

37
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

MODELO DE RECEPTOR PARA AEROSOLES
ATMOSFERICOS EN EL SUROESTE DE LA
CIUDAD DE MEXICO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
IHALI CRESPO SOSA



MEXICO, D. F.

1997

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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: PROF. MANUEL VAZQUEZ ISLAS

VOCAL: PROF. LETICIA MA. DE LOS ANGELES GONZALEZ ARREDONDO

SECRETARIO: PROF. JAVIER MIRANDA MARTIN DEL CAMPO

1er SUPLENTE: PROF. RODOLFO TORRES BARRERA

2do SUPLENTE: PROF. VICTOR MANUEL LUNA PABELLO

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

IFUNAM (Instituto de Fisica de la Universidad Nacional Autónoma de México)

ASESOR:


Dr. Javier Miranda Martin del Campo

SUSTENTANTE:


Ithali Crespo Sosa

A mis padres Irma [†] y Rafael

A mis abuelitos Xochitl y Cristobal [†]

A mis hermanos Rafael, Alejandro y Nadchieli

A Gaby, Rafita y Daniela

A Mario

A Angelitos

A mis amigos

**De cada uno de ustedes he aprendido mucho y compartido los mejores momentos
mil gracias.**

Agradecimientos

A mi asesor, el Dr. Javier Miranda Martín del Campo por su apoyo y paciencia

A mis sinodales:

Prof. Manuel Vázquez Islas

Prof. Leticia Ma. de los Angeles González Arredondo

Prof. Rodolfo Torres Barrera

Prof. Víctor Luna Pabello

por el tiempo dedicado a la revisión y presentación de esta tesis.

Al Dr. Eduardo Andrade y Sr Juan Carlos Pineda Santamaría por su asistencia técnica.

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

A mis amigos físicos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México

A mis profesores de la Facultad de Química.

Indice

1. INTRODUCCION	1
2. AEROSOLES ATMOSFERICOS	
2.1 Contaminación atmosférica	3
2.2 Tipos de aerosoles	6
2.3 Características de los aerosoles	7
2.4 Efectos de los aerosoles en la atmósfera	11
2.5 Efectos de los aerosoles en la salud	15
3. MODELOS DE RECEPTOR	
3.1 Principios básicos de un modelo de receptor	21
3.2 Modelos de balances químicos de masa	22
3.3 Modelos multivariados	25
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
4.1 Colección de muestras	33
4.2 Análisis de las muestras	
4.2.1 Condiciones del análisis con PIXE	36
4.2.2 Interpretación de los espectros obtenidos con PIXE	38
4.2.3 Cálculos para obtener la concentración de las muestras atmosféricas	39
5. RESULTADOS Y DISCUSION	
5.1 Concentraciones en los tres periodos del día	47
5.2 Modelo de receptor	51
5.3 Comparación con otros estudios realizados en la ZMCM	62
6. CONCLUSIONES	66
7. APENDICE	
7.1 Técnicas Nucleares. PIXE	68
REFERENCIAS	77

1. INTRODUCCION

Hablar de contaminación ambiental, hoy en día, es hablar de un problema mundial que aqueja principalmente a las grandes ciudades como es el caso de la Ciudad de México.

La contaminación ambiental puede definirse como la alteración de las propiedades físicas y/o químicas de cualquier sistema natural (aire, agua y suelo) por la presencia de sustancias químicas en forma de gas, líquido y/o sólido ajenas a él y que influyen de manera perjudicial en los seres vivos que lo habitan. En el presente trabajo se hablará en especial de la contaminación del aire por la presencia de aerosoles atmosféricos.

Debido al rápido crecimiento industrial y de población que ha presentado la Ciudad de México en los últimos años, y al rezago en la implantación de medidas para regular la contaminación del aire, las concentraciones de varios contaminantes en la Zona Metropolitana se han incrementado. La gravedad de la situación ambiental que se padece y la necesidad de implantar soluciones ha requerido de un conocimiento cuantitativo e integral del problema, de manera que se conozcan el tipo de contaminantes, composición, fuentes emisoras y efectos sobre la población para poder así combatir lo más que se pueda la producción de contaminantes.

Uno de los aspectos pocas veces difundidos es el que se refiere a las altas concentraciones de partículas suspendidas que actualmente persisten en la zona y su tendencia creciente en los últimos años, lo cual es preocupante debido a los efectos nocivos en la salud que ellas representan, ya que posiblemente a largo plazo resulten ser más graves que los efectos ocasionados por el ozono y sus precursores, ya que una fracción importante de las partículas suspendidas, integrada por una variedad de compuestos tóxicos es retenida por el aparato respiratorio pudiendo actuar de manera acumulativa y crónica en la salud de los habitantes de la Ciudad de México.

Además de los efectos dañinos que los contaminantes representan para la salud, se han observado cambios significativos en varios de los parámetros climatológicos de la atmósfera de la Ciudad de México, en cuanto a temperatura del aire, precipitación, reducción de la radiación solar, efecto de invernadero e inversión térmica, en los cuales los aerosoles están fuertemente relacionados. (Galindo, 1990)

El estudio que en esta tesis se presenta, se refiere precisamente a la caracterización de los aerosoles atmosféricos en el Suroeste de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), lo cual permitirá conocer las fuentes emisoras de los elementos presentes en las partículas suspendidas.

En la atmósfera se encuentran diversos tamaños de partículas suspendidas; sin embargo las más importantes, debido al efecto dañino que representan son aquellas menores a $10\ \mu\text{m}$ de diámetro. El equipo con el que se contó para realizar el trabajo experimental, permitió separar dos diferentes tamaños de partículas (partículas entre $2.5\ \mu\text{m}$ y $15\ \mu\text{m}$, y menores de $2.5\ \mu\text{m}$). Para los análisis cualitativo y cuantitativo se empleó la técnica PIXE (Emisión de Rayos X por Protones). Con la ayuda de Métodos Estadísticos Multivariantes se obtuvo el Modelo de Receptor para la zona estudiada, el cual consiste en determinar las fuentes de contaminantes y su contribución a la masa total. Las muestras fueron colectadas en tres períodos diferentes del día, con el fin de observar las variaciones que se presentan en cuanto a concentración de los elementos que constituyen a los aerosoles atmosféricos del suroeste de la ZMCM, específicamente en Ciudad Universitaria.

2. AEROSOLIOS ATMOSFERICOS

2.1 Contaminación atmosférica.

Para poder hablar de contaminación atmosférica primero debemos definir el término atmósfera, cuyas raíces griegas son *atmós* que quiere decir vapor, aire y *sphaira* que significa esfera, de ahí que la atmósfera; es una envolvente gaseosa de aproximadamente 2000 km de espesor, cuyas propiedades físicas y químicas varían con la altura.

La atmósfera está dividida en capas de acuerdo a la variación de la temperatura con la altura: (Spedding, 1981)

- Tropósfera o biósfera
- Estratósfera
- Mesósfera
- Termósfera o ionósfera

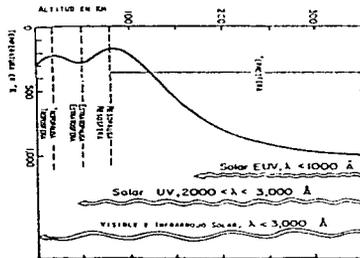


Figura 2.1. Variación de la temperatura con respecto a las capas atmosféricas

Tropósfera: Se caracteriza por una disminución regular de la temperatura con la altura; el espesor aproximado de esta capa es de 10 Km a 12 km, y es en ella donde se realizan todos los procesos biológicos.

Estratósfera: Las propiedades físicas de esta capa son similares a las de la tropósfera, aunque el gradiente de temperaturas se invierte. Dentro de esta región, la mezcla es muy importante a causa de las fuertes corrientes de aire y la considerable mezcla con la tropopausa. Su contenido de vapor de agua es muy bajo.

Mesósfera: La temperatura disminuye nuevamente con la altura, llegando a -70°C en la mesopausa. La concentración de ozono en la mesósfera decrece rápidamente con la altura; es probable que el descenso de temperatura en esta capa este asociado con la disminución de absorción de radiación solar por el ozono.

Termósfera: Es la capa más alta de la atmósfera, se caracteriza por un aumento regular de la temperatura con la altura, tanto que a los 200 km supera los 500°C y los 1000°C en el límite superior. Este hecho está relacionado con la absorción de radiación solar ultravioleta por el oxígeno y nitrógeno moleculares. El aire de la termósfera se ioniza por acción de la radiación solar y las partículas resultantes se disponen en una serie de subcapas, responsables de la reflexión de las ondas de radio.

El aire es una mezcla muy estable de gases cuyas proporciones varían muy poco. La composición del aire se presenta en la tabla 2.1. (Painter, 1974)

Tabla 2.1. Composición de la atmósfera

Oxígeno	20.94 %
Nitrógeno	78.09 %
Argón	0.93 %
Bioxido de Carbono	0.03 %
Otros	0.01 %

Las proporciones relativas de los componentes permanecen casi constantes, al menos hasta los 80 km. A mayor altura la producción de oxígeno y nitrógeno atómico es considerable, lo cual cambia la composición porcentual de estos dos componentes.

Los porcentajes presentados en la tabla 2.1 son hipotéticos ya que el hombre se ha encargado de añadir a esta lista de compuestos otros más en calidad de contaminantes .

Los contaminantes pueden ser clasificados, de acuerdo a su origen, en primarios si son emitidos directamente en la atmósfera o secundarios si se forman en la atmósfera como consecuencia de alguna reacción.

De acuerdo a su estado físico los contaminantes del aire también pueden ser clasificados como:

- Gases o vapores
- Partículas (aerosoles)

Los gases y vapores forman mezclas tan diluidas que sus propiedades físicas como densidad, viscosidad, etc. son indistinguibles de las del aire "limpio" . Prácticamente no existe diferencia alguna entre el término gas y el término vapor, salvo que este último es considerado como la fase gaseosa de una sustancia que normalmente a temperatura ambiente se encontraría en estado sólido o líquido. En el caso de los contaminantes en estado gas o vapor, todas las moléculas de un compuesto son esencialmente iguales en tamaño, y tienen la misma probabilidad de ser retenidas en superficies, tracto respiratorio y colectores de muestras ambientales (Reinhold, 1992).

Los aerosoles atmosféricos son la suspensión de partículas sólidas y/o líquidas en el aire. A pesar de que en la definición la palabra aerosol se refiere a las dos fases (partícula y gas) como un sistema, el término en sí es usado generalmente para referirse a la fase suspendida. A diferencia de los contaminantes gaseosos, las partículas de los

aerosoles varían en tamaño, forma, densidad, volumen, superficie y probabilidad de ser retenidas en cualquier superficie, incluyendo el sistema respiratorio.

2.2 Tipos de aerosoles

Los aerosoles se pueden clasificar con base en su distribución en la tierra en troposféricos y estratosféricos, siendo más difícil el estudio de los primeros debido a su diversidad, la gran cantidad de fuentes y el corto tiempo de residencia de las partículas; el aerosol troposférico ejerce un efecto importante en las propiedades de la tropósfera, sobre todo en la condensación del vapor y en la visibilidad. Este aerosol tiene dos orígenes principales: el océano y la tierra. En general, la composición del aerosol marítimo es similar a la del océano, mientras que el continental presenta diversos materiales dispersos procedentes de la superficie de la tierra, tanto de origen natural como producidos por el hombre. En el aerosol estratosférico radica la importancia de la química del azufre, consecuencia de efluencias volcánicas. De acuerdo a la fuente de donde provienen los aerosoles, éstos se pueden clasificar en naturales (residuos de mar, de origen mineral, efluencia volcánica, compuestos emitidos por plantas, árboles, etc) o antropogénicos (humo, hollín, polvo, etc); sin embargo existe una tercera clasificación que toma en cuenta los procesos de formación del aerosol. De este modo, los aerosoles reciben los siguientes nombres: (Reinhold, 1992)

Polvos: Partículas dispersas por corrientes de aire, procedentes de la fractura de materiales sólidos, por lo que presentan la misma composición química que el material de origen. Las partículas de polvo son generalmente sólidos de forma irregular y que tienen diámetros mayores que $1 \mu\text{m}$.

Gases: Aerosol formado por partículas sólidas originadas por la condensación de vapores a temperaturas elevadas por combustión o sublimación. Las primeras partículas formadas son generalmente muy pequeñas (menores de $0.1 \mu\text{m}$) y esféricas; presentan la misma composición química que el material de origen, o bien presenta compuestos que son producto de la oxidación. Con el aumento de la concentración de manera continua estos aerosoles tienden a coagularse rápidamente formando agregados de baja densidad.

Humo: Aerosol formado por la condensación de productos de combustión, generalmente de materiales orgánicos; las partículas son generalmente gotitas de líquido con diámetros menores de $0.5 \mu\text{m}$.

Nebliana: Aerosol de partículas en estado líquido originado por el corte mecánico de una masa líquida, por ejemplo por atomización o nebulización, el tamaño de la partícula líquida puede estar dentro del intervalo de $2 \mu\text{m}$ a $50 \mu\text{m}$.

Niebla: Aerosol acuoso formado por la condensación de vapor de agua en una atmósfera con humedades relativas altas. El tamaño de la partícula generalmente es mayor a $1 \mu\text{m}$.

Smog: Término popular que se le da al aerosol contaminante derivado por la combinación de humo ("smoke") y niebla ("fog"), se emplea comúnmente para nombrar una mezcla de contaminación atmosférica.

Bruma: Aerosol submicrométrico de partículas higroscópicas de vapor de agua a humedades relativas bajas.

Aitken: Partículas atmosféricas muy pequeñas, menores de $0.1 \mu\text{m}$, formadas por procesos de combustión y conversión química de precursores gaseosos.

Acumulación: Término dado a las partículas en la atmósfera cuyo tamaño se encuentra entre $0.1 \mu\text{m}$ y $2.5 \mu\text{m}$. Estas partículas generalmente son esféricas, presentan superficies líquidas y se forman por la condensación y coagulación de partículas más pequeñas que se derivan de precursores gaseosos. Son muy grandes para una rápida coagulación y muy pequeñas para una sedimentación efectiva, por lo que tienden a acumularse en el aire.

Partículas gruesas: Partículas en el aire mayores a $2.5 \mu\text{m}$ y generalmente formadas por procesos mecánicos.

2.3 Características de los aerosoles.

El tamaño de las partículas de un aerosol está controlado por procesos físicos, su límite superior depende de la fuerza de gravedad, y el límite inferior de los procesos de

coagulación; cuando las partículas son esencialmente del mismo tamaño el aerosol es considerado como monodisperso (ej. polen natural); sin embargo, es más común que los aerosoles estén compuestos por partículas de diversos tamaños, es decir, que sean heterodispersos o polidispersos. Es importante poder estimar el número de partículas de cada tamaño presentes en el aerosol atmosférico. Debido a que el número y el tamaño de las partículas oscilan en varios ordenes de magnitud, se utiliza una representación logarítmica: (Spedding, 1981)

$$n(r) = \frac{dN}{d(\lg r)} \text{ cm}^{-3} \quad (2.1)$$

donde N es el número total de partículas del aerosol de radio menor que r; y n(r) el de partículas de radio comprendido entre r y r + dr. La representación gráfica de esta función, cabe interpretarla como un histograma en el que el número total de partículas de radio entre r y dr viene representado por el área bajo la curva definida por estos límites. (ver figura 4.2)

Una explicación elemental de la distribución número/lg(radio) del aerosol atmosférico es que éste representa un equilibrio entre procesos de coagulación y sedimentación. Las partículas muy pequeñas muestran una gran tendencia a coagularse para formar partículas de mayor radio, mientras que las muy pesadas son poco numerosas debido a su alta velocidad de sedimentación.

La coagulación ocurre cuando las partículas se unen o fusionan por colisión, proceso que al transcurso del tiempo produce una disminución en el número de partículas y un aumento en el tamaño de éstas. Cuanto menor es una partícula, mayor es su difusibilidad, por lo que las partículas muy pequeñas tienen una elevada velocidad de coagulación. Las partículas de radio menor a 0.01 μm coagulan con rapidez, mientras que las de radio mayor de 0.3 μm actúan como aceptores sobre los que coagulan partículas

* De acuerdo al sistema internacional de unidades, el logaritmo base 10 de una cantidad "x" se denota como $\lg x$ (Taylor, 1995)

más pequeñas. Las partículas grandes formadas por este mecanismo se separan por sedimentación. La sedimentación regula el límite superior de tamaño de las partículas de un aerosol atmosférico.

