



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
INSTITUTO DE FÍSICA

“DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN ELEMENTAL DE  $PM_{10}$  EN UN SITIO DEL SUROESTE DE LA ZMVM, CON UNA RESOLUCIÓN TEMPORAL MEJOR QUE 24 H, Y DESARROLLO DE MODELOS DE RECEPTOR MEDIANTE FACTORIZACIÓN DE MATRIZ POSITIVA (PMF)”

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**Maestra en Ciencias de la Tierra**

P R E S E N T A:

Fís. Lourdes Verónica Mejía Ponce

TUTOR PRINCIPAL:

Dr. Javier Miranda Martín del Campo  
Instituto de Física

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

Dr. Harry Alvarez Ospina  
Facultad de Ciencias

Dr. Luis Antonio Ladino Moreno  
Centro de Ciencias de la Atmósfera

Ciudad Universitaria, CDMX. Noviembre 2020



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.

# Código de Ética

“Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a, las obras de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales”.

Fís. Lourdes Verónica Mejía Ponce



# Agradecimientos Profesionales

A las personas que conforman parte del jurado. *Dra. Elizabeth Vega Rangel, Dra. Rocío García Martínez, Dr. Valter Armando Barrera López, Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña* y al *Dr. Javier Miranda Martín del Campo*, gracias por acceder a colaborar con la realización de este proyecto y por sus observaciones, ya que el resultado final es un trabajo de calidad debido a su participación.

A las personas que formaron parte de mi comité tutorial durante la realización de la maestría. *Dr. Harry Alvarez Ospina* y al *Dr. Luis Antonio Ladino Moreno*, por su paciencia y sus recomendaciones dirigidas al presente trabajo.

Al técnico académico *Fís. Juan Carlos Pineda Santamaría* porque siempre apoyó y colaboró en el Laboratorio de Aerosoles durante la realización del proyecto.

A mis compañeros de laboratorio *Salvador* y *Juan Antonio*, por el apoyo durante el periodo de muestreo.

A los integrantes del *Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM*, ya que su eficiencia y atención ayudaron a que se elaboraran de manera oportuna todos los procesos burocráticos durante mi periodo de maestría.

Al *Instituto de Física, UNAM* por permitir el uso de las instalaciones para la realización del presente trabajo.

Al *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)* por el financiamiento a través del proyecto de Infraestructura 253051 y la Beca para estudios en el Posgrado en Ciencias de la Tierra.

A la *Dirección General de Asuntos del Personal Académico, Universidad Nacional Autónoma de México*, por el financiamiento a través del proyecto PAPIIT IN101719.

# Agradecimientos Personales

Al *profe Javier*, por todo su apoyo, su ayuda y su paciencia. Confío en que esté complacido con todo el trabajo que se realizó y se plasmó en esta tesis.

A mis papás, *Ivonne y Miguel*.

A mi hermana *Faty*.

A mi mejor amiga de la vida, *Caro*.

A mis tíos. *Alfonso y Antonio*, por su apoyo incondicional.

A mis amigos de la maestría. *Shalon, René, Itzcóatl y Karen*.

Y a mis amigos: *Pedro y Migue*, por su soporte en este trabajo.

# Índice general

<b>Código de Ética</b>	<b>I</b>
<b>Agradecimientos Profesionales</b>	<b>II</b>
<b>Agradecimientos Personales</b>	<b>III</b>
<b>Índice general</b>	<b>IV</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>VI</b>
<b>Índice de cuadros</b>	<b>IX</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>X</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN (ANTECEDENTES)</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivos	9
1.2. Hipótesis	9
<b>2. TÉCNICAS DE MUESTREO</b>	<b>10</b>
2.1. Ecotech AAS 27Mini	11
2.2. MiniVol™ TAS	12
2.3. Medios filtrantes	13
<b>3. TÉCNICAS ANALÍTICAS</b>	<b>16</b>
3.1. Fluorescencia de rayos X	16
3.1.1. Detección de rayos X en XRF	22
<b>4. TÉCNICAS ESTADÍSTICAS MULTIVARIADAS</b>	<b>24</b>
4.1. Análisis de Conglomerados	27
4.2. Análisis Factorial (FA)	30
4.2.1. Análisis por Componentes Principales (PCA)	31
4.2.1.1. Factorización de Matriz Positiva (PMF)	32

<b>5. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>36</b>
5.1. Muestras . . . . .	38
5.2. Análisis . . . . .	38
5.2.1. Análisis Gravimétrico . . . . .	38
5.2.2. Análisis con XRF . . . . .	39
5.2.3. Análisis con Técnicas Estadísticas Multivariadas . . . . .	43
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>48</b>
6.1. Resultados gravimétricos . . . . .	55
6.2. Resultados con XRF . . . . .	58
6.3. Resultados con Técnicas Estadísticas Multivariadas . . . . .	71
<b>7. CONCLUSIONES</b>	<b>82</b>
<b>8. ANEXO</b>	<b>85</b>
8.1. Compilación de varios estudios realizados en: ZMVM y CDMX . . . . .	85
8.2. Cálculo de las Incertidumbres del presente trabajo. . . . .	95
8.3. Patrones MicroMatter®. . . . .	96
8.4. Corrección en el análisis del material de referencia SRM 2783 con XRF. . . . .	98
8.5. Series de tiempo para la contribución elemental. . . . .	99
8.6. Retrotrayectoria con HYSPLIT. . . . .	103
8.7. Cuadro con los valores de la correlación r-Pearson para 24 h. . . . .	103
8.8. Series de tiempo obtenidas de haber realizado el análisis con PMF. . . . .	105
8.9. Mapa de incendios durante el mes de mayo de 2019. . . . .	108
<b>Referencias</b>	<b>109</b>

# Índice de figuras

1.1. Distribución del número de partículas en función del diámetro [EPA, 1996; Querol, 2001]. . . . .	2
1.2. Predicciones del depósito de PM, por región, sobre la dinámica del pulmón. Basado en el modelo propuesto por el grupo de trabajo de la Comisión Internacional sobre la Protección Radiológica [Trujillo, 2013]. . . . .	3
2.1. Muestreador Ecotech. 1-Impactor PM <sub>10</sub> , 2-Impactor PM <sub>2.5</sub> , 3-Temporizador digital programable junto con la bomba, 4- Flujómetros para PM <sub>10</sub> y PM <sub>2.5</sub> [Ecotech, SN]. . . . .	12
2.2. Muestreador MiniVol TAS. 1-Temporizador programable y flujómetro, 2-Pila, 3-Cabezal , 4-Contador de tiempo de muestreo. En la parte posterior del equipo (dentro de la caja) se encuentra la bomba [Siafa, 2019]. . . . .	13
3.1. Diagrama de la composición de un tubo de rayos X [Mejía, 2017]. . . . .	18
3.2. Esquema de la distribución de los electrones en un átomo [Mejía, 2017]. . . . .	19
3.3. Diagrama del funcionamiento de un detector SDD [Mejía, 2017]. . . . .	23
4.1. Representación de un conjunto de datos anidados, conocido como dendrograma [Tilevik, 2017]. . . . .	28
4.2. Dendrograma obtenido para los elementos presentes en PM <sub>2.5</sub> con análisis de conglomerado [Hernández-López, 2016]. . . . .	29
4.3. Gráfica tridimensional de datos simulados para Pb, Br y Cr [Hopke, 2000]. . . . .	30
5.1. Ubicación del punto de muestreo en la Ciudad de México, Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. 19.33°N, 99.18°W [Google E., 2020].	36
5.2. Muestreadores utilizados durante la campaña. 1.- Minivol TAS (izquierda), 2.- Ecotech AAS 27Mini (derecha). . . . .	37
5.3. Proceso de recolección de las muestras durante la campaña de muestreo. 1.- Cambio de filtro PM <sub>10</sub> en el Ecotech, 2.- Cambio de filtro PM <sub>10</sub> para el MiniVol. . . . .	38
5.4. Espectrómetro de rayos X del Laboratorio de Aerosoles del Instituto de Física, UNAM. . . . .	40

5.5. Curva de calibración del sistema de detección para $K_{\alpha}$ . . . . .	42
5.6. Curva de calibración del sistema de detección para $L_{\alpha}$ . . . . .	42
5.7. Límite de detección determinado para un filtro de Teflón ( $PM_{10}$ ), colectado por la mañana. . . . .	44
6.1. Comparación entre la masa medida en los filtros colectados y la masa reportada por la RAMA (Estación UNAM). . . . .	48
6.2. Factor de corrección como función de la energía de los fotones emitidos en la muestra. . . . .	50
6.3. Cociente de las concentraciones medidas con XRF y los valores certificados. . . . .	50
6.4. Rosas de viento para el periodo de muestreo -mañana, tarde y noche-. Con interpretación del viento hacia donde se dirige [REDMET,2019]. . . . .	53
6.5. Serie de tiempo de las masas medidas para $PM_{10}$ en todo el periodo de muestreo. . . . .	55
6.6. Estadística básica de las concentraciones de $PM_{10}$ . . . . .	57
6.7. Serie de tiempo de la contribución elemental en $PM_{10}$ . . . . .	62
6.8. Concentraciones promedio de todos los elementos en $PM_{10}$ , para cada periodo de muestreo. Escala logarítmica en el eje de las ordenadas. . . . .	62
6.9. Concentración de Ca para cada periodo de muestreo. . . . .	64
6.10. Concentración de K para cada periodo de muestreo. . . . .	65
6.11. Concentración de S para cada periodo de muestreo. . . . .	66
6.12. Concentración de Si para cada periodo de muestreo. . . . .	68
6.13. Concentración de Fe para cada periodo de muestreo. . . . .	69
6.14. Correlación entre Si-Fe por la mañana y por la tarde durante el periodo de colecta. . . . .	70
6.15. Dendrograma para $PM_{10}$ en 24 h. . . . .	71
6.16. Factores resultado de la aplicación de PMF para el periodo de la mañana. . . . .	74
6.17. Factores resultado de la aplicación de PMF para el periodo de la tarde. . . . .	76
6.18. Factores resultado de la aplicación de PMF para el periodo de la noche. . . . .	77
6.19. Contribución de la quema de biomasa durante el periodo de muestreo. . . . .	80
8.1. Serie de tiempo para la contribución elemental de los elementos más abundantes en $PM_{10}$ , del 19/03/19 al 16/04/19. . . . .	99
8.2. Serie de tiempo para la contribución elemental de los elementos menos abundantes en $PM_{10}$ , del 19/04/19 al 31/05/19. . . . .	100
8.3. Serie de tiempo para la contribución elemental de los elementos más abundantes en $PM_{10}$ , del 19/03/19 al 16/04/19. . . . .	101
8.4. Serie de tiempo para la contribución elemental de los elementos menos abundantes en $PM_{10}$ , del 19/04/19 al 31/05/19. . . . .	102
8.5. Retrotrayectoria del viento, para 24 h, del 29 de abril de 2019. Altitudes de 500 m (rojo), 100 m (azul) y 50 m (verde). [Stein,2015] . . . . .	103
8.6. Serie de tiempo, con PMF, para la contribución elemental del S por la noche. . . . .	105
8.7. Serie de tiempo, con PMF, para la contribución elemental del K por la mañana. . . . .	106
8.8. Serie de tiempo, con PMF, para la contribución elemental del Fe por la tarde. . . . .	107

8.9. Serie de tiempo, con PMF, para la contribución elemental del Si por la tarde. . . . .	107
8.10. Mapa de incendios en México, durante el mes de mayo de 2019 [Justice,2002]. . . . .	108

# Índice de cuadros

1.1. Normas vigentes en la CDMX para los límites permisibles de $PM_{10}$ y $PM_{2.5}$ [SE-DEMA, 2020]. . . . .	5
1.2. Concentraciones de $PM_{10}$ y $PM_{2.5}$ y flota vehicular para el periodo de 2006-2016 en la CDMX, para las fuentes móviles [Inventarios, 2020]. . . . .	6
3.1. Reglas de selección para Transiciones Electrónicas [Valentinuzzi, 2008; Van, 2002].	20
6.1. Masas determinadas con XRF y los valores certificados del material de referencia SRM 2783 (ng) . . . . .	51
6.2. Resumen de los resultados obtenidos del análisis de ANOVA. . . . .	56
6.3. Análisis de Varianza . . . . .	57
6.4. Estadística descriptiva básica de elementos en $PM_{10}$ con unidades de $\mu g/m^3$ . . . . .	59
6.5. Medias de elementos en $PM_{10}$ con unidades de $\mu g/m^3$ . Incertidumbre entre paréntesis. . . . .	61
6.7. Valores de Q y $Q_{robusto}$ para los análisis de PMF con 100 corridas base. . . . .	73
6.8. Porcentaje de la concentración elemental con XRF a la masa gravimétrica obtenidos.	73
6.9. Contribución de cada factor a la masa total. . . . .	78
8.1. Compilación de varios estudios realizados para el análisis del aerosol atmosférico en: ZMVM y CDMX . . . . .	87
8.2. Patrones MicroMatter® usados para la calibración del sistema de detección. Incertidumbre en el espesor: 5%. . . . .	96
8.3. Valores de la correlación r-Pearson para 24 h . . . . .	104

# RESUMEN

En el presente estudio se determinó la concentración elemental de aerosoles suspendidos en el aire con un diámetro aerodinámico menor que  $10 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) al suroeste de la Ciudad de México, en función de la hora del día.

Los periodos de colecta fueron: por la mañana de 7:00 h a 13:00 h, por la tarde de 13:30 h a 19:30 h y por la noche de 20:00 h a 7:30 h. Se utilizaron filtros de Teflon™ de 47 mm de diámetro y  $1.0 \mu\text{m}$  tamaño de poro marca Pall Corporation para la colecta, con una mejor resolución temporal que 24 h para distintos periodos del día. Se utilizaron dos equipos distintos para la colección de muestras, el Ecotech modelo AAS 27Mini para las muestras de la mañana y la tarde y un MiniVol™ Tactical Air Sampler (TAS) para las muestras por la noche. La composición elemental de las muestras recolectadas se determinó por medio de la técnica analítica de Fluorescencia de rayos X (XRF), método que permite la cuantificación elemental con número atómico mayor o igual que 11. Se determinó la masa de los aerosoles colectados en los filtros y se desarrollaron modelos de receptor mediante la Factorización de Matriz Positiva (PMF) con el fin de determinar las fuentes que influyen en la emisión de  $\text{PM}_{10}$ .

La determinación de la masa permitió ver reflejado el aumento y/o la disminución de la masa durante el periodo de muestreo, corroborando un aumento durante el periodo de contingencia ambiental que se presentó en la Ciudad de México durante el mes de mayo de 2019. Los resultados del presente trabajo evidencian que la técnica analítica XRF ayuda en la identificación en la variación en la concentración elemental durante el periodo de muestreo -mañana, tarde, noche-, donde la especie química que presentó la mayor concentración de 19 elementos, fue el S. Finalmente, el desarrollo de modelos de receptor utilizando PMF permitió identificar las fuentes de emisión de  $\text{PM}_{10}$  y su contribución en los distintos periodos de muestreo, donde la mayor aportación de emisión en cada periodo está asociado con el suelo, seguido por la quema de biomasa y combustibles. Con lo anterior concluimos que es importante seguir con el monitoreo y el análisis de  $\text{PM}_{10}$  de manera constante en la CDMX, pues tales resultados podrán ser utilizados para la implementación de programas de mejora de la calidad del aire, dando un beneficio en la salud de la población.

Palabras clave:  $\text{PM}_{10}$ ; Análisis elemental; Resolución temporal; Ciudad de México; Fluorescencia de rayos X (XRF); Factorización de Matriz Positiva (PMF).

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN (ANTECEDENTES)

El planeta Tierra está compuesto por diversas capas con diferentes propiedades físicas y químicas que le ayudan a ella misma a mantenerse en equilibrio. La atmósfera es la capa gaseosa de la Tierra; se encuentra compuesta por diversas subcapas: tropósfera, estratósfera, mesósfera, termósfera y exósfera. La Tropósfera es la encargada de determinar el clima en la Tierra, debido a la interacción entre los distintos componentes presentes, como son: temperatura, humedad y composición química del aire, lo que genera las condiciones ideales para que se pueda sustentar la vida en nuestro planeta. Por ello, estudiar estas interacciones es bastante complejo [CEPIS,S/N].

Las Ciencias Ambientales se encargan del “estudio del suelo, agua, aire, y el medio ambiente vivo y los efectos y la tecnología al respecto” [Manahan, 1994]. Así, el principal objeto de estudio del presente trabajo es el aerosol atmosférico y su interacción con el medio que las rodea. El aerosol atmosférico es: “un conjunto de partículas sólidas o líquidas (a excepción del agua pura) presentes en suspensión en la atmósfera” [Arciniegas, 2012], las cuales presentan una gran variedad de formas, tamaños y composición química.

Los aerosoles atmosféricos se originan por: la condensación de gases, y a causa de la acción del viento sobre la superficie terrestre. Las moléculas de gas, en la atmósfera, se agrupan produciendo aerosoles ultrafinos, proceso que se conoce como *nucleación*. Posteriormente, éstos crecen rápidamente, por medio de *condensación*, produciendo aerosoles finos.

Finalmente, los aerosoles finos crecen por *coagulación*, proceso en el cual colisionan los aerosoles a causa de su movimiento aleatorio, formando aerosoles gruesos (figura 1.1) [Jacob, 1999].

Dada la complejidad de la composición química de los aerosoles atmosféricos, el ámbito científico se ha visto en la necesidad de caracterizarlos de manera gradual. Hoy en día, la información que se tiene acerca de las propiedades de los aerosoles es bastante amplia.

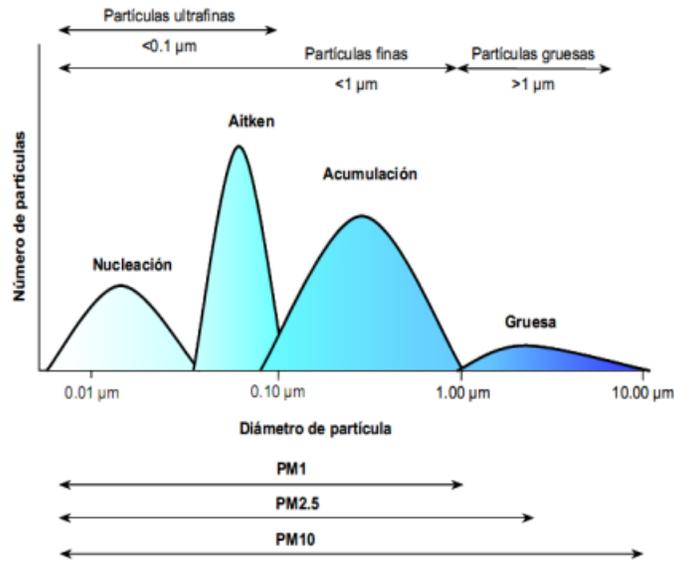


Figura 1.1: Distribución del número de partículas en función del diámetro [EPA, 1996; Querol, 2001].

Se sabe que los aerosoles atmosféricos (conocidos como *PM* por sus siglas en inglés *Particulate Matter*), se pueden clasificar de distintas maneras; ya sea con base en su tamaño, ya en su origen o en su composición química.

La propiedad más común para clasificar los aerosoles atmosféricos es utilizando su distribución de tamaño. Los aerosoles se clasifican a partir de la definición de diámetro aerodinámico, descrito como: “diámetro de una esfera con densidad unitaria ( $1 \text{ g/cm}^3$ ) con la misma velocidad de sedimentación que la partícula de interés” [Friedlander, 2000]. De esta manera, al conjunto de aerosoles que se encuentran en la atmósfera, de manera general, se les denominan Partículas Suspensas Totales (TSP por sus siglas en inglés *Total Particle Suspended*), las cuales incluyen a las partículas gruesas ( $\text{PM}_{10}$ ) cuyo diámetro aerodinámico es menor que  $10 \mu\text{m}$ , partículas finas ( $\text{PM}_{2.5}$ ) con diámetro aerodinámico menor que  $2.5 \mu\text{m}$  y partículas ultrafinas ( $\text{PM}_{0.1}$ ) pues su diámetro aerodinámico es menor que  $0.1 \mu\text{m}$  [Roca, 2017].

Otra manera de clasificar los aerosoles es con base en su origen. Los aerosoles en la atmósfera, en un principio, solamente provenían de lo que ahora se conocen como fuentes naturales: erosión eólica, erupciones volcánicas, origen marino, incendios forestales, polen, entre otros; sin embargo, a raíz del avance industrial y el desarrollo tecnológico actual, aunado a la gran cantidad poblacional alrededor del mundo, la atmósfera se ha visto modificada debido a la emisión de aerosoles provenientes de las denominadas fuentes antropogénicas, tales como: la combustión de gas, actividades

industriales y agrícolas (quema de cosechas), transporte, entre otros. Esto no sólo ha modificado el comportamiento natural de la atmósfera, sino también está presentando efectos nocivos para la salud de las personas.

En la actualidad, con base en diversos estudios que se han realizado hasta ahora ([Santibáñez-Andrade, 2019], [Tovalín-Ahumada, 2007], [García-Reynoso, 2007], [WHO, 2006], entre otros), se sabe que los aerosoles ( $PM_{0.1}$ ,  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ ) al ser inhalados por el ser humano, causan daños en el sistema respiratorio. Una idea de la afectación que pueden llegar a causar en el cuerpo humano se presenta en la figura 1.2. Como se puede apreciar, el tamaño de los aerosoles es la principal característica a partir de la cual se determina el tipo de afectación que se presenta en el sistema respiratorio.

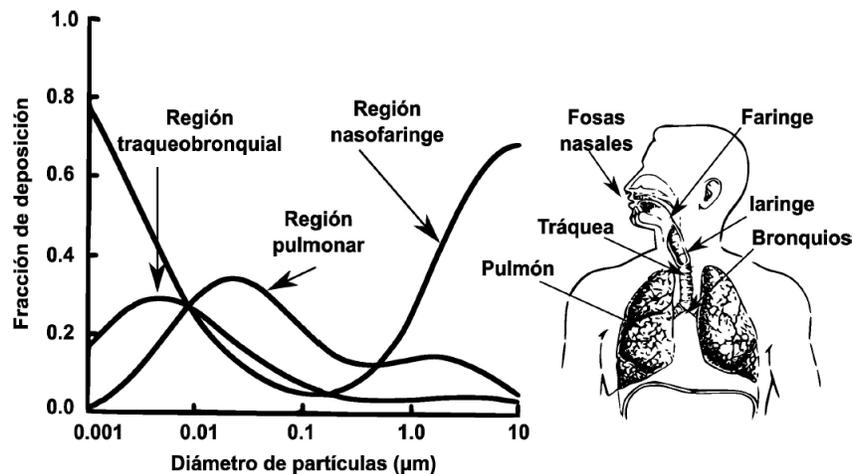


Figura 1.2: Predicciones del depósito de PM, por región, sobre la dinámica del pulmón. Basado en el modelo propuesto por el grupo de trabajo de la Comisión Internacional sobre la Protección Radiológica [Trujillo, 2013].

Por lo anterior, es necesario conocer la contribución que presenta el aerosol atmosférico emitido a causa de fuentes antropogénicas en la atmósfera.

Actualmente, el aumento de la actividad industrial en las grandes ciudades ha generado una emisión excesiva de aerosoles a la atmósfera, lo que ha ocasionado una pérdida en su equilibrio natural. Lo que ha impactado negativamente la salud de la población expuesta.

De acuerdo con [Jeffrey, 2003] quien expone en su trabajo que “la contaminación del aire ha sido reconocida como un problema que afecta a las grandes ciudades...”, en México, la Ciudad de México (CDMX) y su zona metropolitana (ZMCM) son un ejemplo que presentan contaminación

del aire.

Se entiende por contaminante: la substancia presente en una concentración mayor que la natural, como resultado de la actividad humana y tiene un efecto perjudicial neto sobre su entorno o sobre algo de valor en ese entorno [Manahan, 1994]. Lo cual implica que, la Ciudad de México y sus alrededores, se ven perjudicados debido a la gran cantidad de contaminantes, que día a día, son emitidos por fuentes antropogénicas o naturales y que están afectando de manera perjudicial a su entorno.

La CDMX alberga más de 8,985,339 (2015) de personas en un área de 1,485 km<sup>2</sup> [INEGI, 2020]. Por consiguiente, los recursos naturales utilizados para satisfacer las necesidades básicas se están sobreexplotando; como consecuencia de ello, la demanda industrial, y de transporte tanto público como particular se incrementa con el transcurso de los años.

En virtud de dar una solución oportuna y eficiente al problema que se presenta en la CDMX, el gobierno se ha visto forzado a identificar las fuentes de emisión de los contaminantes, para así poder mitigar y disminuir los efectos que afectan a la población del lugar. Por tanto, se ha dado a la tarea de desarrollar los conocidos: “Inventarios de emisiones”, los cuales se utilizan para identificar y caracterizar las emisiones a la atmósfera, así como instrumento para el desarrollo sustentable y protección de la ciudadanía y el ambiente por tanto, se requiere que los inventarios sean actualizados continuamente, para así fortalecer la toma de decisiones involucradas con la política ambiental [Inventario, 2016].

La variedad de contaminantes atmosféricos es tan diversa, que se requiere de una clasificación, a través de la cual puedan ser estudiados con mayor facilidad. Dicho esto, los contaminantes se clasifican en dos grandes rubros, con base en su proceso de formación: contaminantes primarios y contaminantes secundarios. Se entiende por contaminante primario, a los que son emitidos a la atmósfera directamente de la fuente (CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, PM, etc.), y los secundarios, a los contaminantes que fueron emitidos a la atmósfera, pero han interactuado en la atmósfera (ozono troposférico, lluvia ácida y contaminación fotoquímica) [SEMARNAT, 2013].

Desde antes del 2006 el gobierno de la Ciudad de México ha publicado, cada dos años, el inventario de emisiones, en el cual reporta de manera minuciosa cuáles son las fuentes principales de emisión de contaminantes para la CDMX, así como un reporte detallado de “las sustancias que se liberan en grandes cantidades, provenientes de gran variedad de fuentes y presentan un riesgo a la salud y bienestar humano en grandes regiones; ellos se conocen como contaminantes criterio (O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub> y PM)” [García-Reynoso, 2007].

Así mismo, el gobierno de la CDMX se dio a la tarea de imponer ciertas “regulaciones técnicas de observancia obligatoria expedidas por las dependencias competentes, que tienen como finalidad establecer las características que deben reunir los procesos o servicios cuando éstos puedan

constituir un riesgo para la seguridad de las personas o dañar la salud humana; así como aquellas relativas a la terminología y las que se refieran a su cumplimiento y aplicación”; estas regulaciones técnicas son conocidas como Normas Oficiales Mexicanas (NOM) [NOM, 2020], las cuales fueron emitidas por el Gobierno Federal de México.

De esta manera, las normas mexicanas establecen que la concentración (expresada generalmente en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de PM a la que puede estar expuesta una persona en 24 h o en el periodo de un año para  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$  son como se muestra en el cuadro 1.1.

Cuadro 1.1: Normas vigentes en la CDMX para los límites permisibles de  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$  [SEDEMA, 2020].

Contaminante	NOM	Publicación	Descripción
Partículas menores que 10 micrómetros ( $\text{PM}_{10}$ )	NOM-025-SSA1-2014	20 de agosto de 2014	$75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , promedio 24 horas $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , promedio anual
Partículas menores que 2.5 micrómetros ( $\text{PM}_{2.5}$ )	NOM-025-SSA1-2014	20 de agosto de 2014	$45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , promedio 24 horas $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , promedio anual

Dada la gran urbanización que ha tenido la Ciudad de México, ésta vio la necesidad, no solamente de realizar el monitoreo de los contaminantes criterio en la ciudad, sino el de expandir el monitoreo a toda la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM). Como consecuencia de esto, investigadores expertos en la materia han contribuido en la caracterización de estos contaminantes criterio y así aportar en el mejoramiento de la calidad del aire en la ZMVM, por medio de la identificación de las características físicas y químicas de los contaminantes.

Como se ha mencionado, el gobierno de la ZMVM tuvo que implementar ciertas normas para el control y la disminución de los aerosoles atmosféricos. Sin embargo, para que se pudieran establecer, fue necesario determinar la manera, y el procedimiento a seguir para monitorear los aerosoles, lo que implicó la creación de la “Norma Oficial Mexicana NOM-035-SEMARNAT-1993”, que establece los métodos de medición para determinar la concentración de los aerosoles suspendidos totales en el aire ambiente y el procedimiento para la calibración de los equipos de medición; enfatizando que estos últimos se utilizan para la recolección de las aeropartículas [NOM, 2020].

Con base en lo expuesto anteriormente, es importante monitorear de manera constante las concentraciones de los aerosoles. Por lo tanto, se debe de contar con una base de datos estadística confiable que refleje si, a partir de las regulaciones que se han implantado, ha existido mejoría o no, en la disminución de la contaminación que se presenta en la CDMX, para lo cual resultan ser bastante útiles las técnicas analíticas y los inventarios de emisiones.

En la ZMVM las principales fuentes de emisión son: transporte (público, particular y de carga), industria, comercios y servicios, doméstica (viviendas), vegetación y suelo, y misceláneos (actividad de construcción, tratamiento de aguas residuales, cosechas e incendios forestales, etc.) [Inventario, 2016]. El principal contribuyente para las emisiones de  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  en la CDMX es el sector transporte.

En el cuadro 1.2 se pueden observar, tanto la variación de las emisiones de los aerosoles atmosféricos, como la flota vehicular en la Ciudad de México dentro del periodo de 2006-2016. Aquí queda plasmado el aumento en la concentración del aerosol presente en la CDMX. No obstante, el número de vehículos registrados, para el mismo periodo, se vio disminuido.

Cuadro 1.2: Concentraciones de  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  y flota vehicular para el periodo de 2006-2016 en la CDMX, para las fuentes móviles [Inventarios, 2020].

Año	$PM_{10}$ (t/año)	$PM_{2.5}$ (t/año)	Fuentes móviles registradas
2016	5,642	2,864	2,322,423
2014	1,945	866	2,412,059
2012	2,221	1,705	2,498,719
2010	2,262	1,717	2,857,213
2008	2,496	1,857	2,906,887
2006	3,105	2,320	2,600,799

La discordancia entre el número de fuentes móviles registradas y el aumento en las emisiones se podría deber a que, a causa de las políticas impuestas por el gobierno, el pago de tenencia a los automóviles no se aplica en diversos estados de la república (como el Estado de México y Morelos). Como consecuencia de ello, parte de la población que vive en la CDMX registra su vehículo en estos estados, con el fin de evadir impuestos, a pesar de radicar en la CDMX. Por lo cual, las cifras de automóviles registrados en el cuadro 1.2 estarían subestimadas, puesto que no se podría tener un registro de la cifra exacta de automóviles en circulación dentro de la Ciudad de México.

Por lo tanto, a pesar de que el gobierno de la CDMX ha implementado diversas estrategias para reducir la emisión de los aerosoles, como: el programa 'Hoy no circula' y 'Verificación Vehicular', los cuales se han impuesto para mejorar la calidad del aire en la CDMX estas medidas no han sido suficientes.

El primer reporte de una reducción de la visibilidad en la Ciudad de México fue en 1937, la cual era de menos de 2 km; realizada por el Observatorio Nacional de Tacubaya, como exponen [Bravo, 1988] y colaboradores. Desde entonces, la contaminación del aire ha sido considerada como una de las problemáticas ambientales más relevantes. En 1950, la Dirección de Higiene Industrial de la Secretaría de Salubridad y Asistencia (hoy la Secretaría de Salud) desarrolló las primeras investigaciones, corroborando la presencia de contaminación en la Ciudad de México [SEDEMA, 2020].

A partir de esas fechas, el gobierno de la ZMVM ha procurado monitorear constantemente los contaminantes emitidos a la atmósfera. Actualmente, la ciudad cuenta con 29 estaciones de monitoreo, las cuales son parte del Sistema de Monitoreo Atmosférico (SIMAT) de la CDMX. Las estaciones se utilizan para realizar la medición de los contaminantes criterio: dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), ozono ( $\text{O}_3$ ) y partículas suspendidas (PM); así como también mediciones de variables meteorológicas como la: velocidad y dirección del viento, temperatura ambiente promedio, humedad relativa, presión atmosférica, entre otras.

Diversos trabajos realizados en la ZMVM, cuya finalidad fue analizar los aerosoles atmosféricos, se encuentran los estudios de: [Martinez, 2000]; [Chow, 2002]; [Díaz, 2002]; [Aldape, 2004]; [Vega, 2004], por mencionar algunos. Los primeros estudios en la CDMX fueron realizados por [Barfoot, 1984]; [Bravo, 1988]; y [Aldape, 1991]. Todos estos trabajos, tienen como principal objeto de interés: conocer la composición química de los aerosoles, su concentración y comportamiento en la atmósfera, así como sus principales fuentes de emisión. En el cuadro 8.1 se muestra el listado de otros estudios que se han realizado en la ciudad de México.

Con base en esto, se puede identificar que en la caracterización de los aerosoles atmosféricos se han utilizado algunas técnicas analíticas como son Emisión de rayos X inducida por partículas, PIXE (por sus siglas en inglés) ([Aldape, 1996]; [Miranda, 1992]) y Fluorescencia de rayos X, XRF (por sus siglas en inglés) ([Miranda, 1996]), entre otras. Estos métodos, ayudan a determinar la composición química del aerosol atmosférico.

De igual manera, se han aplicado Modelos de Receptor [Vega, 1997], por medio de técnicas estadísticas multivariadas, para poder identificar las fuentes de emisión en la ZMVM. Algunos modelos de receptor que se han utilizado para el estudio de los aerosoles atmosféricos ( $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_{15}$ ) en la ZMVM son: Análisis de Conglomerados (CA) [Miranda, 1992], Análisis de Componentes Principales (PCA), [Miranda, 2000] y Factorización de Matriz Positiva (PMF) [Johnson, 2006]

<sup>1</sup>. Además, entre los trabajos que utilizaron modelos de receptor, y que incluyeron en el estudio partículas con diámetro aerodinámico menor que  $10 \mu\text{m}$ , se encuentran los siguientes: [Querol, 2008]; [Aiken, 2009]; [Vega, 2010]; [Barrera, 2012]; y [Salcido, 2019].

Un aspecto fundamental a considerar cuando se pretende determinar la concentración de aerosoles suspendidos, es la resolución temporal. En este sentido la norma oficial NOM-035-SEMARNAT-1993 estipula que el periodo de muestreo para medir la concentración de partículas suspendidas totales en el aire ambiente debe ser de 24 h [NOM, 2020]. No obstante, la concentración de las aeropartículas se ha ido incrementando con el tiempo; como consecuencia de ello, es necesario modificar constantemente las normas a fin de que se ajusten a las condiciones actuales. Por lo cual, en virtud de buscar mejores resultados durante el estudio de los aerosoles atmosféricos, se emitió la NOM-025-SSA1-2014, la cual establece los límites permisibles para la concentración de partículas tipo  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$  en el aire ambiente y los criterios para su evaluación. Estipula que el reporte de la concentración de aerosoles atmosféricos cada 24 h “impide informar de manera oportuna a la población sobre los riesgos de exposición a altos niveles de contaminación por este contaminante”. De esta manera, en la NOM-172-SEMARNAT-2019 se expone que es de vital importancia “informar de manera clara, oportuna y continua el estado de la calidad del aire, exponer los posibles daños que causa a la salud sobre pasar los límites permisibles y las medidas que se pueden tomar para reducir la exposición”, en la cual se presentan los lineamientos para el manejo de datos, así como el procedimiento para el cálculo del promedio móvil ponderado de 12 horas [NOM, 2014; 2019].

En la CDMX se han llevado a cabo estudios aplicando una mejor resolución temporal con 12 h [Díaz, 2002; Miranda, 2004] y 6 h [Miranda, 1996; 2000; Johnson, 2006]. En éstos se expone claramente que, de igual manera, es posible identificar si hay un aumento en la concentración de los aerosoles atmosféricos, aunque el muestreo no fuese de 24 h (Anexo, Cuadro 8.1).

---

<sup>1</sup>En el desarrollo del texto se utilizarán las siglas en inglés para hacer referencia a las técnicas estadísticas multivariadas, y analíticas.

## **1.1. Objetivos**

Determinar la concentración elemental de  $PM_{10}$  en un sitio del suroeste de la ZMVM, con una resolución temporal mejor que 24 h, y desarrollar modelos de receptor mediante Factorización de Matriz Positiva (PMF).

## **1.2. Hipótesis**

Las concentraciones elementales en  $PM_{10}$ , de un sitio al suroeste de la ZMVM, son diferentes en distintos periodos del día, y las fuentes que contribuyen a dichas concentraciones se pueden describir mediante un modelo de receptor desarrollado con estadística multivariada.

## Capítulo 2

# TÉCNICAS DE MUESTREO

En el capítulo anterior, se ha expuesto la importancia de monitorear de manera constante los contaminantes presentes en la atmósfera. Como consecuencia de esto, se han desarrollado estrategias, que han sido de utilidad, cuando se pretende realizar un monitoreo.

El principal objetivo para realizar un monitoreo, es el de poder identificar los contaminantes que son tóxicos para la salud de la población expuesta y, poder desarrollar estrategias para su control y disminución. Para lograrlo, se requiere de tener muy claro ¿qué contaminante se quiere monitorear?, ¿qué equipos utilizar para realizar la recolección del contaminante?, ¿cuándo realizar la colecta?, ¿dónde ubicar los equipos de recolección?, así como el tipo de análisis que se llevarán a cabo sobre las muestras recolectadas, entre muchos otros aspectos a considerar. Es decir, realizar un estudio de contaminantes atmosféricos requiere de un objetivo claro y de planeación.

Dada la gran diversidad de contaminantes atmosféricos presentes en la atmósfera, es necesario primero determinar el objeto de investigación. Este trabajo se orienta al estudio de las partículas atmosféricas tipo  $PM_{10}$ .

