



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS DE LA TIERRA

*“Composición química de partículas atmosféricas al noreste de la
Zona Metropolitana de la Ciudad de México: marzo 2006”*

TESIS

Que para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS

presenta

Biol. JOSÉ SANTOS GARCIA YEE

2009

TUTORA: DRA. TELMA GLORIA CASTRO ROMERO

UNAM
POSGRADO 



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.

AGRADECIMIENTOS

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Con especial agradecimiento a la Dra. *Telma Castro Romero* por su apoyo y paciencia.

A mis sinodales, los Doctores Elizabeth Vega, Ricardo Torres, Agustín Muhlia y Gerardo Ruiz por su orientación y apoyo.

A la *RAMA-GDF* por el uso de la Unidad Móvil en la campaña de monitoreo.

Al CONACYT y a la Dirección General del Posgrado de la UNAM por el apoyo económico para llevar a cabo este estudio.

A la Quím. María Isabel Saavedra por su apoyo en la enseñanza del análisis gravimétrico y del equipo utilizado en las campañas de muestreo.

A la Q. Ma. del Carmen Torres y al Dr. Hugo Padilla por el análisis químico de los iones inorgánicos por medio de cromatografía líquida (HPLC) y a la Dra. Rocío García y Raúl Belmont por el análisis químico por medio de espectrofotometría de absorción atómica.

Al M. en C. Omar Amador por su orientación y ayuda.

Al Mat. Delibes Flores y a Carlos Contreras por su ayuda.

A todo el personal del Centro de Ciencias de la Atmósfera, en especial a Gustavo Mateos, Elena, Rosy y Juan.

DEDICATORIA

Quiero dedicar este trabajo a:

La memoria de mis padres Santos García y Magdalena Yee.

Muy especialmente a mi esposa Lilia Solis, por su paciencia y su apoyo total.

A mis hermanos Isabel, Verónica, Raquel, Pedro y Claudio.

A mis sobrinos Iván, Paola, Ricardo, Jorge, Aylin, Marisol, Stephany, Sebastián y Adán.

A mi Mamá Lupe y mis tíos Esther, Beatriz, Simón, Alfredo y Justina.

A mis amigos de toda la vida Roberto, Jorge, Jaime, Aurora y Pancho.

A mis amigos de la licenciatura Germán, Alejandra, Cosme, Melesio y Gaby.

A mis amigos del IMP, Elizabeth, Juan Carlos y Gerardo.

A mis amigos de la maestría Liliana, Harry, Giovanni, Rubén, Oscar, Raúl, Roberto, Hugo, Ronaldo, Manuel, Juan Miguel, Arturo, Francisco Javier y Ericka.

A mis profesores de la Maestría por su paciencia y enseñanza.

Y a todas las personas que contribuyeron para la realización de este trabajo.

¡Muchísimas gracias a todos, hoy y siempre!

ÍNDICE

| | Página |
|---|--------|
| Lista de abreviaturas y acrónimos..... | 1 |
| Resumen..... | 4 |
| | |
| CAPITULO 1 | |
| Objetivos e hipótesis..... | 5 |
| | |
| CAPITULO 2 | |
| 2.1 Introducción..... | 6 |
| 2.2 Características de la ZMCM..... | 7 |
| 2.3 Descripción del municipio de Tecámac y de la Universidad Tecnológica de Tecámac (T1)..... | 13 |
| 2.4 Características del mes de marzo en el Valle de México..... | 15 |
| 2.5 Justificación..... | 15 |
| | |
| CAPITULO 3. Marco teórico | |
| 3.1 Contaminación del aire..... | 16 |
| 3.2 Contaminación del aire por partículas..... | 18 |
| 3.2.1 Clasificación de las partículas..... | 19 |
| 3.2.2 Distribución por tamaño, procesos de formación y mezclado de las partículas..... | 20 |
| 3.2.3 Relación entre las fracciones de las partículas..... | 23 |
| 3.2.4 Remoción de las partículas en la atmósfera..... | 24 |
| 3.2.5 Formas de medición de la concentración de las partículas..... | 24 |
| 3.3 Composición química de las partículas en la troposfera..... | 24 |
| 3.4 Contaminación del aire por monóxido de carbono (CO) | 26 |
| 3.5 Contaminación del aire por bióxido de azufre (SO ₂) | 27 |
| 3.6 Contaminación del aire por óxidos de nitrógeno (NO _x)..... | 28 |
| 3.7 Contaminación del aire por ozono (O ₃)..... | 29 |

| | |
|--|----|
| CAPITULO 4. Método | |
| 4.1 Ubicación del sitio de monitoreo | 31 |
| 4.2 Periodo de la campaña experimental | 31 |
| 4.3 Variables medidas | 31 |
| 4.4 Equipo y material | 31 |
| 4.4.1 Material | 31 |
| 4.4.2 Descripción de los equipos utilizados | 31 |
| 4.4.2.1 Gravimetría | 31 |
| 4.4.2.2 Muestreo de partículas | 32 |
| 4.4.2.3 Analizadores de gases | 33 |
| 4.4.2.4 Meteorología | 33 |
| 4.4.2.5 Equipos utilizado en el análisis químico | 33 |
| 4.4.3 Desarrollo de la campaña experimental | 33 |
| 4.4.4 Manejo de datos | 38 |
| | |
| CAPÍTULO 5. Resultados y discusión | 42 |
| 5.1 Comportamiento de la mediana y el intervalo intercuartílico para la concentración másica de partículas por distribución de tamaño | 42 |
| 5.2 Validación entre aniones y cationes | 48 |
| 5.3 Distribución de los iones por tamaño de partícula usando medianas y su relación con la concentración másica de las partículas | 49 |
| 5.3.1. Series de tiempo de la concentración de iones en fracciones <i> fina</i> y <i> gruesa</i> | 59 |
| 5.3.2 Balance de iones | 61 |
| 5.3.3 Comparación de la información sobre la concentración másica de partículas y de los iones con lo reportado por otros autores | 64 |
| 5.4 Meteorología | |
| 5.4.1 Viento | 67 |
| 5.4.2 Comportamiento general, para la presión atmosférica, humedad relativa, temperatura y radiación solar | 68 |

| | |
|---|----|
| 5.5 Gases contaminantes: Comportamiento general | 69 |
| 5.6 Selección de los días <i>con y sin influencia</i> de la pluma de contaminantes de la ZMCM en Tecámac | 76 |

CAPÍTULO 6

| | |
|---|----|
| 6.1 Conclusiones | 81 |
| 6.2 Referencias bibliográficas | 83 |

ANEXO A. OPERACIÓN DEL MOUDI

| | |
|---|----|
| A.1 Principio de operación | 91 |
| A.2 Descripción del MOUDI | 92 |
| A.2.1 Partes principales del MOUDI | 92 |
| A.2.1.1 Plato de orificios..... | 92 |
| A.2.1.2 Plato de impacto..... | 92 |
| A.2.1.3 Montaje de rotación..... | 93 |
| A.3 Principio teórico del MOUDI | 93 |
| A.3.1 Separación de partículas | 95 |
| A.3.2 Depositación uniforme | 96 |
| A.3.3 Curvas de eficiencia | 97 |
| A.4 Forma de uso del MOUDI | |
| A.4.1 Filtros | 97 |
| A.5 Operación del equipo | |
| A.5.1 Preparación del filtro | 98 |
| A.5.2 Preparación de los platos de impacto | 98 |
| A.5.3 Bomba de succión | 98 |
| A.5.4 Desensamblaje del equipo | 98 |

ANEXO B. EQUIPOS USADOS EN EL MONITOREO DE GASES Y EN EL ANÁLISIS QUÍMICO

| | |
|---|-----|
| B.1 Monóxido de carbono (CO) | 99 |
| B.2 Bióxido de azufre (SO₂) | 100 |
| B.3 Óxidos de nitrógeno (NO_x) | 101 |
| B.4 Ozono (O₃) | 102 |
| B.5 Cromatografía | |
| B.5.1 Técnica analítica | 104 |
| B.5.2 Cromatografía de líquidos de alta resolución | 104 |
| B.5.3 Cromatografía de intercambio iónico | 106 |
| B.6 Espectroscopía de absorción atómica con atomización en flama | |
| B.6.1 Técnica analítica | 106 |

ANEXO C. DEFINICIÓN DE LOS PARÁMETROS ESTADÍSTICOS. INFORMACIÓN DE LAS PRUEBAS ESTADÍSTICAS UTILIZADAS EN EL PRESENTE ESTUDIO

| | |
|---|-----|
| C.1 Procedimiento de las prueba de hipótesis (Marques, 1988) | 109 |
| C.2 Definición y explicación de la mediana, los percentiles y el rango intercuartílico | 109 |
| C.3 Prueba W de Shapiro y Wilk (tomada de Gilbert, 1987) para ajuste a la distribución de probabilidad normal | 110 |
| C.4 Prueba de ajuste a la distribución de probabilidad normal usando la distribución χ^2 (tomado de Marques, 1988) | 114 |
| C.5 Prueba del intervalo para muestras independientes o prueba U de Mann-Whitney (tomado de Marques, 1988) | 115 |
| C.6 Coeficiente de correlación simple de Pearson (tomado de Daniel, 2002) | 119 |

ANEXO D. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS ESTADÍSTICAS

| | |
|--|------------|
| D.1 Concentración másica de partículas. Periodos diurnos contra nocturnos por diámetros aerodinámicos. Prueba U de Mann-Whitney..... | 122 |
| D.2 Concentraciones y porcentajes de la mediana para cada ion, de otras especies químicas y de la concentración másica de partículas, por diámetro aerodinámico..... | 123 |
| D.3 Rosas del viento para el sitio T1 (Tecámac), marzo, 2006..... | 124 |
| D.4 Resultados de la comparación entre los datos de los periodos diurno y nocturno para cada gas. Prueba U de Mann-Whitney..... | 127 |
| D.5 Series de tiempo de la <u>concentración másica de partículas</u> para cada etapa del MOUDI, con señalamiento de los días con y sin influencia de la ZMCM..... | 128 |
| D.6 Concentración másica de partículas para días con y sin influencia de la ZMCM. Prueba U de Mann-Whitney. La tabla contiene los datos de la probabilidad calculada..... | 130 |
| D.7 Series de tiempo de la concentración de <u>iones</u> de las fracciones fina y gruesa con señalamiento de los días con y sin influencia de la ZMCM..... | 131 |
| D.8 Series de tiempo de las <u>variables meteorológicas</u>, con señalamiento de los días con y sin influencia de la ZMCM..... | 133 |
| D.9 Series de tiempo de los <u>contaminantes atmosféricos</u>, con señalamiento de los días con y sin influencia de la ZMCM..... | 134 |

Índice de Figuras

| Figura | Descripción | Página |
|---------------|---|---------------|
| 2.1 | <i>Crecimiento de la Zona metropolitana de la Ciudad de México durante el siglo XX. Fuente: PROAIRE 2002-2010.....</i> | 7 |
| 2.2 | <i>Concentración de partículas en diferentes lugares del mundo; las gráficas de “pastel” muestran su concentración ambiental promedio y composición química: orgánicos (verde), sulfatos (rojo), nitratos (azul), amonio (naranja), y cloruros (morado). (Tomada de Zhang et al, 2007).....</i> | 10 |
| 2.3 | <i>Distribución de las emisiones de PM10 en la ZMCM, 1998. Fuente: PROAIRE 2002-2012.....</i> | 12 |
| 2.4 | <i>Limites del municipio de Tecámac, Estado. de México (www.sagarpa.gob.mx/dlg/edomex/Ddr2/Municipios/Tecamac.htm).</i> | 13 |
| 2.5 | <i>Localización del municipio de Tecámac, Edo. de México. El sitio de monitoreo está representado por un cuadro rojo y el código alfanumérico T1 (galileo.inegi.org.mx/website/mexico/viewer.htm)...</i> | 14 |
| 3.1 | <i>Vida media (alcance espacial y temporal) de algunos compuestos atmosféricos (modificado de Seinfeld y Pandis, 1998).....</i> | 17 |
| 3.2 | <i>Esquema de una distribución por tamaño de aerosoles atmosféricos. La línea sólida muestra una curva trimodal, y la línea punteada muestra la moda ultrafina, así como los dos máximos que algunas veces son observados en la fracción de acumulación Modificado de: Godish, 2004.....</i> | 21 |
| 4.1 | <i>Ubicación del edificio “D” y de las unidades móviles en el Campus Universitario (www.uttecamac.edu.mx/).....</i> | 35 |
| 4.2 | <i>Histogramas para CO con prueba de χ^2.....</i> | 40 |
| 5.1 | <i>Diagramas de caja para la concentración másica de partículas por distribución de tamaño.....</i> | 44 |
| 5.2 | <i>Series de tiempo de la concentración másica de partículas para los D_a del MOUDI que corresponden a la fracción fina.....</i> | 46 |
| 5.3 | <i>Series de tiempo de la concentración másica de partículas para los D_a del MOUDI que corresponden a la fracción gruesa.....</i> | 47 |

| Figura | Descripción | Página |
|---------------|---|---------------|
| 5.4 | <i>Series de tiempo para las fracciones fina y gruesa de la concentración másica de partículas por distribución de tamaño..</i> | 48 |
| 5.5 | <i>Diagrama de correlación entre las sumas de aniones y cationes..</i> | 49 |
| 5.6 | <i>Histograma de las medianas acumuladas de los iones y de la concentración másica de las partículas, separadas por diámetro aerodinámico (D_a).....</i> | 50 |
| 5.7 | <i>Porcentajes de cada ión con respecto a la concentración de partículas, para cada tamaño de partícula. Fracción fina.....</i> | 53 |
| 5.8 | <i>Porcentajes de cada ión con respecto a la concentración de partículas, para cada tamaño de partícula. Fracción gruesa.....</i> | 54 |
| 5.9 | <i>Histograma de la concentración de cada ión por tamaño de partícula. Nota: La escala en el eje "Y" es diferente para cada ión.....</i> | 57 |
| 5.10 | <i>Histograma de la concentración cada ión por tamaño de partícula. Nota: La escala en el eje "Y" es diferente para cada ión.....</i> | 58 |
| 5.11 | <i>Series de tiempo para ocho iones contenidos en las fracciones fina y gruesa de las partículas colectadas en Tecámac, Estado de México. Marzo 2006.....</i> | 60 |
| 5.12 | <i>Balance iónico para la atmósfera de Tecámac. Periodos (a) diurno y (b) nocturno.....</i> | 63 |
| 5.13 | <i>Comparación entre los promedios de iones para tres estudios realizados en sitios del noreste de la ZMCM, para dos tamaños de partículas.....</i> | 68 |
| 5.14 | <i>Rosa de vientos de la campaña de campo en Tecámac. Del 1° al 31 de marzo de 2006.....</i> | 67 |
| 5.15 | <i>Series de tiempo para variables meteorológicas (a) presión atmosférica y (b) humedad relativa.....</i> | 68 |
| 5.16 | <i>Series de tiempo para variables meteorológicas (a) radiación solar y (b) temperatura.....</i> | 69 |

| Figura | Descripción | Página |
|---------------|---|---------------|
| 5.17 | <i>Series de tiempo para las concentraciones de CO registradas en Tecámac, Estado de México, durante marzo de 2006.....</i> | 70 |
| 5.18 | <i>Series de tiempo para las concentraciones de SO₂ registradas en Tecámac, Estado de México, durante marzo de 2006.....</i> | 71 |
| 5.19 | <i>Series de tiempo para las concentraciones de NO registradas en Tecámac, Estado de México, durante marzo de 2006.....</i> | 72 |
| 5.20 | <i>Series de tiempo para las concentraciones de NO₂ registradas en Tecámac, Estado de México, durante marzo de 2006.....</i> | 72 |
| 5.21 | <i>Series de tiempo para las concentraciones de O₃ registradas en Tecámac, Estado de México, durante marzo de 2006.....</i> | 73 |
| 5.22 | <i>Concentración de O₃, (a) radiación solar global y (b) dirección del viento en Tecámac, Estado de México, Del 9 al 11 de marzo de 2006. Los cuadros en gris indican intervalos de tiempo donde el viento provino de la Ciudad de México.....</i> | 74 |
| 5.23 | <i>Concentración de O₃, (a) radiación solar global y (b) dirección del viento en Tecámac, Estado de México, Del 21 al 23 de marzo de 2006. Los cuadros en gris indican intervalos de tiempo donde el viento provino de la Ciudad de México.....</i> | 75 |
| 5.24 | <i>Velocidad y dirección del viento a 700 (abajo) y 500 hPa (arriba) medidos con radiosondas (puntos) y análisis de GFS (línea) cerca de la Ciudad de México. La sombra gris a lo largo del eje X denota periodos con direcciones del viento entre 195 y 255°, favorables para el transporte de contaminantes de la ZMCM al sitio de muestreo en superficie de T1. (Modificado de Fast et al, 2007).....</i> | 76 |
| 5.25 | <i>Dirección del viento medida por el radar perfilador del viento a 400 m (puntos azules) y 1500 m (puntos rojos) sobre el nivel del suelo en T1. La línea negra denota la dirección y velocidad del viento a 500 hPa desde GFS cercano a la Ciudad de México y las sombras grises denotan los periodos nocturnos. Las sombras grises a lo largo del eje X denotan periodos con direcciones entre 195 y 255 grados que son favorables para el transporte de la Ciudad de México al sitio de muestreo ubicado en T1. (Modificado de Fast et al, 2007).....</i> | 77 |

| Figura | Descripción | Página |
|---------------|--|---------------|
| A1 | <i>Diagrama de una etapa típica del MOUDI.....</i> | 91 |
| A2 | <i>Versión del impactor sin rotación (a) y con los engranajes que hacen rotar las etapas impares (b).....</i> | 92 |
| A3 | <i>Una etapa del MOUDI con su plato de impactación.....</i> | 93 |
| A4 | <i>El impactor MOUDI en su estructura rotatoria.....</i> | 93 |
| A5 | <i>Representación esquemática del impacto de una partícula.....</i> | 95 |
| A6 | <i>Representación de dos orificios con diferentes diámetro.....</i> | 96 |
| A7 | <i>Distancia entre el orificio y la placa de impacto.....</i> | 96 |
| A8 | <i>Curvas de eficiencia para el MOUDI de 8 etapas.....</i> | 97 |
| B.1 | <i>Esquema del analizador de CO.....</i> | 100 |
| B.2 | <i>Esquema del analizador de SO₂.....</i> | 101 |
| B.3 | <i>Esquema del analizador de NO_x (NO + NO₂).....</i> | 102 |
| B.4 | <i>Las celdas funcionan alternamente como celda de referencia (Tiempo 1) y como celda de muestreo (Tiempo 2).....</i> | 103 |
| D.3.1 | <i>Rosas del viento para el sitio T1 (Tecámac), marzo, 2006.....</i> | 124 a 126 |
| D.5.1. | <i>Diámetros aerodinámicos de 0.18 a .1.8 μm.....</i> | 128 |
| D.5.2. | <i>Diámetros aerodinámicos de 3.2 a 10 μm.....</i> | 129 |
| D.7.1 | <i>Series de tiempo de la concentración de <u>iones</u> (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ y NH₄⁺) de las fracciones fina y gruesa con señalamiento de los días con y sin influencia de la ZMCM.....</i> | 131 |
| D.7.2 | <i>Series de tiempo de la concentración de <u>iones</u> (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺) de las fracciones fina y gruesa con señalamiento de los días con y sin influencia de la ZMCM.....</i> | 132 |
| D.8.1 | <i>Series de tiempo de las <u>variables meteorológicas</u>, con señalamiento de los días con y sin influencia de la ZMCM.....</i> | 133 |
| D.9.1 | <i>Series de tiempo de los <u>contaminantes atmosféricos</u> con señalamiento de los días con y sin influencia de la ZMCM.....</i> | 134 |

Índice de cuadros

| Cuadro | Descripción | Página |
|---------------|---|---------------|
| 4.1 | <i>Tamaños de partículas colectadas en las diferentes etapas del MOUDI.....</i> | 32 |
| 4.2 | Descripción del método y equipo para cada gas contaminante..... | 33 |
| 4.3 | <i>Límites de detección para los iones.....</i> | 38 |
| 5.1 | <i>Comparación entre los periodos diurno y nocturno para la concentración másica de partículas por distribución de tamaño.....</i> | 45 |
| 5.2 | <i>Condiciones de trabajo de tres estudios de composición química de partículas en la ZMCM.....</i> | 64 |
| 5.3 | <i>Velocidad y dirección del viento para T1 y Ciudad de México a diferentes niveles atmosféricos.....</i> | 78 |
| 5.4 | <i>Concentraciones promedio de los días con y sin influencia de la ZMCM. Porcentaje en el que son mayores los días con influencia</i> | 79 |
| Tabla | Descripción | Página |
| A.1 | <i>Tamaños nominales.....</i> | 97 |
| C.3.1 | <i>Coeficientes a_1 para la prueba de normalidad W de Shapiro-Wilk...</i> | 111 a 112 |
| C.3.2 | <i>Percentiles de la prueba W de Shapiro-wilk para probar la normalidad. (valores de W tales que 100p% de la distribución de W es menor que W_p).....</i> | 113 |
| C.4.1 | <i>Percentiles de la Distribución χ^2.....</i> | 115 |
| C.5.1 | <i>Valores críticos para la prueba U de Mann-Whitney Cola superior de 0.05.....</i> | 117 |
| C.5.2 | <i>Distribución de probabilidad normal.....</i> | 118 |
| C.6.1 | <i>Percentiles de la distribución t de student.....</i> | 121 |

Lista de abreviaturas y acrónimos

| | |
|------------------|---|
| °C | Grados centígrados |
| Ca ²⁺ | Calcio |
| Cl ⁻ | Cloruro |
| CO | Monóxido de carbono |
| COV | Compuestos orgánicos volátiles |
| D _a | Diámetro aerodinámico de la partícula |
| DF | Distrito Federal |
| h | Hora(s) |
| HO | Radical hidroxilo |
| HO ₂ | Radical hidroperoxil o perhidroxil |
| HNO ₃ | Ácido nítrico |
| IMADA | Investigación Sobre Materia Particulada y Deterioro Atmosférico |
| K ⁺ | Potasio |
| LPM | Litros por minuto |
| MILAGRO | Mega Cities: Local and Global Research Observations, en castellano Iniciativa para una megaciudad: Mediciones ambientales locales y globales de la contaminación. |
| Mg ²⁺ | Magnesio |
| MOUDI | Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor, modelo 100 |
| modos | Regiones en el espectro del tamaño de partículas en las cuales ocurren distintos picos de concentración |
| msnm | Metros sobre el nivel del mar |
| msns | Metros sobre el nivel del suelo |

| | |
|-------------------------------|---|
| Na ⁺ | Sodio |
| NH ₄ ⁺ | Amonio |
| NO | Óxido nítrico |
| NO _x | Óxidos de nitrógeno |
| NO ₂ | Bióxido de nitrógeno |
| NO ₃ ⁻ | Nitrato |
| NO ₃ | Radical nitrato |
| O ₃ | Ozono |
| NOM | Norma Oficial Mexicana |
| LPM | Litros por minuto |
| ppm | Partes por millón |
| ppb | Partes por billón |
| PM ₁₀ | Partículas con diámetro menor o igual a 10 micrómetros |
| PM _{2.5} | Partículas con diámetro menor o igual a 2.5 micrómetros |
| m ³ | Metros cúbicos |
| µg | microgramos |
| µL | Microlitros |
| µm | Micrómetros |
| RAMA | Red Automática de Monitoreo Atmosférico |
| SO ₂ | Bióxido de azufre |
| SO ₄ ²⁻ | Sulfato |

| | |
|-------|--|
| SIMAT | Sistema de Monitoreo Atmosférico |
| T0 | Supersitio de monitoreo durante la campaña MILAGRO, ubicado en el Instituto Mexicano del Petróleo |
| T1 | Supersitio de monitoreo durante la campaña MILAGRO, ubicado en La universidad Tecnológica de Tecámac |
| T2 | Supersitio de monitoreo durante la campaña MILAGRO, ubicado en el rancho La Bisnaga, Hidalgo |
| UV | Ultra violeta |
| ZMCM | Zona metropolitana de la Ciudad de México |
| UTTEC | Universidad Tecnológica de Tecámac |

RESUMEN

El objetivo de este estudio es conocer el comportamiento y posible origen de la contaminación atmosférica por gases y partículas en un área vecina ubicada al noreste de la Ciudad de México, con el fin de establecer si existe impacto en la calidad del aire de esta área debido a su cercanía con la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM). Para lo cual, como parte de la campaña de investigación MILAGRO (Mega Cities: Local and Global Research Observations) de marzo del 2006, en la Universidad Tecnológica de Tecámac (denominado supersitio T1) se realizaron mediciones de variables meteorológicas (velocidad y dirección del viento, temperatura, humedad relativa, presión atmosférica y radiación solar global) y gases contaminantes (monóxido de carbono, bióxido de azufre, bióxido de nitrógeno, y ozono), así como el muestreo de partículas en suspensión usando impactores de cascada de ocho etapas (0.18, 0.32, 0.56, 1.00, 1.8, 3.2, 5.6 y 10 μm), durante periodos diurnos (06:00 a 18:00 h) y nocturnos (18:00 a 06:00 h) para obtener la concentración másica y la composición iónica de las mismas. Los principales resultados y conclusiones fueron las siguientes:

Las partículas de 0.32 μm presentaron la mayor concentración másica y de los iones sulfato y amonio, por lo que se puede concluir que la principal fuente de emisión fue por actividades antropogénicas. Existió una correlación positiva entre los iones sulfato y amonio, lo que indica que estas especies químicas se neutralizaron entre sí. La distribución por tamaños de partícula para los periodos diurno y nocturno permitió establecer algunas correlaciones con las emisiones asociadas a actividades diarias del lugar y de regiones vecinas. Los niveles de la concentración másica y de iones en las partículas mostraron un aumento cuando hubo influencia de los contaminantes emitidos de la ZMCM.

Todos los gases bajo estudio, presentaron diferencias entre sus concentraciones diurnas y nocturnas, debidas principalmente a las fuentes de emisión y la fotoquímica de la atmósfera; además se ven fuertemente influenciados por la pluma de contaminantes de la ZMCM.

CAPITULO 1

Objetivos e hipótesis

Objetivo General

- Ampliar la información sobre la concentración y composición química de las partículas presentes en la atmósfera de un área vecina (Tecámac) a la ZMCM.
- Determinar la concentración y la composición química de las partículas por tamaño, los niveles de concentración de los gases CO, NO₂, SO₂ y O₃, el comportamiento de las variables meteorológicas, así como, estudiar los posibles cambios en su concentración y composición en el sitio estudiado por la influencia de la contaminación atmosférica generada en la ZMCM.

Objetivos particulares

Obtener los datos de la concentración másica y los iones presentes en las partículas colectadas por distribución de tamaño, en periodos diurno y nocturno.

Determinar la relación entre la concentración másica y la composición iónica en función del tamaño de las partículas.

Obtener las concentraciones de los gases CO, NO₂, O₃ y SO₂ y los datos de las variables meteorológicas en los periodos diurno y nocturno.

Determinar si existe influencia de la ZMCM en el área de Tecámac mediante el análisis diario de los cambios en la concentración y composición de las partículas, concentración de los gases CO, NO₂, SO₂ y O₃, así como su comportamiento de acuerdo con la meteorología del lugar.

Hipótesis

En el periodo diurno por efecto de la mayor actividad humana, las concentraciones de partículas y de los gases (CO, SO₂, NO₂, y O₃) serán mayores que durante el periodo nocturno.

Las concentraciones de partículas de tamaños pequeños (menores a 1.8 µm) y de sulfatos (SO₄²⁻) serán mayores en los días con transporte de contaminantes de la ZMCM hacia el sitio T1 mientras que en los días sin influencia de la ZMCM predominaran las concentraciones de partículas gruesas (mayores a 3.2 µm) y los compuestos de origen geológico.

Altas concentraciones de óxido nítrico (NO), bióxido de nitrógeno (NO₂) y bióxido de azufre (SO₂) pueden estar relacionadas con el transporte de contaminantes de la ZMCM hacia el sitio T1.

CAPITULO 2

2.1 Introducción

Durante los últimos 20 años se ha estudiado la contaminación en la Zona Metropolitana del Ciudad de México (ZMCM) en forma más sistemática, y gracias a la implantación de medidas, producto de estos estudios, se ha logrado abatir los niveles de concentración de ciertos contaminantes (monóxido de carbono, CO; bióxido de azufre, SO₂; bióxido de nitrógeno, NO₂) (Secretaría del Medio Ambiente, 2007). Sin embargo, aún no se han controlado a otros como el ozono (O₃) y las partículas suspendidas, debido a la complejidad de su formación, diversidad de sus fuentes y composición química entre muchos otros factores. Además, bajo el esquema actual de tipo y uso de combustibles para una metrópoli como la ZMCM se calcula que se siguen produciendo muchas toneladas de contaminantes atmosféricos al año que podrían estar afectando a los ecosistemas de la ZMCM, a sus áreas circundantes, a nivel regional e incluso globalmente.

Hasta hace aproximadamente una década casi toda la investigación se enfocaba al área de la ZMCM como si fuera un sistema cerrado, aunque se hicieron algunos estudios teóricos (Fast y Zhog, 1998, Raga et al, 1999) y experimentales (Chow et al, 2002) sobre el posible intercambio a nivel regional. En los últimos años, ha surgido el interés por saber que tanto de esta gran producción de contaminantes afecta e impacta a las áreas periféricas de la ZMCM ya que es posible que los vientos transporten parte de la contaminación atmosférica hacia esos lugares (Castro y Salcido, 2006) y aún más lejos (Márquez et al, 2005), haciendo que su calidad del aire se vea afectada al grado de que los niveles de contaminantes puedan llegar a influir negativamente en la calidad del aire de esos sitios y en la salud de sus habitantes.

De está manera se ha observado que la contaminación atmosférica de la ZMCM tiene una mayor área de impacto, por lo que en forma paulatina se ha cubierto parte de este rompecabezas, por ejemplo se han realizado estudios en zonas aledañas ubicadas en el sur, sureste y suroeste de la ZMCM (Bravo y Torres, 2002; Castro y Salcido, 2006; Rosas et al, 2006; Trejo, 2008) en los cuales se ha observado que las concentraciones de la ZMCM son similares a las de esas áreas sobretodo cuando el viento se dirige hacia esos sitios. También se han realizado estudios en lugares más alejados como el Parque Nacional Pico de Orizaba (Márquez et al, 2005).

En el proyecto denominado MILAGRO por sus siglas en inglés (Mega Cities Initiative: Local And Global Research Observations) y que en castellano se traduce como *Iniciativa para una megaciudad: Mediciones ambientales locales y globales de la contaminación*, se estudió como afecta la contaminación atmosférica a regiones fuera de la ZMCM (Arredondo et al, 2006).

El objetivo del presente trabajo es caracterizar los contaminantes presentes en uno de los tres supersitios de la campaña de mediciones establecida en el proyecto

MILAGRO ubicados en el noreste del Valle de México, conocido como T1 (19° 43' latitud norte y 98° 58' longitud oeste) situado en Tecámac, Estado de México. Además se busca un posible impacto de la contaminación atmosférica generada en la Ciudad de México en ese sitio (T1) debido al transporte de contaminantes por efecto de los vientos.

2.2 Características de la ZMCM

La ZMCM, se localiza en la porción meridional (o sur) de la Altiplanicie Mexicana a una altitud promedio de 2240 metros sobre el nivel del mar (msnm), en la región denominada "Valle de México", la cual cuenta con una superficie de 9,560 Km² y está ubicada entre los paralelos 19°01' y 20°09' de latitud Norte y entre los meridianos 98°31' y 99°30' de longitud Oeste. Su clima es subtropical de altura, con un periodo de lluvias de mayo a octubre y una época de secas durante el resto del año. Las temperaturas oscilan entre los 5.3 °C (promedio mínimo en enero) y los 26.5 °C (promedio máximo en abril y mayo). Los vientos dominantes provienen del noreste (NE) y del sureste (SE).

Si bien el emplazamiento de la Ciudad de México en este Valle, le ha plasmado ciertas peculiaridades que la distinguen de otras ciudades, es también cierto que el crecimiento acelerado (desordenado) de la mancha urbana (Fig 2.1) ha originado un constante y progresivo deterioro del ambiente natural de la región.

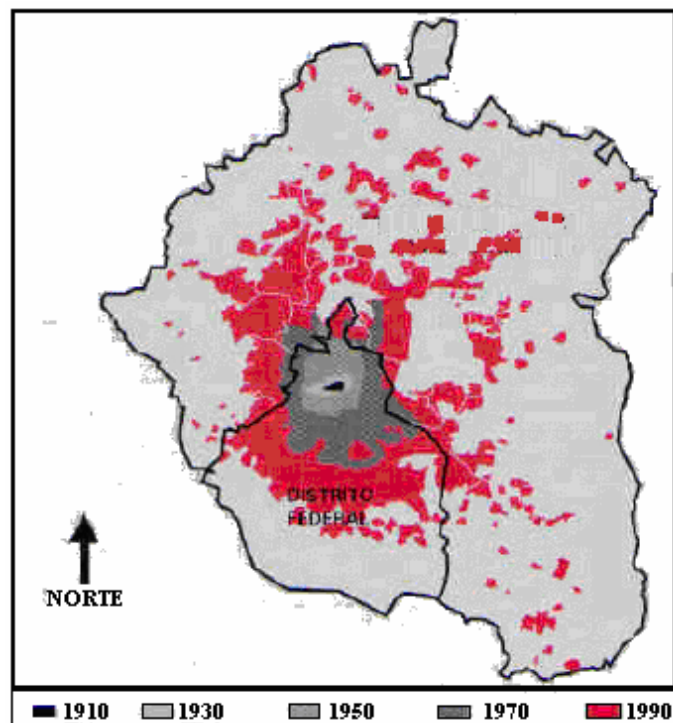


Figura 2.1 Crecimiento de la Zona metropolitana de la Ciudad de México durante el siglo XX. Fuente: PROAIRE 2002-2010

La ZMCM y su entorno. La ZMCM tiene una población estimada de 18 millones de habitantes y cubre una superficie urbanizada total de 1,500 km², abarcando las 16 delegaciones del Distrito Federal, 37 municipios del Estado de México y un municipio del estado de Hidalgo. Es considerada a nivel mundial como uno de los núcleos urbanos con mayor población. El elevado consumo de energía que se requiere para satisfacer la forma de vida de los habitantes de esta urbe, ha provocado un alto grado de contaminación del aire desde hace décadas (www.sma.df.gob.mx/imeca/web/boletin/bol0306/).

Por otra parte, debido a las características topográficas, geográficas y meteorológicas de la ZMCM, la emisión de contaminantes a la atmósfera suele rebasar su capacidad de carga, de forma que los contaminantes se acumulan y la calidad del aire es inadecuada para la salud de sus habitantes. Estas características son:

- El entorno montañoso que rodea el valle constituye una barrera natural que dificulta la libre circulación del viento y la dispersión de contaminantes.
- En más del 70% de los días del año se registran inversiones térmicas, casi diariamente durante la temporada seca del año (de octubre a mayo). Este fenómeno natural provoca un estancamiento temporal de las masas de aire en la atmósfera, por lo que la capa de mezclado es menor a 1000 metros sobre el nivel de la superficie (msns) una hora antes del mediodía, (Salcido et al, 2004). La inversión térmica se presenta debido a que la superficie urbana absorbe la energía solar durante el día; al anochecer, como resultado del flujo divergente de calor, el suelo se enfría y se presenta una inversión térmica de superficie. La ruptura de ésta se alcanza hacia el mediodía por el calentamiento de las capas de la atmósfera baja, al perderse la estabilidad de la atmósfera, momento después del cual, la capa de mezclado alcanza hasta los 2600 msns (Salcido et al, 2004), pudiendo superar la altura de las barreras montañosas e iniciando la dispersión de contaminantes (Raga et al, 2001).
- Posee un movimiento local de vientos, que es generalmente producido por el calentamiento solar a lo largo de las pendientes de las montañas generando un flujo montaña arriba durante el día, y un flujo de las laderas montañosas hacia la ciudad durante la noche y las primeras horas de la mañana (Raga et al, 1999, Fast y Zhog, 1998). El aire sólo puede ser transportado fuera del valle cuando aumenta la altura de la capa de mezcla y cuando ocasionalmente los movimientos a escala sinóptica se sincronizan con el movimiento local de los vientos (Márquez et al, 2005).
- Los sistemas anticiclónicos que se registran frecuentemente en la región centro del país, tienen la capacidad de generar capsulas de aire inmóvil en áreas que pueden abarcar regiones mucho mayores que el “Valle de México”.

- La intensa y constante radiación solar que se registra a lo largo del año, favorece la formación de ozono, como resultado de la reacción fotoquímica que la radiación solar desencadena entre los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos.
- La altitud media (2240 msnm en promedio) a la que se ubica la ZMCM, determina que el contenido de oxígeno sea 23% menor que a nivel del mar, lo cual tiende a hacer menos eficientes los procesos de combustión.

El que se haya desarrollado como una zona urbana e industrial, le confiere fuentes de contaminación muy variadas. Las emisiones se producen aproximadamente por 3.7 millones de vehículos automotores (Inventario de emisiones. Zona Metropolitana del Valle de México, 2004); por la industria pesada que está ubicada principalmente al norte y noreste; por la pequeña y mediana industria que se encuentra básicamente al este, centro y sur; y finalmente, por las fuentes naturales, favorecidas por la sequedad del suelo, ausencia de cubierta vegetal y la intensa insolación.

Las emisiones contaminantes suman millones de toneladas por año, aproximadamente, 1 800,000 toneladas de CO, 180,000 toneladas de NO_x, 6,700 toneladas de SO₂ y 27,000 toneladas de partículas (Inventario de emisiones. Zona Metropolitana del Valle de México, 2004). En el hemisferio Norte, la ZMCM es la segunda más contaminada por efecto de las partículas suspendidas solo atrás de Beijing (Fig 2.2). Debido a lo anterior, las concentraciones atmosféricas de contaminantes continuamente exceden los estándares recomendados por la Organización Mundial de la Salud. Como resultado, se presenta un aumento en la incidencia de casos de bronquitis crónica, asma, reducción de capacidad pulmonar y un incremento en las tasas de mortalidad prematura entre los habitantes.

Las autoridades ambientales locales establecieron una Red Manual en 1986, y una Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) para medir gases en 1995, las cuales han generado bases de datos muy completas sobre partículas y otros contaminantes como el CO, SO₂, NO₂ y O₃.

En la ZMCM se han realizado diversos estudios sobre la medición de partículas suspendidas totales (Falcón et al, 1988, Fuentes-Gea y García, 1990), de partículas menores o iguales a 10 µm (PM₁₀) y menores o iguales a 2.5 µm (PM_{2.5}) (Cicero-Fernández, 1992, Bravo y Torres, 2002) y su efecto sobre la salud (Borja-Aburto et al, 1997 y 1998). En fechas recientes los estudios se han centrado principalmente en las partículas finas, ya que penetran profundamente en el tracto respiratorio y están asociadas a enfermedades pulmonares. Estos trabajos, aunque han sido de gran utilidad para entender la problemática de este contaminante, no son suficientes para determinar el origen y la distribución de las partículas.

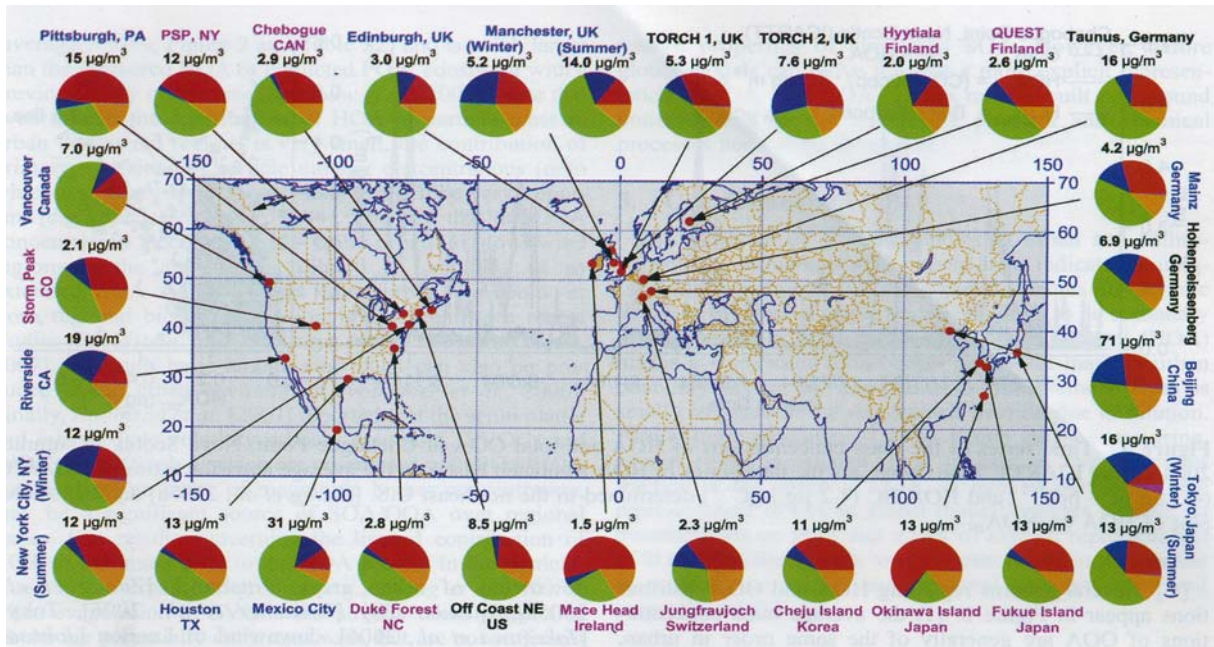


Figura 2.2 Concentración de partículas en diferentes lugares del mundo; las gráficas de “pastel” muestran su concentración ambiental promedio y composición química: orgánicos (verde), sulfatos (rojo), nitratos (azul), amonio (naranja), y cloruros (morado). (Tomada de Zhang et al, 2007)

Aunque se ha reportado la concentración másica de las partículas en diferentes diámetros aerodinámicos, son muy pocos los estudios que han proporcionado información sobre su origen y composición química. En 1997 se realizó un estudio con duración de un mes (23 de febrero – 22 de marzo) en la ZMCM como parte del proyecto IMADA (Edgerton et al, 1999). Los resultados de este estudio (Vega et al, 2002, Chow et al, 2002) incluyeron información gravimétrica y de composición química (compuestos volátiles, iones, carbón orgánico y elemental, elementos traza) de las partículas y han sentado las bases para entender una buena parte del origen y distribución de las partículas. Además, se han realizado un gran número de estudios en los cuales se ha analizado la composición química de las partículas de la Ciudad de México para elementos traza (p. ej. Miranda et al, 1994), hidrocarburos policíclicos (p. ej. Rosales, 2004; Amador, 2003), carbón elemental (p. ej. Peralta, 2001), que han proporcionado información relevante sobre el origen y formación de las partículas.

Los estudios anteriormente mencionados y muchos otros, han servido como base para tomar medidas de control que han dado como resultado la disminución de la contaminación atmosférica en la ZMCM. No obstante, se requieren más estudios y medidas de control ya que la composición de la atmósfera cambia constantemente por la gran variedad de contaminantes que día a día se emiten al ambiente de esta Megaciudad, *además, aunque se han hecho algunos estudios sobre áreas circundantes a la ZMCM, todavía falta información para saber como las emisiones de esta Urbe afectan a lugares que se ubican en su camino de salida del valle a nivel local, regional y global.*

A pesar de que se han tomado medidas, basadas en los estudios anteriormente mencionados y muchos otros, las cuales han dado como resultado la disminución de la contaminación atmosférica en la ZMCM, todavía se requieren más estudios y más medidas de control ya que la composición de la atmósfera cambia constantemente por la gran variedad de contaminantes que día a día se emiten al ambiente de esta Megaciudad, *además, aunque se han hecho algunos estudios sobre áreas circundantes a la ZMCM, todavía falta información para saber como las emisiones de esta Urbe afectan a lugares que se ubican en su camino de salida del valle a nivel local, regional y global.*

La mayoría de los estudios realizados para la ZMCM se han enfocado al área urbana, y solo en un número limitado de ellos se ha intentado evaluar la exportación de la contaminación y su impacto a grandes distancias. Este último tipo de estudios son importantes ya que la gran cantidad de contaminantes que son descargados en forma no controlada a la atmósfera de la Ciudad de México, además de deteriorar la calidad del aire de esta zona, también pueden tener un efecto adverso en las localidades vecinas ubicadas viento abajo. En la actualidad, existen pocos estudios que permiten determinar de que manera y en que medida la contaminación de la Ciudad de México afecta a las regiones vecinas, donde existen varios asentamientos de población numerosa que pueden ser afectados por los contaminantes que son transportados desde la ciudad (Castro y Salcido, 2006).

Las simulaciones numéricas de Fast y Zhog (1998) así como de Jazcilevich et al (2003), apoyadas con mediciones de perfiles de viento en la ciudad, indican la existencia de varias trayectorias a través de las cuales la cuenca de la Ciudad de México puede limpiarse diariamente.

Jiménez et al, 2004 en un estudio realizado entre los volcanes Iztlacihuatl y Popocatepetl sugieren una posible conexión entre la contaminación local y la regional.

Márquez et al, 2005 reportaron la presencia de partículas y gases contaminantes transportados por vientos de las zonas urbanas cercanas (ciudades de México, Puebla y Tlaxcala) en el Parque Nacional Pico de Orizaba.

Castro y Salcido 2006, Rosas-Pérez et al, 2006 y Trejo 2008, encontraron evidencias de que sitios perimetrales ubicados en el Sur, Suroeste, Sureste y Este de la ZMCM son impactados de manera importante por la contaminación atmosférica generada en la misma.

Las mediciones realizadas durante marzo del 2006 como parte del proyecto MILAGRO, pueden servir para conocer el destino de los contaminantes originados en la Ciudad de México. Además de proporcionar una mejor comprensión de la evolución de los gases y de las partículas generados por las emisiones antropogénicas en la Ciudad de México y de su impacto en el clima y la calidad del aire regional.

El objetivo del proyecto MILAGRO fue estudiar la transformación y transporte de contaminantes del aire y analizar los impactos de éstos a escala local, regional y global, para lo cual se realizaron mediciones, en superficie y a diferentes alturas con aeronaves y satélites, de gases, aerosoles, parámetros meteorológicos y radiación solar, el análisis se completó haciendo uso de modelos meteorológicos y de la calidad del aire. De esta manera se pretendió integrar una gran cantidad de información, hasta ahora desconocida, sobre los procesos químicos y físicos de la atmósfera de una Megaciudad y sus impactos a nivel local, regional y global, que servirá en el caso de la Ciudad de México para diseñar nuevas políticas, readecuar o mejorar las ya existentes para el control y el manejo de la contaminación y sus efectos en la salud.

El proyecto MILAGRO constó de 18 sitios de monitoreo, tres de los cuales se conocieron como supersitios T0 (Instituto Mexicano del Petróleo) T1 (Universidad Tecnológica de Tecámac, UTTEC en el Estado de México) y T2 (Rancho la Biznaga, en Tizayuca, Hidalgo) en los cuales a nivel de superficie se realizaron diversas mediciones. Las etiquetas “T0”, “T1”, y “T2” hacen referencia al tiempo de transporte de la pluma de contaminación urbana en esos puntos (Arredondo et al, 2006).

El trabajo que aquí se presenta fue parte del proyecto MILAGRO. En particular, se analizaron las concentraciones de CO, SO₂, NO₂, O₃ y partículas en un punto del noreste de la ZMCM (T1), con el fin de:

- Ampliar la información espacial sobre el comportamiento de estos contaminantes en las afueras de la ZMCM.
- Conocer como afecta la adición de contaminantes provenientes de la ciudad en el noreste de la ZMCM cuando las condiciones meteorológicas favorecen su transporte a ese sitio, ya que se sabe que en esa área hay importantes fuentes de partículas naturales como el levantamiento de polvos por el viento y la quema de biomasa (Fig 2.3).

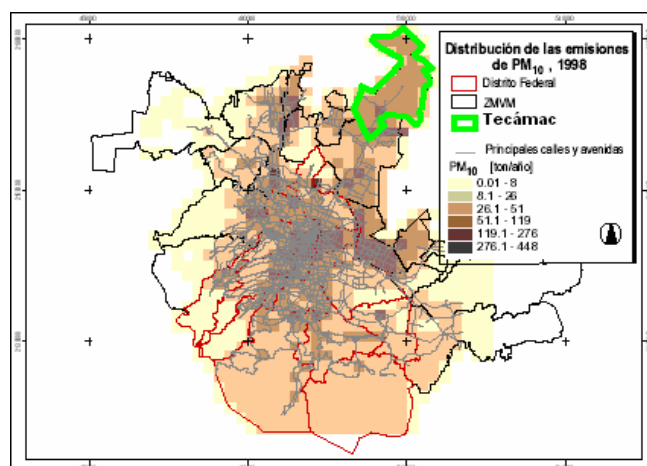


Figura 2.3 Distribución de las emisiones de PM₁₀ en la ZMCM, 1998. Fuente: PROAIRE 2002-2010

2.3 Descripción del municipio de Tecámac y de la Universidad Tecnológica de Tecámac (T1)

El municipio de Tecámac limita al norte con Tizayuca (Estado de Hidalgo) y Temascalapa, al sur con Ecatepec y Acolman, al oeste con Zumpango y Nextlalpan, y al este con Teotihuacan (Fig 2.4).

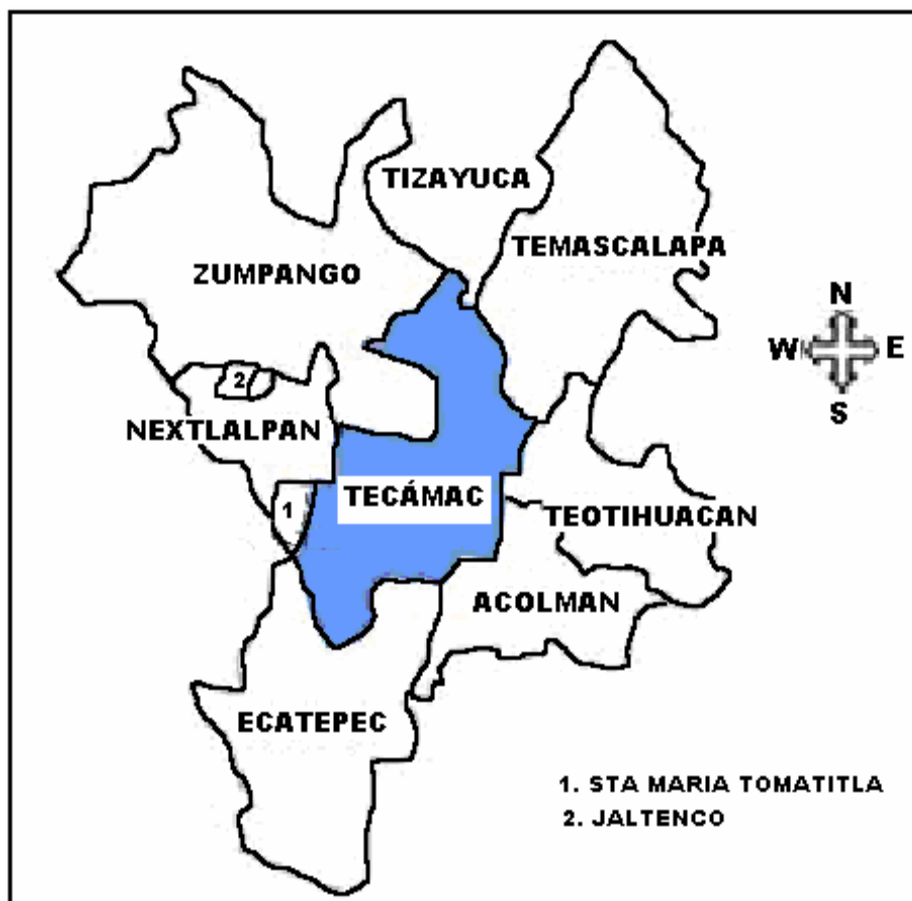


Figura 2.4 Límites del municipio de Tecámac, Estado de México (www.sagarpa.gob.mx/dlg/edomex/Ddr2/Municipios/Tecamac.htm)

El clima predominante de la localidad es templado, semiseco y con lluvias en verano. La temperatura media anual es de 16.4 °C con un máximo de 31.5 °C y una mínima de 6.5 °C. Por estar ubicado en un valle y a orillas de lo que fuera el lago de Xaltocan, no tiene ningún sistema montañoso, únicamente posee tres cerros aislados, los cuales son el cerro de San Pablo con una altitud de 2,570 msnm, el de Xoloc con 2470 msnm y el Colorado con 2,370 msnm. De igual forma, no tiene ningún sistema hidrográfico, aunque en época de lluvias se forman pequeños riachuelos. Tiene una precipitación pluvial promedio anual de 636 mm. Cuenta con pozos de profundidad mediana (Arredondo et al, 2006).