Las propiedades de un aerosol dependen de la concentración y distribución de tamaño de las partículas, lo cual continuamente se ve modificado no solo por procesos físicos, sino también químicos que actúan sobre las partículas durante el tiempo de residencia de ellas en la atmósfera. Las partículas originadas por diferentes fuentes pueden ser "mezcladas" por difusión Browniana y coagulación, o bien por procesos a gran escala. Los aerosoles que inicialmente consistían de partículas de una sola sustancia emitidas por una fuente específica puede interactuar con otras sustancias principalmente en fase gaseosa (Próspero, 1983).

Los gases en la atmósfera pueden reaccionar o interactuar con otros, así como con la luz solar, vapor de agua, gotas de las nubes y la lluvia; estos procesos originan diversidad de productos de los cuales algunos permanecen en forma de gas y otros pasan por una fase de transición a formar partículas.

Los aerosoles presenta características que pueden ser atribuidas en parte a estos procesos de formación y transformación de partículas. Estas características son (Reinhold, 1992):

Densidad: Es el número total de partículas suspendidas por unidad de volumen de aire, sin distinción de tamaños.

Superficie del aerosol: Es la superficie externa total de todas las partículas en el aerosol; es de suma importancia cuando están involucradas reacciones (catálisis superficial) o adsorción de gases. La superficie del aerosol es un factor importante que afecta la transmisión de la luz y la visibilidad atmosférica.

Volumen del aerosol: Es el volumen total de todas las partículas; está altamente relacionado con la concentración de masa, que es un parámetro de principal importancia en cuanto a diversos efectos ambientales.

Masa de aerosol: Es la masa total de todas las partículas en el aerosol; es el producto de su volumen y densidad. La masa es un parámetro importante sobre un intervalo restringido de tamaño de partículas, por ejemplo en el caso de partículas respirables.

Velocidad de depósito: Es la masa de las partículas de un aerosol depositadas en una superficie por unidad de tiempo. Ha tenido importancia en el manejo de la contaminación del aire porque da información de las propiedades del aerosol.

Dispersión de la luz: Es la capacidad de las partículas suspendidas para dispersar la luz y causar una reducción en la visibilidad.

Con estos parámetros es más fácil caracterizar al aerosol atmosférico, ya que podremos conocer de qué tamaño son las partículas que se presentan en mayor cantidad, o bien cuáles de ellas son las que contribuyen más a la superficie o volumen del aerosol y en consecuencia la probabilidad de que se presenten procesos de reacción. Las reacciones más importantes de los aerosoles atmosféricos están relacionadas con su capacidad para absorber gases o catalizar reacciones gaseosas. La mayor parte de los aerosoles atmosféricos presentan de un 2% a un 4% en peso de azufre, lo que sugiere que el SO_2 se absorbe y se oxida rápidamente a sulfato sobre las partículas del aerosol. Por otro lado, la conversión y/o remoción de partículas de la atmósfera depende en gran parte de la distribución de tamaños, y a la vez el tiempo de residencia de éstas en la atmósfera está determinado por los procesos de conversión y remoción que actúan sobre ellas. El tiempo de residencia para partículas del mismo tamaño varía con la altura; de este modo, para aquellas que se encuentran dentro del intervalo de $0.1 \mu\text{m}$ a $10 \mu\text{m}$ de radio, el tiempo de residencia en la tropósfera es de una semana aproximadamente, mientras que en la estratósfera es de meses o años. Esta variación se debe a factores como la distribución del vapor de agua (el cual afecta los procesos de conversión y remoción), y la distribución vertical de especies reactivas importantes producidas fotoquímicamente (Spedding, 1981).

2.4 Efectos de los aerosoles en la atmósfera

Un efecto inmediato de la contaminación atmosférica es la reducción en la visibilidad. Esta se define como la máxima distancia a la que puede verse sobre el horizonte un objeto oscuro de tamaño apropiado. La probabilidad de ver un objeto de estas características depende de la transmisión de la luz en la atmósfera y del contraste con el fondo, factores que están relacionados con los procesos de absorción y dispersión atmosféricas.

La intensidad de un haz de luz que se propaga en una atmósfera uniforme decrece exponencialmente con la distancia : (Spedding, 1981)

$$I = I_0 e^{-\sigma x} \quad (2.2)$$

donde I_0 es la intensidad inicial y σ el coeficiente de extinción, expresable como la suma de los efectos de absorción y dispersión.

Existen dos tipos principales de dispersión: dispersión Rayleigh, debida a moléculas de gas y partículas con radio menor de $0.1 \mu\text{m}$, (la contribución de esta dispersión en la reducción de la visibilidad es muy pequeña); la dispersión Mie, es debida a partículas de tamaño comparable a la longitud de onda de la luz visible, es decir, partículas de $0.4 \mu\text{m}$ a $0.8 \mu\text{m}$ (Spedding, 1981).

En cuanto a la absorción, se puede decir que los gases presentes en la atmósfera no absorben la luz visible, y de los gases contaminantes sólo el NO_2 se encuentra en concentración suficiente para tener un efecto importante. La contribución a la absorción de la luz por el aerosol atmosférico es comparable a la dispersión Mie, y en este caso es importante el color de las partículas del aerosol.

Los efectos de los contaminantes atmosféricos, y en especial de los aerosoles, van mas allá de la reducción en la visibilidad. Tal es el caso de la formación de nubes y

precipitación y en procesos que causan modificaciones en la energía que llega a la superficie de la tierra o en propiedades eléctricas de la atmósfera.

Los aerosoles actúan como núcleos de condensación y de hielo, interviniendo así en los procesos de formación de nubes, su vida media y los procesos de precipitación. Por medio de sus propiedades químicas los aerosoles afectan la acidez del agua en las nubes y en la precipitación.

Las partículas de un aerosol juegan un papel importante en el ciclo hidrológico de la atmósfera; se puede decir que actúan como catalizadores permitiendo que el cambio de fases vapor-líquido y líquido-sólido ocurra más fácilmente que si se estuviera en una atmósfera libre de partículas. Por ejemplo, en ausencia de núcleos de partículas las gotas de agua pueden congelarse a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$; sin embargo, en una atmósfera real el congelamiento de estas gotas ocurre a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. (Stern, 1977)

En la atmósfera la condensación del vapor de agua ocurre alrededor de núcleos de partículas solubles cuando la humedad relativa alcanza un valor que sobrepasa al correspondiente de su disolución saturada; el agua se condensa sobre la partícula, que entonces se transforma en una disolución saturada. Se ha demostrado que a humedades relativas mayores del 70% se presenta la condensación sobre partículas higroscópicas de sal, el aumento de la humedad relativa provoca un aumento en el tamaño de las partículas y un decremento en la visibilidad.

Una vez que se presenta la condensación, las gotitas formadas se aglomeran para precipitar; se ha demostrado que las gotitas de mayor tamaño presentan una mayor eficiencia de aglomeración, por lo tanto las nubes formadas a partir de partículas de mayor tamaño son las que precipitarán más fácilmente. En el caso de un aerosol constituido principalmente por partículas Aitken, el efecto observado podría ser un decremento en la precipitación, debido a que el proceso de coalescencia para la formación de lluvia es menos efectivo cuando la distribución de tamaño se reduce.

Cuando una nube de agua se subenfria, toman importancia otros mecanismos, además de los de condensación y coalescencia, en la generación de partículas precipitables. Al coexistir partículas de hielo y gotitas subenfriadas, la presión de vapor de las gotitas excede a la existente alrededor de las partículas de hielo, dando lugar a un gradiente de presión de vapor; como resultado las partículas de hielo crecen. Generalmente, la cantidad de partículas de hielo es menor que las gotitas formadas. Es por esto que el proceso tiende a formar en la nube pocas partículas, pero suficientemente grandes para precipitar. Existen en los aerosoles atmosféricos ciertas sustancias capaces de lograr un subenfriamiento. Estas se clasifican de acuerdo a la temperatura a la cual se convierten en agentes activos para producir núcleos de partículas de hielo. Es por ello que las emisiones de contaminantes puede alterar los patrones de precipitación en la atmósfera.

Como se dijo anteriormente, algunos gases pueden reaccionar para formar partículas. Tal es el caso del SO_2 que reacciona en la atmósfera formando sulfatos, por ejemplo H_2SO_4 (ácido sulfúrico). Estas partículas se incorporan a las nubes y pueden actuar como núcleos de condensación; sin embargo, muchas nubes se evaporan sin que exista el fenómeno de precipitación. En este caso, las partículas de sulfato pueden pasar de una a otra nube diez o más veces antes de precipitar y depositarse por medio de la lluvia en la superficie de la tierra (Próspero, 1983). La producción de H_2SO_4 (aerosol líquido) y otros aerosoles pueden afectar los mecanismos por los cuales un aerosol es removido de la atmósfera, así como puede también modificar las condiciones de lluvia. Cuando el SO_2 interactúa con el NH_3 , se forma $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; estos compuestos actúan también como núcleos de condensación.

No sólo la cantidad, sino también la calidad de la lluvia se ha visto afectada por la presencia de los aerosoles en la atmósfera. Un ejemplo de ello es que el pH se ha visto disminuido en varias ciudades del mundo por la presencia de SO_2 . El pH que debería tener el agua en equilibrio con el CO_2 atmosférico debería ser de 5.6, sin embargo en el este de los Estados Unidos el pH llega a presentar valores en el intervalo de 3-5, en Canadá el pH registrado ha llegado a ser hasta menor de 4.3 (Prospero, 1983). Los vientos son de suma importancia en el transporte de los aerosoles; es por esto que las especies ácidas pueden recorrer largos trayectos y afectar zonas que aparentemente no presentan

emisiones de contaminantes. El incremento en la acidez de la lluvia afecta los ecosistemas terrestres y acuáticos disminuyendo su pH.

Los aerosoles tienen un impacto directo sobre el clima porque incrementan la extinción de radiación solar infrarroja, además de alterar las propiedades de las nubes como ya se ha hablado anteriormente.

La radiación solar de onda corta, G , que se recibe en la superficie de la tierra consiste de una componente directa D y de una componente difusa d (Galindo, 1990):

$$G = D + d \quad (2.2)$$

Para la latitud de México, en una atmósfera seca, limpia y sin nubes, d tiene un valor entre el 10% y el 15% del valor de G . En la época de lluvias, las nubes aumentan la dispersión de la radiación directa, incrementando la radiación difusa hasta el 25% de la total. En consecuencia, el valor D oscila entre el 75% y el 90% del valor de G . Es importante anotar, que el crecimiento de d no es lineal con las disminuciones de la componente directa D .

La radiación solar directa D , es tal vez el elemento del sistema climático más sensible a cambios de la composición atmosférica producida por las actividades humanas. El incremento de aerosoles provoca una disminución por extinción (absorción+dispersión) del haz de radiación directa, incrementándose así la componente de la radiación difusa.

La radiación de onda larga, o infrarroja, es absorbida en la atmósfera principalmente por el vapor de agua, bióxido de carbono y otros gases que se encuentran en concentraciones muy bajas. Estos componentes atmosféricos emiten a su vez radiación infrarroja en todas direcciones calentando la superficie terrestre. La atmósfera contaminada produce una reducción significativa en la emisión de onda larga al espacio (efecto de invernadero), provocando un calentamiento en los primeros 5 km de la tropósfera, y por lo

tanto de la superficie terrestre. Por otro lado, la presencia de aerosoles ha provocado un aumento en la capa de inversión térmica, por lo que el haz de radiación incidente requiere de más tiempo para recorrer un camino óptico más denso, es decir, se requiere de un umbral mayor de energía radiante para el rompimiento de dicha capa. (Galindo, 1990).

2.5 Efectos de los aerosoles atmosféricos en la salud

El daño que un aerosol puede producir depende de la probabilidad que éste presente para penetrar en el sistema respiratorio. Las funciones básicas del sistema respiratorio son inhalar aire hacia los pulmones, filtrar impurezas contenidas en el aire inspirado, proveer del oxígeno contenido en el aire al sistema circulatorio y exhalar bióxido de carbono removido por el sistema circulatorio.

El sistema respiratorio puede dividirse en tracto respiratorio superior e inferior, el tracto respiratorio superior consiste de las siguientes partes: cavidad nasal, nasofaringe, laringe y tráquea, en él se remueven las partículas con diámetros mayores a 10 μm por inhalación y exhalación inmediata; los contaminantes gaseosos y las partículas no exhaladas son removidas cuando se ponen en contacto con la capa mucosa. El tejido mucoso y los cilios nasales mueven a la partícula hacia la faringe, donde por medio del estornudo es expulsada del organismo. El tracto respiratorio inferior está constituido por los bronquios, bronquiolos, ductos alveolares, sacos alveolares, alvéolos y pulmones. El aire recorre todo este sistema hasta llegar al alvéolo que es una estructura diminuta rodeada de vasos sanguíneos capilares.

La respiración se divide en dos procesos, ventilación y respiración (Painter, 1974). Ventilación es el proceso mecánico de inhalar aire del medio ambiente a los pulmones y exhalar aire de "desecho." Respiración es el intercambio de gases entre los alvéolos y la sangre. La respiración se divide en externa e interna; la respiración externa se refiere al intercambio de gases a través de la membrana respiratoria de los pulmones y la sangre. Este intercambio de gases es acelerado por el movimiento producido por la ventilación en los pulmones. La difusión de los gases está regulada por un gradiente de presión. El bióxido de carbono se difunde del punto de mayor presión en los capilares del pulmón

provocando una reducción en el intercambio de oxígeno y bióxido de carbono), cáncer pulmonar (destrucción del tejido pulmonar). Otra enfermedad causada por contaminantes antropogénicos (como Pt, Ni y Cu) es el asma bronquial.

A pesar de que esta tesis tiene como objetivo estudiar los aerosoles atmosféricos, no debemos pasar por alto los efectos que tiene la contaminación intramuros, que es donde pasamos la mayor parte del tiempo; el tabaco es el principal contaminante aéreo intramuros. El humo del tabaco es un aerosol con miles de partículas microscópicas y componentes gaseosos, que son enviados al aire ambiental y llegan a todo el aparato respiratorio, donde actúan como irritantes, agentes tóxicos o alérgenos provocando graves enfermedades respiratorias como las mencionadas anteriormente (Pérez, 1993).

Los contaminantes se pueden dividir en biológicos y no biológicos, en los primeros encontramos al polen, moho, fibras y polvos vegetales (algodón, semillas de café, centeno, etc), cosméticos (lociones, talcos, perfumes, etc), insecticidas, pinturas y solventes orgánicos, así como microorganismos en el aire como bacterias, virus y hongos provenientes de plantas, suelo y agua. En el caso de los contaminantes no biológicos se enlistan las sustancias más comunes y sus efectos en la tabla 2.2 (Painter, 1974).

Tabla 2.2 Fuentes emisoras de contaminantes

Contaminante	Fuente emisora	Efectos en la salud
Aldehídos	Escape de automóviles, incineración de desperdicios, combustión, reacciones fotoquímicas	irritación en ojos, piel y sistema respiratorio.
Amonio	Industrias químicas, hornos de coque, refinerías, incineración.	Corrosivo en las membranas mucosas, daña los ojos y el tracto respiratorio.
Arsénico	Pesticidas y herbicidas, industrias fundidoras de metales	Carcinógeno, puede ser inhalado, ingerido o absorbido causando dermatitis, bronquitis e irritación nasal
Asbestos	Industria de asbestos o minera, sitios de construcción	Fibrosis pulmonar, cáncer pulmonar.

Bario	Industria minera, Industria productora o refinadora del bario y químicos con base en bario.	Afecta los músculos del corazón, tracto gastrointestinal y respiratorio, así como al sistema nervioso central.
Berilio	Producción de lámparas fluorescentes, combustible para el motor de cohetes	Daño en las membranas mucosas, en la piel, y pulmones.
Boro	Industria del boro, aditivos combustibles de petróleo. Presente en el carbón.	Tóxico si se ingiere o se inhala, en forma de polvo causa inflamación e irritación, los hidruros de boro pueden causar daños en el sistema central nervioso y aún la muerte.
Cadmio	Industria de extracción de metales, refinería, maquinaria, galvanizado y soldado de materiales de cadmio. Como producto de la refinación de plomo, zinc y cobre. De pesticidas y fertilizantes, baterías de cadmio-niquel, en plantas de fisión nuclear y en la producción de gasolinas.	Produce envenenamiento agudo o crónico, la inhalación de humo o vapores causa daño en riñones, enfisema, bronquitis, cáncer, desórdenes gastrointestinales, enfermedades del corazón, hígado y cerebrales.
Cloro	Industrias que en sus procesos emplean cloro, derrames accidentales durante su almacenamiento y transporte.	Irrita ojos, nariz y garganta. En dosis elevadas daña los pulmones produciendo edema, neumonitis, enfisema y bronquitis.
Cromo	Industria química y metalúrgica. Productos que emplean compuestos cromados, cemento y asbestos.	Irritante, corrosivo y tóxico para los tejidos del cuerpo. Presenta acción carcinógena. Desarrolla dermatitis y úlceras en la piel.
Etileno	Emisiones de vehículos, industria química, incineración de desperdicios agrícolas.	Causa irritación en los ojos.

