros ya expuestos se podrían separar en dos grupos para ser analizados en el

IFUNAM o en el ININ, el lugar dependería de la cercanía entre las estaciones de monitoreo y los laboratorios. De esta manera, utilizando las técnicas PIXE y PESA, entre otras, se obtendrían las concentraciones elementales de los contaminantes diariamente.

Los resultados de este estudio reflejan el poder que tienen las técnicas PIXE y PESA en lo que se refiere al análisis de aerosoles atmosféricos. A partir de ellas se logró obtener información elemental de la composición del aire que se respira diariamente en la ZMCM y de las fuentes de contaminación. Aún cuando el estudio carece de información meteorológica, que podría haber explicado más a fondo el rumbo hacia el cual se orientan los resultados, éstos son alentadores y representan el primer paso para que otros grupos continúen con este tipo de trabajos relativamente nuevos en México.

Finalmente quisiera decir que el problema de la contaminación atmosférica en la ZMCM está tomando un rumbo sin control y la solución depende no sólo de las autoridades sino también de nosotros, debemos participar en forma unida y conciente para acabar con este monstruo que nos está matando. Sólo así podremos salir adelante.

APENDICE

*"El objetivo de los modelos no es únicamente
ajustar los datos, sino aumentar las preguntas"*

Samuel Karlin.

APENDICE

ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES.

Como se pudo observar en el capítulo IV, las tablas 4.1 y 4.2 dicen muy poco cuando uno se hace preguntas tales como ¿todos los elementos provienen de la misma fuente?, ¿existe alguna manera de agrupar a los elementos que se encuentran más correlacionados y buscar la posible fuente? o bien, ¿se puede encontrar un conjunto más pequeño de variables tal que reemplace al conjunto original y a la vez contenga toda la información?

La respuesta a esta pregunta se encuentra en el estudio del Análisis de Componentes Principales (PCA, del inglés *Principal Components Analysis*) [24, 33].

A continuación se presenta la manera en la cual se realiza un estudio PCA a un conjunto de variables que representan concentraciones elementales de aerosoles atmosféricos.

El primer paso consiste en transformar las concentraciones elementales a la forma normalizada:

$$Z_{ij} = \frac{X_{ij} - \bar{X}_i}{S_i} \quad (\text{A.1})$$

donde X_{ij} es la concentración del elemento i ($i = 1, 2, \dots, n$) en la muestra j

($j = 1, 2, \dots, m$);

\bar{X}_i es la concentración promedio del elemento i sobre las m muestras;

S_i es la desviación normal de la distribución de las concentraciones para el elemento i ;

Z_{ij} es la concentración normalizada adimensional del elemento i en la muestra j .

El objeto de esta transformación es convertir las concentraciones originales con medias \bar{X}_i y desviaciones normales S_i en nuevos datos con media cero y desviación normal uno.

El modelo PCA se puede expresar como:

$$Z_{ij} = \sum_{k=1}^p b_{ik} g_{ik} \quad (\text{A.2})$$

o en la forma matricial como:

$$Z = BG \quad (\text{A.3})$$

donde p es el número de componentes principales (fuentes de los aerosoles); B es la matriz ($n \times p$) de los pesos de las componentes principales y G es la matriz ($p \times m$) de los resultados de las componentes principales.

Para determinar los b_{jk} elementos de la matriz B , primero se calcula la matriz de correlación $R = ZZ'$, con Z' la matriz transpuesta de Z ; después se determinan sus valores propios (λ) y sus vectores propios y más tarde se obtienen las columnas de B a partir de estos vectores propios; de tal forma que se obtiene lo siguiente:

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^n b_{ik}^2 \quad (\text{A.4})$$

El análisis de la matriz R utilizando PCA da como resultado n valores propios y n componentes (n columnas en la matriz B), las cuales son necesarias para explicar la varianza total en el conjunto de datos. Sin embargo, una fracción grande de la varianza total, es decir, 80 % - 90 %, se puede explicar generalmente con el hecho de conservar las primeras p componentes, con $p < n$. No obstante que no existen métodos bien definidos para cortar la matriz, el criterio que generalmente se sigue es descartar todas las componentes cuyos valores propios sean menores que uno [32].