La vía principal de comunicación del municipio de Tecámac es la carretera federal número 85, vía México – Pachuca (libre y de cuota), que atraviesa prácticamente al municipio de sur a norte. El sistema de transporte consiste en líneas de autobuses, microbuses, combis y taxis. La actividad económica del municipio se integra principalmente por actividades comerciales (1,923 giros comerciales alimenticios, 1,147 giros comerciales no alimenticios, y nueve mercados), siendo cada vez menos significativas las actividades agrícolas y ganaderas. De acuerdo con el último censo de población (2000), el municipio cuenta con 172,410 habitantes. Para la atención a la educación básica y media en el municipio hay 167 escuelas y dos para el nivel superior, la Escuela Normal de Tecámac y la Universidad Tecnológica de Tecámac (Arredondo et al, 2006).

Las instalaciones de la Universidad Tecnológica de Tecámac fueron el lugar específico donde estuvo ubicado el supersitio T1. Esta Universidad está localizada a 50 Km al norte de la Ciudad de México, en las coordenadas 19° 42´ latitud norte y 98° 58´ longitud oeste (Fig 2.5); se encuentra aproximadamente a 2 kilómetros al sur del centro de la población de Tecámac, en el kilómetro 32.5 de la carretera federal libre número 85, vía México-Pachuca, esta rodeada al norte y oeste por áreas de pastizales, al sur por algunas cuantas construcciones tales como la central de practicas de bomberos y al este limita con la cinta asfáltica de la carretera México-Pachuca.

El área de Tecámac se seleccionó con base en los resultados de los modelos meteorológicos, ya que de acuerdo con dicha información, este municipio se encuentra ubicado en la trayectoria que puede seguir, con una probabilidad del 20 al 30%, la pluma de contaminantes de la Ciudad de México durante marzo (Fast et al, 2007).

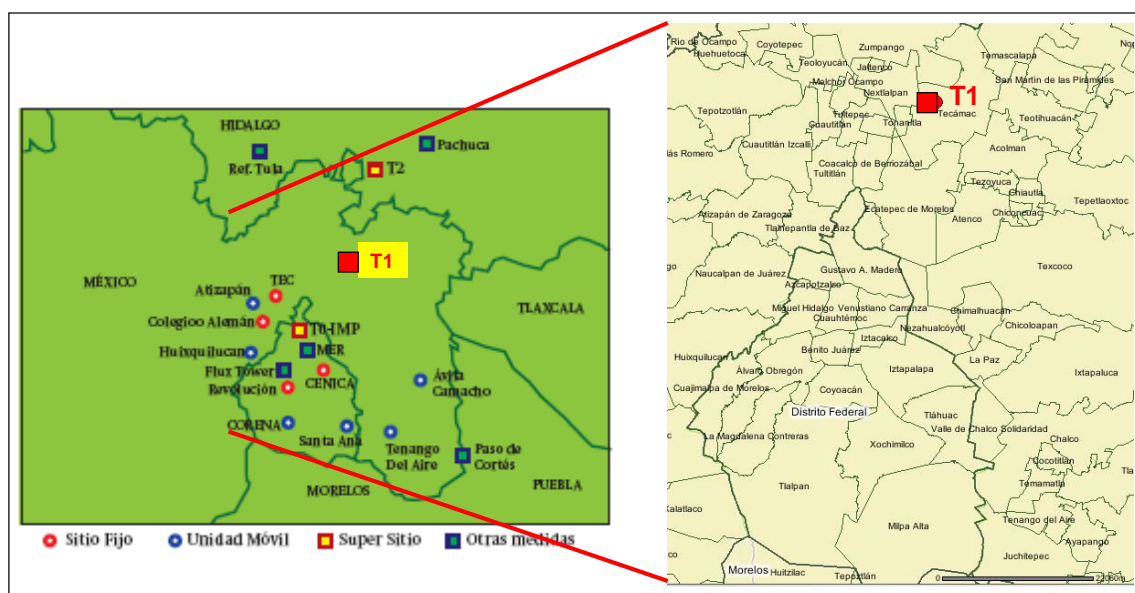


Figura 2.5 Localización del municipio de Tecámac, Estado de México. El sitio de monitoreo está representado por un cuadro rojo y el código alfanumérico T1 (galileo.inegi.org.mx/website/mexico/viewer.htm)

2.4 Características del mes de marzo en el Valle de México

En general, este mes se caracteriza por la transición de la época de invierno a la de primavera. Esto provoca que en la mayor parte de la República Mexicana haya aire con bajo contenido de humedad y prevalezcan algunas masas de aire polar, provocando lluvias en algunos días. Además, continúa el incremento en la temperatura con respecto al mes anterior.

Las condiciones meteorológicas que prevalecieron en la ZMCM durante marzo 2006 (www.sma.df.gob.mx/imecaweb/boletin/bol0306/) fueron:

- Inversiones térmicas en superficie: 13
- Temperatura promedio máxima entre: 20.8 y 28.9 °C
- Humedad relativa promedio entre: 50.8 y 75.0%
- Velocidad promedio del viento: 0.1 m/s
- Dirección dominante del viento: Oeste (264.5 °)

2.5 Justificación

Se han realizado estudios para entender y cuantificar los factores que intervienen en el problema de la contaminación del aire, por ejemplo, identificar las fuentes de la contaminación y sus impactos subsecuentes. Varios de estos se han enfocado a la ZMCM y un número limitado ha tratado de evaluar la exportación de la contaminación y sus impactos fuera de la ciudad. Se tiene la hipótesis de que el transporte de aire fuera de la cuenca es función de la profundidad de la capa de mezclado y de las características de los movimientos a escala sinóptica. La mayoría de los estudios previos sobre el movimiento del aire en la Ciudad de México se basan en modelos y no en estudios observacionales que definitivamente sirven para perfeccionarlos.

Los resultados de este trabajo se utilizan para estudiar el comportamiento de contaminantes atmosféricos en un sitio semi - urbano (Tecámac) y con ello establecer si existe un transporte de la contaminación generada en la Ciudad de México hacia dicho sitio. En particular se hace una caracterización de la composición química de las partículas de aerosol por distribución de tamaño (0.18 a 10 µm) presentes en la atmósfera local.

CAPITULO 3. Marco teórico

3.1 Contaminación del aire

La contaminación del aire es definida como la presencia en la atmósfera de una sustancia en cantidades tales que pueden afectar adversamente a los humanos, los animales, la vegetación y los materiales (Pueschel, 1995). Este fenómeno es un asunto preocupante por el simple hecho de que el hombre para vivir inhala aproximadamente 14 mil litros de aire al día y sólo puede soportar sin la cantidad necesaria 5 minutos, de manera que este aire únicamente puede presentar un cierto grado de impurezas, fuera del cual el hombre se envenenaría (Martínez y Romieu, 1997).

El uso de combustibles fósiles en el transporte, la generación de energía eléctrica y el sector industrial representan las principales fuentes de emisión de contaminantes a la atmósfera. Una vez que son liberados, los gases y las partículas aerosólicas se mezclan en la atmósfera y son transportados a grandes distancias de su lugar de origen sin reconocer fronteras geopolíticas.

La concentración de contaminantes atmosféricos en una región depende de la influencia de factores ambientales, como las condiciones meteorológicas (la velocidad y la dirección del viento, la temperatura, la humedad relativa, la precipitación pluvial, la presión atmosférica, la radiación solar y la altura de la capa de mezcla) y la topografía de la zona impactada (altitud, relieve y morfología del sitio).

El viento, desde el punto de vista de la contaminación, es uno de los factores meteorológicos más importantes, ya que a partir de su dirección se identifican los sistemas meteorológicos que afectan, en cierto momento, a un determinado lugar. Su intensidad es el factor principal para que los contaminantes emitidos a la troposfera, se acumulen o se dispersen en capas cercanas a la superficie (PROAIRE 2002-2010).

El tiempo que los contaminantes permanecen en la atmósfera determina en cierta medida el nivel de su impacto. En la Figura 3.1 se muestra el alcance espacial y temporal de los contaminantes atmosféricos gaseosos y aerosoles. En ella se aprecia cómo los compuestos con menor tiempo de residencia en la atmósfera son aquellos de mayor reactividad química (por ejemplo, OH, NO₃ y HO₂). El alcance espacial de estos compuestos se limita a la micro-escala (<100 m). La vida media de las partículas en la atmósfera depende de su tamaño por lo cual varía de unos cuantos segundos a varios meses, y su transporte puede abarcar desde la escala local (1-10 km) hasta la meso-escala (máximo de 1000 km). Finalmente, los compuestos con mayor tiempo de residencia en suspensión (CFCs, N₂O, CH₄, entre otros) se caracterizan por su gran estabilidad química, lo cual favorece su transporte a mayores altitudes y a lo largo de decenas de miles de kilómetros (Seinfeld y Pandis, 1998).

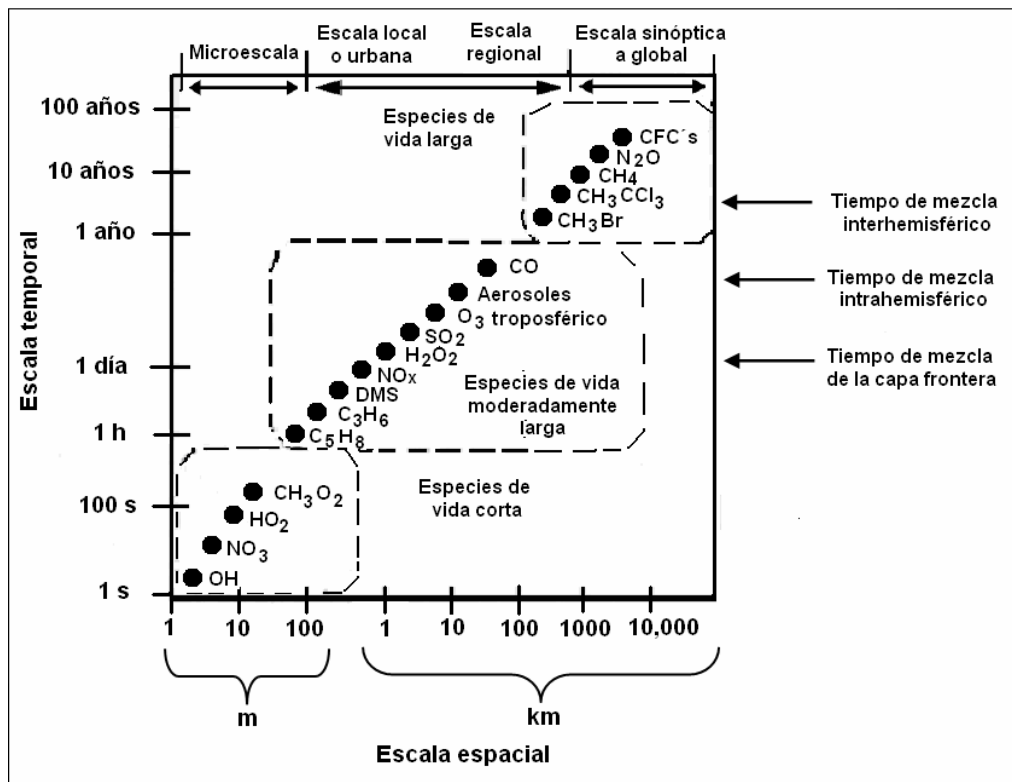


Figura 3.1 Vida media (alcance espacial y temporal) de algunos compuestos atmosféricos (modificado de Seinfeld y Pandis, 1998)

Los contaminantes atmosféricos son una mezcla compleja de partículas y gases. Uno de los principales contaminantes del aire son las partículas suspendidas totales (PST) que varían en su tamaño desde 0.001 hasta 40 μm , aunque la mayor parte de su masa se concentra entre los 0.1 y 10 μm y son las que más afectan al ambiente y a la salud humana (Wark y Warner, 1990), por lo que hace aproximadamente 30 años se empezaron a estudiar las partículas menores o iguales a 10 μm (PM₁₀), después las menores o iguales a 2.5 μm (PM_{2.5}), y recientemente las menores o iguales a 1 μm (PM₁) o más pequeñas. En fase gaseosa, los principales contaminantes primarios son los compuestos químicos como monóxido de carbono (CO), bióxido de azufre (SO₂) y el bióxido de nitrógeno (NO₂), y los contaminantes fotoquímicos secundarios como el ozono (O₃) y otros subproductos que se forman por combinaciones de estas especies en presencia de radiación solar.

A los gases CO, SO₂, NO₂, O₃, y a las PST, PM₁₀ y PM_{2.5} se les ha denominado como "contaminantes criterio", porque fueron objeto de estudios de evaluación publicados en documentos de calidad del aire. Además, se han identificado como perjudiciales para la salud y el bienestar de los seres humanos. Estos contaminantes se presentan en mayor concentración en las áreas urbanas, y son una referencia para establecer una forma estandarizada de medición de los niveles de contaminación atmosférica en cualquier lugar y para hacer comparaciones entre el grado de contaminación de varios sitios a la vez, con fuentes de emisión antropogénica similares (www.epa.gov/air/urbanair/6poll.html).

3.2 Contaminación del aire por partículas

Un aerosol se define como un sistema de partículas sólidas o líquidas (con tamaños del orden de micrómetros) en suspensión en un gas. Para este caso, el sistema gaseoso es la atmósfera y junto con la gran diversidad de partículas suspendidas en el aire forman los aerosoles atmosféricos (Pueschel, 1995; Finlaynson-Pitts y Pitts, 2000).

La contaminación atmosférica por partículas se define como la alteración de la composición natural de la atmósfera como consecuencia de la presencia de partículas en suspensión, ya sea por causas naturales o por la acción del hombre (Mészáros, 1999).

Diámetro aerodinámico. Las partículas atmosféricas usualmente se describen con referencia a un radio o un diámetro lo cual implica que se consideran como esféricas. Sin embargo, la mayoría de las partículas en la atmósfera tienen formas irregulares y por lo tanto, el radio y el diámetro geométricos no son representativos. El contar con una forma de expresar el tamaño de esas partículas es esencial ya que muchas de sus propiedades importantes, tales como la masa, el volumen, y la velocidad de caída dependen de esta característica. En la práctica, el tamaño de las partículas de forma irregular se expresa en términos de un tipo de diámetro equivalente que depende más de la parte física, que de la propiedad geométrica (Finlaynson-Pitts y Pitts, 2000).

Hay diferentes definiciones de diámetros equivalentes. Uno de los más usados y que se utilizó a lo largo de este trabajo, es el *diámetro aerodinámico* (D_a), el cual, se define como el diámetro de una esfera de densidad uno (1 g/cm^3), que tiene la misma velocidad de caída en el aire que la partícula bajo estudio (Hinds, 1982; Finlaynson-Pitts y Pitts, 2000).

Por otra parte, las propiedades físicas (tamaño, forma, número), químicas (composición) y ópticas (índice de refracción, etc) de las partículas dependen de su origen, condiciones de emisión, mecanismos de formación, composición atmosférica y de las variables meteorológicas, las cuales determinan su solubilidad, tiempo de residencia, efectos ambientales, entre otros (Jacobson, 2002). Estas propiedades son difíciles de investigar por muchas razones. Una de estas es la gran variabilidad de la concentración de las partículas en el espacio y el tiempo (Pueschel, 1995). Como consecuencia, las mediciones hechas en un tiempo y lugar dados no son necesariamente representativas para otro tiempo y lugar. Otro factor es que los aerosoles cubren varios ordenes de magnitud en concentración por número (de menos de uno a varios millones por centímetro cúbico) y tamaño (del orden de ångstroms para conglomerados moleculares a milímetros para las partículas de lluvia) (Pueschel, 1995), aunque para esta última característica las partículas más importantes con respecto a la química y la física de la atmósfera están en el intervalo de tamaño de 0.002 a $10 \mu\text{m}$ de diámetro (Finlaynson-Pitts y Pitts, 2000).

Interacción entre la meteorología y las partículas. El estudio de las propiedades físicas y químicas de las partículas además de permitir la comprensión de su comportamiento en la atmósfera, también ayuda a conocer su *interacción* con la meteorología, ya que las partículas sufren modificaciones por efecto de ésta (cambios debidos a la precipitación pluvial, los vientos, la radiación solar, la temperatura superficial), pero ellas también generan cambios en el clima.

Forzamiento climático. Los aerosoles son parte del sistema climático Tierra - Atmósfera debido a que interactúan con la radiación solar y la emisión de radiación terrestre, lo cual ocurre en forma directa a través del esparcimiento y absorción e indirectamente por medio de sus efectos en las nubes (Pueschel, 1995).

Efecto en las nubes. Un subconjunto de partículas aerosólicas llamado núcleos de condensación de las nubes (Cloud Condensation Nuclei, CCN por sus siglas en inglés) interviene en la formación de las nubes. Estas son partículas con una afinidad al vapor de agua, el cual preferentemente se condensa en ellas, causando la formación de nubes por la supersaturación del 1% de las mismas (Pueschel, 1995).

Contaminación del aire. Los aerosoles juegan un papel en la contaminación del aire. La exposición crónica a altas concentraciones de contaminantes en forma de partículas puede ser peligrosa para los pulmones. Adicionalmente, los aerosoles pueden jugar un papel sinérgico en la intensificación de los efectos tóxicos de los gases tales como el SO₂ y los NO_x, al catalizar la oxidación del SO₂ a ácido sulfúrico (H₂SO₄), y al incrementar la turbiedad y reducir la visibilidad en la atmósfera (Pueschel, 1995).

3.2.1 Clasificación de las partículas

Las partículas atmosféricas pueden tener su origen tanto en las emisiones de fuentes naturales como antropogénicas.

Cuando las partículas son emitidas de una fuente (natural o antropogénica) directamente a la atmósfera son llamadas *primarias*. Ejemplos de esto son las partículas provenientes de tormentas de polvo, erupciones volcánicas, vegetación, humos de la quema de bosques y pastizales (Kondratyev et al, 2006), quema de combustibles fósiles, y de las construcciones.

Por otra parte, las partículas conocidas como *secundarias* son las que se forman en la atmósfera a través de reacciones subsecuentes entre los gases emitidos por las fuentes, tales como:

- La conversión de gases y condensación de vapores generados a temperaturas altas (por ejemplo de las erupciones volcánicas y de los procesos industriales)

- Reacciones de gases disueltos, libres o adsorbidos que forman productos de baja presión de vapor (por ejemplo, la oxidación de SO_2 a H_2SO_4) las cuales pueden originar partículas nuevas (Pueschel, 1995).
- Reacción de gases en la superficie de partículas existentes para formar productos en la fase condensada (por ejemplo, la reacción del HNO_3 gaseoso con partículas de sales del mar para formar NaNO_3) modificando la composición química de las partículas existentes.
- Reacciones químicas en la fase acuosa, en nieblas, nubes o partículas de aerosol, por ejemplo oxidación de SO_2 a sulfatos (Finlaynson-Pitts y Pitts, 2000).

La formación de las partículas secundarias puede ocurrir bajo condiciones de emisiones de gases de diferentes fuentes y que se han mezclado y envejecido; y cuando los contaminantes generados en días previos se acumulan o son reciclados por los vientos y pueden permanecer en una inversión térmica formada por el enfriamiento nocturno de la superficie terrestre (Vega et al, 2002).

3.2.2 Distribución por tamaño, procesos de formación y mezclado de las partículas

La distribución por tamaño de las partículas es la variación de la concentración [que puede estar dada por su número (dN); área superficial (dS), volumen (dV), o la masa de partículas por unidad de volumen de aire (dM en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)] con respecto al tamaño de las mismas. La distribución por tamaño puede ser dividida en **fracciones**, las cuales son regiones en el espectro de tamaño donde ocurren distintos máximos de concentración.

Las distribuciones de partículas en aerosoles con 1, 2, 3 o 4 máximos son llamadas unimodal, bimodal, trimodal o cuatrimodal, respectivamente. Tales distribuciones pueden incluir un máximo de nucleación, dos máximos de subacumulación y un máximo en la fracción *gruesa* (Fig 3.2). (Godish, 2004; Finlaynson-Pitts y Pitts, 2000).

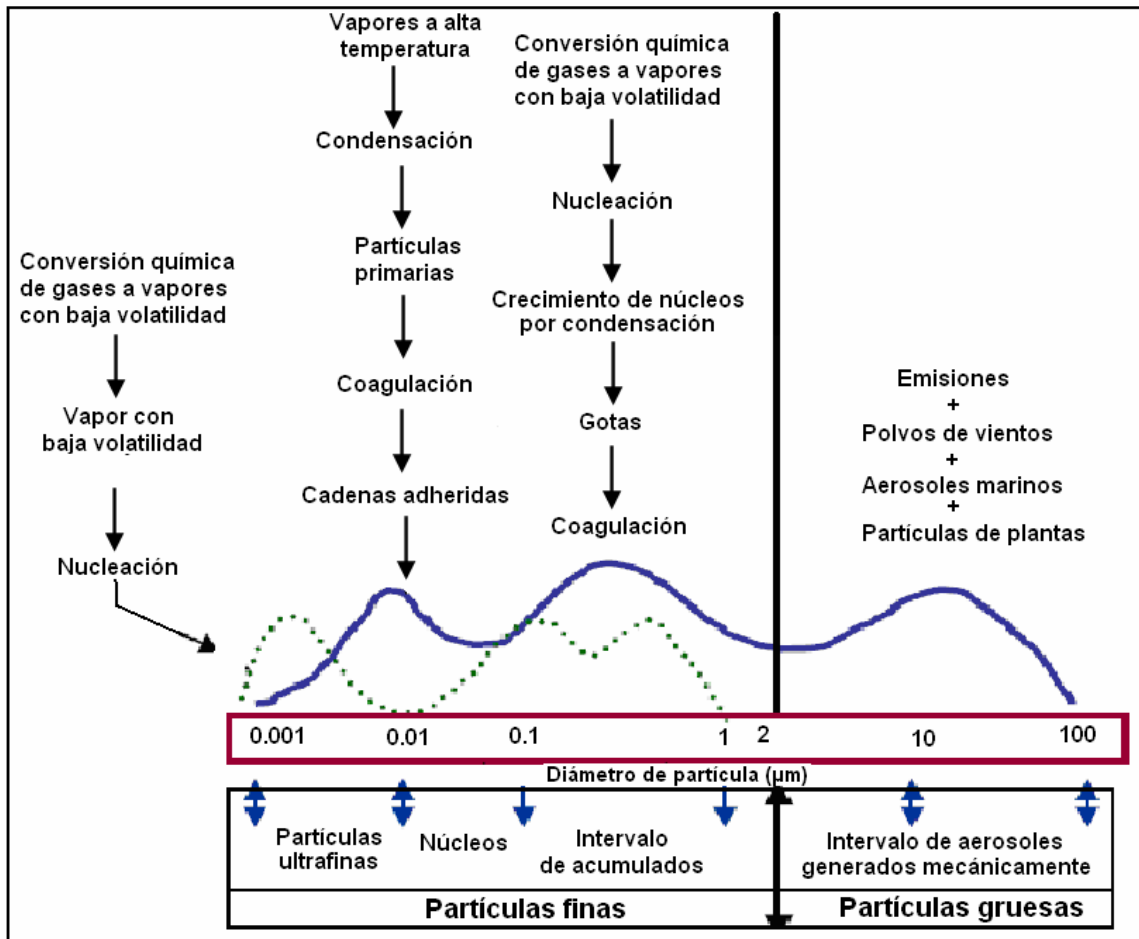


Figura 3.2. Esquema de una distribución por tamaño de partículas de la atmósfera. La línea sólida muestra una curva con tres máximos, y la línea punteada muestra el máximo de la fracción ultrafina, así como los dos máximos que algunas veces son observados en la fracción de acumulados. Modificado de: Godish, 2004

Fracción de nucleación (diámetro menor a 0.1 µm). Esta fracción contribuye significativamente al número de partículas y poco a la masa, con tiempos de vida media del orden de minutos. Está formada por partículas muy pequeñas recién salidas de las fuentes de emisión y por partículas formadas directamente de la condensación de especies gaseosas con presiones de vapor muy bajas, fenómeno llamado nucleación homogénea, donde las moléculas de gas se juntan para formar conglomerados. (Kondratyev et al, 2006; Jacobson, 2002).

Es importante mencionar que en la atmósfera existen cuatro principales fuentes que producen especies gaseosas con presiones de vapor muy bajas: vapores de la combustión del aceite que generan óxidos metálicos y metales, condensación de moléculas de carbono generadas de la combustión para formar carbón elemental (hulla), productos de la neutralización del H_2SO_4 con NH_3 y la oxidación de compuestos orgánicos.

Tanto las partículas muy pequeñas emitidas por las fuentes y las partículas formadas directamente de la condensación de especies gaseosas con presiones de vapor muy bajas, pueden aumentar su tamaño por coagulación que es *la formación de una partícula por la colisión y adhesión (coalescencia) de dos partículas más pequeñas* (Finlaynson-Pitts y Pitts, 2000).

Otra forma en que las partículas de la fracción de nucleación pueden aumentar su tamaño es por crecimiento (nucleación heterogénea) a través de la condensación de gases sobre partículas donde se forman nuevos compuestos en la superficie de partículas ya formadas.

Fracción de acumulación. Los procesos de coagulación y crecimiento hacen que las partículas aumenten su tamaño y volumen pero disminuyen su número, con lo que pueden pasar a la fracción de acumulación, donde los diámetros van de 0.1 a 2 μm . Las transformaciones en las gotas de lluvia son otros procesos de formación de partículas en el intervalo de acumulación. *La fracción de acumulación algunas veces esta formado por dos subfracciones con diámetros que van de 0.2 μm (partículas jóvenes) y de 0.5 a 0.7 μm (partículas viejas).* Las partículas de este intervalo de tamaño son importantes porque afectan a la salud y la visibilidad. (Finlaynson-Pitts y Pitts, 2000; Jacobson, 2002).

Debido a la naturaleza de sus fuentes, las partículas en la fracción de acumulación generalmente contienen más inorgánicos solubles tales como NH_4^+ , NO_3^- y SO_4^{2-} que las partículas gruesas (Finlaynson-Pitts y Pitts, 2000).

Fracción Fina. *Las fracciones de nucleación y de acumulación juntas constituyen a las partículas finas, a las cuales en este trabajo para fines prácticos llamaremos "fracción fina".*

Fracción gruesa. Está formado por partículas mayores a 2 μm de diámetro, bastante pesadas por lo que se sedimentan en horas o días. Se originan de polvos levantados por el viento, brisa marina, emisiones volcánicas y de la vegetación, de actividades realizadas por el hombre donde se modifica mecánicamente la corteza terrestre, como la minería a cielo abierto, la agricultura, entre otras fuentes. Contribuyen al 50% de la masa del aerosol (Finlaynson-Pitts y Pitts, 2000; Jacobson, 2002).

Otros procesos de crecimiento de las partículas

Condensación y evaporación. Después de que ha ocurrido la nucleación, se presenta la condensación y la evaporación. En los núcleos de una superficie líquida, las moléculas de gas continuamente se condensan y las moléculas de líquido continuamente se evaporan. En equilibrio, la razón de transferencia en ambas direcciones es igual, y la presión parcial resultante del gas que está inmediatamente sobre la superficie de la partícula es la PRESION DE VAPOR DE SATURACION (PVS). Si la presión ambiental parcial de un gas excede su PVS, ocurre una condensación; si la presión ambiental parcial de un gas cae por debajo de su PVS, ocurre una evaporación.

Crecimiento por hidratación. Incrementa el contenido de agua líquida de las partículas. Los tamaños de las partículas atmosféricas de los aerosoles atmosféricos varían con la humedad relativa. Esto es debido a que algunas de las partículas son solubles en agua. La humedad relativa en la que una partícula soluble en agua empieza a incrementar significativamente su tamaño (llamado punto deliquescente) depende principalmente de la composición química de la partícula. Por ejemplo, el cloruro de magnesio ($MgCl_2$), el nitrato de amonio (NH_4NO_3), el cloruro de sodio ($NaCl$), y el cloruro de potasio (KCl) deliquescen a una humedad relativa de 33, 62, 75 y 84% respectivamente (Hobbs, 2000).

La depositación de vapor de agua ocurre cuando éste se difunde en la superficie de una partícula en aerosol y se deposita como hielo. Lo inverso ocurre cuando el hielo se sublima y pasa al estado gaseoso (vapor de agua).

La disolución en las partículas se presenta cuando un gas (solute) se disuelve en un líquido (solvente) formando una solución, todo sucediendo en la superficie de una partícula.

La disociación en las partículas se presenta cuando en una solución, moléculas disueltas pueden disociarse (separándose en componentes simples, llamados iones).

Cuando hay altas concentraciones de iones en solución sobre las partículas del aerosol, los iones pueden precipitarse para formar electrolitos sólidos.

3.2.3 Relación entre las fracciones de las partículas

Los compuestos en fase gaseosa se condensan preferentemente en las partículas más pequeñas, la tasa de condensación disminuye conforme aumenta el tamaño de éstas, por lo tanto, aquellas en la fracción de la nucleación crecen a la fracción de acumulación pero éstas últimas no llegan a la fracción *gruesa*.

Los aerosoles en atmósferas rurales y limpias presentan pocas partículas en la fracción de acumulación y casi ninguna en la de nucleación, mientras que en atmósferas urbanas, la de acumulación y la *gruesa* tienen volúmenes comparables, no así la de nucleación, que domina numéricamente. Este último adquiere mayor importancia cerca de las fuentes de especies condensables, como el caso de las emisiones vehiculares. Las partículas que provengan de la conversión de gases a temperatura ambiente o de la condensación de vapores calientes sobresaturados emitidos en los procesos de combustión (humo de tabaco, emisión vehicular, generación de energía, etc.) y aquellas que se producen en los procesos fotoquímicos pueden tener diámetros desde 0.003 hasta 2 μm y las cenizas producidas por la combustión del carbón, de 0.1 hasta 50 μm o más. El polvo presente en el viento y el generado por la industria del cemento tienen diámetros desde menores a 2 y hasta de 100 μm .

3.2.4 Remoción de las partículas en la atmósfera

Las partículas transportadas por el aire tienden a desplazarse de diferente manera de acuerdo con su tamaño. Las más grandes quedan sujetas a la fuerza gravitacional de la tierra caracterizada por una velocidad de sedimentación (Wark y Warner, 1990). Las partículas de la fracción *fina* pueden permanecer en suspensión por largos periodos (días o semanas) y ser transportadas cientos de kilómetros desde donde fueron formadas (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000).

Existen dos tipos de depositación de las partículas:

Depositación seca, proceso donde en ausencia de precipitación pluvial, tanto los gases como las partículas son transportados por el viento a la superficie de la Tierra. La remoción por este procedimiento, depende de la afinidad entre la partícula y el material de la superficie (suelo, agua, vegetación, etc), de su tamaño y de las condiciones atmosféricas. La depositación por gravedad también contribuye a la remoción de las partículas, sobre todo de aquellas con diámetros mayores a 10 μm .

Depositación húmeda, proceso por el cual, partículas atmosféricas son depuradas por reacciones químicas en las nubes o bien por su absorción en las gotas de agua, que dependen de la solubilidad del gas en éstas y de la presencia de otras sustancias en la solución.

Las partículas finas son depuradas principalmente en las nubes al actuar como núcleos de condensación de agua, pero también pueden ser removidas por procesos como: lluvia, nieve, niebla, etc; estos procesos son más importantes para las partículas gruesas que para las finas, ya que estas últimas tienden a seguir el movimiento del aire, desviándose de la trayectoria que siguen estos hidrometeoros.

3.2.5 Formas de medición de la concentración de las partículas

En el presente estudio, como medida de la concentración de los aerosoles se utilizó a la masa de las partículas por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

En las zonas urbanas, el gran consumo de combustibles fósiles y la mala combustión de los mismos en procesos industriales y por fuentes móviles dan como resultado altas concentraciones de partículas de la fracción *fina* constituidas por una gran variedad de especies químicas debido a los procesos de formación de las mismas.

3.3 Composición química de las partículas en la troposfera

Los componentes químicos generalmente no se distribuyen homogéneamente en todos los tamaños, sino que tienden a ser encontrados en intervalos específicos de diámetro de acuerdo a su fuente (Chow y Watson, 1998; Pueschel, 1995).

Las partículas se componen principalmente de:

Material geológico. Polvo suspendido, que consiste principalmente de óxidos de aluminio, sílice, calcio, titanio, hierro y otros óxidos de metales (Chow y Watson, 1998). La composición precisa de esos minerales depende de la geología del área y de los procesos industriales tales como de la fabricación de acero, fundidoras, minería y producción de cemento. Se encuentra principalmente en la fracción gruesa.

Sulfato (SO_4^{2-}). El sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), el bisulfato de amonio (NH_4HSO_4) y el ácido sulfúrico (H_2SO_4) son las formas más comunes de sulfato encontrado en las partículas atmosféricas, resultado de la conversión de gases a partículas (oxidación del SO_2). Estos compuestos son solubles en agua y residen casi exclusivamente en las $\text{PM}_{2.5}$. El sulfato de sodio (Na_2SO_4) puede ser encontrado en áreas costeras donde el H_2SO_4 ha sido neutralizado por el cloruro de sodio (NaCl) de la sal de mar. Aunque el yeso (Ca_2SO_4) y algunos otros compuestos geológicos contienen SO_4^{2-} , estos no son fácilmente disueltos para análisis químicos, son más abundantes en la fracción *gruesa* que en $\text{PM}_{2.5}$, y son usualmente clasificados en la fracción geológica. Las fuentes de SO_2 antropogénico son la combustión de carbón (68%), combustión de petróleo (16%), la fundición (11%), y las operaciones de refinación de petróleo (5%).

Nitrato (NO_3^-). Los NO_x (NO y NO_2) son la fuente primaria de los nitratos, ya que al oxidarse dan origen al ácido nítrico (HNO_3), el cual puede reaccionar con diferentes especies químicas para formar sales de nitrato. El nitrato de amonio ($(\text{NH}_4\text{NO}_3)_{(s)}$) se forma a partir de la reacción del amoníaco ($(\text{NH}_3)_{(g)}$) con el $\text{HNO}_{3(g)}$, es el compuesto más abundante de nitrato y se encuentra en un equilibrio reversible gas/partícula con sus reactivos. Debido a que este equilibrio es reversible, las partículas de NH_4NO_3 pueden fácilmente evaporarse en la atmósfera después de que han sido colectadas en un filtro, debido a cambios en la temperatura y la humedad relativa. El nitrato de sodio (NaNO_3) es encontrado en las $\text{PM}_{2.5}$ y las fracciones gruesas cerca de las costas marinas y donde los vapores de HNO_3 reaccionan irreversiblemente con la sal de mar (NaCl). En el aerosol continental, el nitrato está distribuido sobre un amplio intervalo de 0.1 a 10 μm . En las partículas gruesas está principalmente balanceado con el sodio, y en las partículas submicrométricas por el NH_4^+ .

Amonio (NH_4^+). El amoníaco (NH_3) es el precursor gaseoso del amonio (NH_4^+). Las fuentes de NH_3 están generalmente asociadas a desperdicios animales, descomposición de material orgánico, actividades agrícolas (fertilizantes), emisiones industriales y vehiculares. El sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) y el bisulfato de amonio (NH_4HSO_4) son los compuestos más comunes que contienen NH_4^+ de reacciones irreversibles entre ácido sulfúrico (H_2SO_4) y gas amoníaco (NH_3). Cerca de las fuentes de amoníaco gaseoso, el NH_4^+ es el principal catión asociado con el SO_4^{2-} del aerosol continental, principalmente en la fracción de acumulación. El grado de neutralización del H_2SO_4 de la troposfera depende en parte de la fuente de NH_3 . El índice molar $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ en el intervalo de 1 a 2, sugiere una composición intermedia entre NH_4HSO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Pueschel, 1995; Chow y Watson, 1998).

3.4 Contaminación del aire por monóxido de carbono (CO)

El CO es un gas inodoro, incoloro e insípido, ligeramente menos denso que el aire, constituido por un átomo de carbono y uno de oxígeno en su estructura molecular. Es producto de la combustión incompleta de material que contiene carbono y de algunos procesos industriales y biológicos. Un proceso de combustión que produce CO resulta cuando la cantidad de oxígeno requerida es insuficiente, y depende de la temperatura de la flama, el tiempo de residencia en la cámara de combustión y de la turbulencia en la misma. Estos parámetros se tienen mejor controlados en fuentes estacionarias de combustión que en vehículos automotores. Por ésta razón, aproximadamente el 70 % de las emisiones de CO proviene de fuentes móviles. Las concentraciones horarias de CO a menudo reflejan patrones de tráfico vehicular. (Jacobson 2002).

La permanencia media de las moléculas de CO en la atmósfera, es de un mes aproximadamente, antes de oxidarse y convertirse en CO₂.

Una de las unidades de medición más usadas para el CO es en partes por millón (ppm). La ppm son unidades de medición utilizadas para expresar concentraciones diminutas de elementos presentes por unidad de volumen.

La concentración de CO en el aire, representa aproximadamente el 75% de los contaminantes emitidos a la atmósfera; es una molécula estable que no afecta directamente a la vegetación o los materiales. Su importancia radica en los daños que puede causar a la salud humana al permanecer una persona expuesta por períodos prolongados a concentraciones elevadas de este contaminante, ya que el CO tiene la capacidad de unirse fuertemente a la hemoglobina, la proteína de los glóbulos rojos que contiene hierro y la cual se encarga de transportar el oxígeno a las células y tejidos a través de la sangre. Al combinarse el CO con la hemoglobina, forma carboxihemoglobina (COHB), lo cual produce una reducción significativa en la oxigenación de nuestro organismo (hipoxia), debido a que el CO tiene una afinidad de combinación 200 veces mayor que el oxígeno.

La hipoxia causada por CO puede afectar el funcionamiento del corazón, del cerebro, de las plaquetas y del endotelio de los vasos sanguíneos. Su peligro es mayor en aquellas personas que padecen enfermedades cardiovasculares, angina de pecho o enfermedad vascular periférica. Se le ha asociado con la disminución de la percepción visual, capacidad de trabajo, destreza manual y habilidad de aprendizaje. Probablemente su efecto crónico se vincula con efectos óticos.

La Norma Oficial Mexicana (NOM) de CO establece como límite de protección a la salud, una concentración de 11 ppm promedio móvil de 8 horas, la cual puede rebasarse una vez al año, como medida de protección a la salud de la población susceptible (bibliotecas.salud.gob.mx/gsdl/collect/nomssa/index/assoc/HASH0138.dir/doc.pdf).

3.5 Contaminación del aire por bióxido de azufre (SO₂)

Es un gas incoloro de olor característico, constituido por un átomo de azufre y dos átomos de oxígeno en su estructura molecular.

El SO₂ se origina por la quema de combustibles que contienen azufre (principalmente diesel y combustóleo) y la fundición de minerales ricos en SO₄²⁻ (Santos-Burgoa et al, 1993, Middlenton, 1995). Se genera principalmente por la industria (incluyendo las termoeléctricas), seguido de los vehículos automotores. Las concentraciones altas de SO₂ se registran en un radio menor a 20 Km de su fuente de emisión.

Los compuestos que contienen azufre están presentes en la atmósfera natural no contaminada. Estas sustancias provienen de la descomposición bacteriana de la materia orgánica, de los gases volcánicos y otras fuentes. Sin embargo, su contribución en el balance total de SO₂ resulta muy pequeña en comparación con la producida en los centros urbanos e industriales como resultado de las actividades humanas. Los gases en la atmósfera con compuestos de azufre suelen alcanzar el estado de oxidación S(IV), pues es la forma de azufre termodinámicamente más estable en presencia de oxígeno. La reacción del OH con el ácido sulfhídrico (H₂S), disulfuro de carbono (CS₂) y dimetilsulfuro (CH₃SCH₃) resulta en la formación de bióxido de azufre (SO₂).

La permanencia media de SO₂ en la atmósfera es de algunos días, y depende de la rapidez con la cual pueda oxidarse a SO₃ por diferentes medios y reaccionar con la humedad del entorno (H₂O) para producir partículas de H₂SO₄, las cuales se dispersan en el ambiente en forma de lluvia, llovizna, niebla, nieve y rocío dando origen a un proceso de acidificación de la tierra y cuerpos de agua (lluvia ácida). Además, el H₂SO₄, puede producir partículas de SO₄²⁻ (Rodríguez 2006) al reaccionar con especies químicas que se encuentran en el ambiente, tal como el NH₃ (Jacobson 2002).

En concentraciones altas, el SO₂ puede ocasionar dificultad para respirar, humedad excesiva en las mucosas de las conjuntivas, irritación severa en vías respiratorias e incluso al interior de los pulmones por formación de partículas de H₂SO₄, ocasionando vulnerabilidad en las defensas (Secretaría del Medio Ambiente e Instituto Nacional de Salud Pública, 1996; www.who.int/en/).

El SO₂ es causante de enfermedades respiratorias como bronco constricción, bronquitis y traqueítis, pudiendo llegar a causar bronco espasmos en personas sensibles como los asmáticos, agravamiento de enfermedades respiratorias y cardiovasculares existentes y la muerte; si bien los efectos señalados dependen en gran medida de la sensibilidad de cada individuo, los grupos de la población más sensibles al SO₂ incluye a los niños y ancianos, a los asmáticos y a aquellos con enfermedades pulmonares crónicas como bronquitis y enfisema (Secretaría del Medio Ambiente e Instituto Nacional de Salud Pública, 1996; www.who.int/en/)

La combinación de SO₂ y partículas suspendidas actúan sinérgicamente produciendo un efecto combinado mucho más nocivo que el efecto individual de cada uno de ellos por separado. Experimentos realizados en animales expuestos a concentraciones de SO₂ de 9 a 50 ppm, muestran cambios morfológicos y funcionales permanentes similares a los que presenta la bronquitis crónica.

La NOM de SO₂ establece como límite de protección a la salud, una concentración de 0.13 ppm promedio de 24 horas, una vez al año, para protección de la población susceptible. (bibliotecas.salud.gob.mx/gsdl/collect/nomssa/index/assoc/HASH2cc9.dir/doc.pdf).

3.6 Contaminación del aire por óxidos de nitrógeno (NO_x)

Las fuentes antropogénicas más importantes de NO_x están asociadas con la combustión de derivados fósiles por fuentes fijas y móviles (Santos-Burgoa et al, 1993, Rodríguez, 2006), aunque también se producen NO_x durante la fabricación de ácido nítrico (HNO₃), el uso de explosivos, el uso de gas L.P. y el proceso de soldadura (Middlenton, 1995).

Los NO_x se generan de manera natural por actividad bacterial de los suelos, volcánica, y por descargas eléctricas atmosféricas; sin embargo, la cantidad generada es baja en comparación con las emisiones de origen antropogénico.

El bióxido de nitrógeno (NO₂), es un agente sumamente oxidante, soluble en agua, de color café-rojizo, constituido por un átomo de nitrógeno y dos átomos de oxígeno en su estructura molecular. Constituye uno de los precursores básicos de la neblina o smog fotoquímico y se distingue a simple vista en las grandes urbes precisamente por la coloración café-rojizo.

La formación de NO₂ en la atmósfera resulta de la oxidación del óxido nítrico (NO) generado en los cilindros de los motores de combustión interna por combinación directa de nitrógeno y oxígeno a altas temperaturas.

- Formación de óxido nítrico: $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO$ a altas temperaturas
- Formación de bióxido de nitrógeno: $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2$

La permanencia del NO₂ en la atmósfera puede ir desde menos de 2 minutos hasta 5 horas (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986).

En presencia de luz solar el NO₂ se disocia en NO y O, donde el oxígeno atómico (O) reacciona con el oxígeno molecular del ambiente (O₂) para producir O₃, el cual es un contaminante altamente oxidante de efectos conocidos.

Por otra parte, el NO₂ reacciona con el radical OH para producir ácido nítrico (HNO₃), el cual se dispersa en el ambiente en forma de lluvia, llovizna, niebla, nieve y rocío,

dando origen a un proceso de acidificación de la tierra y cuerpos de agua. El HNO_3 al reaccionar con el NH_3 y el NaCl , da origen a sales de nitratos.

El NO_2 puede irritar los pulmones, causar bronquitis y pulmonía, así como reducción significativa de la resistencia respiratoria a las infecciones (Secretaría del Medio Ambiente e Instituto Nacional de Salud Pública, 1996; www.who.int/en/).

Muchos de los efectos ambientales que se atribuyen al NO_2 se deben en realidad a los productos de diversas reacciones asociadas. Los efectos de exposición a corto plazo no son claros, pero la exposición continua o frecuente a concentraciones mayores a las encontradas normalmente en el aire, puede causar un incremento en la incidencia de enfermedades respiratorias en los niños, agravamiento de afecciones en individuos asmáticos y de enfermedades respiratorias crónicas.

La NOM de NO_2 establece como límite de protección a la salud, una concentración máxima diaria de 0.21 ppm (ó $395 \mu\text{g}/\text{m}^3$) promedio de una hora una vez al año para protección de la población susceptible (bibliotecas.salud.gob.mx/gsdl/collect/nomssa/index/assoc/HASH0179.dir/doc.pdf).

3.7 Contaminación del aire por ozono (O_3)

Es un contaminante secundario. Es un gas altamente reactivo de color azul pálido, constituido por tres átomos de oxígeno en su estructura molecular (Jacobson, 2002; www.sma.df.gob.mx/simat/pnozono.htm)

A nivel de la troposfera (de 0 a 12 Km a partir de la superficie terrestre) el O_3 se produce por la reacción fotoquímica de óxidos de nitrógeno (NO_x) y compuestos orgánicos volátiles (COV's) derivados del uso de combustibles fósiles, los cuales se denominan precursores del O_3 (Jacobson 2002). La reacción fotoquímica se produce cuando los NO_x y los COV's reaccionan con la incidencia de la radiación solar en el ultravioleta, lo que produce un átomo libre de oxígeno (O). Este átomo libre puede adicionarse a una molécula de oxígeno (O_2) y formar una molécula de O_3 . Este proceso es reversible y está condicionado por la intensidad de la radiación solar. Se estima que el O_3 de la troposfera corresponde al 10% del total de ozono en la atmósfera. (Jacobson 2002)

El O_3 se considera como uno de los contaminantes de mayor preocupación en la actualidad, ya que es altamente oxidante y afecta a los tejidos vivos, se asocia con diversos padecimientos en la salud humana. Los individuos que viven en zonas donde se registran regularmente concentraciones altas de O_3 , presentan diversos síntomas, como: irritación ocular, de nariz y garganta, tos, dificultad y dolor durante la respiración profunda, opresión en el pecho, malestar general, debilidad, náusea y dolor de cabeza. Por otra parte, los daños por exposición a O_3 dependen de la sensibilidad de cada individuo y del tipo de exposición. La exposición constante al ozono puede causar daño permanente en el pulmón a largo plazo, alteración de las funciones de la arteria aorta y daños al sistema cardiovascular (Secretaría del Medio Ambiente e Instituto Nacional de Salud Pública, 1996; www.who.int/en/).

El O₃ reacciona activamente con los materiales expuestos a la intemperie, produce oxidación de metales y su envejecimiento prematuro. Por otra parte, el O₃ causa severos daños al follaje de algunas variedades de plantas y en otras reduce significativamente su crecimiento (www.sma.df.gob.mx/simat/pnozono.htm).

La NOM para ozono establece como límite de protección a la salud, una concentración de 0.11 ppm promedio de una hora, la cual puede rebasarse una vez al año en un período de tres años (bibliotecas.salud.gob.mx/gsd/collect/nomssa/index/assoc/HASH0117.dir/doc.pdf).

CAPITULO 4. Metodología

4.1 Ubicación del sitio de monitoreo

El sitio específico donde se trabajó fue la Universidad Tecnológica de Tecámac (T1), localizada en las coordenadas: 19° 42' latitud norte y 98° 58' longitud oeste, a 50 Km al norte de la Ciudad de México en el municipio de Tecámac (Estado de México).

4.2 Periodo de campaña experimental

Las mediciones de las concentraciones de los gases, de las variables meteorológicas, y la obtención de las muestras de partículas fueron realizadas del 1° al 31 de marzo del 2006.

4.3 Variables medidas

Las variables consideradas en este trabajo fueron:

- Concentración máscica de las partículas en ocho diámetros aerodinámicos (0.18, 0.32, 0.56, 1, 1.8, 3.2, 5.6 y 10 μm).
- Concentración de los iones cloruro (Cl^-), nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), amonio (NH_4^+), sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}) en las partículas.
- Concentración de los gases contaminantes CO , NO_2 , O_3 y SO_2 .
- Variables meteorológicas: temperatura (T), velocidad (V V) y dirección (DV) del viento, humedad relativa (HR), presión atmosférica (P) y radiación solar global (RG).

4.4 Equipo y material

4.4.1 Material

Sustratos y filtros empleados en los muestreos. Los sustratos usados para coleccionar a las partículas fueron de aluminio con un diámetro de 47 mm y filtros de cuarzo con un diámetro de 37 mm. Los sustratos de aluminio poseen propiedades como baja higroscopicidad y estabilidad de peso, que permiten la obtención de la masa de las partículas con buena precisión, así como el análisis químico de compuestos.

4.4.2 Descripción de los equipos utilizados

4.4.2.1 Gravimetría. Semi microbalanza (Marca Sartorius Modelo 210S, Germany, sensibilidad 0.01 μg).

4.4.2.2 Muestreo de partículas. Impactor de cascada (cascade Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor o MOUDI por sus siglas en inglés, marca MSP Modelo 100) que permite el muestreo de partículas y cuenta con ocho etapas para separar partículas con diámetros aerodinámicos de 10, 5.6, 3.2, 1.8, 1, 0.56, 0.32 y 0.18 μm (Marple et al, 1991; MSP Corporation, 1998). Como se establece en el cuadro 4.1, las etapas capturan partículas en el intervalo de un diámetro correspondiente a la mitad entre su punto de corte y el de las etapas cercanas más baja y más alta (Finlaynson-Pitts y Pitts, 2000).

Cuadro 4.1 Tamaños de partículas colectadas en las diferentes etapas del MOUDI

| Diámetro aerodinámico o tamaño nominal (Eficiencia del 50%) | Intervalos de captura |
|---|-----------------------|
| μm | μm |
| 10 | ----- a 6.80 |
| 5.6 | 6.80 a 4.40 |
| 3.2 | 4.40 a 2.50 |
| 1.8 | 2.50 a 1.40 |
| 1 | 1.40 a 0.78 |
| 0.56 | 0.78 a 0.44 |
| 0.32 | 0.44 a 0.25 |
| 0.18 | 0.25 a ---- |

En el MOUDI, cada etapa tiene un plato de impactación en el que se coloca un sustrato (del tipo seleccionado), sujetándolo con un arillo. A su vez, cada uno de los ocho platos se fija a su respectiva etapa mediante un imán que impide su movimiento.

El aire muestreado es introducido al MOUDI a un flujo promedio de 30 litros por minuto. Las partículas que vienen en el flujo de aire son separadas en ocho diámetros aerodinámicos, gracias a que cada etapa tiene *micro orificios* de un mismo diámetro que permiten separar y colectar partículas por tamaño a bajas velocidades de flujo. De esta forma, las partículas más grandes son colectadas en la etapa superior, mientras que las de menor tamaño continúan la trayectoria en la corriente de aire hasta ser separadas de acuerdo a su diámetro aerodinámico. Al mismo tiempo, los *micro orificios* evitan caídas excesivas de presión. El MOUDI cuenta con dos manómetros que indican la caída de presión en las etapas de 10 a 1.8 μm y de 1.0 a 0.18 μm ; una caída de presión indica que algunos micro orificios están obstruidos.

Otra característica muy interesante del MOUDI, es que la mitad de las etapas son fijas y la otra mitad son giratorias, y están ordenadas en forma alternada, lo que produce que el depósito de partículas sea homogéneo en los filtros o sustratos puestos en los platos de impactación (Marple et al, 1991).

El anexo A contiene más detalles sobre el funcionamiento del MOUDI.

4.4.2.3 Analizadores de gases

El siguiente cuadro presenta la información sobre el principio de operación y nombre de los analizadores ocupados para el monitoreo de los gases considerados en el presente estudio. Más detalles se presentan en el anexo B.

Cuadro 4.2. Descripción del método y equipo para cada gas contaminante

| Contaminante | Método | Equipo analizador |
|--|--|--------------------------|
| Monóxido de carbono (CO) | Espectroscopia no dispersiva por correlación de filtro gaseoso | API 300 |
| Bióxido de azufre (SO ₂) | Fluorescencia pulsante | API 100 |
| Óxidos de nitrógeno (NO _x) | Quimicoluminiscencia o quimiluminiscencia | API 200 |
| Ozono (O ₃) | Fotometría en la ventana específica del ultravioleta | API 40 |

4.4.2.4 Meteorología. Torre meteorológica equipada con sensor USA-1 Ultrasonic Anemometer; sonda de temperatura RTD modelo 43347 marca Campbell Scientific; sonda de temperatura y humedad relativa modelo HMP35C marca Campbell Scientific; transductor de presión barométrica modelo PTA-427 marca Campbell Scientific; piranometro modelo LI-COR, LI 200S marca Campbell Scientific.