Fierro	Plantas de acero, ceniza como producto de la combustión de carbón y aceite combustible, incineración.	Produce pigmentación de los pulmones. Los óxidos de fierro actúan como vehículos transportadores de carcinógenos y bióxido de azufre en zonas profundas del pulmón.
Plomo	Emisiones de automóviles que emplean gasolinas con plomo, Industrias fundidoras, combustión de carbón y aceites, pesticidas.	Es absorbido por el tracto gastrointestinal y respiratorio, se deposita en las membranas mucosas de la nariz, en la garganta y pulmones. Causa daño neurológico.
Manganeso	Altos hornos productores de compuestos de fierro-manganeso, aditivos en combustibles orgánicos con manganeso, en el uso de soldaduras, incineración de productos que contienen manganeso.	Envenenamiento del sistema nervioso central, la absorción por la piel, inhalación, o ingestión produce neumonía.
Mercurio	Industria minera y de refinación de mercurio. Uso de mercurio en laboratorios, Pesticidas.	Los vapores inhalados causan intoxicación o envenenamiento protoplásmico, dañando las membranas y reduciendo el contenido de RNA en las células.
Níquel	Plantas metalúrgicas que emplean níquel, máquinas que queman combustibles que contienen aditivos de níquel, al quemar carbón y aceite, en el galvanizado e incineración de productos de níquel.	Puede causar cáncer pulmonar, dermatitis así como desórdenes respiratorios.
Fósforo	Plantas productoras de ácido fosfórico, pentóxido de fósforo y de fertilizantes con base en fosfatos. Emisiones de automóviles y aviones que utilizan fósforo como inhibidor de corrosión en el combustible.	Irritaciones en la piel. Altas concentraciones afectan el sistema nervioso.

Sustancias radioactivas	Contaminación directa por gases radioactivos o sustancias suspendidas en el polvo de fuentes naturales o artificiales. Contaminación indirecta por radionúclidos ingeridos por cadenas alimenticias como resultado de aguas, suelos, plantas y animales contaminados.	Efectos somáticos como leucemia y otros tipos de cáncer, cataratas y reducción en la esperanza de vida. Efectos genéticos que incluyen la mutación de gametos humanos que se muestran en las siguientes generaciones.
Selenio	Combustión de residuos industriales, refinería de gases y humos de desecho. Incineración de desperdicios incluyendo el papel.	Irritación de ojos, nariz, garganta, tracto gastrointestinal y respiratorio. Por intoxicación crónica en industrias se pueden presentar efectos en riñón, hígado y pulmones.
Vanadio	Industria de refinación del vanadio, industrias de aleación, plantas eléctricas y servicios que utilizan aceites ricos en vanadio.	Efectos fisiológicos de severidad variada en el tracto gastrointestinal y respiratorio. Inhibición de la síntesis de colesterol, exposiciones crónicas producen enfermedades del corazón y cáncer.
Zinc	Refinerías de zinc, manufactura de latón, procesos de galvanizado de zinc.	Los humos producen efectos corrosivos en la piel, así como irritación y daño en las membranas mucosas.

3. MODELOS DE RECEPTOR

3.1 Principios de un Modelo de Receptor

El objetivo de los modelos matemáticos de receptor para contaminantes atmosféricos es poder caracterizar y determinar a los aerosoles en cuanto a su composición y la relación existente entre los diferentes elementos presentes, así como con las fuentes emisoras, estimar cuantitativamente la emisión de contaminantes, entender el transporte de las sustancias y conocer las transformaciones físicas y químicas que ocurren durante el transporte de un lugar a otro.

Los modelos de receptor se pueden clasificar en diferentes tipos; sin embargo, los dos más importantes son los balances químicos de masa y los métodos multivariantes.

El fundamento para todo modelo de receptor es el principio de la conservación de masa. Por ejemplo, consideremos que la concentración total de partículas de plomo medidas en un sitio es la suma de las contribuciones de las diferentes fuentes emisoras de plomo como vehículos de motor, incineradores, fundidoras, etc.

$$Pb_T = Pb_{auto} + Pb_{fundidora} + Pb_{incineradores} + \dots \quad (3.1)$$

Por otro lado, un vehículo de motor al quemar gasolina emite partículas que contienen otros elementos además de plomo. Es por esto que la concentración atmosférica de plomo debido a los automóviles puede considerarse como el producto de dos cofactores: la fracción masa de plomo en partículas emitidas por vehículos, apb_{auto} , y la concentración máscica de partículas en la atmósfera emitidas por los automóviles, f_{auto} (Hopke, 1991).

$$Pb_{auto} = apb_{auto} f_{auto} \quad (3.2)$$

De este modo, la concentración de un elemento medida en un receptor puede expresarse de la siguiente manera (Henry, 1984):

$$C_i = \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j \quad (3.3)$$

Donde C_i es la concentración del componente i en el aerosol, a_{ij} es la contribución en fracción masa por la fuente j del componente i , S_j es la concentración masa de partículas en la fuente j , p es el número existente de fuentes emisoras.

3.2 Modelos de balances químicos de masa

La ecuación (3.3) representa un balance químico de masa, en donde se pueden presentar los siguientes casos: en el receptor se encuentra el mismo número de especies químicas, n , que en la fuente, por lo tanto n será el número de ecuaciones con la forma de (3.3) a resolver. El segundo caso se presenta cuando el número de fuentes, p , es menor o igual que el número de especies químicas en el receptor, es decir, $p \leq n$; por lo tanto al menos una fuente contribuye con más de una especie química. Lo que buscan los modelos de balances químicos de masa es determinar la concentración S_j en las fuentes, resolviendo la ecuación (3.3) (Henry, 1984).

El concepto de balance atmosférico de masa fue sugerido de manera independiente a los métodos estadísticos multivariantes en los años 70, en estos modelos iniciales se asociaron elementos específicos con tipos de fuentes emisoras con el fin de desarrollar un balance de masa para las partículas suspendidas en el aire; al transcurrir el tiempo se fueron relacionando un número mayor de elementos con una sola fuente. Los cinco principales modelos de balances químicos de masa son: elemento traza, programación lineal, ajuste lineal ordinario de mínimos cuadrados, ajuste de varianza efectivo por mínimos cuadrados y regresión de intersección de dos planos.

El método de elemento traza es el más sencillo. En él se considera que cada tipo de fuente de aerosol posee una propiedad química que sólo es característica de ella, es decir, emite un elemento que no es común a ninguna otra fuente. Por lo tanto, la ecuación (3.3) se reduce a:

$$S_j = \frac{C_i}{a_{ij}} \quad (3.4)$$

donde i es el elemento traza de cada fuente j . Esta ecuación es aplicable cuando los componentes traza cumplen los siguientes requisitos (Henry, 1984):

1. a_{ij} (fracción masa de i) en el receptor debe ser bien conocida y no presentar variaciones entre la fuente y el receptor.
2. C_i puede ser medida exacta y precisamente en el ambiente.
3. La concentración de i en el receptor proviene únicamente de una sola fuente j .

El método de programación lineal consiste en maximizar la suma de las contribuciones por las fuentes, siempre y cuando:

$$0 \leq S_j \leq M,$$

y

$$C_i + 3\sigma_{C_i} \geq \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j$$

donde M es la concentración en masa total de partículas y σ_{C_i} es la incertidumbre en la medición de C_i .

En el método lineal ordinario de mínimos cuadrados, los valores de S_j , cuando $n > p$, se obtienen minimizando la siguiente función:

$$X^2 = \sum_{i=1}^n \frac{\left(C_i - \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j \right)^2}{\sigma_{ci}^2} \quad (3.5)$$

donde X^2 es la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores medidos de C_i y aquéllos calculados en (3.3).

El método de varianza efectiva por mínimos cuadrados consiste en minimizar la función:

$$X^2 = \sum_{i=1}^n \frac{\left(C_i - \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j \right)^2}{\sigma_{ci}^2 + \sum_{j=1}^p \sigma_{aj}^2 S_j^2} \quad (3.6)$$

Como se puede observar esta ecuación varía únicamente en el denominador con respecto a la ecuación (3.5), donde a_{ij} es la incertidumbre asociada a la medición de a_{ij} . Los términos en el denominador representan la varianza efectiva, la cual depende también de las contribuciones de las fuentes, S_j , lo que convierte a este método en un método iterativo.

La forma matricial de la ecuación (3.3) es :

$$C = AS \quad (3.7)$$

Esta ecuación puede tratarse estadísticamente como un problema de regresión lineal, C es un vector de $n \times 1$ dimensiones, A es una matriz de $n \times p$ y S es el vector de $p \times 1$ dimensiones. Las concentraciones C son las variables dependientes, las columnas de A los valores de las variables independientes y las contribuciones por parte de las fuentes son los coeficientes estimados a partir de las técnicas de mínimos cuadrados.

Cuando se detectan fuentes de emisión con composiciones químicas similares (multicolinealidad), los modelos de balance químico mencionados anteriormente presentan soluciones matemáticas inestables. Por ejemplo, pequeños errores en las mediciones pueden significar grandes errores al calcular las contribuciones de las fuentes; sin embargo, el método de regresión puede manejar satisfactoriamente este problema de colinealidad introduciendo un parámetro k a la solución ordinaria de mínimos cuadrados (Henry, 1984).

3.3 Modelos Multivariables

Los modelos de balances químicos no incorporan en su solución la variación en la concentración ambiental y de las fuentes emisoras, ya que los cálculos se realizan con una sola muestra, siempre y cuando la fuente sea bien conocida. En el caso de los modelos multivariables se requiere de una serie de muestras que presentan variaciones y no necesariamente se debe conocer la fuente de donde provienen los contaminantes.

Los modelos multivariables de receptor buscan estimar las contribuciones de cada fuente emisora, así como la composición de las mismas por medio de las correlaciones encontradas entre los elementos presentes en las muestras.

La ecuación (3.3) para los modelos multivariables toma la forma: (Henry, 1984).

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^p a_{ij} S_{jk}, \quad k = 1, \dots, m. \quad (3.8)$$

donde m es el número de mediciones del componente i en el aerosol durante el periodo o sitio de muestreo k . Los modelos multivariantes utilizan C_{ik} con el objetivo de predecir el número de fuentes, p , y qué fracción masa, a_{ij} , está asociada con determinada fuente S_j .

Uno de los modelos estadísticos multivariantes más empleados en estudios de contaminación ambiental es el Análisis de Componentes Principales (PCA), el cual se revisará a continuación, ya que fué el utilizado en esta tesis.

PCA es una técnica estadística aplicable a un grupo de variables para reducir sus dimensiones, es decir, consiste en sustituir un grupo grande de variables intercorrelacionadas, por uno más pequeño de variables independientes, llamados componentes o factores (Thurston, 1985). El primer paso para PCA, es normalizar los datos de concentración de cada muestra de la siguiente manera:

$$Z_{ik} = \frac{C_{ik} - \bar{c}_i}{\sigma_i} \quad (3.9)$$

donde C_{ik} es la concentración en ng m^{-3} (ó g m^{-3}) del elemento i en la muestra k , \bar{c}_i es el promedio de la concentración del elemento i de todas las m muestras, σ_i representa la desviación típica de la distribución de concentraciones del elemento i . Z_{ik} es la medida adimensional de las concentraciones normalizadas del elemento i en la muestra k .

El efecto de esta transformación es que el promedio de las concentraciones originales y sus desviaciones típicas se convierten en datos con valores promedio de 0 y desviación típica de 1.

Para los análisis multivariantes, se requiere que el número de observaciones o muestras, m , sea mayor al número de variables originales, n . El mínimo número de muestras se determina a partir del número de grados de libertad por variable (Henry, 1984). Si V variables son medidas en N muestras, el número total de grados de libertad en

el conjunto de datos es NV . Cada promedio, desviación típica y correlación entre las variables, disminuye en 1 los grados de libertad; de este modo, los grados de libertad totales para cuando $N > 2$ y $V > 2$ son:

$$D = NV - V - \frac{V(V+1)}{2} \quad (3.10)$$

donde V es el número de promedios, y $V(V-1)/2$ es el número de desviaciones típicas y correlaciones. Es conveniente normalizar D , dividiendo entre el número de variables:

$$\frac{D}{V} = N - \frac{V+3}{2} \quad (3.11)$$

R. Henry (1984) ha demostrado que este número debe ser por lo menos 30, por lo tanto, el mínimo número de muestras requeridas es:

$$N > 30 + \frac{V+3}{2} \quad (3.12)$$

La forma de expresar el modelo de componentes principales es (Macnhaul, 1987):

$$Z = LF \quad (3.13)$$

donde L es una matriz de $n \times p$ llamada matriz de cargas de factores, las cuales describen la correlación de las variables originales (elementos en el aerosol) con las fuentes detectadas (industria, suelo, vehículos, etc), es decir, la composición de las fuentes emisoras. F es la matriz de los registros de factores de dimensiones $p \times m$, los cuales representan la contribución de un factor (fuente emisora) para una muestra en particular. Z es la matriz $n \times m$ de concentraciones normalizadas.

Otra forma de expresar la ecuación (3.13) es la siguiente :

$$Z_{ik} = \sum_{j=1}^p l_{ij} f_{jk} \quad (3.14)$$

Para determinar los elementos l_{ij} de la matriz L , se debe calcular la matriz de correlación $R = ZZ'$, donde Z' es la matriz transpuesta de Z , de la matriz R se generan los eigenvalores (Λ) y los eigenvectores; dado que el objetivo de PCA es encontrar componentes no correlacionados, la matriz de correlación R se diagonaliza de la siguiente manera (Thurston, 1985):

$$Q^{-1}RQ = \Lambda \quad (3.15)$$

donde Λ es una matriz diagonal de eigenvalores arreglados en orden descendente, Q contiene los eigenvectores que diagonalizan a la matriz de correlación R , y que por definición son la matriz L . L se emplea para calcular F en la ecuación (3.14).

La matriz de correlación R es una matriz simétrica, ya que sus renglones y columnas contienen los mismos elementos. En la figura 3.1 se muestra cómo es la matriz simétrica de correlación.

Variable	a_1	a_2	a_3	a_4
a_1	1	r_{21}	r_{31}	r_{41}
a_2	r_{21}	1	r_{32}	r_{42}
a_3	r_{31}	r_{32}	1	r_{43}
a_4	r_{41}	r_{42}	r_{43}	1

Figura 3.1. Matriz simétrica de correlación (R)

Los coeficientes de correlación de la muestra se calculan de la siguiente manera:

$$r_{cij} = \frac{1}{m-1} \sum_{k=1}^m \left(\frac{C_{ik} - \bar{C}_i}{\sigma_i} \right) \left(\frac{C_{jk} - \bar{C}_j}{\sigma_j} \right) \quad (3.16)$$

donde m es el número de muestras, \bar{C}_i y \bar{C}_j son los valores promedio de las concentraciones de los elementos i y j respectivamente, σ_i y σ_j son las desviaciones típicas de las concentraciones. Cuando $i = j$, entonces $r_{cij} = 1$ (Henry, 1984). También se puede trabajar con la matriz de correlación reducida R_r en donde los valores de la diagonal principal son "comunalidades" en lugar de unos. Estos valores se obtienen de la siguiente manera:

$$h_i^2 = \sum_{j=1}^p l_{ij}^2 \quad (3.17)$$

Las "comunalidades" h_i^2 son medidas de la información, en términos de varianza, que una variable tiene en común en los componentes principales con las demás variables (Kleinbaum, 1987).

El análisis de R por componentes principales genera n eigenvalores, y n componentes (n columnas en la matriz L), los cuales son necesarios para explicar la varianza total en los datos originales; sin embargo, un porcentaje alto de esta varianza (80%-90%) puede obtenerse reteniendo los primeros p componentes, siendo p considerablemente menor que n . La decisión de dónde cortar la matriz L no es muy sencilla. Un criterio es el de retener aquellos componentes cuyos eigenvalores sean mayores que 1; otra forma es de los eigenvalores después de una rotación VARIMAX, en la fracción del total de la varianza y en los valores de las "comunalidades" (Maenhaut, 1987).