Una vez que se tiene el número para p , se realiza una rotación de la matriz B , obteniendo la matriz B^* . El objetivo de la rotación es que las variables involucradas se aproximen lo mayor posible a una de las componentes principales, y así poder interpretar mejor los resultados obtenidos.

$$B^* = BT \quad (\text{A.5})$$

Las columnas de B^* (componentes rotadas) tienen un significado físico y se identifican como fuentes representativas de las partículas aerosoles, o bien, combinaciones de las fuentes. El hecho de que realmente signifiquen algo físicamente viene de suponer que B^* presenta una estructura simple, es decir, que cada variable original tiene una relación alta con sólo un factor y que a la vez, cada factor se identifica como el representante de un conjunto de variables (una fuente).

Si se multiplica B^* por S , se obtiene una nueva matriz A^* que contiene las concentraciones relativas de los elementos para cada fuente k .

$$A^* = B^* S \quad (A.6)$$

Para distribuir las concentraciones atmosféricas elementales de cada muestra individual a las contribuciones de las diferentes muestras, es necesario calcular la rotación de una nueva matriz F^{**} , que es la matriz de los resultados de las componentes principales absolutas (APCS). Esta matriz toma la siguiente forma:

$$F^{**} = Y^* B \Lambda^{-1} T \quad (A.7)$$

donde F^{**} es la matriz transpuesta de F^* ;

Y^* es la matriz transpuesta de Y ;

Y es la matriz de $n \times m$ con elementos $Y_{ij} = \frac{X_{ij}}{S_i}$;

Λ^{-1} es la matriz diagonal que contiene los recíprocos de los primeros p valores propios originales.

Finalmente se obtiene, la contribución relativa R_{ijk} de cada fuente k a la concentración del elemento i en la muestra j :

$$R_{ijk} = \frac{a_{ik}^* f_{jk}^*}{\sum_{k=1}^p a_{ik}^* f_{jk}^*} \quad (A.8)$$

donde a_{ik} son los elementos (i,k) de la matriz A^* .

Si se quisieran expresar las contribuciones estimadas de las fuentes en términos de las fracciones de las concentraciones elementales observadas, el denominador en la ecuación (A.8) debería reemplazarse por X_{ij} . Por otro lado, si se está interesado solamente en obtener el promedio de las concentraciones elementales, se utilizan versiones modificadas de las ecuaciones (A.7) y (A.8), en las cuales F^* y Y' son reemplazadas por vectores, conteniendo los promedios de APCS y los valores Y_{ij} (es decir \bar{Y}_i), respectivamente.

Para obtener resultados correctos al realizar cualquier tipo de análisis con PCA es necesario que el experimento contenga un número adecuado de muestras. Para estimar este número mínimo de muestras se debe determinar el número de grados de libertad por variable. Si se miden V variables en N muestras, entonces el número total de grados de libertad en el conjunto de datos es NV . Cada promedio, desviación normal y correlaciones entre las variables disminuye en uno los grados de libertad. Por esta razón los grados totales de libertad para un análisis PCA (con $N > 2$ y $V > 2$) [49] es:

$$D = NV - V - \frac{V(V+1)}{2} \quad (\text{A.9})$$

donde V es el número de promedios y $V(V+1)/2$ es el número de desviaciones normales y de correlaciones. Resulta conveniente normalizar el número de grados de libertad dividiéndolo entre el número de variables, entonces se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{D}{V} = N - \frac{V+3}{2} \quad (\text{A.10})$$

R. Henry ha mostrado [49] que el número D/V debe ser al menos 30. Por tanto, si se busca que $D/V > 30$, entonces el mínimo número de muestras que se necesitan para obtener un buen análisis PCA es:

$$N > 30 + \frac{V+3}{2} \quad (\text{A.11})$$

REFERENCIAS

"La imaginación es más importante que el conocimiento"