Para realizar la colecta de los aerosoles atmosféricos es necesario considerar la influencia de algunas variables meteorológicas sobre el comportamiento de las partículas, ya que esto podría generar cambios en los resultados de la colecta del PM. Un estudio acerca de esta influencia se presenta en el trabajo realizado por [Bravo, 2006]. En él se analiza la relación entre la concentración de  $PM_{10}$  y las variables meteorológicas (precipitación, dirección y velocidad del viento), en la zona suroeste del Valle de México. En el trabajo se expone que la concentración obtenida de  $PM_{10}$  se ve disminuida para los periodos de lluvia (junio-septiembre), en comparación con los que se obtienen en el periodo de sequía (diciembre-abril). Así mismo, la dirección del viento influye considerablemente en la concentración de  $PM_{10}$ , siendo mayor cuando el viento sopla en dirección al este, y menor cuando sopla en dirección al oeste. De igual manera, la influencia de la magnitud de la velocidad el viento, indica que cuando la velocidad aumenta, disminuye la concentración de

PM<sub>10</sub>. Con este ejemplo podemos inferir que, es importante planear, con fundamentos, el periodo de colección, el lugar, y los equipos a utilizar.

Los dispositivos empleados en este proyecto, para la recolección de las aeropartículas, son colectores que funcionan bajo el principio del, ya definido (capítulo uno), diámetro aerodinámico. Estos instrumentos colectan los aerosoles con base en su tamaño, donde la separación física de éstos se presenta en fracciones de diversos tamaños. En estos equipos “la impactación de partículas en un flujo no giratorio, es el mecanismo principal de captura de partículas.” [Cohen, 1995].

“La impactación de partículas se refiere a la colección de partículas que se desvían de las líneas de flujo de aire, como consecuencia de su inercia. Esto ocurre cuando las líneas de corriente del flujo de aire se ‘doblan’ a fin de evitar un objeto sólido” [Cohen, 1995].

El Ecotech modelo AAS 27Mini y el MiniVol™ Tactical Air Sampler (TAS) son equipos que funcionan con base en lo expuesto anteriormente.

## 2.1. Ecotech AAS 27Mini

El Ecotech es un equipo capaz de coleccionar de manera simultánea aerosoles atmosféricos con tamaño de diámetro menor o igual que 10 µm (PM<sub>10</sub>) y diámetro menor o igual que 2.5 µm (PM<sub>2.5</sub>) (figura 2.1).

La descripción del Ecotech es la siguiente: la bomba y el temporizador digital se encuentran en la parte inferior y los flujómetros e impactadores en la parte superior del equipo. Los impactadores están hechos de aluminio. El equipo succiona el aire a través de un medio filtrante, donde la tasa de flujo que utiliza el equipo durante la recolección de PM es fija para cada impactador, es decir, el flujo que se utiliza para coleccionar PM<sub>10</sub> es de 2.3 m<sup>3</sup>/h; y para coleccionar PM<sub>2.5</sub> es de 1.0 m<sup>3</sup>/h. Este flujo de aire es dirigido a un medidor de flujo para su determinación confiable, después de pasar por el filtro de colecta de PM y posteriormente, es bombeado de nuevo a la atmósfera [Ecotech, S/N].

Los dos impactadores (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>) cuentan con una etapa previa para retener aerosoles mayores que 10 micrómetros y 2.5 micrómetros, respectivamente. El impactador previo al PM<sub>2.5</sub> se llama WINS, y está diseñado de forma aerodinámica, circular y simétrica a fin de que los aerosoles atmosféricos suspendidas en el aire lleguen al impactador sin obstáculos. El beneficio de esto radica en que las aeropartículas alcanzan una velocidad específica generando que se separen entre PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>. Por lo antes dicho, los aerosoles con diámetro menor o igual que 2.5 µm se acumulan [Ecotech, S/N].



Figura 2.1: Muestreador Ecotech. 1-Impactor PM<sub>10</sub>, 2-Impactor PM<sub>2.5</sub>, 3-Temporizador digital programable junto con la bomba, 4- Flujómetros para PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> [Ecotech, SN].

## 2.2. MiniVol™ TAS

El MiniVol es un muestreador portátil. La tecnología de bajo flujo utilizada en MiniVol™ TAS tiene el objetivo de contar con tecnología portátil para el muestreo de la contaminación del aire (figura 2.2) [Air Metrics, S/N].

El MiniVol, de igual manera que el Ecotech, succiona el aire a través de un medio filtrante, donde la separación por tamaños (de los aerosoles) se logra con la impactación de los aerosoles, ya mencionado en este capítulo. El MiniVol™ TAS funciona con un flujo constante de 5 L/min y cuenta con impactadores para colectar PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>; en caso de no colocar ninguno de los dos impactadores, la recolección, sobre el medio filtrante que se use, será de partículas suspendidas totales (TSP) [Air Metrics, S/N].

El medio filtrante se coloca en el cabezal junto con el impactador de interés. Se pueden utilizar de manera simultánea los impactadores para PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, o sólo uno a la vez. La bomba del MiniVol aspira el aire a través del cabezal. Acto seguido, el aire pasa a través de un medidor de flujo estándar y después expulsa el aire nuevamente a la atmósfera. Una descripción más detallada del funcionamiento se puede tener en el trabajo realizado por [Baldauf, 2001].

La versatilidad del MiniVol quizá sea la razón por la cual ha sido utilizado en diversos estudios como son: [Saitoh, 1999]; [Chow, 2002]; [Vega, 2004]; [Vega, 2011]; [Molina, 2010]; [Mancilla,



Figura 2.2: Muestreador MiniVol TAS. 1-Temporizador programable y flujoímetro, 2-Pila, 3-Cabezal, 4-Contador de tiempo de muestreo. En la parte posterior del equipo (dentro de la caja) se encuentra la bomba [Siafa, 2019].

2012] y [Barrera, 2012].

Para el Ecotech, se tiene el trabajo realizado por [Reynoso-Cruces, 2020], en el cual se lleva a cabo una caracterización y comparación entre el Ecotech modelo AAS 27Mini y el MiniVol™ Tactical Air Sampler (TAS) (ambos con certificados de calibración), concluyendo que los dos colectores de aerosoles ofrecen resultados confiables.

### 2.3. Medios filtrantes

Existen diversos medios filtrantes que son utilizados para coleccionar aeropartículas. Dada la diversidad de aerosoles en la atmósfera, existen filtros de distintos materiales. La determinación de su uso depende mayoritariamente, de la técnica analítica que se utilice para analizar los filtros.

Los filtros para muestreo de aerosoles “consisten en una fibra fuertemente tejida o una membrana de plástico que ha sido penetrada por poros microscópicos” [Chow, 1995], en los cuales, se deposita o incrustan los aerosoles atmosféricos. Para lograr seleccionar el filtro adecuado, es im-

portante tomar en consideración ciertas características que permiten determinar el tipo de filtro a utilizar.

Las características están determinadas por: la eficiencia de muestreo de partículas, la estabilidad mecánica, química y de temperatura del filtro (es decir, no deben de cambiar sus propiedades, ni producirse ningún tipo de interacción química) añádase, la resistencia al flujo y su capacidad de carga, así como la disponibilidad y el costo. Tomar en consideración los puntos antes mencionados, facilita la selección del filtro adecuado [Barrera, 2012].

En el trabajo de [Chow, 1995]; se expone una tabla con los diversos tipos de filtros que se utilizan para realizar un muestreo, así como el tamaño del filtro, sus características físicas, químicas, y los métodos de análisis compatibles para cada tipo de filtro. Por tanto, como se ha mencionado en el objetivo de este trabajo, la técnica analítica que se utilizará para el análisis de las muestras es: la Fluorescencia de rayos X (XRF, explicado en el siguiente capítulo). Existen diversos filtros que son compatibles con esta técnica, como son: filtros de membrana de Teflón<sup>®</sup>, filtros de policarbonato y fibra de celulosa.

Cada filtro tiene sus ventajas y desventajas sobre la técnica de estudio XRF. Al analizar éstas, encontramos como consecuencia que, los filtros con mejores resultados con XRF son los filtros de membrana de Teflón<sup>®</sup>, y los de policarbonato [Chow, 1995].

Los filtros de Teflón<sup>®</sup> “consisten en una lámina de poli-tetrafluoroetileno (PTFE) porosa que se estira a través de un anillo de plástico...”. Estos filtros cumplen con todas las características antes mencionadas, a excepción de la resistencia al flujo puesto que, ésta es baja, ya que los filtros presentan poca porosidad; como consecuencia de ello, estos filtros son útiles sólo para equipos cuyo caudal de volumen se considera bajo (MiniVol [Blanco, 2015]) o medio. Además, debe de realizarse una corrección después del análisis de XRF (en la absorción de rayos X), pues los aerosoles se depositan en medio de las fibras. Sin embargo, “el depósito de partículas en estos filtros hace que sean especialmente susceptibles a los análisis de XRF” [Landsberger, 1999].

Los filtros de policarbonato “tienen una estructura uniforme en todas partes con un rango estrecho de tamaños de poro. Consisten en una superficie muy lisa y translúcida con agujeros capilares rectos a través de la estructura de la membrana” [Soo, 2016]. Esto le da ventaja al filtro de policarbonato sobre otros filtros, presentando una mayor probabilidad de que los aerosoles más pequeños, que el tamaño de poro original, atraviesen los poros. Sin embargo, estos filtros presentan una eficiencia de colección baja para aeropartículas con diámetro menor a  $0.1 \mu\text{m}$  [Soo, 2016].

Haciendo mención de algunos trabajos, realizados en la ZMVM con el fin de monitorear el aerosol atmosférico, con base en la tabla del Anexo 8.1, se tienen: [Miranda, 1996]; [Vega, 1997]; [Paredes-Gutiérrez, 1997]; [Chow, 2002]; [Vega, 2004]; [Johnson, 2006]; [Salcedo, 2006]; [Querol, 2008]; [Vega, 2010]; y [Mancilla, 2012]; donde se utilizaron filtros de Teflón<sup>®</sup> para la recolección de PM<sub>2.5</sub>, y en algunos casos para PM<sub>10</sub>. De los cuales, [Miranda, 1996]; [Chow, 2002]; [Vega, 2004]; [Vega, 2010]; y [Mancilla, 2012]; utilizaron Fluorescencia de rayos X (XRF) para realizar parte del análisis elemental de las muestras.

Por otro lado, los resultados de la recolección del aerosol atmosférico colectado con filtros de policarbonato se expone en trabajos como los de: [Miranda, 1998; 2004; 2005] utilizando los filtros de policarbonato para la recolección de PM<sub>2.5</sub>, y en algunos casos para PM<sub>15</sub>. En el caso de estos trabajos, se utilizó la emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE) para el análisis elemental.

## Capítulo 3

# TÉCNICAS ANALÍTICAS

En el estudio del aerosol atmosférico se han utilizado, desde hace bastante tiempo, diversas técnicas analíticas como son: Fluorescencia de rayos X (XRF); Emisión de rayos X inducido por partículas (PIXE); Análisis por activación de neutrones (NAA); Espectrometría de absorción atómica (AAS); Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) [Maenhaut, 1986], con el fin de conocer la composición del mismo.

La selección de una técnica analítica adecuada para la realización de un análisis de aerosoles atmosféricos, es importante, puesto que se necesitan conocer las ventajas y desventajas que presenta cada técnica, así como la información que se obtendrá al final con cada una de ellas.

Las técnicas XRF y PIXE son procedimientos no destructivos que permiten identificar más de 15 elementos químicos en el análisis. Aunque ambas técnicas son de respuesta rápida, XRF es la de menor costo, mientras que PIXE requiere de poca cantidad de muestra para realizar el análisis [Maenhaut, 1986]; una descripción más detallada de las diferencias entre las dos técnicas se presenta en el trabajo de [Malmqvist, 1986]. En contraparte, las técnicas AAS, ICP-AES e ICP-MS requieren de que la muestra se encuentre en solución [Maenhaut, 1986], lo que causa que la muestra sufra un cambio y quede inservible para poder realizar otro tipo de análisis. Sin embargo, cada técnica tiene su encanto y su habilidad para la detección elemental.

### 3.1. Fluorescencia de rayos X

La técnica analítica seleccionada para el análisis de las muestras atmosféricas, del presente trabajo, es la Fluorescencia de rayos X. Las principales razones del uso de esta técnica son: la ventaja de ser una técnica no destructiva, la facilidad de acceso al equipo, la obtención de resultados en un periodo corto y un amplio intervalo de detección elemental (para elementos con número atómico

entre 11 y 83) [Mejía, 2017], además, en 1972 se demostró que esta técnica tiene “la capacidad de utilizarse para mediciones de detección de partículas de aire...”, como lo dice [Rhodes, 1972] en su trabajo.

Para poder entender la fluorescencia de rayos X, pasemos a conocer primero qué son los rayos X. Éstos fueron descubiertos por Wilhelm Röntgen durante el siglo XVII. No pueden ser afectados por campos eléctricos, ni magnéticos, o afectar propiedades eléctricas de líquidos y sólidos; son invisibles al ojo humano, pueden producir reacciones biológicas (matar células, dañarlas, generar mutaciones), se pueden refractar y difractar [Valentinuzzi, 2008].

Los rayos X se propagan en línea recta y presentan la dualidad onda-partícula. Cuando los rayos X se comportan como partículas, entonces se denominan *fotones*, los cuales presentan una energía definida como:  $E=h\nu=\frac{hc}{\lambda}$ , donde  $h$  es la constante de Plank ( $6.62 \times 10^{-34}$  J s),  $\nu$  la frecuencia ( $s^{-1}$ ),  $c$  la velocidad de la luz (m/s) y  $\lambda$  la longitud de onda (m) [Muñoz, 1995].

Una propiedad muy importante a considerar es la atenuación que sufren los rayos X al incidir en la materia, la cual se describe por medio de la *Ley de Lambert-Beer*.

$$I(d) = I_0 e^{-\mu \rho d} \quad (3.1)$$

con  $\mu$  el coeficiente de atenuación másico ( $cm^2 g^{-1}$ ), como función particular de la energía y del número atómico,  $\mu \rho$  coeficiente lineal ( $cm^{-1}$ ) y  $\rho$  la densidad del material que atraviesan los rayos X [Muñoz, 1995].

De manera general, cuando la contribución de la absorción se debe al  $i$ -ésimo elemento en la muestra, entonces el coeficiente de absorción másico  $\mu_i$ , en función de la energía se expresa como:

$$\mu(E) = \sum_i w_i \mu_i(E) \quad (3.2)$$

con  $w_i$  la fracción de masa considerada para la muestra [Mejía, 2017].

Los rayos X se producen a partir de: fuentes radiactivas, aceleradores sincrotrón o tubos de rayos X. Para una descripción más detallada de los dos primeros tipos de producción se pueden consultar las referencias [Mendoza, 2019] y [Alba, 1971, Mejía, 2017], respectivamente.

Para generar rayos X, por medio de un tubo de rayos X, se utiliza la desaceleración rápida de electrones, conocido como *Radiación de Frenado o Brehmsstrahlung*.

Un tubo de rayos X está conformado por un cátodo (-) y un ánodo (+); el cátodo está conectado a un filamento que se calienta al hacerle pasar una corriente eléctrica para generar una nube de electrones. Estos electrones son acelerados en dirección del ánodo a través de un campo eléctrico que se genera por una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo [Beckhoff,2006]. El haz de electrones al llegar al blanco se impacta contra éste, frenándose repentinamente, creando así un haz de rayos X continuo. Este haz de rayos X sale a través de una ventana de berilio (Be) (figura 3.1) y es dirigido, por medio de un colimador, hacia la muestra que se quiere analizar.

La dispersión elástica domina la dispersión inelástica, sin estar conectada con las pérdidas de energía. Solo una parte relativamente pequeña de los electrones incidentes participa en una dispersión inelástica que se desacelera continuamente en un fuerte campo de núcleos de Coulomb y pierde gradualmente su energía. Este proceso da lugar al espectro continuo, que también se conoce como *bremsstrahlung* (un término alemán para “radiación de frenado”). Los electrones incidentes interactúan con los electrones del objetivo transfiriéndoles su energía.

El proceso dominante consiste en colisiones posteriores con electrones más externos con pequeñas pérdidas de energía en cada colisión; sin embargo, a veces un electrón interno se elimina de su órbita como resultado de una colisión para que un átomo se ionice. Luego, otro electrón orbital llena la vacante irradiando un cuanto de rayos X. Este proceso da lugar a las líneas características en el espectro de emisión de rayos X.

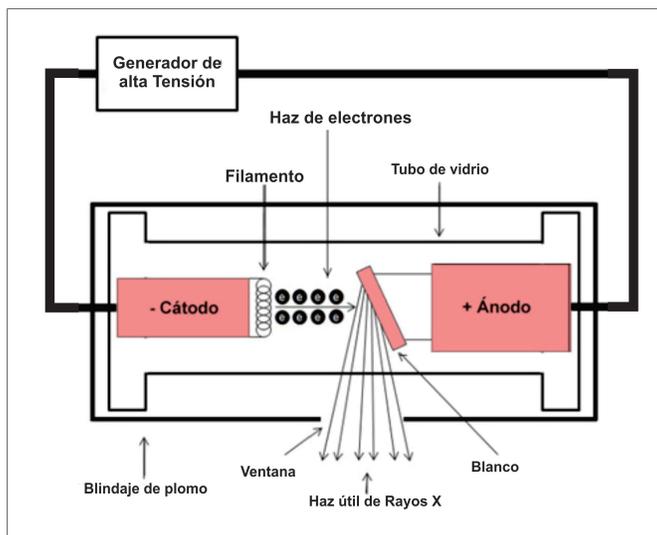


Figura 3.1: Diagrama de la composición de un tubo de rayos X [Mejía, 2017].

De esta manera, la fluorescencia de rayos X es un efecto que se produce debido a la interacción entre los rayos X y la materia. La fluorescencia de rayos X se puede explicar de manera sencilla por

medio de la *Teoría atómica de Bohr*, propuesta por Niels Bohr. Este modelo presenta a los átomos como si fueran un sistema planetario, con los electrones ( $e^-$ ) girando en orbitales concéntricos, alrededor del núcleo, conformado por neutrones y protones ( $p^+$ ) (figura 3.2).

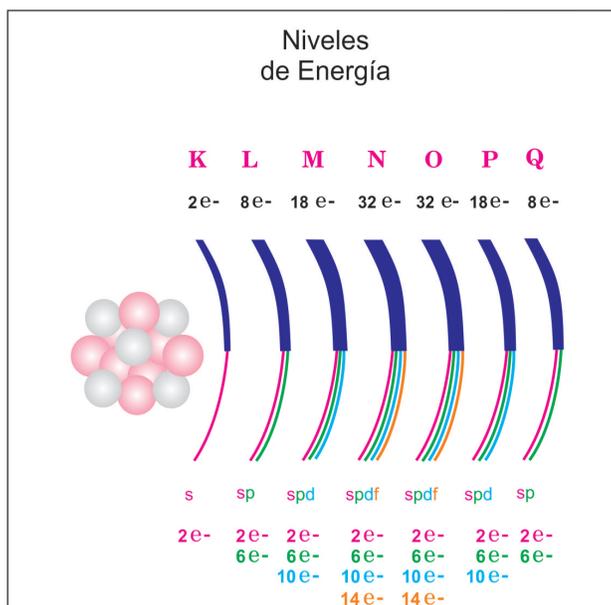


Figura 3.2: Esquema de la distribución de los electrones en un átomo [Mejía, 2017].

Así, la fluorescencia de rayos X se produce debido a que el haz de rayos X incide en la muestra, con la energía suficiente para lograr expulsar un electrón de las capas internas del átomo (que compone la muestra). Esto genera una vacante en la capa, haciendo que el átomo quede inestable. La estabilidad se recupera cuando un electrón es cedido de alguna de las capas más externas a fin de llenar la vacante.

Dado que los electrones de las capas más externas presentan mayor energía, que los electrones de las capas internas, el exceso de energía que se libera al llenarse la vacante, es liberada como un *fotón de rayos X*. De esta manera, la energía liberada será característica para cada elemento. Cuando la energía en exceso en lugar de ser liberada, es absorbida por algún electrón de capas externas, se tiene como resultado la expulsión de otro electrón, presentándose así el *efecto Auger* [Van, 2002].

Para que la transición de electrones entre los distintos niveles de energía, del átomo, se den, es necesario que se sigan las *Reglas de Selección para Transiciones Electrónicas* mencionadas en el cuadro 3.1.

Cuadro 3.1: Reglas de selección para Transiciones Electrónicas [Valentinuzzi, 2008; Van, 2002].

Símbolo	Nombre	Significado	Valores permitidos	Reglas
$n$	Principal	Indica capa atómica (K,L,...)	1,2,...,n	$\delta n \neq 0$
$l$	Determina orbital (s,p,...)	0,1,...(n-1)	$\delta l = \pm 1$	—
$m$	Magnético	Orientación del orbital en campo magnético	0,1,...(-1,...,0,...+1)	—
$s$	Spin	Dirección de spin	$\pm 1/2$	—
$j$	Precesión Interna	Vector suma $l$ y $s$	$1 \pm 1/2$ salvo $j \neq 0$ $- 1/2$	$\pm 1/2$

Para poder identificar la capa o nivel energético del cual se cedió el electrón, se ha desarrollado la siguiente notación: cuando la vacante se dé en la capa K y el hueco se llene con un electrón cedido de la capa L, entonces se dirá que son *rayos X K<sub>α</sub>*. Si el hueco se da en la capa L y es llenado con un electrón de la capa M, entonces serán *rayos X K<sub>β</sub>*, así sucesivamente.

La producción de los rayos X viene acompañada de varios efectos [Van,2002]:

A la ionización de átomos por la incidencia de fotones se le conoce como: *Efecto Fotoeléctrico*. Este efecto ocurre cuando un fotón choca contra un electrón del átomo y el electrón absorbe parte de la energía del fotón, ya que la energía del fotón es mayor que la mínima energía requerida para expulsar al electrón del átomo. Ahora bien, si la energía es menor, no se desprenderá el electrón del material.

La *dispersión coherente (Rayleigh)* se presenta cuando el fotón de rayos X choca contra un electrón de capas interiores del átomo generando una oscilación en el electrón, emitiendo una radiación con la misma frecuencia ( $f$ ) de la radiación incidente. A mayor número atómico, se tendrá una mayor dispersión.

La *dispersión incoherente (Compton)* se presenta cuando el fotón choca contra un electrón de las capas externas del átomo y los expulsa, haciendo que el fotón también se disperse, generándose

una pérdida de energía [Valentinuzzi, 2008] y un cambio en la longitud de onda ( $\lambda$ ) entre la radiación que incidió y la que se dispersó.

La probabilidad de que ocurra el proceso de fluorescencia de rayos X, así como los procesos antes mencionados, se determina utilizando la *sección eficaz*.

La sección eficaz cuantifica la probabilidad de que ocurran la fluorescencia de rayos X y los procesos antes mencionados. Cada proceso presenta una probabilidad distinta de ocurrencia. Cuando el haz incide en la materia sufre atenuación, la cual a su vez depende de la probabilidad de que el haz sea dispersado o absorbido. Como consecuencia de ello, se definen los coeficientes de atenuación lineal (ecuación 3.3) y másico (ecuación 3.4), como sigue [Van,2002]:

$$\mu_i(E) = \tau_i(E)\sigma_i(E) \quad (3.3)$$

donde  $\mu_i$  se puede expresar con base en los procesos con los que interactúan la materia y los rayos X.

En la ecuación 3.3,  $\tau_i(E)$  representa la sección transversal de la sección fotoeléctrica y  $\sigma_i(E)$  es la sección donde se dan las interacciones debido a la dispersión.

$$\sigma_{total} = \mu/\rho = \sigma(N_A/M) \quad (3.4)$$

con  $N_A$  el número de Avogadro,  $M$  el peso atómico del material atenuador y  $\sigma_{total}$  ( $\text{cm}^2$ ) [Mejía, 2017].

El proceso de fluorescencia, así como los procesos antes mencionados, poseen un coeficiente de atenuación que depende del número atómico ( $Z$ ) del material y la energía incidente del fotón [Pegueros, 1990], por lo que la probabilidad total de que ocurran cada uno de los procesos mencionados anteriormente, será la suma de las probabilidades (secciones eficaces) para cada uno de los procesos.

La importancia de conocer la sección eficaz ayuda a explicar la probabilidad de producción de las vacantes en los niveles energéticos debido a la fluorescencia de rayos X. Por lo antes dicho, existen expresiones para la probabilidad de que la vacante se genere en la capa K, L, etc. Sin embargo, para las capas siguientes a la K, es decir L, M, etc. se deben de considerar otros factores que influyen en la probabilidad de que se genere el hueco, como son: las secciones de ionización de

las subcapas ( $\sigma_{X,i}$ ) y las fluorescencias ( $\omega_K$ ), además de considerar las *transiciones Coster-Kronig*, que son las transiciones que se presentan entre las subcapas.

Ya que las ecuaciones para las transiciones no son sencillas (a medida que nos alejamos del núcleo) se utiliza la ecuación para la fluorescencia promedio. En el presente trabajo se tomará en cuenta la sección eficaz de producción para la capa K.

$$\sigma_{X,i} = \sigma_{I,K} \omega_K P_i \quad (3.5)$$

Siendo  $\sigma_{X,i}$  la sección eficaz de producción de rayos X,  $\sigma_{I,K}$  la sección eficaz de ionización,  $\omega_K$  la fluorescencia y  $P_i$  la intensidad relativa, dependiente de la energía incidente del proyectil, que producen radiación en las subcapas  $i$  [Mejía, 2017].

### 3.1.1. Detección de rayos X en XRF

Como se ha mencionado, los fotones que resultan de la interacción entre los rayos X y la materia son energía, por lo que, para poder interpretarla de manera que se pueda obtener información útil de la interacción radiación-materia, se utilizan detectores cuya función es: “transformar la energía del fotón en un pulso eléctrico. Estos pulsos eléctricos se cuentan por un periodo, y la tasa de conteo, expresada en conteos por segundo o cualquier otra unidad de tiempo, es una medida de la intensidad del haz de rayos X detectado” [Mejía, 2017].

Los detectores que se utilizan en el área de espectrometría de rayos X se clasifican de acuerdo con su eficiencia en la detección de fotones, para una energía dada, determinando el rango de energía o longitud de onda para la cual sean adecuados. De esta manera, el mejor rendimiento que se ha encontrado para la discriminación de la energía se ha obtenido con detectores semiconductores. Esto permite la selección electrónica de la altura del pulso discriminando la energía de los fotones que impactan [Van, 2002].

En el presente trabajo se utiliza un detector semiconductor conocido como *Silicon Drift Detector* (SDD, por sus siglas en inglés), o detector de arrastre de silicio, para la detección de fluorescencia de rayos X.

La estructura del detector SDD fue propuesta por Pavel Rehak y Emilio Gatti en 1984 [Gatti, 1984]. La geometría del detector (circular) ayuda a que los pares electrón-hueco, que se generan como consecuencia de la incidencia de los rayos X, sean transportados por un campo eléctrico hacia el ánodo. La ventaja de este tipo de construcción es debido a que, un ánodo pequeño resulta en

una baja capacitancia, lo que genera una mejor resolución (figura 3.3).

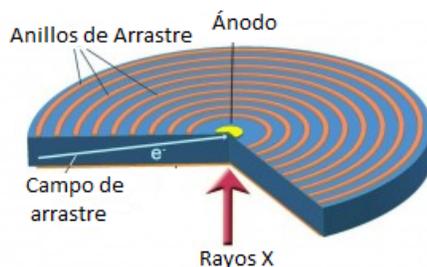


Figura 3.3: Diagrama del funcionamiento de un detector SDD [Mejía, 2017].

La manera en la que se enfría este detector es utilizando el efecto Peltier, que permite, por medio de un termopar, la liberación de calor y la absorción del mismo, al tiempo que circula una corriente eléctrica en el circuito. Una explicación mucho más detallada y amplia se presenta en el trabajo de [Drebushchak, 2008]. El espesor de la película de berilio, del detector, permite detectar elementos químicos con número atómico ( $Z$ ) entre 11 y 93, lo que implica que este detector es un buen instrumento para la detección elemental.

La información que se obtiene del detector se visualiza por medio de un *software* específico para el SDD llamado: *DppMCA* de AMPTEK<sup>®</sup>. Este *software* permite la visualización, adquisición y el control de datos, así como el manejo de las funciones del *hardware* (temperatura del detector, número de canales, parámetros de discriminación ascendentes, entre otros). Asimismo, se pueden modificar las funciones del análisis espectral como son: configuración de la región de interés (ROI) y su información (centroide, área, etc.), así como la calibración de la energía, entre otros [Amptek, 2019].

Luego, la información proporcionada por el *software DppMCA* se analiza utilizando el programa: *Análisis de Espectros de Rayos X por Mínimos Cuadrados Iterativos* (AXIL, por sus siglas en inglés). AXIL “se basa en realizar un ajuste no lineal de una función matemática (que describe los fotopicos y el fondo espectral) a los datos experimentales” [Vekemans, 1994]. Lo que permite conocer, a través de la intensidad de los picos, el área de cada pico espectral, la cual se relaciona con la concentración elemental presente en la muestra.

## Capítulo 4

# TÉCNICAS ESTADÍSTICAS MULTIVARIADAS

En el estudio de los aerosoles atmosféricos, además de conocer su composición, es de suma importancia identificar sus fuentes de emisión, su transporte en la atmósfera, y las posibles transformaciones físicas y químicas que sufre una vez que es emitido a la atmósfera. Si se tienen en cuenta todos estos elementos se pueden construir modelos matemáticos, con los cuales es posible estimar el cambio en las concentraciones del aerosol atmosférico en cada muestreo, o la identificación de las fuentes de emisión del mismo; y así se puedan tomar las medidas necesarias a fin de disminuir la emisión del contaminante atmosférico [Hopke, 1991].

Dado que el sistema atmosférico es bastante complejo, se requiere de un modelo que proporcione una descripción sencilla, que nos ayude a identificar las fuentes de emisión, y la contribución de cada fuente en la concentración del contaminante emitido. Por tal motivo fue necesario el desarrollo de métodos alternativos conocidos como *orientados al receptor* o *modelos de receptor*, que se enfocan en describir el comportamiento del medio ambiente en el punto de impacto y no en la fuente [Hopke, 1991].

Los modelos de receptor se basan en la conservación de la masa, puesto que buscan reconstruirla matemáticamente en la muestra, utilizando el balance de masas.

La característica de estos modelos es que asocian el contaminante emitido con la fuente de emisión. Esto se debe a que la contribución del contaminante emitido no solamente puede provenir de una sola fuente, sino de varias independientes entre sí, la contribución total se expresa como sigue [Hopke, 1991]:

$$C_T = C_a + C_b + C_c + \dots \quad (4.1)$$

donde  $C_T$  es la concentración total medida en el sitio receptor, con unidades de masa del contaminante sobre unidad de volumen de aire y  $C_a, C_b, C_c, \dots$  las contribuciones de las distintas fuentes. Se puede dar el caso en el que la fuente sea emisor de dos o más constituyentes elementales, expresando la ecuación (4.1) como:

$$C_F = A_{CF} \cdot f_F \quad (4.2)$$

donde  $C_F$  es la concentración de la fuente,  $A_{CF}$  es la cantidad de contaminante emitido por la fuente en unidades de masa del contaminante sobre unidad de masa emitida por la fuente y  $f_F$  la cantidad ya presente en la atmósfera en unidades de masa del contaminante sobre unidad de volumen de aire.

Puesto que un mismo elemento tiene la posibilidad de provenir de distintas fuentes de emisión, para conocer la  $i$ -ésima concentración elemental medida en la  $j$ -ésima muestra ( $x_{ij}$ ) en unidades de medida del contaminante sobre unidad de volumen de aire; se debe de considerar para cada elemento la contribución de la concentración gravimétrica, para el  $i$ -ésimo elemento en el material debido a la  $k$ -ésima fuente de emisión ( $a_{ik}$ ) en unidades de masa del contaminante sobre unidad de masa emitida por la fuente, y a la concentración en masa del material de la  $k$ -ésima fuente contribuyente a la  $j$ -ésima muestra ( $f_{kj}$ ) en unidades de masa del contaminante sobre unidad de volumen de aire [Hopke, 1991]:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p a_{ik} f_{kj} \quad (4.3)$$

Para poder hacer uso de un modelo receptor es necesario determinar la composición química (expresada en composición elemental) de un número mínimo de muestras necesarias para que nuestro modelo sea estadísticamente válido. Como consecuencia de ello, [Henry, 1984] y colaboradores desarrollaron la regla, que se explica a continuación, para poder conocer el número (mínimo) de muestras necesarias para poder hacer uso de modelos de receptor.

Los datos que se utilizan se modelan como una matriz, de dimensiones igual al número de elementos y compuestos registrados. Si se tienen  $V$  variables y  $N$  muestras, entonces tenemos el producto de  $NV$  de grados de libertad; como consecuencia de ello, al utilizar el modelo receptor se espera obtener un nuevo conjunto de datos, con menos grados de libertad, donde ahora la matriz estará dada por el número de compuestos registrados y por las fuentes emisoras identificadas. Para realizarlo, se utiliza la siguiente expresión [Hopke, 1991]:

$$D = NV - V - \frac{V(V-1)}{2} \quad (4.4)$$

En la expresión anterior,  $V$  es el número de medias calculadas,  $\frac{V(V-1)}{2}$  es el número de desviaciones estándar y las correlaciones del conjunto de datos (ver sección Análisis Factorial en [Barrera, 2012]). Simplificando la expresión se obtiene lo siguiente [Miranda, 1996]:

$$\frac{D}{V} = N - \frac{(V+3)}{2} \quad (4.5)$$

Si  $\frac{D}{V} > 30$ , implica que nuestros grados de libertad resultantes son útiles para realizar el análisis estadístico. Esta conclusión no ha sido comprobada teóricamente; sin embargo, de manera experimental se sabe que  $D$  es el número de grados de libertad mínimo que se requiere para que los resultados sean confiables y válidos estadísticamente [Hopke, 1991].

Con base en lo anterior, el número de muestras mínimas que se deben tener para poder realizar un análisis estadístico confiable se obtiene como:

$$N = 30 + \frac{(V+3)}{2} \quad (4.6)$$

En el análisis de muestras de los aerosoles atmosféricos en la ZMVM (como se ha mencionado en el capítulo 1) se utilizaron modelos de receptor.

Los modelos matemáticos de receptor se pueden clasificar en distintas categorías: multivariados; balance químico de masa (CMB); microscópicos e híbridos fuente-receptor [Henry, 1984]. En particular, los modelos multivariados tratan de identificar y separar las contribuciones de las distintas fuentes, para todas las muestras. Estos modelos pueden incorporar la variación temporal de las concentraciones ambientales y las emisiones de origen [Henry, 1984].

Como se expone en el trabajo *Multivariate Receptor Models* de [Henry, 1991], existen una serie de condiciones físicas naturales del sistema, enumeradas a continuación, que se deben de cumplir, a fin de que se pueda hacer uso de cualquier modelo receptor y, se obtengan soluciones físicamente realistas.

1. Los datos originales deben ser reproducidos por el modelo.
2. Una fuente no debe tener un porcentaje negativo de un elemento.

3. Las contribuciones de la fuente predichas al aerosol no deben ser negativas, puesto que no se puede emitir masa negativa.
4. La suma de todas las contribuciones de masa elemental predichas para cada fuente debe ser menor o igual que la masa total medida para cada elemento [Henry, 1991].

Los fundamentos matemáticos de los modelos receptor se presentan en los trabajos de [Watson, 1979] y [Henry, 1991].

En el presente trabajo se utilizaron los modelos multivariados: Análisis de Conglomerados (CA) y Factorización de Matriz Positiva (PMF), para el análisis estadístico de las muestras de los aerosoles atmosféricos.

## 4.1. Análisis de Conglomerados

“El análisis de conglomerados es a menudo uno de los primeros pasos en el análisis de datos” [Davies, 1979].

El análisis de conglomerados es “el arte de encontrar grupos en los datos” [Kaufman, 1990]. Es decir, si se tuviera un conjunto de datos, el cual estuviera clasificado en dos grupos claramente definidos, a estos grupos se les denominaría *conglomerados* y descubrirlos es el objetivo principal de este análisis [Kaufman, 1990].

Uno de los métodos más utilizados es el jerárquico. Este método es una combinación de procesos de agrupación repetitiva y algoritmos que ayudan a determinar qué tan parecidos son los distintos grupos [Hair, 2010], obteniendo así la similitud que presentan los datos entre sí. La distancia entre los grupos se ilustra con ayuda de los dendrogramas (figura 4.1).

En la figura 4.1 se puede observar la parte superior del dendrograma, conocido como raíz, que es el grupo que contiene a todos los datos. Esta raíz presenta dos subconjuntos, de los cuales, uno de ellos contiene dos subgrupos, y de igual manera, este último presenta dos subgrupos.

Se debe hacer notar que un dendrograma está conformado por líneas que unen puntos. La parte de abajo del dendrograma (sobre el eje horizontal) presenta las hojas, que representan objetos individuales. Un conglomerado, generalmente, está representado por dos o más hojas unidas por una rama y un nodo en común, y la altura del dendrograma representa la distancia entre los grupos u objetos [Tilevik, 2017].