La rotación es un método que altera los factores obtenidos inicialmente con el fin de obtener una mejor interpretación de los resultados. El principal objetivo de la rotación de factores, es convertirlos en términos más cuantitativos de acuerdo al concepto de "estructura simple". Una estructura de factores se considera simple cuando cada una de las variables originales se correlaciona altamente con un solo factor, es decir, este caso se presenta cuando para cada factor la mayoría de las variables presentan cargas de factores cercanas a cero, y las restantes (un pequeño número) presentan valores de carga de factores altos. La rotación puede ser ortogonal u oblicua, geoméricamente, la rotación ortogonal es aquella en la que los ejes permanecen en la misma orientación uno respecto al otro, mientras que en la rotación oblicua los ejes giran de forma independiente, originando de este modo dos ángulos diferentes a los originales (Kleinbaum, 1987).

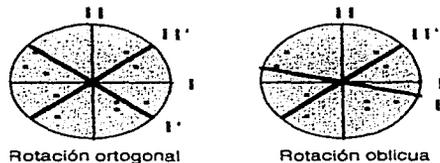


Figura 3.2. Rotación ortogonal y oblicua

Para ambos tipos de rotación existen diferentes programas de cómputo con los algoritmos para cada caso, siendo VARIMAX uno de ellos para la rotación ortogonal, y que consiste en maximizar la varianza de los datos.

Después de que se ha determinado el número p , se realiza una rotación VARIMAX de la matriz L de $n \times p$ dimensiones, la nueva matriz se denomina L^* .

$$L^* = LT, \quad (3.18)$$

T es una matriz de $p \times p$ dimensiones. Las columnas de L^* (componentes rotados) representan las fuentes emisoras de partículas atmosféricas. El perfil de concentraciones en cada factor, es decir, las concentraciones relativas de los elementos en las partículas de una fuente j se obtienen:

$$A^* = SL^* \quad (3.19)$$

donde A^* es la matriz con columnas a_j^* que representan las concentraciones relativas, S es la matriz diagonal de las desviaciones típicas de cada elemento (s_j), y L^* la matriz rotada de las caragas de los factores (Maenhaut, 1987).

Una vez conocida L^* , es posible conocer los registros de los factores en la matriz F^* , empleando la ecuación (3.14).

Para obtener la contribución de cada fuente a la masa total, es necesario estimar los registros absolutos de los componentes principales (APCS), a partir de F^* y Fo^* .

Fo^* es la matriz que contiene los registros de los factores, obtenidos a partir de las concentraciones de cada elemento en cero absoluto; estas concentraciones se calculan de la siguiente forma:

$$(Z_0)_k = \frac{0 - \bar{c}_i}{\sigma_i} = -\frac{\bar{c}_i}{\sigma_i} \quad (3.20)$$

Los Registros Absolutos de los componentes principales (APCS*) se obtienen de la siguiente manera:

$$APCS^* = F^* - Fo^* \quad (3.21)$$

donde $APCS^*$ es una matriz con las mismas dimensiones que F^* y Fo^* , es decir de $p \times k$.

Haciendo una regresión lineal de todas las muestras de todos los componentes de $APCS^*$ se obtiene la contribución total de cada fuente:

$$M_k = \xi_0 + \sum_{j=1}^p \xi_j APCS_{jk}^* \quad (3.22)$$

donde M_k es la masa de partículas colectadas en el receptor (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$), $APCS_{jk}^*$ es el registro del factor j en la muestra k . $\xi_j APCS_{jk}^*$ es la contribución a la masa en la observación k por la fuente j . ξ_0 es la contribución a la masa hecha por otras fuentes, no consideradas en PCA y este valor debe ser muy cercano a cero, para obtener un buen análisis.

Los coeficientes ξ_j representan la contribución de cada factor al total de la masa.

Para cada elemento (variable) se puede hacer un cálculo análogo a la ecuación (3.22):

$$C_k = a_0 + \sum_{j=1}^p a_j S_{jk} \quad (3.23)$$

donde C_k es la concentración del elemento i en la muestra k , a_j es la fracción masa del elemento i en la fuente j , S_{jk} es la masa total en la fuente j de la muestra k , a_0 es la fracción masa promedio de un elemento en otras fuentes.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se explicará detalladamente la manera en que las muestras atmosféricas fueron colectadas, así como el análisis que se les realizó para determinar cualitativa y cuantitativamente los aerosoles del suroeste de la Ciudad de México

4.1 Colección de muestras

El lugar de muestreo fue el Instituto de Física de la U.N.A.M., situado dentro de Ciudad Universitaria. Esta zona se caracteriza por estar rodeada principalmente de áreas residenciales con relativamente poca circulación vehicular (ver figura 4.1). Las muestras fueron colectadas empleando una Unidad de Filtros Apilados (*Stacking Filter Unit* o SFU), en los cuales se separan partículas con tamaños de 2.5 μm a 15 μm (gruesas) y menores de 2.5 μm (finas) utilizando filtros de Nuclepore con diámetros de 47 mm y 25 mm, respectivamente. Estos filtros, compuestos de policarbonato, son fabricados por *Costar Scientific Corporation*. En la figura 4.2 se puede observar el aspecto bimodal de la distribución de partículas en los aerosoles atmosféricos, de acuerdo al diámetro que presentan.

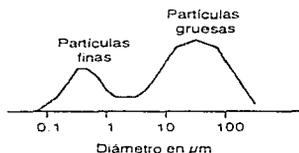
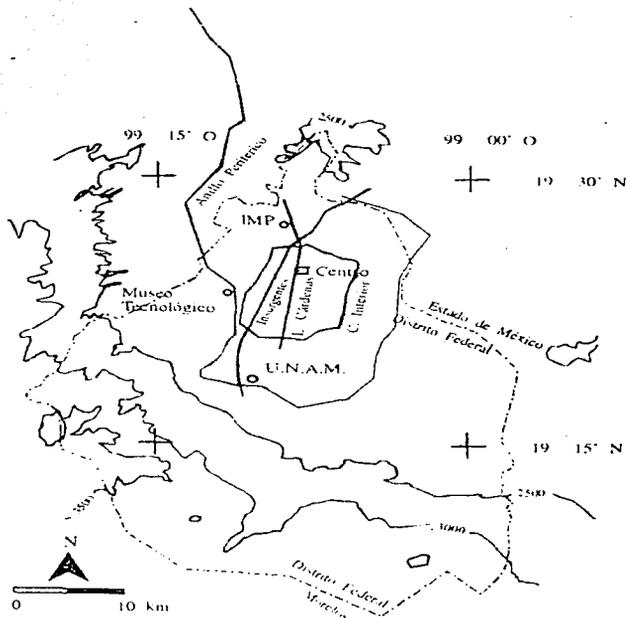


Figura 4.2. Distribución típica de los aerosoles

Para el desarrollo de esta tesis se colectaron las muestras en tres periodos diferentes del día a partir del 14 de agosto y hasta el 14 de septiembre de 1995, de lunes a viernes (los viernes por la noche no se tomaron muestras) en los siguientes horarios: de 9:00 h a 15:00 h, de 15:00 h a 21:00 h y de 21:00 h a 9:00 h del día posterior, con el fin de



poder hacer comparaciones entre las concentraciones de los diferentes elementos presentes en los aerosoles de acuerdo a cierto periodo del día. En total fueron 132 muestras colectadas y analizadas, 66 de partículas gruesas y 66 de partículas finas

Las muestras se tomaron con un equipo de muestreo UCD-SFU (ver figura 4.3), que consta de una cámara que contiene dos filtros de Nuclepore : en el primero se retienen partículas entre $2.5 \mu\text{m}$ y $15 \mu\text{m}$, y en el segundo partículas menores a $2.5 \mu\text{m}$ (los filtros de Nuclepore fueron pesados en una balanza analítica Ohaus GA200D, antes y después de haber sido expuestos, para obtener un primer conocimiento de la masa depositada durante cada muestreo), una bomba que permite un flujo de aire de 10 L/min , una columna interna que elimina las partículas mayores a $15 \mu\text{m}$, un reloj regulador que enciende o apaga el aparato, un medidor de flujo, dos pequeños ventiladores para enfriar el sistema, así como una tapa para proteger al equipo del sol.

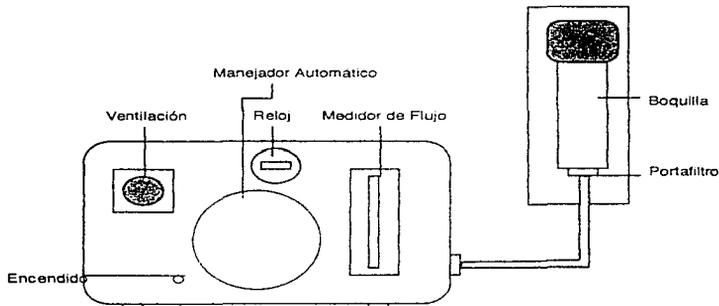


Figura 4.3. Representación de el equipo de muestreo UCD-SFU

El equipo de muestreo está diseñado para operar en sitios descubiertos (al aire libre), y para cualquier condición de clima que se presente; sin embargo, es preferible que se encuentre en el interior de alguna construcción (a excepción del portafiltros), ya que de este modo se facilita su manejo y se le da mejor protección (Air Quality Group, 1987). El SFU, fue instalado en el interior del Laboratorio del Acelerador Van De Graaff de 700 KV del IFUNAM. Las unidades SFU se colocaron con la boquilla aproximadamente a 2 m de altura con respecto al suelo, siendo esta altura a la que aproximadamente respiramos.

Para el manejo de información es necesario: identificar perfectamente las muestras, señalando el lugar, el día y la hora en que fueron tomadas, registrar el flujo de aire y tiempo de exposición de los filtros, además de señalar las condiciones meteorológicas durante el periodo de muestreo (ver figura 4.4).

Para identificar las muestras, éstas se numeraron y nombraron de acuerdo al orden en que fueron tomadas y si eran filtros de partículas finas o gruesas. Para el primer caso se utilizó el término 0.4NUC y para el segundo 8NUC, en ambos casos seguidos del número correspondiente a la muestra. Es así como se manejó la información durante todo el proceso, es decir, tanto en la parte experimental como en los cálculos posteriores y obtención de resultados.

4.2 Análisis de las muestras

4.2.1 Condiciones del análisis con PIXE

Todas las muestras (filtros expuestos), se montaron en portatransparencias para ser analizadas por Emisión de Rayos X Inducida por Protones (PIXE) *.

El análisis se realizó en el acelerador Van de Graaff de 5.5 MV del IFUNAM. La cámara de irradiación está diseñada para montar siete muestras. Además del portamuestras, la cámara consta de un detector de Si(Li) ORTEC 7 000 (el cual debe permanecer enfriado a temperatura de nitrógeno líquido, para evitar "ruido térmico"), operando en conjunto con

* ver apéndice



INSTITUTO DE FÍSICA
 UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
 DEPARTAMENTO DE FÍSICA 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 AEROSOLLES 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 litros/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

Figura 4.4 Hoja de registro

un sistema electrónico del cual se obtiene finalmente el espectro de rayos X característico (en la figura 7.3 del apéndice se muestra el dispositivo experimental empleado para blancos delgados). La resolución del detector es de 180 eV a 5.9 eV. La presión en el equipo fué de 10^{-4} Torr.

Para la calibración del sistema de detección se utilizaron los siguientes patrones de espesores conocidos del orden de $(50 \pm 2.5) \mu\text{g}/\text{cm}^2$: Fe, Mn., Ni, Cu, Zn, ZnTe, Ge, Al, SiO, GaP, CuSx, NaCl, K1, CaF₂, SeF₃, Ti, V, Cr, CdSe, TlCl, Pb(1), Pb(2) y Bi. La carga acumulada de protones en estos patrones fue de 0.5 μC . La energía del haz de protones fué de 2.2 MeV, empleando una corriente promedio todos los días de análisis de 2.5 nA, y un campo magnético en el imán analizador promedio de 0.3364 T.

Para las muestras, la carga acumulada fue de 2.5 μC (este valor de carga es suficiente para obtener información adecuada de la muestra sin dañar demasiado los filtros), además se analizaron dos filtros de Nuclepore "limpios", uno de cada diámetro, para poder determinar la concentración original de ellos, y poder establecer su contribución en las concentraciones de cada muestra.

4.2.2 Interpretación de los espectros

Los espectros obtenidos de PIXE, son interpretados por medio de un programa de cómputo (*AxiI*) con el que se obtiene el área bajo la curva (representada en número de cuentas) para cada "pico" del espectro localizado en determinada energía y que representa a un elemento en particular. Además, permite hacer un ajuste de radiación de fondo de rayos X. Para la obtención del área bajo la curva de cada pico en las muestras, primero se irradian los filtros "limpios" de Nuclepore obteniendo así la radiación de fondo presente, la cual debe ser restada para hacer el ajuste con *AxiI*; también se selecciono solamente la región de interés, es decir el intervalo de energía en el cual emiten los elementos presentes en las muestras, que son los que nos interesa cuantificar. Los picos que se obtienen en el espectro representan a los rayos X emitidos (K o L). En la figura 4.5 se muestra un espectro obtenido a partir de una muestra de aerosoles atmosféricos empleando PIXE con

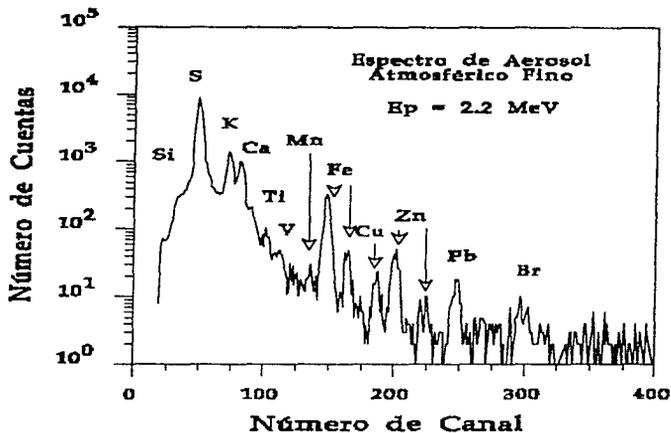


Figura 4.5. Espectro obtenido de una muestra de aerosol atmosférico

un haz de protones de 2.2 MeV, identificando cada elemento presente correspondiente a cada línea de rayos X encontrada con ayuda del programa *Atal*.

4.2.3 Cálculos para obtener la concentración de las muestras atmosféricas.

Con los espectros de cada patrón, la carga empleada y la concentración, se obtiene la curva de sensibilidad $K(Z)$:

$$K(Z) = \frac{N_x}{QC} \quad (4.1)$$

donde N_x^* es el número de cuentas en el espectro para el elemento x con número atómico Z , Q es la carga empleada en μC , y C es la concentración del elemento en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Esta curva se construye graficando $K(Z)$ vs Z (número atómico), después de realizar algunos ajustes a los datos experimentales. (ver figura 4.6)

La sensibilidad está definida como el producto de la eficiencia del detector y la probabilidad de producir rayos X:

$$K(Z) = \epsilon \sigma_X \quad (4.2)$$

Esta curva fue corregida de acuerdo a la posición que ocupaban los patrones y al día en que fueron analizados, ya que debido a fallas en la instalación en el equipo para PIXE, los filtros tienen ángulos sólidos diferentes de acuerdo a la posición que ocupan en el portamuestras; el ángulo sólido es aquel que subtende el detector con respecto a la fuente. Para realizar estas correcciones, el patrón de hierro fue irradiado ocupando todas las posiciones posibles en el portamuestras. Una vez que ocupó la posición 7, el patrón de hierro se expuso todos los días en que se analizaron las muestras en la posición 2, corrigiendo de este modo por posición y por día, respectivamente, por medio de factores que más adelante se explicará cómo se calcularon. Además de aplicar estos factores de corrección se realizó un ajuste por cuadrados mínimos a la curva de sensibilidad.

Para los elementos pesados también se construyó una curva de sensibilidad empleando los patrones: Pb(1), Pb(2) y Bi, obteniendo dos puntos, el primero representa al promedio de los valores de sensibilidad para el Pb y el segundo al Bi.