A. Einstein.

REFERENCIAS

- [1] Fuchs, N.A., *The Mechanics of Aerosols* (Dover, Nueva York, 1964).
- [2] Prospero, J.M., et al., Review of Geophysics and Space Physics. **21** (1983), 1607-1624.
- [3] Fleagle-Businger, *An Introduction to Atmospheric Physics*, International Geophysics Series. **5** (Academic Press, Nueva York, 1963), 84-88.
- [4] Manahan, S.E., *Environmental Chemistry* (Lewis, Estados Unidos, 1994).
- [5] Johansson, S.A.E. y Campbell, J.L., *PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis* (John Wiley and Sons, Chichester, E.U.A, 1988), 200- 223.
- [6] IAEA Advisory Group Meeting on Accelerator Based Nuclear Analytical Techniques for Characterization and Source Identification of Aerosol Particles, (Ljubljana, Slovenia, 1995).
- [7] Notas del Primer Curso Regional Sobre Aplicaciones de los Aceleradores de Partículas (IFUNAM, México, 1993).
- [8] Johansson, S.A.E, Johansson, T.B., Nucl. Instr. and Meth. **137** (1976), 473-516.
- [9] Cowan, R.D., *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (University of California Press, Ltd), 584-585.
- [10] Rodríguez, L., Tesis Doctoral, (Facultad de Ciencias, U.N.A.M., México, 1994).
- [11] Ruvalcaba, J.L., Tesis de Licenciatura, (Facultad de Ciencias, U.N.A.M., México, 1993).
- [12] Miranda, J., Tesis Doctoral, (Facultad de Ciencias, U.N.A.M., México, 1988).
- [13] Legorreta, J., Revista Ciencias. **22** (1991), 55-61.

- [14] Feldman, L.C. y Mayer, J.W. *Fundamental of Surface and Thin Film Analysis* (North Holland, Amsterdam, 1986).
- [15] Miranda, J., Nucl. Instr. and Meth. B (1995) (en prensa).
- [16] Bravo, H, Revista Ciencias. 22 (1991), 33-40.
- [17] Fuentes, V, Revista Ciencias. 22 (1991), 45-49.
- [18] Almanaque Mundial 1995 (América, México, D.F., 1995), 224.
- [19] Strauss, W. y Mainwaring, S.J., *Air Pollution* (Arnold, Londres, 1991), 59.
- [20] Turk, A., et al, *Ecología, Contaminación, Medio Ambiente* (Interamericana, México, D.F., 1973).
- [21] Quadri, G., Sanchez, F., *La Ciudad de México y la Contaminación Atmosférica* (Limusa, México, D.F., 1992), 44 y 57-59.
- [22] Miranda, J., Cahill, T.A., Morales, J.R., Atmospheric Environment. 30 (1994) 2299-2306.
- [23] Riveros, S.O., Ponciano, R.G. y Fortoul Van der G., T., *Contaminación Atmosférica y Enfermedad Respiratoria* (Fonfo de Cultura Económica, México, D.F., 1993), 61-75 y 165-181.
- [24] Kleinbaum-Kupper-Muller. *Applied Regression Analysis and Other Multivariate Methods* (Duxbury Press, California, 1988), 595-630.
- [25] Langer, J., et al., Nature. 359 (1992), 712-715.
- [26] Koltay, E., en Gomes Ferreira, J. y Ramos, M.T., eds. *X-Ray Spectrometry in Atomic and Solid State Physics*. Series B: Physics 187 (Plenum, Nueva York, 1988).
- [27] Miranda, J., Cahill, T.A., Morales, J.R., Aldape, F., Flores, M. y Diaz, R.V.,

Atmospheric Environment. **28** (1994), 2299-2306.