La distancia entre los grupos se puede determinar de distintas maneras. La más común es utilizando la distancia Euclidiana o la distancia de Manhattan. Una explicación más detallada, in-

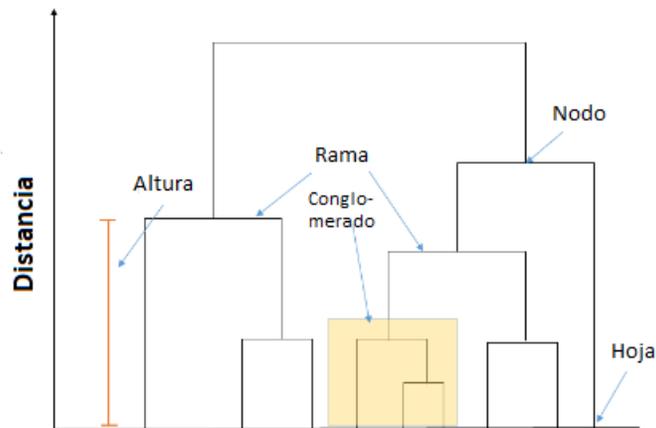


Figura 4.1: Representación de un conjunto de datos anidados, conocido como dendrograma [Tilevik, 2017].

cluyendo justificación matemática se encuentra en el trabajo de [Kaufman, 1990], o en el trabajo de [Hartigan, 1975], donde se exponen distintos análisis de conglomerados, de una manera bastante digerible; contienen diversos ejemplos donde se emplea este método estadístico, las diferentes distancias de referencia que se pueden utilizar para realizar el análisis, e inclusive los algoritmos que se utilizan en un análisis de conglomerados.

Cuando varios objetos se han relacionado por grupos utilizando alguna relación de distancia, el paso a seguir es determinar las distancias entre los nuevos grupos. Este procedimiento se lleva a cabo utilizando las *reglas de vinculación o amalgamamiento*, las cuales determinan cuándo dos grupos son lo suficientemente similares entre sí para estar unidos. Existen diversos tipos de amalgamamiento, y uno de éstos es el método de Ward [Jee, 2002].

Este método “utiliza el enfoque del análisis de varianza para evaluar las distancias entre grupos [Jee, 2002]”. Es decir, qué tan dispersos se encuentran los datos con respecto del valor, ya sea con base en el promedio (media o mediana) de los datos. Así, los elementos altamente correlacionados entre sí tendrán una distancia corta, y los elementos con baja correlación estarán más distantes. La distancia de enlace de Pearson se utiliza para encontrar posibles relaciones entre pares de variables [Jee, 2002]. El intervalo de los valores para coeficiente de correlación de Pearson va de  $[-1, 1]$ , entre más cerca del 1 se interpreta como una fuerte correlación entre las variables, es decir, si aumenta el valor de una variable también lo hace la otra. En caso contrario, si el valor de coeficiente es más cercano al -1 se dice que la correlación es más débil. En este caso si aumenta el valor de una variable la otra disminuye.

Una aplicación de un análisis de conglomerados al estudio de análisis atmosféricos se presenta en el trabajo *X-Ray Fluorescence Analysis of Fine Atmospheric Aerosols from a Site in Mexico City* de [Hernández-López, 2016], en el que utiliza el análisis de conglomerados con el “objetivo de clasificar los elementos en un número pequeño de grupos basado en las similitudes entre ellos”, con el fin de identificar las diferentes fuentes de emisión relacionadas con la similitud de los elementos. En ese trabajo se realizó el análisis de conglomerados utilizando el Método de Ward y la distancia de enlace 1-Pearson.

En dicho trabajo [Hernández-López, 2016], se obtuvo el dendrograma presentado en la figura 4.2, cuyo resultado permitió identificar dos grupos grandes: un grupo de elementos (K, Cl y Ti), a una distancia aproximada de 2.0 de enlace, correspondiente a quema de biomasa y otro grupo, a una distancia aproximadamente de 1.5 de enlace, conformado por tres intergrupos, relacionados con: a) el suelo (Al y Si), b) marcadores de quema de biomasa (S y P) y c) procesos industriales (Cu, Cr, Mn y V). Y dos grupos d) (Ca, Fe y Zn) y e) (Ni y Pb), elementos relacionados con el suelo y combustión de fósiles, respectivamente.

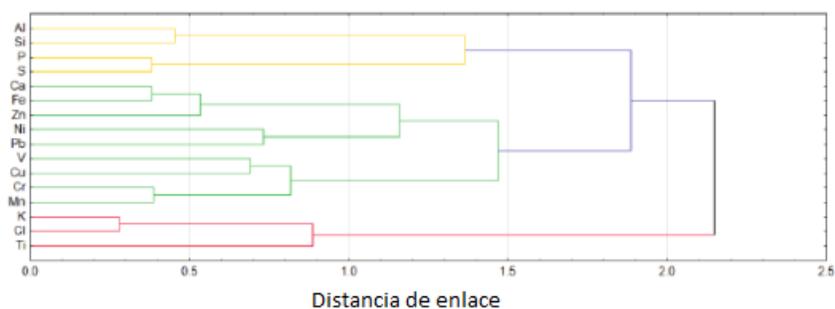


Figura 4.2: Dendrograma obtenido para los elementos presentes en  $PM_{2.5}$  con análisis de conglomerado [Hernández-López, 2016].

Para el coeficiente de correlación de Pearson se obtuvo un valor de 0.52 para la correlación de Cr y Mn, provenientes de fuentes industriales, así como S y P, con un valor para el coeficiente de 0.68, lo que indicaría una fuerte correlación entre las variables denominadas marcadores de quema de biomasa [Hernández-López, 2016].

## 4.2. Análisis Factorial (FA)

El Análisis Factorial (FA<sup>1</sup>) es una técnica estadística multivariada que ayuda al análisis de datos complejos.

La finalidad de realizar un FA es la de conocer la verdadera dimensión de los datos y la relación entre las variables medidas. Por ejemplo, con base en la gráfica A) de la figura 4.3. Se presenta una gráfica en tres dimensiones para mediciones obtenidas de plomo (Pb), bromo (Br) y cromo (Cr) en una serie de muestras, provenientes de vehículos y una fábrica de acero, las cuales serían nuestras dos fuentes principales de emisión [Hopke, 2000]. Sin embargo se tienen tres elementos químicos medidos en las muestras y dos fuentes de emisión, entonces ¿cuál es la dimensión real de nuestros datos? y ¿cómo se relacionan las variables medidas?

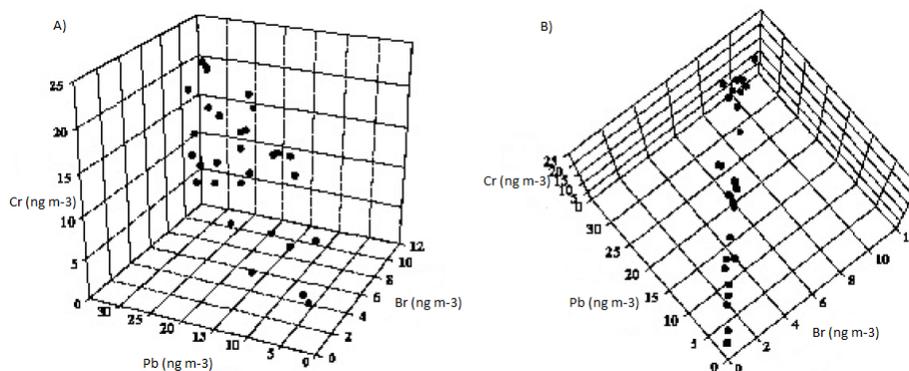


Figura 4.3: Gráfica tridimensional de datos simulados para Pb, Br y Cr [Hopke, 2000].

La manera de resolver el problema es observar esta gráfica desde otro punto de vista, realizando una rotación de los ejes, para poder mirar la gráfica desde arriba. Como se puede identificar en la gráfica B) de la figura 4.3 se aprecia que los datos en realidad están agrupados en cierta dirección, que relaciona al Pb y al Br (derivados de los vehículos de motor). Mientras que los datos relacionados con el Cr se ubican de manera vertical, independientes de los otros dos elementos.

Lo cual implica que, si se realizara un FA a los datos simulados de la gráfica A) Figura 4.3, éste arrojaría como resultado que: existen dos factores que contribuyen con la emisión de estos elementos y la existente relación entre el Pb y el Br [Hopke, 2000].

En un lenguaje matemático, lo que se realiza es una reducción de la matriz de datos que se tiene (variables observables, conocidas como vectores propios), sin procesar, a una matriz más chica (factores no observables), conservando la mayor información posible de la matriz original

<sup>1</sup>Por sus siglas en inglés Factorial Analysis

[Jee, 2002]. Una explicación más detallada del proceso algebraico se presenta en el trabajo de [Malinowski, 1977].

#### 4.2.1. Análisis por Componentes Principales (PCA)

Una de las formas más utilizadas de análisis factorial es el Análisis por Componentes Principales.

PCA<sup>2</sup> proporciona la aproximación de una matriz de datos,  $X$ , en términos del producto de dos matrices  $T$  y  $P'$ , de menores dimensiones en comparación con la matriz de datos original. Así las matrices,  $T$  y  $P'$ , capturan los patrones de datos esenciales de  $X$  [Wold, 1987].

Los resultados obtenidos a partir del análisis por componentes principales son de sencilla interpretación puesto que, “simplemente se trata de una transformación matemática de los datos en bruto” [Jee, 2002]. Lo que permite una explicación de la máxima variabilidad de la distribución inicial de los datos [Jee, 2002].

Una explicación amplia y detallada se presenta en el trabajo de [Wold, 1987], ya que expone una introducción breve de la historia del PCA, la interpretación geométrica de lo que hace el análisis por componentes principales, así como la definición matemática de PCA.

En el trabajo *Origin of trace elements and inorganic ions in PM<sub>10</sub> aerosols to the South of Mexico City* realizado por [Báez, 2007], se utiliza PCA para una mejor comprensión del origen de los metales traza e iones inorgánicos principales, al sur de la Ciudad de México, utilizando muestras de aerosoles atmosféricos con diámetro aerodinámico menor que 10  $\mu\text{m}$ , para el periodo 2003-2004.

En ese trabajo expone que PCA da una clara indicación, por medio de los factores, del origen de los metales traza. Los autores encontraron que las principales fuentes de emisión antropogénicas en el Área Metropolitana de México son la industria y el tránsito vehicular [Báez, 2007].

A pesar de que PCA es una buena herramienta para la obtención de factores, Paatero y Tapper [Paatero, 1993] demostraron que los resultados obtenidos con PCA se ven distorsionados puesto que los datos de la matriz original se escalan (transforman) por columna y por fila. Realizar este escalamiento genera distorsiones en el análisis, ya que los datos son escalados de manera individual, con el fin de obtener una mayor precisión. Esto implica que no pueda ser reproducido, lo que contradice al primer punto para que se cumplan las condiciones físicas naturales del sistema. Además, en un análisis PCA es frecuente que la matriz no se pueda rotar con el fin de eliminar todas las entradas negativas [Paatero, 1994]. Por lo tanto, se requiere de una formulación alternativa al problema de análisis factorial [Hopke, 2000].

---

<sup>2</sup>Por sus siglas en inglés Principal Component Analysis

Por lo antes dicho, se crea el análisis factorial conocido como: Factorización de Matriz Positiva (PMF). En este nuevo método ya no existe el problema del escalado y los resultados obtenidos por medio de este análisis garantizan que no hay resultados negativos. La solución se encontró, mirando explícitamente el problema como un problema de mínimos cuadrados [Hopke, 2000].

#### 4.2.1.1. Factorización de Matriz Positiva (PMF)

El modelo de factorización de matriz positiva (PMF<sup>3</sup>) se ha utilizado en distintas áreas de estudio, como una alternativa a PCA. En particular, se ha utilizado en el área ambiental con el fin de identificar las fuentes de emisión de aerosoles, como se expone en el trabajo de [Polissar, 1996].

En el modelo de PMF los datos se trabajan como matrices. Cualquier matriz  $X$  de dimensión  $n \times m$ , con  $n$  el número de muestras y  $m$  el número de especies, se puede factorizar en dos matrices,  $Z$  ( $n \times p$ ) y  $C$  ( $p \times m$ ), y una parte no explicada de la matriz  $X$ , denominada  $E$ . Donde  $p$  representa el número de factores extraídos. Así, matemáticamente se puede expresar lo anterior como [Lee, 1999]:

$$X = ZC + E \quad (4.7)$$

Cuando se realiza un PCA, y las muestras que se tienen presentan una alta concentración (de ciertos tiempos y / o estaciones), estos valores tienden a dominar los análisis, puesto que las especies con concentraciones más altas presentan valores para las desviaciones estándar (medida que indica que tan dispersos están los datos de la media) absolutas más grandes, mientras que los datos de bajas concentraciones son ignorados. El modelo PMF utiliza la información de todas las muestras [Lee, 1999].

La manera en la que un análisis de PMF utiliza toda la información disponible parte de ponderar los cuadrados de los residuos con los recíprocos de los cuadrados de las desviaciones estándar de los valores de los datos. Lo cual se expresa matemáticamente como:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{e_{ij}^2}{s_{ij}^2} \quad (4.8)$$

con el residual definido como:

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p z_{ik}c_{kj} \quad (4.9)$$

---

<sup>3</sup>Por sus siglas en inglés Positive Matrix Factorization

donde  $z_{ik} \geq 0$  es un elemento de  $Z$  (ec. 4.7),  $c_{kj} \geq 0$  es un elemento de  $C$  (ec. 4.7) y  $s_{ij}$  es la desviación estándar de  $x_{ij}$ . Por lo tanto, el principal interés de un PMF es el de minimizar  $Q$  [Lee, 1999], así como el de identificar el número de factores  $p$ , el perfil de especie (química)  $c$  de cada factor y la cantidad de masa  $z$  aportada por cada factor a cada masa individual, lo que genera el equilibrio químico entre las concentraciones de especies medidas y el perfil de los factores [Brown, 2015]. Esto se obtiene despejando  $x_{ij}$  de la ecuación 4.9.

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p z_{ik}c_{kj} + e_{ij} \quad (4.10)$$

Para asegurar que el análisis con PMF no influya en el ajuste de las contribuciones y los perfiles, a causa de valores atípicos (*outlier*), en particular en un análisis de datos ambientales, se sugiere utilizar el modo robusto de PMF. En éste, se introduce la función de filtro  $h_{ij}$  en la minimización de mínimos cuadrados de  $Q$  [Paatero, 1997].

$$Q_{robusto} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{e_{ij}^2}{h_{ij}^2 s_{ij}^2} \quad (4.11)$$

con  $h_{ij}^2$  restringida como:

$$h_{ij}^2 = \begin{cases} 1 & \text{si } |e_{ij}/s_{ij}| \leq \alpha \\ |e_{ij}/s_{ij}|/\alpha & \text{otro caso} \end{cases}$$

Al parámetro  $\alpha$  se le denomina distancia umbral atípica. De esta manera, si el valor de algún dato se encuentra más allá de la desviación estándar por encima o por debajo del valor ajustado, se tomarán como valores atípicos y se considerarán con poco peso cuando se realice el análisis [Lee, 1999].

Una explicación bastante detallada sobre PMF se tiene en los trabajos de [Paatero, 1994] y [Paatero, 1997]. Asimismo, una aplicación de este análisis a contaminantes particulados se presenta en el trabajo de [Lee, 1999].

De esta manera, cuando se realiza un análisis de PMF a datos de muestras ambientales se elige el análisis que mejor represente los datos originales, es decir, el análisis que presente un valor de  $Q_{robusto}$  mínimo, denominado como *solución base*. Cuando se realiza un análisis por factorización de matriz positiva, utilizando algún *software* específico para este tipo de análisis, es posible cambiar

datos de la matriz original o incluso, cambiar el número de factores que el modelo, especificado en el *software*, debe arrojar. Por esta razón, es necesario realizar pruebas estadísticas que permitan determinar la estabilidad del modelo elegido [Olivares, 2019].

En el análisis por factorización de matriz positiva se pueden dar tres tipos de incertidumbre a partir de: (1) errores aleatorios en los valores de datos vinculados con las incertidumbres de medición; (2) ambigüedad rotacional debido a posibles soluciones múltiples aceptables; y (3) errores de modelado, como la especificación errónea del modelo en comparación con los procesos reales en la atmósfera [Weber, 2019].

Con base en lo dicho anteriormente, se utilizan las pruebas: *Displacement* (DISP), *Bootstrapping* (BS) y BS-DISP, con el fin de identificar ambigüedad rotacional y errores aleatorios en la solución base, ya que al realizar el análisis, el programa genera errores propios.

Para poder hacer uso de estas pruebas estadísticas es necesario determinar las especies químicas del perfil de la matriz  $C$ , bajo una clasificación de: fuerte, débil o malo, con base en las incertidumbres asociadas a cada especie.

#### *Bootstrapping* (BS)

La prueba BS identifica los errores aleatorios de la solución. Es decir, las incertidumbres asociadas al artefacto de muestreo y a las incertidumbres de las mediciones [Weber, 2019], las que surgen del proceso de medición de las muestras de partículas atmosféricas.

De esta manera, BS perturba el conjunto de datos original mediante remuestreo. Cada vez que es perturbada o remuestreada la matriz original de datos, algunas filas elegidas al azar de la matriz ocurren varias veces, mientras que otras filas no ocurren en absoluto; dando como resultado que cada conjunto de datos muestreados se descomponga en perfiles y matrices de contribución [Paatero, 2014]. Determina reproducibilidad.

#### *Displacement* (DISP)

Esta prueba determina la ambigüedad rotacional de la solución base, que está asociada a cada factor del modelo, puesto que hay múltiples soluciones matemáticas.

Es decir, obtiene estimaciones de las incertidumbres para las variables individuales asociadas a  $C$  ajustando el modelo repetidamente, de manera que cada variable se perturbe (desplace) de su valor ajustado. Cada desplazamiento se extiende hasta que la función  $Q$  aumente en un cambio máximo permitido en  $Q$  ( $dQ_{max}$ ). Significa, que cada desplazamiento extendido se interpreta como la estimación del intervalo superior o inferior de la variable perturbada [Paatero, 2014]. Determina estabilidad.

### *BS-DISP*

La prueba BS-DISP es la combinación de las dos pruebas anteriores. Por tanto, estima los errores debidos a errores aleatorios y a la ambigüedad rotacional de la solución base.

Para poder hacer uso de esta prueba estadística es necesario seleccionar las especies químicas, con base en la clasificación de fuerte, débil o malo para las especies que nos interesan modelar. Determina si está o no constreñido el modelo.

En el uso de PMF existen ciertas ventajas y desventajas [IEHIAS, 2020].

Las ventajas de utilizar este modelo estadístico es que: se puede aplicar sin la necesidad de saber, necesariamente, la composición de lo que emite la fuente. Puede trabajar incluso con datos faltantes o mediciones por debajo del límite de detección, siempre y cuando se tenga información de las incertidumbres. Las desventajas que presenta realizar un análisis utilizando PMF son: se requiere de un conjunto de muestras, de preferencia, mayor que 100, Se debe de determinar el número de factores, las fuentes de emisión deben de ser deducidas con base en la interpretación de los factores, se requiere de información adicional sobre los perfiles de las fuentes existentes para verificar los perfiles resultantes del análisis; por tanto el método trabaja con base en muchos parámetros y condiciones iniciales que se determinan en el modelo, lo que genera que los resultados obtenidos estén sujetos a estos parámetros.

Un ejemplo de la aplicación de PMF a un estudio de muestras de aerosoles atmosféricos se presenta en el trabajo de [Olivares, 2019], en el cual realiza la determinación de las fuentes de emisión de aeropartículas para la Zona Metropolitana de Querétaro, utilizando el modelo de PMF.

En ese trabajo se concluye que existen tres fuentes de emisión para  $PM_{10}$ : corteza terrestre, industrial e incineración y cuatro fuentes de emisión para  $PM_{2.5}$ : corteza terrestre, industrial, polvo de carretera e incineración. En el desarrollo del trabajo se explica de manera detallada el uso de PMF, y la ejecución del programa.

## Capítulo 5

# DESARROLLO EXPERIMENTAL

La colección de aerosoles tipo  $PM_{10}$  se realizó al sur de la Ciudad de México, en el Instituto de Física, UNAM, en la azotea del edificio Colisur. El Instituto de Física se encuentra en una zona rodeada por árboles y por vehículos ligeros a gasolina (figura 5.1 y 5.2). La colecta se hizo durante temporada seca cálida (ya que la escasez de lluvia beneficia a la colección del aerosol atmosférico, pues se mantiene en la atmósfera por un periodo de tiempo más largo), con la finalidad de coleccionar  $PM_{10}$  en distintos horarios: mañana, tarde y noche, tratando de distinguir la concentración de  $PM_{10}$  en los distintos periodos.

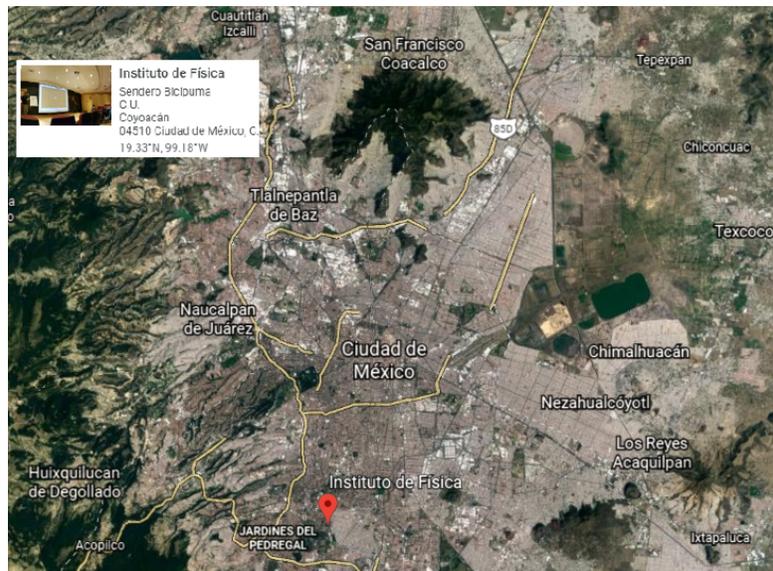


Figura 5.1: Ubicación del punto de muestreo en la Ciudad de México, Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. 19.33°N, 99.18°W [Google E., 2020].



Figura 5.2: Muestreadores utilizados durante la campaña. 1.- Minivol TAS (izquierda), 2.- Ecotech AAS 27Mini (derecha).

La campaña se realizó del 14 de marzo de 2019 al 31 de mayo de 2019 , colectando partículas tipo  $PM_{10}$  con el muestreador Ecotech, durante el día en periodos de seis horas, de 7:00 h a 13:00 h y de 13:30 h a 19:30 h, de lunes a viernes y con el muestreador Minivol colectando  $PM_{10}$  en un periodo de 11.30 h, durante la noche, de 19:00 h a 6:30 h.

Durante el periodo de muestreo se utilizó el calendario oficial del Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM del semestre 2019-2 para la colecta de muestras, por lo cual no se tomaron muestras los días feriados y puentes oficiales como fueron: Natalicio de Benito Juárez (18 de marzo de 2019), Semana Santa (del 15-19 de abril de 2019), día del trabajo (1 de mayo de 2019) y día de la madre (10 de mayo de 2019), excepto el 15 de mayo debido al evento extraordinario que se presentó a causa de la contingencia ambiental en la CDMX del 10 al 17 de mayo de 2019 y tampoco en días no hábiles, debido a que el acceso al Instituto de Física es más complicado (figura 5.3).

Cabe señalar que los datos meteorológicos, así como la concentración de masa para  $PM_{10}$  se tomaron de la base de datos proporcionada por la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) en la estación del Pedregal, Ciudad de México (ubicada a 5.3 km de CU, utilizando la aproximación de Google Maps [Page, 2019]), pues se determinó que era parte esencial comparar los resultados que se obtendrían en el presente trabajo con los de una fuente oficial. Se tomaron los datos de la estación Pedregal puesto que en la base de datos de la RAMA no proporcionaba la información para la estación del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA), UNAM.

## 5.1. Muestras

Para la colecta se utilizaron filtros Teflon™ de 47 mm de diámetro y 1.0  $\mu\text{m}$  tamaño del poro marca Pall Corporation. Para poder utilizar los filtros fue necesario acondicionarlos a una temperatura de 25°C y una humedad relativa de 45 %, 24 h antes de ser utilizados y después de ser muestreados, utilizando un desecador con gel de sílice que absorbe la humedad y una tapa de policarbonato, con el fin de reducir la humedad en las muestras.

En total, se colectaron 100 pares de muestras para el muestreador Ecotech (100 de  $\text{PM}_{10}$ ) y 56 muestras para el muestreador MiniVol de  $\text{PM}_{10}$ . De todas ellas, se tienen 153 muestras válidas para el Ecotech y 41 para el MiniVol, puesto que se descartaron muestras que sufrieron algún imprevisto (rotas o debido a mal funcionamiento del equipo).



Figura 5.3: Proceso de recolección de las muestras durante la campaña de muestreo. 1.- Cambio de filtro  $\text{PM}_{10}$  en el Ecotech, 2.- Cambio de filtro  $\text{PM}_{10}$  para el MiniVol.

## 5.2. Análisis

Los análisis que se realizaron a las muestras de contaminantes atmosféricos colectadas fueron: 1) análisis gravimétrico, 2) análisis elemental (XRF) y análisis con Técnicas Estadísticas Multivariadas (PMF).

### 5.2.1. Análisis Gravimétrico

El análisis gravimétrico consiste en determinar la masa de los aerosoles pesando el filtro, antes y después de muestrear [Amaral, 2015].

La masa de los filtros se midió utilizando una balanza electrónica OHAUS R GA200D [OHAUS, 1988] con resolución de 0.00001 g (0.01  $\mu\text{g}$ ). Es importante mencionar las precauciones que se tomaron durante el pesaje, como son: evitar perturbar la balanza con golpes o corrientes de aire y colocar el filtro sobre la balanza, siempre en el mismo lugar, lo que ayudó a reducir los errores aleatorios que se pudieran generar debido a estos pequeños cambios.

Cada filtro se pesó tres veces para obtener el promedio del peso inicial del filtro ( $W_i$ ). Realizado el pesaje del filtro, éste se colocó en el muestreador. Una vez terminado el tiempo de muestreo, se recogió el filtro, y se acondicionó en el desecador 24 h. Finalmente, una vez acondicionado, el filtro se pesó en la balanza electrónica, tres veces, para obtener, nuevamente, el promedio del peso final del filtro ( $W_f$ ).

La determinación del peso neto para cada filtro, se encontró con la diferencia entre el peso promedio final  $W_f$  y el peso promedio inicial  $W_i$ , y esto se realizó para cada uno de los filtros.

Puesto que los equipos están calibrados para una presión atmosférica y una temperatura distinta al lugar en el que se realizó el muestreo fue necesario realizar un ajuste en el volumen de aire con el cual se realizó el muestreo (Ver Anexo 8.2).

Utilizando la corrección del flujo y el peso neto de cada filtro se obtuvo la concentración de los aerosoles atmosféricos depositados para cada filtro, utilizando la siguiente relación:

$$PM_{act} = \frac{M_{PM}}{V_{act}} \quad (5.1)$$

Donde  $PM_{act}$  es la concentración de masa en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $M_{PM}$  es la masa de las aeropartículas depositada en el filtro en ( $\mu\text{g}$ ) y  $V_{act}$  es el volumen de aire real corregido.

### 5.2.2. Análisis con XRF

El análisis elemental se realizó utilizando el Espectrómetro de Rayos X del Laboratorio de Aerosoles del Instituto de Física de la UNAM (figura 5.4).

El espectrómetro de rayos X está conformado por una cámara de acero inoxidable, con cinco entradas distintas, lo que facilita el intercambio de los detectores que se utilicen para el análisis y la fuente de rayos X. El posicionador del espectrómetro es de aluminio y tiene capacidad para seis muestras, las cuales se colocan en el dispositivo que las desplaza hacia arriba o hacia abajo, dentro del espectrómetro. Cuenta con amplificadores para los detectores y una fuente de alta tensión para

el tubo de rayos X. Una explicación más detallada del equipo se encuentra en los trabajos de: [Espinoza, 2012] y [Mejía, 2018].

El sistema de vacío del espectrómetro lo constituyen: una bomba mecánica TRIVAC<sup>®</sup> B D4B Leybold, con el fin de obtener una presión interna en la cámara de 60 mTorr, y una bomba turbomolecular TURBOVAC 360 iX Leybold para obtener una presión interna del orden de  $10^{-5}$  Torr. Las lecturas de la presión interna de la cámara para la bomba mecánica se obtiene por medio de un termopar *Digital DVM Serie 6000-TC* de la marca *MDC Vacuum Products* y para la bomba turbomolecular con un cátodo frío *Controller PDR Serie 900* de la marca *A & N Corporation*.

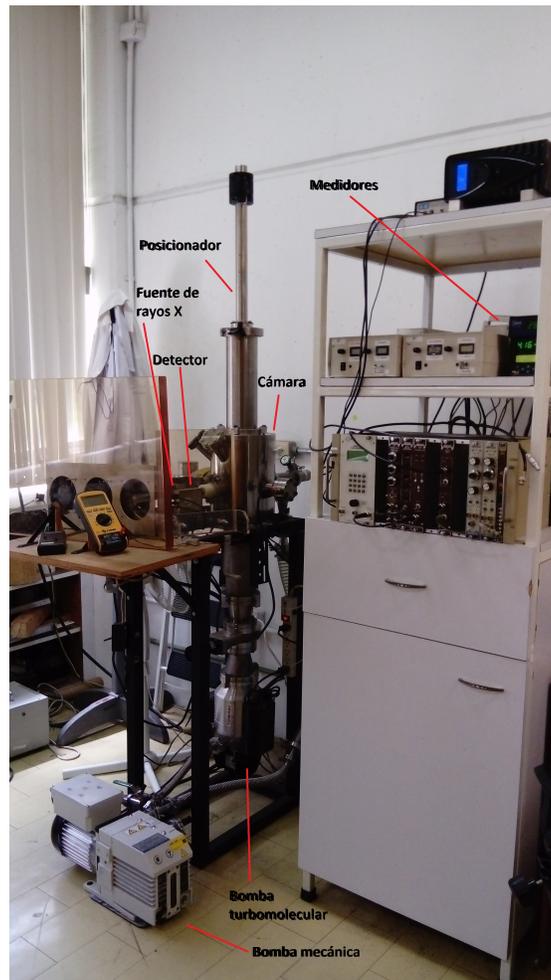


Figura 5.4: Espectrómetro de rayos X del Laboratorio de Aerosoles del Instituto de Física, UNAM.

Para la fuente de rayos X se debe de aumentar primero la tensión, donde la máxima es hasta 50 kV, y luego la corriente, que varía entre 0 a 1500  $\mu\text{A}$ . Dado que se utiliza una fuente de rayos X se debe de colocar un contador Geiger y un blindaje de acrílico emplomado [Miranda, 2014].

Antes del análisis de cualquier tipo de muestra, es necesario conocer la curva de respuesta del sistema de detección la cual se obtiene mediante la incidencia del haz de rayos X sobre patrones elementales *MicroMatter* (Vancouver, Canadá).

Los patrones elementales son películas delgadas de compuestos o elementos químicos, depositados sobre un sustrato de Mylar(R) de 3.5  $\mu\text{m}$  de espesor. Los patrones que se utilizaron para calibrar la línea K y la línea L se presentan en el Anexo 8.3. Con estos patrones se obtiene la curva de respuesta del sistema de detección del espectrómetro de rayos X, con la finalidad de saber la sensibilidad que presenta hacia los distintos elementos químicos.

Para la curva de respuesta de elementos ligeros ( $K_\alpha$ ) se utilizan los patrones de número atómico  $11 \leq Z \leq 53$ , y para la curva de respuesta de elementos pesados ( $L_\alpha$ ) los patrones con elementos entre  $50 \leq Z \leq 92$  [Espinosa, 2010].

Utilizando la siguiente ecuación se puede obtener la curva de sensibilidad de un detector:

$$k(Z) = \frac{N_x}{(\rho t)T} \quad (5.2)$$

donde  $k(Z)$  es la sensibilidad del detector,  $N_x$  el número de fotones incidentes en el detector,  $(\rho t)$  la densidad de la muestra o patrón y  $T$  el tiempo de análisis [Miranda, 2016].

Como se muestra en la figura 5.5 la curva de calibración experimental coincide perfectamente con la curva del ajuste, corroborando que nuestro sistema de detección está calibrado.

Como se muestra en la figura 5.6 la curva de calibración obtenida experimentalmente se acerca a la curva del ajuste, corroborando que nuestro sistema de detección está calibrado.

Las muestras se irradian un tiempo determinado, de acuerdo con protocolos establecidos en el laboratorio. Se obtiene un espectro con la relación entre la energía de fotones (keV) y el número de fotones que incidieron, en la muestra seleccionada, por medio del *software Amptek DppMCA*. Transcurrido el tiempo determinado se guarda el espectro y se baja el posicionador dentro de la cámara para seguir con la siguiente muestra. Este proceso se puede realizar hasta seis veces, que es el máximo de muestras a analizar por corrida.

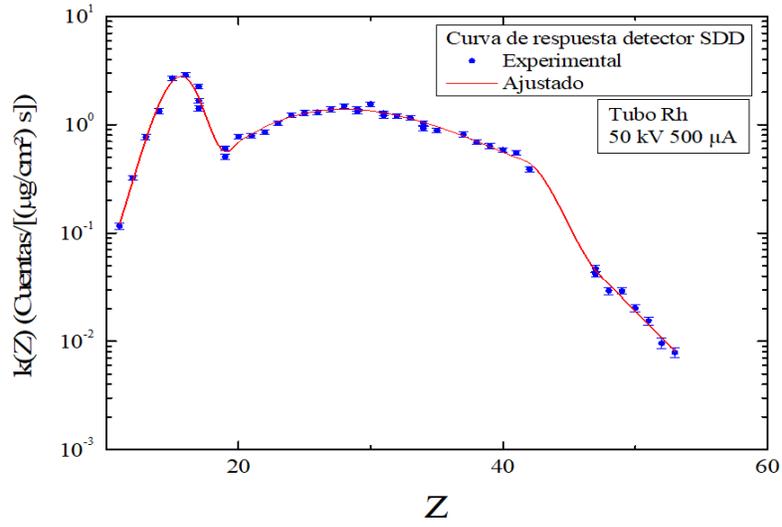


Figura 5.5: Curva de calibración del sistema de detección para  $K_{\alpha}$ .

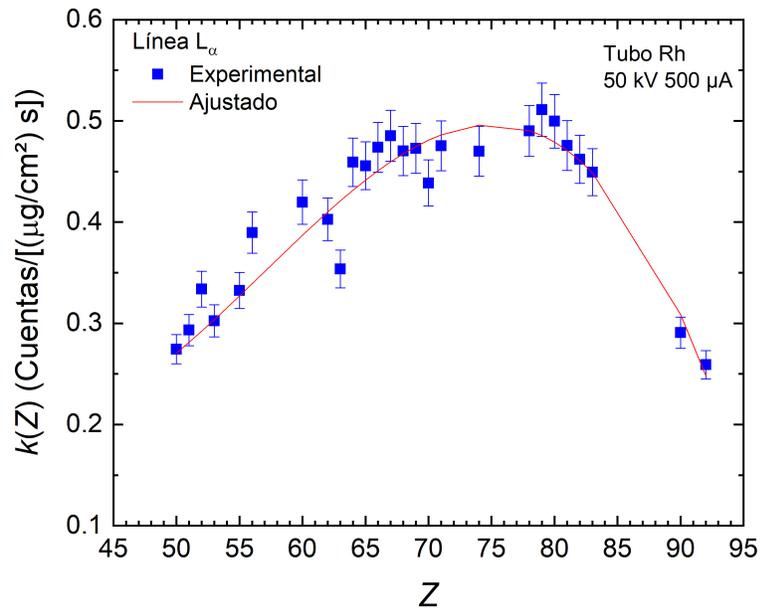


Figura 5.6: Curva de calibración del sistema de detección para  $L_{\alpha}$ .

Una vez obtenido el espectro de la muestra, lo que sigue es realizar el análisis cuantitativo utilizando AXIL, con el fin de visualizar las especificaciones de la muestra (ya sea  $K_\alpha$  o  $L_\alpha$ ), el área del pico y el valor del ajuste realizado por medio del parámetro estadístico  $\chi^2$ . Para conocer el funcionamiento del *software* se puede consultar el trabajo de [Vekemans,1994].

Algo a considerar también es el límite de detección del sistema. El límite de detección es la cantidad o concentración mínima de una sustancia que puede detectarse mediante una técnica analítica. En particular, para el análisis de XRF aplicado al análisis de aerosol atmosférico depositado en un filtro, los límites de detección  $LD(Z)$  se pueden determinar con la siguiente ecuación [Kadachi, 2012]:

$$LD(Z) = 3\sqrt{N_B} \frac{A}{k(Z)TV_{act}} \quad (5.3)$$

con  $N_B$  la cantidad de fotones del fondo debajo del pico de interés, en un intervalo igual a tres veces la desviación estándar dentro del pico ajustado,  $A$  el área del filtro o blanco irradiado,  $k(Z)$  la respuesta del sistema de detección,  $T$  el tiempo de irradiación, y  $V_{act}$  el volumen real bombeado para coleccionar la muestra.

La figura 5.7 muestra los límites de detección, en ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), para elementos químicos con  $11 \leq Z \leq 33$ ; haciendo mención de que el límite de detección para el Pb es de  $0.039 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , para un filtro de Teflón®.

Como se puede observar en la figura 5.7 el límite de detección para elementos ligeros es mayor que para elementos pesados. Lo que refleja también la sensibilidad del equipo a elementos ligeros.

En este proyecto se analizaron los filtros de la campaña con un tubo de rayos X con ánodo de Rh, a una tensión de 50 kV y una corriente de  $500 \mu\text{A}$ , durante un tiempo de 900 s (15 min), para cada filtro. Del mismo modo, se realizó el análisis de los blancos para los tres tipos de filtros utilizados, sin muestrear. Además, se utilizó el patrón de referencia *MicroMatter* de Fe, con el fin de verificar la reproducibilidad durante la realización de los análisis, cada vez que se realizaban estos. El espectrómetro estaba previamente calibrado.