4.4.2.5 Equipos utilizados en el análisis químico. En el anexo B está la descripción de los principios generales de estas dos técnicas y funcionamiento de estos equipos.

Cromatógrafo de líquidos de alta resolución marca Perkin-Elmer, modelo isocratic LC Puma 250. Esta compuesto por un sistema de succión (bomba), una válvula de inyección, una columna cromatográfica, un detector de conductividad, un módulo supresor y un sistema de cómputo.

Espectrofotómetro de absorción atómica GBC932 AA. Está compuesto por una lámpara de cátodo hueco, un mechero, un monocromador, un mezclador de gases (combustible y oxidante), un nebulizador y un sistema de cómputo.

4.4.3 Desarrollo de la campaña experimental

Preparación, acondicionamiento y análisis gravimétrico de los sustratos de aluminio y los filtros de cuarzo. Los sustratos y los filtros fueron colocados en crisoles y horneados dentro de una mufla a 450 °C durante ocho horas antes de realizar el análisis gravimétrico, para eliminar cualquier traza de carbono y otras sustancias orgánicas. Una vez fríos, cada sustrato y cada filtro fueron colocados uno a uno en cajas petri limpias, las cuales fueron etiquetadas para poder identificarlos y así proceder al análisis gravimétrico.

Posteriormente, tanto los sustratos como los filtros se acondicionaron en un desecador durante un periodo de 48 h. Transcurrido ese tiempo, se procedió a su análisis gravimétrico (realizado en el cuarto de pesado de la torre de Investigación de la Facultad de Medicina, ubicada en el Campus de Ciudad Universitaria de la UNAM, en la Ciudad de México). El análisis gravimétrico se realizó, bajo condiciones de humedad relativa de $40 \pm 5\%$ y de temperatura de $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Cada sustrato y filtro después de ser pesado fue colocado en su respectiva caja petri. Los sustratos fueron empaquetados en grupos de ocho más un filtro de cuarzo en una bolsa de plástico y almacenados en un contenedor para su transportación al campo.

Verificación de flujos para el MOUDI. Se realizó el ajuste del flujo de entrada (lo más cerca a los 30 litros por minuto) a condiciones locales para cada uno de los dos equipos MOUDI en el laboratorio con un medidor de flujo (marca Gillian).

Instalación de los equipos y los portafiltros para el muestreo de partículas. Dos impactores MOUDI de ocho etapas, identificados con los números 1 y 2, se utilizaron en forma alternada para el muestreo de las partículas y fueron colocados en la azotea del edificio "D" de la Universidad Tecnológica de Tecámac (Fig 4.1) donde estuvieron funcionando durante la campaña. Nuevamente se realizó el ajuste del flujo de entrada a condiciones locales para cada uno de los dos MOUDI. La toma de muestra (un tubo con una pequeña sombrilla de plástico en su extremo superior) fue instalada a una altura aproximada de dos metros sobre el nivel de la azotea (msna) y a 10 metros sobre el nivel de la superficie (msns). Por último, se programó el equipo de acuerdo con el periodo de muestreo.

Las muestras de partículas se tomaron diariamente por periodos de 12 horas en dos turnos: diurno (06:00 a 18:00 h del mismo día) y nocturno (18:00 de un día a las 06:00 h del día siguiente), uno de los impactores de cascada trabajaba el primer turno y era relevado por el otro equipo, el cual trabajaba en el siguiente turno, muestreándose en forma secuencial durante toda la campaña.

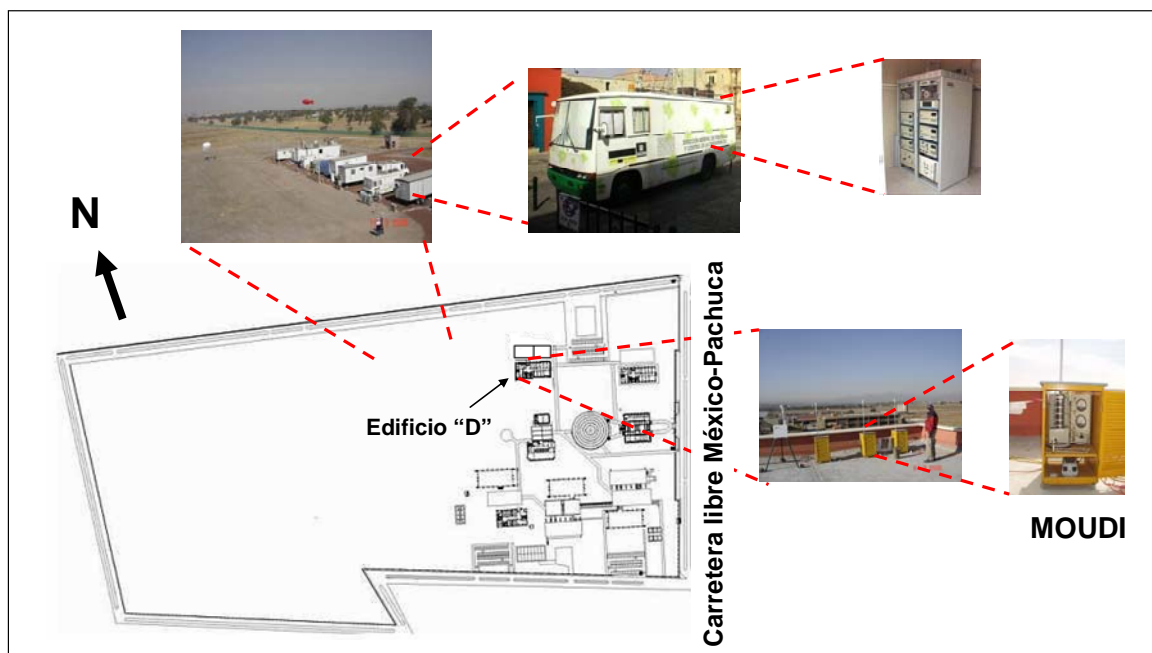


Figura 4.1 Ubicación del edificio "D" y de las unidades móviles en el Campus Universitario (www.uttecamac.edu.mx/)

Cada vez que se obtenían los sustratos con muestra se colocaban en cajas petri de plástico y éstas se sellaban con "parafilm", con el fin de evitar que se perdieran compuestos volátiles. Se transportaron al laboratorio para su almacenamiento en refrigeración.

En el laboratorio, los filtros se volvieron a estabilizar bajo condiciones de humedad relativa de $40 \pm 5\%$ y temperatura de $20 \pm 5^\circ\text{C}$ y después se procedió a su pesado. En este segundo análisis gravimétrico se obtuvieron los pesos finales.

Al terminar el proceso de pesado, los filtros fueron nuevamente colocados en sus respectivas cajas petri, las cuales se sellaron con "parafilm" para evitar la pérdida de muestra y se refrigeraron hasta el momento del análisis químico.

La volatilidad del nitrato de amonio. En este estudio no se hicieron mediciones de nitrato volátil, lo cual podría introducir algunos errores en las concentraciones del mismo. Hasta el momento no se sabe cual es el porcentaje de pérdida de nitrato en el MOUDI (Huang et al, 2004). Sin embargo, de acuerdo con Wall et al (1988) y John et al (1990), la pérdida por la volatilidad del nitrato de amonio usando un impactor de cascada Berner de 9 etapas, bajo condiciones secas (humedad relativa del 18 %) y cálidas (temperatura de 35°C), fue del 10%. Además, no sería recomendable basarse en otro estudio para obtener algún factor de corrección, ya que la pérdida puede ser muy variable y depende de muchos factores, tales como el periodo de muestreo, propiedades del sustrato, temperatura ambiente, humedad relativa y la concentración de partículas en el aire (carga de masa) (Huang et al, 2004).

Análisis químico de las partículas. El análisis fue realizado por el grupo de química atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM basándose en lo reportado por Chow y Watson (1999).

Tratamiento de las muestras. El siguiente procedimiento se le realizó a cada uno de los 440 sustratos colectados durante el muestreo.

El sustrato fue cortado en partes pequeñas y luego éstas fueron colocadas en vasos de precipitado de plástico con capacidad de 10 mL. Se les agregó 3 mL de agua desionizada a cada uno y posteriormente fueron colocados en un baño ultrasónico por un tiempo de una hora, para la extracción de partículas.

Cuando las soluciones estuvieron a temperatura ambiente, el líquido se filtró con una jeringa y un acrodisco sobre matraces aforados con capacidad de 5 mL, utilizando un filtro de membrana de nylon con poro de 0.45 μm y 25 mm de diámetro. Los matraces se llenaron hasta la marca de aforo con agua desionizada.

Las soluciones se guardaron en refrigeración hasta el momento de ser analizadas.

Cromatografía líquida de alta desempeño para los iones Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Na^+ y K^+

Como primer paso se elaboraron gráficas de calibración con soluciones estándar de iones de la marca High Purity Standard.

El método de calibración fue el estándar externo. Con esta técnica se prepararon soluciones estándar alrededor de la concentración de las muestras. Después, las soluciones estándar y las muestras se corrieron bajo las mismas condiciones analíticas. Posteriormente, se construyó una gráfica del área bajo la curva contra concentración, y extrapolando se encontró la concentración de las muestras.

Cada día que se realizaba el análisis de las muestras, se preparaba una gráfica de calibración para cada ión.

Los Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , fueron analizados por cromatografía de iones no supresora y se usó una columna Hamilton PRP-X100. El volumen de inyección fue de 100 μL . La fase móvil fue ácido ftálico 2 mmolar en 10 % de acetona a un flujo de 2 mL/min para disolver los orgánicos.

Para los NH_4^+ , Na^+ y K^+ , el volumen de inyección fue de 50 μL , se usaron una columna analítica Hamilton PRP-X200, un módulo supresor Alltech 335SPCS, y un cartucho supresor de cationes marca Alltech para neutralizar los H^+ y de esta forma la interferencia en el cromatograma. La fase móvil fue una solución de ácido nítrico (HNO_3), 4 mmolar en una solución agua:metanol (7:3) a un flujo de 2 mL/min para disolver los orgánicos (Rodríguez, 2007).

Determinación de iones solubles Mg^{2+} y Ca^{2+} por espectroscopia de absorción atómica

Como en el apartado anterior, como primer paso, se elaboraron gráficas de calibración con soluciones estándar de iones de la marca High Purity Standard.

En segundo lugar, se prepararon soluciones estándar alrededor de la concentración de las muestras. Después, tanto las soluciones estándar como las muestras se corrieron bajo las mismas condiciones analíticas, obteniéndose las absorbancias. A continuación se construyó la gráfica correspondiente de absorbancia contra concentración y por extrapolación se encontraron las concentraciones de las muestras.

Cada día que se realizaba el análisis de las muestras, se preparaba una gráfica de calibración para cada ión.

Para la determinación de Mg^{2+} y Ca^{2+} se usó aire como gas oxidante y acetileno como combustible, ambos gases de alta pureza, la flama usada fue reductora y alcanza temperaturas aproximadamente de 2400 a 2700 K. Las longitudes de ondas usadas son las siguientes: $\lambda Ca^{2+} = 422.7 \text{ nm}$, $\lambda Mg^{2+} = 285.2 \text{ nm}$. Los límites de detección fueron: 0.01 mg/L para λCa^{2+} y 0.0032 mg/L para Mg^{2+} . A las muestras se les agregó 30 μ L de disolución de óxido de lantano, que sirve como agente liberador, evitando interferencias de fosfato en la determinación de Ca^{2+} (Rodríguez, 2007).

Analizadores de gases. La unidad móvil de la Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal con los equipos para el monitoreo de los gases CO , SO_2 , NO_x ($NO + NO_2$) y O_3 fue colocada en un estacionamiento hecho específicamente para el proyecto MILAGRO (Fig 4.1) a unos 100 metros del último edificio en la parte noroeste del campus de la Universidad Tecnológica de Tecámac. Antes de iniciar la campaña, cilindros que contenían concentraciones estándar conocidas de CO , SO_2 y NO_2 fueron usados para calibrar los monitores de esos gases, mientras que para el otro equipo se utilizó un generador de O_3 . Todos los gases de calibración fueron diluidos con aire limpio proveniente de una fuente de aire cero, y posteriormente se hicieron varias mezclas de cada gas a diferente concentración para obtener las curvas de calibración.

La unidad móvil estuvo registrando datos a partir del día 1° y hasta el 31 de marzo del 2006. Sin embargo, es importante mencionar que hubo una falla que inicio el día 3 y se corrigió el día 9 de marzo del mismo año. La información generada fue almacenada minuto a minuto en un sistema de adquisición de datos.

Meteorología. La torre meteorológica fue instalada por personal del Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) en la azotea del edificio “D” de la Universidad Tecnológica de Tecámac (Fig 4.1) y permaneció ahí del 1° al 31 de marzo del 2006. El sensor USA-1 Ultrasonic Anemometer midió la velocidad y la dirección horizontales medias del viento. La temperatura ambiente se midió con una sonda de temperatura RTD, marca Campbell Scientific, modelo 43347; la humedad relativa se midió con una sonda de temperatura y humedad relativa, marca Campbell Scientific, modelo HMP35C; la presión atmosférica fue medida con un transductor de presión barométrica, marca Campbell Scientific, Modelo PTA-427; la radiación solar global fue medida con un piranómetro, marca Campbell Scientific, Model LI-COR, LI 200S.

Los sensores estaban colocados a 20 msns y conectados a una computadora central ubicada en un salón, la cual registraba en forma continua y minuto a minuto las señales enviadas, y posteriormente cada cuatro horas hacia un respaldo de dicha información.

4.4.4 Manejo de los datos

Partículas

Gravimetría. En primer lugar, se obtuvo la masa de las partículas (masa final menos la masa inicial de los sustratos de aluminio).

Posteriormente, se calculó la concentración de las partículas a condiciones ambientales utilizando los datos de la masa de las partículas, el tiempo de muestreo y el flujo de aire en el MOUDI (ver ecuación 2.1).

$$\text{Concentración} \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right] = \frac{(\text{masa de las partículas})}{Q_{\text{moudi}} \times \Delta \text{ tiempo de muestreo}} \quad \text{Ec 2.1}$$

Iones. La base de datos estaba en miligramos por litro (mg/L), y ya tenía descartados los datos de iones que estaban por debajo de los límites de detección (Cuadro 4.3).

Cuadro 4.3 Límites de detección para los iones

| Ión | Límite de detección (mg/L) | Volumen utilizado (L) | Límite de detección (mg) |
|-------------------------------|----------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Cl ⁻ | 0.04 | 0.005 | 0.0002 |
| NO ₃ ⁻ | 0.31 | 0.005 | 0.00155 |
| SO ₄ ²⁻ | 0.2 | 0.005 | 0.001 |
| NH ₄ ⁺ | 0.05 | 0.005 | 0.00025 |
| Na ⁺ | 0.05 | 0.005 | 0.00025 |
| K ⁺ | 0.08 | 0.005 | 0.0004 |
| Ca ²⁺ | 0.01 | 0.005 | 0.00005 |
| Mg ²⁺ | 0.0032 | 0.005 | 0.000016 |

Posteriormente, se calculó la concentración de cada ión a condiciones ambientales utilizando su masa, el tiempo de muestreo y el flujo de aire del MOUDI (ver ecuación 2.2).

$$\text{Concentración} \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right] = \frac{(\text{masa reportada para cada ión})}{Q_{\text{moudi}} \times \Delta \text{ tiempo de muestreo}} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Variables meteorológicas. En este trabajo se utilizaron los datos meteorológicos registrados minuto a minuto, a partir de los cuales se calcularon los promedios horarios.

Gases. En este trabajo se utilizaron los datos registrados minuto a minuto de CO, SO₂, NO_x (NO + NO₂) y O₃, a partir de los cuales se calculó la información necesaria de acuerdo con cada gas.

Validación de las bases de datos de partículas. Una vez obtenidos los resultados, se sometieron a un proceso de validación. Se invalidaron los datos cuyas mediciones fueron afectadas por mal funcionamiento de los equipos de muestreo, por falla humana. Además, se aplicaron pruebas de consistencia interna considerando que:

- La suma de los iones debe ser menor o igual a la masa medida de las partículas, en caso contrario se descartó el dato.
- La correlación entre la suma de cationes y la suma de aniones, cuyo resultado se presenta en el apartado 5.2.

Análisis estadístico de los datos. El análisis estadístico se llevó a cabo usando los paquetes “Statistica” versión 5.1, edición 1997 y Microsoft Office Excel 2003.

En primer lugar, se analizó si los grupos de datos de las variables estudiadas se ajustaban a una distribución de probabilidad normal (DPN) ya que si esto se cumple, entonces la media y la desviación estándar son la mejor forma de representar al conjunto de datos, en caso contrario había que buscar otros estadísticos que los representaran de una mejor manera. Por lo anterior, se procedió a aplicar pruebas de hipótesis (Anexo C.1) para el ajuste a la distribución de probabilidad normal (PADN) para los diferentes grupos de datos. En estas pruebas se espera que los resultados observados (O_i) se comporten como los valores esperados (E_i) de una DPN, por lo que se plantean dos hipótesis, una conocida como nula (H₀) la cual establece que “la distribución de los datos es similar a una DPN” y la otra denominada alternativa (H_a) donde se establece que “la distribución de los datos es diferente a una DPN”.

- La prueba “W de Shapiro-Wilk” (Gilbert, 1987), se utilizó cuando las variables tenían menos de 50 datos, como en el caso de la concentración másica de las partículas y de los iones. El anexo C.3 contiene la descripción detallada de esta prueba. En resumen, a partir de los datos se obtiene la “W” ($W_{\text{calculada}}$) y su probabilidad asociada ($p_{\text{calculada}}$) si está última es mayor que 0.05, entonces se acepta la H_0 .
- La prueba χ^2 (Marques, 1988) se utilizó para las variables meteorológicas y las concentraciones de los gases por contar con más de 50 datos. El anexo C.4 contiene una descripción amplia de esta prueba. Una explicación breve es que a partir de los datos se obtiene la $\chi^2_{\text{calculada}}$ y su probabilidad asociada ($p_{\text{calculada}}$) si está última es mayor que 0.05, entonces se acepta la H_0 .

De acuerdo con las pruebas de “W” y χ^2 , la mayoría de las variables no se ajustaron a una DPN (ver ejemplo de la Figura 4.2 para el monóxido de carbono, CO) lo que ocasiona que la *media* (medida de tendencia central) y la *desviación estándar* (medida de dispersión) sean afectadas por los valores extremos, por lo que no son adecuadas para representar al grupo de datos.

Por esta razón, en todo el trabajo se utilizó a la *mediana*, (valor de la variable que deja el mismo número de datos antes y después que él, una vez ordenados estos) y el intervalo intercuartílico (definido como la diferencia entre el percentil 75 menos el percentil 25, y que contiene el 50% central de los datos) (anexo C.2), como parámetros representativos de los conjuntos de datos. Tanto la mediana como el intervalo intercuartílico, no son afectados por los datos extremos.

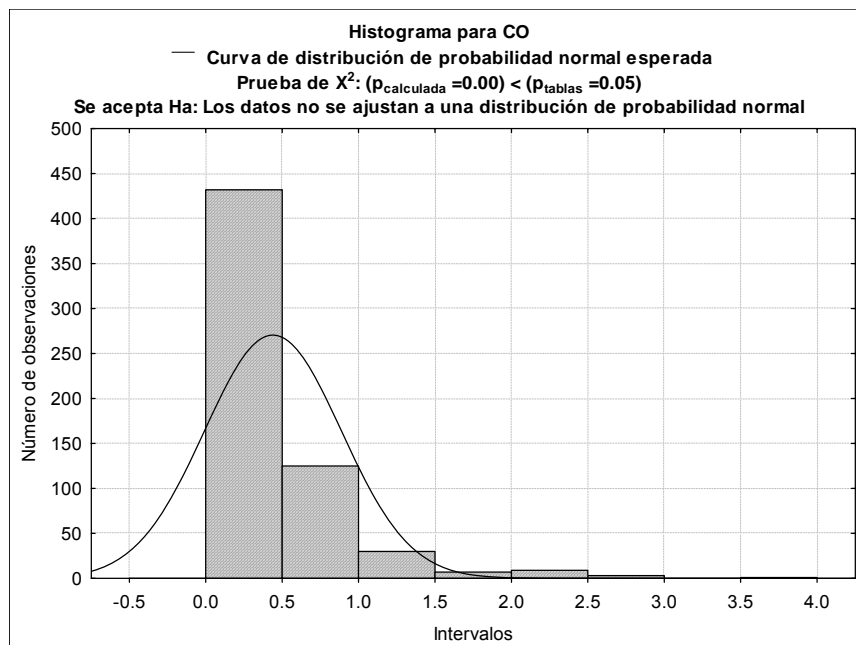


Figura 4.2 Histogramas para CO con prueba de χ^2

Por otra parte, para el análisis estadístico comparativo entre grupos de datos de la misma variable o de diferentes variables, se utilizaron pruebas de hipótesis (anexo C.1), donde no es necesario que los datos sigan una DPN, conocidas como no paramétricas o de distribución libre, las cuales se describen a continuación:

- La prueba U de Mann-Whitney para dos grupos de datos independientes (Marques, 1988, Siegel y Castellan, 1995; Amador, 2003; Jiménez et al, 2004), como por ejemplo entre los grupos de datos del periodo diurno contra los del nocturno de la misma variable. El anexo C.5 contiene una descripción más completa de esta prueba. En resumen, a partir de los datos se calcula el valor del estadístico de contraste, en este caso, la “Z” de la distribución normal estándar, junto con su probabilidad asociada ($p_{\text{calculada}}$), y si ésta última es mayor que 0.05 entonces se acepta la hipótesis nula (H_0): Los dos grupos de datos tienen medianas semejantes.
- El coeficiente de correlación de Pearson (Marques, 1988), representado con el símbolo R, se utilizó para establecer los grados de correlación entre los iones. El anexo C.6 contiene una descripción más completa de esta prueba. En resumen, a partir de los datos se calcula el R, el cual a su vez es usado para calcular el valor del estadístico de contraste, en este caso, la “t” de la distribución de student junto con su probabilidad asociada ($p_{\text{calculada}}$), y si ésta última es mayor que 0.05 entonces se acepta la hipótesis nula (H_0): No existe asociación lineal entre las dos variables. El valor de R es muy cercano a cero.

CAPITULO 5. Resultados y discusión

En este capítulo se presenta el análisis de los datos de: la concentración másica de partículas y de los iones (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), las variables meteorológicas (humedad relativa, temperatura, presión atmosférica, radiación solar global) y los gases (CO , SO_2 , NO_x , O_3) medidos en el sitio T1.

En el caso de las partículas se realizaron un total de 55 muestreos con el MOUDI de ocho etapas, en periodos de 12 horas, del 1° al 31 de marzo. En el periodo diurno (06:00 a 18:00 h) se hicieron 28 muestreos y para el nocturno (18:00 a 06:00 h) fueron 27. En total fueron analizados 440 sustratos de aluminio.

5.1 Comportamiento de la mediana y el intervalo intercuartílico para la concentración másica de partículas por distribución de tamaño

Tomando como ejemplo la información del diámetro aerodinámico (D_a) de $0.18 \mu\text{m}$ para el periodo diurno, a continuación se da una explicación sobre la manera en que se obtuvo la mediana y el intervalo intercuartílico para cada grupo de datos.

- 1) Se tomó la lista de datos conservando la secuencia en el tiempo

| Día | Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Día | Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) |
|----------------|--|----------------|--|
| Periodo diurno | | Periodo diurno | |
| 1 | 1.2 | 16 | 7.1 |
| 2 | 2.9 | 17 | 2.1 |
| 3 | 2.9 | 18 | 5.4 |
| 4 | 4.3 | 19 | 3.9 |
| 5 | 2.4 | 20 | 3.9 |
| 6 | 2.9 | 21 | Sin dato |
| 7 | 2.9 | 22 | 4.5 |
| 8 | 4.3 | 23 | 3.0 |
| 9 | 4.3 | 24 | 1.5 |
| 10 | 4.8 | 25 | 2.0 |
| 11 | 1.9 | 26 | Sin dato |
| 12 | 5.2 | 27 | 4.5 |
| 13 | 2.9 | 28 | 3.5 |
| 14 | 2.4 | 29 | 3.0 |
| 15 | 2.9 | 30 | 2.0 |

- 2) Se ordenó la información de mayor a menor con respecto a las concentraciones

| Día | Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Día | Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) |
|----------------|--|----------------|--|
| Periodo diurno | En orden descendente | Periodo diurno | En orden descendente |
| 21 | Sin dato | 29 | 3.0 |
| 26 | Sin dato | 2 | 2.9 |
| 16 | 7.1 | 6 | 2.9 |
| 18 | 5.4 | 7 | 2.9 |
| 12 | 5.2 | 13 | 2.9 |
| 10 | 4.8 | 15 | 2.9 |
| 22 | 4.5 | 3 | 2.9 |
| 27 | 4.5 | 5 | 2.4 |
| 4 | 4.3 | 14 | 2.4 |
| 8 | 4.3 | 17 | 2.1 |
| 9 | 4.3 | 25 | 2.0 |
| 19 | 3.9 | 30 | 2.0 |
| 20 | 3.9 | 11 | 1.9 |
| 28 | 3.5 | 24 | 1.5 |
| 23 | 3.0 | 1 | 1.2 |

3) La información anterior se organizó en el diagrama que se muestra abajo, donde de izquierda a derecha están el número entero del dato, el punto decimal, las fracciones y en la última columna se identifican los valores máximo, mínimo, mediana y los percentiles 25 y 75. De ahí se obtuvieron los valores de la *mediana* y del intervalo intercuartílico (Percentil 75 menos Percentil 25) dentro de la distribución.

| Entero | Punto decimal | Fracciones | | | | | | | |
|--------------------------------|---------------|------------|----------|---|---|---|----------|--|--|
| 7 (para fracciones del 5 al 9) | . | | | | | | | | |
| 7 (para fracciones del 0 al 4) | . | 1 | | | | | | | Máximo (7.1) |
| 6 (para fracciones del 5 al 9) | . | | | | | | | | |
| 6 (para fracciones del 0 al 4) | . | | | | | | | | |
| 5 (para fracciones del 5 al 9) | . | | | | | | | | |
| 5 (para fracciones del 0 al 4) | . | 0 | 4 | | | | | | |
| 4 (para fracciones del 5 al 9) | . | 5 | 5 | 8 | | | | | |
| 4 (para fracciones del 0 al 4) | . | 3 | 3 | 3 | | | | | Percentil 75 (4.3) |
| 3 (para fracciones del 5 al 9) | . | 5 | 9 | 9 | | | | | |
| 3 (para fracciones del 0 al 4) | . | 0 | 0 | | | | | | Mediana (En este caso esta entre 2.9 y 3.0 por lo que es 2.95) |
| 2 (para fracciones del 5 al 9) | . | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | | |
| 2 (para fracciones del 0 al 4) | . | 0 | 0 | 1 | 4 | 4 | | | Percentil 25 (2.4) |
| 1 (para fracciones de 5 a 9) | . | 5 | 9 | | | | | | |
| 1 (para fracciones de 0 a 4) | . | 2 | | | | | | | Mínimo (1.2) |
| Número de datos: 28 | | | | | | | | | |

Los pasos anteriores se aplicaron a cada uno de los siete D_a restantes (0.32, 0.56, 1, 1.8, 3.2, 5.6 y 10 μm) en ambos periodos. Con esta información se construyeron los *diagramas de caja* y de esa forma se resumió el comportamiento de las partículas por cada D_a (Fig 5.1).

Para efectos de análisis se hizo una división de los tamaños de partículas en dos fracciones: *fin*a (0.18, 0.32, 0.56, 1 y 1.8 μm) y *grues*a (3.2, 5.6 y 10 μm).

La distribución por tamaño de las partículas colectadas en los ocho D_a durante los periodos diurno (Fig 5.1a) y nocturno (Fig 5.1b) indicaron que en ambos casos su comportamiento fue bimodal, con la mediana más grande ubicada en la fracción *fin*a (específicamente en 0.32 μm), seguida de la mediana perteneciente al D_a de 5.6 μm (fracción *grues*a). Esta distribución bimodal es típica de regiones continentales con influencia antropogénica (Seinfeld y Pandis, 1998) como la Ciudad de México (Chow et al, 2002; Moya et al, 2004), donde cada fracción se origina de diferentes procesos. Las partículas gruesas son principalmente producidas por procesos mecánicos, mientras que las partículas finas evolucionan de la conversión de gas a partícula. También, la mayor dispersión de los datos (intervalo intercuartílico) se presentó en esos dos D_a , lo que significa que tuvieron una mayor variabilidad, por lo que sus niveles de concentración probablemente se vieron más afectados por factores ambientales. Los valores más bajos de la mediana y de la dispersión fueron para los diámetros de 1 y 1.8 μm , dentro de la fracción *fin*a.

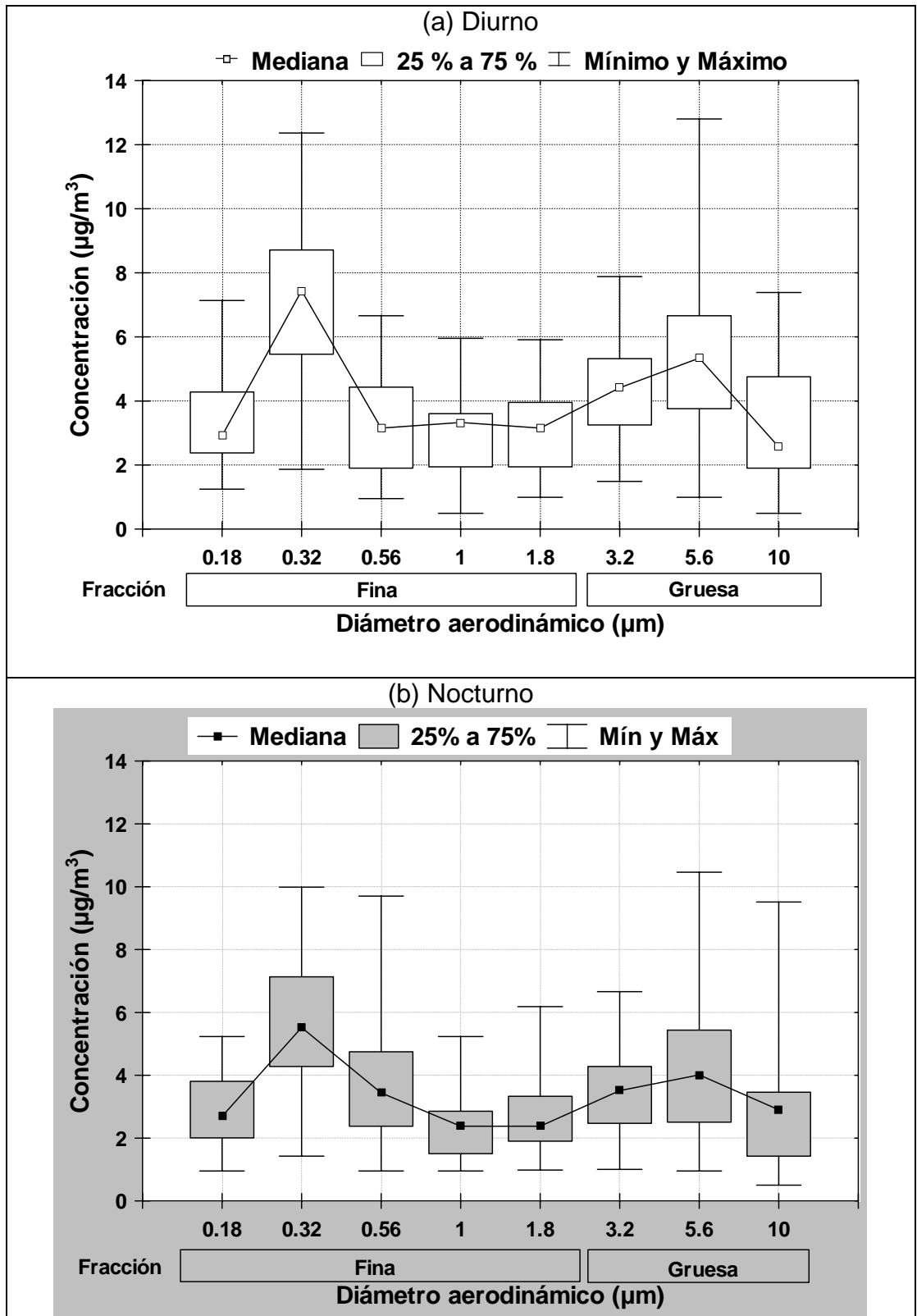


Figura 5.1 Diagramas de caja para la concentración másica de partículas por distribución de tamaño

Comparación entre los periodos diurno y nocturno. De acuerdo con el cuadro 5.1, en casi todos los tamaños de partículas, las concentraciones fueron mayores durante el periodo diurno que en el nocturno, con la excepción del D_a de $0.56 \mu\text{m}$, donde el comportamiento fue el opuesto. Esto último, probablemente implica que para la subfracción de 0.5 a $0.7 \mu\text{m}$ que corresponde a la acumulación de partículas envejecidas (Jacobson, 2002), la depositación o aglomeración se presentó todo el tiempo, aumentando durante la noche.

Cuadro 5.1 Comparación entre los periodos diurno y nocturno para la concentración másica de partículas por distribución de tamaño

| | Fracción | | Fina | | | | | | | | Gruesa | | | | | | | |
|--|---------------------------|--|------|-----|------|-----|------|-----|-----|-----|--------|-----|-----|-----|------|------|-----|-----|
| | D_a (μm) → | | 0.18 | | 0.32 | | 0.56 | | 1 | | 1.8 | | 3.2 | | 5.6 | | 10 | |
| | Periodo → | | d | n | d | n | d | n | d | n | d | n | d | n | d | n | d | n |
| Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Mínimo | | 1.2 | 0.9 | 1.8 | 1.4 | 0.9 | 0.9 | 0.4 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 1.4 | 1.0 | 0.9 | 0.9 | 0.5 | 0.5 |
| | Percentil 25 | | 2.3 | 2.0 | 5.4 | 4.3 | 1.9 | 2.4 | 1.9 | 1.5 | 1.9 | 1.9 | 3.2 | 2.4 | 3.7 | 2.5 | 1.9 | 1.4 |
| | Mediana | | 2.9 | 2.7 | 7.4 | 5.5 | 3.1 | 3.4 | 3.3 | 2.4 | 3.1 | 2.4 | 4.4 | 3.5 | 5.3 | 4.0 | 2.5 | 2.9 |
| | Percentil 75 | | 4.2 | 3.8 | 8.7 | 7.1 | 4.4 | 4.7 | 3.6 | 2.8 | 3.9 | 3.3 | 5.3 | 4.2 | 6.6 | 5.4 | 4.7 | 3.4 |
| | Máximo | | 7.1 | 5.2 | 12.3 | 9.9 | 6.6 | 9.7 | 5.9 | 5.2 | 5.9 | 6.1 | 7.8 | 6.6 | 12.8 | 10.4 | 7.3 | 9.5 |

Nota: “d” representa al periodo diurno y “n” representa al periodo nocturno

Los resultados de la prueba U de Mann-Whitney (anexo D.1) indicaron que hubo concentraciones de partículas significativamente mayores durante el día que durante la noche en los diámetros de 0.32 , 1 y $5.6 \mu\text{m}$, lo cual probablemente en los dos primeros, fue resultado de la mayor actividad antropogénica diurna y en el último se debió al levantamiento de tolvaneras producidas por los vientos durante el día. De acuerdo con Turco (2002) “la mayor abundancia de partículas en las primeras horas del día puede ser causada en parte por la temperatura más fría y la humedad más alta, lo cual incrementa la masa aparente total de aerosoles por la condensación de vapor de agua en las partículas”. En el presente caso, esto explica en parte por qué la mayor concentración de partículas pequeñas se presentó en el periodo diurno, aunque, éstas también provienen de emisiones frescas.

Series de tiempo para la concentración másica de partículas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en función de su tamaño. Las Figuras 5.2 y 5.3 presentan las series de tiempo para los ocho D_a . Los rombos blancos representan las concentraciones en el periodo diurno y los rombos negros corresponden al periodo nocturno.

La concentración de las partículas con D_a de $0.18 \mu\text{m}$ presentó pequeñas fluctuaciones a lo largo del periodo de muestreo. Los D_a de 0.32 y $0.56 \mu\text{m}$ tuvieron niveles bajos de concentración de partículas durante los días del 1° al 7 y del 13 al 16; y altos para los días del 9 al 11 y del 19 al 21. Las partículas con tamaños de 1 a $10 \mu\text{m}$, presentaron concentraciones bajas durante los días del 22 al 30 y altas para los días del 9 al 11 y del 19 al 21.

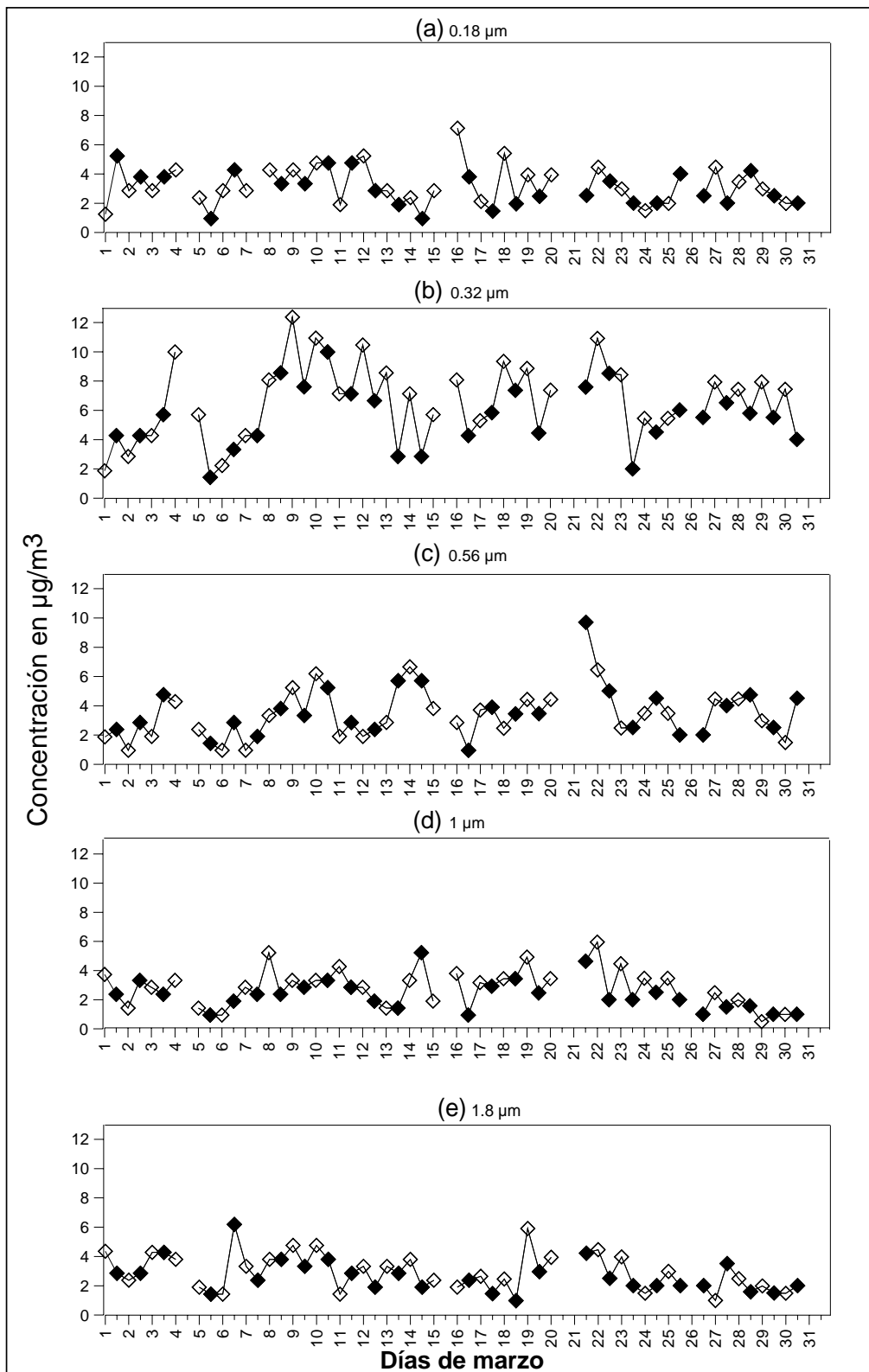


Figura 5.2 Series de tiempo de la concentración máscica de partículas para los diámetros aerodinámicos (D_a) del MOUDI que corresponden a la fracción fina

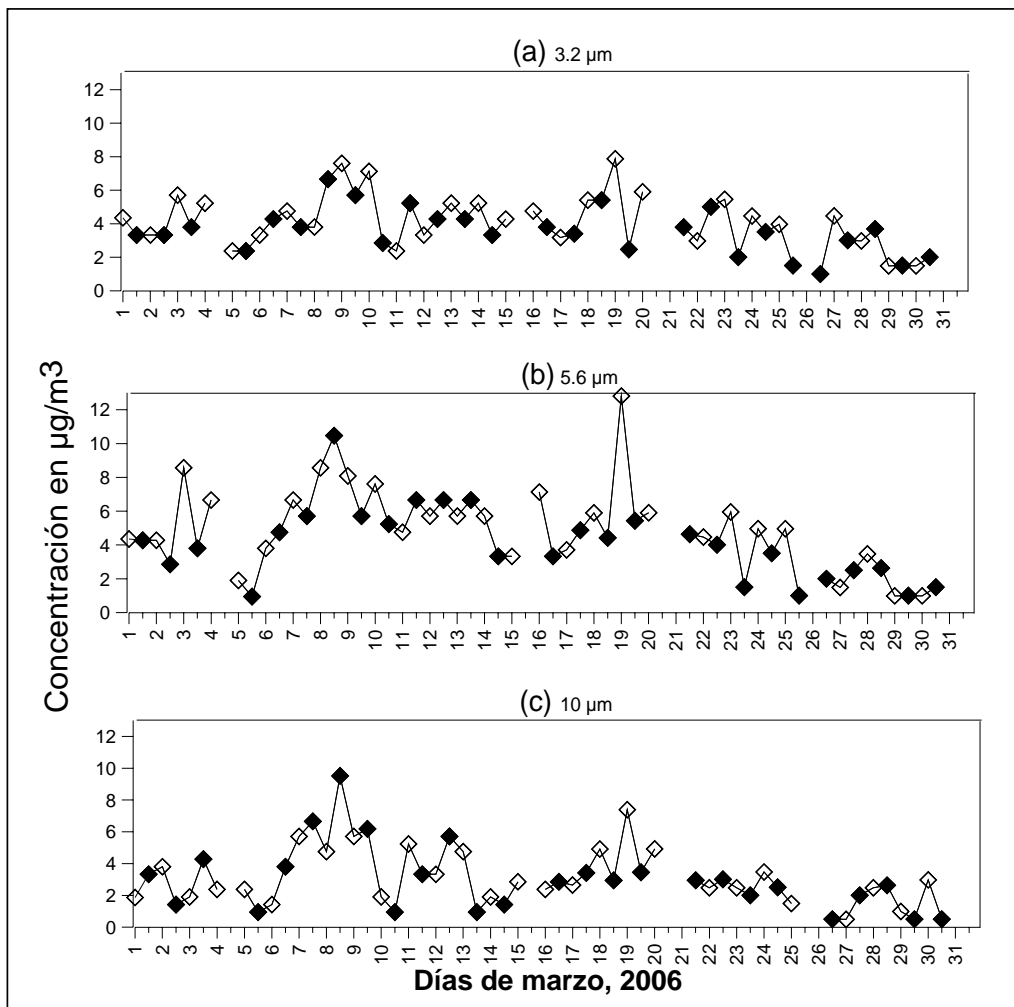


Figura 5.3 Series de tiempo de la concentración máscica de partículas para los diámetros aerodinámicos (D_a) del MOUDI que corresponden a la fracción gruesa

La Figura 5.4 presenta el comportamiento de las series de tiempo con los D_a agrupados en las fracciones *fin*a y *gruesa*.

La fracción *fin*a mostró niveles bajos de concentración de partículas durante los días del 1° al 7 y del 24 al 31, y altos durante el tiempo restante.

La fracción *gruesa* presentó niveles altos del 1° al 22, con dos picos registrados los días 9 y 19, mientras que en el resto del mes sus niveles fueron bajos.

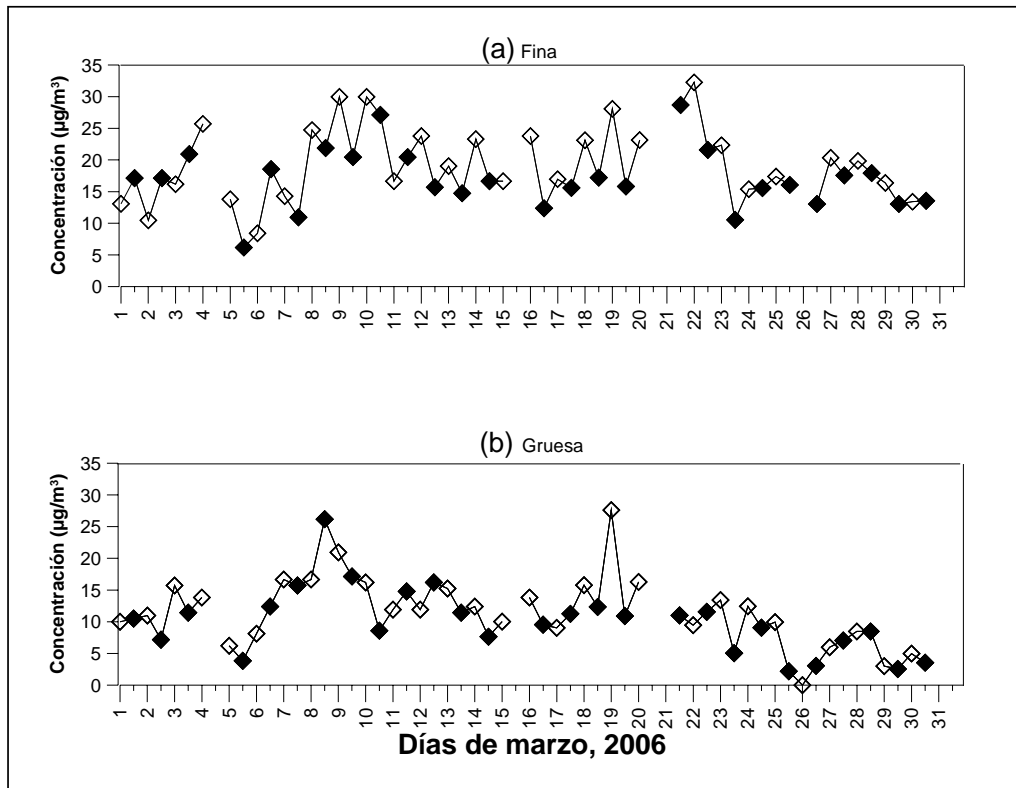


Figura 5.4 Series de tiempo para las fracciones *fin*a y *gruesa* de la concentración másica de partículas por distribución de tamaño

5.2 Validación entre aniones y cationes

En la Figura 5.5 se presenta el resultado del coeficiente de correlación ($R=0.88$) del balance entre las sumas de cationes y de aniones obtenido como parte de la validación de los datos; la “*prueba de hipótesis*” indicó que hubo una asociación lineal significativa entre esas variables ($p_{\text{calculada}} < 0.05$, apartado 4.4.4). El coeficiente de determinación (que es el cuadrado de R) fue del 0.77, lo cual significa que el 77% de los datos de una de las variables es explicado por la otra variable.

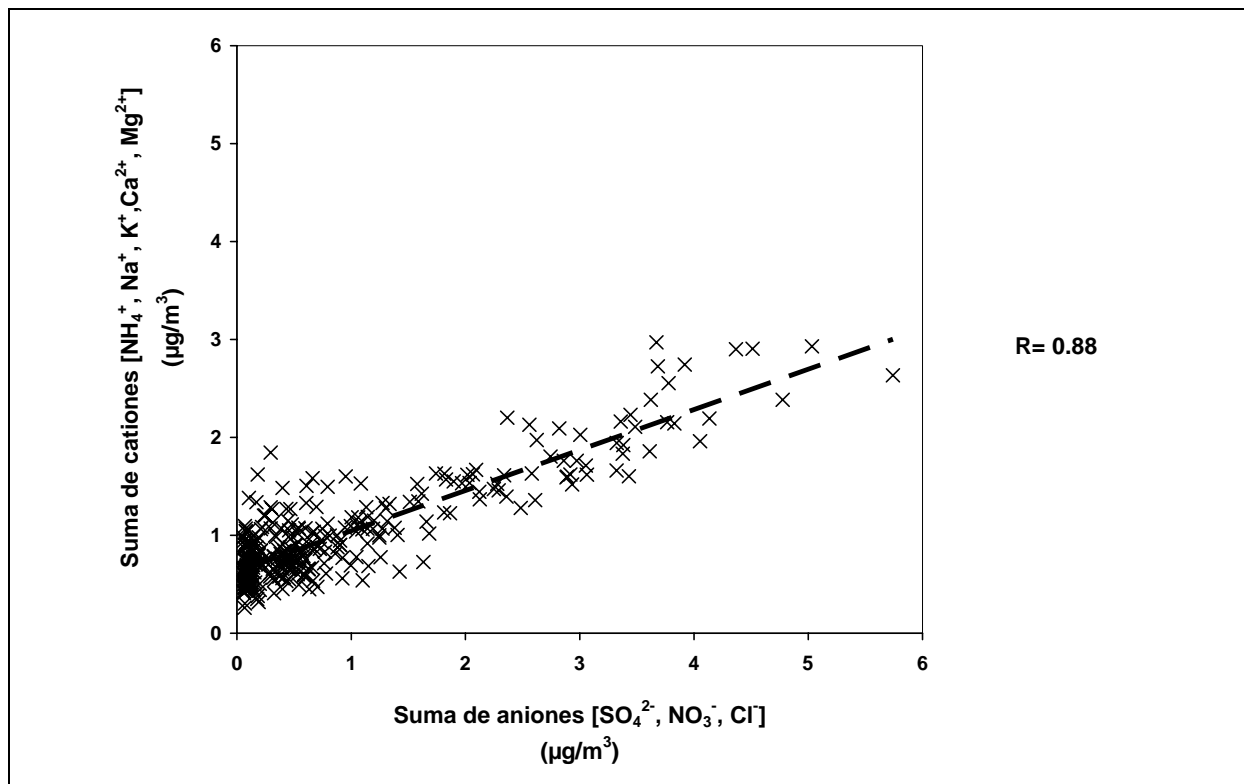


Figura 5.5 Diagrama de correlación entre las sumas de aniones y cationes

5.3 Distribución de los iones por tamaño de partícula usando medianas y su relación con la concentración másica de las partículas

La Figura 5.6 muestra la concentración total de iones en cada D_a (barras) y la concentración másica de partículas (línea continua) para los periodos diurno (a) y nocturno (b).

En ambos periodos, los ocho iones analizados fueron detectados en todos los tamaños de partículas. La distribución fue de tipo unimodal, es decir de las dos regiones de tamaño (*fina* y *gruesa*) consideradas en este estudio, solo en una existió un máximo de la concentración acumulada de iones, situado en el diámetro de 0.32 μm . La segunda concentración más alta fue observada dentro de la misma fracción, específicamente en el diámetro de 0.56 μm . En los demás D_a , las concentraciones totales de iones fueron similares, con variaciones entre 1.5 y 1.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Por otra parte, existió una diferencia importante entre la concentración másica de partículas y la suma acumulada de iones, la cual probablemente se debió a algunos compuestos que no fueron cuantificados en el presente trabajo, como por ejemplo las especies químicas como carbono. Las concentraciones más altas de partículas y del valor acumulado de iones se registraron en el D_a de 0.32 μm . El D_a de 5.6 μm tuvo la segunda concentración másica más alta de partículas y en contraste su valor acumulado de los iones fue uno de los más pequeños.