- [28] Miranda, J., Morales, R., Cahill, T.A., Aldape, F. y Flores, M.J., *Atmósfera*. **5** (1992), 95-108.
- [29] Annegarn, H.J., *Nucl. Instr. and Meth.* **B22** (1987), 270-274.
- [30] Paolleti, L., *et al.*, *Atmospheric Environment*. **2** (1991), 237-242.
- [31] Maenhaut, W., *Control and Fate of Atmospheric Trace Metals* (Kluwer Academic Publishers, Bélgica, 1989), 259-301.
- [32] Maenhaut, W., y Cafmeyer, J., *Trace Microprobe Techn.* **5** (1987), 135-158.
- [33] Thurston, G.D. y Spengler, J.D., *Atmospheric Environment*. **1** (1985), 9-25.
- [34] Romo-Kröger, C.M., *et al.*, *Atmospheric Environment*. **4** (1994), 705-711.
- [35] Winchester, J.W. y Bi, M., *Atmospheric Environment*. **7** (1984), 1399-1409.
- [36] Adamas, F., *et al.*, *Atmospheric Environment*. **8** (1983), 1521-1536.
- [37] Infante, R. y Acosta, I. *Atmospheric Environment*. **1** (1991), 121-131.
- [38] Aldape, F., Flores M, J., Díaz, R.V., Morales, J.R., Cahill, T.A., y Saravia, L., *Int. J. PIXE*, **4** (1991), 355-371.
- [39] Aldape, F., Flores M, J., Díaz, R.V., Cahill, T.A., Miranda, J. y Morales, J.R. *Int. J. PIXE*, **4** (1991), 373-388.
- [40] SFU Manual (Air Quality Group, Croker Nuclear Laboratory, University of California, Davis, 1987).
- [41] Cahill, T.A., *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth.* **B22** (1987), 296-300.
- [42] Romo-Kröger, C.M., *et al.*, *Atmospheric Environment*. **27-A** (1993), 401-404.

- [43] Wark, K. y Warner, C., *Contaminación del Aire: Origen y Control*. (Limusa, México, 1990).
- [44] Beiser, A., *Conceptos de Física Moderna* (Mc Graw Hill, México, 1979).
- [45] Jáuregui, E., *Atmósfera*. 1 (1988), 131-140.
- [46] *Atlas y Geografía de México y el Mundo* (Nauta, México, 1990), 14 y 28.
- [47] Miranda, J. *Técnicas Analíticas de Origen Nuclear: Un Curso Introductorio*. (IFUNAM, México, 1996), cap 3, 1-19.
- [48] Prol-Ledesma, R.M., *El calor de la Tierra* (Fondo de Cultura Económica, México, 1988), 49-50.
- [49] Cárdenas, L.J., *Calidad Ambiental*. 9 (1994), 10-14.
- [50] Perkins, H. *Air Pollution*, (Mc Graw Hill, Nueva York, 1974) p. 332.
- [51] Miranda, J., Aldape, F. y Flores, M.J., *Ciencia y Desarrollo*; XIX (1994), 42-43.
- [52] Henry, L., Lewis, C., Hopke, P., y Williamson, H. *Atmospheric Environment*. 8 (1984), 1507-1515.
- [53] Nejedlý, Z., Campbell, J.L., Teesdale, W.J., Brook, J.R., Wiebe, H.A., Hoff, R.M., Dlouhy, J.F., Dann, T.F. *Nucl. Instr. and Meth.* B 103 (1995), 473-476.
- [54] Andrade, F., *et al.*, *Atmospheric Environment*. 28 (1994), 2307, 2315.
- [55] Statsoft (1991) *CSS: Statistica*. Statsoft Inc., Tulsa, Oklahoma.
- [56] Rojas, C.M., Artaxo, P. y Van Grieken, R. *Atmospheric Environment*. 4-B (1990), 227, 241.
- [57] Preston-Dietz. *The Arts of Experimental Physics*, [John Wiley, Nueva York, 1991].