*Para los elementos: Al, S, P, Cl $N_x =$ cuentas de K + cuentas K
 Para los demás elementos (excepto Bi, Pb y Tl) $N_x =$ cuentas de k
 Para Tl, Bi y Pb $N_x =$ cuentas de $L_3M_4 +$ cuentas de L_3M_5 , que son las líneas L

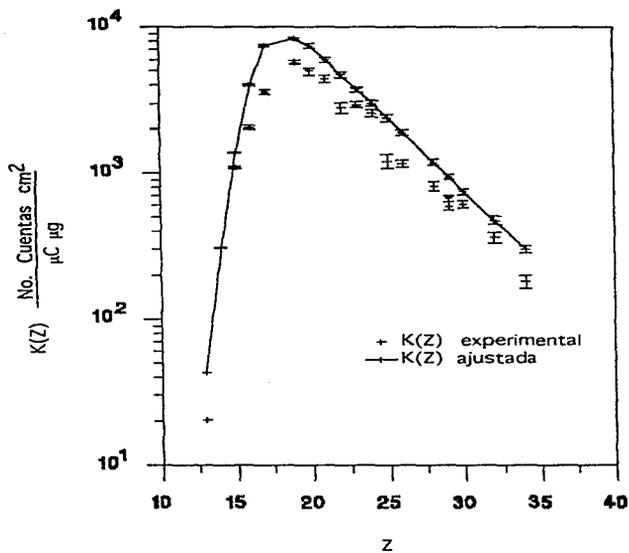


Figura 4.6. Curva de sensibilidad para los patrones

Las incertidumbres de la sensibilidad fueron calculadas con la siguiente ecuación:

$$\delta K(z) = K(z) \sqrt{\left(\frac{\delta N_x}{N_x}\right)^2 + \left(\frac{\delta C}{C}\right)^2} \quad (4.3)$$

Los valores de sensibilidad del hierro, $K(\text{Fe})$, corregidos por posición, se obtienen calculando el factor de día de la siguiente manera:

$$f_d = K_2^D K_2^R \quad (4.4)$$

donde K_2^D es la sensibilidad del hierro ocupando la posición 2 en el día D (D= Noviembre 24, 27, 28, 29 y 30, así como Diciembre 1, 4, 5, 6, 7), y K_2^R es la sensibilidad del hierro en la posición 2 del día de referencia (Noviembre 24).

Una vez obtenido el factor de corrección por día, éste se multiplica por la sensibilidad del hierro obtenida para cada posición en el portamuestras para ser analizados por PIXE, obteniendo así la curva de sensibilidad corregida del hierro de acuerdo a la posición (ver figura 4.7)

$$K_p^C = K_p f_d \quad (4.5)$$

El factor de posición se calculó de la siguiente forma:

$$f_p = K_p / K_2^R \quad (4.6)$$

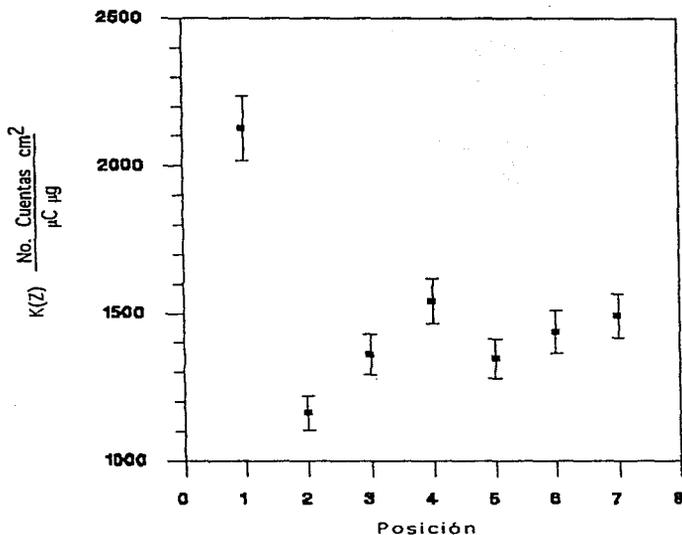


Figura 4.7. Sensibilidad para el patrón de Hierro en función de la posición en el portamuestras

donde K_p es la sensibilidad del hierro en la posición p ($p = 1, 2, \dots, 7$), K_2^R es la sensibilidad del hierro en la posición 2 del día de referencia (Noviembre 24). Si multiplicamos los factores, f_p y f_d , correspondientes para cada patrón de acuerdo al día y la posición que ocupaban durante el análisis por PIXE, por la sensibilidad $K(Z)$ de cada uno de ellos

obtenida de la ecuación 4.1, obtenemos la curva de sensibilidad corregida mostrada en la figura 4.6.

Las curvas de sensibilidad son necesarias para conocer la concentración de cada elemento en las muestras de aerosoles atmosféricos, ya que de la ecuación 4.1 podemos despejar la concentración:

$$C_x = \frac{N_x}{Q \times K(Z)} \quad (4.7)$$

donde C_x es la concentración del elemento x en cada una de las muestras, N_x es el número de cuentas de cada elemento x informado en los espectros de cada filtro expuesto, Q es la carga empleada durante el análisis, y $K(Z)$ es la sensibilidad del elemento x con número atómico Z . Para el cálculo de estas concentraciones se emplearon los factores de corrección por posición en el portamuestras, y un factor de corrección promedio por día igual a 1.28.

Para el caso de las muestras que contenían Ti y V, con números atómicos de 22 y 23 respectivamente, se tuvo que hacer un cálculo adicional para obtener el número de cuentas N_x , ya que en el espectro obtenido se traslapan las áreas para la K_{α} del vanadio con la K_{β} del titanio; es por ello que:

$$N_V = N_{VK_{\alpha}} + N_{TiK_{\beta}} \quad (4.8)$$

Donde N_V es el número de cuentas obtenido del espectro, $N_{VK_{\alpha}}$ es el número de cuentas de $V_{K_{\alpha}}$ y $N_{TiK_{\beta}}$ el número de cuentas de $Ti_{K_{\beta}}$.

En el caso del patrón de Ti se conoce tanto su K_{α} como su K_{β} ; del cociente de estos dos valores obtenemos el número de cuentas en el patrón:

$$N_{Ti}P = K_{\beta Ti} / K_{\alpha Ti} \quad (4.9)$$

donde:

$$K_{\beta Ti} = N_{Ti}P / K_{\alpha Ti} \quad (4.10)$$

despejando de la ecuación 4.8 N_{iK} y sustituyendo la ecuación 4.10 obtenemos:

$$N_{iK} = N_V - N_{Ti}P / K_{\alpha Ti} \quad (4.11)$$

Las ecuaciones anteriores también aplican para el caso de los elementos K y Ca, con números atómicos de 19 y 20 respectivamente, ya que presentan el mismo caso.

Las unidades empleadas para informar las concentraciones de aerosoles en la atmósfera son $\mu\text{g}/\text{m}^3$, por lo que los valores obtenidos de la ecuación 4.7 (en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) deben ser transformados a dichas unidades. Para ello se requiere conocer el flujo de aire succionado por la bomba (en m^3/min), el área de los filtros (en cm^2), y el tiempo de muestreo (en min):

$$D_x = C_x A V / T \quad (4.12)$$

donde D_x es la concentración del elemento x en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, C_x es la concentración obtenida de la ecuación (4.7) en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, A es el área de los filtros: para los filtros 0.4 NUC $A = 4.91 \text{ cm}^2$ y para los filtros 8 NUC $A = 17.35 \text{ cm}^2$, V es el flujo de aire en m^3/min y T es el tiempo de exposición de los filtros en la atmósfera en min.

Una vez que se tienen los datos de concentración en las unidades correctas, es posible realizar los cálculos para obtener un modelo de receptor para los aerosoles analizados*, del cual obtendremos información acerca de las posibles fuentes emisoras y su contribución a la atmósfera.

* ver capítulo 3

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. Concentraciones en los tres períodos del día.

Los primeros resultados de importancia básica en esta tesis experimental, son los que se refieren a la masa total y concentración total de partículas colectadas en los filtros, lo cual nos da una idea muy general de la presencia de los aerosoles atmosféricos en la zona estudiada; los valores obtenidos se muestran a continuación en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Masa y concentración totales en los aerosoles atmosféricos

Filtro	Horario	Masa promedio en μg	Desviación típica	Concentración promedio en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Desviación típica
0.4NUC	9:00 h - 15:00 h	97	1.8	33	0.64
	15:00 h - 21:00 h	62	1.7	18	0.52
	21:00 h - 9:00 h	74	2.4	10	0.36
	Total	78	0.65	20	0.23
8NUC	9:00 h - 15:00 h	99	7.3	40	3.3
	15:00 h - 21:00 h	55	1.4	21	0.65
	21:00 h - 9:00 h	72	2.5	8	0.22
	Total	76	1.5	23	.69

En la tabla 5.1, se puede observar que en ambos filtros se obtuvo aproximadamente la misma masa depositada en los tres periodos de muestreo; es importante notar que a pesar de ser mayor el tiempo de exposición de los filtros en el tercer periodo, es decir, en la noche, la masa depositada es menor que aquella acumulada de 9:00 h a 15 h, lo cual indica que la presencia de partículas es mucho mayor en la mañana, debido principalmente a que en este periodo del día la actividad humana se ve incrementada (mayor tráfico vehicular, actividad industrial, etc); por otro lado en ambos tipos de filtros se observa una disminución másica considerable en la colección de partículas en el periodo de 15:00 h a 21:00 h (en la tarde).

Estos resultados son más fáciles de interpretar en términos de concentración de los aerosoles, ya que se toma en cuenta el tiempo de exposición de los filtros, siendo los dos primeros periodos de 6 horas promedio, mientras que en el tercero fueron 12 horas de exposición; de este modo se obtiene la cantidad en masa de partículas colectadas por unidad volumen de aire succionado por el equipo de muestreo SFU. Al igual que en términos de masa, la concentración de los aerosoles de partículas finas es aproximadamente la misma que presentan los aerosoles de partículas gruesas en un mismo periodo; sin embargo, expresando los resultados en unidades de concentración se observa de mejor manera cómo la concentración de aerosoles varía en forma decreciente a lo largo del día, siendo muy grande la diferencia de concentraciones de partículas entre el día y la noche, destacando así la importancia de un estudio de concentración de aerosoles en diferentes periodos del día, ya que el valor promedio de la concentración total no representa de forma adecuada o real la cantidad en masa de partículas suspendidas en el aire a determinada hora, quedando muy por abajo del valor máximo obtenido en el día (Las normas se establecen, por lo general, en promedio de 24 horas). A continuación se presentarán los resultados en cuanto a la composición que presentan los aerosoles, lo cual permitirá conocer cómo están distribuidos los elementos en ambas fracciones (aerosoles de partículas finas y aerosoles de partículas gruesas), y poder determinar la contribución de cada uno de ellos en la masa depositada.

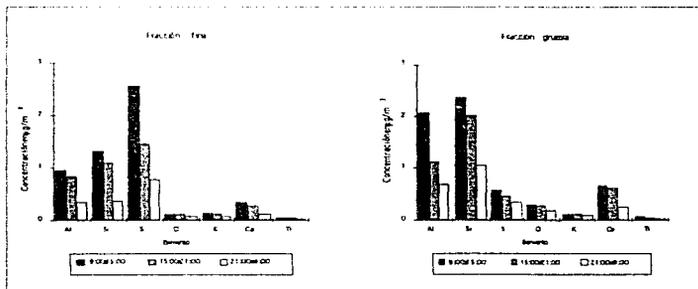


Figura 5.1. Gráficas de concentraciones promedio en los tres periodos de muestreo

Como se mencionó en el capítulo anterior, de los espectros resultantes al aplicar la técnica de análisis PIXE a las muestras de aerosoles colectadas en Ciudad Universitaria, se obtiene el número de cuentas acumuladas de cada elemento presente en los filtros expuestos en la atmósfera. En este caso los elementos identificados fueron: Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br y Pb, tanto para la fracción gruesa como para la fracción fina. De la ecuación 4.7 se obtuvieron las concentraciones de cada elemento para cada una de las muestras en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ y al aplicar la ecuación 4.12 estas concentraciones quedan en unidades de $\mu\text{g}/\text{m}^3$. En las figuras 5.1 y 5.2 se muestran las concentraciones promedio para cada periodo del día de los elementos en los aerosoles tanto de partículas finas (fracción fina) como de partículas gruesas (fracción gruesa). Al analizar los filtros limpios con PIXE se observó que estos tenían altas concentraciones de bromo, especialmente los filtros 8NUC (ver tabla 5.2), lo cual indicaba que la presencia de este elemento en los filtros se debía principalmente a la composición química de éstos; es por ello que se decidió no tomársele en cuenta para el presente estudio, a pesar de que es un elemento importante en la emisión de contaminantes por automóviles (gasolina).

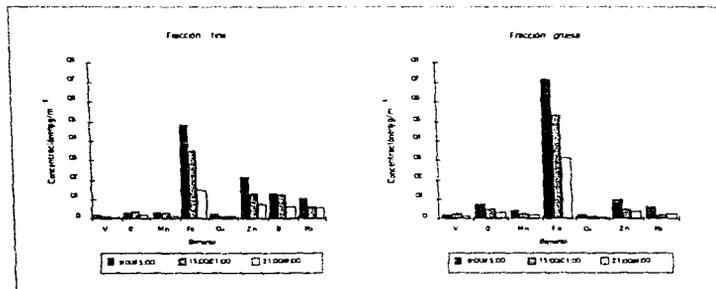


Figura 5.2. Gráficas de concentraciones promedio en los tres periodos de muestreo

Tabla 5.2 Concentraciones de Br en los filtros limpios y en las muestras en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

FILTRO	Concentración promedio en las muestras	Concentración en los filtros limpios
0.4NUC	0.084 ± 0.017	0.046 ± 0.010
8NUC	0.166 ± 0.020	0.125 ± 0.016

La diferencia entre la fracción fina y la fracción gruesa no sólo radica en la distribución de tamaños de las partículas, si no también en la composición que cada una de ellas presenta de acuerdo a la naturaleza de la fuente emisora de contaminantes. La fracción fina se origina principalmente a partir de procesos químicos de origen antropogénico, mientras que la fracción gruesa está compuesta principalmente por elementos provenientes de fuentes naturales como el suelo o el mar (si es que el receptor se encuentra cerca de la costa) debido a procesos mecánicos; de este modo se encontró que elementos como el S, Pb, y Zn presentan concentraciones más altas en la fracción fina,, mientras que los elementos de origen natural, como Al, Si, Ca, Ti y Fe, presentan mayor concentración en la fracción gruesa. La presencia de Cl en la zona estudiada, resulta un poco desconcertante, ya que es más común encontrar a este elemento en lugares donde el agua de mar es una fuente importante (Andrade, F. 1993). En los resultados se observa que el Cl presenta mayor concentración en los aerosoles de partículas gruesas. Algunos elementos como Mn, Cu y K, presentan prácticamente las mismas concentraciones en ambas fracciones, mientras que el V y Cr, componentes importantes de los combustibles, tienden a mostrar concentraciones más altas en los aerosoles gruesos, siendo este resultado contrario a lo esperado.

Por otro lado, el comportamiento general de las concentraciones de cada elemento en ambas fracciones tiende a disminuir conforme avanza el día, debido a la menor actividad humana, lo cual también se había observado en los resultados de concentración total mostrados en la tabla 5.1. Si analizamos las gráficas de concentraciones promedio para cada elemento, éstas nos muestran que los componentes principales de los aerosoles en la zona de estudio, en ambos intervalos de tamaño de partículas, son: Al, Si, Ca, Fe y S, los cuatro primeros de origen natural y el último antropogénico.

5.2. Modelo de Receptor

El objetivo principal de esta tesis es poder establecer un modelo de receptor que permita identificar los elementos correlacionados entre sí y que provienen de una misma fuente emisora; para ello, el primer paso es elaborar la matriz de correlación para cada fracción de los aerosoles a partir de las concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de los elementos en todas las muestras. Los coeficientes de correlación dependen de la relación que existe entre un elemento con otro, así, si su valor absoluto es muy cercano a 1 quiere decir que ambos elementos están muy bien correlacionados, el caso opuesto es el de un coeficiente con valor de cero indicándonos que no existe relación entre ellos. En las tablas 5.3 y 5.4 se muestran las matrices de correlación para la fracción fina y la fracción gruesa respectivamente. Las matrices de correlación se obtuvieron empleando el programa de cómputo *Statistica* (Statsoft, 1991).