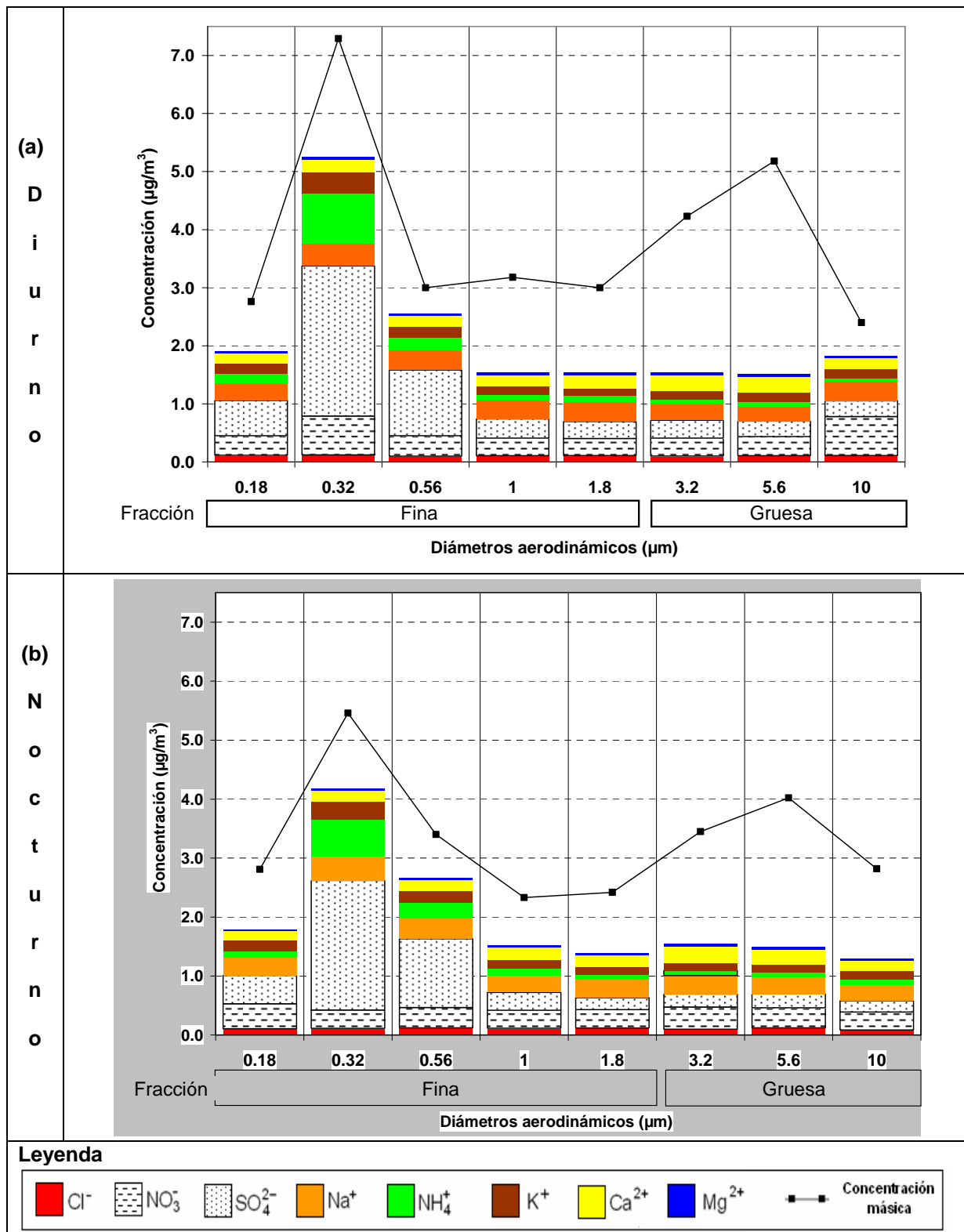


Figura 5.6 Histograma de las medianas acumuladas de los iones y de la concentración másica de las partículas, separadas por diámetro aerodinámico (D_a)

Porcentaje de cada ion con respecto a la concentración másica de partículas, por distribución de tamaño. Con el fin de saber la abundancia relativa de un ion con respecto a los otros iones analizados y a la concentración másica de partículas, usando la información de las medianas (anexo D.2) se generaron las gráficas de “pastel” para cada diámetro de partícula.

El valor acumulado de los tres aniones (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) siempre estuvo arriba del 12%, llegando en algunos casos a más del 50%.

Los iones más abundantes fueron el SO_4^{2-} , el NO_3^- y el Na^+ , mientras que el Mg^{2+} fue el más escaso.

En casi todos los tamaños de partículas estudiadas, los porcentajes de iones variaron ligeramente entre el periodo diurno y el nocturno.

Las características más notorias de cada ión se comentan a continuación:

1) El cloruro (Cl^-) tuvo concentraciones que fluctuaron entre 1.6 y 4.8%. Sus porcentajes más pequeños se registraron en el tamaño de partícula de 0.32 μm .

2) El nitrato (NO_3^-) registró porcentajes desde 5.5 hasta 26.2%, registrando sus porcentajes más bajos en el diámetro de partícula de 0.32 μm .

3) El sulfato (SO_4^{2-}), presentó en los tres diámetros más pequeños (0.18, 0.32 y 0.56 μm) sus porcentajes más altos de abundancia (desde 15 hasta 39%), mientras que los otros cinco D_a registraron porcentajes entre el 5 y 10% (Fig 5.7 y 5.8). No obstante esto último, el SO_4^{2-} se encuentra principalmente en las partículas finas, producto de la oxidación del SO_2 (Fynlanson-Pitts y Pitts 2000; Seinfeld y Pandis, 1998).

Hay que resaltar que las partículas con diámetros de 0.18 a 1.8 μm generalmente tienen mayores niveles de concentración de SO_4^{2-} que los de 3.2 a 10 μm , debido a que el ácido sulfúrico (H_2SO_4), es de los pocos gases que se condensan (y en el caso del H_2SO_4 se transforman químicamente en SO_4^{2-}) y forman nuevas partículas que no crecen más allá de 1 μm . La condensación del H_2SO_4 ocurre más rápidamente sobre partículas de la fracción *finas*, que sobre partículas de la fracción *gruesas*

4) Amonio (NH_4^+). Sus porcentajes de concentración estuvieron entre 1.5 y 11.7%, registrándose el más alto en el diámetro de 0.32 μm . Este comportamiento se explica debido a que cuando el amoníaco (NH_3) se disuelve en agua, se combina con el ión hidrógeno para formar el ión amonio (NH_4^+). Para mantener el balance de carga, el NH_4^+ , entra primariamente en las partículas del aerosol que contienen aniones. Por esta razón, es más probable encontrar el NH_4^+ en partículas que contienen SO_4^{2-} , NO_3^- o Cl^- que en las partículas que contienen Na^+ , K^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+} . El NH_4^+ frecuentemente se encuentra en partículas que contienen SO_4^{2-} y tales partículas usualmente se encuentran en la fracción *finas* (de 0.1 a 2 μm).

Cuando la concentración del NO_3^- es alta en la fracción *fin*a, los nitratos son balanceados por el ión NH_4^+ . La razón por la cual hubo concentraciones bajas de NH_4^+ en partículas de la fracción *gruesa*, es porque en este régimen de tamaño se encuentran aerosoles que contienen altas concentraciones de cationes, lo cual genera repulsión iónica hacia el NH_4^+ que necesita ser estabilizado con iones de carga negativa. Los aerosoles del “spray” marino y de las partículas del suelo contienen altas concentraciones de cationes, por lo que el NH_4^+ raramente entra en esas partículas (Jacobson, 2002).

5) El K^+ tuvo un intervalo de porcentajes entre 3.1 y 6.3%, es decir con una variación baja entre los ocho diámetros aerodinámicos. Su posible fuente de origen es la quema de biomasa.

6) El sodio (Na^+) tuvo porcentajes semejantes entre todos los diámetros de partículas (Figs 5.7 y 5.8). El mismo comportamiento se observó para el calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}), aunque de acuerdo con la literatura predominantemente se encuentran en la fracción *gruesa* (Fynlanson-Pitts y Pitts, 2000, U. S. EPA, 2004), siendo la quema de biomasa su fuente probable en la fracción *fin*a (Jacobson, 2002), mientras que en la fracción *gruesa* pudieron provenir del suelo (Jacobson, 2002; Fynlanson-Pitts y Pitts, 2000).

Comportamiento de los iones con respecto a la concentración másica total.

Durante el periodo diurno, la suma de iones representó para la fracción *fin*a entre el 46 y 81%, y para la fracción *gruesa* entre el 29 y el 71% del total. Durante el periodo nocturno, la suma de iones representó para la fracción *fin*a entre el 25 y el 54%, mientras que para la fracción *gruesa* fue del 36 al 44% del total. Es decir, se encontró que:

- Para ambos periodos (diurno y nocturno), los mayores porcentajes de iones estuvieron en la fracción *fin*a, específicamente en los diámetros de 0.32 y 0.56 μm .
- En casi todos los tamaños de partículas, el periodo diurno tuvo un porcentaje de iones similar que el nocturno.

Moya et al, (2004) usando una clasificación ligeramente diferente de tamaño de las partículas (dentro de la fracción de *acumulación* consideraron a las partículas menores a 1 μm ; y dentro de la fracción *gruesa* a las partículas mayores que 1 μm) para un muestreo realizado en un sitio ubicado en el centro de la Ciudad de México durante enero y febrero de 2003, reportaron que del total de la concentración másica de partículas, el 50 % en la fracción *fin*a y el 60 % en la fracción *gruesa* eran iones. Los resultados del presente trabajo son menores que los del estudio antes mencionado, esto es natural debido a que las partículas analizadas son de una zona semiurbana.

Por último, el porcentaje de especies no cuantificadas varió entre el 18.9 (0.56 μm diurno) y el 71.7% (5.6 μm diurno).

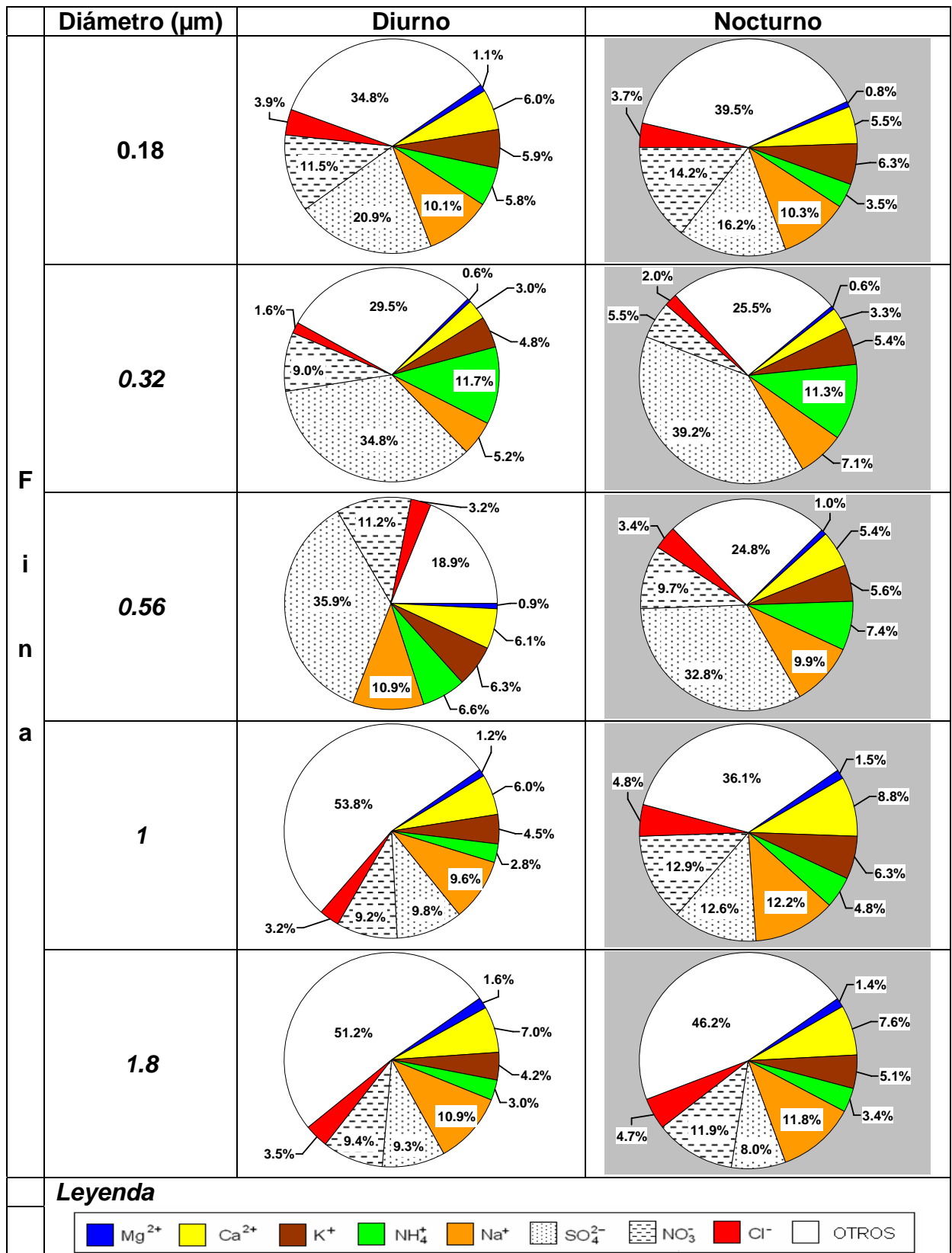


Figura 5.7 Porcentajes de cada ión con respecto a la concentración de partículas, para cada tamaño de partícula. Fracción fina.

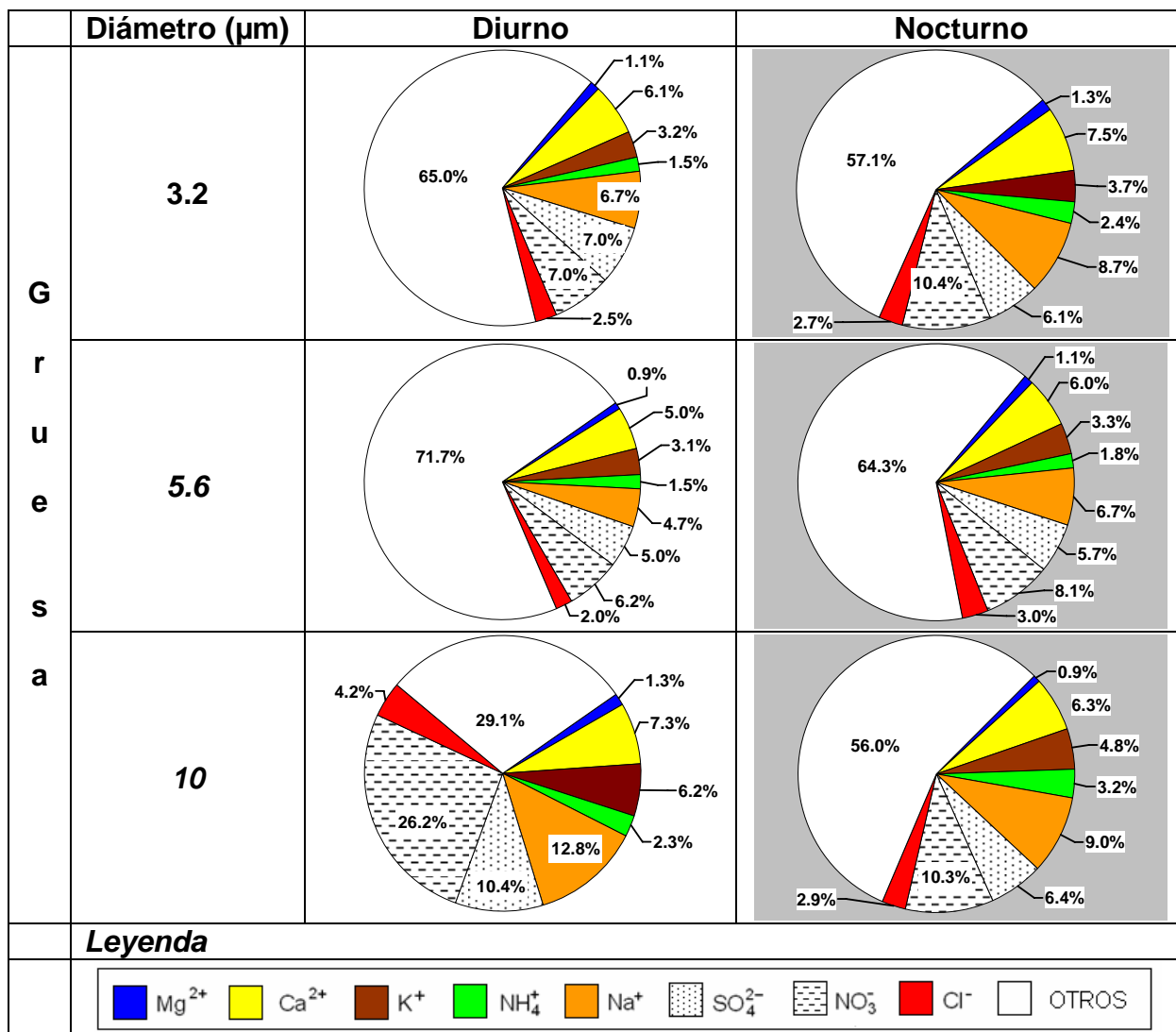


Figura 5.8 Porcentajes de cada ión con respecto a la concentración de partículas, para cada tamaño de partícula. Fracción gruesa

Histograma de las medianas para cada ion en los ocho diámetros aerodinámicos. Con el fin de ver a detalle el comportamiento de los iones, se hicieron los histogramas para cada una de estas especies químicas (Figs 5.9 y 5.10) por periodos (diurno y nocturno) y con una subdivisión en fracción fina (D_a de 0.18, 0.32, 0.56, 1 y 1.8 µm) y gruesa (D_a de 3.2, 5.6 y 10 µm).

- Cloruro (Cl^-) y Sodio (Na^+). El anión (Fig 5.9) en ambos periodos tuvo una concentración semejante entre los ocho tamaños de partículas. El comportamiento del catión en el periodo diurno fue bimodal con máximos en los D_a de 0.32 y de 10 µm y en el nocturno fue unimodal (D_a de 0.32 µm).

Las concentraciones tanto del Cl^- como del Na^+ pueden deberse a emisiones provenientes de la quema de biomasa (Jacobson, 2002), a la resuspensión de polvos que es alta en Tecámac (Querol et al, 2008) y al transporte de polvo del ex lago de Xaltocan ubicado dentro del territorio de Tecámac que ahora esta convertido en llano (<http://www.tecamac.org/blog>) y del ex lago de Texcoco.

- Nitrato (NO_3^-). El periodo diurno tuvo una distribución bimodal con un máximo en 0.32 y el otro en 10 μm , similar a la reportada por Seinfeld y Pandis (1998) para un área urbana como una consecuencia de altas emisiones provenientes del tráfico vehicular y de la resuspensión de suelos locales (Querol et al, 2008); mientras que durante la noche disminuyeron sus concentraciones hasta llegar a una distribución casi homogénea.

En el periodo diurno, la reacción del NO_2 y el OH para formar HNO_3 que a su vez puede reaccionar con el gas amoniacal (NH_3) para producir NH_4NO_3 (Salcedo et al, 2006) probablemente hizo que los niveles de NO_3^- en los Da de 0.32 y 10 μm fueran muy superiores a los registrados durante la noche; en el resto de los Da, los niveles fueron semejantes.

Las fuentes de origen en ambas fracciones de este anión, probablemente son tanto antropogénicas como naturales ya que la fuente más importante de emisión de los NO_x (NO y NO_2) principal precursor del HNO_3 y del NO_3^- , son los procesos de combustión interna de los vehículos automotores, y además el NO_3^- también se puede originar de la quema de biomasa y por la resuspensión de suelos locales. El nitrato encontrado en la fracción fina usualmente es el resultado de la reacción del HNO_3 con el catión NH_4^+ para la formación de NH_4NO_3 . El NO_3^- detectado en la fracción gruesa es el resultado de las reacciones del HNO_3 con NaCl o con materiales de la corteza terrestre por la acidificación de los suelos (Seinfeld y Pandis, 1998, Jacobson, 2002), aunque también puede provenir de los fertilizantes usados en la agricultura.

- Sulfato (SO_4^{2-}) y amonio (NH_4^+). Comportamiento unimodal diferente al reportado por Seinfeld y Pandis (1998) para una zona urbana. El comportamiento entre el periodo diurno y el nocturno es similar, ambos tuvieron un máximo en el diametro de 0.32 μm . Esto indica que están llegando parcelas de aire envejecidas a este sitio.

Una fuente adicional para el NH_3 y por lo tanto para NH_4^+ puede ser una granja avícola que puede generar cantidades importantes de este contaminante, la cual se encuentra a un kilómetro de distancia del sitio de campaña (www.siem.gob.mx/siem2008/).

- Potasio (K^+). Los periodos diurno y nocturno del K^+ tuvieron un comportamiento semejante de tipo unimodal, con su máximo en $0.32 \mu m$. La presencia del K^+ en la fracción *fina* probablemente fue originada por la resuspensión de polvo debida al tráfico vehicular (principalmente durante el día), así como por la quema de biomasa pues este ion forma parte de las moléculas y tejidos vegetales, ya que se presentaron varios pequeños incendios (Fast et al, 2007) cuyos humos contienen a este catión (Jacobson, 2002).
- Calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}). El Ca^{2+} , en ambos periodos, tuvo una distribución unimodal, con su máximo ubicado en la fracción gruesa (Fig 5.10). El Mg^{2+} mostró en el periodo diurno un comportamiento bimodal y en el nocturno un comportamiento unimodal ubicado en la fracción gruesa. (Fig 5.10).

La presencia en la fracción fina de Ca^{2+} y Mg^{2+} probablemente se debió a la quema de biomasa y a la resuspensión de polvo, y para la fracción gruesa probablemente su concentración se incremento debido a que a esas dos fuentes se adicionaron las partículas provenientes del suelo agrícola del lugar.

Chow et al (2002) reportaron que en la Ciudad de México, durante el día se presentó el doble de concentración de iones que en la noche. Por lo que se puede concluir que el comportamiento de los iones (excepto el del NO_3^- en dos diámetros) es diferente en la Ciudad y en el municipio de Tecámac.

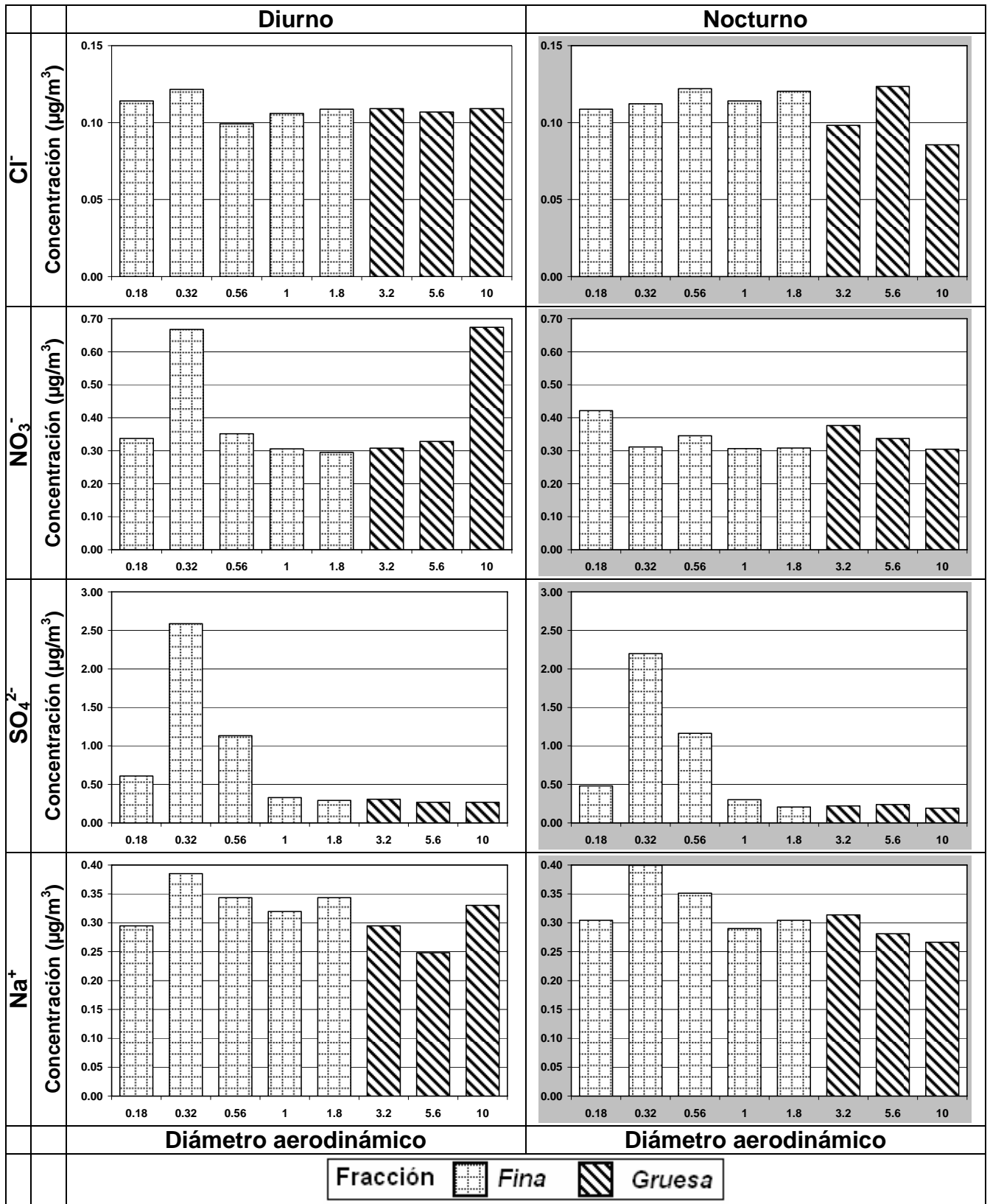


Figura 5.9 Histograma de la concentración de cada ión por tamaño de partícula.
 Nota: La escala en el eje "Y" es diferente para cada ión

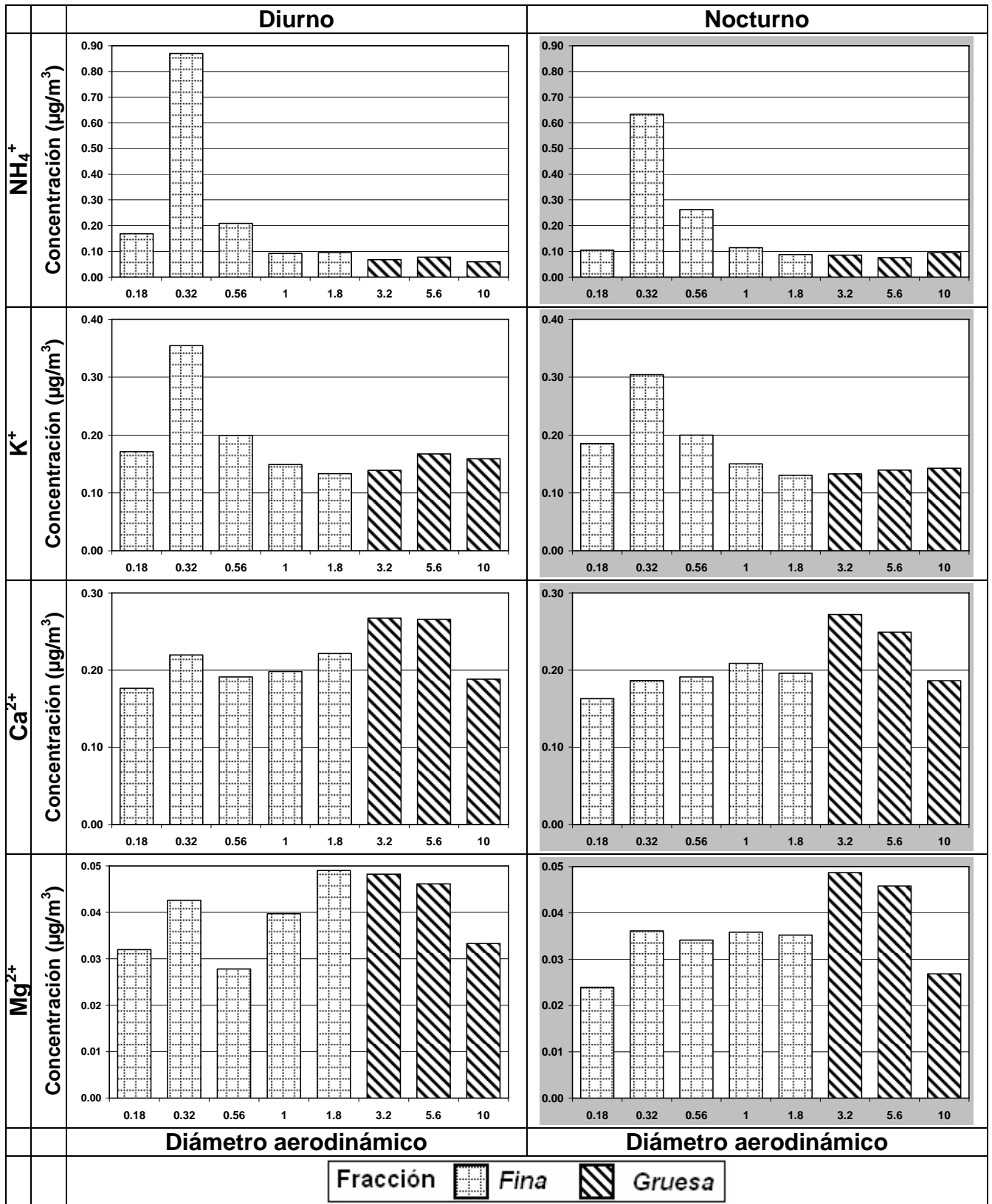


Figura 5.10 Histograma de la concentración cada ión por tamaño de partícula.
 Nota: La escala en el eje "Y" es diferente para cada ión

5.3.1. Series de tiempo de la concentración de iones en fracciones *fin*a y *grues*a

La Figura 5.11 presenta la concentración asociada a cada uno de los diámetros aerodinámicos agrupados en fracciones *fin*a y *grues*a para cada ion. La hipótesis que se consideró en el presente trabajo fue que las partículas finas se originaron debido a emisiones locales y a sus interacciones con contaminantes transportados de la Ciudad de México y que las partículas gruesas (por ejemplo, polvo) fueron principalmente producto de efectos locales.

En la misma Figura se observa que el SO_4^{2-} y el NH_4^+ están presentes principalmente en la fracción *fin*a, mientras que tuvieron concentraciones bajas y una presencia escasa en la fracción *grues*a, esto último probablemente debido a que los niveles de detección del equipo de análisis químico pudieron ser mayores que las concentraciones que se podrían detectar en la fracción gruesa. Los Cl^- , NO_3^- , K^+ y Na^+ se detectaron en ambas fracciones, aunque durante algunos días sus niveles de concentración fueron considerablemente mayores en la fracción *fin*a que en la *grues*a. El Ca^{2+} estuvo presente en ambas fracciones con niveles similares de concentración durante todo el mes. El Mg^{2+} tuvo niveles muy bajos de concentración en ambas fracciones.

Por otra parte, el análisis de las series de tiempo (Fig 5.11) de la fracción *fin*a para SO_4^{2-} , NH_4^+ y K^+ permitió observar un comportamiento variable; los dos primeros presentaron sus máximos los días 14 y 22, mientras que los máximos para el K^+ se detectaron los días 14 y 24. Por su parte, el NO_3^- tanto para la fracción *fin*a como para la *grues*a, registró sus máximos los días 11 y 12. El Cl^- dentro de la fracción *fin*a tuvo su máximo el día 13.

La similitud en las series de tiempo del SO_4^{2-} y el NH_4^+ sugieren que estas dos especies químicas existieron principalmente en las formas de sales de sulfato de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 (\text{s})]$, $[(\text{NH}_4)\text{HSO}_4(\text{s})]$ y/o letovicite $[(\text{NH}_4)_3 \text{H} (\text{SO}_4)_2]$, lo que concuerda con los resultados de Salcedo et al (2006).

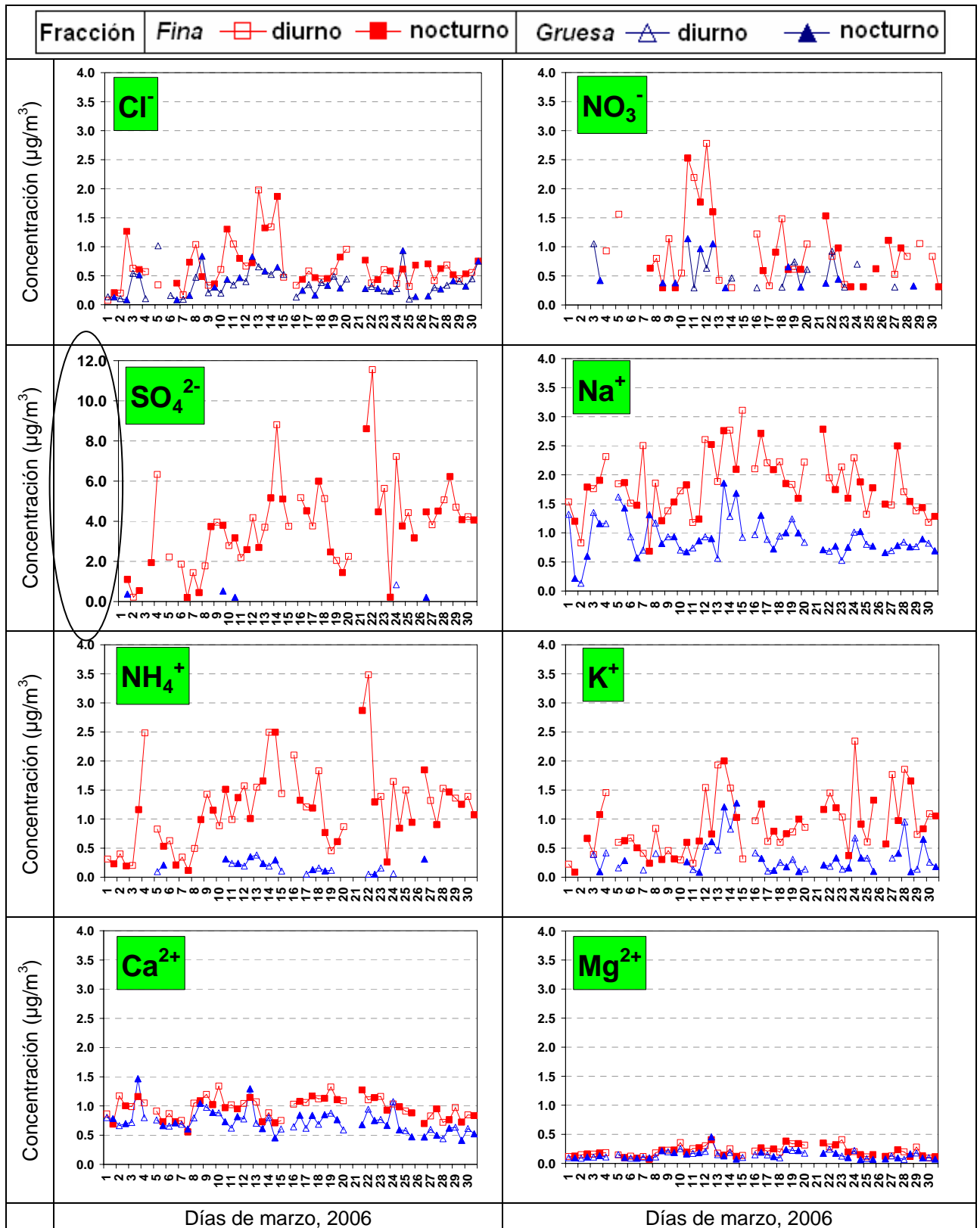
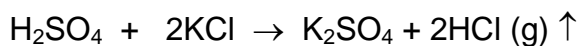
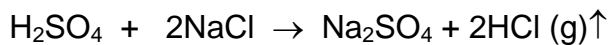
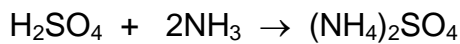


Figura 5.11 Series de tiempo para ocho iones contenidos en las fracciones fina y gruesa de las partículas colectadas en Tecámec, Estado de México. Marzo 2006

5.3.2 Balance de iones

El estudio del balance iónico es importante ya que permite conocer la naturaleza ácida o básica del ambiente. Cuando hay deficiencia de cationes en los aerosoles esto se refleja en la acidez del ambiente que tiene como consecuencia daños a la salud, corrosión de metales, deterioro de construcciones, contaminación, etc. (Zepeda, 2003).

Los cationes de las partículas al reaccionar con los ácidos, desplazan a los protones, y los inducen a formar compuestos que pueden servir como reservorios de los mismos o ser liberados del sistema (con lo cual se disminuye la acidez del ambiente), como en las siguientes ecuaciones:



Antes de iniciar el balance de masas, los datos de concentración de iones de las partículas, que estaban reportados en microgramos por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) se dividieron entre el peso molecular y multiplicaron por el número de cargas de cada compuesto iónico para transformarlos en microequivalentes por metro cúbico ($\mu\text{eq}/\text{m}^3$). Por ejemplo para el SO_4^{2-} , el cálculo fue el siguiente:

$$\frac{[\text{SO}_4^{2-}] \times 2}{96}$$

Como teóricamente se debe tener un sistema neutro, se utilizó la expresión matemática de electroneutralidad para los iones (Moya et al, 2003):

$$\sum[(v_a n_a) - (v_c n_c)] = 0 \quad \text{Ec. 3.1}$$

Despejando se tiene

$$\sum(v_c n_c) = \sum(v_a n_a) \quad \text{Ec. 3.2}$$

Donde:

v = carga del ión

n = número de moles

a = aniones

c = cationes

Posteriormente, se obtuvo la suma de aniones y de cationes para cada muestreo de 12 h y en cada uno de los ocho D_a, y luego se procedió a compararlos, mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{[Cl^-]}{35} + \frac{[NO_3^-]}{62} + \frac{[SO_4^{2-}] \times 2}{96} = \frac{[Na^+]}{23} + \frac{[NH_4^+]}{18} + \frac{[K^+]}{39} + \frac{[Ca^{2+}] \times 2}{40} + \frac{[Mg^{2+}] \times 2}{24} \quad \text{Ec. 3.3}$$

Como ejemplo, cuando en la ecuación 3.3 se sustituyeron las concentraciones ($\mu\text{eq}/\text{m}^3$), los pesos moleculares y el número de cargas para cada ión colectado en el diámetro de 0.18 μm del periodo diurno durante el día 15 de marzo, se obtuvo el siguiente resultado:

$$\frac{[0.028]}{35} + \frac{[0.169]}{62} + \frac{[0.171] \times 2}{96} = \frac{[0.007]}{23} + \frac{[0.074]}{18} + \frac{[0.000]}{39} + \frac{[0.072] \times 2}{40} + \frac{[0.009] \times 2}{24}$$

$$\therefore 0.071 \mu\text{eq}/\text{m}^3 \cong 0.067 \mu\text{eq}/\text{m}^3$$

En el caso anterior, la diferencia entre las concentraciones de aniones y cationes fue pequeña, por lo que está muestra se podría considerar como neutra.

No obstante lo anterior, de acuerdo con lo reportado en la literatura (Chow et al, 1994, Salcedo et al, 2006, Vega et al, 2007) la reacción dominante en las partículas se da entre el SO_4^{2-} y el NH_4^+ , la cual para el presente estudio se observó principalmente en la fracción *fina*.

La Figura 5.12 muestra la distribución de la nube de puntos y el coeficiente de correlación "R" (anexo C.6), entre estos iones para los periodos diurno (a) y nocturno (b). En el eje de las "X's" están representados los niveles de concentración en μmoles del SO_4^{2-} multiplicados por un factor de 2, debido a que está especie química contiene dos cargas negativas, mientras que en el eje de las "Y's" se encuentran las concentraciones del NH_4^+ , pues solo posee una carga positiva.

Tanto en el periodo diurno (Fig 5.12a) como en el nocturno (Fig 5.12b), el SO_4^{2-} y el NH_4^+ , tuvieron coeficientes de correlación cercanos a 1, por lo que estas especies químicas se neutralizaron mutuamente, y además la "prueba de hipótesis" señaló que existió una asociación lineal positiva entre esas variables ($p_{\text{calculada}} < 0.05$, apartado 4.4.4), por lo que es muy probable que hubiera una formación de partículas de sulfato de amonio por medio de la reacción de sus precursores gaseosos y que también se pudieron originar a partir de las emisiones de combustibles fósiles o quema de biomasa.

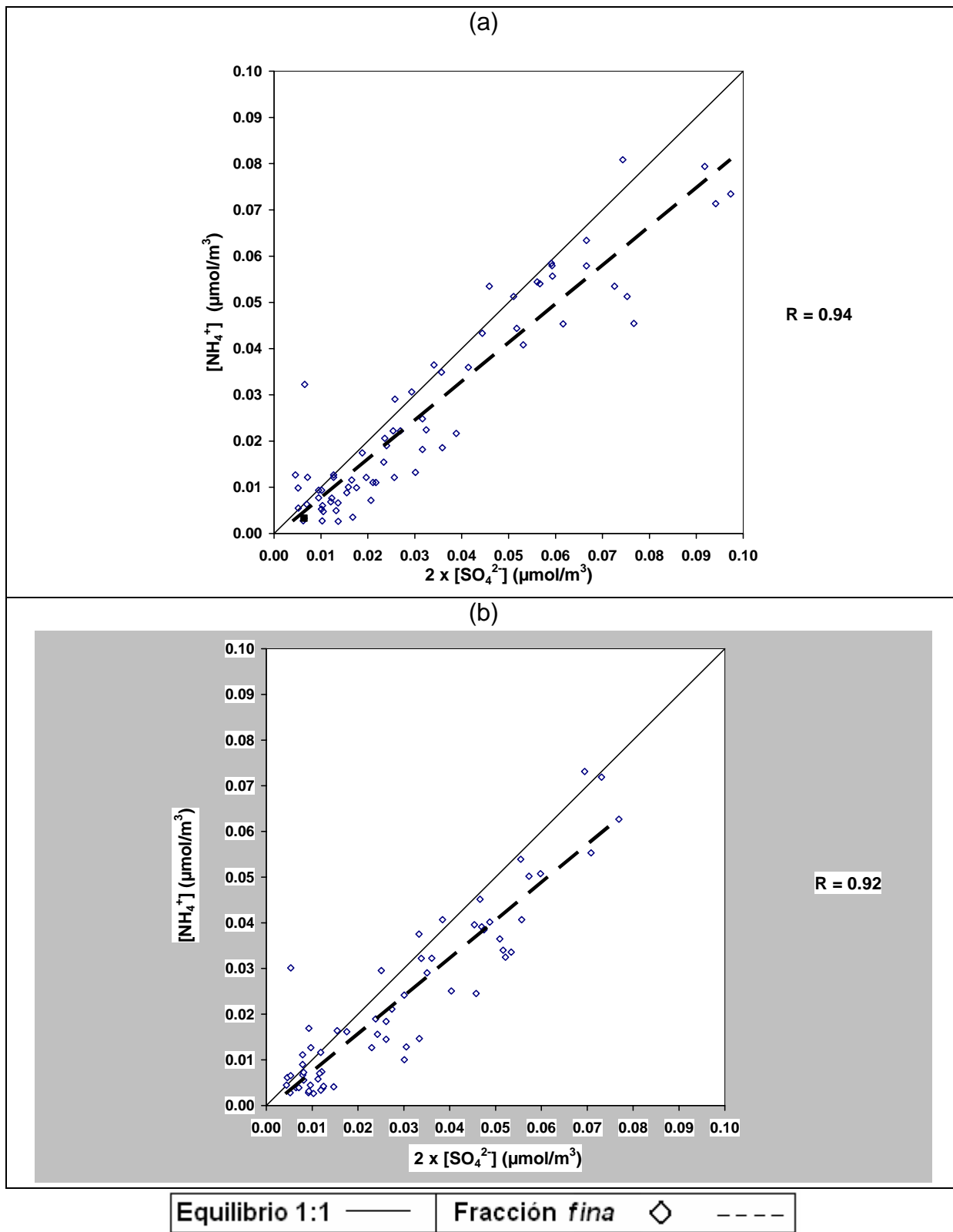


Figura 5.12 Balance iónico para la atmósfera de Tecamac. Periodos (a) diurno y (b) nocturno

5.3.3 Comparación de la información sobre la concentración máscica de partículas y de los iones con lo reportado por otros autores

Los resultados de esta tesis se compararon con la información reportada por Chow et al, 2002 para la estación Xalostoc (localizada a 20 Km al sursuroeste de T1) durante la campaña IMADA y con datos obtenidos en el mismo sitio y periodo en que se realizó el presente trabajo (Querol et al, 2008). En este trabajo se procedió al cálculo de los promedios para PM_{10} y $PM_{2.5}$ debido a que en esos dos estudios la información fue reportada de esa manera. La media de PM_{10} fue obtenida considerando todos los datos, mientras que una aproximación a la media de $PM_{2.5}$ fue calculada a partir de los diámetros de 0.18 a 1.8 μm .

El cuadro 5.2 muestra que la forma de obtener las muestras y el método experimental empleado, fueron diferentes para cada estudio.

Cuadro 5.2 Condiciones de trabajo de tres estudios de composición química de partículas en la ZMCM

| | Chow et al. 2002 | Querol et al, 2008 | Resultados del presente trabajo |
|-------------------------|--|--|--|
| | Filtros a condiciones ambientales | Filtros a condiciones ambientales | Filtros a condiciones ambientales |
| | XAL Xalostoc, Estado de México | Sitio T1 (Tecámac, Estado de México) | Sitio T1 (Tecámac, Estado de México) |
| | Febrero 23 a marzo 22, 1997 | Marzo, 2006 | Marzo, 2006 |
| | Muestreadores secuenciales de filtros (SFS), (113 lpm) | Hi-vol | MOUDI de ocho etapas (30 lpm) |
| | Impactación | Filtración | Impactación |
| | Muestreo de 24 h | Muestreo cada tercer día, periodos de 12 h (08 :00 a 20:00 h y de 20:00 a 08:00 h) | Muestreo en periodos de 12 h (06 :00 a 18:00 h y de 18:00 a 06:00 h) |
| | | Muestra preparada por digestión ácida (HF:HClO ₄ :HNO ₃) | Muestra preparada por extracción ultrasónica en agua desionizada |
| | Valor representado: media | Valor representado: media | Valor representado: media |
| | Concentración en 24 h ($\mu g/m^3$) | | |
| PM₁₀ | 103 | 80 | 60 |
| PM_{2.5} | 48 | 33 | 37 |

La Figura 5.13 presenta a las concentraciones promedio de los iones en dos tamaños (a: PM₁₀; b: PM_{2.5}) entre los tres estudios. El análisis comparativo indica que:

- La concentración másica de partículas (Cuadro 5.2) reportados por Chow en Xalostoc fueron los más altos.
- Tanto en Xalostoc como en Tecámac, el ión más abundante fue el SO₄²⁻, seguido por el NO₃⁻.
- La concentración de K⁺ fue mayor en el presente estudio seguida de la reportada por Querol y al último quedo el promedio obtenido para Xalostoc. Este catión proviene principalmente de la quema de biomasa, por lo que se espera que su concentración sea mayor en una zona cercana a campos agrícolas donde se realizan quemas de las siembras agrícolas y de pastizales, tal como es el sitio de campaña en Tecámac.

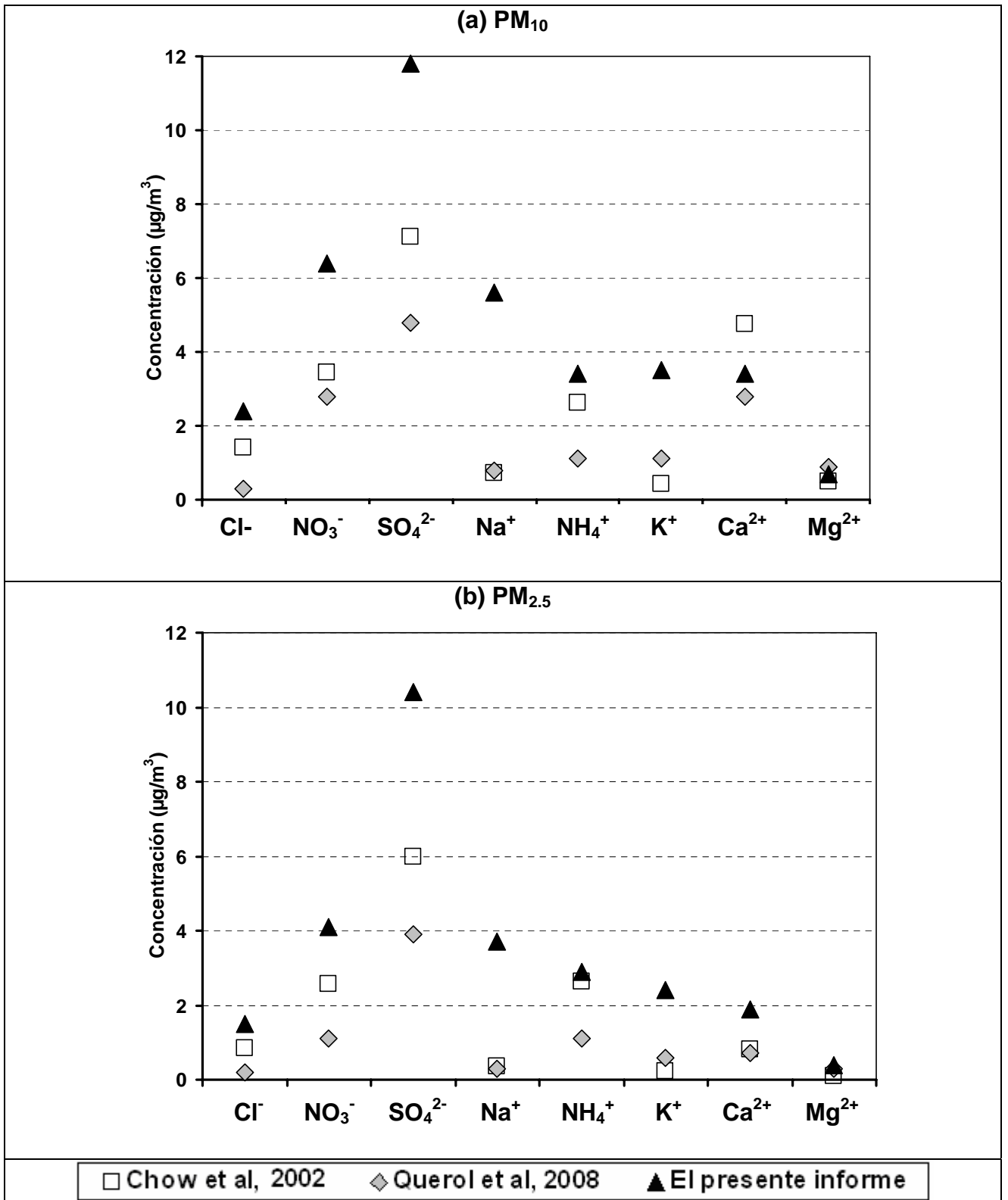


Figura 5.13. Comparación entre los promedios de iones para tres estudios realizados en sitios del noreste de la ZMCM, para dos tamaños de partículas

5.4 Meteorología

5.4.1 Viento

La información meteorológica generada a nivel de superficie de la dirección y velocidad del viento, se usó para elaborar las rosas de viento en intervalos de 12 h (ver anexo D.3), y la rosa general de los vientos de T1 (Fig. 5.14). A lo largo de la campaña, la dirección del viento, estuvo fundamentalmente dentro de los cuadrantes Sur-Este y Norte-Este. El 30% del periodo de muestreo, la velocidad se mantuvo entre 0 y 1.5 m/s. Los vientos moderados (> 1.5 a 5.4 m/s) se presentaron aproximadamente el 55% del tiempo. Los vientos fuertes (> 5.4 m/s) los cuales pueden levantar partículas PM₁₀ del suelo, se presentaron aproximadamente el 15% del tiempo y principalmente con dirección del N-NE y S-SE.