### 5.2.3. Análisis con Técnicas Estadísticas Multivariadas

Los análisis estadísticos se llevan a cabo utilizando la concentración elemental depositada en el filtro, para lo cual, se utiliza la siguiente relación:

$$C_i = \frac{N_{X,i}A_F}{k_iTV} \quad (5.4)$$

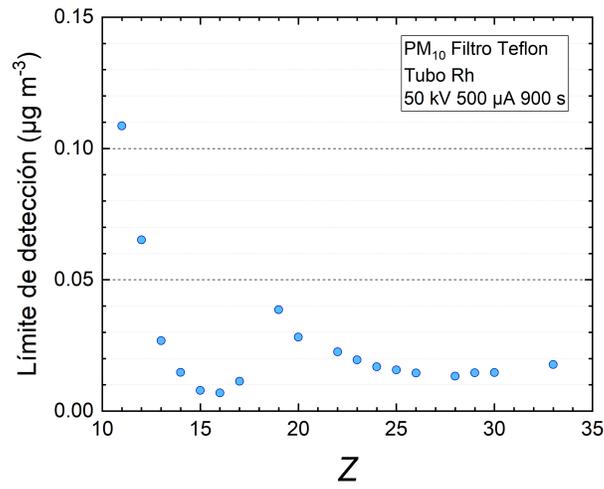


Figura 5.7: Límite de detección determinado para un filtro de Teflón ( $PM_{10}$ ), colectado por la mañana.

En esta ecuación,  $C_i$  es la concentración del elemento  $i$ ,  $N_{X,i}$  el número de fotones en el pico de rayos X del elemento  $i$ ,  $A_F$  el área del filtro,  $k_i$  la respuesta del detector a ese elemento,  $T$  el tiempo de irradiación para la colecta del espectro [Espinosa, 2010]. El cálculo de las incertidumbres se presenta en Anexo 8.2.

#### *Análisis de Conglomerados*

Una vez obtenidas las concentraciones elementales totales, se introduce la información al *software Statistica 10* [Statsoft, 2011] de todas las observaciones, seleccionando las variables de interés. En este caso, se utilizaron las variables (concentraciones elementales) con mayor número de apariciones.

Para este análisis se utilizó el método de *Ward* y la correlación *r-Pearson*. Se visualiza el resultado por medio de un dendrograma.

#### *Análisis con Factorización de Matriz Positiva (PMF)*

Para el análisis con PMF, se utilizó el *software EPA PMF 5.0*. Para poder analizar los datos, se requiere que éstos se presenten como matriz, la cual debe de contener información de la fecha, la concentración gravimétrica total y la concentración de cada especie química asociada a cada

muestra. Y otra matriz asociada a las incertidumbres de cada una de las concentraciones.

Una vez determinadas estas matrices, se introducen los datos al programa. Lo primero que realiza el programa es una evaluación de los datos; si existe algún valor erróneo (negativo, un dato sin valor, incongruente con su incertidumbre o viceversa) presente en los datos, éste mostrará un aviso. Posteriormente, se debe de realizar la clasificación de las especies químicas, con base en su incertidumbre asociada.

El criterio que se siguió en el presente trabajo para clasificar a las especies, con base en su incertidumbre asociada, fue: con un valor en la incertidumbre dentro del intervalo de [9 - 10] se consideró como especie fuerte; entre [3 - 8] se designó como débil y entre más cerca del 1, se consideró una especie mala.

Para comenzar con el análisis es imperante determinar el número de veces que el programa va a realizar la estimación del valor mínimo de  $Q_{robusto}$ , que será el que mejor representa los datos. El intervalo de veces que se puede realizar el análisis varía entre [1 - 999], sin embargo, se recomienda que se realice al menos 80 veces [Hopke, 2000]. En el presente trabajo los análisis se realizaron 100 veces, cada uno.

Luego se deben de determinar el número de factores, que se estima, contribuyen a la emisión de las especies en las muestras. Por lo cual, es útil tener un conocimiento previo de lugar donde se realizó el muestreo, ya que esto facilita la estimación de las fuentes. De otra manera, es necesario el realizar varias pruebas, con distinto número de factores. Para los datos del presente trabajo se realizaron análisis estimando: 3, 4 y 5 factores.

Finalmente los resultados para el modelo base, que nos presenta *EPA PMF 5.0*, son los siguientes [Norris, 2014]:

### 1. Análisis Residual

*EPA PMF 5.0* muestra los resultados de la ejecución que realizó para la obtención de  $Q_{robusto}$  mínimo. Asimismo, muestra los residuos escalados de la incertidumbre, los cuales deben estar en el intervalo [-3, 3]. Éstos ayudan a determinar qué tan bien se ajusta el modelo a cada una de las especies. La razón de esto es que escalas grandes de residuales pueden indicar que el PMF no se ajusta a la especie o que la especie está presente en una fuente poco frecuente.

### 2. Diagrama de dispersión observada / predicha

El programa nos presenta los diagramas de dispersión. Estos nos ayudan a comparar los valores observados con los valores modelados, con el fin de determinar si el modelo se ajusta

bien a cada una de las especies.

### 3. Series de tiempo observadas / predichas

El programa presenta como resultado series de tiempo. Las series de tiempo observadas / predichas utilizan la misma información que se utiliza para los diagramas de dispersión. En estas series, el programa nos muestra en color azul los datos observados y en color rojo los modelados, para la especie seleccionada.

### 4. Perfiles / Contribuciones

El programa muestra los factores estimados del análisis. Despliega dos gráficas para cada factor, una donde se observa el perfil del factor (concentración de cada especie asignada al factor, representado en color azul, y el porcentaje de cada especie distribuido al factor, representado con un cuadro rojo) y otra gráfica donde muestra la contribución por muestra de cada factor.

### 5. Factor de huellas dactilares

El programa nos muestra, como una gráfica de barras apiladas, los factores. Estas gráficas muestran cómo contribuye la concentración (en porcentaje), de cada especie a cada factor. Estos gráficos ayudan a determinar la distribución de los factores para especies individuales.

### 6. G - Gráfica espacial (*G-Space Plot*)

Los resultados que arroja la gráfica *G-Space Plot* son la dispersión de un factor contra otro factor. Este gráfico ayuda a evaluar la ambigüedad rotacional y la relación entre las contribuciones de origen. Por lo cual, una solución estable presentará cero contribuciones en ambos ejes (x, y) para muchas muestras, es decir habrá una concentración de puntos cerca del origen y los ejes. Esto refleja una mayor estabilidad en el modelo de PMF y una menor ambigüedad rotacional. En caso contrario, si la mayoría de los puntos se encuentran lejos de los ejes entonces se tendrá ambigüedad rotacional.

### 7. Contribución de factores

Para la contribución de factores el programa presenta dos tipos de gráfica. Una gráfica de tipo pastel, que representa la distribución de cada especie entre los factores determinados por PMF. Y una segunda gráfica que muestra la contribución de todos los factores a la masa total por muestra, donde la gráfica está normalizada de modo que, el promedio de todas las contribuciones para cada factor es 1.

#### 8. Archivos de salida

Al finalizar el análisis, el programa crea archivos de salida con todos los datos que se utilizaron para visualizar los resultados antes mencionados. El número de archivos de salida que sean creados está en función del tipo de extensión que se haya determinado. En particular para la extensión Excel Workbook (\*.xls) crea dos archivos de salida: \*\_diag y \*\_base.

## Capítulo 6

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la presentación de los resultados obtenidos en este trabajo se mostrará la confiabilidad y calidad de los mismos, mediante la comparación de: 1) los datos de la masa de partículas tipo  $PM_{10}$  medida, en el Instituto de Física UNAM, con respecto de las masas medidas por la estación de la RAMA en la UNAM en 2019 [SEDEMA, 2020] (figura 6.1) y 2) la concentración elemental del Material de Referencia Estándar NIST 2783 [Wise, 2011] con respecto de la concentración elemental obtenida del análisis con XRF (cuadro 6.1).

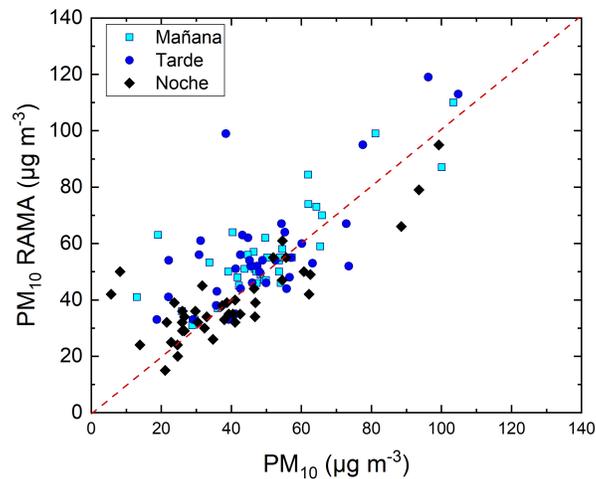


Figura 6.1: Comparación entre la masa medida en los filtros colectados y la masa reportada por la RAMA (Estación UNAM).

Como se aprecia en la figura 6.1 se puede ver la correlación que se presenta entre la masa

medida de  $PM_{10}$  en el Instituto de Física, y las medidas por la estación de la RAMA. Como se observa, los datos se acumulan alrededor de la recta en la cual los valores medidos en el experimento y los reportados por la RAMA son iguales. Reflejando que a pesar de que la colecta de  $PM_{10}$  se realizó con distintos equipos (Ecotech en el Instituto de Física y equipos continuos en la RAMA [Inventarios,2020]), la relación entre ambos concuerda. Hecho que se corrobora con el coeficiente de correlación de Pearson con un valor de  $r = 0.772$ . Esto refleja que los datos que se han obtenido en el presente trabajo son confiables. Es decir, puesto que los datos obtenidos en el presente trabajo presentan una buena correlación en comparación con los datos determinados por la RAMA, se infiere que los estudios que se realizan, o llegaran a realizar, utilizando el equipo Ecotech reflejan, o reflejarían, datos creíbles.

Para poder realizar la comparación entre los datos, de la masa de los aerosoles, del presente trabajo y la base de datos proporcionada por la RAMA, se seleccionaron de la base de datos los que coincidían en los mismos horarios en los que se realizó la colecta de las aeropartículas.

Para determinar la confiabilidad de los resultados obtenidos por medio del análisis XRF se utiliza el Material de Referencia Certificado (SMR) NIST 2783; el cual es una muestra de aerosol atmosférico tipo ( $PM_{2.5}$ ) recolectado del aire y depositado sobre un filtro de policarbonato; utilizado para la evaluación y la calibración de métodos de análisis (XRF) para elementos comunes y tóxicos en varias fracciones de partículas en suspensión en el aire recogidas en medios filtrantes [Wise, 2011].

Cabe señalar que se debe de realizar una corrección en el análisis del material de referencia cuando se analiza por medio de XRF (figura 6.2). Además, este tipo de corrección se debe aplicar a todas las muestras analizadas. Resultando ser, que este factor de corrección es mucho menor en las muestras, porque la cantidad de material es más pequeña que para el SRM 2783 (Ver Anexo 8.4).

Como se ve en la figura 6.3, se presenta el cociente de las concentraciones medidas con XRF y los valores certificados, mientras que en el cuadro 6.1 se presentan los valores de manera explícita. Como se observa en la figura 6.3 el intervalo de incertidumbre para los puntos marcados con azul (Na, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu y Pb) cubre el valor 1 del cociente, es decir, se presentan en el intervalo donde no se puede asegurar que los valores (obtenidos con XRF y los del certificado) sean distintos. Por otro lado, los puntos rojos (Mg, Al, Si y Zn) son menores que la unidad; pero sólo Mg y Zn están entre el 15 % y 10 % por debajo. Finalmente, el Mn es el único elemento que está por arriba de la unidad, sin embargo, este elemento, dadas sus bajas concentraciones, no es particularmente relevante en los resultados de los análisis, por lo cual este error es considerado aceptable.

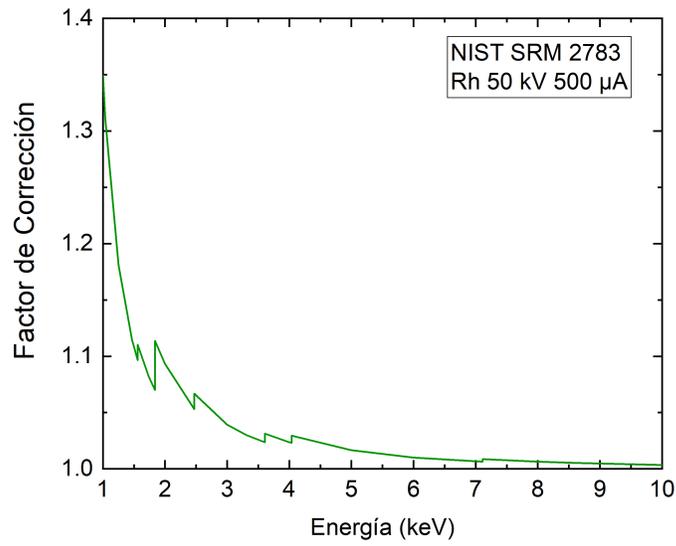


Figura 6.2: Factor de corrección como función de la energía de los fotones emitidos en la muestra.

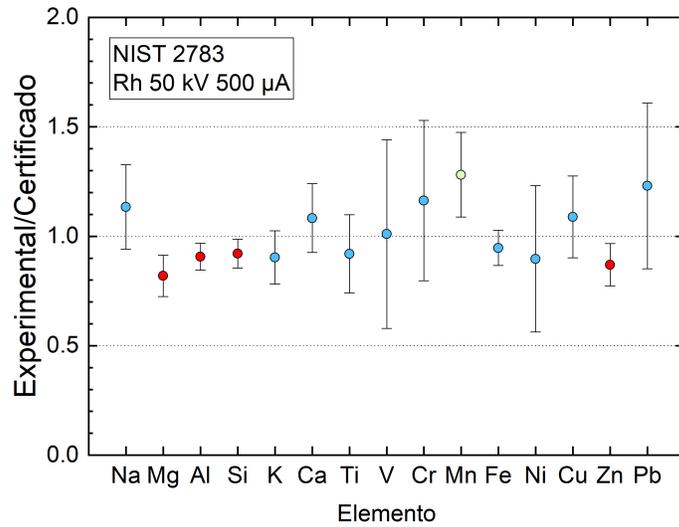


Figura 6.3: Cociente de las concentraciones medidas con XRF y los valores certificados.

Cuadro 6.1: Masas determinadas con XRF y los valores certificados del material de referencia SRM 2783 (ng)

Elemento	Medido	Certificado
Na	2110 (340)	1860 (100)
Mg	7062 (697)	8620 (520)
Al	21060 (1337)	23210 (530)
Si	53965 (3569)	58600 (1600)
K	4769 (443)	5280 (520)
Ca	14300 (960)	13200 (1700)
Ti	1370 (150)	1490 (240)
V	49 (20)	48.5 (6)
Cr	157 (40)	135 (25)
Mn	410 (60)	320 (12)
Fe	25100 (1500)	26500 (1600)
Ni	61 (20)	68 (12)
Cu	440 (60)	404 (42)
Zn	1558 (131)	1790 (130)
Pb	390 (100)	317 (54)

Por lo tanto, los resultados obtenidos en el presente trabajo para las masas determinadas con XRF son bastante cercanos a los valores dados por el certificado SMR, así los resultados obtenidos pueden considerarse confiables.

### *Variables Meteorológicas*

Para tener una mejor comprensión de los resultados, es conveniente iniciar con los datos de la dirección y velocidad del viento durante el periodo de muestreo.

Cabe resaltar que las gráficas para las rosas de viento se realizaron con la base de datos que proporciona la estación de monitoreo del gobierno de la Ciudad de México que se ubica en el Pedregal, por lo que estas gráficas son una aproximación, puesto que la estación de monitoreo más cerca al Instituto de Física, donde se realizó la colecta de muestras, es la del Centro de Ciencias de la Atmósfera. Esto debido a que la base de datos no proporcionaba la información para esta estación.

Como se observa en la figura 6.4 se presentan las rosas de viento para -mañana, tarde y noche- durante el periodo de muestreo. Para el periodo de la mañana (a) se presentó una dirección predominante del viento con dirección al noreste, con una variación de velocidad en el intervalo de [0-3.5] m/s, lo que corresponde en la escala de Beaufort a viento en calma y aire ligero [Beaufort, 1805], ocurriendo una velocidad del viento entre 2 m/s y 2.5 m/s y una constancia del 10% con dirección al noreste.

Para la velocidad y dirección del viento por la tarde (b) se observa una contribución del aire en diversas direcciones, siendo las más predominantes hacia el noreste, norte y suroeste. En este caso la variación de la velocidad el viento se mantuvo en un intervalo de entre 1.5 m/s y 5 m/s, con una máxima en dirección hacia el suroeste, de entre 7 m/s y 7.5 m/s.

En escala de Beaufort se traduce en aire y brisa ligera para un intervalo de 1.5 m/s y 5 m/s y brisa suave entre 7 m/s y 7.5 m/s [Beaufort, 1805].

Para la rosa de viento de noche (c), se tuvo que el mayor porcentaje de tiempo la velocidad del viento se mantuvo entre 1 m/s y 2 m/s con dirección suroeste. Traducido a la escala de viento de Beaufort implica un aire ligero [Beaufort, 1805].

En la figura 6.4 se presenta también la rosa de viento para el periodo de contingencia ambiental (d) en la CDMX. Este acontecimiento fue declarado por la Secretaría de Salud de la Ciudad de México en su publicación del 14 de mayo de 2019 [SEDESA, 2019], como consecuencia de elevados niveles de  $PM_{2.5}$  y ozono presentes en la ZMVM, como expone en su nota [Rodríguez, 2019].

Como se presenta en la gráfica (d) la dirección predominante del viento, en un 30%, fue en dirección al suroeste con una velocidad del viento entre 0 m/s y 5.5 m/s. Además se tuvo una velocidad predominante, en un 10% del tiempo, con velocidad entre 1.5 m/s y 2 m/s, lo que en escala de Beaufort [Beaufort, 1805] es un viento en aire ligero. Además, una contribución del viento con una velocidad predominante, de 8% del tiempo, en dirección al noreste. Por lo que, se

puede decir que hubo un periodo de “calma” en el viento durante la contingencia ambiental.

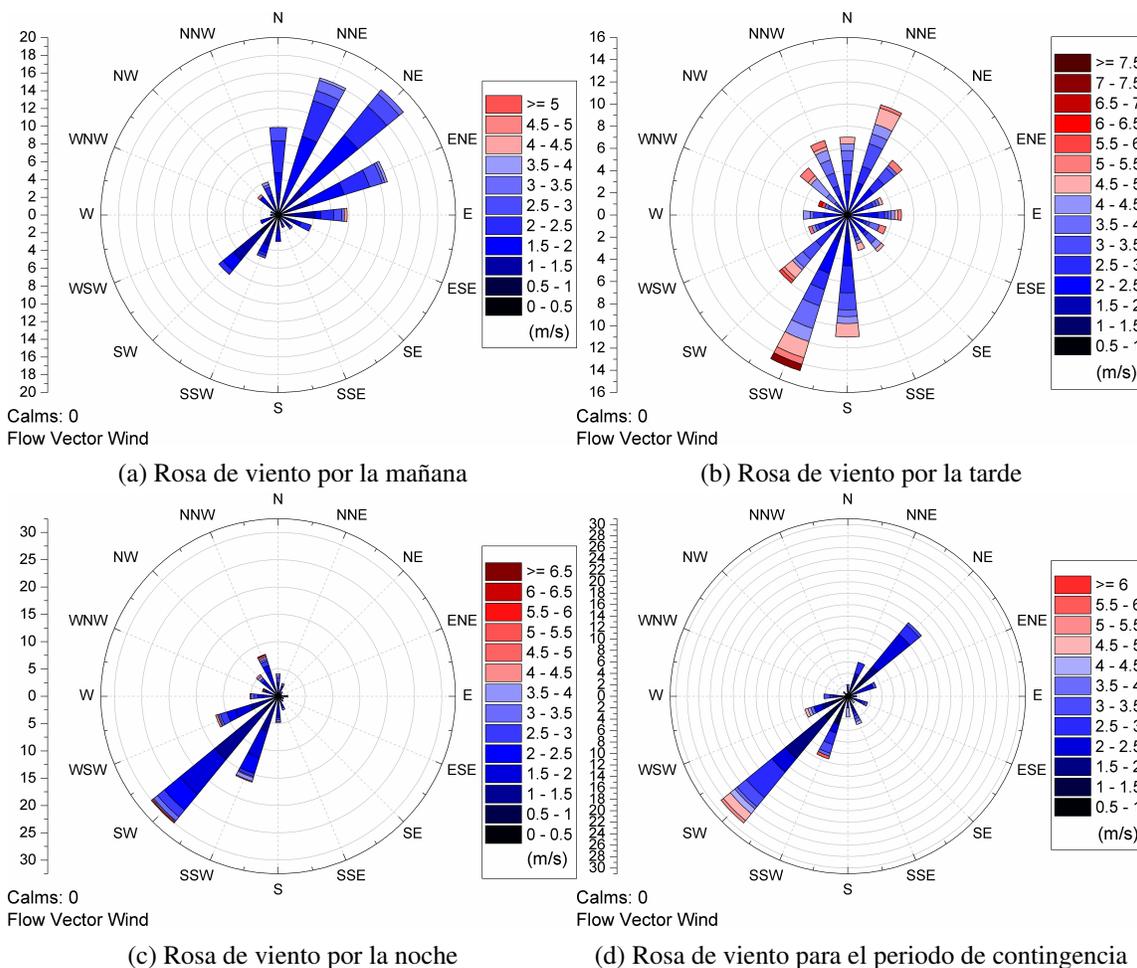


Figura 6.4: Rosas de viento para el periodo de muestreo -mañana, tarde y noche-. Con interpretación del viento hacia donde se dirige [REDMET,2019].

Los factores topográficos y geoclimáticos del sitio de estudio también influyen en la acumulación o dispersión de los contaminantes atmosféricos en la ZMVM, como bien lo explica [Martínez, 2011] en su trabajo. Como lo expresa, la configuración topográfica, el sistema de vientos locales y la inversión térmica son algunos de los elementos geoclimáticos que menciona como factores influyentes en las concentraciones de la contaminación.

En particular, la explicación en la variación de la concentración elemental durante el transcurso del día reportado en el presente trabajo, se puede explicar por medio de los vientos locales como los vientos de brisa de montaña y valle, como se verá más adelante. Como explica [Martínez, 2011], a

partir del la salida del sol, el Valle de México presenta la denominada “Brisa de Valle o Anabática”, la cual sucede cuando la superficie del valle se calienta, y por ende el aire circundante, se eleva puesto que está menos denso y ascenderá sobre las laderas cercanas; a cierta altura el aire se enfría, volviéndose más denso, por tanto empieza a descender hacia la superficie del Valle, creando así una circulación local del Valle hacia la montaña. La circulación opuesta, denominada “Brisa de Montaña o Catabática”, se presenta en ausencia de radiación solar, la cual ocurre poco después de que se oculta el sol y se intensifica antes del amanecer, donde el aire, ahora frío y denso, ubicado en las elevaciones montañosas se desplaza ladera abajo hacia el fondo del Valle. Por la noche “los vientos convergentes nocturnos no favorecen la dispersión de los contaminantes hacia el exterior de la Ciudad”, por tanto, la circulación del viento local dentro de la ZMVM restringe la circulación del aire contaminado, mientras que la topografía no permite que se dispersen, contribuyendo a un alto índice de contaminación.

Además, en su trabajo [Martínez, 2011] explica que durante casi siete meses del año la velocidad de los vientos locales es en promedio de 1.5 m/s circulando de Noreste a Sureste, lo que perjudica la dispersión de los contaminantes, haciéndola prácticamente nula. De manera general, presenta que durante la noche y primeras horas del día se presentan brisas de valle de montaña, con predominancia al SE, y en el transcurso del día brisas de de valle con dirección NO, N y NE. Con fluctuaciones para la velocidad del viento de entre 0.1 m/s y 7 m/s. Lo cual concuerda con lo expuesto en las rosas de viento del presente trabajo.

## 6.1. Resultados gravimétricos

En la figura 6.5 se puede observar la serie de tiempo para la masa de  $PM_{10}$  medida, para las 194 muestras válidas obtenidas de la colecta, durante el periodo de muestreo -mañana, tarde y noche-.

Como se aprecia en la figura 6.5 se ve un aumento en la masa para el periodo correspondiente a la contingencia ambiental. Lo que refleja que durante éste no sólo se rebasó el límite permisible determinado por la NOM para  $PM_{2.5}$ , sino también para  $PM_{10}$ , pasando los  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , siendo que el límite para  $PM_{10}$  es a los  $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$  línea gruesa punteada. La línea delgada punteada representa el límite permisible para  $PM_{10}$  determinada por la Organización Mundial de la Salud (OMS), la cual estipula que el valor fijo debe de ser de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de media en 24 h [OMS, 2020].

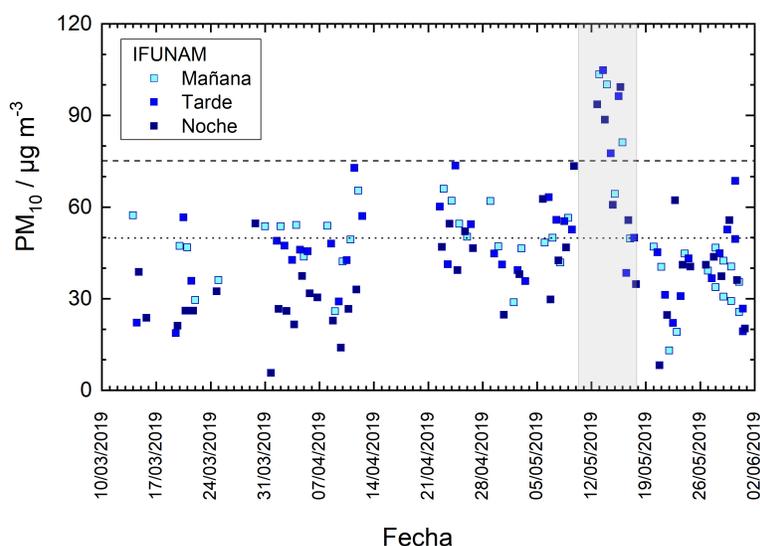


Figura 6.5: Serie de tiempo de las masas medidas para  $PM_{10}$  en todo el periodo de muestreo.

Los resultados para los valores promedio de las concentraciones de masa para  $PM_{10}$  se analizaron utilizando un análisis de varianza (ANOVA <sup>1</sup>). En esta prueba, la hipótesis nula ( $H_0$ ) propone que las medias de la población son iguales, mientras que la hipótesis alternativa ( $H_1$ ) propone que al menos una de ellas es diferente.

<sup>1</sup>Por sus siglas en inglés Analysis of Variance

El resultado que se obtuvo del análisis de ANOVA se presenta en los cuadros 6.2 y 6.3.

Cuadro 6.2: Resumen de los resultados obtenidos del análisis de ANOVA.

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
M	45	2185.1	48.6	309.0
T	45	2177.9	48.4	311.0
N	48	1674.8	34.9	257.8

Como se observa en el cuadro 6.2 se presenta el resumen del análisis de varianza para los periodos -mañana, tarde, noche- con valores para el promedio de: 45, 45 y 48 respectivamente.

El resultado del análisis de ANOVA se presenta en el cuadro 6.3. Como se puede ver puesto que  $F(9.9)$  es mayor que el valor crítico de  $F(3.1)$ , se puede afirmar que la hipótesis nula, para una probabilidad del 5% no se cumple. Verificando los valores promedio para las concentraciones de masas  $PM_{10}$  (cuadro 6.2), se infiere que en la mañana y en la tarde las medias son iguales, mientras que por las noches son menores. Dicho resultado es lógico, puesto que por las noches la actividad humana y los vientos son menos intensos.

Los resultados del análisis de ANOVA se pueden observar claramente en la figura 6.6, donde se aprecia que la media para los valores promedio para las concentraciones de masas  $PM_{10}$  por la noche es menor que por la mañana y la tarde.

Como se advierte en la figura 6.6, el nivel de discrepancia [Taylor, 1997] entre los valores estadísticos obtenidos son comparables, puesto que la dispersión de los datos está dentro del intervalo aceptable y se traslapan en los tres casos (mañana, tarde y noche). Además, la media que se obtuvo para la concentración de  $PM_{10}$  estuvo por debajo de los valores aceptables para los límites permisibles de  $PM_{10}$ , como se puede ver en la figura 6.5 y el cuadro 6.2.

Cuadro 6.3: Análisis de Varianza

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	5778.8	2	2889.4	9.9	9.73E-05	3.1
Dentro de los grupos	39400.0	135	291.9			
Total	45178.7	137				

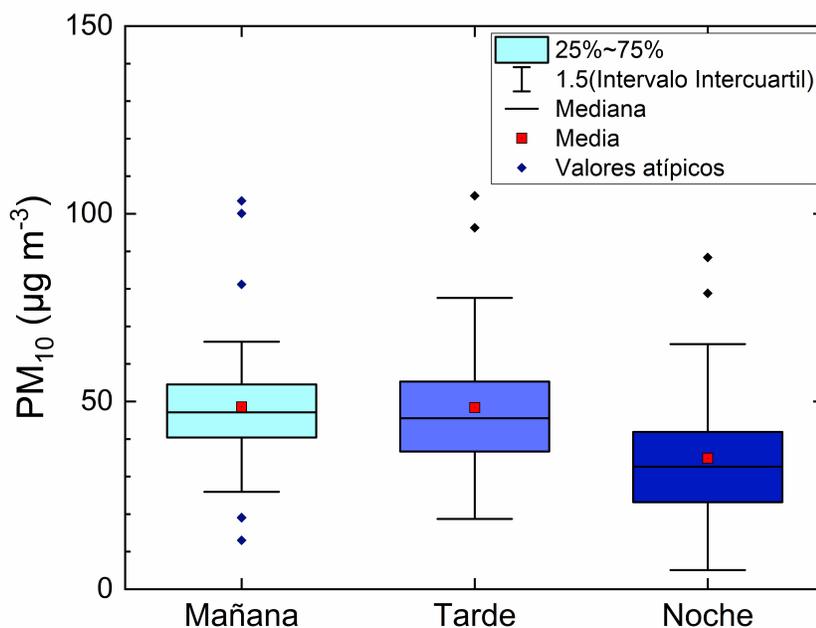


Figura 6.6: Estadística básica de las concentraciones de PM<sub>10</sub>.

## 6.2. Resultados con XRF

En esta sección se presentan los resultados obtenidos por medio de la técnica analítica XRF.

El análisis para la concentración de los elementos químicos se encuentra en el cuadro 6.4; se obtuvieron concentraciones para 19 elementos. En éste se presentan: las medias de los elementos separados por periodo -mañana, tarde, noche-, el número de casos válidos, y la desviación estándar (SD, por sus siglas en inglés) para la masa, en cada caso.

Los resultados revelan que las concentraciones asociadas a elementos del suelo (Mg, Al, Si, Ca, Ti, Fe) se presentan disminuidas durante la noche (color verde) mientras que los elementos (S, V, Cu, Zn) asociados a un origen antropogénico (color azul) aumentan por la noche; al igual que el potasio (K), con la diferencia de que el origen de este último es asociado al humo (color amarillo).

Se sabe que la predominancia de las especies químicas en la composición de las partículas dependerá principalmente del tipo de fuente de emisión. Los aerosoles tipo  $PM_{10}$  están compuestas principalmente por elementos de la corteza terrestre (Al, Si, Fe, Ti), carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ), sulfato de calcio ( $CaSO_4$ ), cloruro de sodio (NaCl) y nitratos, mientras que los aerosoles tipo  $PM_{2.5}$  están compuestas principalmente por metales como: Pb, Cd, V, Zn, Ni, etc. [INESEMARNAT,2011]. Además, se sabe que los aerosoles tipo  $PM_{10}$  contienen a los de tipo  $PM_{2.5}$ . Por lo cual, si el aumento de la concentración en  $PM_{10}$ , en este trabajo, sólo se presentó para los metales provenientes principalmente de la industria, se podría suponer que al empezar a operar ésta por la mañana emite aerosoles  $PM_{10}$  que presentan en una mayor proporción contenidos de: S, V, Cr y Zn, debido a la contribución de las  $PM_{2.5}$  dentro de las  $PM_{10}$ .

Una posible explicación del aumento en la concentración, durante la noche, de los elementos derivados de la industria, se debe a que los aerosoles emitidos por las industrias en la mañana se empiezan a acumular en la atmósfera. Como se expuso en la sección *Variables Meteorológicas*, se presenta un ciclo de brisa de montaña y brisa de valle durante el día, lo que hace que todo lo que estaba suspendido, pudiera empezar a precipitarse, o que lleguen nuevos aerosoles al sitio de muestreo.

Cuadro 6.4: Estadística descriptiva básica de elementos en PM<sub>10</sub> con unidades de  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Elemento	No. Obs.	Media Mañana	Mediana	SD	No. Obs.	Media Tarde	Mediana	SD	No. Obs.	Media Noche	Mediana	SD
Na	46	0.147	0.131	0.081	45	0.120	0.113	0.066	48	0.184	0.172	0.098
Mg	46	0.103	0.092	0.075	44	0.086	0.080	0.051	48	0.081	0.075	0.041
Al	44	0.793	0.752	0.336	45	0.933	0.893	0.402	48	0.445	0.417	0.267
Si	44	2.418	2.378	0.866	45	2.547	2.433	0.906	48	1.279	1.154	0.686
P	44	0.060	0.061	0.018	44	0.052	0.050	0.017	48	0.022	0.018	0.014
S	46	1.101	0.921	0.693	45	0.964	0.850	0.534	48	1.403	1.139	0.972
Cl	46	0.173	0.156	0.066	45	0.158	0.147	0.064	48	0.403	0.384	0.210
K	45	0.291	0.300	0.172	44	0.305	0.293	0.159	48	0.484	0.421	0.260
Ca	46	1.457	1.545	0.536	45	1.273	1.222	0.449	48	0.636	0.542	0.365
Ti	44	0.101	0.098	0.041	45	0.107	0.104	0.043	48	0.051	0.045	0.034
V	38	0.024	0.019	0.020	39	0.013	0.010	0.011	40	0.025	0.022	0.021
Cr	46	0.036	0.033	0.015	45	0.035	0.034	0.012	46	0.046	0.035	0.038
Mn	46	0.046	0.044	0.019	45	0.049	0.043	0.021	48	0.087	0.062	0.061
Fe	46	1.044	1.057	0.404	45	0.921	0.880	0.323	48	0.688	0.647	0.267
Ni	27	0.016	0.015	0.010	26	0.012	0.012	0.007	38	0.027	0.025	0.019
Cu	42	0.026	0.027	0.013	45	0.013	0.014	0.011	47	0.028	0.019	0.028
Zn	45	0.060	0.063	0.031	43	0.038	0.039	0.023	47	0.061	0.054	0.043
Se	33	0.008	0.006	0.007	31	0.010	0.005	0.009	33	0.031	0.024	0.025
Pb	46	0.082	0.084	0.028	45	0.086	0.088	0.032	48	0.087	0.078	0.063
Masa	45	48.6	47.1	17.6	45	48.4	45.6	17.6	48	34.9	32.6	16.1

La comparación de las concentraciones elementales obtenidas, en el presente estudio, con otros estudios realizados en la Ciudad de México, utilizando la misma resolución temporal se enuncian en el cuadro 6.5, con el fin de comparar y justificar los resultados del presente trabajo.

Como se expone en los trabajos de [Miranda, 1992] y [Miranda, 1996] se han identificado al menos cuatro fuentes de emisión de aerosoles tipo  $PM_{10}$  en la CDMX, a las cuales se les han asociado diversos elementos químicos, como son: 1) Suelo (**Al**, **Si**, P, S, Cl, K, **Ca**, **Ti**, V, Mn, **Fe**, Cu, Zn, Br y Pb); 2) Tránsito (Br, **Pb**); 3) Gasolina (Cl, **V**, **Cr**, **Mn**) y 4) Industria (**S**, Cu, Zn, V). Donde los elementos más representativos de cada fuente están en negritas.

Como se observa en el cuadro 6.5 se puede ver la clara diferencia entre las concentraciones que se obtuvieron en los trabajos de [Miranda, 1992] y [Miranda, 1996] con los del presente estudio (Mejía, 2020). Lo primero que se refleja es la disminución en las concentraciones elementales, con excepción del hierro, el cual presentó un aumento. Es notoria la sensibilidad del sistema de detección, puesto que se presentan concentraciones de sodio y magnesio, en los resultados del presente trabajo. Por otro lado la presencia de plomo, níquel y cobre, en este trabajo se vieron disminuidas con respecto de los resultados en [Miranda, 1992], aunque fueron mayores que para la concentración de los resultados en [Miranda, 1996].

Para la comparación que se presenta en el cuadro 6.5 se tomaron trabajos en los cuales se utilizó una resolución temporal de 6 h, para un periodo que se puede considerar -Mañana-. En el trabajo de [Miranda, 1992] se utilizaron datos para muestras colectadas en 1990, para un periodo de 6:00 h a 12:00 h; para el trabajo de [Miranda, 1996] se utilizaron datos para muestras colectadas en 1993 para el periodo de 8:00 h a 14:00 h y se compararon con los datos obtenidos en el presente trabajo con una resolución temporal de 6 h, en el periodo de 7:00 h a 13:00 h.