En la fracción fina de los aerosoles, la matriz de correlación (tabla 5.3) define perfectamente dos grupos:

1. Si, K, Ca, Ti, Mn y Fe,
2. S, V y Pb

Por otro lado, en la fracción gruesa, la matriz de correlación (tabla 5.4) no muestra valores tan claros como en el caso anterior, los coeficientes obtenidos no alcanzan valores mayores a 0.70, siendo los elementos más correlacionados el Si, Fe y Ti, y por otro lado el Cl con el S y el Mn.

El cálculo de la matriz de correlación, permite formarnos una idea básica de las posibles fuentes emisoras de algunos elementos bien correlacionados; sin embargo, quedan sin explicación muchos otros que presentan coeficientes de correlación

Tabla 5.3 Matriz de correlación para la fracción fina

	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
Al	1.00													
Si	0.22	1.00												
S	0.15	0.22	1.00											
Cl	0.01	0.45	0.27	1.00										
K	0.05	0.71	0.38	0.49	1.00									
Ca	0.23	0.74	0.28	0.32	0.63	1.00								
Ti	0.11	0.71	0.15	0.21	0.48	0.74	1.00							
V	0.15	0.14	0.64	0.07	0.25	0.16	0.17	1.00						
Cr	0.17	0.30	0.38	0.42	0.28	0.31	0.26	0.43	1.00					
Mn	0.24	0.36	0.48	0.36	0.41	0.50	0.39	0.28	0.56	1.00				
Fe	0.27	0.70	0.48	0.33	0.59	0.86	0.79	0.32	0.36	0.70	1.00			
Cu	0.27	0.25	0.49	0.20	0.25	0.28	0.25	0.13	0.15	0.37	0.45	1.00		
Zn	0.19	0.31	0.47	0.47	0.39	0.28	0.18	0.24	0.38	0.49	0.38	0.54	1.00	
Pb	0.07	0.08	0.61	0.06	0.33	0.09	0.12	0.46	0.30	0.40	0.33	0.47	0.44	1.00

Tabla 5.4 Matriz de correlación para la fracción gruesa

	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
Al	1.00													
Si	0.34	1.00												
S	0.20	0.36	1.00											
Cl	0.15	0.35	0.69	1.00										
K	0.21	0.47	0.49	0.26	1.00									
Ca	0.22	0.43	0.40	0.25	0.38	1.00								
Ti	0.35	0.51	0.28	0.14	0.52	0.45	1.00							
V	0.00	0.25	0.16	0.27	0.11	0.10	0.12	1.00						
Cr	0.27	0.20	0.48	0.55	0.09	0.32	0.21	0.36	1.00					
Mn	0.10	0.25	0.53	0.64	0.19	0.23	0.14	0.41	0.61	1.00				
Fe	0.34	0.68	0.51	0.47	0.50	0.50	0.60	0.22	0.43	0.48	1.00			
Cu	0.06	0.12	0.34	0.21	0.24	0.26	0.13	-0.07	-0.02	0.13	0.16	1.00		
Zn	-0.03	0.27	0.55	0.25	0.41	0.25	0.17	0.03	0.15	0.39	0.46	0.25	1.00	
Pb	0.25	0.27	0.41	0.46	0.24	-0.02	0.02	-0.11	0.24	0.14	0.25	-0.09	0.16	1.00

bajos; por ello se emplean métodos estadísticos como el Análisis de Componentes Principales PCA (ver capítulo 3), que clasifica en su totalidad a los elementos en un número pequeño de factores, los cuales representan a las fuentes emisoras, y además nos permite determinar la contribución de cada una de estas fuentes al total de la masa contenida en los aerosoles. El análisis de los aerosoles utilizando PCA se llevó a cabo con el programa *Statistica* (Statsoft, 1991).

Tabla 5.5. Cargas de los factores en la fracción fina

Elemento	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Comunalidades
Al	0.21	0.04	-0.19	0.62	0.47
Si	0.84	0.01	0.29	0.08	0.80
S	0.12	0.78	0.20	0.029	0.75
Cl	0.26	0.05	0.86	-0.05	0.81
K	0.63	0.23	0.45	0.00	0.66
Ca	0.90	0.09	0.12	0.15	0.86
Ti	0.88	0.07	-0.02	0.08	0.79
V	0.14	0.88	-0.10	-0.07	0.81
Cr	0.25	0.55	0.39	-0.07	0.53
Mn	0.42	0.44	0.32	0.31	0.58
Fe	0.84	0.30	0.11	0.31	0.91
Cu	0.12	0.20	0.25	0.80	0.76
Zn	0.08	0.30	0.64	0.49	0.76
Pb	-0.02	0.71	0.13	0.36	0.66

Tabla 5.6. Cargas de los factores en la fracción gruesa

Elemento	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Comunalidades
Al	0.58	0.03	-0.25	0.38	0.55
Si	0.75	0.19	0.11	0.16	0.63
S	0.26	0.47	0.59	0.41	0.80
Cl	0.11	0.68	0.30	0.44	0.77
K	0.61	0.00	0.46	0.15	0.60
Ca	0.62	0.19	0.30	-0.14	0.53
Ti	0.84	0.04	0.07	-0.08	0.72
V	0.15	0.70	-0.16	-0.35	0.66
Cr	0.20	0.79	-0.05	0.20	0.70
Mn	0.08	0.82	0.27	0.07	0.77
Fe	0.71	0.38	0.26	0.15	0.75
Cu	0.11	-0.06	0.71	-0.12	0.53
Zn	0.15	0.18	0.73	0.12	0.60
Pb	0.08	0.11	0.02	0.91	0.85

Los resultados que se muestran en las tablas 5.5 y 5.6 son los correspondientes a las cargas de los factores obtenidos después de una rotación VARIMAX (maximización de la varianza), los cuales definen la correlación de los elementos con cada fuente (factor). También se incluyen los valores de las comunalidades (porcentaje en varianza de cada elemento debida al total de los factores), estos valores deben ser cercanos a uno, dado que PCA implica una normalización de las concentraciones de cada elemento.

En la fracción fina los eigenvalores para los factores fueron: 5.8, 2.07, 1.2 y 1.1, representando el 73% de la varianza total, mientras que en la fracción gruesa presentaron los siguientes valores: 5.0, 1.8, 1.4 y 1.3 que equivalen al 68 % de la varianza total, como se puede observar el primer factor presenta el valor más alto de eigenvalores.

Las fuentes identificadas a partir de PCA para las fracciones fina y gruesa se muestran en la tabla 5.7

Tabla 5.7 Fuentes emisoras de contaminantes

Partículas finas	Partículas gruesas
Suelo : Si, Ca, K, Ti, y Fe.	Suelo: Al, Si, Ca, K, Ti y Fe
Gasolina-Industria-Combustóleo: S, V, Cr, Mn, y Pb	Combustóleo: Cl, V, Cr y Mn
Cl-Zn	Industria: S, Cu y Zn
Cu-Industria: Cu, Al	Gasolina : Pb

En ambas fracciones se observa una clara división entre las fuentes naturales y las antropogénicas, como era de esperarse, agrupando de este modo los elementos Si, Cu, Ti y Fe que son producto de una fuente natural como es el suelo. Es raro que el Al, siendo de los elementos más comunes en la composición del suelo, no se encuentre dentro de este grupo en la fracción fina; sin embargo su presencia dentro de una fuente antropogénica puede deberse a su uso en las industrias de automóviles, eléctrica, fundidoras y de utensilios. Cerca de Ciudad Universitaria, en el norte, se encuentra una fundidora que probablemente contribuye a la concentración de aluminio en la fracción fina de los aerosoles estudiados. La fuente compuesta de los elementos Cl y Zn, también presenta dificultad para ser interpretada, en primera porque el Zn también se origina principalmente de fundidoras como es el caso del Cu, por lo tanto se esperaba que estos dos elementos se encontrarán en un mismo grupo, y en segunda resulta más difícil de

explicar la relación que presenta con el Cl, elemento, que como antes se mencionó, es común de encontrar en aerosoles de origen marino. El último grupo por mencionar en la fracción fina es aquel que se refiere a los elementos provenientes de la gasolina (Pb principalmente), de la industria (S) y el combustóleo (S, V y Cr). El combustóleo se emplea en industrias, en la generación de energía y servicios.

En la fracción gruesa, además de identificarse al suelo como fuente de contaminación, se encuentra al V y Cr relacionándose con el combustóleo, en este grupo aparecen también el Mn y el Cl; las otras fuentes de partículas gruesas son la industria y la gasolina, en la primera encontramos al S, Cu y Zn, y en la segunda al Pb. El Mn es un elemento de origen natural principalmente, sin embargo, en ambas fracciones lo encontramos dentro de las fuentes antropogénicas, en el mismo grupo del V y el Cr. Resulta un poco desconcertante no encontrar correlacionado al S con los elementos V y Cr, ya que los tres son componentes principales del combustóleo. Este hecho, indica que el S en la fracción fina tiene un origen distinto al S colectado en la fracción gruesa. Al principio se pensó que esto podía deberse a que, al Este y muy cerca de C.U., existe una planta de asfalto, material rico en S, la cual podría ser la principal fuente emisora de S en las partículas gruesas, sin embargo, se han hecho estudios de la influencia que tiene ciertos parámetros meteorológicos en la presencia de los elementos en esta parte de la ZMCM. Un estudio de este tipo y paralelo a esta tesis (Morales, 1996), permitió obtener la correlación existente entre el viento y la concentración de los elementos que constituyen ambas fracciones de los aerosoles. En este estudio se encontró que los vientos predominantes son los del Noroeste, durante la mañana y la tarde, lo que descarta la posibilidad de que el S colectado en la fracción gruesa provenga de la planta de asfalto. Por lo tanto el S colectado se atribuye a industrias que se encuentran en el norte y que los vientos transportan al Suroeste de la ZMCM.

Por lo anteriormente expuesto, es oportuno recalcar la importancia de los parámetros meteorológicos en el estudio de aerosoles atmosféricos, ya que ellos permiten explicar de mejor manera la correlación entre los diferentes contaminantes encontrados en una zona de estudio, es decir, muchas veces los elementos detectados no se originan cerca del sitio de muestreo, y su presencia se debe principalmente a corrientes de viento que los arrastran hasta él.

De acuerdo a la clasificación por fuentes emisoras de contaminantes obtenidas por PCA, se presentan, a continuación, gráficas que representan la variación de concentraciones durante el día para algunos de los elementos. En el eje de las abscisas se representan los días de muestreo por intervalos de lunes a viernes, los días que aparecen en las gráficas corresponden a cada lunes del estudio realizado. A excepción del primer viernes (25 de agosto) en el horario de 9:00 h a 21:00 h no se tomaron muestras, es por esto que las líneas se ven interrumpidas, este mismo caso se presenta el 14 de agosto en la mañana (9:00 h a 15:00 h) ya que el muestreo se inició ese día a las 15:00 h, y los días 30 de agosto en la tarde (15:00 h a 21:00 h) y el 31 del mismo mes por la mañana y la noche debido a que se fininterrumpió la energía eléctrica en el Instituto de física.

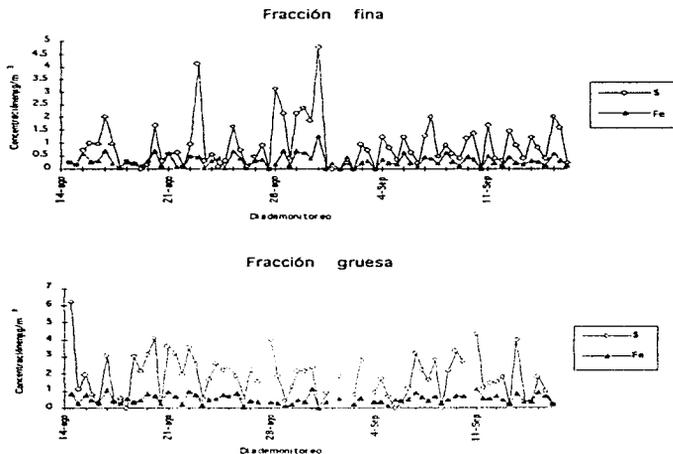


Figura 5.3 Concentración de silicio y hierro durante los 24 días de muestreo

La figura 5.3 muestra las concentraciones del Si y Fe, en las fracciones gruesa y fina. Como ya se ha mencionado, estos dos elementos son de origen natural, por lo que las concentraciones que presentan en la fracción gruesa son mayores que en la fracción fina. El comportamiento de ambos elementos es muy parecido en ambas fracciones, lo cual se debe a que provienen de la misma fuente (suelo), observando la mayoría de las veces el decremento de concentraciones antes mencionado en el transcurso del día. Es interesante observar que los valores registrados, principalmente del Si, algunas veces son mayores en la fracción fina que en la fracción gruesa. Por ejemplo, del 28 al 30 de agosto, así como el 22 del mismo mes, presentando concentraciones muy altas aún en la noche (29 de agosto); esto puede estar relacionado con la ausencia de lluvias registrada a finales de agosto, y que posiblemente, al no estar tan mojada la tierra, facilita el arrastre de partículas, sobre todo de las más pequeñas; en la fracción gruesa no se observan variaciones bruscas en las concentraciones.

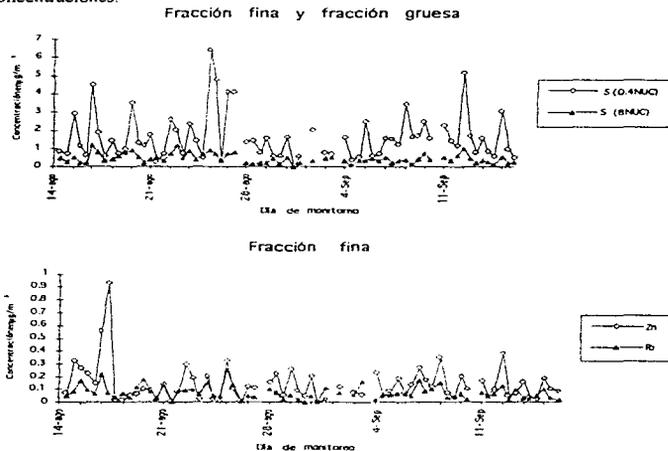


Figura 5.4. Concentraciones de azufre, zinc y plomo durante los 24 días de muestreo

En el caso de los elementos de origen antropogénico, los valores de la concentración son mayores en la fracción fina que en la fracción gruesa. En la figura 5.4 se muestran las concentraciones de S que es el elemento antropogénico que se presenta en mayor cantidad. En la semana del 28 de agosto al 1 de septiembre se observa una disminución en las concentraciones de este elemento. Con el PCA se determinó que la fuente principal de emisión de azufre en la zona estudiada era en la fracción fina la denominada Gasolina-Industria-combustóleo, y en la fracción gruesa en la fuente correspondiente a la Industria. Por ello se observan comportamientos diferentes entre ambas fracciones, y mientras que la fracción fina presenta máximos muy bien marcados, la fracción gruesa muestra un comportamiento más o menos uniforme durante todos los días del estudio.

En la figura 5.4 se graficaron también las concentraciones de Zn y Pb encontradas en la fracción fina. Estos dos elementos no provienen de una misma fuente; sin embargo, los resultados de ambos reflejan el incremento de la actividad humana en la mañana, para el caso del Zn se registró un valor máximo de aproximadamente $0.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ el 16 de agosto en la tarde. El valor máximo de concentración de Pb se observó el día 24 de agosto con $0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Si observamos el comportamiento de las concentraciones del Pb y del S en la fracción fina en los tres períodos del día, notaremos que éste es muy parecido, debido a la alta correlación entre ambos elementos, que los identifica dentro de una misma fuente.

Hasta este momento sólo se ha hablado de elementos altamente correlacionados entre sí, que se agrupan para identificar las diferentes fuentes de contaminación; sin embargo otro aspecto importante es el determinar la contribución elemental de cada fuente, así como su contribución a la masa total. Esto se realiza a partir de los resultados obtenidos con el PCA.

En las tablas 5.8 y 5.9 se muestran los perfiles de concentración para cada fuente, es decir, la contribución de cada una de ellas a la concentración de cada elemento presente en la atmósfera. Estos valores se obtienen multiplicando las cargas de los factores por la desviación típica de los elementos. El Mn presentó un valor muy grande de incertidumbre, en la fracción fina, debido a la baja concentración del elemento en la atmósfera, por ello no aparece en la tabla 5.8.