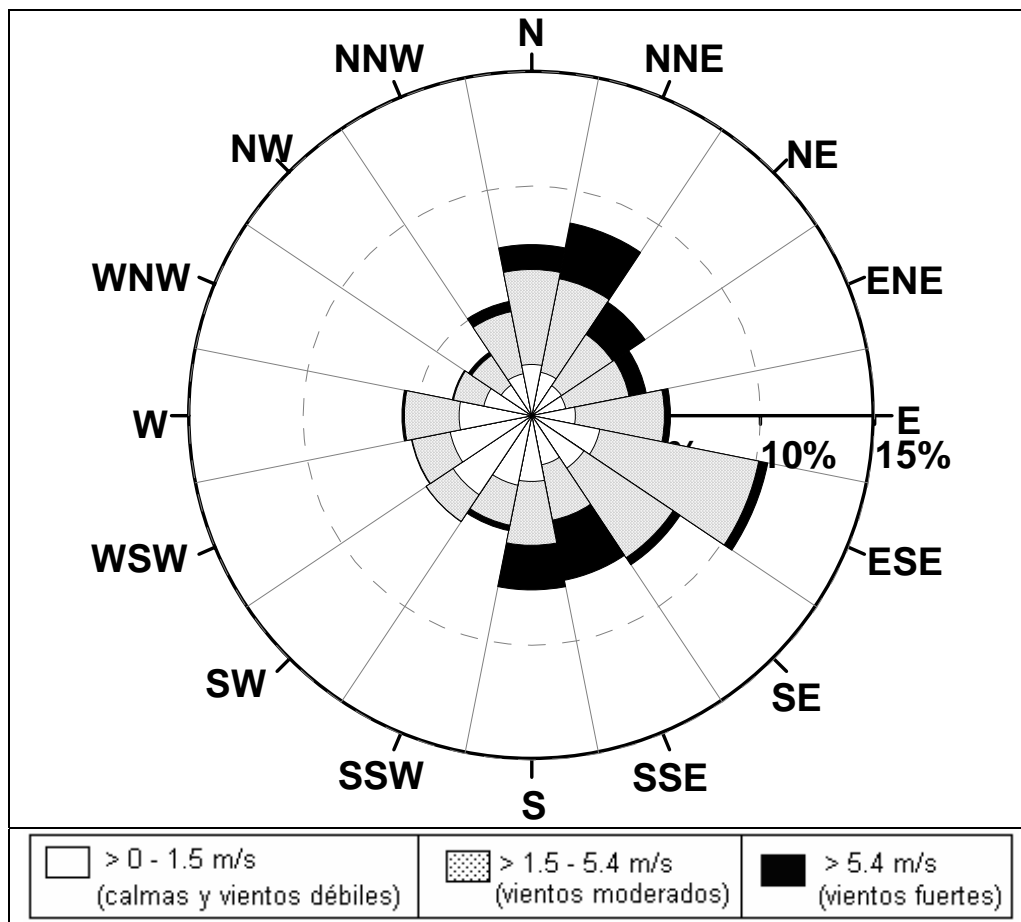


Figura 5.14 Rosa de vientos de la campaña de campo en Tecámac. Del 1° al 31 de marzo de 2006. Intervalos de la velocidad del viento tomados de la Escala de Beaufort y modificados de acuerdo a los propósitos del presente estudio (Lowry, 1975)

5.4.2 Comportamiento general, para la presión atmosférica, humedad relativa, temperatura y radiación solar

Presión atmosférica (Fig 5.15a) y humedad relativa (Fig 5.15b). Las series de tiempo muestran un patrón de 24 h durante todo el periodo. Y también se puede observar un patrón más amplio con duración de 10 días (días del 1 al 10; y del 10 al 20). La humedad relativa se incrementó durante el día 14 por efecto de la llegada de la primera masa de aire frío (Norte) del mes de marzo, y después del día 22 como consecuencia de la llegada de otros dos Nortes. El aumento moderado de la humedad relativa (es decir, sin llegar a lluvias torrenciales) puede generar un incremento de las reacciones en fase húmeda y por lo tanto en la formación de partículas.

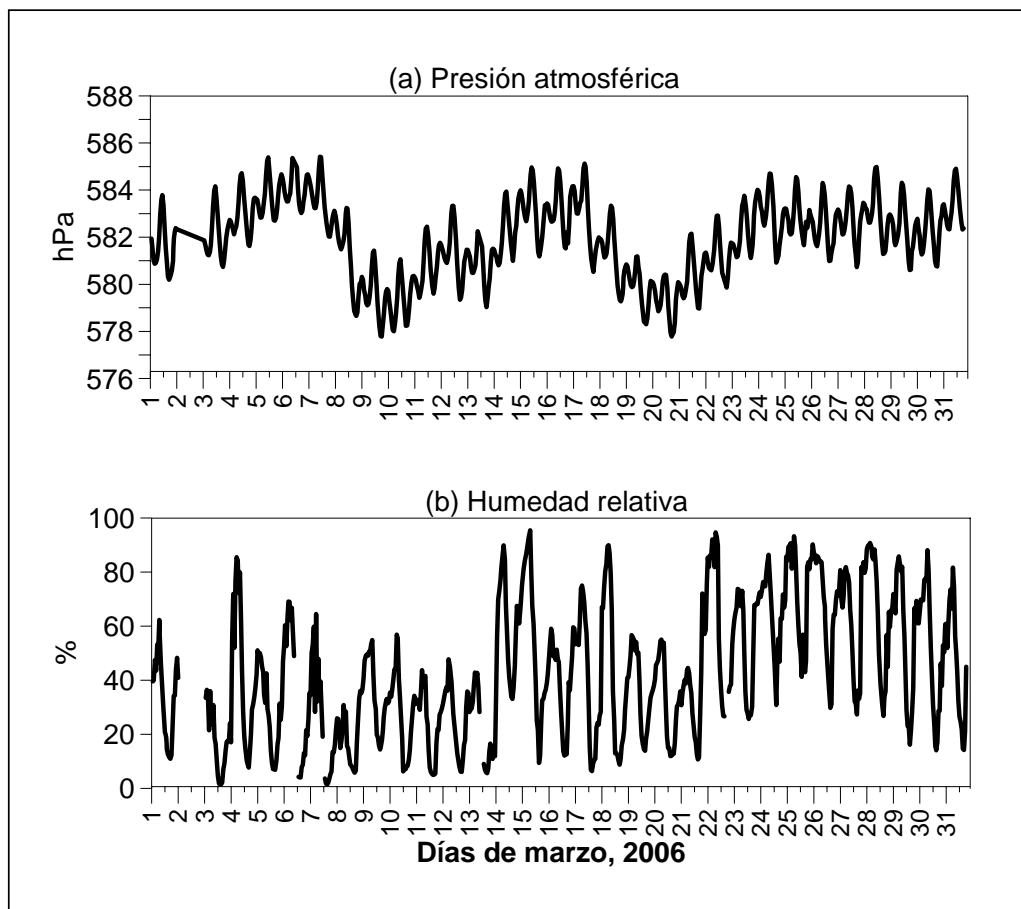


Figura 5.15 Series de tiempo para variables meteorológicas (a) presión atmosférica y (b) humedad relativa

Radiación solar global y temperatura. En la Figura 5.16 se observa que estas variables meteorológicas tuvieron ciclos diarios, con un mínimo detectado en la noche y un máximo alcanzado durante el día. La temperatura fluctuó entre 3 y 29 °C, su máximo se presentó el día 13, mientras que su mínimo se registró el día 2.

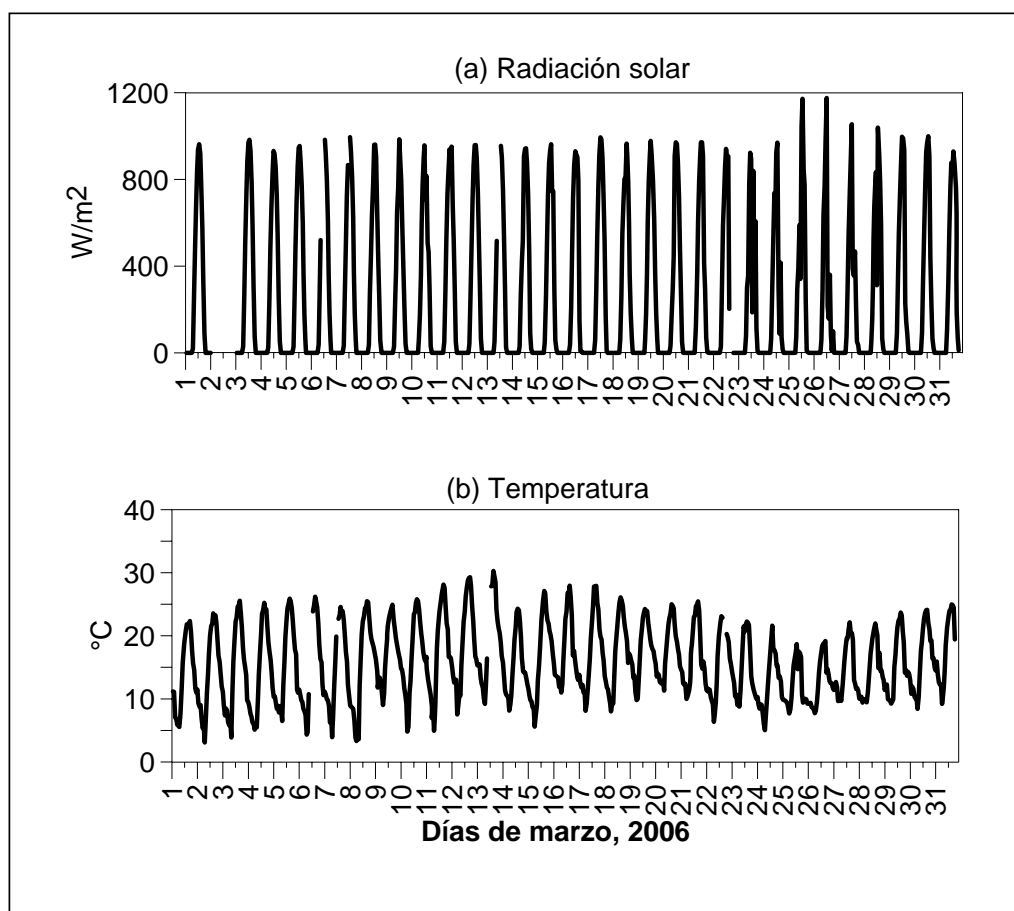


Figura 5.16 Series de tiempo para variables meteorológicas (a) radiación solar y (b) temperatura

5.5 Gases contaminantes: Comportamiento general El análisis que se presenta corresponde al periodo del 9 al 31 de marzo debido al vacío de datos en la primera semana.

Monóxido de Carbono (CO). La Figura 5.17a muestra la serie de tiempo para este contaminante, donde se observa un máximo el día 18, cuando los vientos provinieron del S y SSE con fuerza moderada (de 1.5 a 5.4 m/s) por lo que la emisión pudo originarse de fuentes locales y del oriente de la ZMCM (Iztapalapa, Ecatepec, Nezahualcóyotl e Ixtapaluca). Los días 14 y 15 se registraron los niveles más bajos de CO, lo que concuerda con lo reportado en los trabajos de Fast et al, 2007 y Castro et al, 2007.

El comportamiento de los promedios móviles de 8 h (Fig 5.17b) reveló que durante la campaña no se rebasó la norma oficial mexicana.

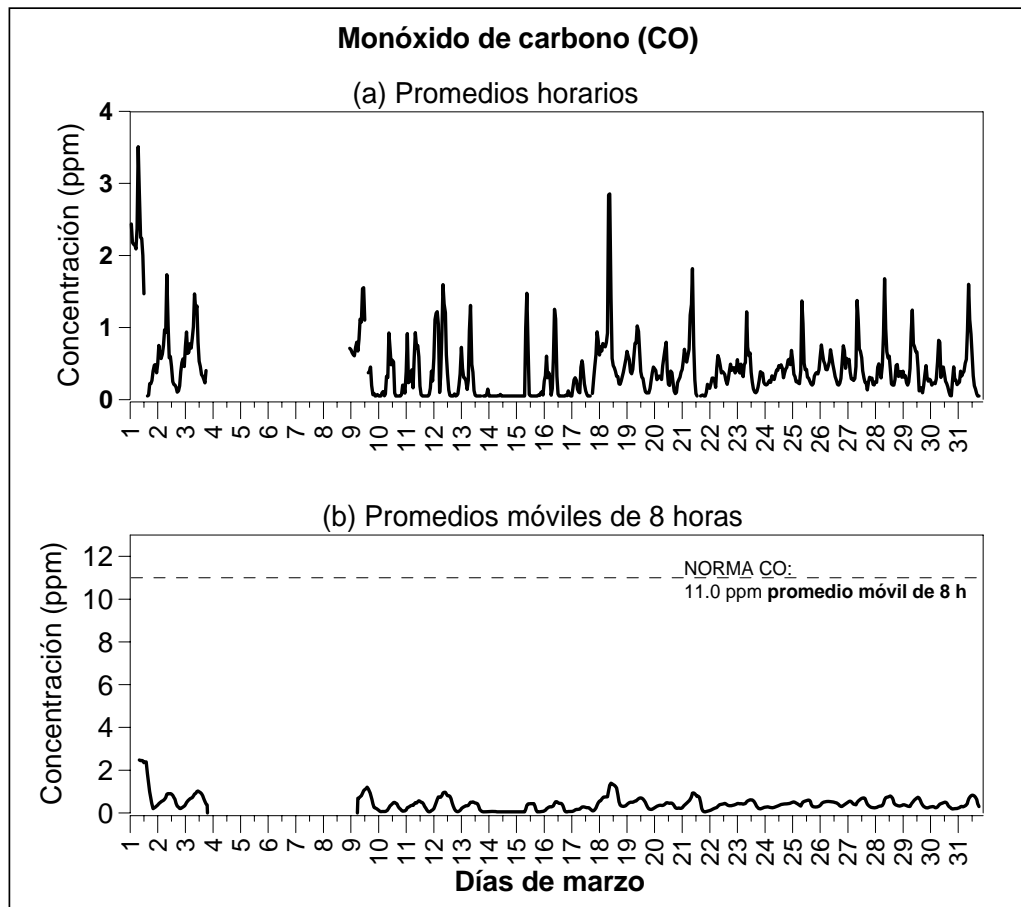


Figura 5.17 Series de tiempo para las concentraciones de CO registradas en Tecamac, Estado de México, durante marzo de 2006

Bióxido de azufre (SO₂). La Figura 5.18 muestra las series de tiempo para el SO₂ en promedios horarios (a) y de 24 horas (b).

Los promedios horarios tuvieron concentraciones altas durante los días 16, 17, 18 (este último día coincidió con el máximo de CO), 23 y 24 de marzo. Durante los días 16 y 17, los vientos soplaron hacia el sitio T1 del cuadrante S-E. En los días 23 y 24, las concentraciones para CO, NO₂ y O₃ fueron pequeñas (Figs 5.17, 5.20 y 5.21), solo el SO₂ (Fig 5.18) y el SO₄²⁻ de las partículas finas (Fig 5.11) mostraron un incremento; debido a que los vientos en esos días provenían del Norte hacia T1, una hipótesis sería que los altos niveles de este contaminante pudieron ser originados del parque industrial de Tizayuca, la zona urbana de Pachuca y posiblemente Tula, todas ubicadas en el estado de Hidalgo.

La detección en intervalos cortos de concentraciones altas de SO_2 como la registrada durante el día 18, es de gran importancia, ya que suelen estar asociadas con niveles elevados de partículas (Castro et al, 2007) y por ello pueden impactar en forma negativa a la salud de la población del lugar.

La comparación entre las concentraciones horarias del periodo diurno y el nocturno indicó que las concentraciones durante el día fueron mayores que en la noche (anexo D.4).

La gráfica de promedios de 24 h (Fig 5.18b) muestra que no se rebasó la norma oficial mexicana.

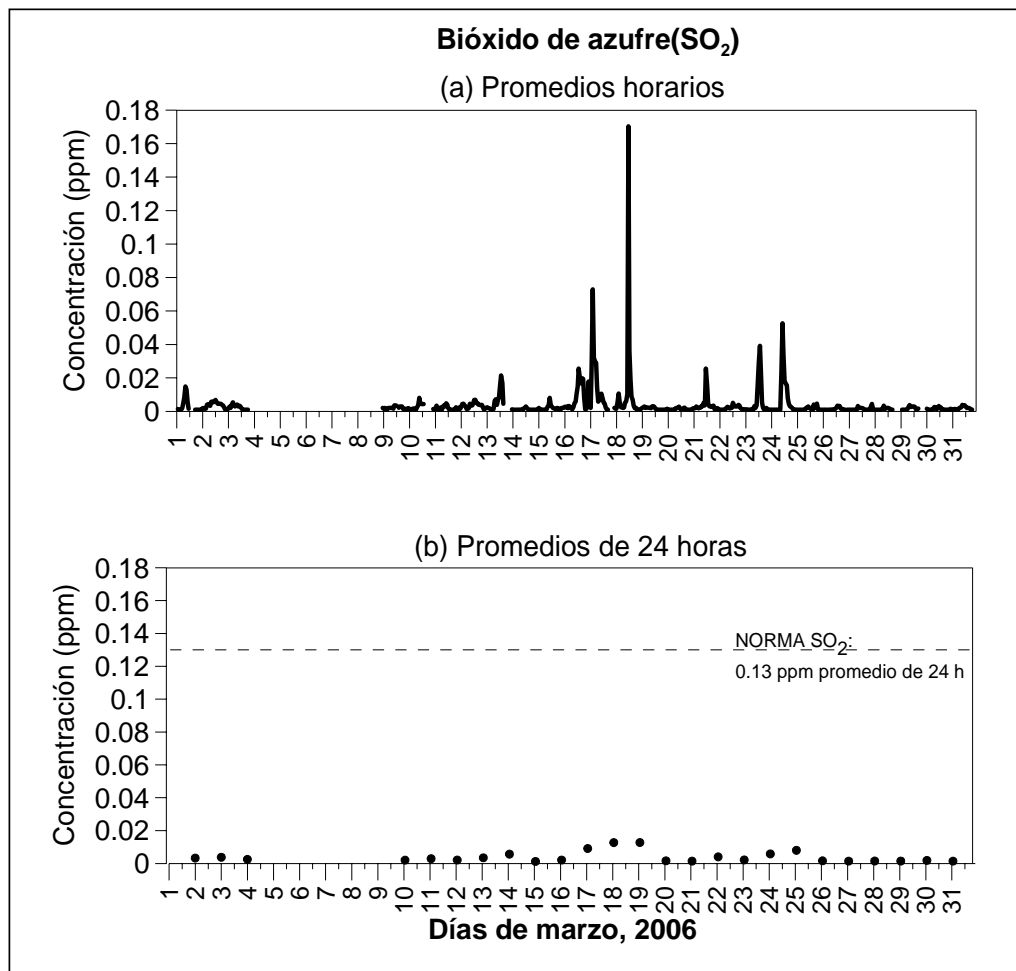


Figura 5.18 Series de tiempo para las concentraciones de SO_2 registradas en Tecámec, Estado de México, durante marzo de 2006

Óxido nítrico (NO) (Fig 5.19), presenta valores altos, los días 13 y 18 (este último día también se registró el nivel más alto de CO). Durante el día 13 los vientos provinieron del N y del NE hacia T1, por lo que es probable que hayan venido de la zona industrial de Tizayuca. También, como el CO, durante el día 14 se registró una de las concentraciones más bajas de toda la campaña.

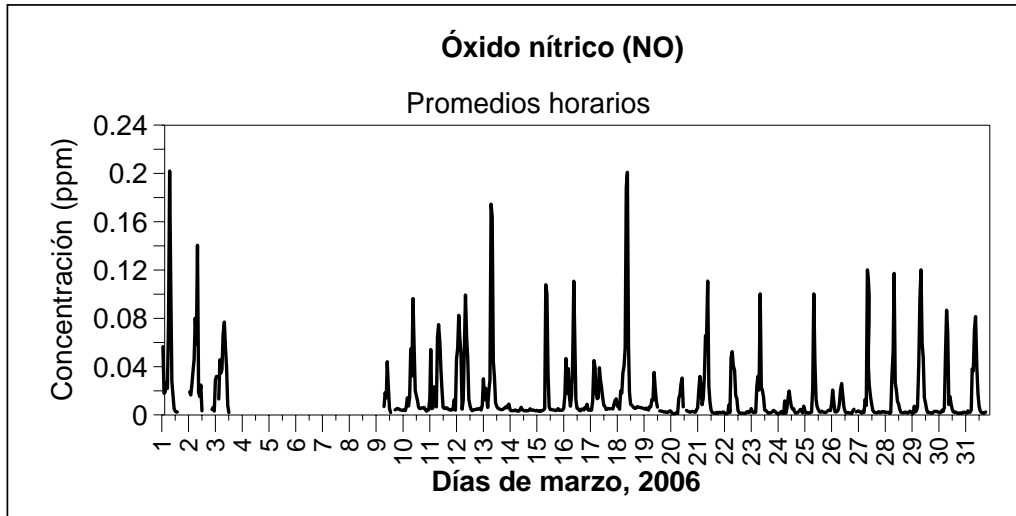


Figura 5.19 Series de tiempo para las concentraciones de NO registradas en Tecámac, Estado de México, durante marzo de 2006

Bióxido de nitrógeno (NO₂). La Figura 5.20 contiene la serie de tiempo para este contaminante. A excepción del día 14 donde la concentración se mantuvo baja todo el tiempo, el resto de los días tuvo un ciclo diario mostrando un incremento de concentración durante las primeras horas del día y una disminución después del mediodía. Las concentraciones estuvieron entre 0.005 y ligeramente arriba de 0.04. Nunca se rebasó la norma oficial mexicana.

Es importante mencionar que durante el día 14, se presentó el primer Norte que produjo un incremento en la nubosidad de todos los sitios (Fast et al, 2007), lo cual probablemente disminuyó la actividad fotoquímica y por lo tanto ocasionó la disminución en los niveles de concentración del NO₂.

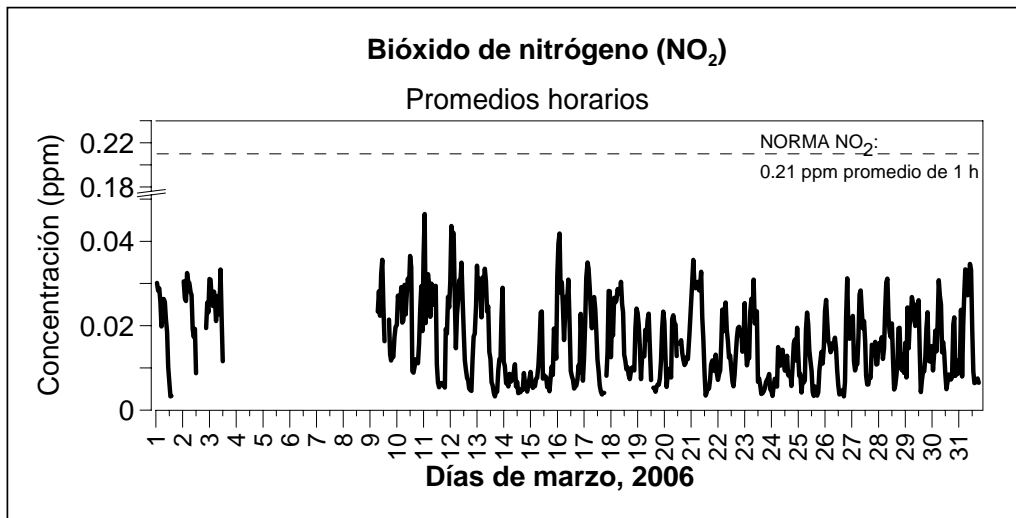


Figura 5.20 Series de tiempo para las concentraciones de NO₂ registradas en Tecámac, Estado de México, durante marzo de 2006

Ozono (O₃) La Figura 5.21 muestra la serie de tiempo horaria de este contaminante. El O₃ presentó altas concentraciones cercanas a la norma oficial mexicana durante casi todo el periodo de monitoreo, superándola los días 9 y 23, lo que hace pensar que la fotoquímica es similar entre la ZMCM y sus alrededores (Castro y Salcido, 2006).

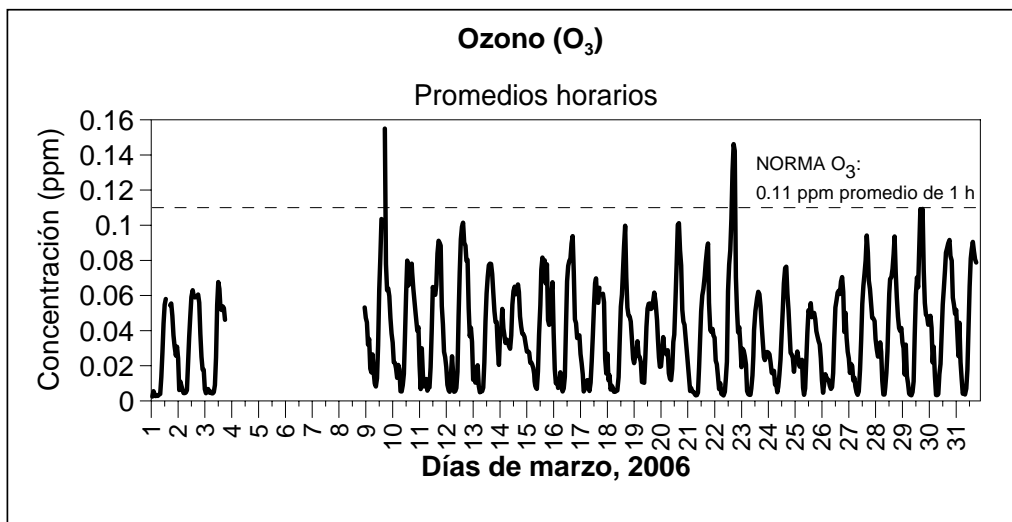


Figura 5.21 Series de tiempo para las concentraciones de O₃ registradas en Tecámac, Estado de México, durante marzo de 2006

Las Figuras 5.22 y 5.23 muestran a detalle, los días con excedencias de O₃ a la norma.

Del 9 al 11 de marzo, la radiación solar global fue similar (Fig 5.22a), pero el día 9 cuando se registró la excedencia de O₃, el viento en las horas de mayor actividad fotoquímica (12 a 15 h) provenía del S (Sur) y W (Oeste), es decir hubo transporte de contaminantes de la ZMCM, situación que cambió durante los dos siguientes días (Fig 5.22b).

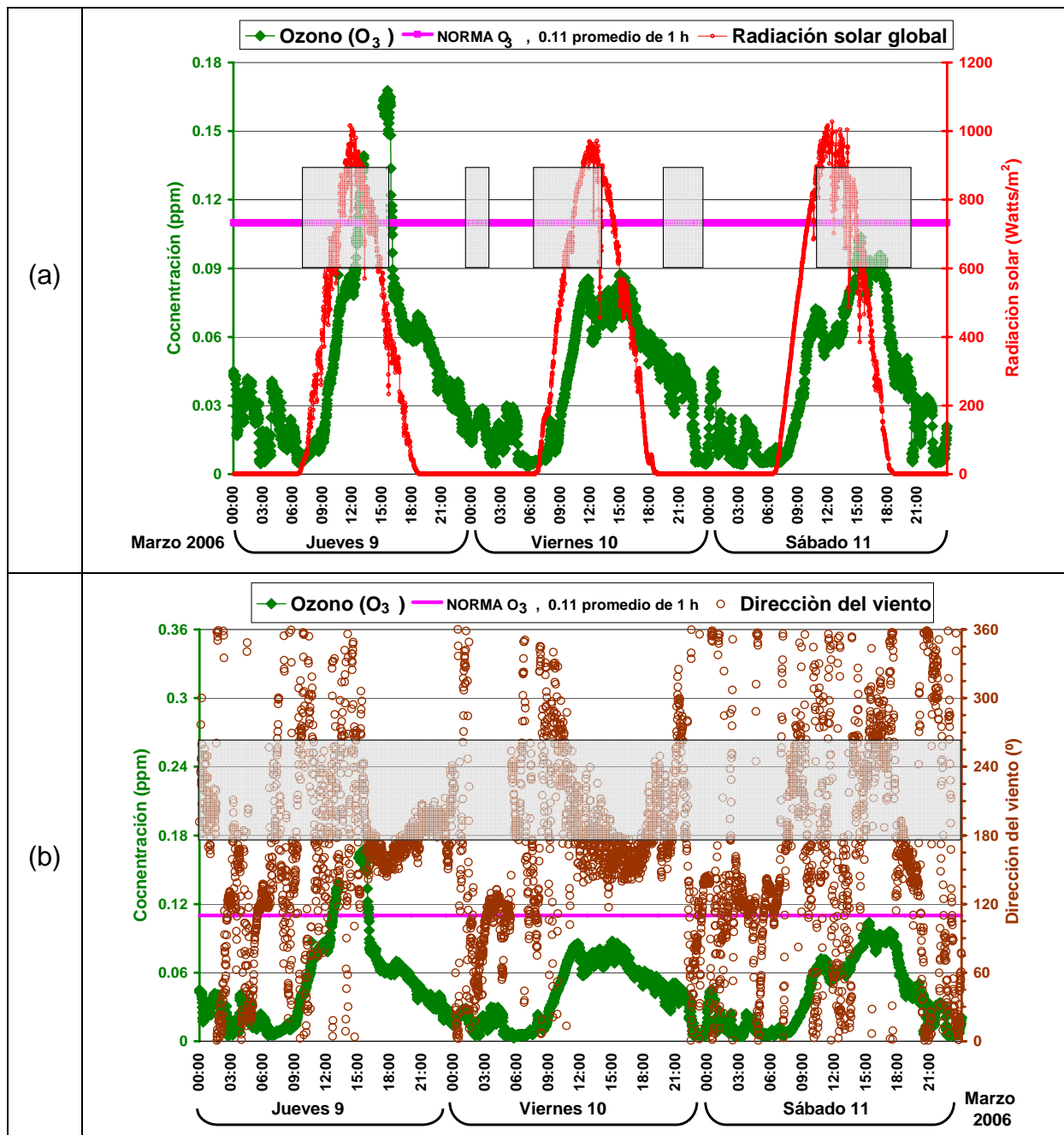


Figura 5.22 Concentración de O_3 , (a) radiación solar global y (b) dirección del viento en Tecámac, Estado de México, Del 9 al 11 de marzo de 2006. Los cuadros en gris indican intervalos de tiempo donde el viento provino de la Ciudad de México.

Los días 21 y 22 tuvieron una radiación solar global similar (Fig 5.23a), sin embargo, durante las horas de mayor actividad fotoquímica, el periodo de tiempo en que los vientos provinieron del S y W, fue mayor para el día 22, dando como resultado que se rebasará la norma (Fig 5.23b). En el día 23, la historia fue totalmente distinta ya que hubo fluctuaciones en la radiación solar global probablemente por la presencia de nubes (Fig 5.23a) y los vientos provenían del Norte hacia Tecámec (Fig 5.23b).

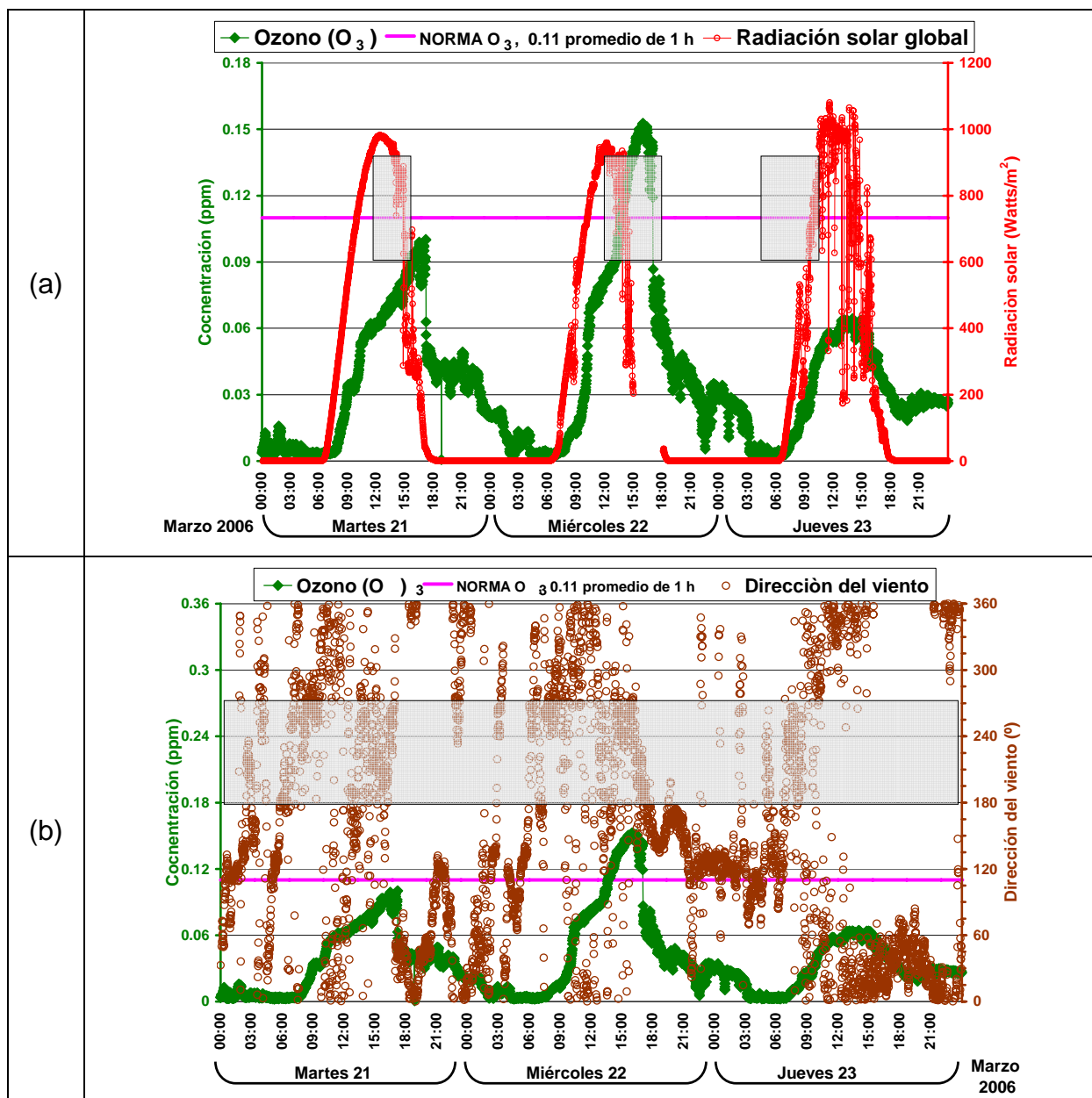


Figura 5.23 Concentración de O_3 , (a) radiación solar global y (b) dirección del viento en Tecámec, Estado de México, Del 21 al 23 de marzo de 2006. Los cuadros en gris indican intervalos de tiempo donde el viento provino de la Ciudad de México.

Además en todos los días analizados, los picos de ozono se presentan después del máximo de recepción de radiación lo que implica que ese ozono se formó localmente y en otra zona diferente a la zona de estudio, es decir, una parte fue transportado al sitio T1.

5.6 Selección de los días *con y sin influencia* de la pluma de contaminantes de la ZMCM en Tecámac

En esta sección se presenta un análisis sobre el comportamiento de los contaminantes analizados en días *con y sin influencia* de la contaminación generada en la ZMCM. Para lo cual se consideró también la información del estudio de Fast et al (2007), esto es, el análisis de la base de datos para la Ciudad de México generada por las radiosondas; del sistema de pronóstico global (GFS, por sus siglas en inglés) para 500 mb y 700 mb (Figura 5.24), así como de los radares y perfiladores de viento a 400 y 1500 m de altura en T1 (Figura 5.25).

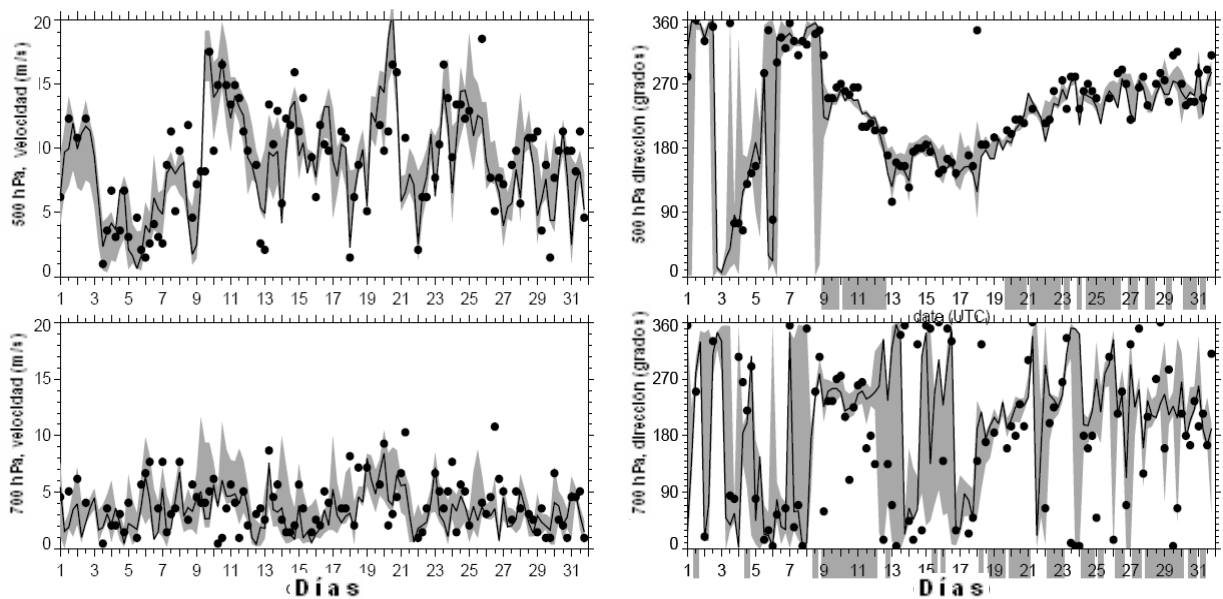


Figura 5.24 Velocidad y dirección del viento a 700 (abajo) y 500 hPa (arriba) medidos con radiosondas (puntos) y análisis de GFS (línea) cerca de la Ciudad de México. La sombra gris a lo largo del eje X denota periodos con direcciones del viento entre 195 y 255°, favorables para el transporte de contaminantes de la ZMCM al sitio de muestreo en superficie de T1. (Modificado de Fast et al, 2007)

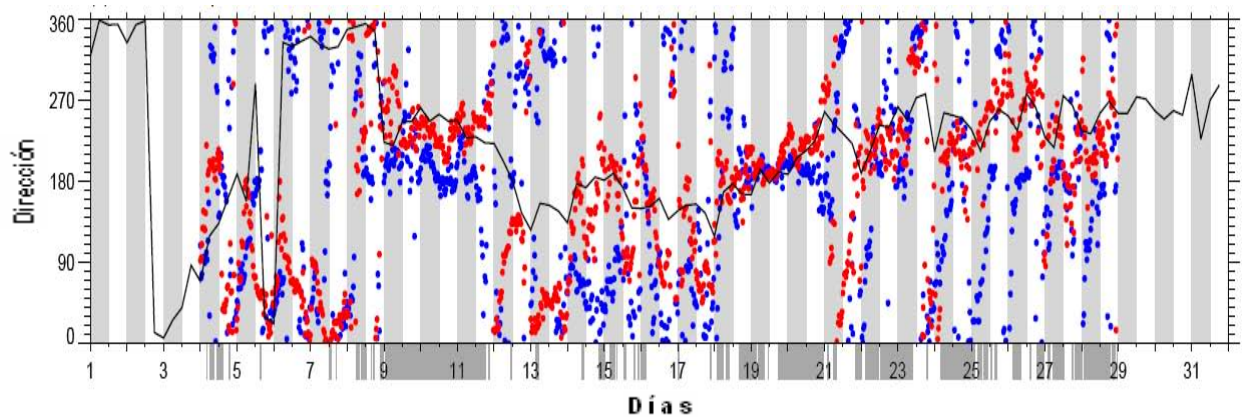


Figura 5.25 Dirección del viento medida por el radar perfilador del viento a 400 m (puntos azules) y 1500 m (puntos rojos) sobre el nivel del suelo en T1. La línea negra denota la dirección y velocidad del viento a 500 hPa desde GFS cercano a la Ciudad de México y las sombras grises denotan los periodos nocturnos. Las sombras grises a lo largo del eje X denotan periodos con direcciones entre 195 y 255 grados que son favorables para el transporte de la Ciudad de México al sitio de muestreo ubicado en T1. (Modificado de Fast et al, 2007)

El lugar geográfico de T1 con respecto a la ZMCM permite identificar que cuando los vientos provienen del S hacia T1 existe una influencia de la ZMCM. Fast et al (2007) reportaron que a nivel sinóptico las direcciones del viento entre S y W (195° y 255°) fueron las más favorables para el transporte y dispersión de la pluma de contaminantes generada en la Ciudad de México hacia el sitio de muestreo T1.

A continuación se describe el comportamiento de las series de tiempo para cada variable reportada en el presente estudio:

- Las rosas de viento en superficie de 12 h para T1 (anexo D.3) durante los días del 9 al 11 y del 18 al 21 registraron vientos que provenían del SW y SE, es decir, provenían de la ZMCM. Los días del 1 al 7, del 13 al 16 y del 23 al 25, los vientos provenían principalmente del Norte hacia T1.
- La concentración de partículas (Figs 5.2 y 5.3) presentó niveles altos durante los días del 9 al 11 y del 19 al 21, y de bajos a moderados del 1 al 7, del 13 al 16 y del 22 al 30.
- Los iones, en su mayoría tuvieron una disminución de la concentración entre los días 14 al 15 y 23 al 24 (Fig 5.11).
- Los gases CO, SO₂ y NO registraron su concentración más alta el día 18, así como su nivel más bajo durante el día 14 (Figs 5.17, 5.18 y 5.19). El NO₂ también registró niveles de concentración altos durante estos días. Sin embargo, su concentración más alta se registró entre los días 9 al 11, y la más baja durante el día 14 (Fig 5.20).

La información de la meteorología, así como del comportamiento de las concentraciones de partículas, iones y gases del lugar fue concordante con la información de la meteorología a nivel sinóptico. Lo anterior permitió establecer que durante los días del 9 al 11 y del 18 al 21 hubo influencia de la ZMCM, mientras que para los días del 1° al 7, del 14 al 15 y del 23 al 24 no existió influencia de esa zona.

Es importante mencionar que durante los días *con influencia*, las direcciones del viento a niveles de superficie y sinóptico fueron diferentes, aunque en todos los casos provinieron del Sur, conservando una concordancia (Cuadro 5.3). Lo anterior se debe a que a nivel de superficie existen factores que cambian la dirección y velocidad de los vientos, tales como el rozamiento con el suelo y las barreras físicas de tipo natural o artificial.

Cuadro 5.3 Velocidad y dirección del viento para T1 y la Ciudad de México a diferentes niveles atmosféricos

| Periodo de días | Superficie en T1 | | 400 msn de la superficie en T1* | | 700 hPa Ciudad de México* | | 1500 msn de la superficie en T1* | | 500 hPa Ciudad de México* | |
|-----------------|---------------------|---------------|---------------------------------|-------------|---------------------------|---------|----------------------------------|-------------|---------------------------|------|
| | V V m/s | DV | V V m/s | D V | V V m/s | D V | V V m/s | D V | V V m/s | D V |
| 1 al 7 | < 1.5 | N al E | --- | N | 3.0 | N, NE | --- | NE | 4.0 | N |
| 9 al 11 | < 1.5 | E-SE, S | --- | S-SW | 5.0 | W-SW | --- | W-SW | 15.0 | W-SW |
| 14 al 15 | < 1.5 y hasta < 5.4 | NE | --- | NE | 2.0 | NNE | --- | S | 10.0 | S |
| 18 a 21 | < 1.5 | E-SE, S, S-SE | --- | S-SW, S | 5.0 | S-SW, S | --- | S-SW, S | 10.0 | S-SE |
| 23 al 24 | <1.5 | W, NW, N, NE | --- | SW, NW y NE | 3.0 | N, S, E | --- | SW, NW y NE | 10.0 | W-SW |

Notas: * Datos obtenidos del trabajo de Fast et al, 2007

Concentración másica de partículas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en función del tamaño de partícula. Comparación entre días *con y sin influencia* de la ZMCM

Las series de tiempo para las partículas donde además, se identifican los días *con y sin influencia* (anexo D.5) y la prueba U de Mann-Whitney (anexo D.6) permitieron establecer los siguientes resultados:

- Para los diámetros de 0.18, 1.8 y 3.2 μm se observó que durante los días *con influencia* se presentó mayor concentración de partículas que en los días *sin influencia* aunque sus diferencias no son grandes.
- Los diámetros de partícula de 0.32, 5.6 y 10 μm durante los días *con influencia* tuvieron niveles de concentración más altos que en los días *sin influencia*.
- En los tamaños de partícula de 0.56 y 1 μm , la concentración en los días del 1° al 7 (*sin influencia*) fue menor que los días *con influencia*.

Es decir, en todos los diámetros aerodinámicos, durante los días *con influencia* existió una mayor concentración másica de partículas que en los días *sin influencia*, tal como se observa en el siguiente cuadro.

Cuadro 5.4. Concentraciones promedio de los días con y sin influencia de la ZMCM. Porcentaje en el que son mayores los días con influencia

| D_a de las partículas | Sin influencia [µg/m³] | Con influencia [µg/m³] | Porcentaje |
|--|--|--|-------------------|
| 0.18 | 2.28 | 3.52 | 54 |
| 0.32 | 4.69 | 8.20 | 75 |
| 0.56 | 3.48 | 4.23 | 21 |
| 1 | 2.81 | 3.38 | 20 |
| 1.8 | 2.62 | 3.30 | 26 |
| 3.2 | 3.84 | 5.00 | 30 |
| 5.6 | 4.02 | 6.28 | 56 |
| 10 | 2.54 | 4.01 | 58 |

Concentración de iones (µg/m³) en función del tamaño de partícula. Comparación entre días *con* y *sin influencia* de la ZMCM (anexo D.7)

Cloruro (Cl⁻) y sodio (Na⁺). Estos iones, tanto en la fracción fina como en la gruesa, registraron sus mayores niveles de concentración durante los días *sin influencia* (1 al 7 y 14 al 15).

Nitratos (NO₃⁻). Las fracciones *fina* y *gruesa* tuvieron sus mayores concentraciones en los días *con influencia* (9 al 11 y 18 al 21), mientras que en los días *sin influencia*, sus datos fueron escasos y con niveles bajos de concentración.

Sulfatos (SO₄²⁻), amonio (NH₄⁺) y potasio (K⁺). En la fracción *fina* de estos iones, hubo una mayor concentración en los días *sin influencia* (14 al 15 y 23 al 24) que en los días *con influencia* (9 al 11 y 18 al 21). La fracción *gruesa* tuvo muy pocos datos y no fue posible realizar la comparación.

Calcio (Ca²⁺) y magnesio (Mg²⁺). Los intervalos *con influencia* tuvieron concentraciones ligeramente mayores de estos iones que los periodos *sin influencia*.

Meteorología. Comparación entre días *con* y *sin influencia* de la ZMCM (anexo D.8)

Radiación solar global. Esta variable fue similar tanto en los días *sin influencia* como en los días *con influencia*.

Temperatura. Esta variable durante los días *con influencia* fue mayor que en los días *sin influencia*.

Gases contaminantes. Comparación entre días con y sin influencia de la ZMCM (anexo D.9)

El análisis que se presenta corresponde al periodo del 9 al 31 de marzo por la falta de datos en la primera semana.

Los días 14 y 15, los gases tuvieron una disminución en su concentración. Los datos de dirección del viento mostraron que estos provenían del noreste; por lo tanto, no hubo influencia de la ZMCM. La velocidad media fue de 4.5 m/s.

Del 18 al 21 de marzo, la dirección del viento tuvo un componente del S, el cual sería indicativo de influencia de la contaminación generada en la Ciudad de México. El monóxido de carbono (CO), el bióxido de nitrógeno (NO₂) y el ozono (O₃) mostraron un incremento en su concentración en comparación con los días *sin influencia* (marzo 14 y 15). El 18 de marzo, fue observada la concentración máxima de SO₂ de todo el mes. Lo anterior indica que los contaminantes fueron emitidos principalmente por fuentes de emisión no locales.

En marzo 23 y 24, niveles bajos de concentración de CO, NO₂, y O₃ fueron detectados, pero el SO₂ mostró un incremento. Debido a que los vientos en esos días provenían del N hacia T1, una hipótesis sería que los altos niveles de este contaminante pudieron ser originados del parque industrial de Tizayuca, la zona urbana de Pachuca e incluso de Tula, los tres ubicados en el estado de Hidalgo.

CAPITULO 6

6.1 Conclusiones

1) Caracterización de la concentración másica de partículas y de los iones colectados en Tecámac:

- Del análisis gravimétrico y químico se observó que las partículas de diámetro de $0.32\ \mu\text{m}$ presentaron la mayor concentración másica y de los iones SO_4^{2-} y NH_4^+ , por lo que se puede concluir que la principal fuente de emisión es antropogénica.
- Tecámac puede considerarse como una zona de transición ya que ahí la concentración por diámetro de partícula y de los nitratos (NO_3^-) fue similar al que se presenta en un ambiente urbano; mientras que la concentración de sulfatos y amonio (SO_4^{2-} y NH_4^+) fue semejante a la de un ambiente rural impactada por emisiones de áreas urbanas.

2) Diferencias entre el periodo diurno y nocturno de los contaminantes atmosféricos presentes en Tecámac:

- El tamaño de partícula es un factor importante para conocer en una primera aproximación el origen de ellas. Tener una distribución de tamaños para los dos periodos (diurno y nocturno) permite establecer algunas correlaciones con las emisiones asociadas a actividades diarias tanto del lugar como de regiones vecinas.
- En casi todos los tamaños de partículas, el periodo nocturno tuvo mayor porcentaje de iones que el diurno.
- El comportamiento de los gases (monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, bióxido de azufre y ozono) presentaron diferencias entre sus concentraciones diurna y nocturna, debidas principalmente a las fuentes de emisión y la fotoquímica de la atmósfera.

3) *Días en Tecámac con y sin influencia de la ZMCM*

- Existió influencia en Tecámac de la pluma emitida por la ZMCM para algunos días. Los niveles de la concentración másica de partículas tuvieron aumento de un 20% hasta un 75% cuando se presentó influencia de la ZMCM. La concentración de iones también se ve afectada por el transporte de la pluma de la ciudad.
- Todos los gases estudiados se ven fuertemente influenciados. En particular, el SO₂, presentó niveles altos de concentración cuando los vientos provienen de otras zonas, como por ejemplo, del Complejo industrial de Tizayuca o de la Ciudad de Pachuca, Hgo.
- El efecto de la radiación UV en la molécula de NO₂ da como resultado un incremento de la concentración de O₃ debido a la fotólisis del NO₂. Esta relación solo se da si el bióxido de nitrógeno fuera el principal precursor de O₃ en el sitio.

6.2 Referencias bibliográficas

Amador O M (2003) Tesis de Maestría “Estudio de los hidrocarburos policíclicos absorbidos a las aeropartículas < 10 µm del suroeste de la Ciudad de México”. Posgrado en Ciencias Químicas. UNAM.

Arredondo B J C, Castro T, Salcedo D y Sosa G (2006) Una mirada al MILAGRO. Abril-junio 2006 CINVESTAV.

bibliotecas.salud.gob.mx/gsdl/collect/nomssa/index/assoc/HASH0138.dir/doc.pdf, última consulta 15 de junio de 2008. MONÓXIDO DE CARBONO.

bibliotecas.salud.gob.mx/gsdl/collect/nomssa/index/assoc/HASH2cc9.dir/doc.pdf, última consulta 15 de junio de 2008. DIÓXIDO DE AZUFRE.

bibliotecas.salud.gob.mx/gsdl/collect/nomssa/index/assoc/HASH0179.dir/doc.pdf, última consulta 15 de junio de 2008. DIÓXIDO DE NITRÓGENO.

bibliotecas.salud.gob.mx/gsdl/collect/nomssa/index/assoc/HASH0117.dir/doc.pdf, última consulta 15 de junio de 2008. OZONO.

Borja-Aburto V H, Loomis D P, Bangdiwala S y Rascón-Pacheco R a (1997). Ozone, suspended particulates, and daily mortality in Mexico City. *Am. J. Epidemiol.* 145: 258-268.

Borja-Aburto V H, Castillejos M, Gold D R, Bierzwinski S y Loomis D (1998). Mortality and ambient fine particles in Southwest Mexico City, 1993-1995. *Environ Health Perspect.* 106: 849-855.

Bravo-Alvárez H y Torres-Jardón R (2002) Air Pollution Levels and Trends in the Mexico City Metropolitan Area en libro *Urban Air Pollution and Forests*. Mark E Fenn, L I de Bauer, Tomas Hernández-Tejeda Editores. Springer-Verlag, Nueva York, Estados Unidos de América.

Castro T y Salcido A (2006). Influencia de la contaminación atmosférica de la zona metropolitana de la Ciudad de México en tres sitios perimetrales. En *Contaminación Atmosférica V*. Compiladores García-Colín Scherer L y Varela Ham J R. México D. F. El Colegio Nacional. Pág. 119 a 144.

Castro T, Salcido A, Saavedra M I, García J, Ramos R, Retama A, Celada A, Martínez A P (2007) Measurements of gases and particle optical properties during MILAGRO campaign at T1 site. Trabajo presentado en la reunión de noviembre de 2007 en Boulder, Nevada. *Environmental Monitoring and Assessment* 30:49-80.

Cicero-Fernández P (1992) Analysis of TSP, PM10 and PM10/TSP ratio distribution in Mexico City. Presented at the 85nd Annual Meeting of the AWMA Kansas, Miss.

Chow C J, Fujita M E, Watson G J, Lu Z, Lawson R D, Ashbaugh L L (1994) Evaluation of filter-based aerosol measurements during the 1987 southern California air quality

Chow C J, y Watson J G (1998). Guideline on Speciated Particulate Monitoring. Office of Air Quality Planning and Standards (Md-14). U. S. Environmental Protection Agency. Research Triangle Park, NC 27711.

Chow C J y Watson J G (1999). Ion chromatography in elemental analysis of airborne particles in: Elemental Analysis of Airborne Particles Editado por Sheldon Landsberger y Marsha Cretchman. Gordon and Brach Science Publishers. Amsterdam, Holanda.

Chow C J, Watson, J G, Edgerton S A, Vega E (2002), Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City during winter 1997. The Science of the Total Environment, 287 177-201.

Daniel W W (2002) Bioestadística. Base para el análisis de las Ciencias de la Salud (4ª ed.) Editorial limusa, México, D. F.

Edgerton, S.A., Arriaga, J.L., Archuleta, J., Bian, X., Bossert, J.E., Chow, J.C., Coulter, R.L., Doran, J.C., Doskey, P.V., Elliot, S., Fast, J.D., Galney, J.S., Guzman, F., Hubbe, J.M., Lee, J.T., Malone, E.L., Marley, N.A., McNair, L.A., Neff, W., Ortiz, E., Petty, R., Ruiz, M., Shaw, W.J., Sosa, G., Vega, E., Watson, J.G., Whiteman, C.P., Zhong, S. (1999). Particulate air pollution in Mexico City. A Collaborative Research Project. Journal of the Air and Waste Management Association 49, 1221-1229.

Fast y Zhog (1998), Meteorological factors associated with inhomogeneous ozone concentrations within the Mexico City basin. J. Geophys Res., 103:18927-18946.

Fast J D, De Foy B, Acevedo Rosas F, Caetano E, Carmichael G, Emmons L, McKenna D, Mena M, Skamarock W, Tie X, Coulter R L, Barnard J C, Wiedinmyer C, and Madronich S (2007). A meteorological overview of the MILAGRO field campaigns. Atmos. Chem. Phys. 7: 2233–2257.

Falcón Y I, Ramírez C R, Meza J E, Daisey J M, y Lioy P J (1988). Contaminación por partículas atmosféricas en la Ciudad de México. Geof. Int. 27-1: 99-110.

Fuentes-Gea A y García Gutierrez (1990) Air pollution trends in Mexico City, TSP (1976-1984). Presented at the 83nd Annual Meeting of the AWMA Vancouver, B. C.

Finlaynson-Pitts B and Pitts J N (2000), Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Theory, Experiments, and Applications,. San Diego California, Academic Press, Estados Unidos de América, pág. 349, 352, 354, 356, 358, 375, 377, 378, 380, 381, 383, 384, 385, 386, 389, 390.

Finlaynson-Pitts B and Pitts J N (1986), Atmospheric Chemistry: FUNDAMENTALS AND EXPERIMENTAL TECHNIQUES. A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION JOHN WILEY AND SONS. Estados Unidos de América.

Finlaynson-Pitts B and Pitts J N (2000), Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Theory, Experiments, and Applications,. San Diego California, Academic Press, Estados Unidos de América, pág. 349, 352, 354, 356, 358, 375, 377, 378, 380, 381, 383, 384, 385, 386, 389, 390.

galileo.inegi.org.mx/website/mexico/viewer.htm

Gilbert, Richard O (1987) Statistical methods for environmental pollution monitoring. New York : Van Nostrand Reinhold. Anexo C.

Godish T. (2004) Air Quality . Lewis Publishers, E. U. A.

Hinds W C (1982). Aerosol technology : Properties, behavior, and measurement of airborne particles. New York. J. Wiley.

Hobbs P V (2000) Introduction to atmospheric chemistry : a companion text to Basic physical chemistry for the atmospheric sciences. Cambridge University.

Huang Z, Harrison M R, Allen G A, James D J, Tilling M R, Yin J (2004) Field intercomparison of filter pack and impactor sampling for aerosol nitrate, ammonium, and sulphate at coastal and inland sites. Atmospheric Research 71, 215-232.

Inventario de emisiones. Zona Metropolitana del Valle de México (2004) Secretaria del Medio Ambiente. Gobierno del Distrito Federal.

Jacobson M Z (2002), Atmospheric pollution history, science, and regulation. Cambridge University Press. United Kingdom.

Jazcilevich A D, García A R, Ruiz Suárez LG (2003) A study of air flow patterns affecting pollutant concentrations in the central region of México. Atmospheric Environment 37, 183-193.

Jiménez J C, Raga G B, Baumgardner, Castro T, Rosas I, Báez A and Morton O (2004). On the Composition of Airborne Particles Influenced by Emissions of the Volcano Popocatepetl in Mexico. Natural Hazards 31: 21-37.

John W, Wall M S, Ondo L J y Winklmayr W (1990) Modes in the size distribution of atmospheric inorganic aerosol. Atmospheric Environment 24A (9) 2349-2359.

Kondratyev KY, Ivlev L S, Krapivin V F, Varotsos C A (2006). Atmospheric Aerosol Properties. Formation, Processes and Impacts. Praxis Publishing Ltd, Chichester, UK. Impreso en Alemania.

Lowry W. P (1975) Compendio de apuntes para la formación del personal meteorológico de la clase IV/preparado por W. P. Lowry; auspiciado por la Secretaría de Agricultura y Ganadería. Dirección General de Geografía y Meteorología; Organización Meteorológica Mundial; traducción al castellano dirigida y revisada por Jacobo Lopez de Rego. México, Servicio Meteorológico Nacional.

Marple, V.A., Rubow, K. L., Behm, S.M. (1991). A microorifice uniform deposit impactor (MOUDI): Description, calibration, and use. *J. Aerosol Sci.*, 14, 434–446.

Marques de Cantu María José (1988) Probabilidad y estadística para ciencias químico-biológicas. FES-Zaragoza. UNAM. México, D. F. (Anexo C)

Márquez C, Castro T, Muhlia A, Moya M, Martínez-Arroyo A, Báez A (2005). Measurement of aerosol particles, gases and flux radiation in the Pico de Orizaba National Park, and its relationship to air pollution transport. *Atmospheric Environment* 39: 3877-3890.

Martínez Bolívar Ana Patricia, Romieu Isabelle (1997) Introducción al Monitoreo Atmosférico.

Mészáros E. (1999) Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry. Akadémiai Kiado.

Microsoft Office Excel 2003.

Middlenton P (1995) Capitulo 4. Sources of air pollutants en el libro Composition, chemistry, and climate of the atmosphere. Editor Singh H B. New York: Van Nostrand Reinhold.

Miranda J, Cahill T A, Morales R, Aldape F, Flores J, Diaz,R V (1994) Determination of elemental concentrations in atmospheric aerosols in Mexico City using proton induced X-ray emission, proton elastic scattering, and laser absorption. *Atmospheric Environment* 28,2299–2306.

Moya M, Castro T, Zepeda M, Baez A (2003) Characterization of size-differentiated inorganic composition of aerosols in Mexico City *Atmospheric Environment* 37, 3581-3591.

Moya M, Grutter M, Báez A (2004) Diurnal variability of size-differentiated inorganic aerosols and their gas-phase precursors during January and February of 2003 near downtown Mexico City. *Atmospheric Environment* 38, 5651-5661.

MSP Corporation (1998). Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor. Instruction Manual (MOUDI).U. S. A.

Peralta Rosales Oscar Augusto (2001) "Determinación de carbón negro a partir de monóxido de carbono en la Ciudad de México". Posgrado en Ciencias de la Atmósfera, UNAM.

PROAIRE. Programa para mejorar la calidad del aire en la zona metropolitana del Valle de México. 2002-2010.

Pueschel R F (1995) Capitulo 5. Atmospheric aerosols en el libro Composition, chemistry, and climate of the atmosphere. Editor Singh H B. New York: Van Nostrand Reinhold.

Querol X, Pey M, Minguillón M C, Pérez N, Alastuey A, Viana M, Moreno, T, Bernabè R M, Blanco S, Càrdenas B, Vega E, Escalona E, Ruiz H, Artiñano B (2008) PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign. Atmos. Chem. Phys. 8, 111-128.

Raga, G. B., Baumgardner, Kok G and Rosas I (1999), Some aspects on boundary layer evolution in Mexico City. Atmos. Environ. 33: 5013-5021.

Raga G, Castro T, Baumgardner D (2001) The impact of megacity pollution on local climate and implications for regional environment: Mexico City Atmospheric Environment 35, 1805-1811.

Rivera F (1996). Instrumentación, Mantenimiento y Calibración de Analizadores Automáticos de la Calidad del Aire. Sociedad Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental A. C. Red Automática de Monitoreo de la Calidad del Aire. Junio de 1996. México, D. F.

Rodríguez M. A (2006). Aerosoles atmosféricos: modelos computacionales a escala global. En Contaminación Atmosférica V. Compiladores García-Colín Scherer L y Varela Ham J R. México D. F. El Colegio Nacional. Pág. 218 y 219.

Rodríguez P R (2007) Tesis de licenciatura. Determinación de iones inorgánicos en aerosoles menores o iguales a 10 micras (PM_{10}). UNAM. Facultad de Química.

Rosales Ledezma Sergio (2004) Tesis de Maestría "Determinación de los niveles de hidrocarburos alifáticos y aromáticos policíclicos en aerosol atmosférico del sur de la ciudad de México, México". Posgrado en Ciencias biológicas. UNAM.

Rosas-Pérez I, Ruiz S LG, Grutter de la Mora M, García-Reynoso A, Jazcilevich-Diamant A, Torres-Jardón R (2006) Calidad del aire y la relación Ciudad-bosque. Informae final. Proyecto:SEMARNAT-CONACYT CO1-0881/A1. Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM. México D. F. 113 pp.

Salcedo D, Onash T B, Dzepina K, Canagaranta M R, Zhang Q, Huffman J A, De Carlo P F, Jayne J T, Mortimer P, Worsnop D R, Kolb C E, Johnson K S, Zuberi B, Marr L C, Volkamer R, Molina L T, Molina M J, Cardenas B, Bernabe R M, Márquez C, Gaffney J S, Marley N A, Laskin A, Shutthanandan, Xie Y, Brune W, Leshner R, Shirley T, y Jimenez J L (2006). Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol MAss Spectrometry: results from the CENICA Supersite (2006) Atmospheric Chemistry and Physics 6, 925-946.

Salcido A., Sozzi, R., Castro T (2004). Least squares variation approach to the convective mixing height estimation problem. Environment Model Software 18, 951-957.

Santos-Burgoa C, Rojas B L., Linker F, Alatorre E W R (1993). La salud ambiental en México. Perspectivas en salud pública. Cuernavaca, Mor. Pág. 41 a 54.

Secretaría del Medio Ambiente e Instituto Nacional de Salud Pública (1996) ¿Dónde causa daño? - Respuesta a preguntas sobre contaminación y salud. Fascículo impreso por Grupo Arma S.A. de C.V. México.

Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal (2007) La calidad del aire en la Zona Metropolitana del Valle de México 1986-2006.

Seinfeld J H y Pandis S N (1998) Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. New York. J Wiley.

Siegel S y Castellan J (1995) Estadística no paramétrica Aplicada a las ciencias de la conducta. Trillas. México, D. F.

Statistica” versión 5.1, edición 1997.

Trejo Medina Norma (2008), Tesis de Maestría “Estudio de la contaminación atmosférica en tres sitios perimetrales de la Ciudad de México: Santa Ana, Xicalco y Ávila Camacho”. Posgrado en Ciencias Químicas, UNAM.

Turco R. (2002) Earth under siege : from air pollution to global change. New York, Oxford University.

U.S. EPA, 2004. Air Quality Criteria for Particulate Matter, EPA/600/P-99/002aF. Research Triangle Park, NC, October 2004.

Vega E, Reyes E, Sánchez G, Ortiz E, Ruiz M, Chow J Watson J, Edgerton S (2002). Basic statistics of PM_{2.5} and PM₁₀ in the atmosphere of Mexico City. The Science of the Total Environment 287: 167-176.

Vega E, Ruiz H, Martínez-Villa G, Sosa G, González-Ávalos E, Reyes E, y García J (2007) Fine and Coarse Particulate Matter Chemical Characterization in a Heavily Industrialized City in Central Mexico during Winter 2003. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 57:620–633

Wall M S, John W y Ondo L J (1988) Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species. *Atmospheric Environment* 22 (8) 1649-1656

Wark Kenneth y Warner Cecil, (1990). Contaminación del aire. Origen y Control. Ed. Limusa. México.

www.epa.gov/air/urbanair/6poll.html, última consulta 12 de mayo de 2008.

www.sagarpa.gob.mx/dlg/edomex/Ddr2/Municipios/Tecamac.htm. Última consulta 12 de mayo de 2008.

www.siem.gob.mx/siem2008/ última consulta agosto 2008

www.sma.df.gob.mx/imecaweb/boletin/bol0306/, última consulta el día 10/junio/2008.

www.sma.df.gob.mx/simat/pnozon.htm, última consulta el día 10/junio/2008.

www.sma.df.gob.mx/simat/gif6.htm para CO, última consulta el día 10/junio/2008

www.sma.df.gob.mx/simat/gif5.htm para SO₂, última consulta el día 10/junio/2008

www.sma.df.gob.mx/simat/gif4.htm para NO₂, última consulta el día 10/junio/2008

www.sma.df.gob.mx/simat/gif3.htm para O₃, última consulta el día 10/junio/2008

http://www.tecamac.org/blog/?page_id=22 / última consulta 12 de mayo de 2008.

www.teledyne-api.com/manuals/ Consulta de Teledyne API Model 400A O3 Analyzer Instruction Manual, 02260, Rev. F. pag. 4-1. Última consulta 20 de mayo de 2008.

www.uttecamac.edu.mx/

www.who.int/en/ última consulta 12 de mayo de 2008.

Zhang Q, Jimenez J L, Canagaratna M R, Allan J D, _Coe H, Ulbrich I, Alfarra M R, Takami A, Middlebrook, Sun Y L, Dzepina K, Dunlea E, Docherty K, DeCarlo P F, Salcedo D, Onasch T, Jayne J T, Miyoshi T, Shimono A, Hatakeyama S, Takegawa N, Kondo Y, Schneider J, Drewnick F, Borrmann S, Weimer S, Demerjian K, Williams P, Bower K, Bahreini R, Cottrell L, Griffin R J, Rautiainen J, Sun J Y, Zhang Y M (2007). Ubiquity and dominance of Oxidized Species in Organic Aerosols in Anthropogenically-Influenced Northern Hemisphere Mid-latitudes *Geophysical Research Letters*, 34, L13801, doi: 10.1029/2007GL029979.

Zepeda Pérez Mónica Beatriz (2003) Tesis de maestría "Composición química de partículas finas de la zona suroeste de la Cd. de México". Posgrado de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM.

ANEXO A. OPERACIÓN DEL MOUDI

La siguiente información fue tomada de Marple et al 1991; MSP Corporation, 1998.

A.1 Principio de operación. Es el mismo que usan los impactores inerciales en cascada con múltiples orificios. En cada etapa el aire cargado con partículas choca sobre una placa de impacción, las partículas cuyo tamaño es mayor que el tamaño de corte nominal de la etapa, cruzan las líneas de flujo y son recolectadas sobre el plato de impacto. Las partículas pequeñas con menos inercia no cruzan las líneas de flujo y pueden pasar a la próxima etapa donde los orificios son más pequeños. En las etapas posteriores y a medida que se reduce el tamaño de los orificios la velocidad del aire a través de ellos aumenta y las partículas más finas pueden ser colectadas.

Cada etapa contiene un plato de impacto y un plato con orificios (Fig A1). La rotación en el MOUDI es generada por anillos de engranaje que poseen las etapas con números impares, las cuales se acoplan a un eje de transmisión central en la cabina de rotación. Las otras etapas permanecen inmóviles, esto se hace mediante ganchos que impiden su rotación. Este principio le permite al equipo realizar una depositación uniforme de las partículas.

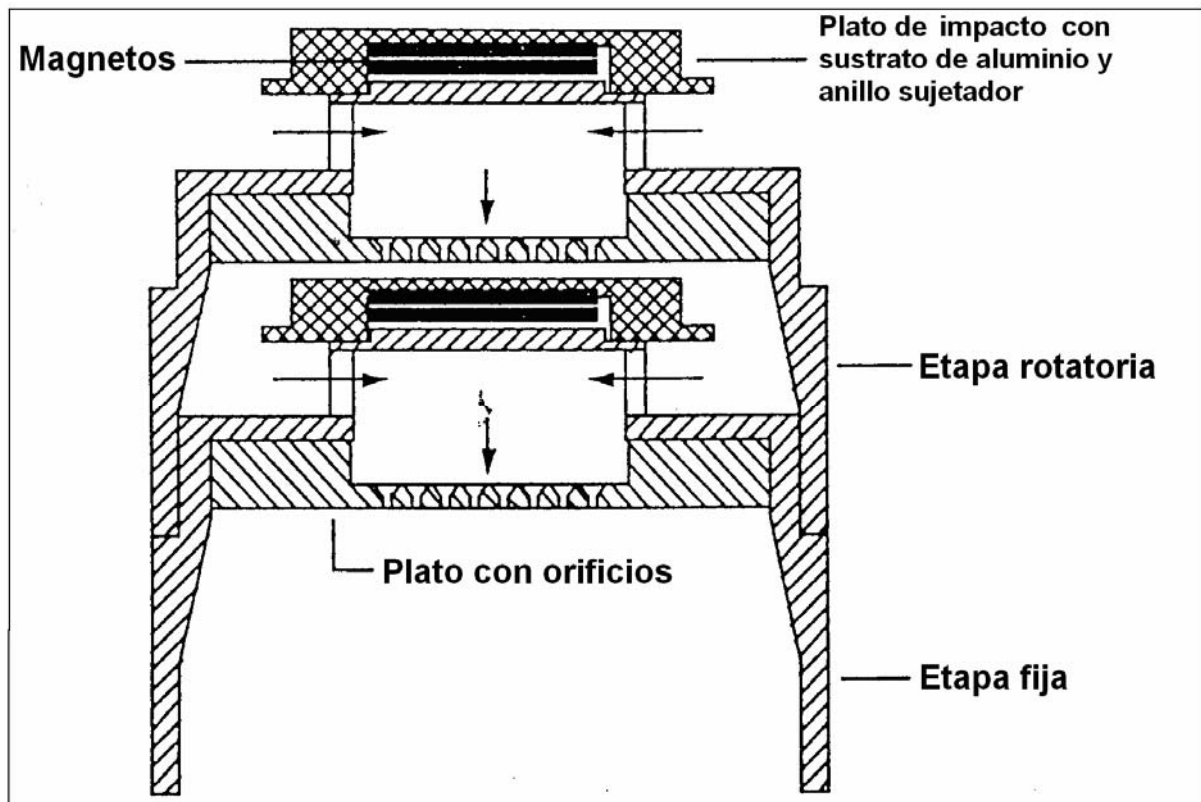


Figura A1. Diagrama de una etapa típica del MOUDI

A.2. Descripción del MOUDI. Consta de dos estructuras básicas: el impactor en cascada y la cabina rotatoria. El impactor puede ser usado sin la cabina rotatoria pero las partículas colectadas no se distribuirían uniformemente sobre el plato de impacto. La Figura A2 muestra el impactor en su forma simple (a) sin rotación y con los engranajes que hacen rotar las etapas impares (b).

Aunque el MOUDI puede ser considerado de 8 etapas un plato de impacto puede ser colocado sobre la primera etapa. Este plato junto con el tubo de entrada pueden constituir la etapa 0 y las partículas que se removerán en esta etapa tendrán tamaños muy grandes inclusive mayores de $18\mu\text{m}$.

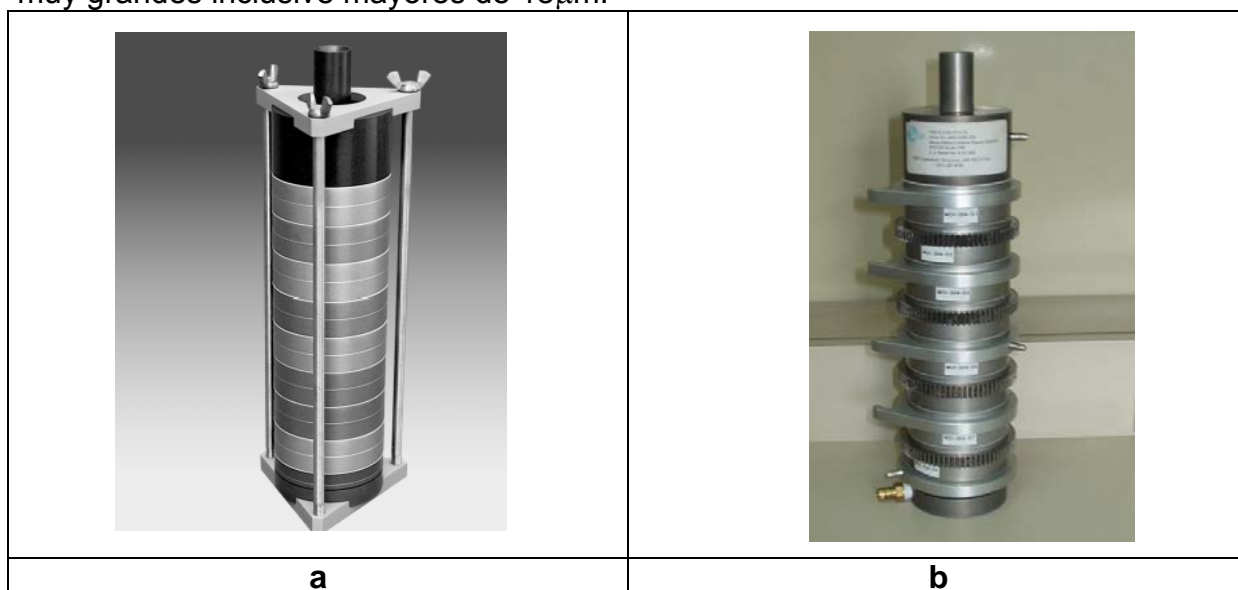


Figura A2. Versión del impactor sin rotación (a) y con los engranajes que hacen rotar las etapas impares (b)

A.2.1 Partes principales del MOUDI

A. 2.1.1 Platos con orificios. Platos metálicos que poseen un gran número de orificios que van desde 10 hasta 2000, realizados mediante una maquina perforadora computarizada. El número y diámetro de los orificios determina el tamaño de las partículas que se atrapan en el plato de impacto.

A.2.1.2 Plato de impacto. Plato metálico ubicado debajo del plato de orificios, sobre este se impactan las partículas que vienen en el flujo de aire. Sobre este plato se coloca una fina hoja de aluminio asegurada mediante un anillo la cual funciona como filtro, colectando las partículas. Los platos de impacto están magnéticamente asegurados en cada etapa (Fig A3).



Figura A3. Una etapa del MOUDI con su plato de impacto

A.2.1.3 Montaje de Rotación. El dispositivo para hacer rotar la etapas del impactor es el que ayuda a que la depositación de las partículas sobre el plato de impacto sea uniforme. Este consiste de un motor eléctrico conectado a un eje con piñones de engranaje (Fig A4).



Figura A4. El impactor MOUDI en su estructura rotatoria

A.3. Principio teórico del MOUDI. El impacto de una partícula depende de la fuerza de fricción sobre ella, de su momentum y de su tiempo efectivo de desplazamiento a través del plato. El principal parámetro que gobierna la recolección de partículas en un impactor inercial es el número de Stokes (St) definido como:

$$St = \frac{\tau U}{W} = \frac{\rho_p C_c d_p^2 U}{9\mu W},$$

Ecuación A1

Donde:

- W = diámetro de orificios
- U = velocidad promedio del aire al salir de los orificios
- ρ_p = densidad de la partícula
- C_c = factor de deslizamiento de Cunningham
- μ = viscosidad del aire
- d_p = diámetro de la partícula

El número de Stokes es un parámetro adimensional que puede ser usado para predecir si una partícula chocará sobre el plato de impacto de la etapa o seguirá por las líneas de flujo fuera de la región de impacto permaneciendo en la corriente de aire.

Es muy común y práctico usar $(St)^{1/2}$ como un parámetro de tamaño adimensional de partícula para definir $(St50)^{1/2}$ como el valor correspondiente a d_p50 que indica el valor de d_p recolectado con el 50% de eficiencia.

De acuerdo a esto se puede definir:

$$\sqrt{St50} = D_{50} \sqrt{\frac{\rho_p VC}{9\mu W}}$$

Ecuación A2

El análisis de los términos en la ecuación A2 revela las alternativas operacionales del equipo que pueden ser empleadas para obtener pequeños valores de d_p50 . Por ejemplo $(St50)^{1/2}$, ρ_p , y μ son constantes que no pueden ser variadas para disminuir los valores capturados de d_p50 y V no puede sobrepasar la velocidad del sonido para evitar las pérdidas de partículas por rebote en las paredes convergentes de los orificios.

Los únicos parámetros que pueden ser ajustados en la ecuación A2 para favorecer la recolección de partículas más pequeñas son el factor de deslizamiento de Cunningham (C) y el diámetro de los orificios (W).

De acuerdo con lo anterior se puede recolectar partículas más pequeñas si se incrementa el factor de deslizamiento C operando el impactor a bajas presiones. A presiones tan bajas como 3 KPa (0.03 Atm) se reportó la recolección de partículas con diámetros de 0.05 μm .

El otro método para la recolección de partículas pequeñas que es empleado en el MOUDI, es el uso de orificios muy pequeños. El radio pequeño de estos orificios permite la recolección de partículas a bajas velocidades de flujo de aire (velocidad del aire al pasar por el orificio) y bajas presiones.

En el MOUDI de 10 etapas, el uso de múltiples micro orificios permiten que en la etapa final (2000 orificios con diámetro de $52 \mu\text{m}$) se puedan recolectar partículas con un tamaño nominal de $0.056 \mu\text{m}$, empleando una tasa de flujo de 30 L/min a través del impactor.

A.3.1 Separación de partículas. La separación de las partículas en el MOUDI ocurre al hacer impactar aire cargado con partículas en los platos colocados en cada una de las etapas. El aire con las partículas pasa a través de los orificios y choca sobre una colección de platos orientados perpendicularmente a la componente axial de los orificios. Las partículas con alta inercia no pueden seguir las líneas de flujo y colisionan sobre la superficie de la placa de impacto como se ve en la figura A5.

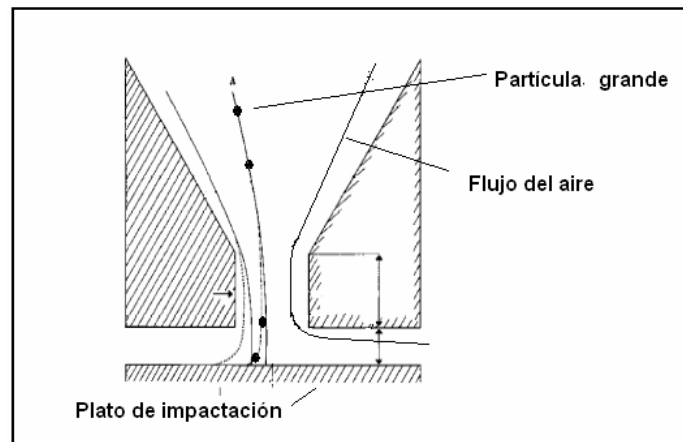


Figura A5. Representación esquemática del impacto de una partícula

El tamaño de las partículas recolectadas en cada etapa depende del diámetro, de la geometría del orificio y de la velocidad del flujo de aire (Fig A6).

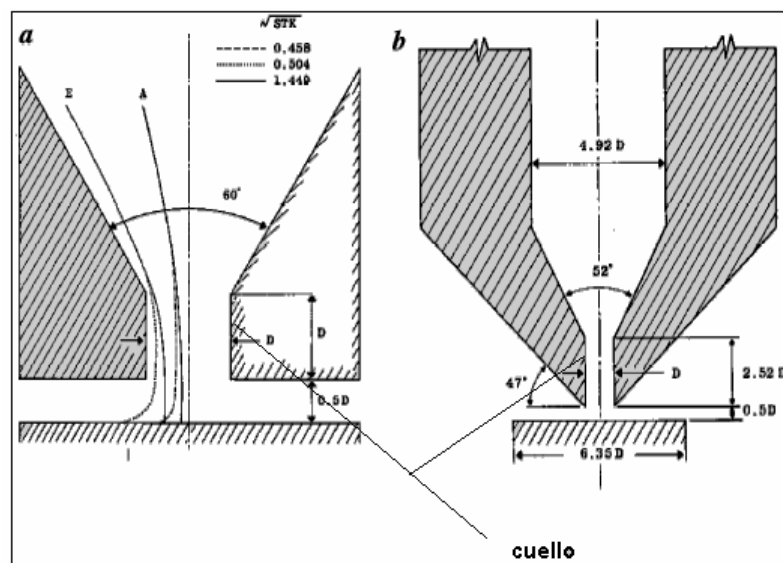


Figura A6 Representación de dos orificios con diferentes diámetros.

El impacto de las partículas también puede ser afectado levemente por la distancia entre la salida del orificio y el plato de impacto. (Fig A7).

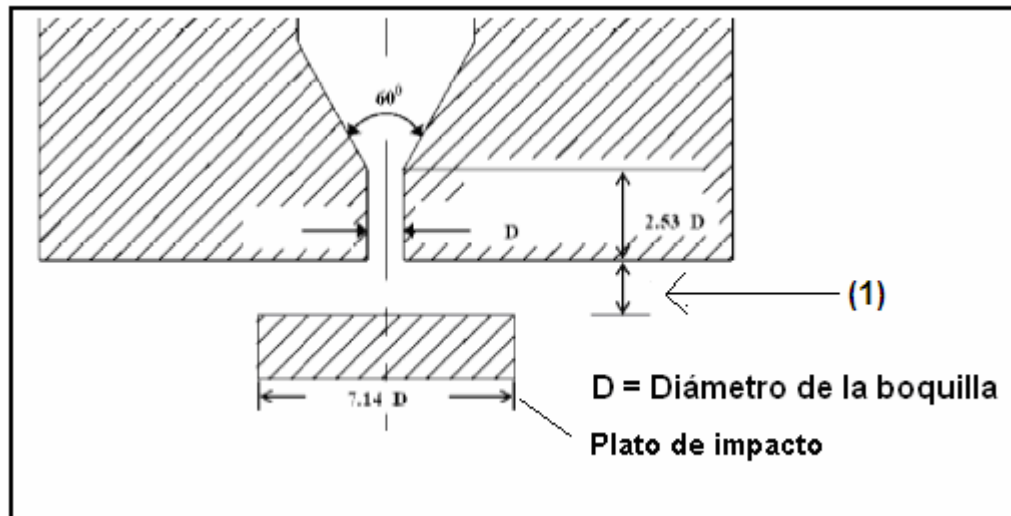


Figura A7 Distancia entre el orificio y la placa de impacto.

A.3.2 Deposición uniforme. La característica de deposición uniforme en el MOUDI fue incorporada originalmente para facilitar la determinación de la composición elemental de las partículas en las placas mediante el análisis por fluorescencia de rayos X (Dzubay y Rickiel, 1978). La deposición uniforme se logró colocando múltiples orificios en distancias específicas del centro de rotación de cada etapa y rotando el plato de impacto debajo de los orificios (Marple et al, 1981).

A.3.3 Curvas de eficiencia. El funcionamiento del impactor en cascada MOUDI se caracteriza por un sistema de curvas que muestran la eficiencia de recolección de partículas en cada etapa. El punto correspondiente a una eficiencia del 50% se refiere al tamaño nominal de la partícula en esa etapa (Fig A8).

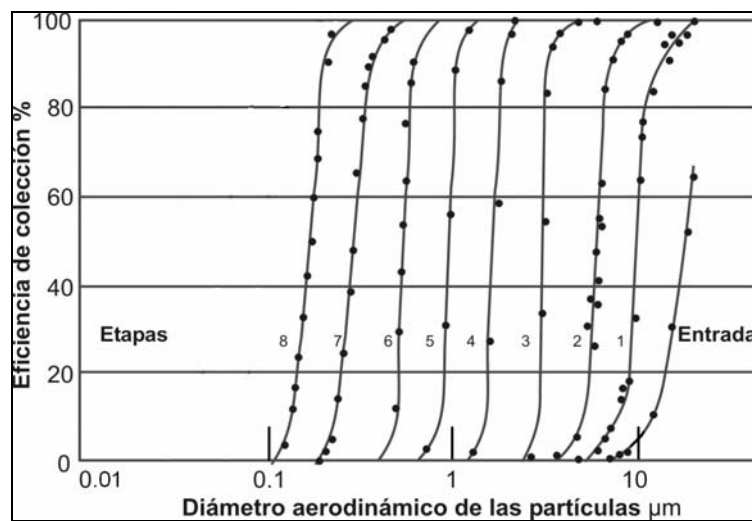


Figura A8 Curvas de eficiencia para el MOUDI de 8 etapas

Para una serie de curvas de eficiencia con pendientes infinitas, todas las partículas con diámetros mayores que el diámetro nominal (d_{p50}) serán colectadas y las partículas menores pasaran a la próxima etapa. En la práctica, las curvas de eficiencia tienen pendientes finitas lo cual genera el cruce entre tamaños de partículas entre etapas vecinas.

Para cada etapa existe un tamaño nominal de partícula que pueden ser colectadas como se muestra en la tabla A1.

Tabla A1. Tamaños nominales

| ETAPA | Tamaño nominal (μm) | Calibración (μm) | Numero de orificios en la etapa |
|----------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| <i>entrada</i> | 18 | 18 | 1 |
| 1 | 10.0 | 9.9 | 3 |
| 2 | 5.6 | 6.2 | 10 |
| 3 | 3.2 | 3.1 | 10 |
| 4 | 1.8 | 1.8 | 20 |
| 5 | 1.00 | 1.00 | 40 |
| 6 | 0.56 | 0.56 | 80 |
| 7 | 0.32 | 0.32 | 900 |
| 8 | 0.18 | 0.18 | 900 |

La forma de las curvas de eficiencia depende del número de Reynolds definido como:

$$Re = \frac{U W \rho}{\mu}$$

Ecuación A3

Donde:

- ρ = densidad del aire.
- μ = viscosidad del aire.
- U = velocidad del aire.
- W = diámetro del plato de impacto.

A.4. Forma de uso del MOUDI

A.4.1 Filtros. Antes de poner en uso el MOUDI, se deben escoger los filtros apropiados que se colocaran sobre cada una de las etapas, estos filtros pueden ser de 47 o de 37 mm de diámetro y se seleccionan de acuerdo al tipo de análisis que se realizara a las partículas.

Por ejemplo si las partículas que se recolectaran son sólidas y pueden rebotar, es importante aplicar una película de grasa o aceite sobre el filtro para que éstas queden retenidas. Si el método de análisis que se realizará a las partículas es fluorescencia de rayos X, se debe colocar un filtro limpio de bajo peso molecular como el teflón. Para análisis de distribuciones de masa se recomienda usar una membrana de teflón o filtros de fibra de vidrio.

Estos filtros deben ser fijados sobre la superficie de análisis mediante un sujetador y la única condición que se debe cumplir es no afectar la distancia entre el orificio y el plato de impacto además el filtro debe tener la superficie suficiente para coleccionar el total de las partículas.

A.5. Operación del equipo

A.5.1 Preparación del filtro. Para colocar los filtros sobre los platos de impacto se debe disponer de un laboratorio muy limpio, además se deben manipular con guantes plásticos previamente lavados con metanol.

A.5.2 Preparación de los platos de impacto. Estos deben ser alistados e insertados en el impactor antes de salir del laboratorio. Los 8 o 10 platos de impacto, deben ser colocados en forma secuencial.

El equipo debe estar totalmente listo antes de llegar a la zona de muestreo.

A.5.3 Bomba de succión. Antes de encender la bomba se debe de revisar que todas las válvulas estén correctamente abiertas y se debe garantizar que todos los parámetros de funcionamiento están en sus medidas de referencia. Además se debe encender y observar que los medidores de presión marcan los valores correctos.

A.5.4 Desensamblaje del equipo. Se debe realizar en un laboratorio limpio y se debe seguir la secuencia contraria del proceso de ensamblaje, retirar cada tapa cuidadosamente. Los filtros se deben retirar meticulosamente con guantes de plásticos limpios sin tocar las partículas recolectadas.

ANEXO B. EQUIPOS USADOS EN EL MONITOREO DE GASES Y EN EL ANÁLISIS QUÍMICO

B.1 Monóxido de carbono (CO). Se utilizó un analizador API 300 para medir la concentración de CO; su principio de operación (Espectroscopia no dispersiva por correlación de filtro gaseoso) se fundamenta en la absorción de radiación infrarroja (IR) por las moléculas de CO en una longitud de onda cercana a los 4.7 micrómetros. La Figura B.1 muestra el diagrama de este equipo. La luz infrarroja es emitida por un elemento incandescente, el cual pasa a través de una rueda giratoria que alterna una celda de nitrógeno (celda de medición) y una celda con mezcla CO/nitrógeno (celda de referencia), a una velocidad de 30 ciclos por segundo. El haz de luz es modulado en pulsos de referencia y de medición. El haz se introduce a la cámara de reacción en donde es reflejado internamente por la acción de espejos colocados en los extremos de la cámara. Dentro de la cámara de reacción se mantiene un flujo constante de aire ambiente. Cuando el haz pasa por la mitad que contiene nitrógeno puro, la energía infrarroja lo traspasa sin sufrir mayor atenuación, produciendo un haz de medición que al llegar a la cámara de reacción sufrirá una atenuación por efecto de las moléculas de CO. Cuando el haz infrarrojo atraviesa la mitad del filtro de gas conteniendo CO saturado, la energía infrarroja es atenuada totalmente y el CO existente en la muestra de aire no puede atenuar más la señal. El efecto del filtro rotatorio es producir una señal modulada, cuya amplitud es proporcional a la concentración de CO en la muestra. Finalmente el haz sale de la cámara hacia un detector de energía IR, la respuesta del detector es procesada electrónicamente para determinar la concentración del compuesto. La salida del detector es electrónicamente demodulada para generar dos señales de corriente directa, CO MEAS (CO medido) y CO REF (CO de referencia), estos voltajes son proporcionales a la intensidad de la luz en el detector durante el pulso de medición y el pulso de referencia.

La presencia de otros gases en la cámara de reacción no causan modulación de la señal detectada ya que atenúan por igual los haces de referencia y de medición. Esta técnica se conoce como método de correlación de IR. Esta técnica permite lograr una sensibilidad a escala completa de una parte por millón (ppm) y un límite de detección de 0.02 ppm (Rivera, 1996; www.sma.df.gob.mx/simat/gif6.htm).

El equipo cuenta con certificación como Método de Referencia para la medición de monóxido de carbono por parte de la Agencia de Protección del Ambiente de los Estados Unidos (U. S. EPA, por sus siglas en inglés). El principio de operación cumple con los requerimientos para Métodos de Referencia descrito en la NOM-034-ECOL-1993. El método puede presentar interferencias por vapor de agua y bióxido de carbono.

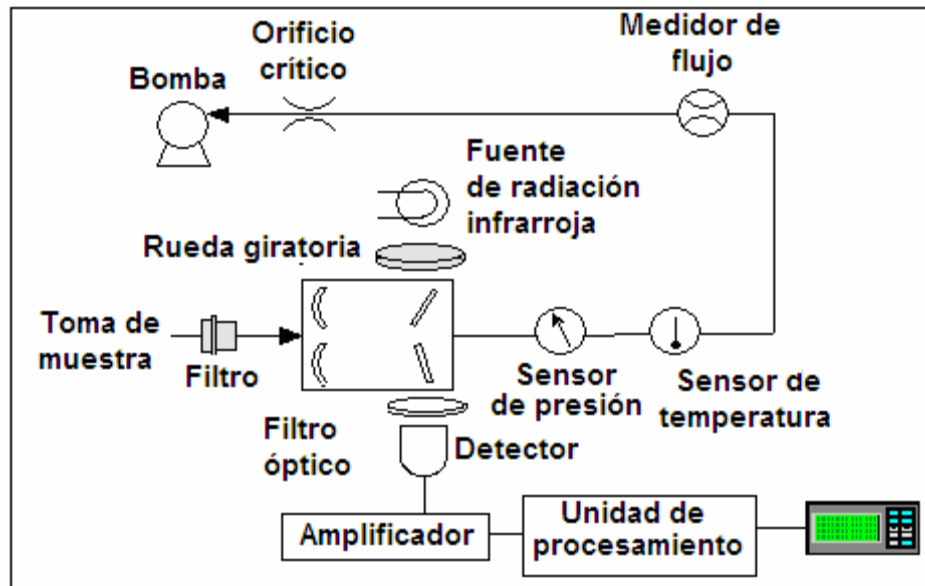


Figura B.1 Esquema del analizador de CO

B.2 Bióxido de azufre (SO₂). El principio de operación del analizador API 100 es el método de fluorescencia de SO₂, el cual aprovecha la propiedad de las moléculas del SO₂ de emitir luz al decaer desde un estado electrónico de excitación después de ser irradiadas con luz ultravioleta. La figura B.2 muestra el diagrama de los componentes de este equipo. En el analizador, una lámpara de luz ultravioleta (UV) emite radiación que atraviesa un filtro de 214 nm, esta radiación excita las moléculas de SO₂ a un nivel electrónico superior, las cuales al regresar al estado basal emiten luz en el intervalo de 220 a 240 nm, esta emisión fluorescente es medida por un tubo fotomultiplicador (PMT, por sus siglas en inglés) con un filtro de 250 a 390 nm. La energía luminiscente que incide sobre el tubo fotomultiplicador se procesa para convertirla en una señal de tensión directamente proporcional a la energía contenida en el haz que se analiza como muestra. (Rivera, 1996; www.sma.df.gob.mx/simat/gif5.htm).

El analizador cuenta con la certificación como método equivalente para la medición de SO₂ por la Agencia de Protección del Ambiente de los Estados Unidos. El principio de operación del analizador cumple con los requerimientos para métodos equivalentes descrito en la sección 11 de la NOM-038-ECOL-1993.

Interferencias. El método puede presentar interferencias por hidrocarburos aromáticos policíclicos, los cuales tienen la propiedad de absorber en la región del ultravioleta, para minimizar esta interferencia el analizador API cuenta con un supresor de hidrocarburos. Otras interferencias se presentan en presencia de: condensación de vapor de agua en las líneas, de altas concentraciones de azufre o por la presencia de fuentes de combustión cercanas al punto de muestreo.

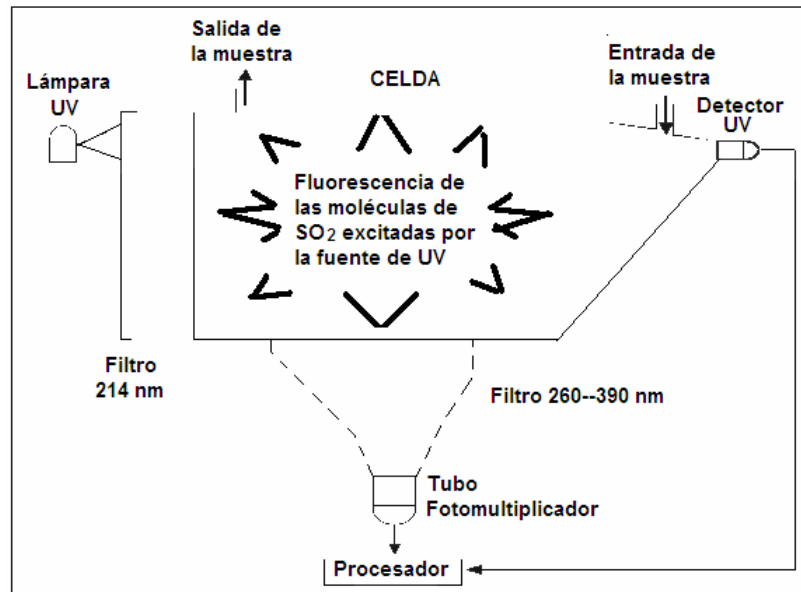
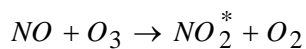


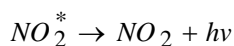
Figura B.2 Esquema del analizador de SO_2

B.3 Óxidos de nitrógeno (NO_x). El analizador API 200 fue usado para medir las concentraciones de óxidos de nitrógeno durante la campaña; su principio de operación es el de quimicoluminiscencia o quimiluminiscencia. La figura B.3 muestra el diagrama de la distribución de los componentes de este equipo (www.sma.df.gob.mx/simat/gif4.htm).

Operación. La muestra de aire entra al analizador a través de un capilar (para controlar el flujo de entrada), y es dirigida hacia una válvula solenoide de tres vías que cuando dirige la muestra de aire directamente a la cámara de reacción produce la siguiente reacción química:

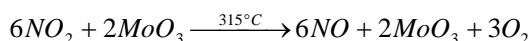


La emisión de luz ($h\nu$) se produce cuando las moléculas excitadas de NO_2^* decaen hacia estados de menor energía.



El instrumento entonces mide la intensidad luminosa de la reacción quimiluminiscente entre el óxido nítrico (NO) y el ozono (O_3). La luminiscencia emitida corresponderá a la concentración de NO presente en la muestra ($NO_{muestra}$).

Para medir el dióxido de nitrógeno (NO_2) de la muestra es necesario reducirlo a NO por medio de un convertidor catalítico de molibdeno calentado a $315^\circ C$:



En este caso, la luminiscencia emitida corresponderá a la suma de *NO muestra* más el NO_2 reducido, la concentración medida es equivalente a la concentración total de óxidos de nitrógeno NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$).

La concentración de NO_2 se calcula de la diferencia entre NO y NO_x (Rivera, 1996).

El principio de operación del instrumento cuenta con la certificación como Método de Referencia para la medición de dióxido de nitrógeno (NO_2) por la Agencia de Protección del Ambiente de los Estados Unidos cuando se emplea en cualquier intervalo entre 0-0.5 ppm o 0-1 ppm. El principio de operación cumple con los requerimientos para Métodos de Referencia descrito en la NOM-037-ECOL-1993.

Interferencias. El método puede presentar interferencias por la presencia de vapor de agua en concentraciones superiores a 20 ppm. La reducción catalítica de NO_2 a NO usando molibdeno calentado puede presentar interferencias por la reducción de nitratos de peroxiacetilo (a 375 °C y 450 °C); nitrato de etilo, nitrito de etilo, HONO y HNO_3 (a 350 °C, 375 °C y 450 °C); nitrato de metilo, nitrato de n-propilo, nitrato de n-butilo y nitrocresol (a 450°C).

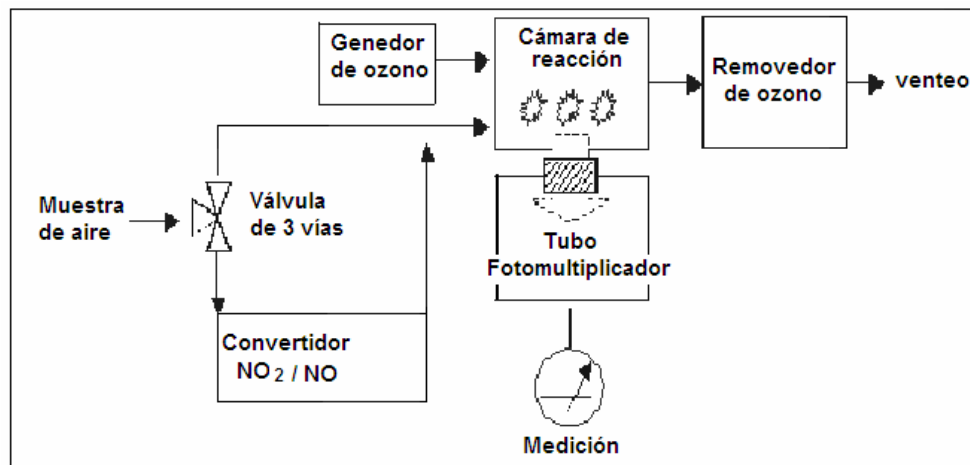


Figura B.3 Esquema del analizador de NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$)

B.4 Ozono (O_3). El analizador API 400 fue usado para medir la concentración de O_3 ; emplea el método de fotometría en la ventana específica del ultravioleta (UV) que se fundamenta en la absorción de UV de longitud de onda de 254 nm debida a una resonancia electrónica interna en la molécula de O_3 . La figura B.4 muestra el diagrama de las partes de este equipo. Los analizadores utilizan una lámpara de mercurio que emite casi la totalidad de los rayos UV en una longitud de onda de 254 nm. Estos rayos UV iluminan una celda o tubo de vidrio hueco que se llena alternativamente con la muestra de aire ambiente y con la muestra a la cual previamente se ha removido el ozono por medio de un catalizador (www.sma.df.gob.mx/simat/gif3.htm; Rivera, 1996)

La concentración se calcula de la relación de intensidades de la luz que pasa a través del gas depurado y de la luz que pasa a través de la muestra, empleando la relación de Beer-Lambert:

$$[O_3] = \frac{10^9}{\alpha \times L} \times \frac{T}{273 K} \times \frac{29.92 \text{ inHg}}{P} \times \ln \frac{I}{I_0}$$

Donde:

I = Intensidad de luz que atraviesa la muestra

I_0 = Intensidad de luz que atraviesa la muestra libre de ozono

α = Coeficiente de absorción

L = Longitud de recorrido

$[O_3]$ = Concentración de ozono en ppb

T = Temperatura de la muestra en grados Kelvin

P = Presión en pulgadas de mercurio

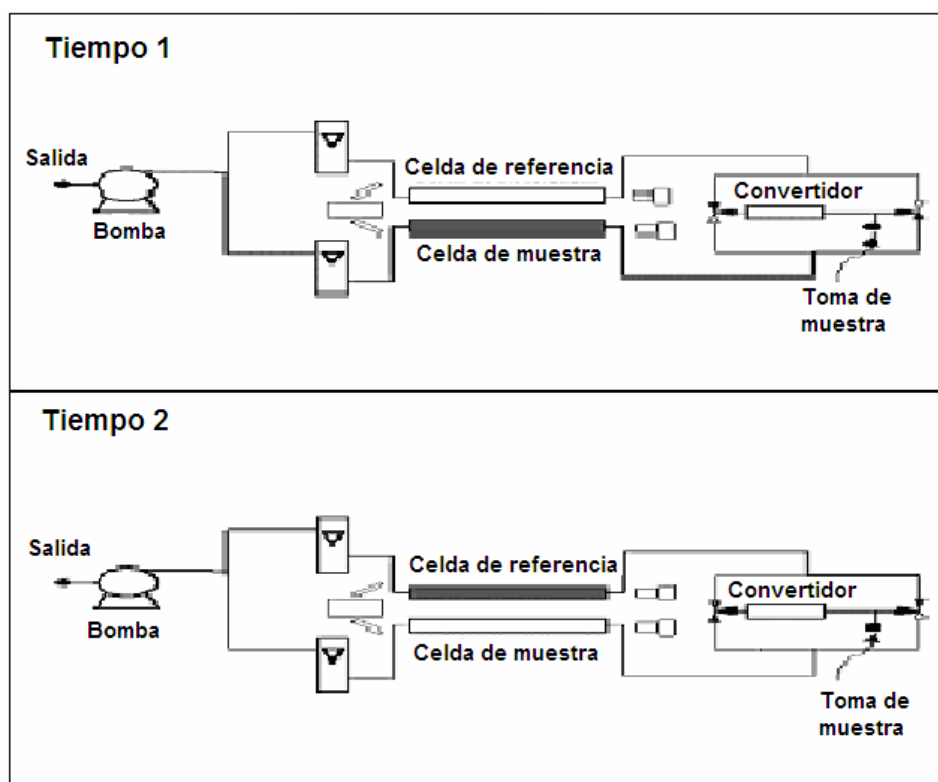


Figura B.4 Las celdas funcionan alternadamente como celda de referencia (Tiempo 1) y como celda de muestreo (Tiempo 2)

La concentración de O_3 depende sobre todo de la relación de la intensidad de la luz llamada transmitancia (I/I_0). El cálculo de la concentración se corrige para la densidad de la muestra empleando los valores de temperatura y presión medidos simultáneamente por el instrumento.

El coeficiente de absorción (α) es un número que refleja la habilidad del ozono para absorber la luz a 254 nm. La absorción a lo largo del tubo de absorción determina cuantas moléculas están presentes en la columna de gas. La I y la I_0 son convertidas a voltaje por el modulo detector-preamplificador. Dicho voltaje es digitalizado por el convertidor analógico digital (ADC por sus siglas en inglés) a una resolución de 80,000 muestras/segundo. La información de la señal digitalizada junto con la de otras variables, ingresan a una computadora interna del equipo, la cual calcula la concentración usando la ecuación arriba descrita. (www.teledyne-api.com/manuals/)

El principio de operación del instrumento cuenta con la certificación como Método Equivalente para la medición de ozono por la Agencia de Protección del Ambiente de los Estados Unidos cuando se opera en cualquier intervalo entre 0-100 ppb y 0-1000 ppb (EQOA-0092-087). Cumple con los requerimientos para métodos equivalentes descrito en la NOM-036-ECOL-1993.

Interferencias. El método puede presentar interferencias cuando el monitoreo se realiza en presencia de altas concentraciones de hidrocarburos aromáticos, cuando ocurre condensación de agua en las líneas de conducción de muestra y en un ambiente que contenga vapor de mercurio (www.sma.df.gob.mx/simat/gif3.htm).

B.5 Cromatografía

B.5.1 Técnica analítica. La cromatografía es una técnica que permite separar, aislar e identificar los componentes de una mezcla de compuestos químicos. La muestra es distribuida entre dos fases, una estacionaria y otra móvil, de tal forma que cada uno de los componentes de la mezcla es selectivamente retenido por la fase estacionaria.

En la cromatografía en columna, la separación se lleva a efecto en una columna tubular cuyo relleno depende de la cromatografía, este puede actuar como fase estacionaria propiamente dicha o como soporte de una fase estacionaria líquida (cromatografía en columna). La fase móvil puede ser un líquido, un gas o un fluido supercrítico según el caso se denominan respectivamente “Cromatografía líquida”, Cromatografía de gases” y “cromatografía de fluido supercrítico”. Esta fase móvil fluye a través del relleno de la columna, arrastrando los componentes de la mezcla, que son selectivamente retenidos por la fase estacionaria.

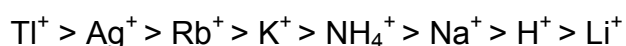
B.5.2 Cromatografía de líquidos de alta resolución. El equipo se compone de:

- Sistema de succión de alta presión (hasta 400 atm) que haga fluir la fase móvil a una velocidad razonable a través de la columna. El propósito de una bomba es generar la presión suficiente para transportar la fase móvil a través de todo el sistema cromatográfico. Una bomba debe de cumplir con algunos requerimientos, como ser químicamente inerte para permitir el uso de una gran variedad de disolventes, y generar altas presiones para realizar la mayoría de las separaciones cromatográficas con velocidades de flujo entre 0.5 y 10 ml por minuto.

- Fase móvil, es la encargada de transportar la muestra a través de todo el sistema cromatográfico, debe cumplir con los siguientes requisitos: disolver la muestra, no degradar o disolver la fase estacionaria, tener baja viscosidad y ser compatible con el tipo de detector utilizado.
- Válvula de inyección, la muestra se introduce en la válvula mediante una jeringa, desplaza el líquido y llena el espacio interno de una pequeña porción del tubo capilar de acero (usualmente el volumen contenido en el tubo es de 10 a 50 μL). La muestra se inyecta en la columna accionando la válvula de forma tal que la disposición de entrada y salida se invierte. De esta forma se logra inyectar a cualquier presión un intervalo muy amplio de volúmenes de muestra (no es necesario llenar todo el volumen del tubo con la muestra) con un alto grado de reproducibilidad. Las válvulas inyectoras se fabrican solo de materiales inertes, como el teflón y el acero inoxidable, y su diseño es tal que resisten presiones muy elevadas.
- Columna cromatográfica. Tiene un diámetro muy reducido y está rellena de partículas muy pequeñas. Este tipo de columna es muy eficaz, pero ofrece una gran resistencia al flujo de la fase móvil. En la columna se lleva a cabo la separación de los componentes de la mezcla en estudio. Básicamente la columna consiste en un segmento de tubo de algún material inerte, de diámetro uniforme y capaz de resistir altas presiones, la longitud de la columna es por lo general, entre 10 y 50 cm. El diámetro interno de la columna en la mayoría de los casos es de alrededor de 3 a 4 mm, la fase estacionaria con que se rellena la columna está formada por partículas de tamaño muy pequeño.
- Detector de conductividad que es colocado a la salida de la columna, proporciona un registro continuo de la composición del líquido que sale, lo que permite obtener un cromatograma, para identificar y cuantificar los componentes de la muestra. Es un detector específico y sensible a los compuestos iónicos, por lo cual tiene un amplio campo de aplicación en muestras aniónicas, catiónicas, ácidos orgánicos, metales de transición y surfactantes. En el detector se genera una señal en función de la concentración.
- El módulo supresor sirve para mejorar la sensibilidad de detección de especies catiónicas, utilizando cartuchos supresores de fase química sólida (SPCS). El cartucho está envasado con resina de intercambio aniónico ($\text{R-N}^{3+}\text{OH}^-$), la resina está cubierta con una tinta inerte para mantener visibles las indicaciones sobre la condición del cartucho. La resina cambia de color azul a beige cuando el ión OH^- está siendo reemplazado por los NO_3^- , Cl^- u otros aniones de los disolventes usados como fase móvil.

- Sistema de cómputo, es para el registro de todos los datos, en el que se procesan los datos dando como resultado un cromatógrama en el cual se presentan máximos a lo largo de la gráfica (transcurrir del tiempo) para los diferentes iones. Una de las técnicas más sencillas para el análisis cuantitativo, es a través del área bajo la curva. Se requiere de una persona experta para la interpretación de los datos.

B.5.3 Cromatografía de intercambio iónico La separación por intercambio iónico se basa en la competencia entre la fase móvil y la muestra iónica por los sitios o grupos activos de una resina intercambiadora de iones (fase estacionaria). Las resinas usadas en intercambiadores iónicos, son polímeros formados de estireno y divinilbenceno, donde los anillos de benceno se pueden modificar produciendo una resina de intercambio catiónico si contiene grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^-$), o una resina de intercambio aniónico si contiene grupos amonio ($-\text{NR}_3^+$). En general, los intercambiadores iónicos fijan preferentemente los iones de mayor carga, menor radio hidratado y mayor polarización. Un orden bastante general de selectividad frente a cationes es el siguiente:



Y frente a aniones es el siguiente:



B.6 Espectroscopía de absorción atómica con atomización en flama

B.6.1 Técnica analítica. Es una técnica en la cual se utiliza la absorción de luz por átomos en estado gaseoso, que se encuentran libres en una flama o en un horno, para determinar las concentraciones de átomos.

La absorción y la concentración del analito, están cuantitativamente relacionadas con la Ley de Beer-Lambert, expresada por la siguiente ecuación:

$$A = E L c$$

Donde:

“**A**” Es la absorbancia y representa al parámetro determinado espectrofotométricamente.

“**E**” es al absortividad, la cual es una constante específica para una longitud de onda de un elemento.

“**L**” es la longitud de la trayectoria de la radiación en el medio absorbente.

“**c**” es la concentración de la especie absorbente.

La mayoría de los compuestos se descomponen en átomos en fase gaseosa, cuando se calientan a una temperatura suficientemente alta, los espectros de dichos átomos consisten en líneas muy estrechas. Los espectros de átomos en estado gaseoso, provienen de transiciones entre estados electrónicos.

En la espectroscopia de absorción atómica, las muestras se vaporizan a muy altas temperaturas y las concentraciones de átomos seleccionados se determinan midiendo la absorción, en sus longitudes de onda características.

Funcionamiento. En el equipo usado para el análisis por espectroscopia atómica de absorción, la muestra líquida se aspira hacia una flama con temperaturas entre 2000 a 3000 K. El líquido se evapora y las partículas sólidas restantes se atomizan (se descomponen en átomos), en la flama. El camino óptico de la flama suele ser de 10 cm. La radiación de frecuencias específicas, que son absorbidas por los átomos en estado gaseoso, procede de una lámpara de cátodo hueco (fuente de luz) hecho del mismo elemento que se va a cuantificar.

La lámpara de cátodo hueco, está llena con gas Ne o Ar, a una presión de aproximadamente 130 a 700 Pa (1 a 5 torr). Cuando entre el ánodo y el cátodo se aplica una diferencia de potencial suficientemente grande, el gas que se encuentra dentro, se ioniza y los iones positivos se aceleran hacia el cátodo. Estos inciden en el cátodo con energía suficiente para “arrancar” átomos metálicos del cátodo, los cuales pasan a la fase gaseosa. Muchos de los átomos desalojados están en estado excitado; emiten fotones y regresan a su estado basal o fundamental. Esta radiación atómica es exactamente de la misma frecuencia que los átomos del analito en la flama.

Para la atomización de la muestra, el equipo cuenta con un mechero de premezcla, donde la muestra, el oxidante y el combustible se reúnen antes de su introducción en la flama. La muestra en solución se aspira hacia el nebulizador por el flujo rápido del oxidante, que pasa sobre la punta del capilar por donde circula la muestra. El líquido se divide en un fino aerosol al salir de la punta del nebulizador. El aerosol se dirige a gran velocidad contra una esfera de vidrio, sobre la cual, las gotas se dividen en partículas más pequeñas. La formación de partículas obtenidas de esta manera, se denomina nebulización. El aerosol, el oxidante y el combustible, deben atravesar luego una serie de obstáculos que favorecen el mezclado y evitan que pasen gotas grandes del líquido.

El líquido que se colecta en la parte inferior de la cámara de aerosol, se elimina por drenado. Solo una neblina muy fina que contiene aproximadamente el 5% de la muestra inicial, alcanza la flama.

Las gotas que penetran en la flama, pierden primero el agua por evaporación; después, lo que queda de la muestra debe vaporizarse y descomponerse en átomos.

La función del monocromador, es la de proveer una línea espectral aislada de cualquier otra radiación, que venga de la fuente o de la flama. La función del detector es la de convertir la radiación en una señal eléctrica cuantificable. Después de la ampliación, la señal podrá ser interpretada en una gran variedad de dispositivos. Esto incluye desde simples medidores analógicos, digitales, impresoras, teletipos y registradores. Cada tipo puede ser diseñado para leer directamente en absorbancia o en concentración. Los instrumentos modernos proveen una salida adicional para computadoras.

ANEXO C. DEFINICIÓN DE LOS PARÁMETROS ESTADÍSTICOS. INFORMACIÓN DE LAS PRUEBAS ESTADÍSTICAS UTILIZADAS EN EL PRESENTE ESTUDIO

C.1 Procedimiento de las prueba de hipótesis (Marques 1988)

- 1) Hacer un histograma de distribución de probabilidad de los datos
- 2) Formular la hipótesis acerca del parámetro (media, mediana) de acuerdo con el problema que se tiene, (H_0 y H_a).
- 3) Escoger un nivel de significancia o riesgo. En este estudio fue de 0.05.
- 4) Escoger el estadístico de prueba (χ^2 , U de Mann-Whitney, etc) cuya distribución muestral es conocida, para probar la H_0 .
- 5) Calcular el estadístico de prueba para los valores de la muestra al azar, de modo que puedan ser comparados con los valores críticos (teóricos de las tablas),
- 6) Decidir la aceptación o rechazo de H_0 y dar una conclusión al problema planteado.

C.2 Definición y explicación de la mediana, los percentiles y el intervalo intercuartílico

Mediana. Es el valor de la variable que deja el mismo número de datos antes y después que él, una vez ordenados estos. De acuerdo con esta definición el conjunto de datos menores o iguales que la mediana representarán el 50% de los datos, y los que sean mayores que la mediana representarán el otro 50% del total de datos de la muestra. La mediana coincide con el percentil 50, con el segundo cuartil y con el quinto decil.

Comparando la media y la mediana. La mediana tiene la ventaja de ser una medida **resistente**, es decir, una medida que se ve afectada sólo ligeramente por valores atípicos, valores alejados del resto de los datos. Mientras que la media muestral se ve muy afectada por este tipo de valores.

La media tiene la ventaja de tener en cuenta todas las observaciones, mientras que la mediana sólo tiene en cuenta el orden de las mismas y no su magnitud.

La media y la mediana son muy distintas cuando la distribución es asimétrica, lo que implica la heterogeneidad de los datos.

Percentiles. Son ciertos números que dividen la sucesión de datos ordenados en cien partes porcentualmente iguales. Estos son los 99 valores que dividen en cien partes iguales el conjunto de datos ordenados. Los percentiles (P_1, P_2, \dots, P_{99}), son leídos como primer percentil, ..., percentil 99.

El percentil $p_{25} = q_1$ es el cuartil primero (Q_1).

El percentil $p_{50} = \bar{x}$ es la mediana.

El percentil $p_{75} = q_3$ es el cuartil tercero (Q_3)

Los percentiles $p_{10}, p_{20}, \dots, p_{90}$ son los deciles d_1, d_2, \dots, d_9 , respectivamente.

El intervalo intercuartílico RI es, la diferencia entre el tercer y el primer cuartil, es decir

$$RI = Q_3 - Q_1$$

El intervalo intercuartílico es una medida resistente a los datos atípicos, y se define como la longitud del intervalo que contiene el 50% central de los datos.

Si RI es muy pequeño, implica que la mayoría de los datos están en el centro, si por el contrario es grande los datos se distribuyen ampliamente.

C.3 Prueba W de Shapiro y Wilk (tomada de Gilbert, 1987) para ajuste a la distribución de probabilidad normal

Es un método efectivo para probar si un conjunto de datos se ajusta a una distribución de probabilidad normal.

Se supone que $N \leq 50$ datos, x_1, x_2, \dots, x_n han sido obtenidos al azar de la población. La hipótesis nula a probar es:

H_0 : La población tiene una distribución normal

Contra

H_a : La población no tiene una distribución normal

Si H_0 es rechazada, entonces H_a es aceptada. Si H_0 no es rechazada, el conjunto de datos es consistente con la distribución de probabilidad normal, aunque la repetición de la prueba usando datos adicionales podría resultar en un rechazo de H_0 .

La prueba W de está H_0 es realizada como sigue:

1. Se calcula el denominador “d” de la prueba estadística W, usando los “n” datos.

$$d = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2$$

2. Se ordenan los “n” datos del menor al mayor para obtener el orden por rangos de la muestra $x_{[1]} \leq x_{[2]} \leq x_{[3]} \dots \leq x_{[n]}$.

3. Se calcula k, donde:

$$k = \frac{n}{2} \quad \text{si "n" es par}$$

$$k = \frac{n-1}{2} \quad \text{si "n" es impar}$$

4. Se consulta la tabla C.3.1 para los n datos se buscan los coeficientes a_1, a_2, \dots, a_k .

Tabla C.3.1 Coeficientes a_1 para la prueba de normalidad W de Shapiro-Wilk (1 de 2)

| i \ n | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 0.7071 | 0.7071 | 0.6872 | 0.6646 | 0.6431 | 0.6233 | 0.6052 | 0.5888 | 0.5739 |
| 2 | - | 0.0000 | 0.7677 | 0.2413 | 0.2806 | 0.3031 | 0.3164 | 0.3244 | 0.3291 |
| 3 | - | - | - | 0.0000 | 0.0875 | 0.7401 | 0.7743 | 0.1976 | 0.2141 |
| 4 | - | - | - | - | - | 0.0000 | 0.0567 | 0.0947 | 0.1224 |
| 5 | - | - | - | - | - | - | - | 0.0000 | 0.0399 |

| i \ n | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 0.5601 | 0.5475 | 0.5359 | 0.5251 | 0.5150 | 0.5056 | 0.4968 | 0.4886 | 0.4808 | 0.4134 |
| 2 | 0.3315 | 0.3325 | 0.3325 | 0.3318 | 0.3306 | 0.3290 | 0.3273 | 0.3253 | 0.3232 | 0.3211 |
| 3 | 0.2260 | 0.2347 | 0.2472 | 0.2460 | 0.2495 | 0.2521 | 0.2540 | 0.2553 | 0.2561 | 0.2565 |
| 4 | 0.1429 | 0.1586 | 0.1707 | 0.1802 | 0.1878 | 0.1939 | 0.1988 | 0.2027 | 0.2059 | 0.2085 |
| 5 | 0.0695 | 0.0922 | 0.1099 | 0.1240 | 0.1353 | 0.1447 | 0.1524 | 0.1567 | 0.1641 | 0.1666 |
| 6 | 0.0000 | 0.0303 | 0.0539 | 0.0727 | 0.0880 | 0.1005 | 0.1109 | 0.1197 | 0.1271 | 0.1334 |
| 7 | - | - | 0.0000 | 0.0240 | 0.0433 | 0.0593 | 0.0725 | 0.0837 | 0.0932 | 0.1013 |
| 8 | - | - | - | - | 0.0000 | 0.01% | 0.0359 | 0.0496 | 0.0612 | 0.0711 |
| 9 | - | - | - | - | - | - | 0.0000 | 0.0763 | 0.0303 | 0.0+22 |
| 10 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.0000 | 0.0140 |

| i \ n | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| 1 | 0.4643 | 0.4590 | 0.4542 | 0.4493 | 0.4450 | 0.4407 | 0.4366 | 0.4318 | 0.4291 | 0.4254 |
| 2 | 0.31a5 | 0.3156 | 0.3126 | 0.3098 | 0.3069 | 0.3043 | 0.3018 | 0.2992 | 0.2968 | 0.2944 |
| 3 | 0.2578 | 0.2571 | 0.2563 | 0.1554 | 0.2543 | 0.2533 | 0.2522 | 0.2570 | 0.2499 | 0.2487 |
| 4 | 0.2119 | 0.2131 | 0.2139 | 0.2145 | 0.2748 | 0.2151 | 0.2152 | 0.2151 | 0.2150 | 0.2748 |
| 5 | 0.1736 | 0.1764 | 0.1787 | 0.1607 | 0.1822 | 0.1836 | 0.1848 | 0.1857 | 0.7864 | 0.1870 |
| 6 | 0.1399 | 0.1443 | 0.1480 | 0.7512 | 0.1539 | 0.1563 | 0.1584 | 0.1601 | 0.1b16 | 0.1630 |
| 7 | 0.1092 | 0.1150 | 0.1201 | 0.1245 | 0.7283 | 0.1316 | 0.1346 | 0.1372 | 0.1395 | 0.1415 |
| 8 | 0.0804 | 0.0878 | 0.0941 | 0.0997 | 0.1046 | 0.1089 | 0.1128 | 0.1162 | 0.1192 | 0.1219 |
| 9 | 0.0530 | 0.0618 | 0.0696 | 0.0764 | 0.0823 | 0.0676 | 0.0923 | 0.0965 | 0.1002 | 0.1036 |
| 10 | 0.0263 | 0.0368 | 0.0459 | 0.0539 | 0.0610 | 0.0672 | 0.072E | 0.0778 | 0.0922 | 0.0862 |
| 11 | 0.0000 | 0.0122 | 0.0228 | 0.0321 | 0.0403 | 0.0476 | 0.0540 | 0.0598 | 0.0650 | 0.0697 |
| 12 | - | - | 0.0000 | 0.0107 | 0.0200 | 0.0284 | 0.0358 | 0.0414 | 0.0483 | 0.0537 |
| 13 | - | - | - | - | 0.0000 | 0.0054 | 0.0178 | 0.0253 | 0.0320 | 0.0387 |
| 14 | - | - | - | - | - | - | 0.0000G | 0.0084 | 0.0159 | 0.0227 |
| 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.0000 | 0.0076 |

Tabla C.3.1 Coeficientes a_1 para la prueba de normalidad W de Shapiro-Wilk (2 de 2)

| $i \backslash n$ | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | | | | | | | | | | |
| 2 | 0.4220 | 0.4188 | 0.4156 | 0.4127 | 0.4096 | 0.4068 | 0.4040 | 0.4015 | 0.3989 | 0.3964 |
| 3 | 0.2921 | 0.2898 | 0.2876 | 0.2854 | 0.2834 | 0.2813 | 0.2794 | 0.2774 | 0.2755 | 0.2737 |
| 4 | 0.2475 | 0.2462 | 0.2451 | 0.2439 | 0.2427 | 0.2415 | 0.2403 | 0.2391 | 0.2380 | 0.2368 |
| 5 | 0.2145 | 0.2141 | 0.2137 | 0.2132 | 0.2127 | 0.2121 | 0.2116 | 0.2110 | 0.2104 | 0.2098 |
| 6 | 0.1874 | 0.1878 | 0.1880 | 0.1882 | 0.1883 | 0.1883 | 0.1883 | 0.1881 | 0.1880 | 0.1878 |
| 7 | 0.1641 | 0.1651 | 0.1660 | 0.1667 | 0.1673 | 0.1678 | 0.1683 | 0.1686 | 0.1689 | 0.1691 |
| 8 | 0.1433 | 0.1449 | 0.1463 | 0.1475 | 0.1487 | 0.1496 | 0.1505 | 0.1513 | 0.1520 | 0.1526 |
| 9 | 0.1243 | 0.1265 | 0.1284 | 0.1301 | 0.1317 | 0.1331 | 0.1344 | 0.1356 | 0.1366 | 0.1376 |
| 10 | 0.1066 | 0.1093 | 0.1118 | 0.1140 | 0.1160 | 0.1179 | 0.1196 | 0.1211 | 0.1225 | 0.1237 |
| 11 | 0.0899 | 0.0931 | 0.0961 | 0.0988 | 0.1013 | 0.1036 | 0.1056 | 0.1075 | 0.1092 | 0.1108 |
| 12 | 0.0739 | 0.0777 | 0.0812 | 0.0844 | 0.0873 | 0.0900 | 0.0924 | 0.0947 | 0.0967 | 0.0986 |
| 13 | 0.0585 | 0.0629 | 0.0669 | 0.0706 | 0.0739 | 0.0770 | 0.0798 | 0.0824 | 0.0848 | 0.0870 |
| 14 | 0.0435 | 0.0485 | 0.0530 | 0.0572 | 0.0610 | 0.0645 | 0.0677 | 0.0706 | 0.0733 | 0.0759 |
| 15 | 0.0289 | 0.0344 | 0.0395 | 0.0441 | 0.0484 | 0.0523 | 0.0559 | 0.0592 | 0.0622 | 0.0651 |
| 16 | 0.0144 | 0.0206 | 0.0262 | 0.0314 | 0.0361 | 0.0404 | 0.0444 | 0.0481 | 0.0515 | 0.0546 |
| 17 | 0.0000 | 0.0068 | 0.0131 | 0.0187 | 0.0239 | 0.0287 | 0.0331 | 0.0372 | 0.0409 | 0.0444 |
| 18 | - | - | 0.0000 | 0.0062 | 0.0119 | 0.0172 | 0.0220 | 0.0264 | 0.0305 | 0.0343 |
| 19 | - | - | - | - | 0.0000 | 0.0057 | 0.0110 | 0.0158 | 0.0203 | 0.0244 |
| 20 | - | - | - | - | - | - | 0.0000 | 0.0053 | 0.0101 | 0.0146 |
| 21 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.0000 | 0.0049 |

| $i \backslash n$ | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 0.3940 | 0.3917 | 0.3894 | 0.3872 | 0.3850 | 0.3830 | 0.3808 | 0.3789 | 0.3770 | 0.3751 |
| 2 | 0.2719 | 0.2701 | 0.2684 | 0.2667 | 0.2651 | 0.2635 | 0.2620 | 0.2604 | 0.2589 | 0.2574 |
| 3 | 0.2357 | 0.2345 | 0.2334 | 0.2323 | 0.2313 | 0.2302 | 0.2291 | 0.2281 | 0.2271 | 0.2260 |
| 4 | 0.2091 | 0.2085 | 0.2078 | 0.2072 | 0.2065 | 0.2058 | 0.2052 | 0.2045 | 0.2038 | 0.2032 |
| 5 | 0.1876 | 0.1874 | 0.1871 | 0.1868 | 0.1865 | 0.1862 | 0.1859 | 0.1855 | 0.1851 | 0.1847 |
| 6 | 0.1693 | 0.1694 | 0.1695 | 0.1695 | 0.1695 | 0.1695 | 0.1695 | 0.1695 | 0.1692 | 0.1691 |
| 7 | 0.1531 | 0.1535 | 0.1539 | 0.1542 | 0.1545 | 0.1548 | 0.1550 | 0.1551 | 0.1553 | 0.1554 |
| 8 | 0.1384 | 0.1392 | 0.1398 | 0.1405 | 0.1410 | 0.1415 | 0.1420 | 0.1423 | 0.1427 | 0.1430 |
| 9 | 0.1249 | 0.1259 | 0.1269 | 0.1278 | 0.1286 | 0.1293 | 0.1300 | 0.1306 | 0.1312 | 0.1317 |
| 10 | 0.1123 | 0.1136 | 0.1149 | 0.1160 | 0.1170 | 0.1180 | 0.1189 | 0.1197 | 0.1205 | 0.1212 |
| 11 | 0.1004 | 0.1020 | 0.1035 | 0.1049 | 0.1062 | 0.1073 | 0.1085 | 0.1095 | 0.1105 | 0.1113 |
| 12 | 0.0891 | 0.0909 | 0.0927 | 0.0943 | 0.0959 | 0.0972 | 0.0986 | 0.0998 | 0.1010 | 0.1020 |
| 13 | 0.0782 | 0.0804 | 0.0824 | 0.0842 | 0.0860 | 0.0876 | 0.0892 | 0.0906 | 0.0919 | 0.0932 |
| 14 | 0.0677 | 0.0701 | 0.0724 | 0.0745 | 0.0765 | 0.0783 | 0.0801 | 0.0817 | 0.0832 | 0.0846 |
| 15 | 0.0575 | 0.0602 | 0.0628 | 0.0651 | 0.0673 | 0.0694 | 0.0713 | 0.0731 | 0.0748 | 0.0764 |
| 16 | 0.0476 | 0.0506 | 0.0534 | 0.0560 | 0.0584 | 0.0607 | 0.0628 | 0.0648 | 0.0667 | 0.0685 |
| 17 | 0.0379 | 0.0411 | 0.0442 | 0.0471 | 0.0497 | 0.0522 | 0.0546 | 0.0568 | 0.0588 | 0.0608 |
| 18 | 0.0283 | 0.0318 | 0.0352 | 0.0383 | 0.0412 | 0.0439 | 0.0465 | 0.0489 | 0.0511 | 0.0532 |
| 19 | 0.0188 | 0.0227 | 0.0263 | 0.0296 | 0.0328 | 0.0357 | 0.0385 | 0.0411 | 0.0436 | 0.0459 |
| 20 | 0.0094 | 0.0136 | 0.0175 | 0.0211 | 0.0245 | 0.0277 | 0.0307 | 0.0335 | 0.0361 | 0.0386 |
| 21 | 0.0000 | 0.0045 | 0.0087 | 0.0126 | 0.0163 | 0.0197 | 0.0229 | 0.0259 | 0.0288 | 0.0314 |
| 22 | - | - | 0.0000 | 0.0042 | 0.0081 | 0.0118 | 0.0153 | 0.0185 | 0.0215 | 0.0244 |
| 23 | - | - | - | - | 0.0000 | 0.0039 | 0.0076 | 0.0111 | 0.0143 | 0.0174 |
| 24 | - | - | - | - | - | - | 0.0000 | 0.0037 | 0.0071 | 0.0104 |

5. Entonces se calcula:

$$W = \frac{1}{d} \left[\sum_{i=1}^k a_i (x_{[n-i+1]} - x_{[i]}) \right]^2$$

6. Se rechaza H_0 con un nivel de significancia (en este caso $p= 0.05$), si W es menor que el valor del percentil seleccionado, dado en la tabla C.3.2.

Si $W_{calculada} \leq W_{tablas}$ ó

$p_{calculada} \geq p_{tablas}$ (en este caso 0.05)

Entonces se acepta H_0 : La población tiene una distribución de probabilidad normal

Si $W_{calculada} > t_{tablas}(N,p)$ o

$p_{calculada} < p_{tablas}$ (en este caso 0.05)

Entonces se acepta H_a : La población no tiene una distribución de probabilidad normal

Tabla C.3.2. Percentiles de la prueba W de Shapiro-wilk para probar la normalidad (valores de W tales que $100p\%$ de la distribución de W es menor que W_p)

| n | $W_{0.01}$ | $W_{0.02}$ | $W_{0.05}$ | $W_{0.10}$ | $W_{0.50}$ |
|----|------------|------------|------------|------------|------------|
| 3 | 0.753 | 0.756 | 0.767 | 0.789 | 0.959 |
| 4 | 0.687 | 0.707 | 0.748 | 0.792 | 0.935 |
| 5 | 0.686 | 0.715 | 0.762 | 0.806 | 0.927 |
| 6 | 0.713 | 0.743 | 0.788 | 0.826 | 0.927 |
| 7 | 0.730 | 0.760 | 0.803 | 0.838 | 0.928 |
| 8 | 0.749 | 0.778 | 0.818 | 0.851 | 0.932 |
| 9 | 0.764 | 0.791 | 0.829 | 0.859 | 0.935 |
| 10 | 0.781 | 0.806 | 0.842 | 0.869 | 0.938 |
| 11 | 0.792 | 0.817 | 0.850 | 0.876 | 0.940 |
| 12 | 0.805 | 0.828 | 0.859 | 0.889 | 0.943 |
| 13 | 0.814 | 0.837 | 0.866 | 0.895 | 0.945 |
| 14 | 0.825 | 0.846 | 0.874 | 0.901 | 0.947 |
| 15 | 0.835 | 0.855 | 0.881 | 0.906 | 0.950 |
| 16 | 0.844 | 0.863 | 0.887 | 0.910 | 0.952 |
| 17 | 0.851 | 0.869 | 0.892 | 0.914 | 0.954 |
| 18 | 0.858 | 0.874 | 0.897 | 0.917 | 0.956 |
| 19 | 0.863 | 0.879 | 0.901 | 0.920 | 0.957 |
| 20 | 0.868 | 0.884 | 0.905 | 0.923 | 0.959 |
| 21 | 0.873 | 0.888 | 0.908 | 0.926 | 0.960 |
| 22 | 0.878 | 0.892 | 0.911 | 0.928 | 0.961 |
| 23 | 0.881 | 0.895 | 0.914 | 0.930 | 0.962 |
| 24 | 0.884 | 0.898 | 0.916 | 0.931 | 0.963 |
| 25 | 0.886 | 0.901 | 0.918 | 0.933 | 0.964 |
| 26 | 0.891 | 0.904 | 0.920 | 0.935 | 0.965 |
| 27 | 0.894 | 0.906 | 0.923 | 0.936 | 0.965 |
| 28 | 0.896 | 0.908 | 0.924 | 0.937 | 0.966 |
| 29 | 0.898 | 0.910 | 0.926 | 0.939 | 0.966 |
| 30 | 0.900 | 0.912 | 0.927 | 0.940 | 0.967 |
| 31 | 0.902 | 0.914 | 0.929 | 0.941 | 0.967 |
| 32 | 0.904 | 0.915 | 0.930 | 0.942 | 0.968 |
| 33 | 0.906 | 0.917 | 0.931 | 0.943 | 0.968 |
| 34 | 0.908 | 0.919 | 0.933 | 0.944 | 0.969 |
| 35 | 0.910 | 0.920 | 0.934 | 0.945 | 0.969 |
| 36 | 0.912 | 0.922 | 0.935 | 0.946 | 0.970 |
| 37 | 0.914 | 0.924 | 0.936 | 0.947 | 0.970 |
| 38 | 0.916 | 0.925 | 0.938 | 0.948 | 0.971 |
| 39 | 0.917 | 0.927 | 0.939 | 0.949 | 0.971 |
| 40 | 0.919 | 0.928 | 0.940 | 0.950 | 0.972 |
| 41 | 0.920 | 0.929 | 0.941 | 0.950 | 0.972 |
| 42 | 0.922 | 0.930 | 0.942 | 0.951 | 0.972 |
| 43 | 0.923 | 0.932 | 0.943 | 0.952 | 0.973 |
| 44 | 0.924 | 0.933 | 0.944 | 0.952 | 0.973 |
| 45 | 0.926 | 0.934 | 0.945 | 0.953 | 0.973 |
| 46 | 0.927 | 0.935 | 0.945 | 0.953 | 0.974 |
| 47 | 0.928 | 0.936 | 0.946 | 0.954 | 0.974 |
| 48 | 0.929 | 0.937 | 0.947 | 0.954 | 0.974 |
| 49 | 0.930 | 0.936 | 0.947 | 0.955 | 0.974 |
| 50 | 0.930 | 0.936 | 0.947 | 0.955 | 0.974 |

C.4 Prueba de ajuste a la distribución de probabilidad normal usando la distribución χ^2 (tomado de Marques, 1988)

Supóngase que al realizar un experimento aleatorio n veces, se presentan los resultados R_1, R_2, \dots, R_k con frecuencias observadas O_1, O_2, \dots, O_k , y que de acuerdo con las leyes de la probabilidad, se espera que los mismos resultados se presenten con frecuencias E_1, E_2, \dots, E_k .

Una medida de las diferencias entre frecuencias observadas y las esperadas está dada por el estadístico χ^2 definido por:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(O_i - E_i)^2}{E_i}, k > 2$$

Donde
$$\sum_{i=1}^k O_i = \sum_{i=1}^k E_i = n$$

Si las frecuencias observadas coinciden o se aproximan mucho a las esperadas, el valor del estadístico χ^2 tiende a cero. Por el contrario, si las frecuencias observadas difieren significativamente de las esperadas, el estadístico χ^2 será positivo y tan grande cuanto mayor sean las diferencias entre las frecuencias. Bajo estas condiciones se tiene que la región de rechazo es *solo la región derecha* (cola derecha o unilateral superior), y las hipótesis son las siguientes:

H_0 : Los datos provienen de una muestra al azar de una población con una distribución de probabilidad normal.

H_a : Los datos no provienen de una población con una distribución de probabilidad normal.

El estadístico de contraste es:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(O_i - E_i)^2}{E_i} \quad \text{ó} \quad \chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(O_i)^2}{E_i} - n \quad \text{de donde sale la } \chi^2_{\text{calculada}}$$

Se busca el valor teórico para los grados de libertad (es el número de intervalos en que se hayan distribuido el grupo de datos menos 3 restricciones, debidas a $\sum O_i = \sum E_i$ y a la estimación de μ y σ) en la tabla C.4.1, de acuerdo con la siguiente condición:

χ^2_{tablas} que en este caso es: $\chi^2_{0.95}$, no. de grados de libertad

Si $\chi^2_{\text{calculada}} \leq \chi^2_{\text{tablas}}$ ó

$p_{\text{calculada}} \geq p_{\text{tablas}}$ (en este caso 0.05)

Entonces se acepta H_0 : La muestra se ajusta a una distribución de probabilidad normal

Si $\chi^2_{\text{calculada}} > \chi^2_{\text{tablas}}$ ó

$p_{\text{calculada}} < p_{\text{tablas}}$ (en este caso 0.05)

Entonces se acepta H_a : La población no tiene una distribución de probabilidad normal

Tabla C.4.1 Percentiles de la Distribución χ^2

| gl | $\chi^2_{0.95}$ | gl | $\chi^2_{0.95}$ |
|----|-----------------|-----|-----------------|
| 1 | 3.831 | 23 | 35.172 |
| 2 | 5.9911 | 24 | 36.415 |
| 3 | 7.815 | 25 | 37.652 |
| 4 | 9.488 | 26 | 38.885 |
| 5 | 11.070 | 27 | 40.113 |
| 6 | 12.592 | 28 | 41.337 |
| 7 | 14.067 | 29 | 42.537 |
| 8 | 15.507 | 30 | 43.773 |
| 9 | 16.919 | 35 | 49.802 |
| 10 | 18.307 | 40 | 51.718 |
| 11 | 19.675 | 45 | 61.656 |
| 12 | 21.026 | 50 | 67.505 |
| 13 | 22.362 | 60 | 79.082 |
| 14 | 23.685 | 70 | 90.531 |
| 15 | 24.996 | 80 | 101.879 |
| 16 | 26.296 | 90 | 113.145 |
| 17 | 27.587 | 100 | 124.342 |
| 18 | 29.559 | 120 | 146.167 |
| 19 | 30.133 | 140 | 168.613 |
| 20 | 31.410 | 160 | 190.516 |
| 21 | 32.671 | 180 | 212.304 |
| 22 | 33.924 | 200 | 233.994 |

C.5 Prueba del intervalo para muestras independientes o prueba U de Mann-Whitney (tomado de Marques, 1988)

Sirve para probar la hipótesis acerca de las medianas de dos muestras independientes cuando los datos no alcanzan a ser de tipo cuantitativo o no se ajustan a una distribución de probabilidad normal.

En esta prueba, primero se arreglan los valores de las muestras en orden creciente desde 1 a $n_1 + n_2$ (donde n_1 es el tamaño de la muestra 1 y n_2 es el tamaño de la muestra 2), conservando cada valor dentro de su propia muestra. La suma de los rangos de la muestra 1 se le llama R_1 y la suma de los rangos de la muestra 2, R_2 .

Luego, se aplica una de las siguientes fórmulas:

$$U_1 = n_1 n_2 + \frac{n_1(n_1 + 1)}{2} - R_1$$

$$U_2 = n_1 n_2 + \frac{n_2(n_2 + 1)}{2} - R_2$$

Una vez calculado cualquiera de los dos U_1 o U_2 , se obtiene otro valor

$$U' = n_1 n_2 - U$$

Donde U es U_1 o U_2 calculado anteriormente.

Después se compara el menor de los valores calculados U ó U' con el menor de los valores críticos de la tabla C.5.1 para los tamaños de muestras n_1 y n_2 correspondientes y el nivel de significación α .

Si $U_{\text{calculada}} \leq U_{\text{tablas}}$ ó

$p_{\text{calculada}} \geq p_{\text{tablas}}$ (**en este caso 0.05**)

entonces se acepta H_0 : Los dos grupos de datos tienen medianas semejantes.

Si $U_{\text{calculada}} > U_{\text{tablas}}$ ó

$p_{\text{calculada}} < p_{\text{tablas}}$ (**en este caso 0.05**)

entonces se acepta H_a : Los dos grupos de datos no tienen medianas semejantes.

Tabla C.5.1 Valores críticos para la prueba U de Mann-Whitney
Cola superior de 0.05

| n ₁ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | | |
|----------------|----|----|---|----|----|----|----|----|-----------|-----------|-----------|-----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----|
| 1 | -- | -- | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0 | 0 | |
| 2 | | | | | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | |
| 3 | | | | | 10 | 12 | 14 | 15 | 17 | 19 | 21 | 22 | 24 | 26 | 27 | 29 | 31 | 32 | 34 | 36 | | |
| 4 | -- | -- | 0 | 0 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 | 7 | 8 | 9 | 9 | 10 | 11 | | |
| 5 | | | | | 9 | 12 | 14 | 16 | 19 | 21 | 24 | 26 | 28 | 31 | 33 | 35 | 38 | 40 | 42 | 45 | 47 | |
| 6 | -- | -- | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 9 | 11 | 12 | 13 | 15 | 16 | 18 | 19 | 20 | 22 | 23 | |
| 7 | | | | | 12 | 15 | 18 | 21 | 24 | 27 | 30 | 33 | 36 | 39 | 42 | 45 | 48 | 50 | 53 | 56 | 59 | |
| 8 | -- | -- | 0 | 2 | 3 | 5 | 7 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 17 | 19 | 21 | 23 | 25 | 26 | 28 | 30 | 32 | |
| 9 | | | | | 12 | 16 | 21 | 25 | 29 | 34 | 38 | 42 | 46 | 50 | 55 | 59 | 63 | 67 | 71 | 76 | 80 | |
| 10 | -- | -- | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 11 | 13 | 15 | 17 | 19 | 21 | 24 | 26 | 28 | 30 | 33 | 35 | 37 | 39 | |
| 11 | | | | | 14 | 19 | 24 | 29 | 34 | 38 | 43 | 48 | 53 | 58 | 63 | 67 | 72 | 77 | 82 | 86 | 91 | |
| 12 | -- | -- | 1 | 3 | 5 | 8 | 10 | 13 | 15 | 18 | 20 | 23 | 26 | 28 | 31 | 33 | 36 | 39 | 41 | 44 | 47 | |
| 13 | | | | | 15 | 21 | 27 | 32 | 38 | 43 | 49 | 54 | 60 | 65 | 70 | 76 | 81 | 87 | 92 | 97 | 103 | |
| 14 | -- | -- | 1 | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 | 18 | 21 | 24 | 27 | 30 | 33 | 36 | 39 | 42 | 45 | 48 | 51 | 54 | |
| 15 | | | | | 17 | 24 | 30 | 36 | 42 | 48 | 54 | 60 | 66 | 72 | 78 | 84 | 90 | 96 | <u>102</u> | <u>108</u> | <u>114</u> | |
| 16 | -- | -- | 1 | 4 | 7 | 11 | 14 | 17 | 20 | 24 | 27 | 31 | 34 | 37 | 41 | 44 | 48 | 51 | 55 | 58 | 62 | |
| 17 | | | | | 19 | 26 | 33 | 39 | 46 | 53 | 60 | 66 | 73 | 79 | 86 | 93 | 99 | 106 | 112 | <u>119</u> | <u>125</u> | |
| 18 | -- | -- | 1 | 5 | 8 | 12 | 16 | 19 | 23 | 27 | 31 | 34 | 38 | 42 | 46 | 50 | 54 | 57 | 61 | 65 | 69 | |
| 19 | | | | | 21 | 28 | 36 | 43 | 50 | 58 | 65 | 72 | 79 | 87 | 94 | 10 | 108 | 115 | 122 | 130 | 137 | |
| 20 | -- | -- | 2 | 5 | 9 | 13 | 17 | 21 | 26 | 30 | 34 | 38 | 42 | 47 | 51 | 55 | 60 | 64 | 68 | 72 | 77 | |
| 21 | | | | | 22 | 31 | 39 | 47 | 55 | 63 | 70 | 78 | 86 | 94 | 102 | <u>109</u> | 117 | 125 | 132 | 140 | 148 | |
| 22 | -- | -- | 2 | 6 | 10 | 15 | 19 | 24 | 28 | 33 | 37 | 42 | 47 | 51 | 56 | 61 | 65 | 70 | 75 | 80 | 84 | |
| 23 | | | | | 24 | 33 | 42 | 50 | 59 | 67 | 76 | 84 | 93 | <u>101</u> | <u>109</u> | 118 | 126 | 134 | <u>143</u> | <u>15</u> | 159 | |
| 24 | -- | -- | 2 | 7 | 11 | 16 | 21 | 26 | 31 | 36 | 41 | 46 | 51 | 56 | 61 | 66 | 71 | <u>77</u> | <u>82</u> | 87 | 92 | |
| 25 | | | | | 26 | 35 | 45 | 54 | 63 | 72 | 81 | 90 | 99 | 108 | 117 | 126 | <u>135</u> | 144 | <u>15</u> | <u>16</u> | <u>170</u> | |
| 26 | -- | -- | 3 | 7 | 12 | 18 | 23 | 28 | 33 | 39 | 44 | 50 | 55 | 61 | 66 | 72 | <u>77</u> | <u>83</u> | 88 | 94 | 100 | |
| 27 | | | | | 27 | 38 | 48 | 57 | 67 | 77 | 87 | 96 | <u>106</u> | 115 | 125 | <u>134</u> | <u>144</u> | 153 | 16 | 172 | 182 | |
| 28 | -- | -- | 3 | 8 | 14 | 19 | 25 | 30 | 36 | 42 | 48 | 54 | 60 | 65 | 71 | 77 | <u>83</u> | 89 | 95 | 101 | 107 | |
| 29 | | | | | 29 | 40 | 50 | 61 | 71 | 82 | 92 | 102 | 112 | <u>122</u> | 132 | <u>14</u> | <u>15</u> | 163 | <u>173</u> | <u>18</u> | <u>193</u> | |
| 30 | -- | -- | 3 | 9 | 15 | 20 | 26 | 33 | 39 | 45 | 51 | 57 | 64 | <u>70</u> | <u>77</u> | 83 | 89 | <u>96</u> | 102 | 109 | 115 | |
| 31 | | | | | 31 | 42 | 53 | 65 | 76 | 86 | 97 | 108 | <u>119</u> | 130 | 140 | <u>151</u> | 161 | 172 | <u>18</u> | <u>19</u> | 204 | |
| 32 | -- | -- | 4 | 9 | 16 | 22 | 28 | 35 | 41 | 48 | 55 | 61 | 68 | 75 | 82 | 88 | <u>95</u> | <u>102</u> | 109 | 116 | 123 | |
| 33 | | | | | 32 | 45 | 56 | 68 | 80 | 91 | 10 | 114 | 12 | 137 | 148 | <u>159</u> | <u>170</u> | 182 | <u>19</u> | 204 | 215 | |
| 34 | -- | -- | 4 | 10 | 17 | 23 | 30 | 37 | <u>44</u> | 51 | <u>58</u> | 65 | 72 | 80 | 87 | 94 | <u>101</u> | 109 | 116 | 123 | 130 | |
| 35 | | | | | 34 | 47 | 59 | 72 | 84 | 96 | 10 | 120 | <u>132</u> | 144 | 156 | 167 | <u>179</u> | 19 | 203 | 214 | <u>226</u> | |
| 36 | -- | -- | 0 | 4 | 11 | 18 | 25 | 32 | 39 | <u>47</u> | 54 | 62 | 69 | 77 | 84 | 92 | <u>100</u> | 107 | 115 | 123 | 130 | |
| 37 | | | | | 36 | 49 | 62 | 75 | 88 | 10 | 11 | 126 | 138 | 15 | 163 | 176 | 188 | 200 | 213 | 225 | 237 | |
| 38 | -- | -- | 1 | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | 250 | |
| 39 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 262 |

En caso de que alguno de los n_1 y n_2 sea mayor que 20 no se usa la tabla C.5.1, pero se puede obtener una estimación de μ_u y σ_u y luego aplicar la columna E de la tabla C.5.2 para Z de una distribución normal estándar.

$$\text{Así: } \mu_u = \frac{n_1 n_2}{2}$$

$$\sigma_u = \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 + 1)}{12}}$$

$$Z = \frac{U - \mu_U}{\sigma_U}$$

Si $Z_{\text{calculada}} \leq Z_{\text{tablas}}$ ó

$p_{\text{calculada}} \geq p_{\text{tablas}}$ (**en este caso 0.05**)

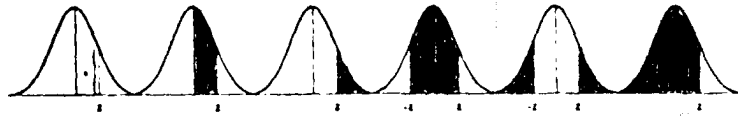
Entonces se acepta H_0 : Los dos grupos de datos tienen medianas semejantes.

Si $Z_{\text{calculada}} > Z_{\text{tablas}}$ ó

$p_{\text{calculada}} < p_{\text{tablas}}$ (**en este caso 0.05**)

Entonces se acepta H_a : Los dos grupos de datos no tienen medianas semejantes.

Tabla C.5.2. Distribución de probabilidad normal



| Z | h | A | B | C | D | E |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1.79 | 0.0804 | 0.4633 | 0.0367 | 0.9266 | 0.0734 | 0.9613 |
| 1.80 | 0.0790 | 0.4641 | 0.0359 | 0.9281 | 0.0719 | 0.9641 |
| 1.81 | 0.0775 | 0.4649 | 0.0352 | 0.9297 | 0.0703 | 0.9649 |
| 1.82 | 0.0761 | 0.4636 | 0.0344 | 0.9312 | 0.0698 | 0.9656 |
| 1.83 | 0.0748 | 0.4664 | 0.036 | 0.9328 | 0.0672 | 0.9664 |
| 1.84 | 0.0734 | 0.4671 | 0.0329 | 0.9342 | 0.0658 | 0.9671 |
| 1.85 | 0.0721 | 0.4678 | 0.0322 | 0.9337 | 0.0643 | 0.9678 |
| 1.86 | 0.0707 | 0.4686 | 0.0311 | 0.9371 | 0.0629 | 0.9686 |
| 1.87 | 0.0694 | 0.4693 | 0.0307 | 0.9385 | 0.0613 | 0.9693 |
| 1.88 | 0.0681 | 0.4699 | 0.0301 | 0.9399 | 0.0601 | 0.9699 |
| 1.881 | 0.0680 | 0.47 | 0.03 | 0.94 | 0.06 | 0.97 |
| 1.89 | 0.0669 | 0.4706 | 0.0294 | 0.9412 | 0.0588 | 0.9706 |
| 1.90 | 0.0636 | 0.4713 | 0.0287 | 0.9426 | 0.0574 | 0.9713 |
| 1.91 | 0.0644 | 0.4719 | 0.0281 | 0.9439 | 0.0561 | 0.9719 |
| 1.92 | 0.0632 | 0.4726 | 0.0274 | 0.9451 | 0.0549 | 0.9726 |
| 1.93 | 0.0620 | 0.4732 | 0.0268 | 0.9464 | 0.0536 | 0.9732 |
| 1.94 | 0.0608 | 0.4738 | 0.0262 | 0.9476 | 0.0524 | 0.9738 |
| 1.95 | 0.0596 | 0.4744 | 0.0256 | 0.9488 | 0.0512 | 0.9744 |
| 1.960 | 0.0585 | 0.475 | 0.025 | 0.95 | 0.05 | 0.975 |

C.6 Coeficiente de correlación simple de Pearson (tomado de Daniel, 2002)

La medida del grado de relación entre dos variables aleatorias se llama coeficiente de correlación, representado universalmente por ρ . En el modelo de correlación, se asume que X y Y varían juntas en una distribución conjunta. Si esta distribución es normal, entonces es llamada distribución normal bivariable. Las suposiciones que constituyen un modelo de correlación lineal bivariable, para el cual se estima ρ , se describen a continuación:

- 1) Para cada valor de X, existe una subpoblación de valores de Y normalmente distribuidos, y viceversa.
- 2) Y y X son variables aleatorias. Como tales, no deben ser designadas como dependientes e independientes; cualquier designación dará el mismo resultado.
- 3) La población bivariable es normal. Una población normal bivariable es, entre otras cosas, aquella en la que Y y X están normalmente distribuidas.
- 4) La relación entre Y y X es, en cierto sentido, lineal. Este supuesto implica que todas las medias de Y asociadas con valores de X, $\mu_{x/y}$ caen sobre una línea recta, que es la línea de regresión de Y sobre X: $\mu_{x/y} = A + BX$. Igualmente todas las medias de X asociadas con valores de Y, $\mu_{y/x}$ caen sobre una línea recta, que es la línea de regresión de X sobre Y: $\mu_{y/x} = A' + B'Y$.

Según los supuestos anteriormente, el coeficiente de correlación de Pearson de la población se define de la siguiente forma:

$$\rho = \frac{C_{x,y}}{\sigma_x \sigma_y} = \frac{\sum X_i Y_i - n \mu_x \mu_y}{\sqrt{(\sum X_i^2 - n \mu_x^2)(\sum Y_i^2 - n \mu_y^2)}} \quad \text{Ec 6.1}$$

Esta ecuación contiene los cinco parámetros de la población normal bivariable: μ_x , σ_x , μ_y , σ_y y ρ . El último parámetro, es el **coeficiente de correlación para la población normal bivariable y mide la intensidad de la relación lineal entre X y Y**. La ρ es simétrica con respecto a Y y a X; es decir, el intercambio entre X y Y no cambia a ρ . Cuando la covarianza es cero, ρ es cero, indicando que no hay relación entre las variables. Cuando hay correlación lineal directa perfecta entre X y Y ambas varían en la misma dirección, $\rho = 1$. Análogamente cuando hay una correlación lineal inversa perfecta, Y y X varían en sentidos opuestos, $\rho = -1$. Por otra parte, cuando existe cierto grado de covarianza entre X y Y, se tiene que:

$$-1 < \rho < 0 \quad \text{y} \quad 0 < \rho < 1$$

$$\text{En general } -1 \leq \rho \leq 1$$

Cuando se extrae una muestra de n pares de valores, donde cada valor X es una observación al azar de la población X y cada valor Y es una observación al azar de la población Y; pero las dos no son necesariamente independientes. Además, cuando se cumple el supuesto de una población normal bivariable, el estimador de ρ es R, definido por:

$$R = \frac{\sum X_i Y_i - n \bar{X} \bar{Y}}{\sqrt{(\sum X_i^2 - n \bar{X}^2)(\sum Y_i^2 - n \bar{Y}^2)}} = \frac{\sum X_i Y_i - n \bar{X} \bar{Y}}{(n-1)S_x S_y} \quad \text{Ec 6,2}$$

Que puede variar, como ρ , entre -1 y 1 ($-1 \leq R \leq 1$), pero su interpretación se hará por medio de su cuadrado (R^2) denominado coeficiente de determinación. Este valor puede emplearse como interpretación de la intensidad de la asociación entre las dos variables que parecen estar correlacionadas. Específicamente, el coeficiente de determinación indica el porcentaje de la variación de x que está asociada con (o “es explicada por”) la variación de Y, o viceversa.

Por lo común se tiene interés en saber si puede concluirse que $\rho \neq 0$, es decir, que la X y la Y están correlacionados. Como por lo general se desconoce ρ , se extrae una muestra aleatoria de la población de interés, se calcula R, el estimador de ρ y se prueba la hipótesis $H_0: \rho = 0$ contra la $H_a \rho \neq 0$.

Pasos a seguir:

1) Se calcula la R por medio de la ecuación 7.2

2) Se prueba la hipótesis

$H_0: \rho = 0$

Contra la alternativa

$H_a: \rho \neq 0$

Nota: Cuando $\rho = 0$, puede demostrarse que

4) Por lo que se obtiene el valor calculado de “t” de student, y se compara con la información de tablas para ese estadístico (tabla C.6.1) de acuerdo a la probabilidad seleccionada (α) y a los grados de libertad (N-2). La regla de decisión para la prueba de hipótesis es:

$$t = \frac{R\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-R^2}}$$

Si $t_{calculada} \leq t_{tablas}$ (N-2, p) o

$\rho_{calculada} \geq \rho_{tablas}$ (en este caso 0.05)

Entonces se acepta H_0 : No existe asociación lineal entre la suma de aniones y la suma de cationes. El R está muy cercano a cero.

Si $t_{calculada} > t_{tablas}$ (N-2, p) o

$\rho_{calculada} < \rho_{tablas}$ (en este caso 0.05)

Entonces se acepta H_a : Hay una asociación lineal significativa entre la suma de aniones y la suma de cationes. El R es diferente de cero.

Tabla C.6.1. Percentiles de la distribución t de student

| gl | t _{0.60} | t _{0.70} | t _{0.80} | t _{0.90} | t _{0.95} | t _{0.975} | t _{0.99} | t _{0.995} | t _{0.9995} |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|---------------------|
| 1 | 0.3250 | 0.7270 | 1.376 | 3.078 | 6.308 | 12.706 | 31.821 | 63.657 | 63(.619 |
| 2 | 0.2885 | 0.6172 | 1.061 | 1.886 | 2.9200 | 4.3027 | 6.965 | 9.9239 | 31.398 |
| 3 | 0.2766 | 0.5830 | 0.978 | 1.638 | 2.3534 | 3.1825 | 4.341 | 5.8409 | 12.924 |
| 4 | 0.2707 | 0.5692 | 0.931 | 1.533 | 2.1318 | 2.7764 | 3.747 | 4.6071 | 8.610 |
| 5 | 0.2672 | 0.5598 | 0.920 | 1.476 | 2.0150 | 2.5706 | 3.365 | 4.0321 | 6.869 |
| 6 | 0.2648 | 0.5536 | 0.906 | 1.440 | 1.9432 | 2.4469 | 3.143 | 3.7074 | 5.959 |
| 7 | 0.2632 | 0.5493 | 0.896 | 1.415 | 1.8936 | 2.3646 | 2.998 | 3.4995 | 5.408 |
| 8 | 0.2619 | 0.5461 | 0.889 | 1.397 | 1.8595 | 2.3060 | 2.896 | 3.3554 | 5.041 |
| 9 | 0.2610 | 0.5436 | 0.883 | 1.383 | 1.8331 | 2.2622 | 2.821 | 3.2498 | 4.781 |
| 10 | 0.2602 | 0.5416 | 0.879 | 1.372 | 1.8125 | 2.2281 | 2.764 | 3.1693 | 4.587 |
| 11 | 0.2596 | 0.5400 | 0.876 | 1.363 | 1.7939 | 2.2010 | 2.718 | 3.1058 | 4.437 |
| 12 | 0.2590 | 0.5387 | 0.873 | 1.356 | 1.7x23 | 2.1788 | 2.681 | 3.0535 | 4.318 |
| 13 | 0.2586 | 0.5375 | 0.870 | 1.350 | 1.7709 | 2.1604 | 2.650 | 3.0123 | 4.221 |
| 14 | 0.2582 | 0.5366 | 0.868 | 1.345 | 1.7613 | 2.1448 | 2.624 | 2.9768 | 4.140 |
| 15 | 0.2579 | 0.5358 | 0.866 | 1.341 | 1.733Q | 2.1315 | 2.602 | 2.9467 | 4.073 |
| 16 | 0.2576 | 0.5358 | 0.865 | 1.337 | 1.7459 | 2.1199 | 2.583 | 2.9208 | 4.015 |
| 17 | 0.2574 | 0.5344 | 0.863 | 1.333 | 1.7396 | 2.1098 | 2.567 | 2.8982 | 3.965 |
| 18 | 0.2571 | 0.5338 | 0.862 | 1.330 | 1.7341 | 2.1009 | 2.552 | 2.8784 | 3.922 |
| 19 | 0.2569 | 0.5333 | 0.861 | 1.328 | 1.7291 | 2.0930 | 2.539 | 2.8609 | 3.883 |
| 20 | 0.2567 | 0.5329 | 0.860 | 1.325 | 1.7247 | 2.0860 | 2.528 | 2.8453 | 3.850 |
| 21 | 0.2566 | 0.5325 | 0.859 | 1.323 | 1.7207 | 2.0796 | 2.518 | 2.8314 | 3.819 |
| 22 | 0.2564 | 0.5321 | 0.858 | 1.321 | 1.7171 | 2.0739 | 2.508 | 2.8188 | 3.792 |
| 23 | 0.2563 | 0.5318 | 0.858 | 1.319 | 1.7139 | 2.0687 | 2.500 | 2.8073 | 3.767 |
| 24 | 0.2562 | 0.5315 | 0.857 | 1.318 | 1.7109 | 2.0639 | 2.492 | 2.7969 | 3.745 |
| 25 | 0.2561 | 0.5312 | 0.856 | 1.316 | 1.7031 | 2.0595 | 2.485 | 2.7874 | 3.725 |
| 26 | 0.2560 | 0.5309 | 0.856 | 1.315 | 1.7056 | 2.0555 | 2.479 | 2.7787 | 3.707 |
| 27 | 0.2559 | 0.5107 | 0.855 | 1.314 | 1.7033 | 2.0518 | 2.473 | 2.7707 | 3.690 |
| 28 | 0.2558 | 0.5304 | 0.855 | 1.313 | 1.7011 | 2.0484 | 2.467 | 2.7633 | 3.674 |
| 29 | 0.2557 | 0.5302 | 0.834 | 1.311 | 1.6991 | 2.0452 | 2.462 | 2.7564 | 3.659 |
| 30 | 0.2556 | 0.5300 | 0.854 | 1.310 | 1.6973 | 2.0423 | 2.457 | 2.7500 | 3.616 |
| 35 | 0.2537 | 0.5292 | 0.8521 | 1.3062 | 1.6896 | 2.0301 | 2.438 | 2.7239 | 3.5919 |
| 40 | 0.2550 | 0.5286 | 0.8507 | 1.3031 | 1.6839 | 2.0211 | 2.423 | 2.7045 | 3.5511 |
| 45 | 0.2549 | 0.5281 | 0.8397 | 1.3007 | 1.6794 | 2.0141 | 2.412 | 2.6896 | 3.5207 |
| 50 | 0.2547 | 0.5278 | 0.8489 | 1.2987 | 1.6759 | 2.0056 | 2.403 | 2.6778 | 3.4965 |
| 60 | 0.2545 | 0.5272 | 0.8477 | 1.2959 | 1.6707 | 2.0003 | 2.390 | 2.6603 | 3.4606 |
| 70 | 0.2543 | 0.5268 | 0.8468 | 1.2938 | 1.6669 | 1.9945 | 2.381 | 2.6480 | 3.4355 |
| 80 | 0.2542 | 0.5265 | 0.8362 | 1.2922 | 1.6641 | 1.9901 | 2.374 | 2.6388 | 3.416Q |
| 90 | 0.2531 | 0.5263 | 0.8157 | 1.2910 | 1.6620 | 1.9867 | 2.368 | 2.6316 | 3.4022 |
| 100 | 0.2540 | 0.5261 | 0.8452 | 1.2901 | 1.6602 | 1.9830 | 2.364 | 2.6260 | 3.3909 |
| 120 | 0.2539 | 0.5258 | 0.8446 | 1.2887 | 1.6377 | 1.9799 | 2.358 | 2.6175 | 3.3736 |
| 140 | 0.2538 | 0.5256 | 0.8442 | 1.2876 | 1.6558 | 1.9771 | 2.353 | 2.6114 | 3.3615 |
| 160 | 0.2538 | 0.5255 | 0.8439 | 1.2369 | 1.6545 | 1.9739 | 2.350 | 2.6070 | 3.3527 |
| 180 | 0.2537 | 0.5253 | 0.8436 | 1.2563 | 1.6534 | 1.9733 | 2.347 | 2.6035 | 3.3456 |
| 200 | 0.2537 | 0.5252 | 0.8333 | 1.2558 | 1.6525 | 1.9719 | 2.345 | 2.6006 | 3.3400 |
| ∞ | 0.2333 | 0.3243 | 0.8416 | 1.2816 | 1.6449 | 1.9600 | 2.326 | 2.5738 | 3.2905 |

ANEXO D. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS ESTADÍSTICAS

D.1 Concentración másica de partículas. Periodos diurnos contra nocturnos por diámetros aerodinámicos. Prueba U de Mann-Whitney

| | | | |
|--|--|---|---|
| | 0.18 μm noche | | 1.8 μm noche |
| 0.18 μm día | $p= 0.25$ | 1.8 μm día | $p= 0.20$ |

| | | | |
|--|--|---|---|
| | 0.32 μm noche | | 3.2 μm noche |
| 0.32 μm día | $p= 0.013$ | 3.2 μm día | $p= 0.07$ |

| | | | |
|--|--|---|---|
| | 0.56 μm noche | | 5.6 μm noche |
| 0.56 μm día | $p= 0.51$ | 5.6 μm día | $p= 0.04$ |

| | | | |
|---------------------------------------|---|--|--|
| | 1 μm noche | | 10 μm noche |
| 1 μm día | $p= 0.02$ | 10 μm día | $p= 0.65$ |

Nota: Si $p_{\text{calculada}} > 0.05$ se acepta H_0 : las dos variables son semejantes entre si
Si $p_{\text{calculada}} < 0.05$ se acepta H_a : las dos variables son diferentes entre si

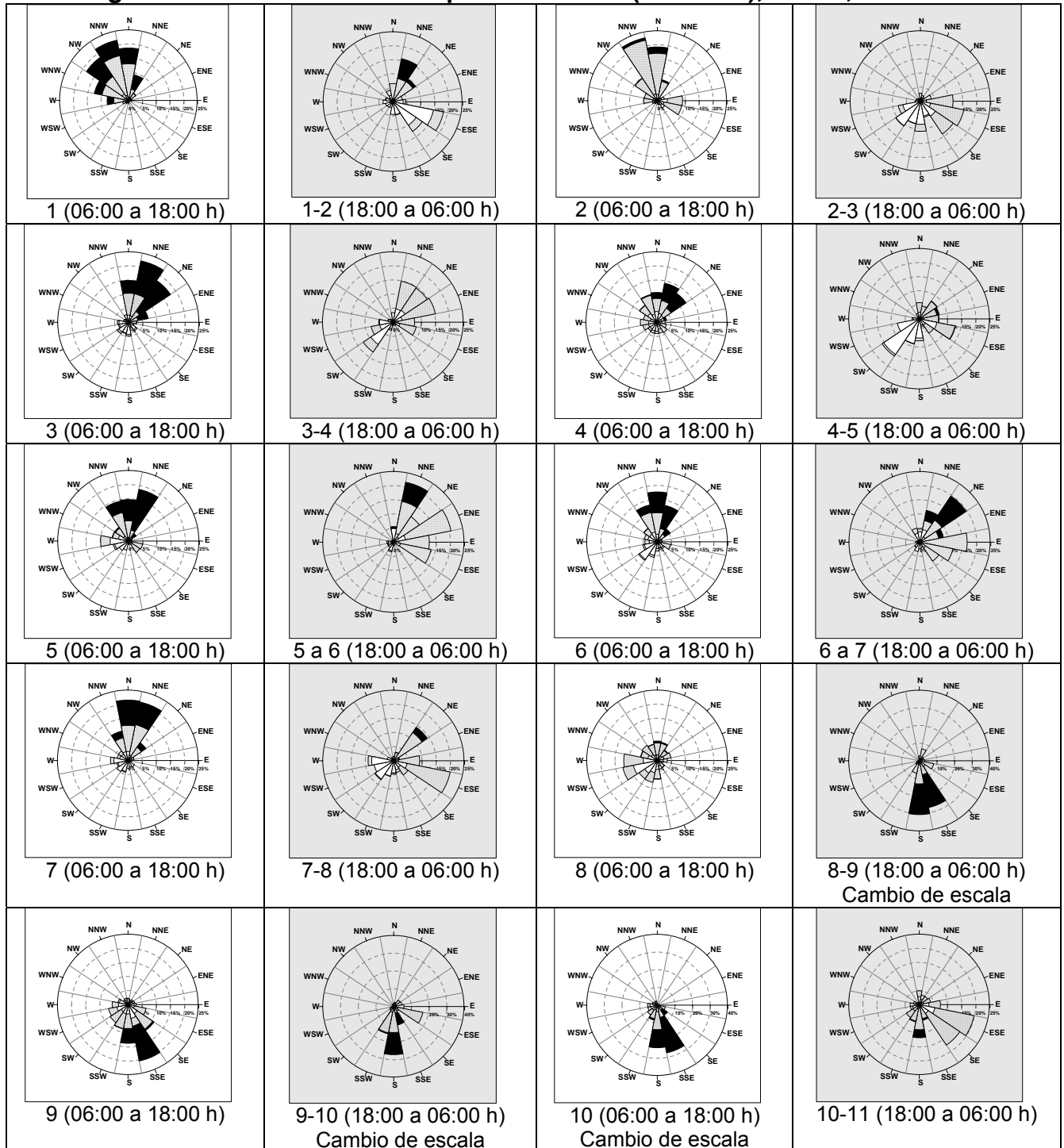
D.2 Concentraciones y porcentajes de la mediana para cada ion, de otras especies químicas y de la concentración másica de partículas, por diámetro aerodinámico

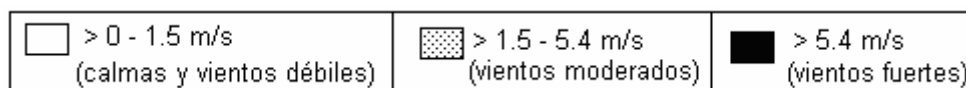
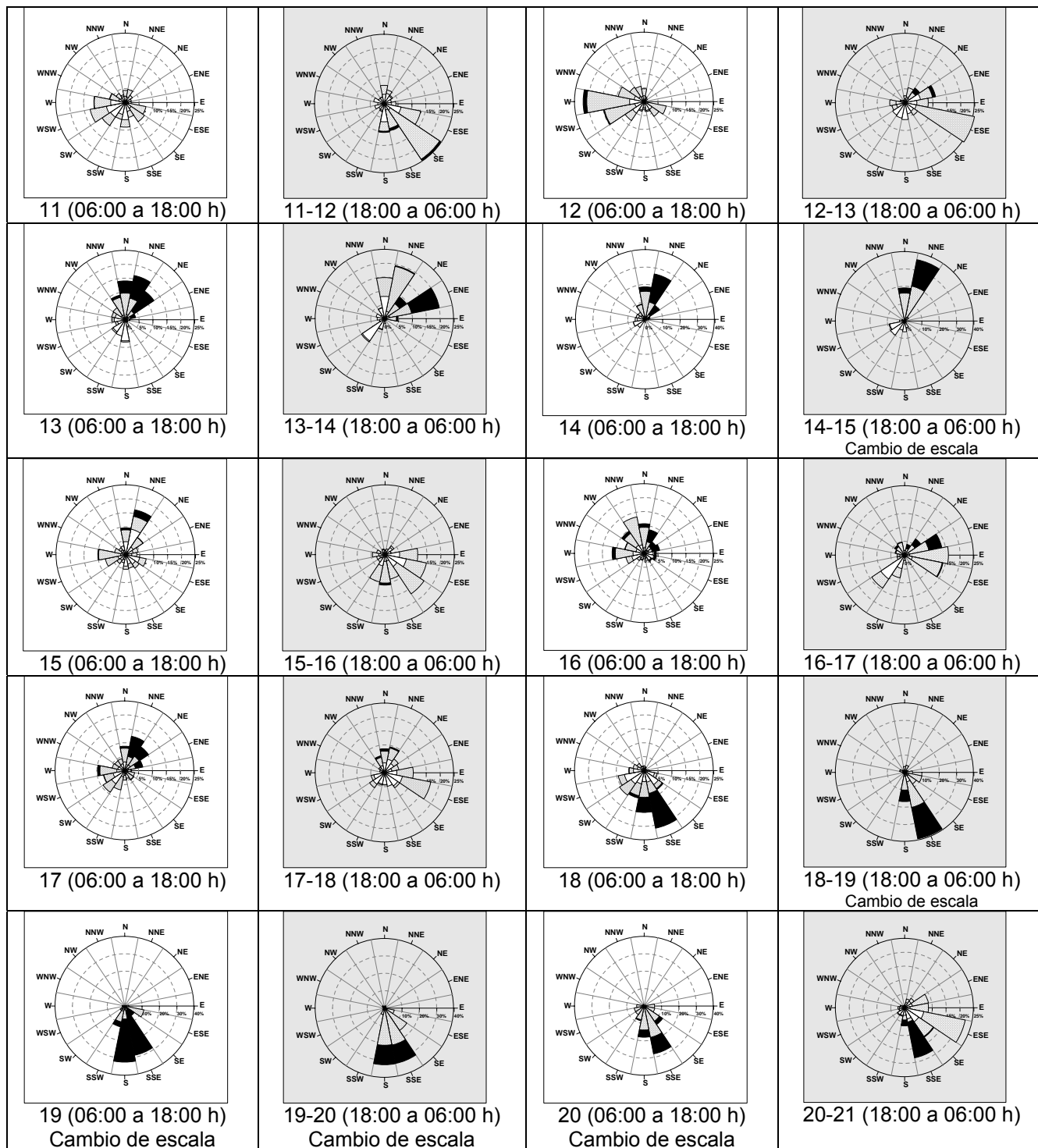
| Diámetro aerodinámico (µm) | 0.18 | | 0.32 | | 0.56 | | 1 | | 1.8 | | 3.2 | | 5.6 | | 10 | | |
|------------------------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | d | n | d | n | d | n | d | n | d | n | d | n | d | n | d | n | |
| Mg²⁺ | Conc. (µg/m3) | 0.011 | 0.012 | 0.015 | 0.014 | 0.014 | 0.009 | 0.008 | 0.015 | 0.013 | 0.010 | 0.012 | 0.011 | 0.014 | 0.010 | 0.008 | 0.016 |
| | Porcentaje (%) | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.5 | 0.3 | 0.2 | 0.6 | 0.4 | 0.4 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.6 |
| Ca²⁺ | Conc. (µg/m3) | 0.028 | 0.027 | 0.047 | 0.036 | 0.032 | 0.034 | 0.038 | 0.044 | 0.043 | 0.034 | 0.069 | 0.070 | 0.068 | 0.062 | 0.032 | 0.030 |
| | Porcentaje (%) | 1.0 | 0.8 | 0.6 | 0.7 | 1.1 | 1.0 | 1.2 | 1.9 | 1.4 | 1.4 | 1.6 | 2.0 | 1.3 | 1.5 | 1.3 | 1.1 |
| K⁺ | Conc. (µg/m3) | 0.019 | 0.030 | 0.064 | 0.040 | 0.114 | 0.016 | 0.028 | 0.009 | 0.133 | 0.062 | 0.019 | 0 | 0.081 | 0.063 | 0 | 0.161 |
| | Porcentaje (%) | 0.7 | 0.9 | 0.9 | 0.7 | 3.8 | 0.5 | 0.9 | 0.4 | 4.4 | 2.6 | 0.5 | 0 | 1.6 | 1.6 | 0 | 5.7 |
| NH₄⁺ | Conc. (µg/m3) | 0.052 | 0.031 | 0.37 | 0.293 | 0.072 | 0.093 | 0.021 | 0.039 | 0.014 | 0.012 | 0.015 | 0.026 | 0.005 | 0.002 | 0.007 | 0.012 |
| | Porcentaje (%) | 1.9 | 0.9 | 5.8 | 5.4 | 2.4 | 2.7 | 0.7 | 1.7 | 0.5 | 0.5 | 0.3 | 0.8 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 0.4 |
| Na⁺ | Conc. (µg/m3) | 0.069 | 0.083 | 0.098 | 0.088 | 0.082 | 0.074 | 0.083 | 0.050 | 0.059 | 0.066 | 0.065 | 0.055 | 0.064 | 0.043 | 0.072 | 0.029 |
| | Porcentaje (%) | 2.5 | 2.4 | 1.3 | 1.6 | 2.7 | 2.2 | 2.6 | 2.1 | 2.0 | 2.7 | 1.5 | 1.6 | 1.2 | 1.1 | 3.0 | 1.0 |
| SO₄²⁻ | Conc. (µg/m3) | 0.304 | 0.240 | 1.294 | 1.099 | 0.566 | 0.582 | 0.164 | 0.151 | 0.146 | 0.103 | 0.154 | 0.109 | 0.134 | 0.115 | 0.134 | 0.095 |
| | Porcentaje (%) | 11.0 | 6.9 | 17.7 | 20.1 | 18.9 | 17.1 | 5.1 | 6.5 | 4.9 | 4.2 | 3.6 | 3.2 | 2.6 | 3.0 | 5.6 | 3.4 |
| NO₃⁻ | Conc. (µg/m3) | 0.169 | 0.211 | 0.334 | 0.156 | 0.176 | 0.173 | 0.153 | 0.153 | 0.147 | 0.154 | 0.154 | 0.188 | 0.164 | 0.169 | 0.337 | 0.152 |
| | Porcentaje (%) | 6.1 | 6.1 | 4.6 | 2.8 | 5.9 | 5.1 | 4.8 | 6.6 | 4.9 | 6.4 | 3.6 | 5.5 | 3.2 | 4.2 | 14.0 | 5.4 |
| Cl⁻ | Conc. (µg/m3) | 0.050 | 0.018 | 0.075 | 0.070 | 0.084 | 0.025 | 0.014 | 0.019 | 0.025 | 0.022 | 0.040 | 0.037 | 0.035 | 0.013 | 0.024 | 0.047 |
| | Porcentaje (%) | 1.8 | 0.5 | 1.0 | 1.3 | 2.8 | 0.7 | 0.4 | 0.8 | 0.8 | 0.9 | 0.9 | 1.1 | 0.7 | 0.3 | 1.0 | 1.7 |
| OTROS | Conc. (µg/m3) | 2.058 | 2.81 | 4.939 | 3.665 | 1.860 | 2.395 | 2.672 | 1.850 | 2.419 | 1.957 | 3.703 | 2.953 | 4.615 | 3.538 | 1.787 | 2.277 |
| | Porcentaje (%) | 74.6 | 81.2 | 67.8 | 67.1 | 62.0 | 70.4 | 84.0 | 79.4 | 80.6 | 80.9 | 87.5 | 85.6 | 89.1 | 88.0 | 74.4 | 80.8 |
| Total | Conc. (µg/m3) | 2.760 | 3.462 | 7.236 | 5.461 | 3.000 | 3.395 | 3.181 | 2.330 | 3.009 | 2.420 | 4.231 | 3.449 | 5.180 | 4.056 | 2.401 | 2.819 |
| | Porcentaje (%) | 100.0 | 100.0 | 100 | 100 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100 | 100 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100 | 100 |

Nota: d es diurno y n es nocturno

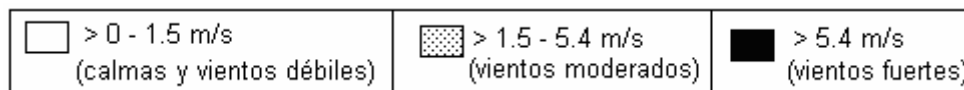
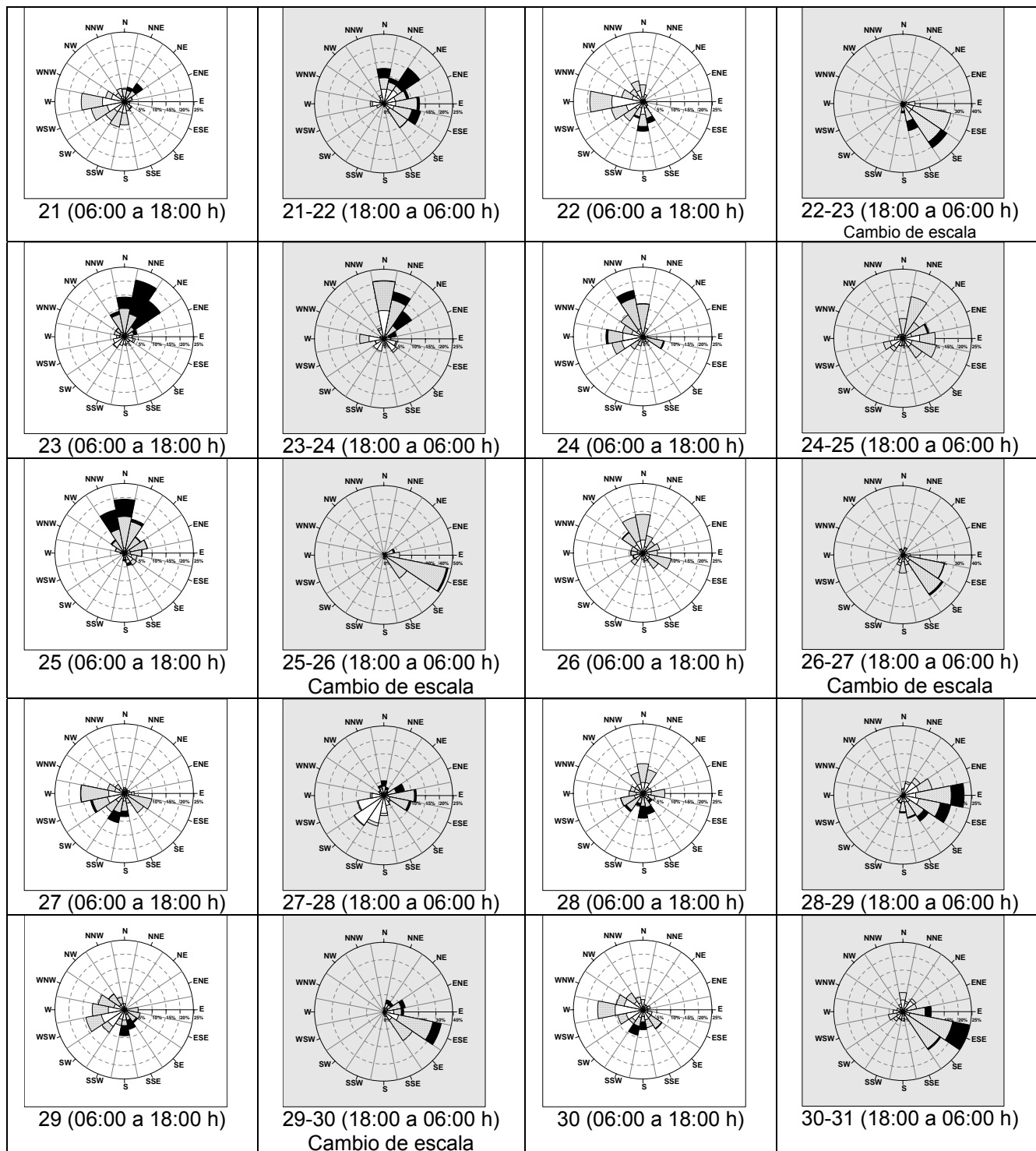
D.3 Rosas del viento para el sitio T1 (Tecámac), marzo, 2006

Figura D.3.1 Rosas del viento para el sitio T1 (Tecámac), marzo, 2006





Intervalos de la velocidad del viento tomados de la Escala de Beaufort y modificados de acuerdo a los propósitos del presente estudio (Lowry, 1975)



Intervalos de la velocidad del viento tomados de la Escala de Beaufort y modificados de acuerdo a los propósitos del presente estudio (Lowry, 1975)

D.4 Resultados de la comparación entre los datos de los periodos diurno y nocturno para cada gas. Prueba U de Mann-Whitney

| | | Periodo diurno | | | | |
|------------------|-----------------|-------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | CO | SO ₂ | NO | NO ₂ | O ₃ |
| Periodo nocturno | CO | Z= -0.91; p= 0.35 | | | | |
| | SO ₂ | | Z= 8.84; p= 0.00 | | | |
| | NO | | | Z= 1.65; p= 0.09 | | |
| | NO ₂ | | | | Z= 6.60; p= 0.00 | |
| | O ₃ | | | | | Z= 6.25; p= 0.00 |

Nota: Si $p_{calculada} > 0.05$ se acepta H_0 : las dos variables son semejantes entre si.

Si $p_{calculada} < 0.05$ se acepta H_a : las dos variables son diferentes entre si.

Cuando el signo para la "Z" es negativo, significa que la Var 2 es mayor que la Var 1.

Como el orden de comparación fue diurno contra nocturno, el signo negativo indica que el valor de la mediana es mayor durante la noche.

D.5 Series de tiempo de la concentración máscica de partículas para cada etapa del MOUDI, con señalamiento de los días con y sin influencia de la ZMCM

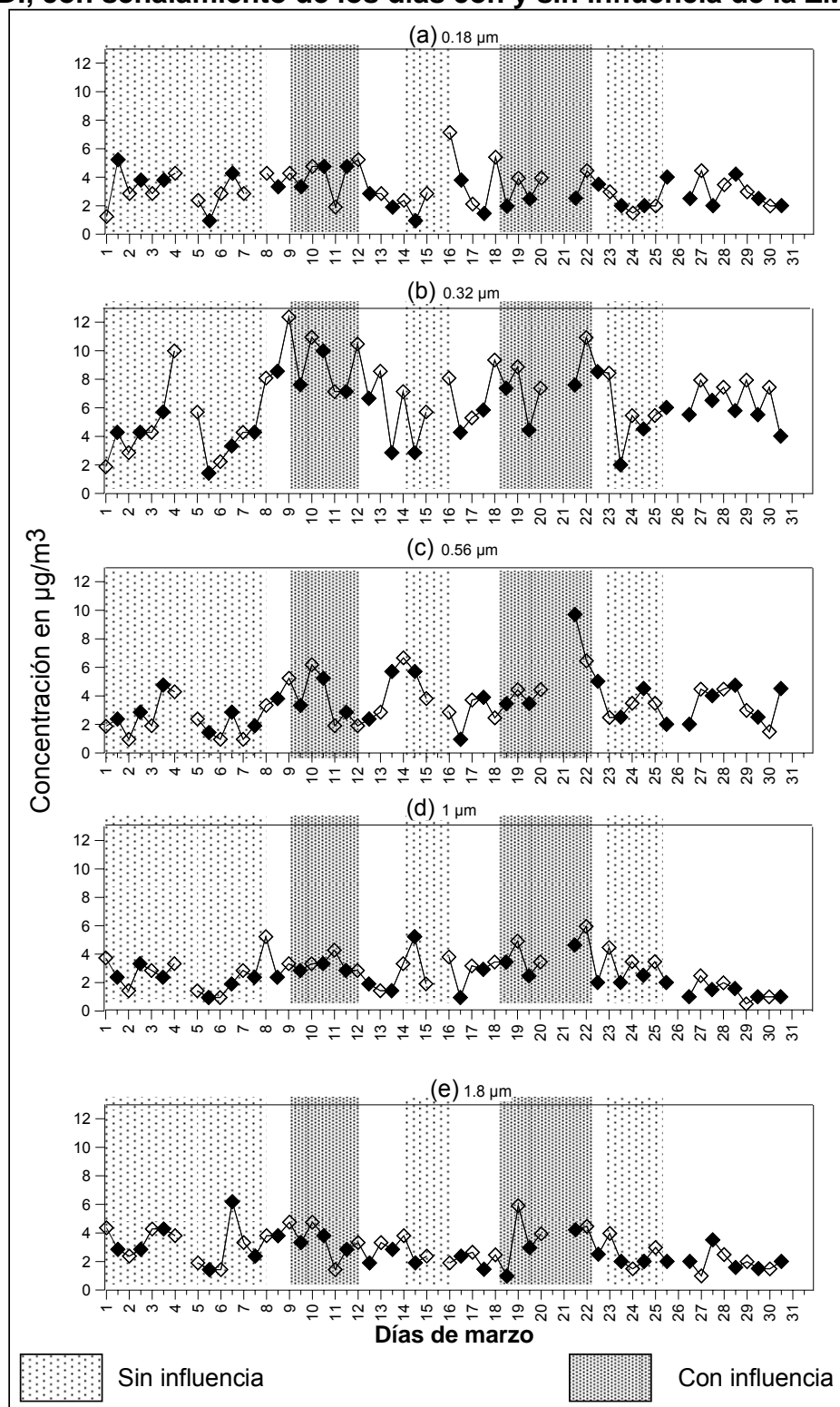


Figura D.5.1. Diámetros aerodinámicos de 0.18 a 1.8 μm

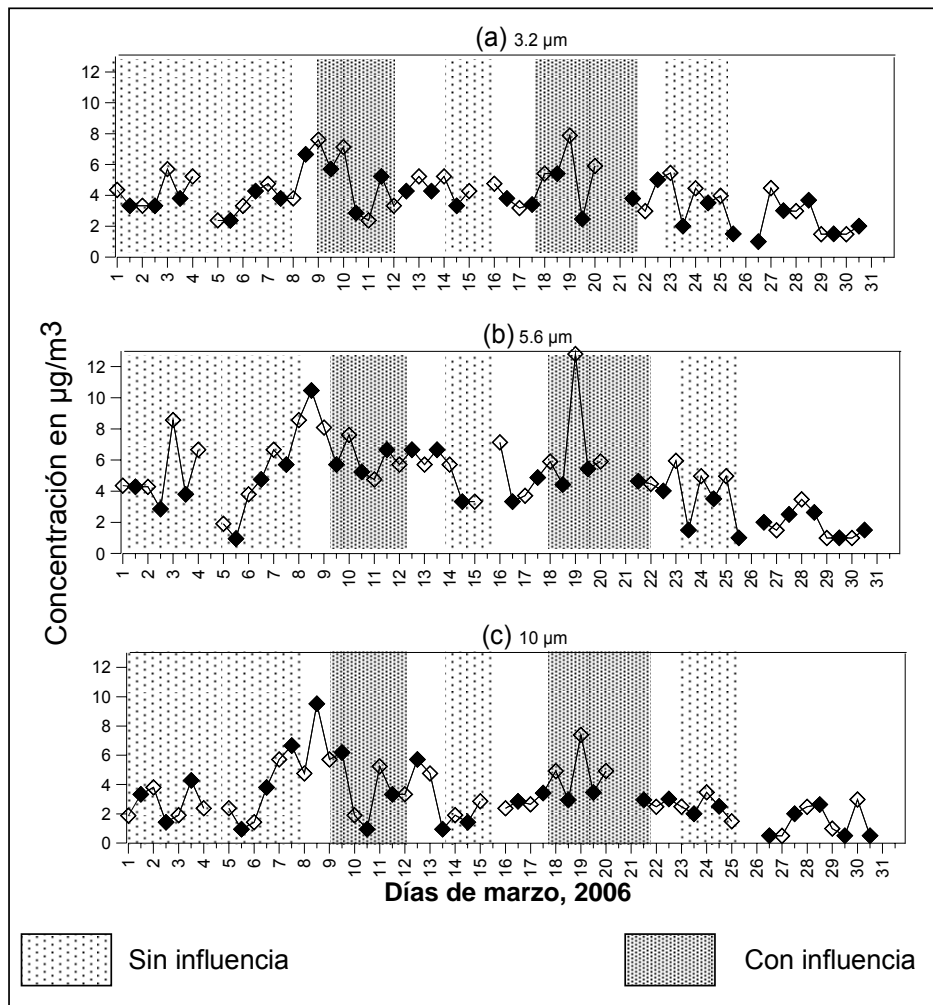


Figura D.5.2. Diámetros aerodinámicos de 3.2 a 10 µm

D.6 Concentración másica de partículas para días con y sin influencia de la ZMCM. Prueba U de Mann-Whitney. La tabla contiene los datos de la probabilidad calculada.

Nota: Si $p_{calculada} > 0.05$ se acepta H_0 : las dos variables son semejantes entre si.
 Si $p_{calculada} < 0.05$ se acepta H_a : las dos variables son diferentes entre si.

| | | | D.6.1 | D.6.2 | D.6.3 | D.6.4 | D.6.5 | D.6.6 | D.6.7 | D.6.8 |
|-------------------------|----|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| | | | 0.18 μm | 0.32 μm | 0.56 μm | 1.00 μm | 1.8 μm | 3.2 μm | 5.6 μm | 10 μm |
| | | | Fino | | | | | Grueso | | |
| Var 1 (Dias) | | Var 2 (Dias) | p calculada | | | | | | | |
| 1 a 7 | vs | 9 a 11 | 0.134 | 0.002 | 0.022 | 0.025 | 0.673 | 0.223 | 0.035 | 0.281 |
| 1 a 7 | vs | 14 a 15 | 0.499 | 0.386 | 0.021 | 0.194 | 0.516 | 0.427 | 0.665 | 0.564 |
| 1 a 7 | vs | 18 a 21 | 1.000 | 0.009 | 0.015 | 0.009 | 0.925 | 0.075 | 0.075 | 0.061 |
| 1 a 7 | vs | 23 a 24 | 0.182 | 0.396 | 0.115 | 0.182 | 0.332 | 0.808 | 0.808 | 0.716 |
| 9 a 11 | vs | 14 a 15 | 0.071 | 0.039 | 0.197 | 0.796 | 0.366 | 0.519 | 0.071 | 0.197 |
| 9 a 11 | vs | 18 a 21 | 0.423 | 0.423 | 0.873 | 0.150 | 0.873 | 0.873 | 0.522 | 0.873 |
| 9 a 11 | vs | 23 a 24 | 0.055 | 0.055 | 0.394 | 0.831 | 0.286 | 0.286 | 0.088 | 0.522 |
| 14 a 15 | vs | 18 a 21 | 0.197 | 0.071 | 0.302 | 0.606 | 0.302 | 0.302 | 0.121 | 0.020 |
| 14 a 15 | vs | 23 a 24 | 1.000 | 0.724 | 0.077 | 1.000 | 0.724 | 1.000 | 0.724 | 0.289 |
| 18 a 21 | vs | 23 a 24 | 0.136 | 0.201 | 0.670 | 0.522 | 0.286 | 0.286 | 0.286 | 0.055 |

D.7 Series de tiempo de la concentración de iones de las fracciones fina y gruesa con señalamiento de los días con y sin influencia de la ZMCM

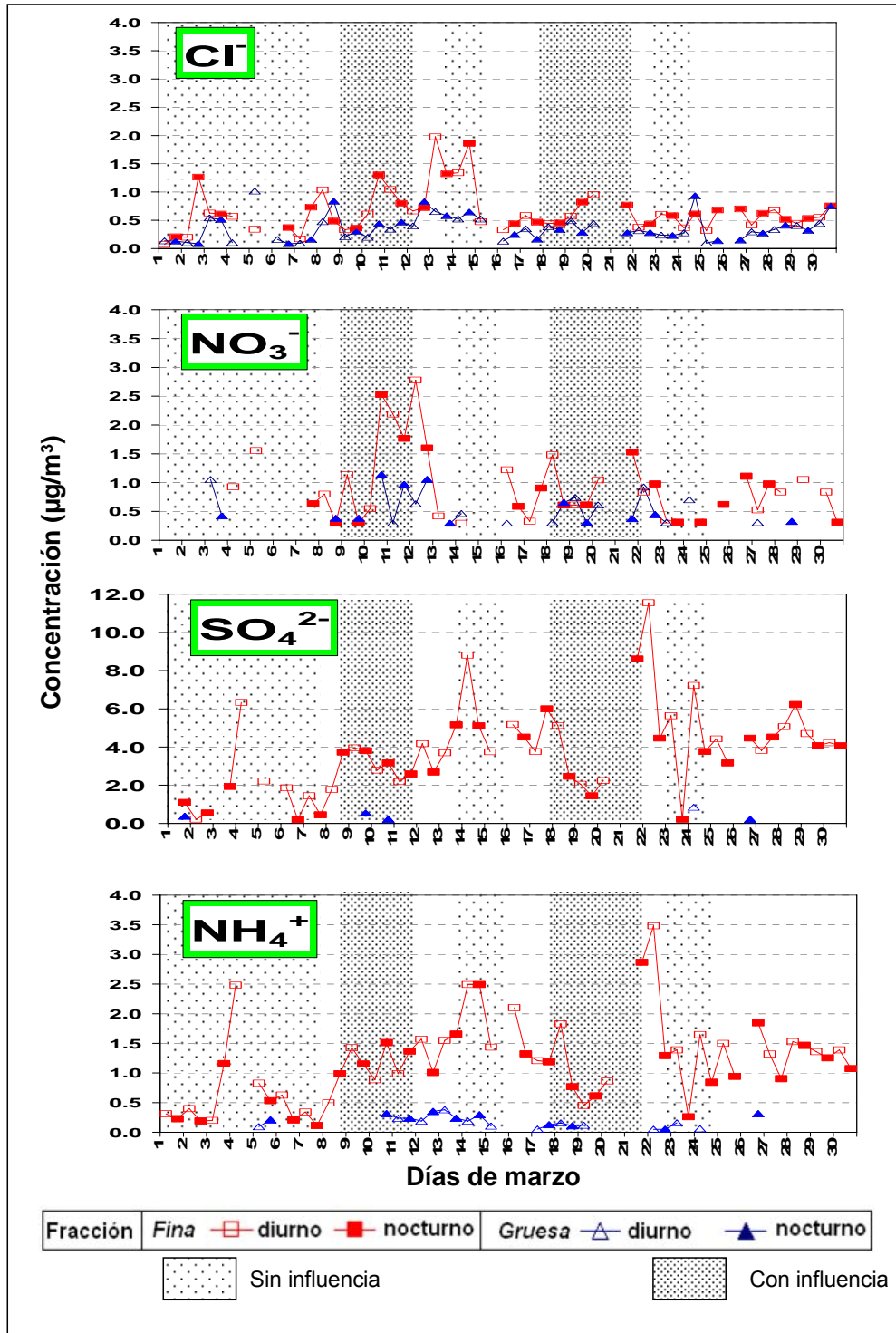


Figura D.7.1 Series de tiempo de la concentración de iones (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y NH_4^+) de las fracciones fina y gruesa con señalamiento de los días con y sin influencia de la ZMCM

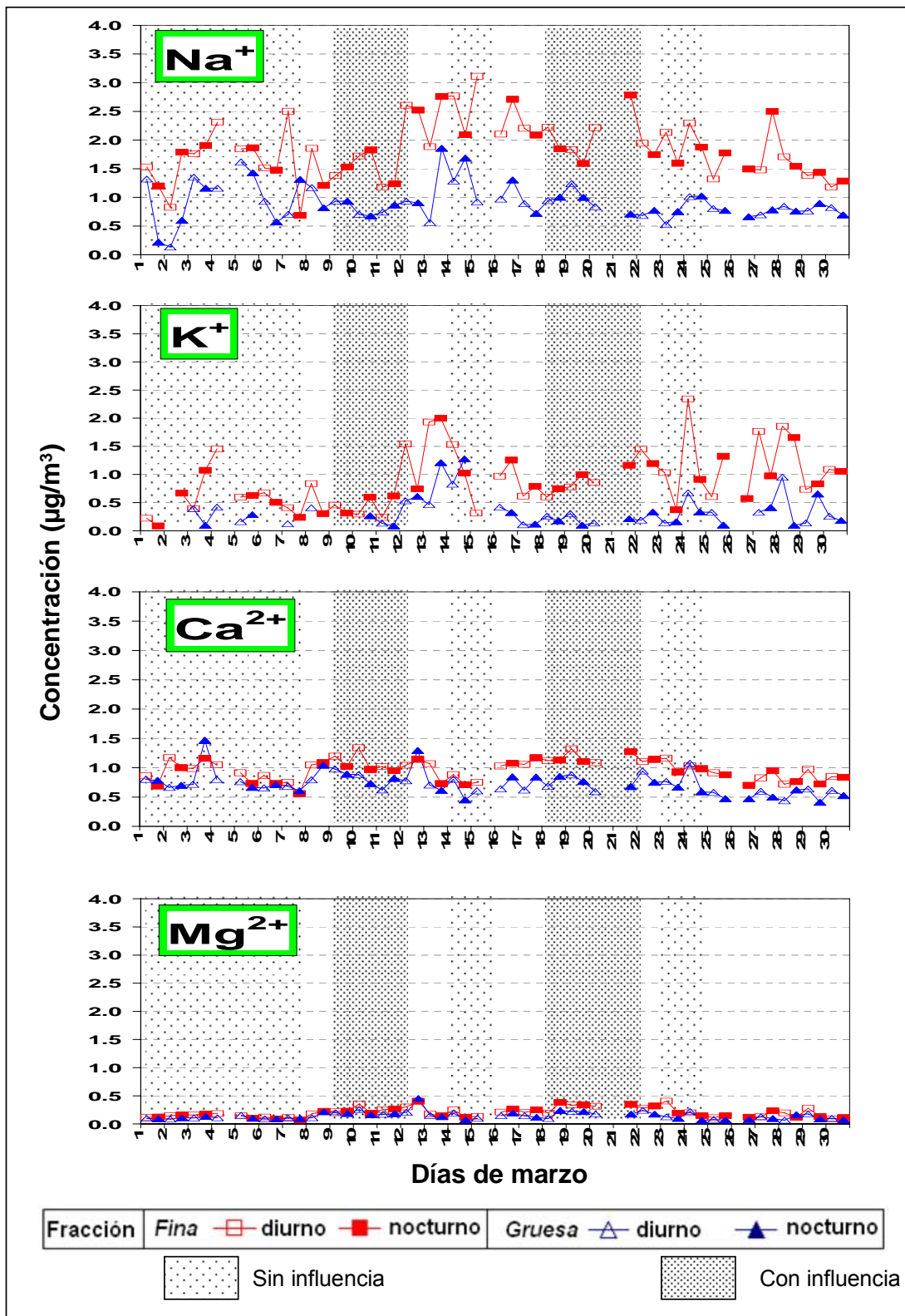


Figura D.7.2 Series de tiempo de la concentración de iones (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) de las fracciones fina y gruesa con señalamiento de los días con y sin influencia de la ZMCM

D.8 Series de tiempo de las variables meteorológicas, con señalamiento de los días con y sin influencia de la ZMCM

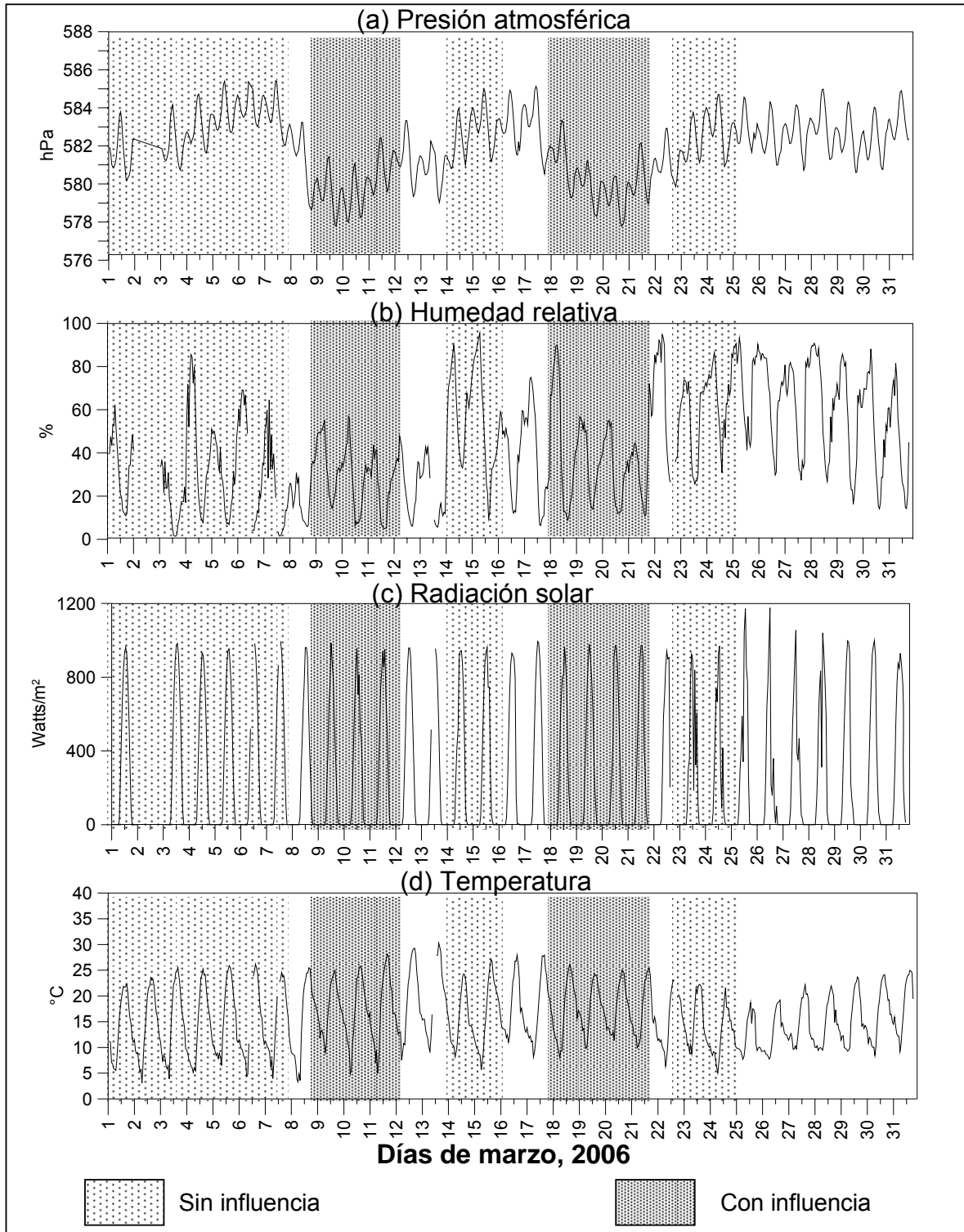


Figura D.8.1 Series de tiempo de las variables meteorológicas, con señalamiento de los días con y sin influencia de la ZMCM

D.9 Series de tiempo de los contaminantes atmosféricos, con señalamiento de los días con y sin influencia de la ZMCM

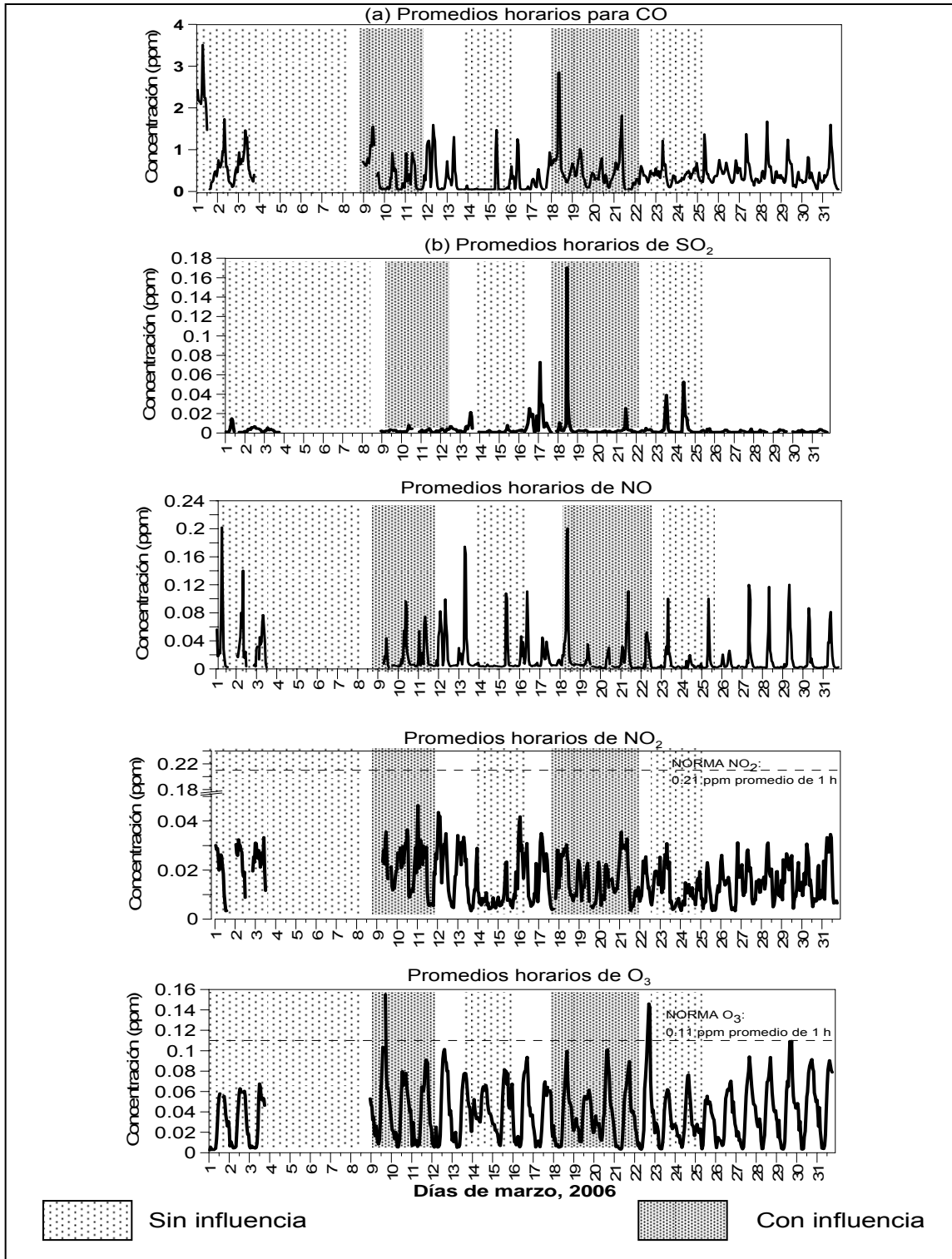


Figura D.9.1 Series de tiempo de los contaminantes atmosféricos con señalamiento de los días con y sin influencia de la ZMCM