La contribución elemental durante el periodo de muestreo se presenta como un diagrama de barras apiladas en la figura 6.7. Se puede hacer notar que los elementos que se mantuvieron durante todo el periodo de muestreo, sin presentar alguna contribución significativa, fueron: Ca, Fe y Pb, los dos primeros provenientes del suelo, y el último proveniente del tránsito vehicular. La contribución que estuvo presente en mayor proporción fue el S, seguido del Si, con una mayor contribución para el 29 de abril y para el 21 de marzo, respectivamente. Para ver la contribución con base en elementos más abundantes y menos abundantes en las muestras consultar Anexo (8.5).

La figura 6.8 contiene la concentración promedio para cada periodo de muestreo. Se presenta la concentración de las especies químicas con mayor concentración, como son: Si, Ca, S, Fe y K. Debido a esto, se puso especial interés en estos elementos.

Cuadro 6.5: Medias de elementos en PM<sub>10</sub> con unidades de  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Incertidumbre entre paréntesis.

Elemento	Miranda 1992 (6 h)	Miranda 1996 (6 h)	Mejía 2020 (6 h)
Na	—	—	0.150 (0.080)
Mg	—	—	0.105 (0.074)
Al	1.47 (0.436)	4.14 (1.5)	0.79 (0.34)
Si	2.907 (0.342)	16.3 (1.5)	2.42 (0.87)
P	0.281 (0.055)	0.785 (0.019)	0.060 (0.018)
S	1.424 (0.071)	1.14 (0.13)	1.12 (0.68)
Cl	—	0.228 (0.019)	0.176 (0.064)
K	0.356 (0.070)	0.530 (0.087)	0.29 (0.17)
Ca	2.362 (0.339)	3.16 (0.33)	1.49 (0.50)
Ti	0.142(0.020)	0.204 (0.021)	0.101 (0.041)
V	0.064(0.014)	0.027 (0.003)	0.024 (0.020)
Cr	0.056(0.007)	0.074 (0.006)	0.036 (0.015)
Mn	0.081(0.014)	0.051 (0.005)	0.047 (0.019)
Fe	0.797(0.097)	1.95 (0.25)	1.07 (0.38)
Ni	0.024(0.003)	0.007 (0.002)	0.016 (0.010)
Cu	0.031(0.010)	0.004 (0.002)	0.026 (0.013)
Zn	0.157(0.024)	0.081 (0.008)	0.062 (0.030)
Se	—	—	0.009 (0.007)
Br	0.112 (0.005)	—	—
Rb	0.016 (0.003)	—	—
Sr	0.014 (0.003)	0.004 (0.001)	—
Pb	0.177 (0.014)	0.020 (0.003)	0.082 (0.028)

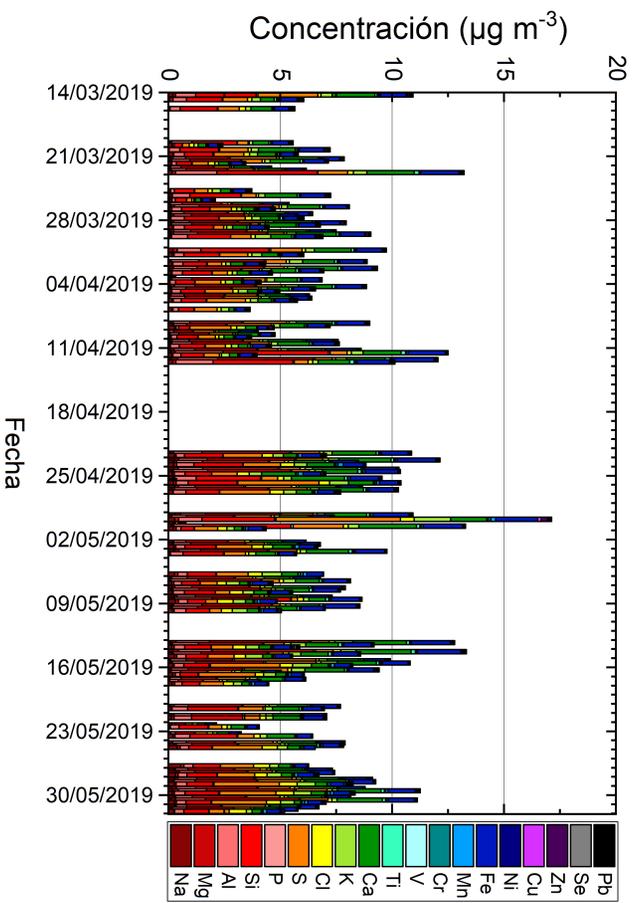


Figura 6.7.: Serie de tiempo de la contribución elemental en PM<sub>10</sub>.

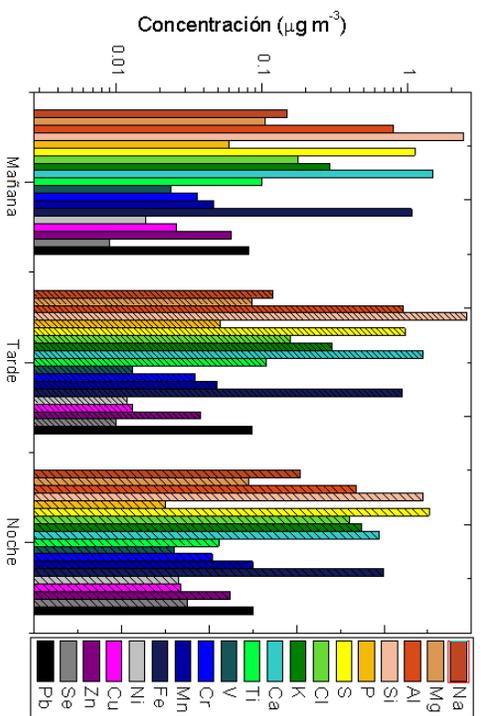


Figura 6.8.: Concentraciones promedio de todos los elementos en PM<sub>10</sub>, para cada periodo de muestreo. Escala logarítmica en el eje de las ordenadas.

Como se menciona en la Introducción, una de las principales fuentes de emisión de  $PM_{10}$  en la CDMX es el transporte público y particular. Como se expone en el trabajo [INE-SEMARNAT, 2011] realizado por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales y el Instituto Nacional de Ecología “Anteriormente, las emisiones de partículas provenientes de los vehículos consistían principalmente en compuestos de plomo por el aditivo que se le agregaba al combustible; sin embargo, con la eliminación de ese aditivo se eliminó también el compuesto de las emisiones”, lo que sugería que las emisiones de plomo a la atmósfera habían cesado; como se ve reflejado en los reportes de la [SEDEMA, 2020], donde el valor máximo observado de Pb contenido en PST, registrado en la estación de monitoreo de Pedergal (PED) fue para el 01 de enero de 2017 con una concentración de  $0.041 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , y para el Pb contenido en  $PM_{10}$  fue para el 24 de septiembre de 2011 con una concentración de  $0.063 \mu\text{g}/\text{m}^3$  [SEDEMA,2020]. Sin embargo, las emisiones de Pb, como se muestra en la figura 6.8, siguen presentes, y puesto que: los análisis de XRF son confiables, los filtros blancos de Teflón no muestran picos de Pb y el muestreador no contribuye al Pb, según lo observado en [Reynoso-Cruces, 2020], la presencia de plomo podría deberse a una fuente local no identificada, derivado de la industria o resuspensión de polvo (ya que el plomo es un metal que se encuentra de manera natural en la corteza terrestre, las rocas, los suelos, tierra y polvo,) [SEDEMA, 2020].

En el 2009, el Instituto Nacional de Ecología realizó un estudio sobre la variabilidad espacial de la composición y la toxicidad de los aerosoles en la Ciudad de México; los resultados mostraron que la distribución de los elementos que componen los aerosoles, obtenidos en ese estudio, varían por zona y tamaño. Así, el calcio es el elemento mayoritario en las  $PM_{10}$  [INE-SEMARNAT, 2011]. Por tanto, los resultados de la figura 6.9 concuerdan con lo predicho por el Instituto Nacional de Ecología.

En la figura 6.9 se aprecia que el calcio estuvo presente durante todo el periodo de muestreo, sin presentar ninguna contribución sobresaliente, como fue el caso de otras especies químicas, como se verá más adelante.

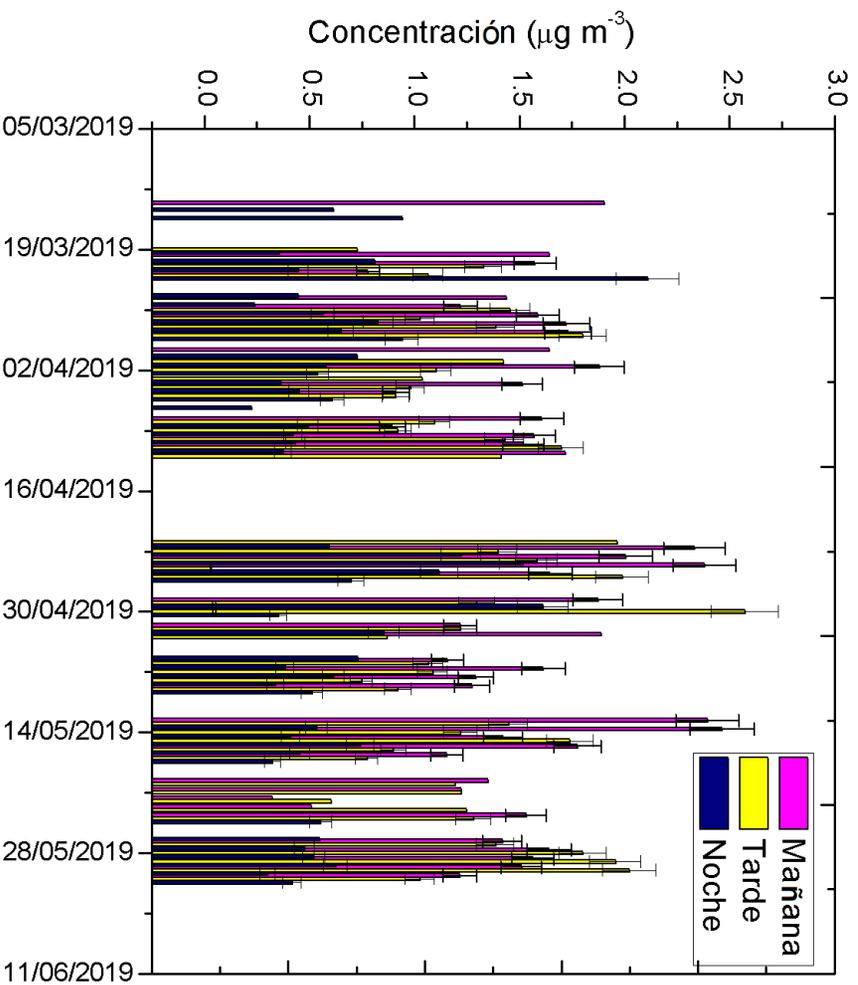


Figura 6.9: Concentración de Ca para cada periodo de muestreo.

La presencia de K durante el periodo de muestreo (figura 6.10) se asoció principalmente a la quema de biomasa. Esto debido a que el periodo de colecta de las muestras coincide con la estación del año en el cual se da la quema de residuos agrícolas. Como explica en su trabajo [Vassilev, 2010], existe una gran variedad de tipos de biomasa, donde la biomasa natural presenta alto contenido de: Mn, K, P, Cl, Ca, Mg, Na y O. En particular, como menciona en su trabajo [Vega, 2004] “... datos de K indican que hay fuentes locales de quema vegetativa en diferentes estaciones y lugares”, donde el potasio soluble es el asociado a la biomasa (K<sub>2</sub>O).

Una práctica común en diversos estados de la República Mexicana, durante los meses de abril-mayo, es realizar la quema de residuos agrícolas [Mugica, 2016], como sucede en el Estado de México en varios de sus municipios, que son parte de la ZMVM lo que influye en la aportación de

aerosoles atmosféricos para la CDMX.

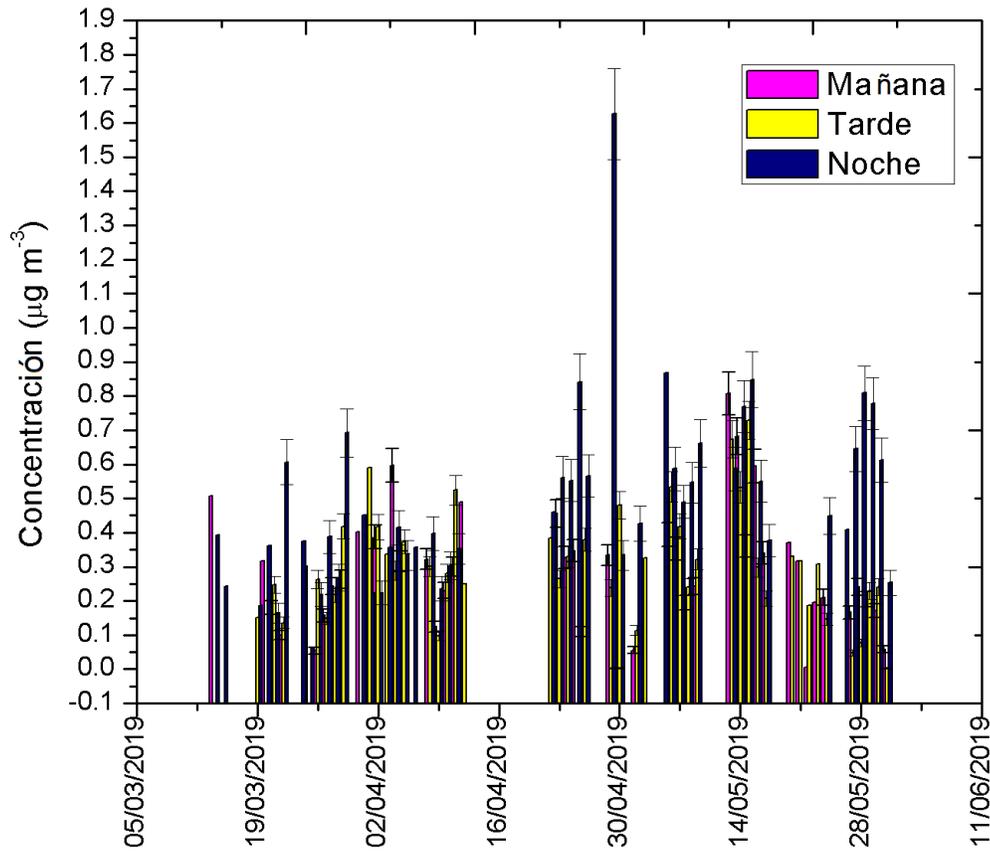


Figura 6.10: Concentración de K para cada periodo de muestreo.

En el periodo de muestreo, de manera general, como se observa en la figura 6.10 la concentración de K fue mayor durante la noche, seguido por la tarde y menor por la mañana; con un aumento considerable en el 29 de abril de 2019.

La figura 6.11 presenta la concentración de azufre para los tres periodos de muestreo. Esta gráfica en particular ha sido uno de los resultados más significativos. Ya que el S, a diferencia de: Ca, Fe, K y Si, es el elemento que presentó una mayor concentración rebasando los  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

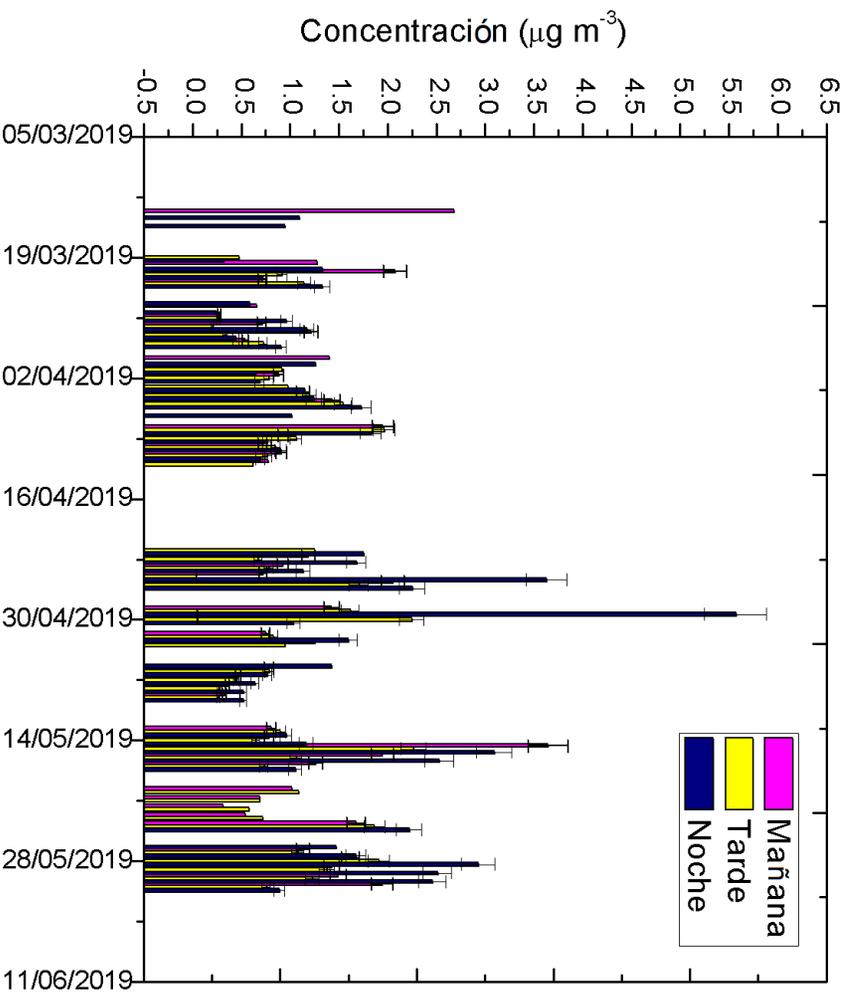


Figura 6.11: Concentración de S para cada periodo de muestreo.

La figura 6.11 muestra que la mayor concentración se dio en el periodo de la noche. Mismo comportamiento que se presentó para el potasio en la figura 6.10, donde se ilustra un pico para el 29 de abril de 2019.

Como menciona [Dahiya, 2019] en su trabajo “*Base de datos de puntos críticos de emisiones globales de  $\text{SO}_2$* ” el dióxido de azufre es emitido a la atmósfera por industrias que utilizan combustibles fósiles: petróleo, carbón, combustible, diesel, gas natural o gas LP. Una vez emitido en

la atmósfera, éste reacciona con otros gases presentes, y la oxidación que resulta del dióxido de azufre transforma el gas de  $\text{SO}_2$  en aeropartículas. En la CDMX los vehículos que utilizan diesel como combustible son una de las principales fuentes de dióxido de azufre, ya que contiene azufre en pequeñas cantidades.

Otra explicación a la aparición de S en las muestras colectadas al suroeste de la CDMX se expone en el trabajo de [Bravo, 1960] donde midió el  $\text{SO}_2$  en dos sitios de la CDMX: Tacuba (muy cerca de la refinería de PEMEX en el noroeste) y en el campus de la UNAM (en el suroeste). En su trabajo se presenta que “en el área de la estación de Tacuba se encontraron concentraciones de  $\text{SO}_2$  de hasta 1,3 ppm durante el mes de abril y en el mismo mes se encontró un ligero aumento en la Ciudad Universitaria, lo que nos hizo pensar que esta contaminación de  $\text{SO}_2$  proviene principalmente del área de Tacuba (lugar que bordea una de las zonas industriales más pesadas en la CDMX) y se diluye a través de la ciudad, debido a los vientos dominantes, como se presenta en la gráfica b) y c) de la figura 6.2. De manera natural, el azufre se encuentra en la corteza terrestre y cuando se presenta alguna actividad de erupción volcánica [SEDEMA, 2020], donde las exhalaciones del volcán Popocatepetl serían de las principales fuentes de emisión de azufre al sur de la CDMX.

Por otro lado, en las figuras 6.10 y 6.11 en referencia al K y al S para el 29 de abril de 2019, se buscó dar explicación por medio del análisis de retro-trayectorias (HYSPLIT) en busca de alguna dirección significativa del viento. Como se observa en la figura 8.1 del Anexo 8.6, la trayectoria del viento provenía tanto del norte, como del suroeste. El S se intentó asociar en dirección norte, puesto que ahí es en donde se encuentra el corredor industrial de Tula, donde “la actividad industrial en la zona permite suponer la existencia de contaminantes atmosféricos como: dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, partículas suspendidas  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$ , etc.”, como expone [De la Mora, 2012], el S, V y Ni son trazadores de emisiones de la industria, y se demostrará con los resultados obtenidos con en análisis de PMF.

En el trabajo de [Vassiley, 2010] se expone que “se ha comprobado que los cultivos anuales y de crecimiento rápido (pequeñas ramas y follaje de árboles, paja, pastos, frutas) tienen el mayor contenido de ceniza, humedad y contenido de: Cl, K, Mg, N, P, S y ocasionalmente, Na”, además también menciona que el alto contenido de  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  es característico de biomasa herbácea y agrícola, por tanto el pico de S se podría asociar a quema de biomasa, así como el pico de K. Lo que se corrobora con el coeficiente de correlación de Pearson, ya que entre K y P el coeficiente presentó un valor de 0.549 y entre el S y el P un valor de 0.762. Se asoció de esta manera debido a la gran cantidad de quema de biomasa que se presentó durante el periodo de muestreo, como se explicará más adelante en la sección: *Contingencia ambiental en la CDMX*.

En las figuras 6.12 y 6.13 se observa un comportamiento similar entre la concentración, para los tres periodos de muestreo, del Si y el Fe. Sin embargo, las concentraciones de Fe se mantuvieron siempre más abajo que las concentraciones de Si. Esto se puede deber a que la corteza terrestre está compuesta predominantemente, por oxígeno, silicio y aluminio, y en una menor proporción

por hierro, lo que justificaría el por qué, a pesar de tener un comportamiento similar, las concentraciones de Fe son menores.

Además, los resultados de las concentraciones tanto del silicio como para el hierro, son mayores durante la mañana y la tarde, disminuyendo durante la noche. Este resultado coincide con lo discutido en el cuadro 6.2, donde las especies químicas derivadas del suelo presentan menor concentración por la noche y con el cuadro 6.4, donde el hierro presentó una mayor concentración para el periodo de la mañana.

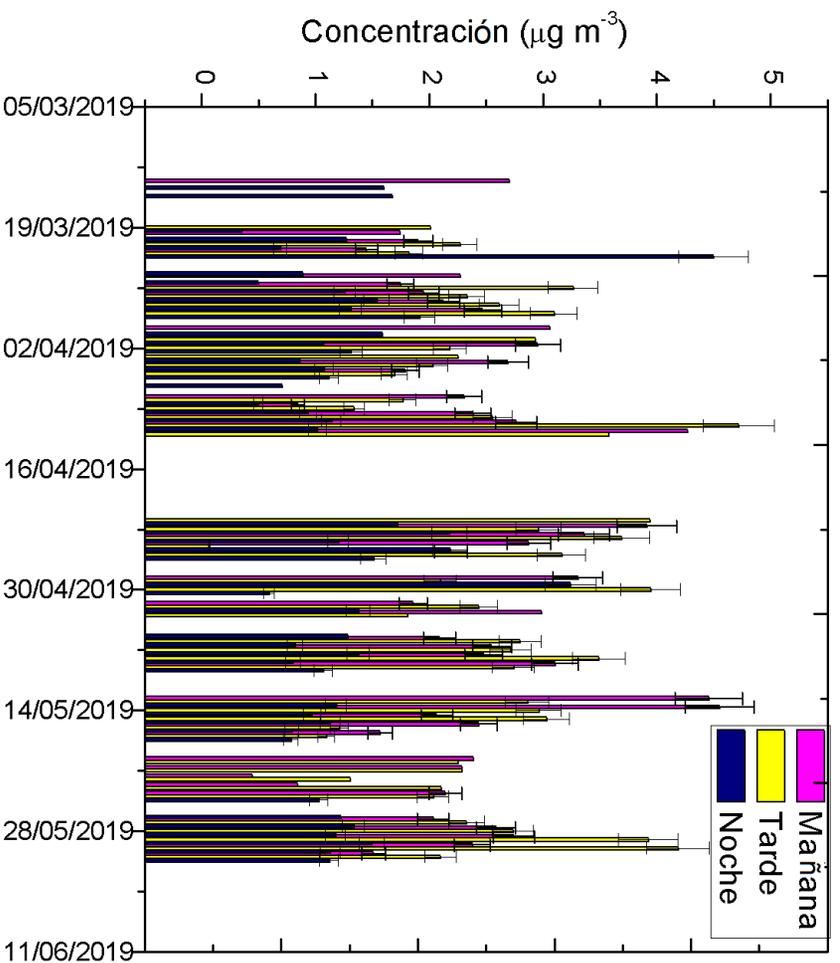


Figura 6.12: Concentración de Si para cada periodo de muestreo.

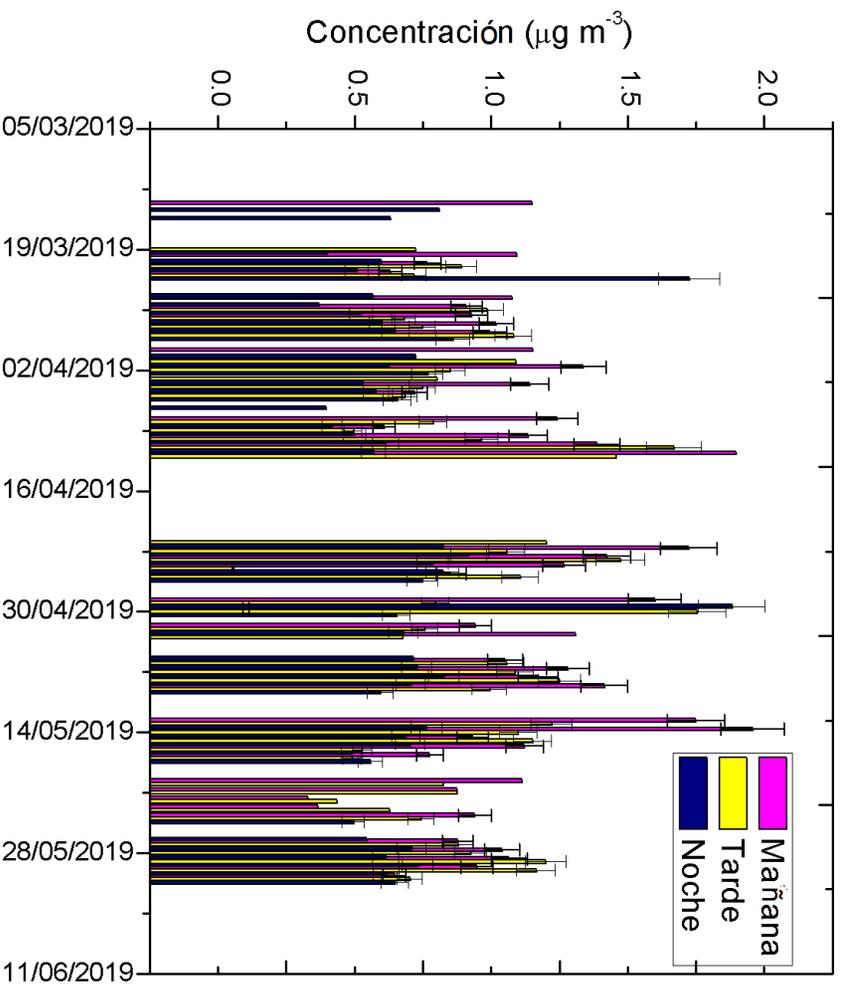


Figura 6.13: Concentración de Fe para cada periodo de muestreo.

De esta manera se presenta la figura 6.14 que expone la correlación entre el Si y el Fe. El hecho de que la concentración de ambas especies químicas aumente de igual manera para los dos elementos por la mañana y disminuya para los dos por la tarde, sugiere que podrían provenir de la misma fuente de emisión. De esta manera, si nos fijamos en el valor de la correlación se puede afirmar que provienen de la misma fuente de emisión.

Se ve claramente, que los datos se distribuyen de manera lineal y el valor de la pendiente para los ajustes realizados en cada caso, es distinta. En el ajuste de la mañana se tiene un valor para la pendiente de 0.410, y para el ajuste de la tarde un valor de 0.326.

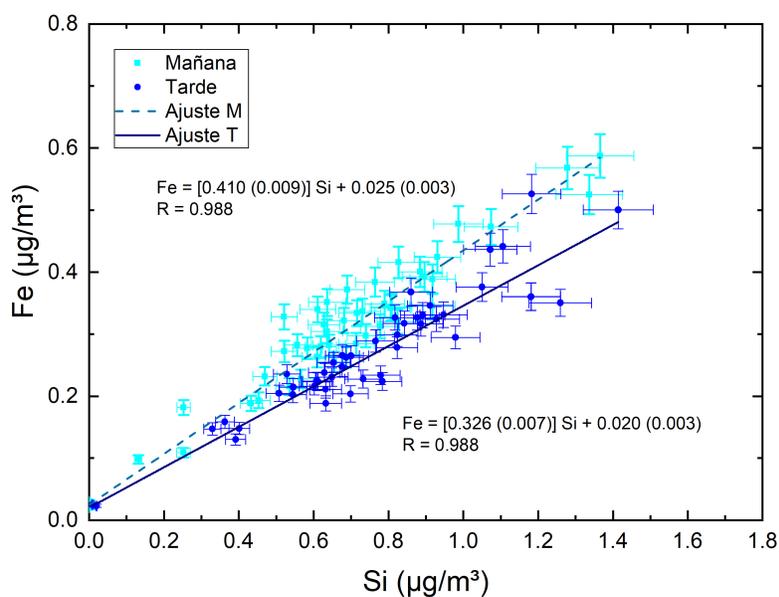


Figura 6.14: Correlación entre Si-Fe por la mañana y por la tarde durante el periodo de colecta.

La diferencia en concentración para los dos elementos entre los periodos mañana y tarde puede deberse a la velocidad del viento durante el periodo de muestreo. Como se observa en la figura 6.4 la velocidad del viento por la mañana (a) no rebasó los 3.5 m/s, lo que se clasifica como viento ligero, a diferencia de la tarde (b) la cual alcanzó velocidades de hasta 7 m/s, denominado como brisa suave, donde las hojas y ramas de los árboles están en constante movimiento según la escala de [Beaufort,1805], lo que ayuda a dispersar los aerosoles durante el periodo de la tarde.

La dirección del viento también podría influir, puesto que podría tenerse el caso donde se tuvieran distintas fuentes de emisión para el Si y el Fe, pero que estuviesen ubicadas en la dirección predominante de la dirección del viento. Estos elementos también pueden estar relacionados con el Al, Ca y elementos derivados del suelo, como se expone en *Resultados con Técnicas Estadísticas Multivariadas*.

### 6.3. Resultados con Técnicas Estadísticas Multivariadas

En esta sección se presentan los resultados obtenidos con técnicas estadísticas multivariadas.

#### *Análisis de Conglomerados*

La correlación  $r$ -Pearson es el primer paso que se realiza cuando se utilizan métodos estadísticos multivariados, a través del cual se corrobora la información básica. En el Anexo 8.7, se presentan los valores de las correlaciones  $r$ -Pearson de los 19 elementos. La correlación más fuerte se dio entre el Si y el Al, seguido de la correlación de estos dos últimos con el Fe y del Si, Al y Fe con el Ca.

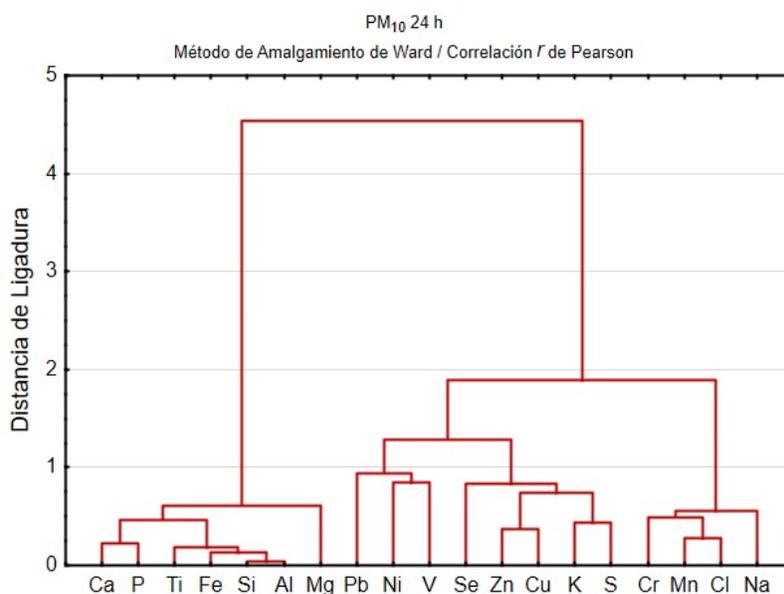


Figura 6.15: Dendrograma para PM<sub>10</sub> en 24 h.

Como se presenta en la figura 6.15 con base en todo el conjunto de datos de concentraciones elementales medidas en los tres periodos, se obtuvo un dendrograma, siguiendo el método de aglomeración de Ward y la correlación  $r$  de Pearson. Aquí se identificaron dos grandes grupos: un grupo de elementos (Ca, P, Ti, Fe, Si, Al y Mg), a una distancia aproximada de 0.5 de ligadura, correspondiente al suelo y otro grupo, a una distancia aproximadamente de 2.0 de ligadura, conformado por tres intergrupos relacionados con: a) Pb, Ni, V; b) Se, Zn, Cu, K, S y c) Cr, Mn, Cl y Na.

Como se puede observar en el dendrograma, se tiene una fuerte correlación entre los elementos derivados del suelo como el Si y Al, y estos dos con el Fe. Lo que coincide con los resultados ob-

tenidos en las figuras 6.12 y 6.13 para el Si y el Fe. Por lo que se podría atribuir este primer grupo a elementos derivados del suelo, así como la presencia de Mg, P y Ca dentro del grupo asociado a derivados del suelo.

Aparece también el subgrupo atribuido a Pb, Ni y V, donde los dos últimos elementos se relacionan a combustibles fósiles. Finalmente se aprecia un grupo relacionado con procesos industriales debido a la correlación entre el Cr y el Mn; se observa también que hay aparición de sal dado por la correlación entre Na y Cl, proveniente del Lago seco de Texcoco, posiblemente [Moya, 2004].

Los resultados obtenidos por medio del análisis de conglomerados comparten cierta relación con los resultados reportados en [Miranda, 1996], donde el dendrograma que se obtuvo, para muestras analizadas de  $PM_{10}$ , presentó una estructura fuertemente dominada por elementos del suelo (Ca, Fe, K, Mn, Ti, Si y Al), y en menor medida, relacionados con este grupo, el Mn y Cr; se identificó un grupo industrial, formado por (Cu, Ni, Zn, V, S, Cl y P), aunque el bajo número de apariciones de Sr y Pb no permitió que se pudieran incluir en el análisis multivariado.

Por otro lado, alrededor del mundo se tiene trabajos como los de: [Pires, 2008] en Portugal o el trabajo de [Masiol, 2010] realizado en Venecia, para la identificación de los grupos elementales, que se asocian a distintas fuentes de emisión de  $PM_{10}$ . Por ejemplo, [Masiol, 2010] con ayuda del análisis de conglomerados determinó cinco grupos: 1) marcadores de sal marina (Cl, Na y Mg), 2) tráfico (K, Cr, Mn, Fe, Cu y Zn), 3) fuentes de combustibles fósiles (V y Ni), 4) elementos corticiales (Mg, Al, Si, Ca, Ti y Fe) y 5) un grupo con contracciones bajas de todos los elementos, mencionados anteriormente.

#### *Análisis con PMF*

Los primeros resultados que se desprenden del análisis con PMF son para el valor de  $Q$  y  $Q_{robusto}$  obtenidos para las distintas corridas base. En el cuadro 6.7 se muestran los valores de  $Q_{robusto}$  mínimo que se utilizaron para realizar el análisis de PMF para los distintos tipos de factores elegidos (3, 4, ó 5).

La manera de seleccionar el número de factores que representaba mejor las fuentes de emisión fue con base en las pruebas estadísticas de PMF (explicadas en el capítulo cuatro). Por lo cual se eligieron 4 factores, para mañana y noche, y 3 factores para tarde, ya que los resultados de las pruebas estadísticas arrojaron que eran los resultados: estables, reproducibles y constreñidos, lo que no ocurrió con los resultados para 5 factores o más. En el Anexo (8.8) se pueden observar las series de tiempo, en donde se presentan las concentraciones medidas de manera experimental y las predichas por el programa con base en la información que se le proporcionó, donde se puede observar que lo medido y lo predicho por el programa concuerda.

Además, se presenta la información del cuadro 6.8, donde se puede apreciar el porcentaje de

concentración elemental total, obtenido con XRF, contenido en la masa gravimétrica total, en cada periodo de muestreo, junto con su desviación estándar.

Cuadro 6.7: Valores de Q y  $Q_{robusto}$  para los análisis de PMF con 100 corridas base.

Periodo	Factores	$Q_{robusto}$	Q
Mañana	3	1606.59	2014.39
	4	933.839	942.306
	5	600.805	600.800
Tarde	3	1540.86	1974.42
	4	791.024	838.496
	5	497.462	497.459
Noche	3	1643.95	1749.67
	4	1162.02	1210.25
	5	828.744	865.997

Cuadro 6.8: Porcentaje de la concentración elemental con XRF a la masa gravimétrica obtenidos.

Periodo	Masa total promedio ( $\mu g m^{-3}$ )	Desv. Est.	Prom. Suma total elemental ( $\mu g m^{-3}$ )	Desv. Est.	Porcentaje elemental total (%)
Mañana	47	18	7.7	1.3	16.32
Tarde	51	18	7.9	1.3	15.4
Noche	37	16	6.5	1.2	17.48

Como se puede observar, el mayor promedio para la masa total, por periodo, se obtuvo en la tarde, mientras que el menor se presentó por la noche. Además, aparece el mismo comportamiento para la contribución elemental total que la que se presenta en la figura 6.6, donde la contribución total elemental es muy similar por la mañana y por la tarde, y resulta menor por la noche. Haciéndose notar que el porcentaje elemental presente en la masa total está dentro del intervalo entre el 15 % y el 18 %.