Tabla 5.8. Contribución de cada fuente a cada elemento en la masa fina en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Elemento	Factor 1 suelo	Factor 2 gasolina- industria- combustóleo	Factor 3 Cl-Zn	Factor 4 Cu-industria
Al				410 \pm 120
Si	610 \pm 64			
S		786 \pm 220		
Cl			35 \pm 3.2	
K	35 \pm 9.5			
Ca	130 \pm 8.6			
Ti	17 \pm 1.3			
V		14 \pm 4.0		
Cr		8.1 \pm 2.9		
Mn				
Fe	150 \pm 16			
Cu				7.0 \pm 0.9
Zn			73 \pm 19	
Pb		28 \pm 9.2		

Tabla 5.9. Contribución de cada fuente a cada elemento en la masa gruesa en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Elemento	Factor 1 suelo	Factor 2 combustóleo	Factor 3 industria	Factor 4 gasolina
Al	1100 \pm 340			
Si	750 \pm 130			
S			115 \pm 36	
Cl		63 \pm 19		
K	32 \pm 9.5			
Ca	220 \pm 180			
Ti	30 \pm 3.2			
V		17 \pm 5.9		
Cr		22 \pm 6.7		
Mn		12 \pm 3.0		
Fe	147 \pm 30			
Cu			8.1 \pm 1.7	
Zn			27 \pm 5.1	
Pb				32 \pm 1.9

Las contribuciones de cada fuente a la masa total se calcularon a partir de estimar los registros absolutos de los componentes principales (*absolute PC scores* ó APCS), y realizar una regresión lineal múltiple de la masa total (masa de todos los elementos en cada muestra), empleando el programa *Statistica* (Statsoft, 1991) [ecuaciones 3.21 y 3.22]. Los coeficientes obtenidos se muestran en la figura 5.5 en cantidades porcentuales. Estos valores, muestran que la principal contribución es aquella debida al suelo, lo cual es explicable, ya que C.U. se localiza dentro de una extensión bastante grande de suelo volcánico, y la circulación de vehículos así como la cantidad de industrias cercanas a la zona son relativamente pequeñas; sin embargo, no se puede descartar la influencia de parámetros meteorológicos como el viento en la presencia de los contaminantes en una zona determinada. Por otro lado, en la fracción fina (la cual representa un mayor riesgo para la salud debido a la mayor facilidad de penetración de estas partículas al organismo), se observa que la contribución de las fuentes de origen antropogénico se incrementa en casi un 20% con respecto a las concentraciones de los mismos elementos presentes en la fracción gruesa.

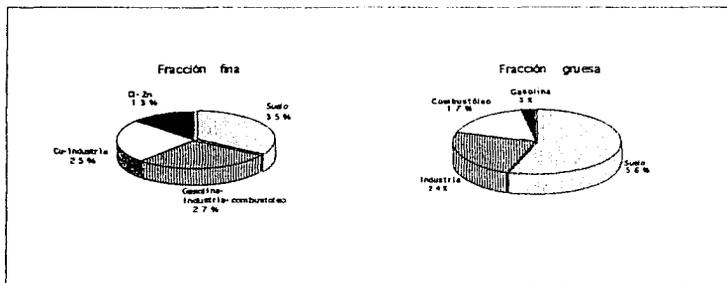


Figura 5.5 Contribución relativa de cada fuente a la masa total

Finalmente se presentarán algunas comparaciones de los resultados obtenidos con los de otros estudios realizados. Es muy importante mencionar que actualmente las normas existentes en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) relacionadas con la presencia de partículas suspendidas, no abarcan el conocimiento de la composición elemental de los aerosoles, limitándose únicamente a establecer valores máximos permisibles de concentración para partículas menores a $10\ \mu\text{m}$ (PM10) o bien para Partículas Suspendidas Totales (PST)*, estos valores son: $150\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $275\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente; sin embargo no se pueden realizar comparaciones con los resultados obtenidos en esta tesis, ya que como se ha venido señalando se colectaron, por un lado partículas menores a $2.5\ \mu\text{m}$, y por otro partículas entre $2.5\ \mu\text{m}$ y $15\ \mu\text{m}$. De acuerdo a criterios internacionales el valor promedio máximo permisible de plomo en tres meses para partículas PST es de $1.5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Comisión Nacional de Ecología, 1991), límite que no se rebasó durante este estudio; sin embargo es importante mencionar que este contaminante describe un comportamiento estacional, siendo menores las concentraciones durante el segundo y tercer trimestres que durante el resto del año (Comisión Nacional de Ecología, 1991), es decir, en primavera y verano, que es el periodo en que se llevó a cabo el muestreo para el presente estudio.

5.3. Comparación con otros estudios realizados en la ZMCM

A continuación se comparan los resultados obtenidos con dos estudios realizados también en la ZMCM. Uno de ellos se llevó a cabo en el Museo Tecnológico, el cual se encuentra en el Bosque de Chapultepec, las muestras para este caso se tomaron de 6:00 h a 12:00 h, del 22 al 28 de agosto de 1990 (Miranda, J, 1992); el otro se refiere a un estudio realizado en el otoño de 1993, en el Instituto de Física, donde las muestras fueron tomadas de 8:00 h a 14:00 h (Miranda, J, 1995). Los valores que aparecen en la tabla 5.9 correspondientes al estudio de aerosoles en el Suroeste de la ZMCM, son los del primer periodo del día.

En los dos estudios que se comparan con el de esta tesis, se observa el mismo comportamiento de los elementos medidos, en cuanto a que se distinguen perfectamente

* PST = partículas con diámetros hasta de $100\ \mu\text{m}$

los de origen natural, presentando una concentración más alta en la fracción gruesa, y los de origen antropogénico, con concentraciones mayores en la fracción fina.

La explicación de las diferencias encontradas en los tres estudios, radica principalmente en dos factores: (1) la condición climática (el período de lluvias se presenta en el verano), (2) y la zona donde se realiza el muestreo, la cual tiene características específicas de actividad industrial y tránsito vehicular. El caso de C.U., como se mencionó anteriormente, se trata de una zona de bajos niveles de tráfico y pocas industrias alrededor, por otro lado el Museo Tecnológico se encuentra cerca de una zona industrial y presenta gran carga vehicular.

Tabla 5 10. Comparación de las concentraciones de los elementos presentes en los aerosoles de C.U.

Elemento	C.U.		Museo Tecnológico		C.U.	
	Verano de 1995	agosto 1990	Otoño de 1993			
	Fracción fina	Fracción gruesa	Fracción fina	Fracción gruesa	Fracción fina	Fracción gruesa
Si	1.30	2.37	0.543	2.91	1.94	16.3
S	2.57	0.566	4.28	1.42	3.77	1.14
K	0.142	0.116	0.347	0.356	0.159	0.530
Ca	0.336	0.666	0.332	2.362	0.220	3.16
V	0.017	0.022	0.085	0.064	0.021	0.027
Fe	0.488	0.716	0.240	0.797	0.198	1.95
Zn	0.215	0.100	0.491	0.157	0.096	0.081
Pb	0.104	0.061	0.563	0.177	0.081	0.020

En otoño se observa un aumento considerable, con respecto al verano, de las concentraciones en la fracción gruesa debido, probablemente, a que en temporadas secas, se facilita el arrastre de las partículas del suelo, este valor es sumamente alto para el Si. Para los elementos de origen antropogénico se observa que la concentración de Zn y Pb fué más alta en el verano de 1995; según estadísticas de la Comisión Nacional de Ecología, la concentración de Pb disminuye en el período de verano, y se ve intensificada en otoño e invierno, debido a las inversiones térmicas (principalmente de enero y febrero), cosa que

no se observa en los resultados de la tabla 5.10, la posible causa de esta contradicción puede ser que las muestras en 1995 se tomaron del 14 de agosto al 14 de septiembre, es decir, no se abarcó toda la temporada correspondiente al verano, dado que las lluvias son más frecuentes en los meses de junio y julio es probable que la concentración promedio trimestral sea más baja, lo mismo ocurriría con el Zn. En las concentraciones de S se observa que estas fueron mayores en el otoño tanto en la fracción fina como en la gruesa. El V presentó prácticamente las mismas concentraciones en los dos periodos del año.

Como era de esperarse, las concentraciones de S, V, Zn y Pb muestran valores de concentración más altos en el estudio del Museo Tecnológico, debido a la cercanía de las industrias y la cantidad de vehículos que circulan por la zona. Respecto a la fracción gruesa que representa principalmente a los elementos derivados del suelo, éstos presentan casi la misma concentración en ambos sitios durante el estudio de agosto, excepto el Ca y K, atribuible a la composición específica del suelo en la zona.

En el estudio realizado en otoño, también se determinó la contribución de las fuentes contaminantes a la atmósfera, en este caso las fuentes identificadas fueron para la fracción fina: Suelo tipo I (Al, Si principalmente), suelo tipo II (Ca, Mn y Fe), Combustóleo (S, V y Cr) y gasolina-industria (Pb, Cu y Zn). Para la fracción gruesa: suelo, industria (Cl, V, Cu y Ni), Combustóleo (S y V) e indeterminada (P, S y Cl). Los valores más altos de contribución relativa son debidos a la fuente natural (suelo), siendo para la fracción fina de 60.4 % (sumando suelo tipo I y suelo tipo II), y para la fracción gruesa de 73.2 %, siendo considerablemente altos con los obtenidos en el verano (34 % en fracción fina y 55.8 % en la fracción gruesa), lo cual indica que en otoño, temporada seca, existen concentraciones más altas de partículas provenientes del suelo, estando por mucho la principal fuente emisora en C.U. aunque también debe considerarse el efecto de transporte. La siguiente fuente que contribuye más a la presencia de aerosoles, es el combustóleo, con valores de 26.8 % (fracción fina) y 13.6 % (fracción gruesa). El principal elemento proveniente de esta fuente es el S, el cual también se encuentra dentro del segundo grupo más importante, en cuanto a emisión de contaminantes en el estudio de verano, los valores de contribución de las fuentes a este elemento son: 27.3 % en la fracción fina y 24.5 % en la fracción gruesa. Un aspecto importante en el estudio de otoño, es que la contribución de las fuentes del Pb, es única y exclusivamente observable

en las partículas finas, mientras que en el estudio de 1995 (verano) la contribución en la fracción gruesa es de 2.7 %.

6. CONCLUSIONES

Con base en los resultados expuestos en el capítulo anterior se puede concluir que:

Los elementos presentes en las muestras fueron los mismos en ambos tamaños de partículas colectadas, siendo las concentraciones de los de origen natural mayores en la fracción gruesa que en la fracción fina, ocurriendo lo contrario para los elementos de origen antropogénico, que son producto de actividades humanas. Los elementos que se encontraron en mayor cantidad fueron: el Al, Si y S.

Se observó que las concentraciones promedio de las partículas suspendidas, en su masa total y por lo tanto elemental, presentan valores más altos en el primer periodo del día, disminuyendo considerablemente en los otros dos.

El modelo de receptor obtenido por medio del método estadístico multivariable PCA, define perfectamente las fuentes emisoras de contaminantes en ambas fracciones, agrupando los elementos altamente correlacionados entre sí dentro de un mismo grupo. Se determinaron cuatro fuentes para cada intervalo de tamaño de partículas, donde la fuente emisora principal es el suelo, contribuyendo en la fracción gruesa con el 55.8 % de la masa total, y en la fracción fina con el 34 %. En la fracción gruesa se encontró que la gasolina, principal fuente de Pb, contribuye únicamente con el 2.7 %, mientras que en la fracción fina, la fuente gasolina-industria-combustóleo (Pb, V, Cr y S), representa el 27.3 %. Desconcertante fue la correlación presentada entre el Al y el Cu, en la fracción fina, ya que se esperaba que el Al permaneciera en el grupo de los elementos de origen natural. En cuanto a la presencia de Cl en los aerosoles atmosféricos, se puede suponer que se debe a una fuente externa y que es trasladado por acción del viento a la ZMCM. Su concentración es mayor en la fracción fina.

La comparación de resultados con otros estudios llevados a cabo en la ZMCM, muestran que, en temporadas secas, la contribución de fuentes naturales es mucho mayor que la observada en el verano. Por otro lado los elementos característicos de fuentes

antropogénicas, como es el caso del Pb y del Zn, presentan concentraciones más elevadas en zonas donde la carga vehicular y la actividad industrial son más intensas. Esto permite establecer que las concentraciones de elementos en los aerosoles de cierta zona no reflejan la situación real para toda la ZMCM.

La importancia de los aerosoles atmosféricos en el problema de contaminación actual, no sólo en la Ciudad de México, sino también en otras ciudades importantes del país y del mundo, radica en el daño que representan para la salud. Es por ello que se considera importante el conocimiento, en cuanto a su composición y concentración. Para mejorar la calidad del aire, las autoridades se han dedicado exclusivamente a regular, por un lado, la emisión de contaminantes gaseosos y por otro la masa de PST y PM10. En este último caso no han atacado al problema desde su raíz, ya que no se conoce, de forma cualitativa y cuantitativa los elementos que las integran. Por ello sería muy beneficioso que además de una simple determinación gravimétrica de partículas, se pudiera llevar a cabo un análisis, ya sea de tipo nuclear, como en el caso de este estudio, o bien de otro tipo. Dado el alto costo del equipo para las técnicas nucleares, las autoridades deberían prever la posibilidad de hacer convenios con instituciones que ya cuenten con él, como la U.N.A.M., específicamente el Instituto de Física, que además cuenta con investigadores y técnicos altamente calificados.

En cuanto a la técnica nuclear de análisis, PIXE, es importante mencionar la ventaja que ella representa para estudios ambientales, en general, ya que su aplicación no se limita únicamente al estudio de aerosoles atmosféricos, sino también puede emplearse para determinar elementos en agua o suelo, si se preparan las muestras de forma adecuada. Del mismo modo, los Métodos Estadísticos Multivariados son una herramienta importante para determinar modelos de receptor en cualquier área de la ingeniería ambiental.

7. APENDICE.

7.1 Técnicas Nucleares. PIXE

Las técnicas nucleares se basan en la incidencia de un haz de iones sobre un blanco, de manera que se obtenga cierto tipo de radiación emitida por dicho blanco, que proporcionará información sobre el Lo que caracteriza a cada técnica es el tipo de proyectil y de radiación emitida.

Los primeros experimentos en la física nuclear se efectuaron por medio de dos fuentes productoras de partículas energéticas: las fuentes emisoras de partículas alfa (como el radio, el polonio y el torio), y los rayos cósmicos, en 1907. La emisión de partículas alfa de estas fuentes es muy pequeña, sin embargo, se pudieron descubrir algunos fenómenos importantes, como es el caso del modelo nuclear del átomo (Miranda, 1996)

Al principio de los años treinta se comenzaron a construir dispositivos que permitieran mejorar las condiciones experimentales para la investigación en física nuclear, apareciendo de este modo los diferentes aceleradores de partículas, como el acelerador Van de Graaff, cuyo funcionamiento se basa en tres etapas básicas (Miranda, 1996):

1. Generación de un alto voltaje de corriente directa,
2. producción y aceleración de un haz de iones positivos,
3. medición y regulación de la energía del haz

En las técnicas nucleares es necesario contar con algunos equipos que permitan una buena operación y obtención de resultados

Una partícula en movimiento dentro de un gas debe, de acuerdo a lo esperado, sufrir colisiones con las otras moléculas de dicho gas. Es natural que mientras más partículas haya en el gas (es decir que su densidad sea mayor), mas grande será el número

de choques que sufra. Estas colisiones hacen que la partícula original vaya perdiendo energía. Como en las aplicaciones de los aceleradores se busca que el haz sea lo más monoenergético posible, es deseable reducir la probabilidad de que el haz tenga colisiones con las moléculas del gas que se halla en su camino, las cuales le darán una distribución de energías irregular. La disminución de la densidad del gas permite evitar los choques; esto se logra al extraer de la región por donde viajará el haz la mayor cantidad posible de aire, es decir, producir vacío. Las necesidades de vacío pueden ser distintas, dependiendo del tipo de experimento que se quiere realizar. Los vacíos se clasifican de acuerdo a la presión alcanzada. Para lograr el vacío, se utilizan bombas de diversos tipos y se requieren medidores de presión.

Como se explicó al principio de este apartado, cada técnica está caracterizada por el tipo de proyectil así como de radiación emitida; es por ello importante tener detectores que sean sensibles a cada una de las clases de radiación empleadas. Los detectores más empleados son Si(Li) y Ge(Li) que dan buenas resoluciones; tanto el silicio como el germanio son elementos semiconductores; sin embargo, éstos pueden encontrarse contaminados con impurezasceptoras, es decir, que pueden recibir un electrón; para obtener regiones prácticamente neutras el semiconductor debe contaminarse con impurezas donadoras, que es el caso del litio, creando así una región compensada.