A continuación, se presentan los perfiles identificados por medio de PMF.

La figura 6.16 presenta los perfiles identificados con PMF para la colecta de muestras por la mañana. Se aprecia la identificación de cuatro fuentes de emisión. Cada perfil se identificó con base en la especie química con mayor concentración en cada caso. Por consiguiente, para la gráfica de Suelo + azufre la mayor concentración se tiene para las especies químicas: Si, Ca, Cl, Fe y S. En la gráfica Suelo, de igual manera, los elementos con mayor concentración son: Al, Si, Ca y Fe.

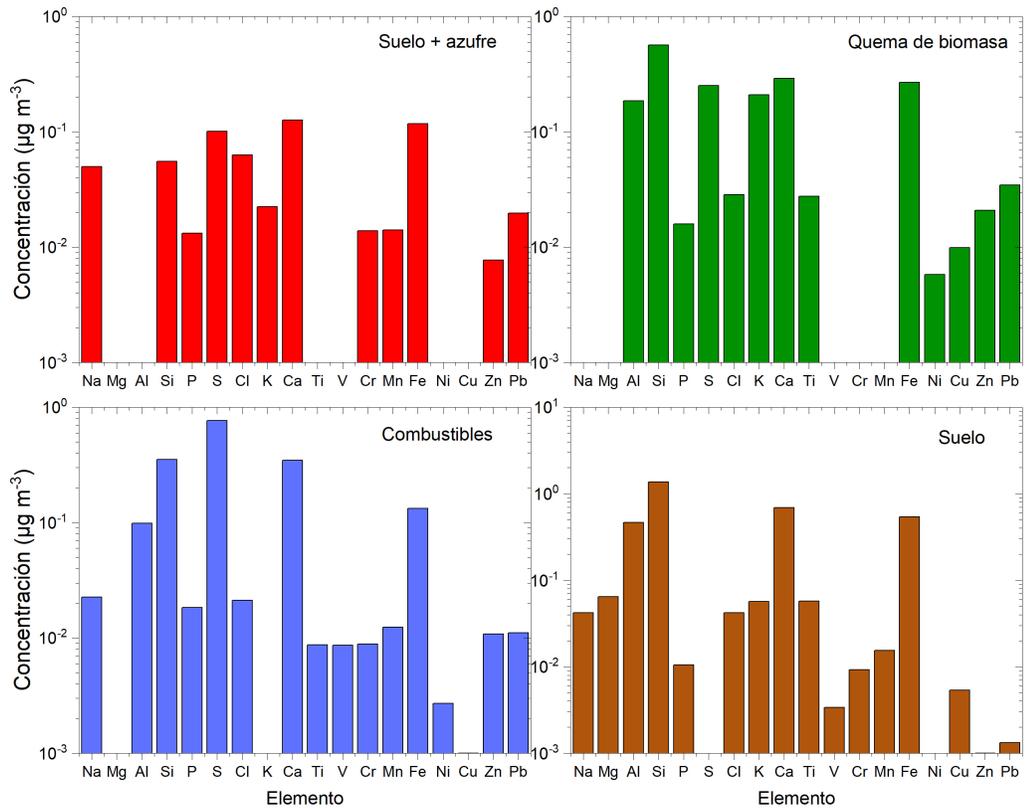


Figura 6.16: Factores resultado de la aplicación de PMF para el periodo de la mañana.

En la gráfica de Quema de biomasa la asociación se dio debido a la presencia de K. También se presentan elementos desprendidos del suelo, como son: Al, Si, Ca y Fe, así como la presencia de S. Finalmente, para la gráfica de Combustibles el S fue la especie química con la mayor concentración, el cual se asocia a la combustión industrial, además de la presencia de V y Ni. Además, algo que se debe remarcar en todos los perfiles es la presencia de los elementos químicos del suelo, así como del Pb proveniente del tránsito vehicular y la industria. Por tanto, se puede decir que son elementos que se están emitiendo constantemente en la atmósfera a causa de la erosión o resuspensión del suelo y por las parcelas de aire que provienen del norte de la Ciudad de México, tanto por la tarde como por la noche (figura 6.4 gráficas b) y c)).

En la Figura 6.17 se muestran los perfiles asociados a las fuentes de emisión que se presentan por la tarde. Como se puede ver, se tienen tres fuentes de emisión asociadas a: Suelo - azufre, Suelo y Quema de biomasa, donde la principal fuente de emisión se encuentra en el suelo. Lo que corrobora que esta fuente de emisión se mantiene de manera importante durante el transcurso del día.

El perfil relacionado con la quema de biomasa se puede asociar, como se ha mencionado anteriormente, a la época de incineración de residuos agrícolas.

Las fuentes de emisión por la noche se presentan en la figura 6.18 donde se observan cuatro perfiles de contribución: Combustible, Quema de Biomasa, Industria y Suelo.

En la Ciudad de México la industria podría contribuir a la emisión de  $PM_{10}$ , así como los procesos de combustión, derivados de las construcciones, autos particulares, tracto camiones y autobuses [Inventario,2016].

La presencia de elementos como: S, Zn y Pb en las muestras colectadas por la tarde-noche y en la noche, se puede justificar con la afluencia de personas, las cuales utilizan diversos medios de transporte, contribuyendo a la emisión de partículas por parte de estas fuentes móviles. Lo cual coincide con la dirección del viento predominante hacia el suroeste, durante el periodo de colecta, como se aprecia en la figura 6.4 (b) y (c), todo lo que se acumula en la parte norte de la ciudad llega al sur. Lo que coincide con lo dicho por [Bravo, 1960], como se ha explicado en la sección de Análisis con XRF.

Con un enfoque meteorológico, como expone [Martínez, 2011], durante algunos meses del año los vientos dominantes en la Ciudad provienen del noreste, llevando contaminantes hacia el sur, incluyendo las emisiones derivadas de los combustibles. Además, la zona del lago de Texcoco es una de las principales fuentes de emisión de aerosoles con material geológico, cuando las condiciones geoclimáticas lo permiten. Considerando también que la parte norte de la ZMVM presenta suelos muy susceptibles a erosión eólica, es de esperarse la presencia de elementos asociados al suelo en las muestras colectadas, siendo así éste el mayor contribuyente.

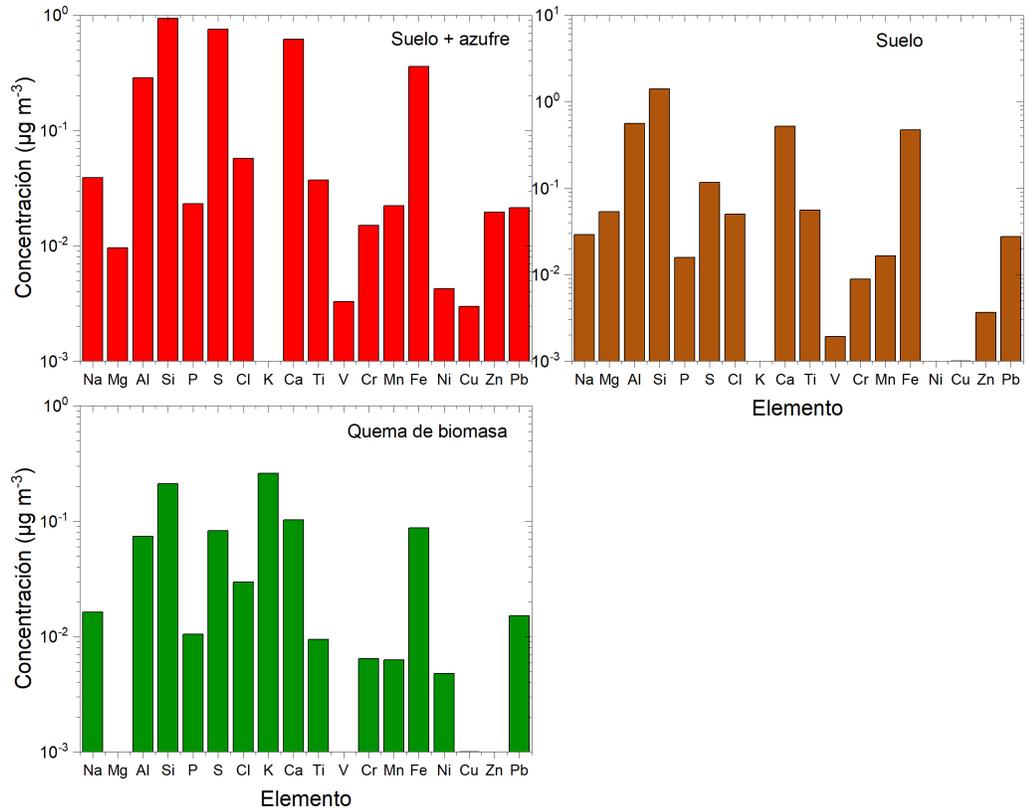


Figura 6.17: Factores resultado de la aplicación de PMF para el periodo de la tarde.

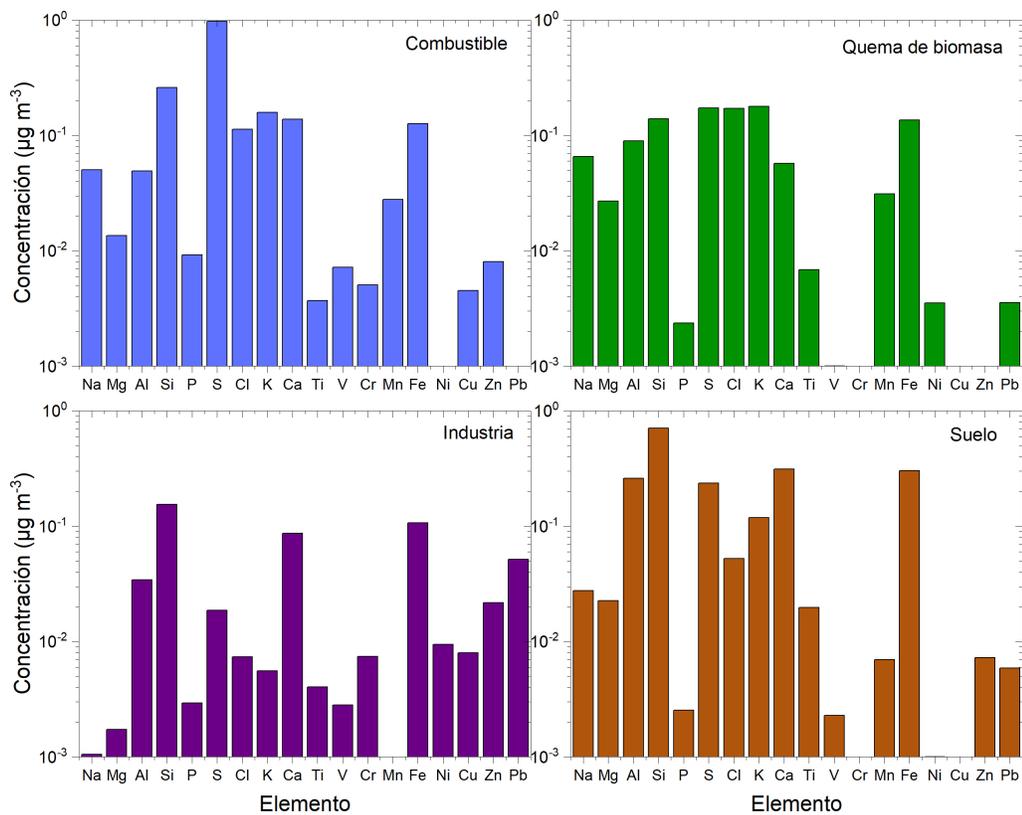


Figura 6.18: Factores resultado de la aplicación de PMF para el periodo de la noche.

Con base en los resultados obtenidos se determinó la contribución de cada factor, identificado con PMF, a la masa total. Como se muestra en el cuadro 6.9 la mayor contribución para cada periodo está asociado al suelo, seguido por la Quema de biomasa y Combustibles. La relación del Suelo + azufre se explica con base en lo expuesto por [Barrera, 2012], en el cual se sugiere que existe una correlación entre  $\text{SO}_2$  y la presencia de aerosoles secundarios, producidos cuando los aerosoles del “suelo” pasan por áreas con alto contenido de este gas. Es decir, la emisión de S no provendría de un suelo rico en azufre, sino de aerosoles de polvo fugitivo sujeto a reacciones químicas de azufre en la atmósfera.

Cuadro 6.9: Contribución de cada factor a la masa total.

Periodo	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Mañana	Suelo + azufre 1.2 %	Quema de biomasa 3.9 %	Combustibles 3.8 %	Suelo 7.0 %
Tarde	Suelo + azufre 6.6 %	Suelo 6.9 %	Quema de biomasa 1.9 %	–
Noche	Combustibles 5.6 %	Quema de biomasa 3.1 %	Industria 1.5 %	Suelo 6.0 %

Sin embargo, [Barrera, 2012] no ha sido el único en identificar esta relación. Desde 1996 se han aplicado modelos de receptor para los análisis elementales, y desde ese entonces se ha presentado un factor de suelo con una contribución de S, así como lo reportó [Miranda, 1996; 2005], donde en esos trabajos el análisis elemental se realizó utilizando PIXE. Por otro lado, [Díaz, 2014] identificó un factor con contribución de suelo secundaria con un alto contenido de azufre, basándose en el trabajo de [Barrera, 2012]. Mismo resultado que se obtuvo en esta tesis, a pesar de que en el trabajo de [Díaz, 2014] se realizó al poniente de la CDMX y el presente trabajo al sur de ésta. Incluso, en el trabajo de [Martínez-Carrillo, 2010] se presenta una gráfica de la contribución de las fuentes de aerosol atmosférico en la zona de Tlaxcoapan (ciudad que se encuentra localizada cerca del corredor industrial de Tula) donde se sugiere la presencia de S en la fuente de suelo que identificaron, donde se utilizó PIXE y Análisis factorial por Componentes Principales para el estudio de las muestras.

#### *Comparación entre los resultados obtenidos con AC y PMF*

Como se presentó, tanto los resultados con Análisis de Conglomerados como los obtenidos por medio de la Factorización de Matriz Positiva se clasifican en grupos, los cuales se interpretan con el fin de identificar los elementos comunes a alguna fuente de emisión. En este caso, se hace una comparación de estos resultados, de manera general, para reflejar las similitudes o discrepancias

entre los dos métodos. Ambos métodos identificaron para la misma fuente de emisión las siguientes especies químicas: para el suelo coincidieron en Mg, Al, Si, P, Ca, Ti y Fe, para la quema de biomasa se tuvieron las coincidencias de S, K, Cu y Zn, y para los combustibles los elementos en común fueron Na, V, Cr, Mn, Ni y Pb. La única disyuntiva que se encontró fue para la fuente asociada al suelo + azufre, la cual no se presenta en los resultados con AC.

Como se menciona en la sección de los resultados con XRF, existen algunos elementos químicos que son representativos de las fuentes de emisión que se han identificado en la CDMX, de los cuales para la fuente natural se obtuvo la coincidencia con el Al, Si, Ca, Ti y Fe, y para las fuentes antropogénicas se obtuvo coincidencia para el S, V y Pb, los cuales son representativos de la industria, la gasolina y el tránsito vehicular, respectivamente.

Haciendo énfasis en que los análisis con AC y con PMF, el identificar la fuente de "Suelo más azufre" demuestra la ventaja de usar PMF sobre AC, puesto que, al hacer las rotaciones, se identifican las fuentes con mayor rigor analítico, lo que no ocurre con AC.

Con base en los resultados obtenidos utilizando PMF, se puede hacer una similitud con otros trabajos realizados en México y otras partes del mundo. Por ejemplo, en el trabajo de: [Barrera, 2012] se utilizó PMF para la identificación de posibles fuentes de  $PM_{10}$  en el centro, norte y sur de la Ciudad de México, identificando cinco factores para el centro y sur (Sulfato, Suelo 1, Suelo 2, Quema de biomasa e Industria/Combustible) y cuatro factores para el norte (Sulfato, Suelo, Quema de biomasa e Industria/Combustible).

También se tiene el trabajo de [Takahama, 2013], quien utilizó PMF para identificar las fuentes de la contaminación del aire por aerosol orgánico submicrométrico medido con espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, en Tijuana, México. Donde se determinaron cuatro factores: combustión antropogénica (S y V), azúfre oxigenado, sal marina (Na y Cl) y potasio (K) como marcador de quema de biomasa.

A nivel mundial se han realizado diversos estudios en: España [Aldabe, 2011], Italia [Andriani, 2011], Alemania [Beuck, 2011], Suecia [Furusjö, 2007], China [Hien, 2004], India [Tyagi, 2012], Grecia [Manousakas, 2015], Turquía [Yatkin, 2008], entre otros.

En el trabajo de [Aldabe, 2011] las fuentes de emisión que se identificaron para  $PM_{10}$  fueron: corteza, sulfato secundario, nitrato secundario, tráfico y sal marina. [Beuck, 2011] determinó ocho factores: aerosol marino envejecido, polvo mineral envejecido, sulfato secundario, combustión de combustibles fósiles, nitrato secundario, combustión de biomasa, polvo de carretera resuspendida e industria. Por otro lado, [Manousakas, 2015] identificó seis fuentes de emisión para  $PM_{10}$  derivadas de: polvo de suelo, quema de biomasa, polvo de camino, emisiones de plantas de energía, tráfico y rocío de mar. Finalmente [Yatkin, 2008] determinó que las fuentes de emisión de  $PM_{10}$  eran la quema de combustibles fósiles, emisiones derivadas del tráfico, industrias minerales y sal

marina.

Como se puede observar, el uso de las técnicas estadísticas: AC y PMF, ayudan en el proceso de identificación de las posibles fuentes de emisión que contribuyen a la contaminación atmosférica del lugar; las cuales varían dependiendo del lugar en dónde se realice la colecta de las muestras, aunque hay que remarcar que de las fuentes de emisión más comunes se encuentran: la corteza, la quema de combustibles fósiles y el tránsito vehicular. Lo cual, ayuda en gran medida, pues se puede tener un “patrón” del tipo de fuente de emisión que se puede esperar dependiendo del lugar donde se realice la colecta del aerosol atmosférico y de la actividad humana presente en el lugar.

#### *Contingencia Ambiental en la CDMX*

Un acontecimiento importante a analizar es el periodo de contingencia que se vivió en la Ciudad de México en el mes de mayo de 2019, el cual se suscitó durante el periodo de muestreo. En la Figura 6.19 se presenta la serie de tiempo para la contribución de la quema de biomasa.

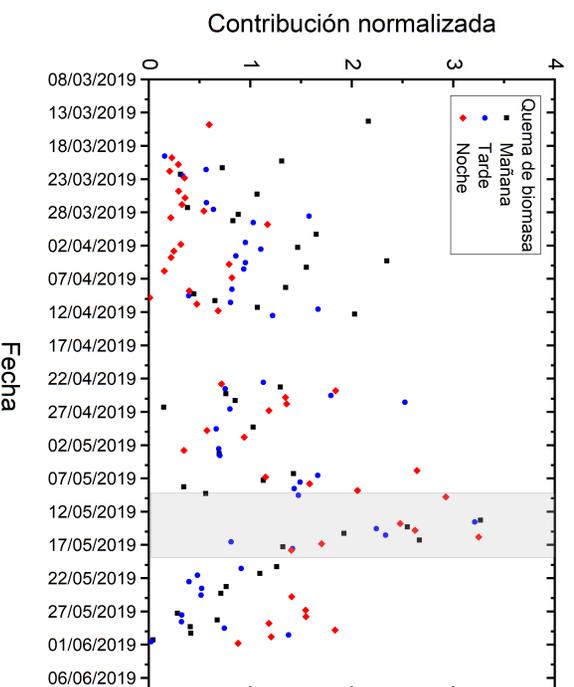


Figura 6.19: Contribución de la quema de biomasa durante el periodo de muestreo.

Como se puede distinguir en la figura 6.19 el periodo entre el 8 de marzo al 12 de abril de 2019, la mayor contribución se dio por la mañana, siendo que para el periodo del 22 de abril al 31 de mayo de 2019 la mayor contribución se dio en la tarde. Sin embargo, para el periodo de la contin-

gencia ambiental la contribución de la quema de biomasa se presentó durante todo el día.

La CDMX se encuentra rodeada de altas cadenas montañosas, lo que dificulta la dispersión de las partículas, además durante el periodo de contingencia la velocidad del viento no fue la suficiente para dispersar o transportar todos los aerosoles que se emitieron en ese periodo (figura 6.4 (d)), resultando en un estancamiento de las mismas. Asimismo, la contribución de las emisiones causadas por la quema de biomasa en las cercanías del sur de la ciudad (Tlalpan, Iztapalapa, Milpa Alta, Xochimilco, Álvaro Obregón, Magdalena Contreras y Gustavo A. Madero con 13 incendios en total) [Anaya, 2019], contribuyeron a una mayor acumulación de aeropartículas en la atmósfera, causando el ambiente perfecto para una contingencia ambiental.

Como [Cortéz-Hernández, 2014] describe en su trabajo “Caracterización de aerosoles por quema de biomasa en el sureste de México” cuando se emiten aerosoles debido a la quema de biomasa, la dinámica de la atmósfera genera que los aerosoles sean dispersados o transportados. Éstos pueden presentar un tiempo de vida corto (5-10 días) o largo, y su composición química varía dependiendo del tiempo de residencia en la atmósfera. Por ejemplo, aerosoles de vida corta presentan una masa con 80 % de carbono orgánico, entre 5 % a 9 % carbono negro y entre 12 % a 15 % compuestos inorgánicos (potasio, sulfatos, cloruros y nitratos), mientras que las aeropartículas con tiempo de vida más largo presentan una mayor cantidad de sulfatos, nitratos y compuestos orgánicos volátiles. En los perfiles determinados con PMF, las gráficas asociadas a la quema de biomasa en las Figuras 6.16, 6.17 y 6.18 presentan los elementos: calcio, cloro y azufre, lo que concuerda con lo descrito por Cortéz-Hernández para los elementos presentes en la quema de biomasa.

Hay que mencionar que durante el periodo de contingencia, no sólo se presentó quema de biomasa en las cercanías de la Ciudad de México, sino que también se presentaron incendios forestales en toda la República Mexicana durante el mes de mayo de 2019, como se puede ver en el Anexo 8.9. Lo que también pudo contribuir a la aportación de K, durante el periodo de colecta. Lo que ayudó al transporte de aerosoles asociados a la quema de biomasa a la CDMX donde se estancaron debido a la poca o casi nula circulación de los vientos locales.

En este estudio sólo se analizaron las muestras con el fin de conocer su composición elemental, por lo tanto, no se están considerando contribuciones por parte de carbono negro, derivado de la quema de biomasa, o compuestos orgánicos presentes en las  $PM_{10}$ . Esto da como resultado los distintos picos para la gráfica de la figura 6.5 en comparación de la gráfica de la figura 6.10. Es importante mencionar que la gráfica de la figura 6.5 para la masa de  $PM_{10}$  presenta un aumento considerable durante el periodo de la contingencia ambiental en la ciudad del 12 al 19 de mayo de 2019. A diferencia de la gráfica para el K (figura 6.10) donde el pico máximo se obtuvo el 29 de abril de 2019. La razón de esta diferencia es que la gráfica de la figura 6.5 representa la masa total depositada en el filtro.

## Capítulo 7

# CONCLUSIONES

El presente trabajo se enfocó en el análisis elemental de  $PM_{10}$ , como función de la hora del día (o periodos a lo largo del día), y el desarrollo de modelos de receptor usando PMF.

Se comprobó la veracidad de los resultados por medio de la comparación de la masa medida en los filtros colectados y la información proporcionada por la RAMA; de esta comparación deducimos que los resultados obtenidos son confiables. Para la técnica analítica usada (XRF) los valores obtenidos para las especies químicas fueron cercanos a los valores determinados por el NIST SMR 2783, con lo cual se puede afirmar que los equipos que se utilizan en el Instituto de Física UNAM, para la colección y el análisis de aerosoles atmosféricos son de la misma calidad equiparable a los dispositivos utilizados por otras instituciones para el análisis de las mismas.

Los resultados de la masa gravimétrica de las muestras  $PM_{10}$  corroboraron un aumento durante el periodo de contingencia ambiental que se vivió en la Ciudad de México en el mes de mayo de 2019. Esto quiere decir que se sobrepasaron los límites permisibles determinados por las Normas Oficiales Mexicanas para los aerosoles atmosféricos con diámetro aerodinámico menor que  $10 \mu m$ , entre el 12 y el 19 de mayo de 2019.

Al realizar la colecta de muestras con una resolución temporal de 6 h, se demostró que es posible obtener muestras que ofrezcan resultados de análisis elemental confiables, para  $PM_{10}$ . Esto mejora notablemente la información obtenida acerca de la composición del aerosol atmosférico. En el futuro, esto permitiría dar información para el establecimiento de normas oficiales relacionadas con las concentraciones elementales, puesto que las partículas tipo  $PM_{10}$  contienen elementos químicos que llegan a ser nocivos para la salud.

Se determinó la concentración elemental para las muestras colectadas por medio de la técnica analítica XRF. Esto permitió identificar la variación de las concentraciones durante el periodo de muestreo, así como el cambio de las mismas durante las diferentes horas del día -mañana, tar-

de, noche-, lo que reflejó que la concentración elemental es distinta en los diversos periodos del día.

Otro resultado del análisis de XRF es que por la noche se presenta una mayor concentración elemental para especies químicas derivadas de la industria, mientras que para especies químicas provenientes del suelo, se ve disminuida. No obstante, se determinó el análisis ANOVA, resultando en que por la mañana y la tarde las medias, para las concentraciones de masas PM<sub>10</sub>, son iguales, mientras que por las noches son menores.

El análisis de variables meteorológicas, como son la velocidad y la dirección del viento, en una colecta de aerosol atmosférico ayudan en gran medida a explicar su presencia en el transcurso del día y la noche. Como se expuso en el capítulo seis, haber ilustrado el comportamiento del viento durante el periodo de muestreo para -mañana, tarde, noche- simplificó la justificación del aumento y/o disminución de la masa en las muestras colectadas.

La comparación de los resultados obtenidos en el presente trabajo, para la concentración elemental por la mañana, con trabajos realizados con anterioridad ayudó a visualizar de una mejor manera, el avance en los sistemas de detección, así como la variabilidad de las concentraciones elementales en el transcurso de los años. Esta comparación ayudó a reconocer cualquier aumento o disminución en la concentración de elementos tóxicos o dañinos, contenidos en PM<sub>10</sub>, que afecten la salud de la población.

Las especies químicas con mayor concentración elemental fueron: Ca, Fe, Si, K y S. Con la presencia de Pb en una menor proporción. Lo que se ve reflejado en las distintas series de tiempo presentadas en el capítulo seis. De ellas, el S fue la especie química que presentó la mayor concentración elemental, con 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Como se explicó en el capítulo uno, el suelo está compuesto por diversos elementos químicos, entre los cuales de los más representativos son el Si y el Fe. La fuerte correlación entre el Si y el Fe, así como la alta concentración elemental de ambos durante el periodo de muestreo, indica que se podrían estar emitiendo a la atmósfera de la CDMX de la misma fuente -Suelo-, la cual sería debido a la erosión y/o resuspensión del mismo.

Como se justificó en el capítulo seis, la presencia de K en el análisis elemental indica la existencia de quema de residuos agrícolas durante el periodo de muestreo, así como la alta concentración de S durante el periodo de colecta, refleja la gran cantidad de azufre que está siendo emitido por distintas fuentes emisoras en la CDMX.

Las técnicas de estadística multivariada ayudaron a identificar lo siguiente:

1) Por medio del dendrograma se identificaron los grupos de: Suelo, Quema de biomasa, Combustóleo e Industrial.

2) Por medio del análisis con PMF se identificó la principal contribución para todo el periodo de muestreo debido al suelo, seguido de combustibles, industria y quema de biomasa. Se identificaron las fuentes de emisión de  $PM_{10}$  que contribuyen en cada periodo de muestreo. Por la mañana se determinaron las siguientes fuentes de emisión: Suelo + azufre; Quema de biomasa; Combustibles y Suelo. Por la tarde las fuentes de emisión fueron: Suelo + Azufre; Suelo y Quema de Biomasa. Finalmente, en la noche se identificaron las siguientes fuentes: Combustible; Quema de Biomasa; Industria y Suelo.

PMF también permitió la identificación de la contribución de quema de biomasa durante el periodo de muestreo, reflejando un aumento durante la contingencia ambiental que se suscitó en la CDMX durante el mes de mayo de 2019.

Con base en lo expuesto anteriormente, se puede decir que el objetivo planteado para el presente trabajo se cumplió satisfactoriamente, ya que las concentraciones elementales en  $PM_{10}$ , al suroeste de la ZMVM, son diferentes en distintos periodos del día, y las fuentes que contribuyen a dichas concentraciones se pueden describir mediante un modelo de receptor desarrollado con estadística multivariada.

Como se expuso en la introducción y primer capítulo, es importante seguir realizando mediciones de partículas atmosféricas como  $PM_{10}$  en la Ciudad de México, ya que, la emisión de estas partículas contribuye en gran medida a la contaminación de la ciudad, lo que perjudica la salud de la población. Además, como quedó reflejado en el Anexo 8.1 en el cuadro 8.1, la mayoría de los estudios que se han realizado en la Ciudad de México han estado enfocados al estudio de  $PM_{2.5}$ . Sin embargo, los efectos nocivos en la salud no son exclusivos de las  $PM_{2.5}$ , sino que también se pueden dar a través de las  $PM_{10}$ , como expone [Quintana-Belmares, 2018] en su trabajo *Urban particulate matter induces the expression of receptors for early and late adhesion molecules on human monocytes* “aproximadamente el 15% de  $PM_{10}$  estudiado en ese trabajo tenía un tamaño que podría estar relacionado con la translocación de partículas *in vivo*”, es decir, una vez que las  $PM_{10}$  ingresan en el cuerpo humano por vía aérea parte de éstas se separan y los componentes presentes en las  $PM_{10}$  pueden llegar al torrente sanguíneo.

En los resultados expuestos del presente trabajo, se demostró que las  $PM_{10}$  presentan los elementos químicos que son nocivos para la salud. Con esta evidencia se puede afirmar que es importante seguir monitoreando y analizando de manera constante el aerosol atmosférico en la CDMX, puesto que esto ayudará a que las instituciones competentes encuentren la manera de mejorar la calidad del aire que se respira.

# Capítulo 8

## ANEXO

### 8.1. Compilación de varios estudios realizados en: ZMVM y CDMX

El cuadro 8.1 está ordenado de manera cronológica.

Lista de acrónimos del cuadro 8.1 para: el sitio de muestreo.

- \* CDMX- Ciudad de México
- \* ZMVM- Zona Metropolitana del Valle de México

Lista de acrónimos del cuadro 8.1 para: el elemento de estudio.

- \* BC- Carbono negro
- \* PM<sub>15</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>1.0</sub>- Aerosoles con diámetro aerodinámico menor que: 15  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 2.5  $\mu\text{m}$  y 1.0  $\mu\text{m}$ , respectivamente.
- \* PST- Partículas Suspendidas Totales
- \* VOC- Compuestos Orgánicos Volátiles

Lista de acrónimos del cuadro 8.1 para: la técnica utilizada, según su nombre en inglés.

- \* AAS- Espectroscopía de absorción atómica
- \* AMS- Espectrometría de Masas con Acelerador
- \* ANOVA- Análisis de Varianza
- \* AOD- Análisis de Profundidad Óptica de aerosol

- \* APCA- Análisis por Componentes Principales Absolutas
- \* APCS- Puntaje absoluto del componente principal
- \* CA- Análisis de Conglomerados
- \* CMB- Fondo Cósmico de Microondas
- \* DOAS- Espectroscopia de Absorción Óptica
- \* EF- Factor de Enriquecimiento
- \* EOF- Función Ortogonal Empírica
- \* FA- Análisis de Factores
- \* HYSPLIT- Trayectoria Lagrangiana Integrada Híbrida de una Sola Partícula
- \* IC- Cromatografía de Iones
- \* ICP-AES- Emisión atómica de Plasma Acoplado por Inducción
- \* ICP-MS- Espectrometría de Masas por Plasma Acoplado Inductivamente
- \* ICP-OES- Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente
- \* LIPM- Método de Placa Integradora de Láser
- \* LUR- Regresión de Uso-Tierra
- \* PC- Componentes Principales
- \* PCA- Análisis por Componentes Principales
- \* PMCAMx- Modelo de transporte químico tridimensional
- \* PESA- Dispersión elástica de protones
- \* PIXE- Emisión de rayos X Inducida por Partículas
- \* PMF- Factorización de Matriz Positiva
- \* SEM- Microscopía Electrónica de Barrido
- \* SEM-EDX- Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X
- \* STIM- Microscopía Iónica de Barrido y Transmisión
- \* TOA- Análisis Termo- Ópticos
- \* XRF- Fluorescencia de Rayos X
- \*  $\mu$ PIXE- Micro- PIXE (Emisión de rayos X Inducida por Partículas)

Cuadro 8.1: Compilación de varios estudios realizados para el análisis del aerosol atmosférico en: ZMVM y CDMX

Autor / Publicación	Artículo	Sitio de muestreo	Elemento de estudio	Técnica Analítica / Estadística	Resolución temporal (h)
BARFOOT (1984)	Multi-elemental measurements of air particulate pollution at a site in Mexico City	En las afueras de la CDMX	PST	PIXE	24
BRAVO (1988)	Particulate carbon, a significant contributor to the visibility reduction of Mexico City	CDMX	Carbono elemental en PST y la fracción fina de PST	Correlación de Pratsimis	24
ALDAPE (1991)	Two year study of elemental composition of atmospheric aerosols in Mexico City	CDMX	Aerosoles en filtros de 0.4 $\mu\text{m}$	PIXE, LIMP	4
MIRANDA (1992)	A study of elemental contents in atmospheric aerosols in Mexico City	CDMX	$\text{PM}_{2.5}$ y $\text{PM}_{15}$	PIXE, PESA, LIMP, Gravimetría, PC, EF, CA	6
ALDAPE (1993)	Temporal variations in elemental concentrations of atmospheric aerosols in Mexico City	CDMX	Filtros de 0.4 $\mu\text{m}$ de nucleopore	PIXE	6
ALDAPE (1996)	PIXE analysis of atmospheric aerosols from a simultaneous three site sampling during the autumn of 1993 in Mexico City	CDMX	$\text{PM}_{2.5}$ y $\text{PM}_{15}$	PIXE, EF, Matriz de Correlación	6

Continúa en la siguiente página

Cuadro 8.1—continuación

Autor / Publicación	Artículo	Sitio de muestreo	Elemento de estudio	Técnica Analítica / Estadística	Resolución temporal (h)
MIRANDA (1996)	A receptor model for atmospheric aerosols from a southwestern site in Mexico City	Sudoeste de la CDMX	PM <sub>2.5</sub> y PM <sub>10</sub>	PIXE, PESA, XRF, PCA, CA	6
PAREDES (1997)	Comparative study of elemental contents in atmospheric aerosols from three sites in Mexico City using PIXE	ZMVM	PM <sub>2.5</sub> y PM <sub>10</sub>	PIXE, ANOVA	6
VEGA (1997)	Application of a Chemical Mass Balance Receptor Model to Respirable Particulate Matter in Mexico City	CDMX	PM <sub>2.5</sub>	Gravimetría, Modelos Receptor, IC, TOA	12
MIRANDA (1998)	A study of atmospheric aerosols from five sites in Mexico City using PIXE	ZMVM	PM <sub>2.5</sub>	Gravimetría, PIXE	6
EDGERTON (1999)	Particulate Air Pollution in Mexico City: A Collaborative Research Project	CDMX	PM <sub>2.5</sub> y PM <sub>10</sub> , mediciones meteorológicas	IC, XRF, AAS, TOA	24
SAITOH (1999)	Characterization of fine particle components in Mexico City	CDMX	PM <sub>3.9</sub> y PM <sub>15.8</sub>	PIXE, FA, Rotación Varimax	24
MARTINEZ (2000)	INAA of aerosol samples in Mexico City	ZMVM	PST, PM <sub>10</sub>	Gravimetría, Química Nuclear de los Elementos	120

Continúa en la siguiente página

Cuadro 8.1—continuación

Autor / Publicación	Artículo	Sitio de muestreo	Elemento de estudio	Técnica Analítica / Estadística	Resolución temporal (h)
MIRANDA (2000)	Absolute Principal component analysis of atmospheric Aero- sols in Mexico City	CDMX	PM <sub>2.5</sub> y PM <sub>1.5</sub>	PIXE, APCA, CA	24
FLORES (2001)	PIXE study of airborne particu- late matter in northern Mexico City	CDMX	PM <sub>2.5</sub> y PM <sub>1.5</sub>	PIXE	12
VEGA (2001)	Chemical composition of fugiti- ve dust emitters in Mexico City	Alrededor de CDMX, Hidalgo y Lago de Texcoco	PM <sub>2.5</sub> y PM <sub>10</sub>	XRF, IC, TOA	—
DÍAZ (2002)	Identification of airborne parti- culate sources, of samples co- llected in Ticomán, Mexico, using PIXE and multivariate analysis	Parte norte del ZMVM	PM <sub>2.5</sub> y PM <sub>1.5</sub>	PIXE, PCA, PMF, Varimax	12
MUGICA (2002)	Temporal and spatial variations of metal content in TSP and PM <sub>10</sub> in Mexico City during 1996–1998	CDMX	PST, PM <sub>10</sub>	SEM, ICP-MS	—
ALDAPE (2004)	Source apportionment of fine air- borne particulate matter collec- ted in the Mexico City Metro- litan Area	ZMVM	PM <sub>2.0</sub>	PIXE	12

Continúa en la siguiente página

Cuadro 8.1—continuación

Autor / Publicación	Artículo	Sitio de muestreo	Elemento de estudio	Técnica Analítica / Estadística	Resolución temporal (h)
MIRANDA (2004)	PIXE analysis of atmospheric aerosols from three sites in Mexico City	CDMX	PM <sub>1,5</sub>	PIXE, CA, ANOVA	24
VEGA (2004)	Analysis of PM <sub>2,5</sub> and PM <sub>10</sub> in the Atmosphere of Mexico City during 2000-2002	ZMVM	PM <sub>2,5</sub> y PM <sub>10</sub>	Gravimetría, XRF, IC, AAS, TOA, Colorimetría	12
ALDAPE (2005)	Elemental composition and source identification of PM <sub>2,5</sub> particles collected in downtown Mexico City	ZMVM	PM <sub>2,5</sub>	PIXE, PCA, Rotación Varimax, APCS, PMF	24
MIRANDA (2005)	PIXE analysis of atmospheric aerosols in Mexico City	CDMX	PM <sub>1,5</sub>	PIXE, CA, APCA, ANOVA	24
JOHNSON (2006)	Aerosol composition and source apportionment in the Mexico City Metropolitan Area with PIXE/PESA/STIM and multivariate analysis	ZMVM	PM <sub>2,5</sub>	PIXE, PESA, STIM	12
SALCEDO (2006)	Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry: results from the CENICA Super-site	CDMX	PM <sub>1,0</sub> y PM <sub>2,5</sub> , BC	PIXE, AMS	12

Continúa en la siguiente página

Cuadro 8.1—continuación

Autor / Publicación	Artículo	Sitio de muestreo	Elemento de estudio	Técnica Analítica / Estadística	Resolución temporal (h)
MARTINEZ (2008)	Characterization of particulate matter from the Metropolitan Zone of the Valley of Mexico by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray analysis	ZMVM	PST y PM <sub>10</sub>	SEM, EDX	24
QUEROL (2008)	PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign	ZMVM y regiones adyacentes	PM <sub>10</sub> , PM <sub>2.5</sub> y PM <sub>1.0</sub>	Gravimetría, PCA, ICP-AES, ICP-MS, IC, EDX, SEM, TOA, AAs	12
AIKEN (2009)	Source apportionment of fine airborne particulate matter collected in the Mexico City Metropolitan Area	CDMX	PM <sub>1.0</sub> , PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>10</sub> , BC	PMF, AMS, PIXE, CMB-OMM, DOAS	24
MUGICA (2009)	PM composition and source reconciliation in Mexico City	Norte de CDMX	PM <sub>2.5</sub> y PM <sub>10</sub>	CMB, ICP-OES, TOA, ICP-AES	24
VEGA (2009)	Fine Particle Receptor Modeling in the Atmosphere of Mexico City	CDMX	PM <sub>2.5</sub>	CMB, PCA	6
KARYDIS (2010)	Simulating the fine and coarse inorganic particulate matter concentrations in a polluted megacity	ZMVM	PM <sub>1.0</sub> y PM <sub>10</sub>	PMCAMx	2 y 6

Continúa en la siguiente página

Cuadro 8.1–continuación

Autor / Publicación	Artículo	Sitio de muestreo	Elemento de estudio	Técnica Analítica / Estadística	Resolución temporal (h)
MOLINA (2010)	An overview of the MILAGRO 2006 campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation	ZMVM	PM <sub>10</sub> , VOC	Cromatografía de gas, DOAS	24
VEGA (2010)	Particulate Air Pollution in Mexico City: A Detailed View	CDMX	PM <sub>2.5</sub> y PM <sub>10</sub>	Gravimetría, XRF, IC, AAS, TOA, CMB, Colorimetría	24
VEGA (2011)	Chemical composition of fine particles in Mexico City during 2003-2004	CDMX	PM <sub>2.5</sub>	ICP-MS, TOA	24
BARRERA (2012)	Contribution of Soil, Sulfate, and Biomass Burning Sources to the Elemental Composition of PM <sub>10</sub> from Mexico City	ZMVM	PM <sub>10</sub>	PIXE, $\mu$ PIXE, XRF, PMF, HYSPLIT	24
DÍAZ (2014)	PIXE and XRF analysis of atmospheric aerosols from a site in the West area of Mexico City	Cuajimalpa de Morelos	PM <sub>10</sub> y PM <sub>2.5</sub>	PIXE, XRF, HYSPLIT, FA	24
GÓMEZ (2016)	14C content in aerosols in Mexico City	CDMX	PM <sub>10</sub>	XRF, TOA, Radiocarbono	48
TZOMPA-SOSA (2016)	Contribution of Biomass Burning to Carbonaceous Aerosols in Mexico City during May 2013	ZMVM	PM <sub>2.5</sub> y PM <sub>10</sub>	IC, HYSPLIT	12

Continúa en la siguiente página

Cuadro 8.1–continuación

Autor / Publicación	Artículo	Sitio de muestreo	Elemento de estudio	Técnica Analítica / Estadística	Resolución temporal (h)
CASTRO (2018)	Water-soluble inorganic ions of size-differentiated atmospheric particles from a suburban site of Mexico City	CDMX	PM <sub>1,8</sub> y PM <sub>10</sub>	Balance iónico, Concentraciones iónicas	12
GARZA- GALINDO (2018)	Platinum concentration in PM <sub>2.5</sub> in the Mexico City Metropolitan Area: relationship to meteorological conditions	ZMVM	PM <sub>2.5</sub>	ICP-MS, Mann–Whitney U-test, Correlación de Spearman	24
MORTON- BERMEA (2018)	Recognition of the importance of geogenic sources in the content of metals in PM <sub>2.5</sub> collected in the Mexico City Metropolitan Area	ZMVM	PM <sub>2.5</sub>	PCA, HYSPLIT, Rotación Varimax	24
MORTON- BERMEA (2018)	Atmospheric PM <sub>2.5</sub> mercury in the Metropolitan Area of Mexico City	ZMVM	PM <sub>2.5</sub>	ICP-MS, Análisis estadísticos	24
CARABALÍ (2019)	Aerosol Optical Characteristics During the Biomass Burning Season in Southeastern Mexico	Sureste de México	Aerosoles de quema de biomasa	AOD, CA	Continuo
GARCÍA- FRANCO (2019)	Air quality in Mexico city during the fuel shortage of January 2019	CDMX	PM, NO, NO <sub>2</sub> , CO	EOF, PCA, transformada wavelet covariante	24

Continúa en la siguiente página

Cuadro 8.1—continuación

Autor / Publicación	Artículo	Sitio de muestreo	Elemento de estudio	Técnica Analítica / Estadística	Resolución temporal (h)
GARZA-GALINDO (2019)	Spatial and temporal distribution of metals in PM <sub>2.5</sub> during 2013: assessment of wind patterns to the impacts of geogenic and anthropogenic sources	ZMVM	PM <sub>2.5</sub>	EF, PCA	24
HINOJOSA-BALIÑO (2019)	Distribution of PM <sub>2.5</sub> Air Pollution in Mexico City: Spatial Analysis with Land-Use Regression Model	CDMX	PM <sub>2.5</sub>	LUR, Método no-paramétrico	1.5 y 0.5
RODRIGUEZ (2019)	A study of dust airborne particles collected by vehicular traffic from the atmosphere of southern megalopolis Mexico City	CDMX	Filtros de automóvil	SEM-EDX, ANOVA	—
SALCIDO (2019)	Air Pollution Flow Patterns in the Mexico City Region	CDMX	PM <sub>10</sub> , NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub>	CA	1

## 8.2. Cálculo de las Incertidumbres del presente trabajo.

Incertidumbre de la concentración elemental de cada muestra [Espinosa, 2010].

$$uC_i = C_i \left[ \frac{u^2(N_{X,i})}{N_{X,i}^2} + \frac{4u^2(D)}{D^2} + \frac{u^2(k_i)}{k_i^2} + \frac{u^2(T)}{T^2} + \frac{u^2(F_R)}{F_R} + \frac{u^2(t)}{t^2} \right]^{1/2} \quad (8.1)$$

con  $C_i$  la concentración del elemento,  $N_{X,i}$  es el número de fotones en el pico de rayos X del elemento  $i$ ,  $D$  el diámetro de depósito en el filtro,  $k_i$  es la respuesta del detector,  $T$  el tiempo de irradiación sobre la muestra y  $t$  el tiempo de muestreo.  $F_R$  es el flujo real de aire, al cual se le tiene que hacer la corrección de presión y temperatura del lugar de muestreo, por lo cual la expresión para  $F_R$  queda como:

$$F_R = m_v F_{Ind} + B_v \sqrt{\frac{P_{std}}{P_r} \left( \frac{T_R}{T_{std}} \right)} \quad (8.2)$$

con  $m_v$  la pendiente y  $B_v$  la ordenada al origen de la calibración,  $F_{Ind}$  el flujo del rotámetro,  $P_r$  y  $T_R$  la presión y la temperatura promedio del sitio de muestreo y  $P_{std}$  y  $T_{std}$  la presión y temperatura a nivel del mar.

### 8.3. Patrones MicroMatter®.

Cuadro 8.2: Patrones MicroMatter® usados para la calibración del sistema de detección. Incertidumbre en el espesor: 5%.

Patrones línea K			Patrones línea L		
Compuesto	Z	t ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Compuesto	Z	t ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
NaCl	11	50.4	Sn	50	47.5
MgF <sub>2</sub>	12	58.1	Sb	51	43.1
Al	13	41.6	ZnTe	52	51.0
SiO	14	48.2	RbI	53	50.2
GaP	15	45.0	KI	53	50.4
CuS <sub>x</sub>	16	12.9	CsBr	55	44.6
NaCl	17	50.4	BaF <sub>2</sub>	56	48.7
KCl	17	45.8	NdF <sub>3</sub>	60	45.5
TiCl	17	48.8	SmF <sub>3</sub>	62	48.2
KCl	19	45.8	EuF <sub>3</sub>	63	43.2
KI	19	50.4	GdF <sub>3</sub>	64	49.1
CaF <sub>2</sub>	20	57.5	TbF <sub>3</sub>	65	47.8
ScF <sub>3</sub>	21	58.2	DyF <sub>3</sub>	66	46.7
Ti	22	44.5	HoF <sub>3</sub>	67	45.8
V	23	47.8	ErF <sub>3</sub>	68	49.3
Cr	24	47.8	TmF <sub>3</sub>	69	46.5
Mn	25	46.3	YbF <sub>3</sub>	70	47.7
Fe	26	42.3	LuF <sub>3</sub>	71	49.2
Co	27	43.2	WO <sub>3</sub>	74	36.2
Ni	28	44.2	Pt	78	49.7
CuS <sub>x</sub>	29	41.1	Au	79	46.4
Cu	29	41.0	Ag+Hg	80	27.4

Continúa en la siguiente página

Cuadro 8.2–continuación

Patrones línea K			Patrones línea L		
Compuesto	Z	t ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Compuesto	Z	t ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
ZnTe	30	51.0	TlCl	81	48.8
GaP	31	45.0	Pb	82	53.4
GaAs	31	47.3	Bi	83	49.0
Ge	32	42.5	ThF <sub>4</sub>	90	46.2
GaAs	33	47.3	UF <sub>4</sub>	92	42.1
Se	34	48.2			
CdSe	34	47.4			
CsBr	35	46.8			
RbI	37	50.2			
SrF <sub>2</sub>	38	46.5			
YF <sub>3</sub>	39	55.3			
ZrF <sub>4</sub>	40	55.8			
NbO <sub>3</sub>	41	45.7			
MoO <sub>2</sub>	42	56.9			
Ag	47	47.0			
Ag+Hg	47	24.1			
CdSe	48	47.4			
In	49	47.5			
Sn	50	47.5			
Sb	51	43.1			
ZnTe	52	51.0			
KI	53	60.4			

#### 8.4. Corrección en el análisis del material de referencia SRM 2783 con XRF.

Para realizar la corrección se hace la suposición de que la radiación secundaria sufrirá atenuación en las partículas depositadas uniformemente sobre la superficie del filtro.

De acuerdo con el certificado del material de referencia, el depósito tiene un área  $A$  de 9.96 (0.01)  $\text{cm}^2$  y una masa  $M$  depositada de 485 (1)  $\mu\text{g}$ , con lo cual es posible determinar el espesor másico, que resulta de 48.7 (0.05)  $\mu\text{g cm}^{-2}$ .

Suponiendo que en promedio la radiación se produce de manera uniforme en todo el material depositado, se tendría que la intensidad original  $I_0$  (al emitirse) de los rayos X del elemento  $i$  estará dada por la siguiente ecuación:

$$I_0 = Ie^{2\mu_i\rho t} \quad (8.3)$$

donde  $I$  es la intensidad registrada por el detector, considerando la atenuación del haz primario de rayos X al entrar en el depósito.  $\mu$  es el coeficiente másico de atenuación de la línea de interés en el material depositado, obtenido de la base de datos XCOM [Saloman, 1988], y  $\rho t$  el espesor másico. El factor 2 es por la entrada y la salida de los fotones de rayos X en el depósito. La composición que se le asigna al filtro se supone que es la de un suelo promedio, cuando no se conoce *a priori*. Así, el número corregido de fotones de rayos X se determina multiplicando el área de cada pico por el factor exponencial de la ecuación (8.3).

## 8.5. Series de tiempo para la contribución elemental.

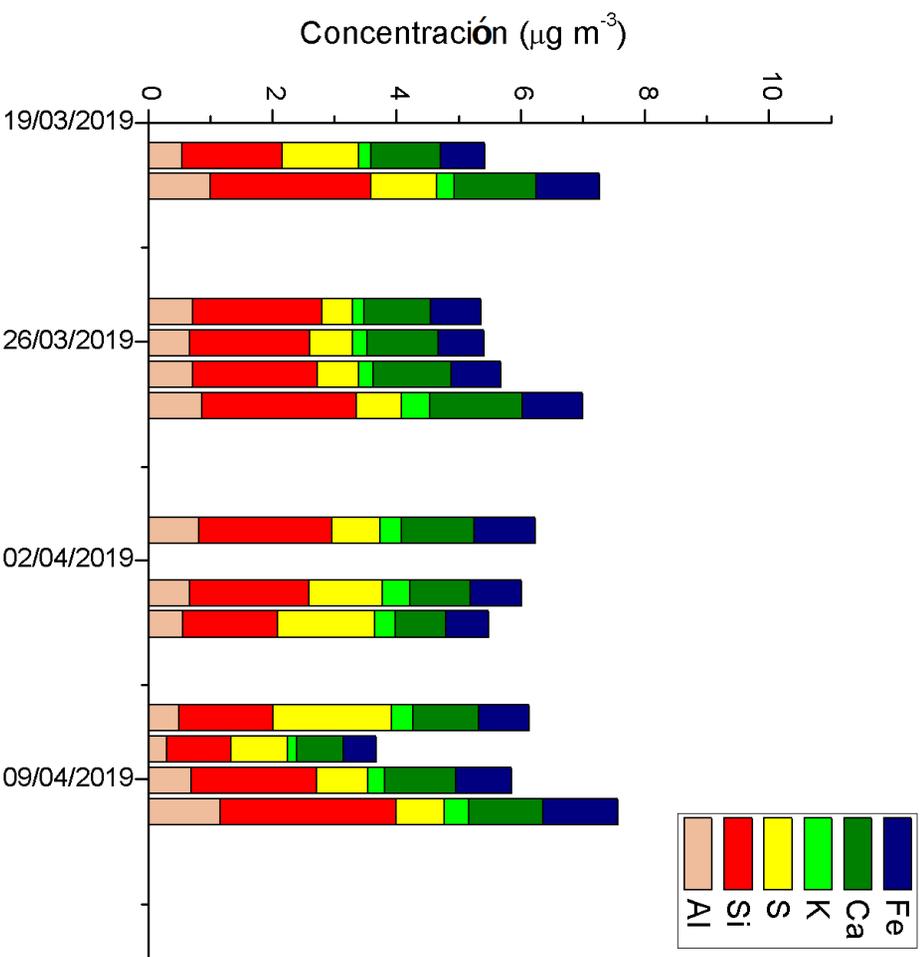


Figura 8.1: Serie de tiempo para la contribución elemental de los elementos más abundantes en  $\text{PM}_{10}$ , del 19/03/19 al 16/04/19.

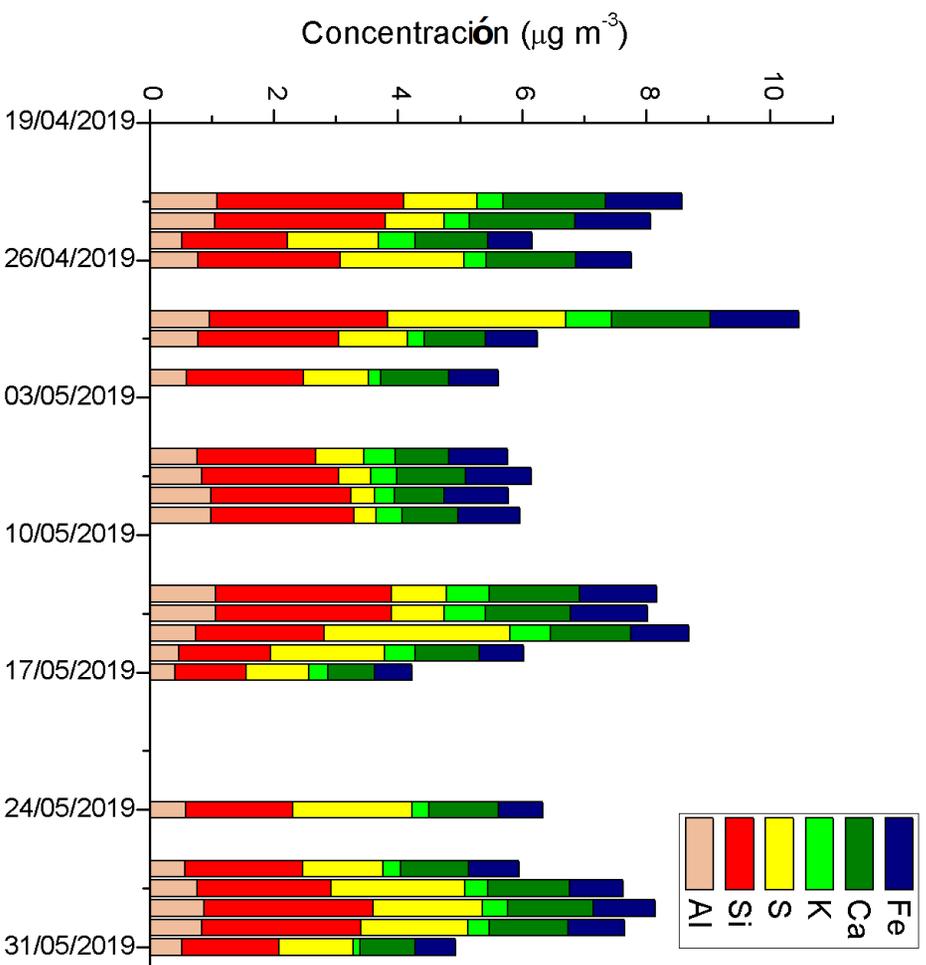


Figura 8.2: Serie de tiempo para la contribución elemental de los elementos menos abundantes en  $\text{PM}_{10}$ , del 19/04/19 al 31/05/19.

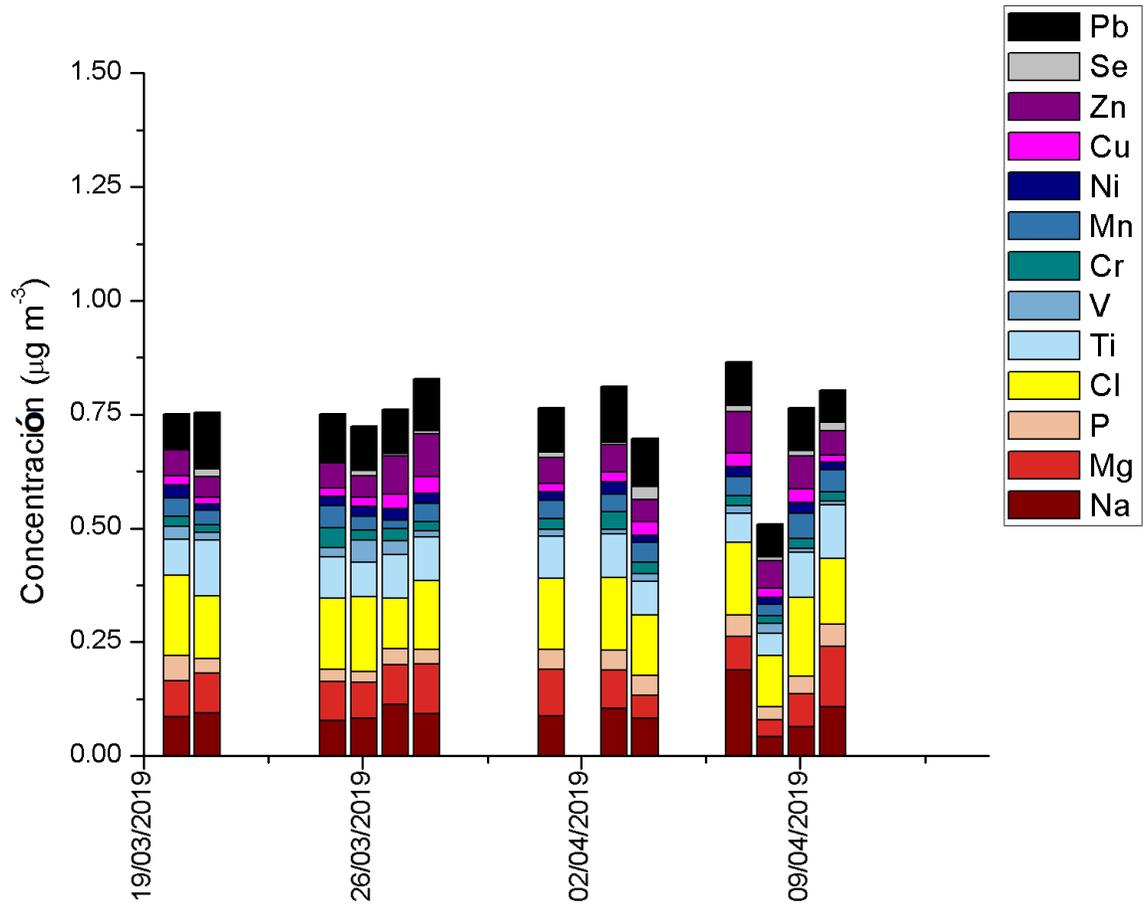


Figura 8.3: Serie de tiempo para la contribución elemental de los elementos más abundantes en PM<sub>10</sub>, del 19/03/19 al 16/04/19.

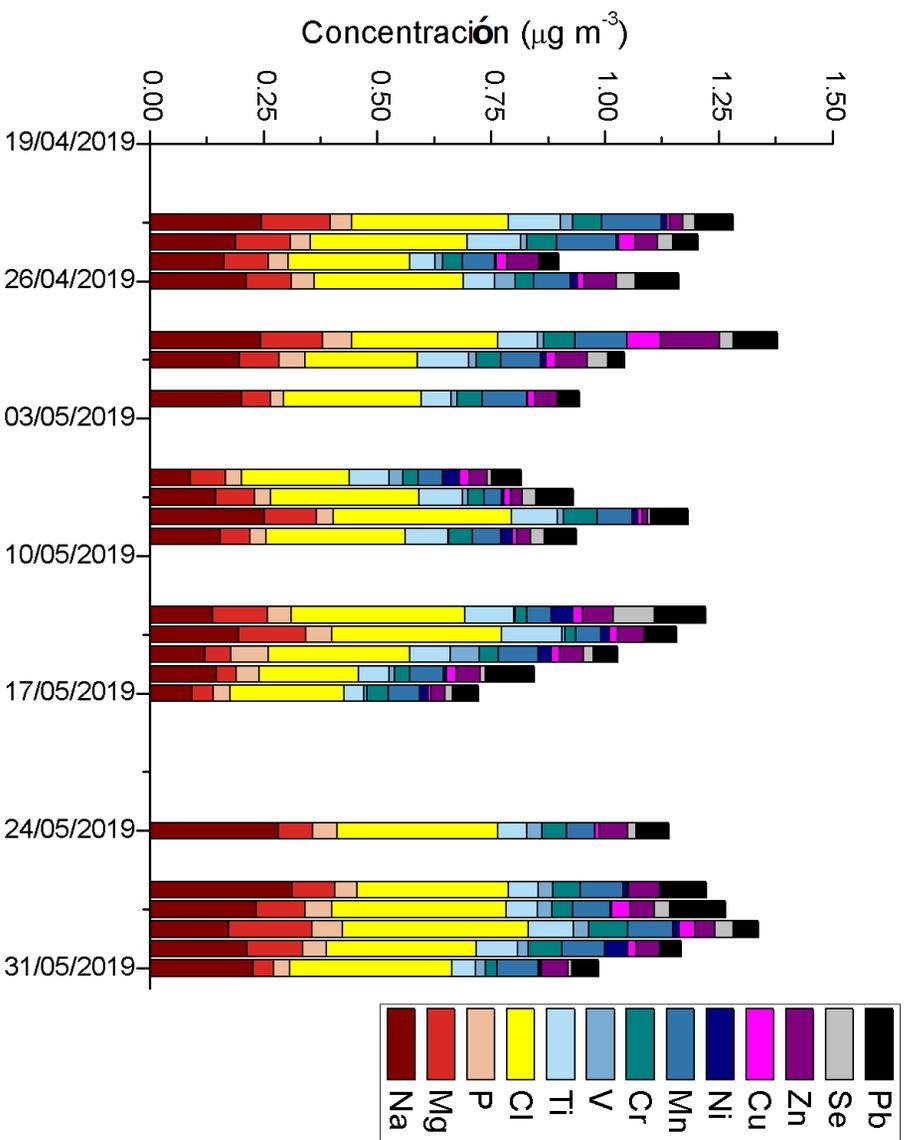


Figura 8.4: Serie de tiempo para la contribución elemental de los elementos menos abundantes en  $\text{PM}_{10}$ , del 19/04/19 al 31/05/19.

## 8.6. Retrotrayectoria con HYSPLIT.

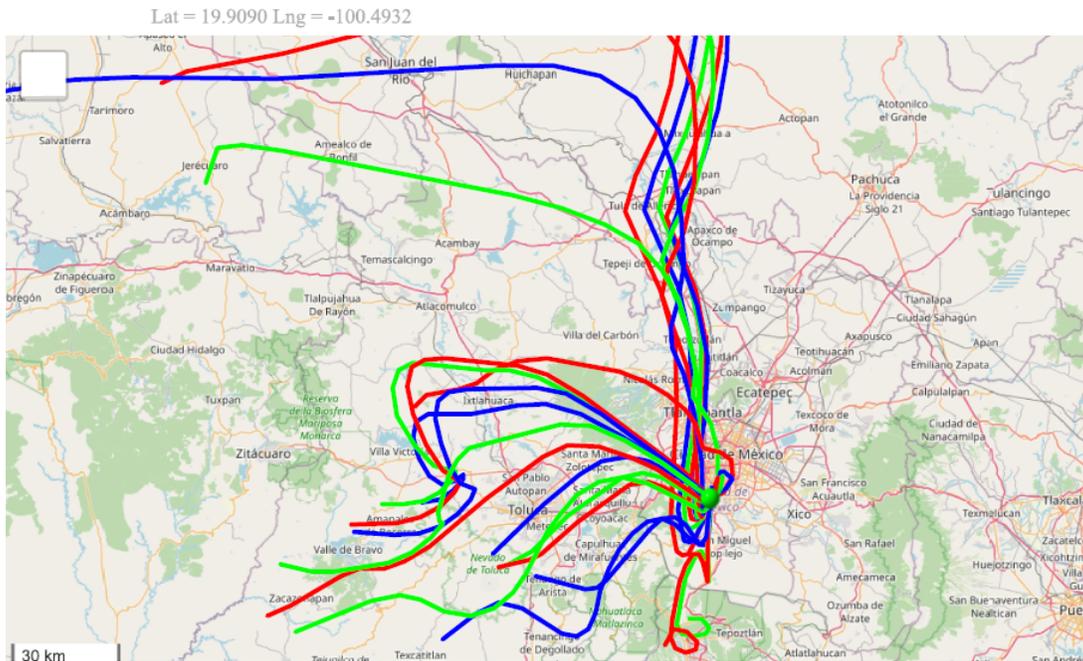


Figura 8.5: Retrotrayectoria del viento, para 24 h, del 29 de abril de 2019. Altitudes de 500 m (rojo), 100 m (azul) y 50 m (verde). [Stein,2015]

## 8.7. Cuadro con los valores de la correlación r-Pearson para 24 h.

En la siguiente página se presenta el cuadro con los valores para la correlación r-Pearson para los 19 elementos identificados con XFR.

Cuadro 8.3: Valores de la correlación r-Pearson para 24 h

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Mg	0.355																
Al	0.179	0.749															
Si	0.277	0.850	0.950														
P	0.369	0.367	0.188	0.296													
S	0.362	0.038	-0.183	-0.023	0.762												
Cl	0.760	0.432	0.341	0.395	0.457	0.271											
K	0.112	0.430	0.188	0.486	0.549	0.358	0.348										
Ca	0.270	0.698	0.611	0.767	0.395	0.302	0.308	0.467									
Ti	-0.050	0.624	0.866	0.823	0.155	-0.288	0.074	0.345	0.494								
V	0.117	-0.048	-0.204	-0.113	0.335	0.485	0.091	-0.110	0.160	-0.238							
Cr	0.649	0.448	0.235	0.332	0.333	0.271	0.677	0.133	0.213	0.059	0.096						
Mn	0.692	0.373	0.254	0.374	0.443	0.417	0.716	0.224	0.421	0.049	0.099	0.783					
Fe	0.251	0.752	0.915	0.911	0.309	0.001	0.386	0.637	0.688	0.767	-0.251	0.254	0.349				
Ni	-0.330	0.080	0.158	0.148	0.145	-0.010	-0.139	0.255	0.025	0.197	0.065	-0.104	-0.295	0.136			
Cu	-0.066	0.310	0.152	0.261	0.281	0.402	-0.079	0.408	0.440	0.059	0.065	0.075	0.085	0.342	0.053		
Zn	0.057	0.081	-0.116	0.059	0.224	0.416	-0.245	0.219	0.364	-0.109	0.027	-0.192	-0.055	0.099	0.137	0.651	
Se	0.167	0.322	0.448	0.464	0.383	0.142	0.478	0.452	0.372	0.312	-0.120	0.158	0.263	0.473	0.115	0.182	0.000
Pb	-0.198	-0.023	0.074	0.056	-0.189	-0.034	-0.340	0.034	0.140	0.087	-0.062	-0.414	-0.419	0.093	0.052	0.233	0.034

### 8.8. Series de tiempo obtenidas de haber realizado el análisis con PMF.

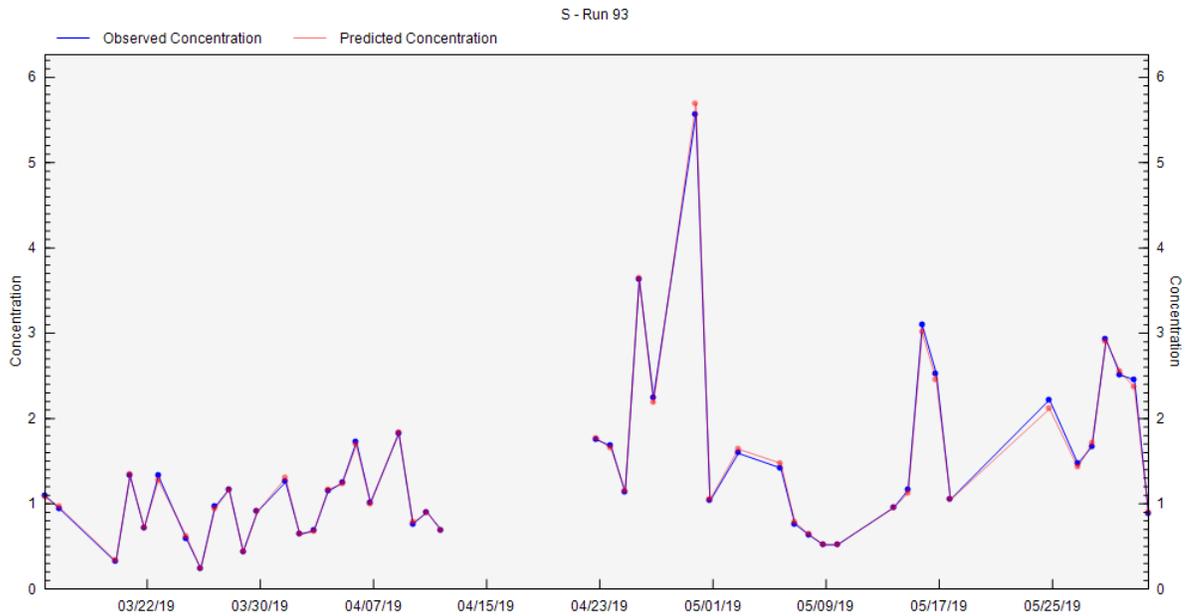


Figura 8.6: Serie de tiempo, con PMF, para la contribución elemental del S por la noche.

Se refleja al alza del mismo durante en el intervalo del 23 de abril al 19 de mayo, periodo que coincide con el pico de azufre (cuadro 8.6) y potasio (cuadro 8.7) descritos en la tesis, para el periodo de la noche. Además, la concentración observada coincide con la predicha por el programa.

Como se puede observar en las series de tiempo del hierro (figura 8.8) y el silicio (figura 8.9) se tiene el mismo comportamiento durante el periodo de muestreo, lo que refuerza que provienen de la misma fuente de emisión.

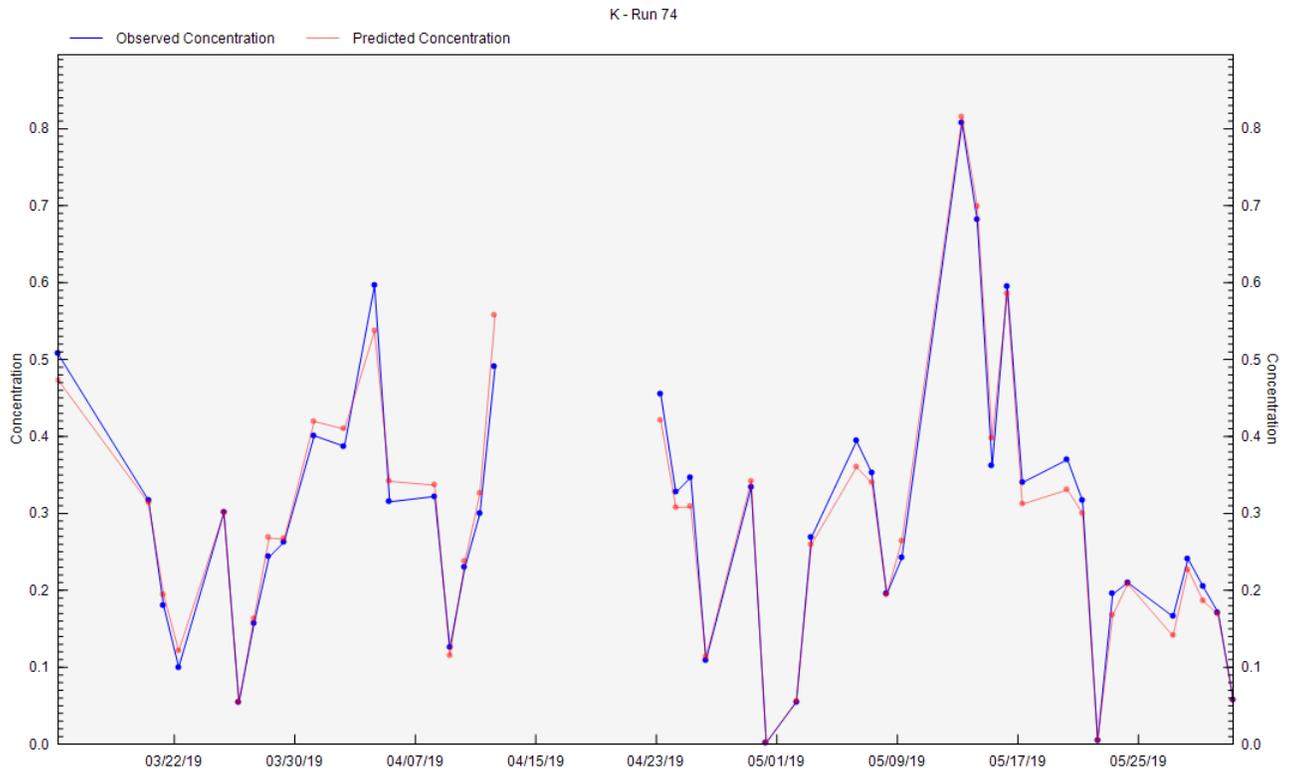


Figura 8.7: Serie de tiempo, con PMF, para la contribución elemental del K por la mañana.

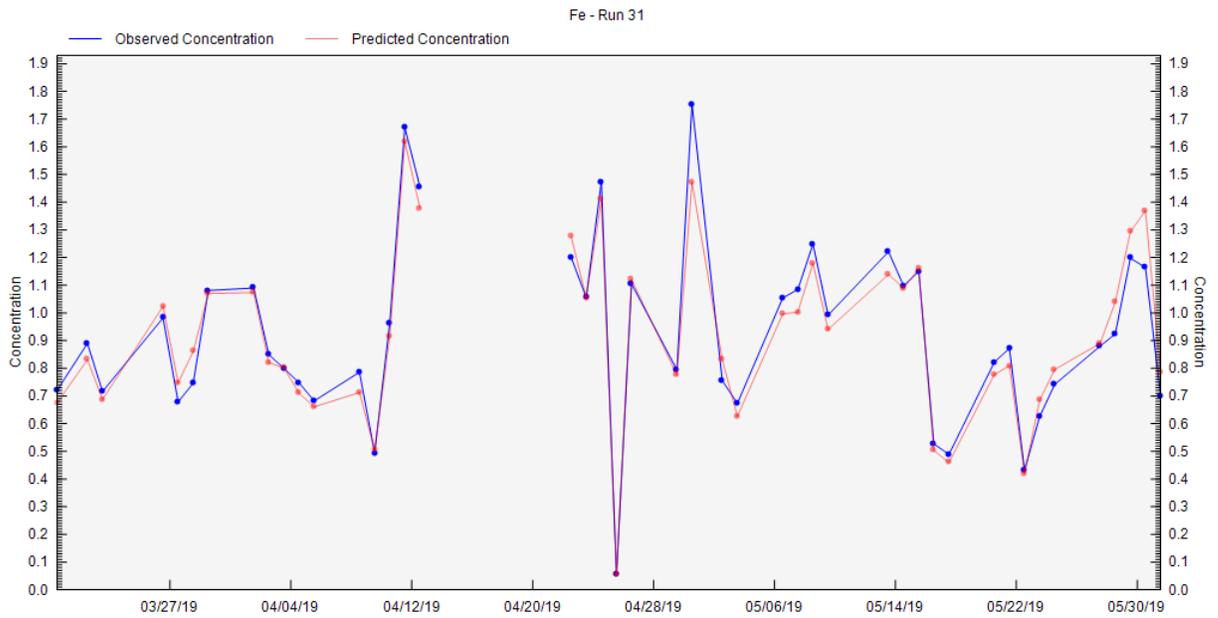


Figura 8.8: Serie de tiempo, con PMF, para la contribución elemental del Fe por la tarde.

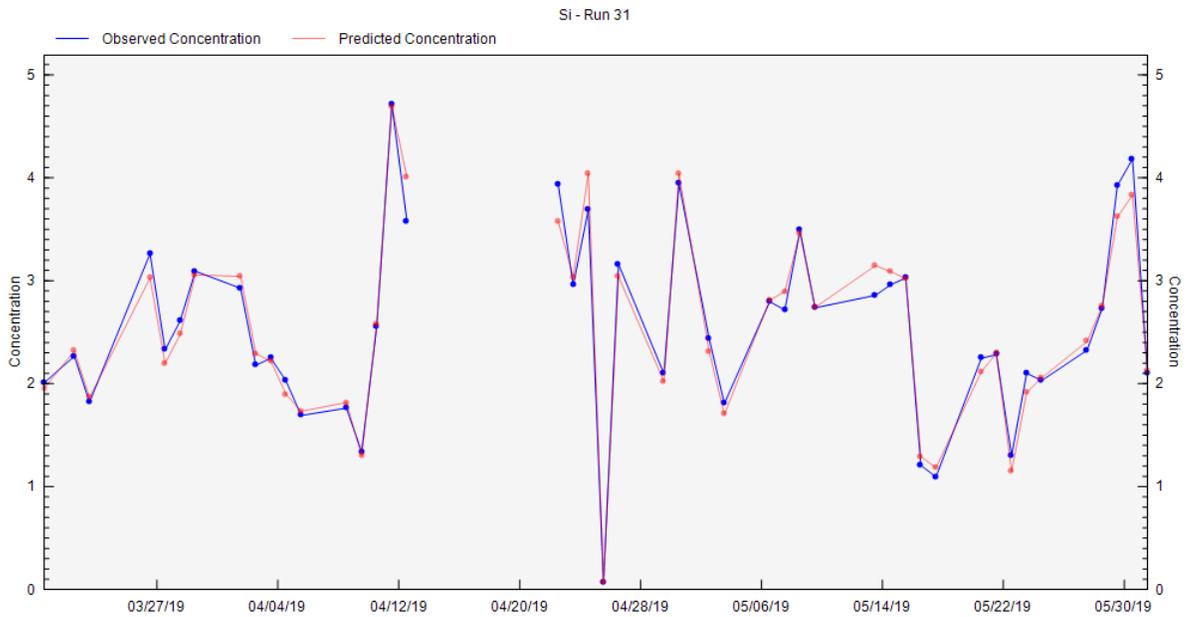


Figura 8.9: Serie de tiempo, con PMF, para la contribución elemental del Si por la tarde.

### 8.9. Mapa de incendios durante el mes de mayo de 2019.

La siguiente figura muestra el mapa de incendios en México durante el mes de mayo de 2019.



Figura 8.10: Mapa de incendios en México, durante el mes de mayo de 2019 [Justice,2002].

# Referencias

- [Aiken,2009] Aiken, A. C. et al. “Mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) – Part 1: Fine particle composition and organic source apportionment”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9: 6633–6653, 2009.
- [AirMetrics, S/N] Air Metrics, Environmental XPRT. “MiniVol TAS Tactical Air Sampler Operation Manual” Rev. 1.2. Springfield, OR. (USA).
- [Alba,1971] Alba Andrade, Fernando. “Aceleradores de partículas”, Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Washington, D.C, 1971.
- [Aldabe,2011] Aldabe, J. et al. “Chemical characterisation and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain)”, *Atmospheric Research*, 102: 191–205, 2011.
- [Aldape,1991] Aldape, F. et al. “Two year study of elemental composition of atmospheric aerosols in Mexico City”, *International Journal of PIXE*, 1 No. 4: 373-388, 1991.
- [Aldape,1993] Aldape, F. et al. “Temporal variations in elemental concentrations of atmospheric aerosols in Mexico City”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B7.5*: 304-307, 1993.
- [Aldape,1996] Aldape, F. et al. “PIXE analysis of atmospheric aerosols from a simultaneous three site sampling during the autumn of 1993 in Mexico City”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 109/110*: 502-505, 1996.
- [Aldape,2004] Aldape, F. et al. “Source apportionment of fine airborne particulate matter collected in the Mexico City Metropolitan Area”, *International Journal of PIXE*, 14 Nos. 3 & 4: 147-160, 2004.
- [Aldape,2005] Aldape F. et al. “Elemental composition and source identification of PM<sub>2.5</sub> particles collected in downtown Mexico City”, *International Journal of PIXE*, 15: 263-270, 2005.
- [Amaral,2015] Amaral, S. et al. “An Overview of Particulate Matter Measurement Instruments ”, *Atmosphere*, 6: 1327-1345, 2015.

- [Amptek,2019] Amptek. “Software Overview”, 2019. <https://www.amptek.com/software/dpp-mca-display-acquisition-software>. Consulta: 17/5/2020.
- [Anaya,2019] Anaya Corona, Lizeth. “Impacto de los Incendios Forestales en la Ciudad de México”, Evaluamos Riesgos por Naturaleza, México, 2019. [https://ern.com.mx/boletines/NotadeInteres/ERNterate\\_Nota\\_IncendiosForestales\\_y\\_Contaminacion\\_CDMX.pdf](https://ern.com.mx/boletines/NotadeInteres/ERNterate_Nota_IncendiosForestales_y_Contaminacion_CDMX.pdf). Consulta: 17/9/2020.
- [Andriani,2011] Andriani, E. et al. “Synergistic use of several receptor models (CMB, APCS and PMF) to interpret air quality data”, *Environmetrics*, 22: 789–797, 2011.
- [Arciniegas,2012] Arciniegas Suárez, César Augusto. “Diagnóstico y control de material particulado: partículas suspendidas totales y fracción respirable PM<sub>10</sub>”, 2012.
- [Báez,2007] Báez, P.A. et al. “Origin of trace elements and inorganic ions in PM<sub>10</sub> aerosols to the South of Mexico City”, *Atmospheric Research* 85: 52–63, 2007.
- [Baldauf,2001] Baldauf, R. W. et al., “Performance evaluation of the portable MiniVol particulate matter sampler”, *Atmospheric Environment*, 35: 6087-6091, 2001.
- [Barfoot,1984] Barfoot, K. M. et al. “Multi-elemental measurements of air particulate pollution at a site in Mexico City”, *Atmospheric Environment Vol. IS.: No. 2*. PP. 46:74-71. 1984.
- [Barrera,2012] Barrera, V. A. et al. “Contribution of Soil, Sulfate, and Biomass Burning Sources to the Elemental Composition of PM<sub>10</sub> from Mexico City”, *International Journal of Environmental Research*, 6-3: 597-612, 2012.
- [Barrera,2012] Barrera López, V. A. “Estudio de procedencia de PM<sub>10</sub> en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México con análisis elemental con las técnicas de PIXE y MicroPIXE y desarrollo de modelo receptor”, Ciudad de México, Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM, 2012.
- [Beaufort,1805] Beaufort, Sir. F. “Beaufort Wind Scale”, U.K. Royal Navy, 1805. <https://www.spc.noaa.gov/faq/tornado/beaufort.html>. Consulta: 17/5/2020.
- [Beuck,2011] Beuck, H. et al. “Assessment of sea salt and mineral dust contributions to PM<sub>10</sub> in NW Germany using tracer models and positive matrix factorization”, *Atmospheric Environment*, 45: 5813-5821, 2011.
- [Beckhoff,2006] Beckhoff, B. et al. “Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis”, ed. Springer, Alemania, 2006.
- [Blanco,2015] Blanco Jiménez, S., et al. “Evaluación de Partículas Suspendidas PM<sub>2.5</sub> en el Área Metropolitana de Monterrey”, Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), México, 39 pp., 2015.

- [Bravo,1988] Bravo A., H. et al. "Particulate carbon, a significant contributor to the visibility reduction of Mexico City", *Geofísica Internacional*, 27-2: 241-261, 1988.
- [Bravo,1960] Bravo A., H. "Variation of Different Pollutants in the Atmosphere of Mexico City", *Journal of the Air Pollution Control Association*, 10-6: 447-449, 1960.
- [Bravo,2006] Bravo, J. L., et al. "Influence of some meteorological parameters and forest fires on  $PM_{10}$  concentrations in southwest zone of Mexico Valley", *International Journal Environment and Pollution*, 26, No. 1, 2 y 3, 2006.
- [Brown,2015] Brown S. et al. "Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results", *Science of the Total Environment* 518–519: 626–635, 2015.
- [Carabalí,2019] Carabalí, G. et al. "Aerosol Optical Characteristics During the Biomass Burning Season in Southeastern Mexico", *Water Air & Soil Pollution*, 230: 241, 2019.
- [Castro,2018] Castro, T., et al. "Water-soluble inorganic ions of size-differentiated atmospheric particles from a suburban site of Mexico City", *Journal of Atmospheric Chemistry*, 75:155–169, 2018.
- [CEPIS,S/N] Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS). Manual de auto-instrucción "Conceptos básicos sobre meteorología de la contaminación del aire", México, SN.
- [Chow,1995] Chow, J. C. et al., "Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles", *Journal of the Air & Waste Management Association*, 45:5, 320-382, 1995.
- [Chow,2002] Chow, J. C. et al. "Chemical composition of  $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$  in Mexico City during winter 1997", *The Science of the Total Environment* 287: 177-201, 2002.
- [Cohen,1995] Cohen, Beverly S. y Hering, Susanne V. "Air sampling Instruments for evaluation of atmospheric contaminants", 8° Ed., ACGIH, Ohio, 1995.
- [Cortéz-Hernández,2014] CORTÉS-HERNÁNDEZ, V.E. et al. "Caracterización de aerosoles por quema de biomasa en el sureste de México", *Tecnología y Ciencias del Agua*. Vol. V, núm. 1, 2014, pp. 145-156.
- [Dahiya,2019] Dahiya, S. et al. "Base de datos de puntos críticos de emisiones globales de  $SO_2$ . Clasificación de las peores fuentes globales de contaminación por  $SO_2$ ", Greenpeace Environment Trust, 2019.
- [Davies,1979] Davies, D. et al. "A Cluster Separation Measure", *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, PAM-1: 2, 1979.

- [DelaMora,2012] De la Mora de la Mora, Gabriela. “Instalación de refinerías en la región de Tula en Hidalgo: análisis desde la modernidad”, *Estudios Sociales*, vol.20, no.40, México, 2012.
- [Díaz,2002] Díaz, R.V. et al. “Identification of airborne particulate sources, of samples collected in Ticomán, Mexico, using PIXE and multivariate analysis”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189: 249–253, 2002.
- [Díaz,2014] Díaz R.V. et al. “PIXE and XRF analysis of atmospheric aerosols from a site in the West area of Mexico City”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 318: 135–138, 2014.
- [Drebushchak,2008] Drebushchak, V. A. “The Peltier effect”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91: 311, 2008.
- [Ecotech,S/N] Ecotech Instruments. “Operation Manual Combo PM<sub>10</sub> & PM<sub>2.5</sub> sampler ECO-TECH Model AAS 271MINI”, Uttar Pradesh, India.
- [Edgerton,1999] Edgerton, S. A. et al. “Particulate Air Pollution in Mexico City: A Collaborative Research Project”, *Journal of the Air & Waste Management Association* . 49:1221-1229, 1999.
- [EPA,1996] EPA. “Air Quality Criteria for Particulate Matter”. EPA. Vol. 1., 1996.
- [Espinosa,2010] Espinosa A. et al. “Evaluation of uncertainty in correlated quantities: application to elemental analysis of atmospheric aerosols”. *Revista Mexicana de Física*, 56: 134–140, 2010.
- [Espinosa,2012] Espinosa A. et al. “Development of an X-Ray Fluorescence Spectrometer for Environmental Science Applications”. *Instrumentation Science & Technology*, 40: 603-617, 2012.
- [Flores,2001] Flores M., J. et al. “PIXE study of airborne particulate matter in northern Mexico City”, *International Journal of PIXE*, vol. 11, 1:61-67, 2001.
- [Friedlander,2000] Friedlander S.K. “Smoke, Dust and Haze”, 2a. Ed., Oxford University Press: Oxford, 2000.
- [Furusjö,2007] Furusjö, E, et al. “PM<sub>10</sub> source characterization at urban and highway roadside locations”, *Science of the Total Environment*, 387: 206–219, 2007.
- [García-Franco,2019] García-Franco, J. L. “Air quality in Mexico City during the fuel shortage of January 2019”, *Atmospheric Environment*, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117131>, 2019.

- [García-Reynoso,2007] García-Reynoso, J. A., et al. “Evaluación del riesgo por contaminantes criterio y formaldehído en la Ciudad de México”, *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 23: 4, México oct./dic., 2007.
- [Garza-Galindo,2018] Garza-Galindo R. et al. “Platinum concentration in PM<sub>2.5</sub> in the Mexico City Metropolitan Area: relationship to meteorological conditions”, *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, DOI: 10.1080/10807039.2018.1542292, 2018.
- [Garza-Galindo,2019] Garza-Galindo R. et al. “Spatial and temporal distribution of metals in PM<sub>2.5</sub> during 2013: assessment of wind patterns to the impacts of geogenic and anthropogenic sources”, *Environmental Monitoring and Assessment*, 191:165, 2019.
- [Gatti,1984] Gatti, E. et al. “Semiconductor drift chamber — An application of a novel charge transport scheme”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 225: 608-614, 1984.
- [GoogleE,2020] Google Earth, Versión 9.3.118.1 - WebAssembly with threads, 2020.
- [Gómez,2016] Gómez, V. et al. “<sup>14</sup>C content in aerosols in Mexico City”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 371: 365-369, 2016.
- [Hair,2010] Hair J. et al. “Multivariate data analysis: A Global Perspective. 7/e”, ed. Pearson Prentice Hall, Estados Unidos, 2010.
- [Hartigan,1975] Hartigan, J. “Clustering Algorithms”, ed. John Wiley & Sons, Inc., Estados Unidos, 1975.
- [Henry,1984] Henry, R.C et, al. “Review of Receptor Model Fundamentals”, *Atmospheric Environment*, 18:1507-1515, 1984.
- [Henry,1991] Henry, R.C. “Multivariate Receptor Models”, *Receptor Modeling for Air Quality Management*, P.K. Hopke, ed., Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 117-147, 1991.
- [Hernández-López,2016] Hernández-López, A. E. et al. “X-Ray Fluorescence Analysis of Fine Atmospheric Aerosols from a Site in Mexico City”, *Journal of Nuclear Physics, Material Sciences, Radiation and Applications* 4, No-:1, pp. 25–30, 2016.
- [Hien,2004] Hien, P. et al. “PMF receptor modelling of fine and coarse PM<sub>10</sub> in air masses governing monsoon conditions in Hanoi, northern Vietnam”, *Atmospheric Environment*, 38: 189–201, 2004.
- [Hinojosa-Baliño,2019] Hinojosa-Baliño, I. et al. “Distribution of PM<sub>2.5</sub> Air Pollution in Mexico City: Spatial Analysis with Land-Use Regression Model”, *Applied Sciences*, 9: 2936, 2019.
- [Hopke,1991] Hopke P.K. “Receptor modeling for air quality management”, ed. Elsevier, Países Bajos, 1991.

- [Hopke,2000] Hopke P.K. “A Guide to Positive Matrix Factorization”, Center for Air Resources Engineering and Science, Universidad Clarkson, Estados Unidos, 2000.
- [IEHIAS,2020] Integrated Environmental Health Impact<sub>info</sub> Assessment System, ”Positive matrix factorisation”, Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported License, 2020.
- [INEGI,2020] Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), 2020.
- [INE-SEMARNAT,2011] Instituto Nacional de Ecología y Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, “Guía metodológica para la estimación de emisiones de  $PM_{2.5}$ ”, S/Ed., México, 2011.
- [Inventario,2016] Inventario de Emisiones de la Ciudad de México 2016, contaminantes criterio, tóxicos y compuestos de efecto invernadero, CDMX, 2020.
- [Inventarios,2020] Inventarios de emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), 2020. <http://www.aire.cdmx.gob.mx/>. Consulta: 17/5/2020.
- [Jacob,1999] Jacob, Daniel J. “Introduction to Atmospheric Chemistry”, Princeton University Press, 1999.
- [Jee,2002] Jee, M. “Oils and Fats Authentication”, ed. Blackwell Publishing Ltd Editorial, Inglaterra, 2002.
- [Jeffrey,2003] Jeffrey, S. et al. “Atmospheric Chemistry and Air Pollution”, The Scientific World Journal, 3: 199-234, 2003.
- [Johnson,2006] Johnson, K. S. et al. “Aerosol composition and source apportionment in the Mexico City Metropolitan Area with PIXE/PESA/STIM and multivariate analysis”, Atmospheric Chemistry and Physics, 6: 4591–4600, 2006.
- [Justice,2002] Justice, C. O., et al. “The MODIS fire products”. Remote Sensing of Environment, 83(2): 244-262, 2002.
- [Kadachi,2012] Kadachi, A. et al. “Limits of detection in XRF spectroscopy”, X-Ray Spectrometry, 41, 5: 350-354, 2012.
- [Karydis,2010] Karydis, V. A. et al. “Simulating the fine and coarse inorganic particulate matter concentrations in a polluted megacity”, Atmospheric Environment 44: 608-620, 2010.
- [Kaufman,1990] Kaufman Leonard & Rousseeuw Peter J. “Finding Groups in Data, An Introduction to Cluster Analysis”, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 1990.
- [Landsberger,1999] Landsberger, Sheldon & Creatchman, Marsha. “Elemental Analysis of Airborne Particles”, Gordon and Breach Science Publishers, 1999.

- [Lee,1999] Lee, E. et al. "Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong", *Atmospheric Environment* 33: 3201-3212, 1999.
- [Maenhaut,1986] Maenhaut, W. "Analytical Techniques for Atmospheric Trace Elements", *Control and Fate of Atmospheric Trace Metals* pp. 259-301, 1986.
- [Malinowski,1977] Malinowski E. "Theory of Error in Factor Analysis", *Analytical Chemistry*, 49, 4: 606-612, 1977.
- [Malmqvist,1986] Malmqvist, G. "Comparison between PIXE and XRF for applications in art and archaeology", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 14: 1, Pages 86-92, 1986.
- [Manahan,1994] Manahan, Stanley E. "Environmental Chemistry", Sexta Edición, 1994.
- [Mancilla,2012] Mancilla, Y. et al. "A tunnel study to characterize PM<sub>2.5</sub> emissions from gasoline-powered vehicles in Monterrey, Mexico", *Atmospheric Environment* 59: 449-460, 2012.
- [Manousakas,2015] Manousakas, M. et al. "Source apportionment by PMF on elemental concentrations obtained by PIXE analysis of PM<sub>10</sub> samples collected at the vicinity of lignite power plants and mines in Megalopolis, Greece", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B* 349: 114-124, 2015.
- [Martinez,2000] Martinez, T. et al. "INAA of aerosol samples in Mexico City", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 244, No.1 : 127-131, 2000.
- [Martinez,2008] Martinez, T. et al. "Characterization of particulate matter from the Metropolitan Zone of the Valley of Mexico by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray analysis", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 276, No.3 : 799-806, 2008.
- [Martínez,2011] Martínez Cervantes, José Javier. "Aplicación del Modelaje Geoespacial en Geomática para estimar los niveles de partículas suspendidas PM<sub>10</sub> en la Cuenca Atmosférica del Valle de México", Tesis de Maestría, Centro de Investigaciones en Geografía y Geomática "ING. JORGE L. TAMAYO", A.C. Centro Geo, Ciudad de México, 2011.
- [Martínez-Carrillo,2011] Martínez Carrillo, Miguel Ángel, et al. "Atmospheric elemental concentration determined by Particle-Induced X-ray Emission at Tlaxcoapan in central Mexico, and its relation to Tula industrial-corridor emissions", *Microchemical Journal* 94: 48-52, 2010.
- [Masiol,2010] Masiol, M. et al. "Characterization of PM<sub>10</sub> sources in a coastal area near Venice (Italy): An application of factor-cluster analysis", *Chemosphere*, 80: 771-778, 2010.
- [Mejía,2017] Mejía Ponce, Lourdes Verónica. "Mejoras en el Espectrómetro de rayos X del Laboratorio de Aerosoles, IFUNAM"., Tesis de licenciatura, Ciudad de México Facultad de Ciencias, UNAM, 2017.

- [Mejía,2018] Mejía-Ponce, L. “Improvements to the X-ray Spectrometer at the Aerosol Laboratory, Instituto de Física, UNAM”. *Journal of Nuclear Physics Material Sciences Radiation and Applications*, 6: 57–60, 2018.
- [Mendoza,2019] Mendoza Flores, Juan Antonio. “Experimento para el Laboratorio de Física Contemporánea usando espectrometría de rayos X: Probabilidad de transferencia radiativa de vacantes”, Tesis de licenciatura, Ciudad de México Facultad de Ciencias, UNAM, 2019.
- [Miranda,1992] Miranda, J. et al. “A study of elemental contents in atmospheric aerosols in Mexico City”, *Atmósfera* 5: pp 95-108, 1992.
- [Miranda,1996] Miranda, J. “Modelos de Receptor para Aerosoles Atmosféricos”, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias, Depto. de Física, Laboratorio de Física Nuclear, 1996.
- [Miranda,1996] Miranda, J. et al. “A receptor model for atmospheric aerosols from a southwestern site in Mexico City”, *Atmospheric Environment* Vol. 30, No. 20, pp. 3471-3479, 1996.
- [Miranda,1998] Miranda, J. et al. “A study of atmospheric aerosols from five sites in Mexico city using PIXE”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 136 I.18: 970-974, 1998.
- [Miranda,2000] Miranda, J. et al. “Absolute Principal Component Analysis of Atmospheric Aerosols in Mexico City”, *Environmental Science and Pollution Research*, 7, 1: 14-18, 2000.
- [Miranda,2000] Miranda, Javier. “Evaluación de incertidumbre de datos experimentales”, Instituto de Física, UNAM, México.
- [Miranda,2004] Miranda, J. et al. “PIXE analysis of atmospheric aerosols from three sites in Mexico City”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 219–220: 157–160, 2004.
- [Miranda,2004] Miranda, J. et al. “The possible influence of volcanic emissions on atmospheric aerosols in the city of Colima, Mexico”, *Environmental Pollution* 127: 271–279, 2004.
- [Miranda,2005] Miranda, J. et al. “PIXE analysis of atmospheric aerosols in Mexico City”, *X-Ray Spectrometry*, 34: 315–319, 2005.
- [Miranda,2014] Miranda, J. “Manual de procedimientos de seguridad, Laboratorio de Aerosoles Versión 1.0”. Ciudad de México: Instituto de Física, UNAM, 2014.
- [Miranda,2016] Miranda, J. “Apuntes de Laboratorio de Física contemporánea II”. UNAM. Ciudad de México: Sin editorial, 2016.
- [Molia,2010] Molina L. T. et al. “An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10: 8697–8760, 2010.

- [Morton-Bermea,2018] Morton-Bermea, O. et al. “Atmospheric PM<sub>2.5</sub> Mercury in the Metropolitan Area of Mexico City”, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 100: 588–592, 2018.
- [Morton-Bermea,2018] Morton-Bermea, O. et al. “Recognition of the importance of geogenic sources in the content of metals in PM<sub>2.5</sub> collected in the Mexico City Metropolitan Area”, *Environmental Monitoring and Assessment*, 190: 83, 2018.
- [Moya,2004] Moya, M. et al. “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, 2004.
- [Mugica,2002] Mugica, V. et al. “Temporal and spatial variations of metal content in TSP and PM<sub>10</sub> in Mexico City during 1996 –1998”, *Aerosol Science* 33: 91–102, 2002.
- [Mugica,2009] Mugica, V. et al. “PM composition and source reconciliation in Mexico City”, *Atmospheric Environment* 43: 5068–5074, 2009.
- [Mugica,2016] Mugica, V. “Determinación de Factores de Emisión de Bióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>), Partículas en suspensión de 2.5 y 10 micras (PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>10</sub>) y contaminantes de vida corta, Metano (CH<sub>4</sub>) y Carbono negro por prácticas de Quema Agrícola”, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), 2016.
- [Muñoz,1995] Muñoz Melendez, Gabriela. “Análisis de Aerosoles por fluorescencia de rayos X”, Ciudad de México, UNAM, Tesis de Maestría, 1995.
- [NOM,2020] Normas Oficiales Mexicanas, 2020. <https://www.gob.mx/salud/en/documentos/normas-oficiales-mexicanas-9705>. Consulta: 17/5/2020.
- [NOM,2019] Secretaría de Gobernación. “NORMA Oficial Mexicana NOM-172-SEMARNAT-2019, Lineamientos para la obtención y comunicación del Índice de Calidad del Aire y Riesgos a la Salud”, *Diario Oficial de la Federación*, 2019. [https://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5579387&fecha=20/11/2019](https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5579387&fecha=20/11/2019). Consulta: 14/9/2020.
- [NOM,2014] Secretaría de Gobernación. “NORMA Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-2014, Salud ambiental. Valores límite permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en el aire ambiente y criterios para su evaluación.”, *Diario Oficial de la Federación*, 2014. [http://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5357042&fecha=20/08/2014](http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5357042&fecha=20/08/2014). Consulta: 14/9/2020.
- [Norris,2014] Norris G. et al. “EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide”, U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development Washington, Estados Unidos, 2014.

- [OHAUS,1988] OHAUS Corporation. OHAUS GA Series Electronic Balance, Sin editorial, Estados Unidos, 1988.
- [Olivares,2019] Olivares Salazar, Sara E., “Determinación de fuentes de emisión de material particulado en la Zona Metropolitana de Querétaro, usando el modelo PMF”, Tesis de Maestría, Ciudad de México, Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM, 2019.
- [OMS,2020] Organización Mundial de la Salud (OMS), 2020. [https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)  
Consulta: 17/5/2020.
- [Paatero,1993] Paatero, P. et al. “Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems”, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 18: 183-194, 1993.
- [Paatero,1994] Paatero, P. et al. “Positive Matrix Factorization: A Non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values”, *Environmetrics*, 5: 111-126, 1994.
- [Paatero,1997] Paatero, P. “Least squares formulation of robust non-negative factor analysis”, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 37: 23–35, 1997.
- [Paatero,2014] Paatero, P. “Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions”, *Atmospheric Measurement Techniques*, 7: 781–797, 2014.
- [Paredes-Gutiérrez,1997] Paredes-Gutiérrez, R. et al. “Comparative study of elemental contents in atmospheric aerosols from three sites in Mexico City using PIXE”, *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 13, 2:81-85, 1997.
- [Pegueros,1990] Pegueros Vazquez, Javier Ricardo. “Medición de coeficientes máxicos de atenuación de rayos X”, Tesis LICENCIATURA, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México., Tot. Pag. 93., 1990.
- [Pires,2008] Pires, J. et al. “Management of air quality monitoring using principal component and cluster analysis—Part I: SO<sub>2</sub> and PM<sub>10</sub>”, *Atmospheric Environment*, 42: 1249–1260, 2008.
- [Polissar,1996] Polissar, A. et al. “The ratio of Aerosol Optical Absorption Coefficients to sulfur concentrations, as an indicator of smoke from forest fires when sampling in polar regions”, *Atmospheric Environment*, 30: 7, pp. 1147-1157, 1996.
- [Querol,2001] Querol, X. et al. “PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> source apportionment in the Barcelona Metropolitan Area, Catalonia, Spain”. *Atmospheric Environment*, 35: 6407-6419, 2001.
- [Querol,2008] Querol, X. et al. “PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8: 111–128, 2008.

- [Quintana-Belmares,2018] Quintana-Belmares, R. et al. “Urban particulate matter induces the expression of receptors for early and late adhesion molecules on human monocytes”, *Environmental Research* 167: 283–291, 2018.
- [REDMET,2019] Red de Meteorología y Radiación Solar (REDMET), Base de Datos, Gobierno de la Ciudad de México, 2019. <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc='aKBi'>. Consulta: 17/5/2020.
- [Reynoso-Cruces, 2020] Reynoso-Cruces, S. “Muestreo y análisis elemental del aerosol atmosférico presente en un ambiente de trabajo”, Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. de México, 2020.
- [Roca,2017] Roca Pere, Mester. “Exposición de los niños a partículas ultrafinas en Barcelona”, Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, España, 2017.
- [Rhodes,1972] Rhodes, J.R. et al. “Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Air Particulates in Texas”, *Environmental Science & Technology*, 6: 922-927, 1972.
- [Rodríguez,2019] Rodríguez, M. G. et al. “A study of dust airborne particles collected by vehicular traffic from the atmosphere of southern megalopolis Mexico City”, *Environmental Systems Research*, 8: 16, 2019.
- [Rodríguez,2019] Rodríguez, D. “Así se mide la contaminación en México”, Ediciones EL PAÍS S.L., 2019. [https://verne.elpais.com/verne/2019/05/14/mexico/1557860538\\_642874.html](https://verne.elpais.com/verne/2019/05/14/mexico/1557860538_642874.html). Consulta: 17/5/2020.
- [Saitoh,1999] Saitoh, K. et al. “Characterization of fine particle components in Mexico City”, *International Journal of PIXE*, 19: 387-369, 1999.
- [Salcedo,2006] Salcedo, D. et al. “Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry: results from the CENICA Super-site”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6: 925–946, 2006.
- [Salcido,2019] Salcido, A. et al. “Air Pollution Flow Patterns in the Mexico City Region”, *Climate*, 7: 128, 2019.
- [Saloman,1988] Saloman, E.B., et al. “X-ray Attenuation Cross Sections for Energies 100 eV to 100 keV and Elements Z = 1 to Z = 92”, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 38, No. 1: 1-197, 1988.
- [Santibañez-Andrade,2019] Santibañez-Andrade, M. et al. “Airborne particulate matter induces mitotic slippage and chromosomal missegregation through disruption of the spindle assembly checkpoint (SAC)”, *Chemosphere* 235: 794-804, 2019.
- [SEDEMA,2020] Secretaría del Medio Ambiente (SEDEMA), Gobierno de la Ciudad de México, 2020. <http://www.aire.cdmx.gob.mx>. Consulta: 17/5/2020.

- [SEDESA,2019] Secretaría de Salud de la Ciudad de México (SEDESA), 2020. <https://www.salud.cdmx.gob.mx/comunicacion/nota/14052019-secretaria-de-salud-de-la-ciudad-de-mexico-mantiene-alerta-por-contingencia-ambiental>. Consulta: 17/5/2020.
- [SEMARNAT,2013] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), “Calidad del Aire: Una práctica de vida”, Cuadernos de divulgación ambiental, 1ra edición, Ciudad de México, México, 2013.
- [Siafa,2019] Siafa. Muestreador Táctico de Material Particulado en Suspensión fracciones PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> y TSP. marca AIRMETRICS, serie MiniVol TAS, 2019. <https://infotechsistemas.com.ar/siafa/detalle.php?id=27>. Consulta: 17/5/2020.
- [Soo,2016] Soo, J. et al. “Air sampling filtration media: Collection efficiency for respirable size-selective sampling”, Aerosol Science and Technology, 50: 1, 76-87, 2016.
- [StatSoft,2011] STATISTICA (Data analysis software system),version 10, StatSoft, Inc., Tulsa, OK, EUA, 2011. [www.statsoft.com](http://www.statsoft.com). Consulta: 17/5/2020.
- [Stein,2015] Stein, A., et al. “NOAA’s HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. Bulletin of the American Meteorological Society, 96: 12, 2059-2077.
- [Takahama,2013] Takahama, S. et al. “Submicron organic aerosol in Tijuana, Mexico, from local and Southern California sources during the CalMex campaign”, Atmospheric Environment, 70: 500-512, 2013.
- [Taylor,1997] Taylor, John R. “An Introduction to Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements”, University Science Books 2° ed., Estados Unidos, 1997.
- [Tilevik,2017] Tilevik, A. “Evaluation of clustering methods for analyzing drug cytokine profiles”, Karlstads Universitet, 2017. <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1145108/FULLTEXT01.pdf>. Consulta: 17/5/2020.
- [Tovalin-Ahumada,2007] Tovalin-Ahumada, H. et al. “Personal exposure to PM<sub>2.5</sub> and element composition. A comparison between outdoor and indoor workers from two Mexican cities”, Atmospheric Environment 41: 7401–7413, 2007.
- [Trujillo,2013] Trujillo Navarrete, Balter. “Morfología y composición química del aerosol proveniente de fuentes fijas en la Cd. de Chihuahua, México”. Centro de investigación en materiales avanzados, S.C.Posgrado: CIMAV, 2013.
- [Tyagi,2012] Tyagi, V. et al. “PM<sub>10</sub> and Heavy Metals in Suburban and Rural Atmospheric Environments of Northern India”, Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste, 16: 175-182, 2012.

- [Tzompa-Sosa,2016] Tzompa-Sosa, Zitely A., et al. "Contribution of Biomass Burning to Carbonaceous Aerosols in Mexico City during May 2013", *Aerosol and Air Quality Research*, 16: 114–124, 2016.
- [Valentinuzzi,2008] Valentinuzzi, María Cecilia. "Análisis por fluorescencia de rayos X: Implementación de guías de haces en reflexión total", Universidad Nacional de Córdoba, 2008.
- [Van,2002] Van Grieken René E. & Markowicz Andrzej A. "Handbook of X-Ray Spectrometry", Second Edition, Marcel Dekker, Inc., Estados Unidos, 2002.
- [Vassilev, 2010] Vassilev, Stanislav V. et al. "An overview of the chemical composition of biomass", *Fuel* 89: 913–933, 2010.
- [Vega,1997] Vega, E. et al. "Application of a Chemical Mass Balance Receptor Model to Respirable Particulate Matter in Mexico City", *Air & Waste Management Association* 47: 524-529, 1997.
- [Vega,2001] Vega, E. et al. "Chemical composition of fugitive dust emitters in Mexico City", *Atmospheric Environment* 35: 4033–4039, 2001.
- [Vega,2004] Vega, E. et al. "Analysis of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in the Atmosphere of Mexico City during 2000-2002", *Journal of the Air & Waste Management Association*, 54: 7, 786-798, 2004.
- [Vega,2009] Vega, E. et al. "Fine Particle Receptor Modeling in the Atmosphere of Mexico City", *Journal of the Air & Waste Management Association*, 59: 12, 1417-1428, 2009.
- [Vega,2010] Vega, E. et al. "Particulate Air Pollution in Mexico City: A Detailed View", *Aerosol and Air Quality Research*, 10: 193–211, 2010.
- [Vega,2011] Vega, E. et al. "Chemical composition of fine particles in Mexico City during 2003–2004", *Atmospheric Pollution Research* 2: 477-483, 2011.
- [Vekemans,1994] Vekemans, B. et. al. "Analysis of X-ray Spectra by Iterative Least Squares (AXIL) : New Developments". *X-Ray Spectrometry*, 23, 278-285, 1994.
- [Watson,1979] Watson, John George. "Chemical element balance receptor model methodology for assessing the sources of fine and total suspended particulate matter in Portland, Oregon", *Scholar Archive*. 317, 1979.
- [Weber,2019] Weber, S. et al. "Comparison of PM<sub>10</sub> Sources Profiles at 15 French Sites Using a Harmonized Constrained Positive Matrix Factorization Approach", *Atmosphere*, 10: 310, 2019.
- [WHO,2006] World Health Organization (WHO), "WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, Global update 2005, Summary of risk assessment", Suiza, 2006.

- [Wise,2011] Wise S. et al. "Certificate of Analysis Standard Reference Material® 2783 Air Particulate on Filter Media", National Institute of Standards & Technology, Estados Unidos, 2011.
- [Wold,1987] Wold, S. et al. "Principal Component Analysis", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2: 37-52, 1987.
- [Yatkin,2008] Yatkin, S. et al. "Source apportionment of PM10 and PM2.5 using positive matrix factorization and chemical mass balance in Izmir, Turkey", *Science of the Total Environment*, 390: 109-123, 2008.