Un detector puede verse inicialmente como una "caja negra" que recibe una cierta radiación ionizante, y que envía una cierta información sobre la radiación que incidió en él. Existen dos modos de operación de un detector: por corriente y por pulso. En el primero, se promedia la corriente directa producida en el detector durante un cierto intervalo de tiempo. El segundo modo de operación consiste en observar los efectos de cada cuanto individual, es decir, de cada pulso de carga.

Cuando se examina un gran número de pulsos provenientes de un detector, se encuentra que no todos tienen la misma altura. Esto puede deberse a que los cuantos no lleven todos la misma energía, o a que la producción y colección de carga en el detector es un proceso estadístico. La distribución de las amplitudes de los pulsos es una propiedad

fundamental de un detector, que sirve para estudiar la fuente de radiación o al mismo detector (Miranda, 1996).

En principio, podría esperarse que cada cuanto de radiación emitido por la fuente fuera procesado por el detector. Sin embargo, por ciertas limitaciones no todas las emisiones de la fuente producen en el detector una señal. De aquí surge el concepto de la eficiencia de un detector.

Se puede hablar de dos tipos de eficiencia: la absoluta y la intrínseca, las cuales se definen de la siguiente manera (Miranda, 1996):

$$E_{abs} = \frac{\text{Número de pulsos registrados}}{\text{Número de pulsos emitidos por la fuente}} \quad (7.1)$$

$$E_{int} = \frac{\text{Número de pulsos registrados}}{\text{Número de pulsos incidentes en el detector}} \quad (7.2)$$

Otro aspecto importante, relacionado con el sistema detector, es la sensibilidad, k , la cual sirve para calibrar el sistema al asignar concentraciones absolutas al número de cuentas de los picos de rayos X emitidos, como función del número atómico de cada elemento (López, 1996).

El análisis del espectro de energía de la radiación que incide sobre un detector depende fundamentalmente de la posibilidad de amplificar y dar forma a los pulsos provenientes del detector.

El primer circuito asociado a un detector es el preamplificador. Su función consiste en recoger la señal del detector y aumentar su amplitud hasta un tamaño procesable por el amplificador, el cual toma la señal y la aumenta hasta un tamaño que esté dentro del intervalo dinámico del resto de los aparatos para análisis, con una cierta forma. La forma

del pulso es importante para dos cosas: evitar el apilamiento de los pulsos, que consiste en la suma de dos pulsos si el tiempo entre ellos es demasiado corto, y la razón señal-ruido.

El analizador multicanal (MCA), recibe las señales de diferentes amplitudes provenientes del amplificador, las clasifica según su amplitud, y acumula el número de pulsos de una cierta altura. La utilidad más importante del MCA es la de coleccionar los espectros en su forma final.

Una de las técnicas que ha tenido más éxito para el análisis elemental, basada en aceleradores de partículas, es la Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE). La razón principal es su capacidad de análisis multielemental, gran sensibilidad y rapidez en el análisis.

La técnica de análisis PIXE se basa en el hecho de que al incidir un haz de partículas (generalmente protones) en una muestra, el proyectil ioniza alguna de las capas internas de los átomos del material, dejando una vacante (ver figura 7.1). Esta vacante se llena con algún electrón de una capa superior, produciendo un exceso de energía en el átomo, que desaparece por la emisión de un fotón de rayos X (Crespo, 1991). Cada elemento posee una energía característica del fotón emitido, por lo que la medición de dicha energía nos ayuda a identificar a los elementos.

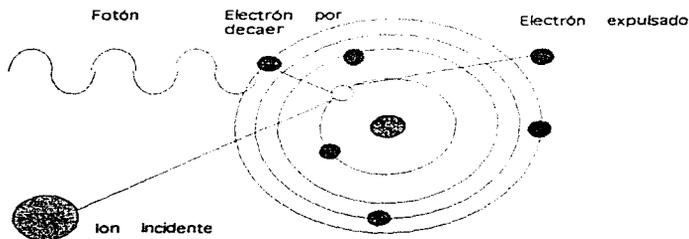


Figura 7.1 Diagrama del proceso físico en el que se basa PIXE

En un átomo existen diferentes niveles y subniveles de energía que dan como resultado muchas líneas de emisión de rayos X, dependiendo de qué capa es expelido el electrón y de cual proviene aquél que ocupa la vacante. Las líneas de rayos X tienen una denominación de acuerdo con la capa de la cual se removió el electrón original. De este modo, una línea que fue causada por una vacante en la capa K del átomo (número cuántico principal $n=1$), se llamará una línea K; una línea debida a la expulsión de un electrón en la capa L (número cuántico $n=2$) será una línea L, y así sucesivamente. El electrón que llena la vacante puede provenir de un gran número de subcapas, limitado solamente por las reglas de selección en transiciones atómicas. Esta situación hace que aparezca una cierta cantidad de líneas K, de líneas L, etc., que deben también identificarse. La distinción se hace en virtud de la intensidad relativa que cada una de estas líneas tiene dentro de su grupo. De esta manera, la línea K más intensa será la línea K_{α_1} , y la siguiente es la K_{β} . Cada una de estas líneas puede, a su vez, estar compuesta por cierto número de transiciones, que se reconocen por un subíndice (1, 2, 3, ...), existiendo así las líneas K_{α_1} , K_{α_2} ; L_{β_1} , L_{β_2} , ... La Fig. 7.2 describe las líneas más importantes para el análisis con PIXE, señalando la transición atómica a la cual corresponden. La nomenclatura descrita se conoce como de Siegbahn (Miranda, 1996).

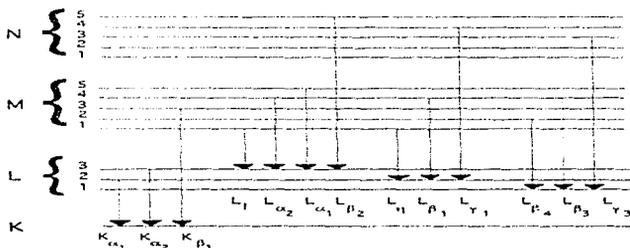


Figura 7.2. Transiciones de energía en un átomo

La probabilidad de producir fotones de rayos X de una línea en particular, o *sección eficaz de producción de rayos X*, es una magnitud física que depende de varios factores, como son el proyectil, su energía de incidencia, y el átomo en particular, y está relacionada con la probabilidad de ionización de un átomo o *sección eficaz de ionización*, que no es una magnitud fácil de calcular, a pesar de que se han desarrollado varios modelos teóricos para estimarla convenientemente (Miranda, 1996).

Para realizar análisis cuantitativos con PIXE se presentan tres tipos de blancos: el delgado, el intermedio y el grueso. La diferencia entre ellos radica en la pérdida de energía de los iones en el blanco y la atenuación que los fotones de rayos X puedan sufrir dentro del mismo blanco. En el caso del blanco delgado se pueden ignorar ambos fenómenos, en el caso del blanco grueso el proyectil queda detenido por completo y la atenuación de los rayos X es muy importante. Por último, para el blanco intermedio la pérdida de energía es considerable, aunque no total y existe una atenuación de rayos X que debe ser considerada. La sensibilidad $K(Z)$, se calcula a partir de la eficiencia absoluta del detector y la *sección eficaz de ionización*, en el caso de blancos intermedios y gruesos a esta sensibilidad es necesario añadir factores de corrección en función del espesor de la muestra.

Para el blanco delgado, el número de fotones de rayos X Y_p , para una línea determinada de un elemento con número atómico Z es:

$$Y_p(Z) = \frac{\sigma_i(E_p) w_Z b_Z^2 \epsilon_Z N_{Av} M(Z) N_p}{A_Z S} \quad (7.3)$$

donde N_p es el número de proyectiles que incidieron sobre la muestra, $M(Z)$ es la masa del elemento Z , A_Z es la masa atómica del elemento, w_Z es la producción de fluorescencia de rayos X (K ó L), b_Z es la fracción de rayos X K ó L totales que aparecen como K ó L, ϵ_Z es la eficiencia absoluta del sistema de detección para la línea en cuestión, N_{Av} es el número de Avogadro, $\sigma_i(E_p)$ es la sección eficaz de ionización a la energía de incidencia de los proyectiles E_p , y S es la sección transversal del haz, que se supone tiene una distribución de carga uniforme.

La sensibilidad para blanco delgado, $k(Z)$, se define de la siguiente manera:

$$k(Z) = \frac{\sigma_a E_p \omega_b \beta' \epsilon_i N_a}{A_s} \quad (7.4)$$

por lo que la ecuación (7.3) se convierte en :

$$Y_o(Z) = k(Z) N_p M_a(Z) \quad (7.5)$$

donde:

$$M_a(Z) = \frac{M(Z)}{S} \quad (7.6)$$

es la densidad superficial de masa del elemento analizado (Miranda, 1996).

El dispositivo experimental que se utiliza normalmente en PIXE depende del tipo de análisis que se esté realizando. Así, en el caso de blanco delgado o intermedio se puede utilizar el dispositivo mostrado en la Fig. 7.3, donde la corriente del haz se mide por medio de una caja de Faraday en la parte posterior de la cámara de análisis. La diferencia con el dispositivo para blanco grueso es que la corriente en este caso tiene que medirse sobre la muestra misma, si ésta es conductora, y cuando la muestra es aislante, debe medirse en toda la cámara o utilizar otros métodos, como integradores frente a la cámara o detectores de partículas, para medir el número de iones retrodispersados.

En la figura 7.3 está representado el procedimiento para PIXE; la muestra se bombardea con un haz de partículas de energía E_o , con un ángulo de incidencia Θ_i con respecto a la normal de la superficie de la muestra. La muestra esta constituida por elementos $K = 1, \dots, n$, con números atómicos Z_K presentes con determinadas concentraciones, $C(Z_K)$. El número de partículas incidentes durante el tiempo T está determinado por un integrador (Caja de Faraday). Las líneas rayos X características con energía E_j, Z_K , son dirigidas al detector de Si(Li) formando un ángulo Θ_o con la normal de la superficie de la muestra (Koltay, 1988).

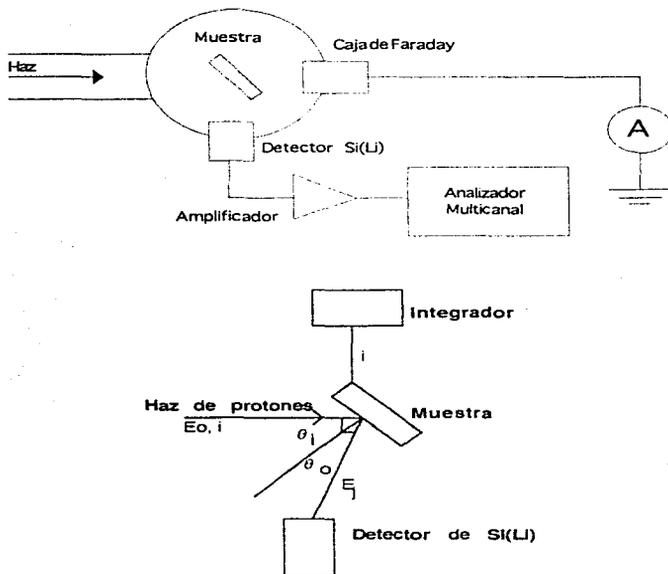


Figura 7.3 Dispositivo experimental para análisis PIXE de blanco delgado y de espesor intermedio

Los espectros de PIXE presentan una radiación de fondo, a la cual se superponen las líneas de rayos X característicos emitidos por la muestra. Las causas de este fondo son, principalmente, la radiación de frenado (*bremsstrahlung*) de los electrones secundarios y los mismos iones al perder energía dentro de la muestra; la dispersión de la radiación en el detector (*dispersión Compton*); radiación gamma emitida por otras

interacciones nucleares entre los iones y el blanco o el sustrato (como es el caso de protones interactuando con flúor). Todos estos factores complican el análisis de un espectro con PIXE, por lo cual su estudio se efectúa actualmente con programas de cómputo, que tienen como parte fundamental el ajuste de las líneas (aproximadamente gaussianas) y del fondo.

Una de las principales aplicaciones de PIXE es dentro del campo de la investigación atmosférica; sin embargo, una limitación de esta técnica es que no se pueden determinar elementos ligeros, como es el caso de hidrógeno, carbono, nitrógeno y oxígeno, que son los principales constituyentes de los aerosoles atmosféricos. Una manera de determinar estos elementos ligeros es combinando PIXE con otros métodos nucleares (Johansson, 1988).

PIXE es compatible también con métodos no nucleares, pudiendo ser que después de analizar las muestras en el acelerador éstas puedan ser sometidas a más estudios debido a que PIXE es una técnica no destructiva.

El análisis de las muestras de aerosoles atmosféricos empleando PIXE es óptimo ya que la masa depositada en los filtros es una monocapa de partículas en el intervalo de $4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ y $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, dependiendo del tamaño de las partículas. Estos valores permiten que las correcciones por atenuación de rayos X y por pérdida de energía de los iones sean muy pequeñas. En muchos casos las muestras son tan delgadas que no se requiere de ninguna corrección (Johansson, 1988).

Debido a la rapidez de los procedimientos de muestreo, es necesario que el análisis con PIXE también sea de lo más eficiente posible. Es por ello que generalmente la cámara de irradiación está diseñada para montar varias muestras, evitando de este modo hacer vacío en el equipo continuamente.

Referencias

1. Air Quality Group, Croker Nuclear laboratory SFU Manual. , University of California. (Davis, 1987)
2. Andrade, F., et al. (1994) Atmospheric Environment. **28**, 2307-2315.
3. Comisión Nacional de Ecología. *Informe de la Situación General en Materia de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente*. (CONADE, México, 1991) .
4. Crespo, A. Tesis de Licenciatura. (Facultad de Ciencias, U.N.A.M., México, 1991)
5. Fuentes, V. (1991) Revista Ciencias **22**, 45-49
6. Galindo, L. (1990) Revista Ciencia **41**, 163-175.
7. Henry, R.C., Lewis, C.W., Hopke, P.K. (1984) Atmospheric Environment. **18**, 1507-15515.
8. Hopke, P.K., *Receptor Modeling For Air Quality management*. Volume 7. (Hopke Nueva York, 1991).
9. Johansson, S.A.E. y Campbell, J.L. (1988) *PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis*. (John Wiley and Sons, Chichester, E.U.A), 200-223.

10. Kleinbaum, G.D., Kupper, L.L., Muller, K.E., *Applied Regression Analysis and other Multivariable Methods*. (Duxbury Press, California, 1988).
11. Koltay, E., et al., eds *X-Ray-Spectrometry in Atomic and Solid State Physics*. Series B: Physics 187 (Plenum, Nueva York, 1988)
12. Maenhaut, W. y Cafmeyer, J., J. (1987) Trace and Microprobe techniques, **5**, 135-158.
13. Maenhaut, W. (1992) International Journal of PIXE, **2**, 609-635.
14. Miranda, J., Morales, J.R., Cahill, T.A., Aldape, F. y Flores, M., (1992) *Atmósfera* **5**, 95-108.
15. Miranda, J., et al. (1996) Atmospheric Environment. **30**, 1-8.
16. Miranda, J. *Técnicas Analíticas de Origen Nuclear: Un Curso Introductorio*. (IFUNAM, México, 1996).
17. Morales, M.A. Tesis de Licenciatura. (Facultad de Química, U.N.A.M., México, 1996)
18. Painter, D.E., *Air Pollution Technology* (Reston Publishing Company, E.U.A., 1974)
19. Pérez, J. (1993) *Revista Mexicana de Puericultura y Pediatría* **1**, 23-25.

20. Próspero, J.M, et al.. (1983) *Reviews of Geophysics and Space Physics* 21, 1607-1629.
21. Reinhold, V.N., *Enviromental Toxicants Human Exposures and their health effects*. (Morton Lippmann, Nueva York, 1992).
22. Spedding, D.J., *Contaminación atmosférica*. (Reverté, España, 1991).
23. Statsoft (1991) *CSS: Statistica*. Statsoft Inc., Tulsa, Oklahoma.
24. Stern, A.C., *The effects of Air Pollution*, Volume II. (Academic Press Inc, E.U.A., 1977)
25. Taylor, B.N. *Guide for the Use of International System of Units (SI)*. NIST Special Publication 811. (NIST, Gaithersburg, 1995).
26. Thurston, G.D. y Spengler, JD. (1985), *Atmospheric Enviroment*. 19, 9-25.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA