



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

**ESTUDIO DE PROCEDENCIA DE PM10 EN LA ZONA  
METROPOLITANA DE LA CIUDAD DE MÉXICO CON ANÁLISIS  
ELEMENTAL CON LAS TÉCNICAS DE PIXE Y MICROPIXE Y  
DESARROLLO DE MODELO DE RECEPTOR**

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA:

**BARRERA LÓPEZ VALTER ARMANDO**

ASESOR: MIRANDA MARTIN DEL CAMPO JAVIER

Ciudad Universitaria, Cd. Mx.,

2012



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

**ESTUDIO DE PROCEDENCIA DE PM<sub>10</sub> EN LA ZONA METROPOLITANA DE LA CIUDAD DE MÉXICO CON ANÁLISIS ELEMENTAL CON LAS TECNICAS DE PIXE Y MICROPIXE Y DESARROLLO DE MODELO DE RECEPTOR.**

		<b><u>CONTENIDO</u></b>
	LISTA DE FIGURAS	
	LISTA DE TABLAS	
	RESUMEN	
	<b>INTRODUCCION</b>	
	OBJETIVO	
	OBJETIVOS ESPECIFICOS	
	HIPOTESIS	
<b>1</b>	<b><u>CAPITULO 1. Estado del Arte.</u></b>	<b>1</b>
1.1	Antecedentes de la Contaminación del Aire.	1
1.2	Contaminación por aeropartículas en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM).	2
1.3	Estudios en materia de partículas suspendidas en la ZMCM.	6
1.4	Macrocampañas y principales estudios de Partículas Suspendidas en la ZMCM.	9
	Referencias	21
<b>2</b>	<b><u>CAPITULO 2: Conceptos Básicos</u></b>	<b>27</b>
2.1	Aerosoles atmosféricos	27
2.1.1	Procesos de Formación.	29
2.1.2	Clasificación de los Aerosoles.	29
2.1.3	Efectos de los aerosoles.	32
	Referencias Capítulo 1	34
<b>3</b>	<b><u>CAPITULO 2: Técnicas Analíticas Nucleares</u></b>	<b>36</b>
3.1	Técnicas Analíticas de Espectrometrías de Rayos X.	36
3.1.1	Emisión de Rayos X.	37
3.1.2	Ionización.	38
3.1.3	Rayos X característicos	38
3.1.4	Detección de Rayos X.	39
3.1.5	Sistemas electrónicos en la Detección de Rayos X.	40
3.2	Técnica Analítica. Fluorescencia de Rayos X.	41
3.2.1	Instrumentación para XRF.	43
3.3	Técnica Analítica. Emisión de Rayos X inducida por partículas.	43
3.3.1	Sección Eficaz de Producción de Rayos X.	44
3.3.2	Instrumentación para PIXE	45
3.3.3	Estudios de aerosoles atmosféricos con la técnica de PIXE en la ZMCM.	48
3.3	Técnica Analítica. microPIXE	53
3.3.1	Instrumentación para microPIXE	54
	Referencias	57

<b>4</b>	<b>CAPITULO 4. Desarrollo Experimental.</b>	60
4.1	Metodología y diseño de campaña de Muestreo.	60
4.2	Sitios Seleccionados.	61
4.3	Equipo Experimental.	62
4.3.1	Equipo de colecta o muestreo.	63
4.3.2	Selección de Filtros.	64
4.4	Preparación de los filtros	65
4.4.1	Medición de las masas de los filtros	65
4.4.2	Almacenamiento y transporte de los portafiltros.	65
4.4.3	Colección de la muestra.	66
4.4.4	Descarga de la muestra.	66
4.5	Medición de la masa de los filtros	66
4.6	Análisis mediante la técnica de PIXE	67
4.6.1	Preparación de muestras colectadas en la ZMCM.	67
4.6.2	Análisis de los filtros expuestos mediante PIXE.	67
4.7	Análisis mediante la técnica de microPIXE	68
4.8	Análisis mediante la técnica de XRF	70
	Referencias	71
<b>5</b>	<b>CAPITULO 5: Resultados y Discusión</b>	72
5.1	Resultados del Análisis Gravimétrico.	72
5.2	Concentraciones elementales mediante la técnica de PIXE y XRF.	75
5.3	Aplicación del modelo matemático de PMF	80
5.4	Aplicación de modelos matemáticos meteorológico HYSPLIT	93
5.5	Aplicación de la técnica de microPIXE.	100
5.6	Discusión	106
<b>6</b>	<b>CAPITULO 6: Conclusiones</b>	109
	Referencias	111
	<b>APENDICE A: Modelos Matemáticos</b>	113
A.1	Teoría de Modelos de Receptor.	113
A.1.1	Modelos de Receptor.	114
A.1.2	Balace Químico de Masas.	115
A.1.3	Modelos Multivariados	116
A.1.4	Factorización por Matriz Positiva	117
	Referencias	119
	(mas ocho hojas, por modificación del formato en tesis unam)	

<b>LISTA DE FIGURAS</b>		
1.1	Mosaico de calidad del aire de PM <sub>10</sub> en la Ciudad de México durante 2009	3
1.2	a) Emisiones de PM <sub>10</sub> por sector b) Distribución horaria de PM <sub>10</sub> como promedio.	5
1.3	Distribución espacial de las emisiones de PM <sub>10</sub> en la ZMCM.	5
1.4	Tendencia de las partículas PST, PM <sub>10</sub> , PM <sub>2.5</sub> y Pb en el aire ambiente de la Ciudad de México en el periodo 1990-2008.	6
2.1	Partícula Irregular y sus Esferas Equivalentes.	27
2.2	Caracterización partículas de diversos tamaños.	28
2.3	Mecanismos principales de los Aerosoles	30
3.1	Proceso de emisión de rayos X característicos en un átomo.	37
3.2	Proceso de generación de rayos X y emisión de electrones Auger.	38
3.3	Transiciones atómicas para el análisis con espectroscopías de rayos X.	39
3.4	Esquema de un detector semiconductor	40
3.5	Resolución en energía para diversos tipos de espectrómetros de rayos X	42
3.6	Representación esquemática del dispositivo empleado en XRF.	43
3.7	Secciones eficaces de ionización de las capas K y L para protones en función de su energía de incidencia y del número atómico del átomo irradiado	45
3.8	Representación esquemática del dispositivo empleado en PIXE	45
3.9	a) Curva de respuesta típica del sistema de detección de rayos X, en función del número atómico, para líneas K b) Espectro característico con automática indicación de radiación de fondo mostrado por medio del programa de GUPIX	47
3.10	Espectro Característico de PIXE	47
3.11	Imagen secundaria de una rejilla de Cobre obtenida con la microsonda de iones.	54
3.12	Arreglo de Cámara de Dispersión, cuádruplos magnéticos y sistema de barrido de haz.	55
3.13	Datos obtenidos por medio del análisis con la microsonda de iones	56
4.1	Ubicación de las estaciones de monitoreo 2009 en la ZMCM.	62
4.2	Componentes del Equipo Mini-Vol Portable Air Sampler.	63
4.3	Sitios de Muestreo a) Zona Norte. b) Zona Centro. c) Zona Sur.	65
4.4	Estructura del portafiltros en un equipo Mini-Vol.	66
4.5	a) Corte de filtro de policarbonato muestreado. b) Colocación de filtros en el soporte metálico giratorio.	67
4.6	a) Colocación de soporte metálico en cámara de irradiación. b) Acelerador Van de Graff 3.75 MeV de la Universidad de Chile.	68
4.7	Colección de fotos del proceso de irradiación.	69
4.8	a) Arreglo de cámara de irradiación con tubo de rayos X. b) Vista lateral del Equipo de XRF incluyendo los equipos de electrónica nuclear.	70
5.1	Concentración promedio de PM <sub>10</sub> en función del mes de muestreo para el año 2009	74
5.2	Concentraciones elementales promedio de PM <sub>10</sub> obtenidas mediante PIXE	75
5.3	Concentración gravimétrica y elemental mediante PIXE para los tres sitios	77
5.4	Concentraciones totales obtenidas con PIXE para las tres zonas de estudio	78
5.5	Contribuciones de fuentes por medio de PMF para la zona norte	81
5.6	Contribuciones de fuentes por medio de PMF para la zona centro	82
5.7	Contribuciones de fuentes por medio de PMF para la zona sur	82
5.8	Concentración de cada elemento en las diferentes fuentes obtenidas para la zona norte	83
5.9	Concentración de cada elemento en las diferentes fuentes obtenidas para la zona centro.	84
5.10	Concentración de cada elemento en las diferentes fuentes obtenidas para la zona sur	84
5.11	Concentraciones de los dos factores de origen de suelo encontrados en la zona centro	85

5.12	Concentraciones elementales de factores de origen de suelo en las tres zonas con PMF	85
5.13	Concentración elemental total de factores de origen de suelo en las tres zonas con PMF	86
5.14	Comparación de concentraciones elementales y los factores de suelo	88
5.15	Concentraciones elementales del factor quema de biomasa obtenido mediante PMF	89
5.16	Concentraciones elementales del factor industria/combustible obtenido mediante PMF	89
5.17	Serie de tiempo de la concentración del factor de origen de suelo total para los tres sitios	90
5.18	Serie de tiempo de la concentración del factor de quema de biomasa para los tres sitios	90
5.19	Serie de tiempo de la concentración del factor sulfato para los tres sitios	91
5.20	Serie de tiempo de la concentración del factor industria/combustible para los tres sitios.	91
5.21	Modelo de retrotrayectoria HYSPLIT para el día 7 de Enero de 2009.	95
5.22	Trayectorias con HYSPLIT para eventos de origen de suelo y sulfatos en el mes de Febrero.	96
5.23	Concentraciones de SO <sub>2</sub> y factor de sulfato en las tres zonas de estudio.	97
5.24	Modelo de trayectoria hacia atrás HYSPLIT del factor de sulfatos durante el día 4 de Mayo	98
5.25	Viento para las zonas centro y sur, para el día 4 de Mayo del 2009.	98
5.26	Episodios de quema de biomasa con incendios registrados a) 18 de Febrero b) 28 de Mayo.	99
5.27	Figura de microPIXE para el día domingo 15 de Febrero, zona norte.	101
5.28	Figura de microPIXE para el día domingo 15 de Febrero, zona norte. (Otra sección)	102
5.29	Figura de microPIXE para el día viernes 6 de Febrero.	103
5.30	Figura de microPIXE para el día viernes 6 de Febrero. (Otra sección)	104
5.31	Figura de microPIXE para el día viernes 6 de Febrero. (Otra sección)	105
	(mas ocho hojas, por modificación del formato en tesis unam)	
	<b>LISTA DE TABLAS</b>	
1.1	Emisiones anuales de contaminantes en la ZMVM y contribución por entidad, 2008	5
1.2	Cronografía estudios de partículas atmosféricas medidas en la ZMCM.	14
2.1	Características de Aerosoles Atmosféricos	31
3.1	Estudios de aerosoles atmosféricos analizados mediante la técnica de PIXE, con fuentes de emisión asociadas	49
4.1	Sitios de Muestreo Seleccionados	61
4.2	Características de Filtros Seleccionados	64
5.1	Concentraciones gravimétricas medidas en los tres sitios durante el muestreo.	72
5.2	Resultados de concentraciones gravimétricas de PM <sub>10</sub> y su comparación con datos obtenidos de la RAMA-SMA.	74
5.3	Concentración gravimétrica por zona de colecta en cada día de la semana.	75
5.4	Concentraciones elementales medias obtenidas para cada sitio mediante PIXE y XRF.	79
5.5	Comparativo de concentraciones elementales de PM <sub>10</sub> con las registradas durante el año 2002 en la zona centro	79
5.6	Factores encontrados en PM <sub>10</sub> con la aplicación del modelo de PMF en los tres sitios.	81
5.7	Factores de enriquecimiento relativo a Si con polvos fugitivos	87
5.8	Relación de elementos en función del Si en las fuentes encontradas con PMF	87
5.9	Episodios de concentraciones por arriba del promedio observadas durante el muestreo del 2009.	92
5.10	Análisis con HYSPLIT de los eventos con altas concentraciones encontrados con PMF.	94
5.11	Filtros seleccionados para el análisis de microPIXE	100
	(mas ocho hojas, por modificación del formato en tesis unam)	

## **RESUMEN**

En los últimos años uno de los contaminantes que ha causado mayor interés son las partículas suspendidas principalmente las menores que  $10\ \mu\text{m}$  de diámetro o  $\text{PM}_{10}$ , puesto que no se ha podido disminuir de manera constante en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), a pesar de muchos esfuerzos realizados. Esto se debe a que existen gran cantidad de fenómenos físicos y químicos que ocurren y modifican a las partículas suspendidas, más aún en las grandes ciudades donde se asocian otras características como la mayor cantidad de fuentes de emisión tanto antropológicas como naturales, y de los subsiguientes procesos químicos que se generan como es el caso de la ZMCM. La importancia en su disminución radica en los daños que ocasionan a la salud pública.

Este trabajo consistió en un estudio de aerosoles atmosféricos de  $\text{PM}_{10}$  durante el primer semestre del 2009 mediante su colecta de 24 h cada tercer día en tres zonas de la ZMCM (norte, centro y sur) mediante equipos Mini-Vol. Posteriormente su análisis se realizó con las técnicas analíticas nucleares de PIXE, XRF y microPIXE con las que se determinaron las concentraciones de 16 elementos que principalmente conforman la parte inorgánica que incluye a elementos marcadores y trazas y que representan al menos el 15 % de la masa total de  $\text{PM}_{10}$ .

A partir de los resultados obtenidos, se les aplicó el modelo matemático de PMF para obtener las asociaciones de elementos que indiquen de que fuente de emisión provienen. Así entonces, se encontraron factores de origen de suelo, industria-combustible, sulfatos, y de quema de biomasa. Posteriormente, se identificaron los días con concentraciones más altas para verificar su origen mediante el modelo de retrotrayectoria HYSPLIT y se verificó su composición y origen con otros estudios y/o bases de datos. Finalmente se verificaron las asociaciones obtenidas con PMF en los filtros de los episodios mediante el análisis de partícula individual realizado con la técnica de microPIXE.

## **ESTRUCTURA DE LA TESIS**

En el Capítulo 1 se presenta la cronología de los estudios de los contaminantes del aire, específicamente de las partículas suspendidas, su evolución y desarrollo en la Ciudad de México, así como las ventajas y carencias que se tienen en su evaluación. En el Capítulo 2 se definen las principales características de las partículas suspendidas en la atmósfera, así como sus efectos en el ambiente y en la salud del ser humano.

En el Capítulo 3 se describen los principios físicos de las técnicas analíticas nucleares empleadas en este trabajo, así como de los estudios realizados previamente en la Ciudad de México.

El Capítulo 4 expone el procedimiento experimental desarrollado en el presente estudio, posteriormente en el Capítulo 5 se muestran los resultados obtenidos, así como la discusión de los mismos. Finalmente el Capítulo 6 señala las conclusiones obtenidas en el trabajo.

## INTRODUCCIÓN.

En las décadas recientes se ha despertado un gran interés por tratar de estudiar, conocer, medir, evaluar, minimizar y regular la emisión de los contaminantes atmosféricos, especialmente en las grandes ciudades, como es el caso de la Ciudad de México. Donde se han diseñado diferentes criterios para su evaluación, definido estrategias de control y desarrollado diversas técnicas de monitoreo, teniendo en cuenta factores políticos, sociales y económicos, además de geográficos, pero sobre todo considerando sus grandes inmediaciones, que abarcan zonas del Estado de México y del Estado de Hidalgo, que la ubican dentro del mismo plato topográfico, llamado “Zona Metropolitana de la Ciudad de México” (ZMCM), y que colectivamente resulta ser una región con más de 20 millones de habitantes, que originan el movimiento de 4.5 millones de vehículos y 35 000 industrias. Aunado a esto, sus características geográficas hacen que el aire en esta zona presente 23 % menos oxígeno que en el nivel del mar; esto propicia una mayor cantidad de inhalación respiratoria por el ser humano para obtener la dosis de oxígeno adecuada.

Las mediciones en campo han representado la forma más convincente para conocer la composición de los contaminantes del aire en la ZMCM, además de identificar la contribución de los diversos tipos de fuentes a las concentraciones de dichos contaminantes. Los estudios de la contaminación de la ZMCM se remontan a los años sesenta (Bravo, 1960). Se ha visto que su composición ha variado paulatinamente. Si bien se han logrado disminuir en años recientes contaminantes como el bióxido de azufre, monóxido de carbono y plomo, existen otros que han aumentado ligeramente, como es el caso del ozono y las partículas suspendidas o aerosoles atmosféricos (Molina, 2002).

Estas últimas se definen como la suspensión de un líquido fino o de partículas sólidas dentro de un sistema gaseoso que lo rodea. Este término se aplica particularmente a las partículas con dimensiones inferiores a 50  $\mu\text{m}$  (Parker, 1993). Han adquirido un especial interés, debido a que son principalmente responsables de ocasionar o agravar efectos importantes en la salud humana cuando se trata de aquellas menores que 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ), debido a que penetran el tracto respiratorio y más aún las menores que 2.5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ), pues pueden depositarse en los órganos respiratorios profundos o inferiores. Se ha observado que la contaminación por partículas es generalmente de mayor gravedad que la producida por gases, en términos de salud pública. Incluso existen estudios que han sugerido el incremento de morbilidad y mortalidad (Hinds, 1999). Además del daño producido a monumentos y edificios y por otro lado, al suelo y agua al alterar su composición.

Si bien la Ciudad de México cuenta con la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) que se encarga de medir las  $\text{PM}_{10}$  (fracción respirable), ésta sólo obtiene datos de tipo cuantitativo en cuanto a su concentración másica. Asimismo, esta concentración de las partículas  $\text{PM}_{10}$  excede frecuentemente los límites permitidos de la norma oficial mexicana (NOM) para la ciudad. Por eso es necesario obtener información más detallada en su composición elemental, como la que puede obtenerse mediante el análisis vía la técnica de emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE) o la fluorescencia de rayos X (XRF).

Estudios recientes en el tema han proporcionado información acerca de los contaminantes presentes en la ciudad. Y se ha podido identificar la existencia de contaminantes provenientes de fuentes externas a la ZMCM, como puede ser el caso de las emisiones volcánicas del Popocatepetl o el ExLago de Texcoco, en cuanto al origen natural y por otro lado la refinería de Tula, Hidalgo, con respecto a fuentes antropogénicas. También se ha observado una tendencia de contaminantes antropogénicos en partículas menores que 2.5  $\mu\text{m}$ , y de las provenientes de origen natural en tamaños mayores que 2.5  $\mu\text{m}$ . Igualmente se han podido clasificar, mediante diversos métodos estadísticos, agrupaciones de elementos asociados a combustibles, polvos fugitivos, e industrias. Si bien esto es un avance importante, existen otras fuentes que no se han identificado adecuadamente en términos de composición y origen, principalmente en la zona centro de la ciudad. De ahí la importancia de seguir con este tipo de análisis que permitan determinar su procedencia considerando su origen geográfico, transporte e incluso el sector al que pertenecen.

La técnica PIXE es un método de origen nuclear ampliamente utilizado en muchas ramas de la ciencia; una de ellas es el estudio de aerosoles atmosféricos, donde ha sido propuesta como técnica o método de Referencia (Método IO-3.6), en la medición de partículas suspendidas por la *Environmental Protection Agency* (US-EPA). Su principio físico fundamental consiste en la ionización de las capas internas de un átomo blanco por la incidencia de un ion positivo, y la subsecuente desexcitación del átomo por el descenso de un electrón desde una capa superior para cubrir la vacante, con la emisión de un fotón de rayos X para eliminar el exceso de energía en el átomo. La energía de los fotones de rayos X emitidos y su intensidad se asocia con los elementos presentes (sólo son detectables aquellos cuyo número atómico es superior al del aluminio) y la cantidad en que se encuentran. Las principales ventajas son la gran exactitud y alta sensibilidad de respuesta (1 ng del elemento medido por cada m<sup>3</sup> de aire medido), la posibilidad de obtener información acerca de más de 20 elementos simultáneamente. Además, al ser una técnica no destructiva, da la oportunidad de poder complementar su información con otras técnicas para los elementos o compuestos no determinados.

En el presente trabajo se emplea además la técnica de Fluorescencia de Rayos (XRF), que se basa en la radiación primaria consistente de un haz de rayos X, mediante la ionización por medio del efecto fotoeléctrico. Con la cual se puede determinar otros metales de interés como plomo o selenio.

Aunado a esto, existe una extensión de esta técnica llamada microPIXE. La diferencia principal radica que en la técnica de PIXE se trabaja con un haz con tamaño de 1 mm a 5 mm, mientras que en microPIXE el haz presenta un diámetro de aproximadamente 1  $\mu$ m. En ella, se utiliza un sistema de lentes magnéticas para enfocar el haz de protones, al tiempo que se hace un barrido del haz en dos dimensiones. Esto permite obtener un mapeo de la distribución de los elementos en la muestra estudiada a una escala microscópica. Así, es posible irradiar una sola partícula a la vez, de tal forma que se obtendrá la distribución de los elementos en la misma.

A la información obtenida mediante la técnica de PIXE y XRF, se le aplicará el modelo de receptor PMF (*Positive Matrix Factorization*), por medio del cual es posible asociar elementos a un mismo origen mismo que es relacionado a una fuente de emisión. Con ello, es posible dar seguimiento a sus comportamientos a través del periodo de muestreo y observando así los días con mayores concentraciones o episodios para cada factor o fuente asociada. De esta manera se puede conocer la influencia que guardan las fuentes naturales y antropogénicas asociadas a la calidad del aire de la Zona. Posteriormente se emplea el modelo de retrotrayectoria HYSPLIT para determinar la zona de origen de las fuentes de emisión durante cada día del muestreo, particularmente en los episodios.

El presente estudio comprende un análisis de partícula individual en muestras de tres sitios de la ZMCM, durante un periodo de 6 meses, para su posterior análisis con las técnicas de PIXE, XRF y microPIXE, y el análisis de resultados mediante un modelo multivariado. Con ello, se busca redefinir información y resultados de la composición elemental de los aerosoles atmosféricos captados en estudios previos de la ZMCM, así como señalar más puntualmente las diversas fuentes de emisión de los mismos, y obtener una información más definida de la procedencia de las mismas, mediante el modelo de retrotrayectoria HYSPLIT. Igualmente, se podrán identificar partículas que no era posible analizar previamente, debido a los límites de detección con los que cuenta la técnica de microPIXE, así como conocer su composición elemental y comprobar los factores de emisión propuestos.

**Objetivo:**

Determinar las fuentes de emisión y el transporte de las partículas suspendidas en la atmósfera a través del estudio de la composición elemental de partículas de  $PM_{10}$  utilizando técnicas analíticas de origen nuclear en muestras colectadas en tres sitios de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), en combinación con un modelo de receptor y un modelo meteorológico de trayectoria.

**Objetivos Específicos:**

- Determinar las concentraciones elementales ( $Z > 13$ ), obtenidas mediante la técnica de origen nuclear de emisión de rayos X inducida por partícula (PIXE), en tres sitios de muestreo de la ZMCM, a lo largo de un periodo de monitoreo de 6 meses colectando cada tercer día.
- Complementar la información obtenida mediante PIXE con un análisis de XRF, que permite obtener concentraciones de una mayor cantidad de elementos.
- Comparar el análisis elemental de la técnica nuclear de emisión de rayos X (macroPIXE) de este muestreo con análisis obtenidos en estudios anteriores.
- Caracterizar las fuentes de emisión existentes en cada zona mediante la aplicación del modelo matemático de Factorización con Matriz Positiva (PMF).
- Comparar las fuentes de emisión obtenidas por factores del modelo PMF con estudios previos realizados en la ZMCM.
- Determinar las fuentes de emisión y la procedencia de las diversas partículas, así como sus contribuciones combinando la información de composición con la aplicación de un modelo meteorológico de trayectoria como HYSPLIT.
- Comprobar la composición de los factores de PMF en los episodios con concentraciones altas en cada sitio mediante la caracterización de las partículas individuales vía microPIXE.

**Hipótesis:**

Mediante el análisis multielemental obtenido por técnicas analíticas nucleares, combinado con el uso de un modelo de receptor, es posible identificar las fuentes emisoras y la composición de las  $PM_{10}$

## **CAPITULO 1. Estado del Arte.**

### **1.1 Antecedentes de la Contaminación del Aire.**

La contaminación del aire en el siglo XX cobró una notable importancia a medida que las ciudades se hicieron cada vez más industrializadas y con un mayor número de habitantes; esto ha producido que en casi todo el mundo se realicen estudios para conocer los niveles de exposición a la contaminación de sus habitantes, así como el tipo de contaminantes que presentan cada una de las grandes urbes. Incluso existe para la ciudad de Londres, Inglaterra, un informe del siglo XVII en el que se propone la zonificación de las actividades industriales, domésticas y comerciales, con cinturones verdes alrededor de ellas y la ubicación de las fuentes más intensas para ser situadas a favor de los vientos predominantes; sin embargo en esa época no cobró sentido.

La contaminación del aire tiene registradas muertes en varias partes del mundo debido a concentraciones excesivas de contaminantes tóxicos durante periodos en los que la meteorología promovió su acumulación. Los primeros episodios registrados se produjeron en Londres, Inglaterra en 1873, 1880, 1891, 1922 y 1939 donde se informa sobre muertes, excesos en la mortalidad durante periodos de varios meses, dos semanas e incluso de 4 días por las formaciones de una capa de niebla intensa. Pero cuando obtuvo una mayor notoriedad mundial se registró en el año de 1952 cuando se informó la muerte de más de 4000 personas en un periodo de 4 días, incluso se registró una concentración máxima de  $\text{SO}_2$  de  $3510 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y una posible media de  $2620 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (En la actualidad el valor de la norma oficial mexicana NOM 022- SSA1-1993 es de  $341 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , para 24 h una vez al año).

En América durante el año de 1926 el Servicio de Salud Pública de EUA, realizó fuertes observaciones hacia ciudades identificadas como de Tipo I (Búfalo, Nueva Orleans, Baltimore, Detroit, Los Ángeles, San Francisco y Washington), mismas que registraban valores que excedían los  $3600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Durante la década de 1940, la contaminación del aire en la ciudad de Los Ángeles se reflejó en efectos notables en la salud humana, como irritación en ojos y vías respiratorias y se tomaron medidas para la reducción de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  y partículas suspendidas. Pero la importancia del evento fue que por primera vez se conocía la existencia de compuestos que reaccionaban entre sí para la formación de otros contaminantes que más tarde se les llamó contaminantes secundarios y en particular a ese contaminante se le conoció como el Smog fotoquímico de los Ángeles.

Las primeras agencias de calidad del aire se formaron en Inglaterra en 1956, en EUA en 1970 (más tarde llamada EPA, *Environmental Protection Agency*) y en 1971 en Canadá. Los contaminantes a evaluar eran aquellos que se hicieron notables desde hacía muchos años, pues eran detectados con claridad por medio de los sentidos naturales del ser humano, y sin ayuda de instrumentos especiales. En el caso de las partículas se manifiesta la reducción de la visibilidad e irritación en el sistema respiratorio, el dióxido de azufre se podía oler y causaba daño visible a las plantas y en situaciones extremas dificultaba la respiración, el ozono causaba daño visible y deterioro a materiales como el caucho, y el caso del smog fotoquímico producía lagrimeo de los ojos; con el aumento del uso del automóvil se observó la presencia de monóxido de carbono, mismo que ya había causado problemas en la salud humana, y se hallaron otros compuestos que podían ser precursores del ozono. De esta manera surgen los llamados contaminantes criterio, que en la actualidad son: las partículas suspendidas, el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), el monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), los

compuestos orgánicos volátiles (COVs) y el ozono ( $O_3$ ), los cuales son los más comunes en las grandes ciudades de todo el mundo [1]. Desde 1974 el Programa de medio ambiente de las Naciones Unidas (UNEP) y la Organización Mundial de Salud (WHO, por sus siglas en inglés) han colaborado en programas de monitoreo de la calidad del aire para conocer la problemática de la contaminación del aire urbana. En el caso de los EUA, en el “Acta para el aire limpio”, se le encomienda a la EPA se revisar periódicamente los estándares nacionales de calidad del aire ambiente, los citados seis contaminantes criterio y si es necesario proponer nuevos o promulgar la revisión de dichos estándares [2]. Con ello se pretende proteger a la población más sensible o vulnerable a la inhalación de los contaminantes del aire con un efectivo margen de seguridad.

De esta manera a nivel mundial, los investigadores de todo el mundo comenzaron a medir y evaluar las concentraciones de estos compuestos mediante equipos cada vez más precisos y modernos para conocer mejor sus causas y efectos. Así mismo los sectores gubernamentales también fueron adquiriendo cada vez mayor interés y las agencias especializadas se enfocaron hacia el control y disminución de estos contaminantes. Por esta razón, en nuestros días son conocidos muchos de los problemas ocasionados en el aire en muchos países del planeta y que dan lugar a la acumulación de riesgos y enfermedades para la salud y el bienestar de la población mundial [1].

Más aún, a consecuencia de la industrialización, el rápido y desmedido crecimiento urbano de las ciudades del mundo, particularmente en muchas del tercer mundo, ha sido necesario generar mayores cantidades de energía para satisfacer a su población, lo cual necesariamente produce una mayor emisión de contaminantes en dichos ecosistemas [3]. De esta manera el crecimiento poblacional puede ser visto como una de las principales causas de los problemas ambientales, el creciente número de habitantes de zonas rurales que se mudan hacia los centros urbanos para acceder a una posible mejor calidad de vida que representan estas ciudades, ha hecho que muchos de estos centros urbanos se encuentren expandiéndose rápidamente, llevándolos al crecimiento definido como megaciudades. Éstas son definidas como un área metropolitana con más de 10 millones de habitantes. Sin importar fronteras políticas entre una o más ciudades unidas físicamente, generalmente unidas por el empleo o el comercio [3]. Un caso especial es la Ciudad de México, la cual se sitúa entre las primeras 10 megaurbes del mundo [4]. En 1992, la UNEP/WHO señalaron la emisión producida por fuentes móviles como la principal fuente de contaminación del aire en la gran mayoría de las megaciudades [5].

## **1.2 Contaminación por aeropartículas en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM).**

La Ciudad de México a diferencia de otras megaurbes, cuenta con estudios de contaminación del aire desde hace más de 40 años [6]. Se sitúa a nivel mundial como una zona de notable interés, debido a su composición geográfica, su altitud de 2240 m con respecto al mar, sus patrones de viento, y el creciente y desmedido número de habitantes que se han incorporado por diversos factores políticos, sociales y económicos en una área urbana de alrededor de 1500 km<sup>2</sup> y en una extensión que abarca 7,732 km<sup>2</sup> de la ahora llamada Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM). Aunado a lo anterior existe un tránsito generado por alrededor de 4.5 millones de automóviles, con 35,000 industrias que conjuntamente consumen un promedio de 40,000 L de combustibles, lo cual hace que sea vista como un laboratorio para cuestiones de calidad del aire, en la que se han generado diferentes criterios de evaluación, definido estrategias de control y diseñado diversas técnicas de monitoreo. Además, las industrias de automóviles y camiones también desarrollan productos para ser

evaluados en este plato topográfico, debido a la enorme altitud a la que se encuentra la ZMCM, que provoca que los procesos de combustión operen deficientemente debido al 23% menor contenido de oxígeno del aire que al nivel del mar y por ende a que emitan mayor cantidad de contaminantes a la atmósfera. Por si esto fuera poco, por la cadena montañosa que la rodea, propicia la baja dispersión y estancamiento de los contaminantes. Asociado a esto, la posición latitudinal de 19° N, ocasiona que reciba una radiación solar intensa que acelera la formación fotoquímica de contaminantes atmosféricos como el ozono y las partículas secundarias [7]. Su ubicación en el centro del país permite que a lo largo del año, la ZMCM resulte afectada por sistemas anticiclónicos, los cuales mantienen el cielo despejado y aumentan la capacidad fotoquímica de la atmósfera; además estos sistemas inducen a que la velocidad de los vientos disminuya cerca de la superficie del suelo, situación que inhibe el movimiento vertical y horizontal del aire, dificultando la dispersión de los contaminantes [7].

Incluso en los últimos años las condiciones meteorológicas y climáticas de la zona han cambiado visiblemente, provocando que casi no se distinguen los cambios estacionales. A pesar de ello aún, se pueden reconocer las dos temporadas meteorológicas principales: un invierno seco, en el que se originan sistemas de alta presión o anticiclones que promueven la formación de inversiones térmicas además de presentar contenidos de humedad baja. A causa de las variaciones de temperatura de hasta 15 °C que se presentan en esta última estación, se divide en dos estaciones: Seca-Caliente, de marzo a mayo y la segunda Seca-Fría, de noviembre a febrero. Mientras tanto, el verano húmedo, donde las nubes inhiben la actividad fotoquímica y la lluvia y humedad relativa alta remueven muchos gases traza y cierto tipo de partículas suspendidas, se presenta desde mayo, pero es más evidente de junio a octubre [8,9], como se observa en la Figura 1.1., que muestra la representación del estado de la calidad del aire para las PM<sub>10</sub> en cada día del año 2009.

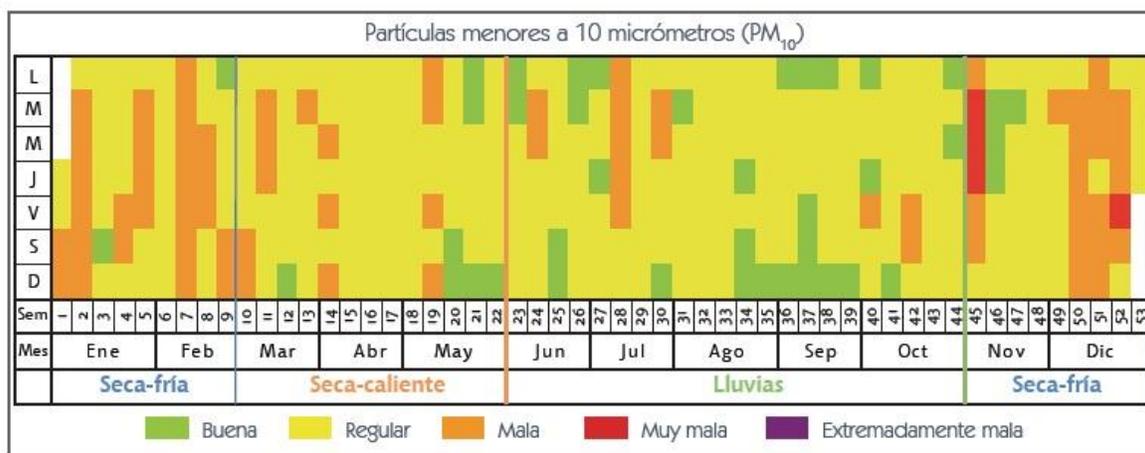


Figura 1.1. Mosaico de calidad del aire de PM<sub>10</sub> en la Ciudad de México durante 2009. Cada celda representa el estado de la calidad del aire reportado por día de la semana de acuerdo con las categorías IMECA.

Fuente: SMA-DF Informe de la calidad del aire 2009. [8]

La gestión de la calidad del aire es una actividad transversal que afecta los aspectos más importantes de la vida diaria de la ciudad: transporte, industria, vivienda, desarrollo urbano, desarrollo rural, tecnología y consumo energético [8]. Desde hace varias décadas, los gobiernos de la ciudad y federal se han encargado de ocuparse por los problemas de la contaminación del aire. En el año de 1982, se creó la Secretaría del Medio Ambiente que enfocó su interés rápidamente a los problemas relacionados con el aire ambiente de la ciudad de México y desde 1986 la ZMCM cuenta con una Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA). Y surgen los primeros lineamientos para reducir la contaminación de la zona, como “21 medidas para controlar la contaminación del aire en la ZMCM” y en 1987 “100 acciones para reducir la contaminación”. En 1990, por primera vez se realizó un programa integral contra la contaminación del aire (PICCA). En él se exponía la necesidad de medir las concentraciones de partículas suspendidas en la atmósfera, toda vez que en ese entonces se concentraba en la zona cerca del 30% de la industria nacional. Así mismo se implantaron de manera oficial varias medidas en cuanto a la composición de los combustibles tanto en fuentes fijas como móviles además del programa “Hoy no circula”.

En la actualidad, la Ciudad de México y su área metropolitana cuentan con el Sistema de Monitoreo Atmosférico (SIMAT), el cual es un instrumento con el que se evalúa la calidad del aire, cuya operación está a cargo de la Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire de la SMA-DF. Una de sus principales funciones es evaluar el cumplimiento de las normas oficiales mexicanas (NOMs) en materia de contaminación del aire, mediante la medición de la concentración de dichos contaminantes, como las partículas  $PM_{10}$  ó fracción respirable en las más de ahora 40 locaciones (solo obtiene datos de tipo cuantitativo en cuanto su concentración másica), así como tomar las acciones pertinentes en caso de eventos y hacer del conocimiento de la población mediante su índice IMECA [10].

Adicionalmente se cuenta con inventarios de emisiones y modelos de calidad del aire de la zona para fortalecer la toma de decisiones y desarrollar medidas y programas que ayuden a disminuir la generación de contaminantes atmosféricos, basándose en lineamientos federales así como en diversos organismos privados y gubernamentales relacionados en materia como CENICA, CMM, IMP, CCA-UNAM entre otros.

Aunado a lo anterior, genera información específica y comprensible en materia de contaminación del aire hacia la población. Por ejemplo; en el caso de las partículas suspendidas para el año 2009 operó con 48 estaciones que miden los diferentes parámetros de calidad del aire [8], y obtiene la información de las concentraciones másicas emitidas en la zona, inclusive anualmente da a conocer los porcentajes por fuentes de emisión para cada contaminante criterio como se observa en la Tabla 1.1., que muestra las concentraciones emitidas durante el año 2008 en la ZMCM. (La SMA-DF por denominación oficial utiliza el término ZMVM [11]). Igualmente se reportan las toneladas anuales emitidas de cada contaminante criterio. Por ejemplo, para el año 2008 se emitieron más de 24 mil toneladas anuales de  $PM_{10}$ , de éstas el tránsito por las vialidades sin pavimentar representa el 47%, las fuentes puntuales en conjunto aportan el 21% dentro de las cuales, el sector de productos minerales no metálicos es el de mayor emisión con el 6%, finalmente, las fuentes móviles en conjunto representan el 16%, con los tractocamiones como los más emisores (Figura 1.2a). Así mismo la Figura 1.2b., muestra el comportamiento horario en promedio de las  $PM_{10}$  y la Figura 1.3., muestra la distribución espacial de las  $PM_{10}$  en la ZMCM, durante el mismo año.

Tabla 1.1. Emisiones anuales de contaminantes en la ZMVM y su contribución por entidad, 2008

Contaminante	Fuentes puntuales			Fuentes de área			Fuentes móviles			Vegetación y suelos			Total		
	ZMVM	DF	EM	ZMVM	DF	EM	ZMVM	DF	EM	ZMVM	DF	EM	ZMVM	DF	EM
	(ton/año)	(%)	(%)	(ton/año)	(%)	(%)	(ton/año)	(%)	(%)	(ton/año)	(%)	(%)	(ton/año)	(%)	(%)
PM <sub>10</sub>	4,986	27	73	14,678	17	83	3,902	64	36	730	15	85	24,296	27	73
PM <sub>2.5</sub>	859	17	83	1,643	21	79	2,849	65	35	148	15	85	5,499	43	57
SO <sub>2</sub>	3,375	10	90	23	39	61	3,306	56	44	N/A	-	-	6,704	33	67
CO	6,961	15	85	9,263	69	31	1,552,204	46	54	N/A	-	-	1,568,428	46	54
NO <sub>x</sub>	20,094	13	87	12,043	62	38	154,919	56	44	1,031	16	84	188,087	52	48
COT	134,201	28	72	581,729	25	75	195,218	53	47	35,585	25	75	946,733	31	69
COV	129,178	28	72	241,252	44	56	185,384	53	47	35,585	25	75	591,399	42	58

Fuente: Inventario de emisiones 2008, SMA-DF. [12]

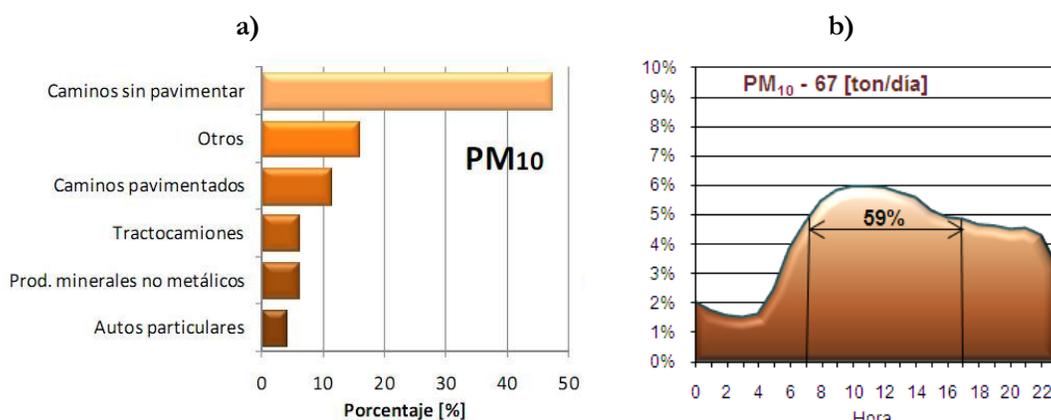


Figura 1.2. a) Emisiones de PM<sub>10</sub> por sector b) Distribución horaria de PM<sub>10</sub> como promedio.

Fuente: Inventario de Emisiones de la ZMVM, 2008 [12]

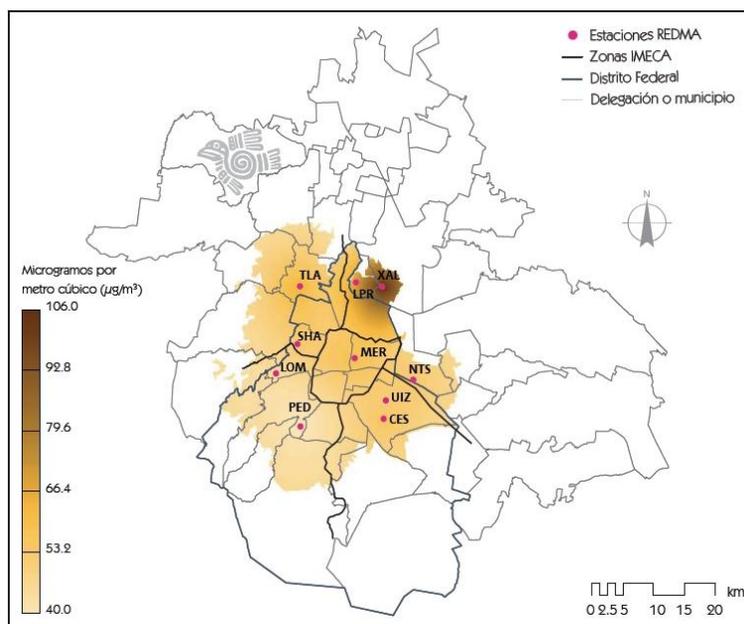
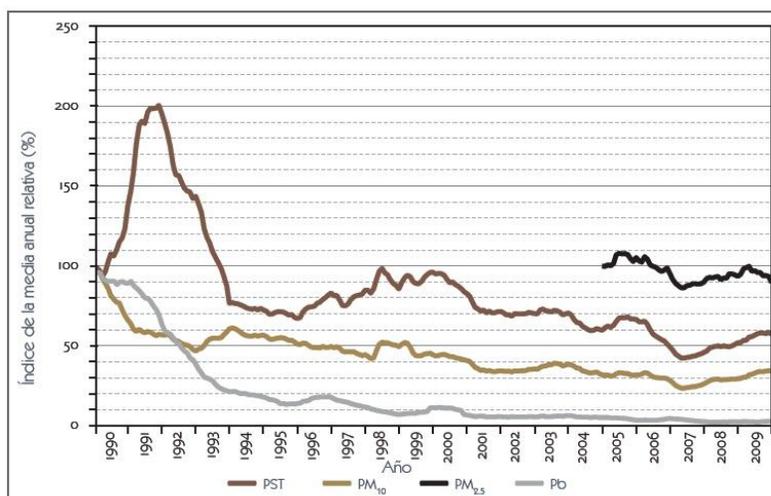


Figura 1.3. Distribución espacial de las emisiones de PM<sub>10</sub> en la ZMCM.

Fuente: Informe de la calidad del aire 2009, SMA-DF. [8]

Por último en la figura 1.4., se muestra la tendencia de la calidad del aire para el caso de las PST,  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y Pb, en la ciudad de México, en porcentaje de disminución del contaminante y a partir de un año específico de medición. Como se observa para las  $PM_{10}$ , la línea de tendencia muestra una disminución progresiva en los últimos 20 años, logrando una reducción cercana al 70% en la concentración del contaminante hasta alcanzar la tasa de cambio mínima de 23% en 2007 y a partir de entonces se incrementan gradualmente hasta obtener un índice de 34% en diciembre de 2009 [8].



Gráfica 1.4. Tendencia de las partículas PST,  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y Pb en el aire ambiente de la Ciudad de México en el periodo 1990-2008.

Fuente: Informe de la calidad del aire 2009, SMA-DF [8]

### 1.3. Estudios en materia de partículas suspendidas en la ZMCM.

Si bien ahora se cuenta con una amplia infraestructura, desde hace años han existido esfuerzos de diversos grupos de investigadores interesados en conocer la composición y características de las partículas, incluso antes de que los valores de contaminantes del aire se volvieran tan críticos como en la década de los ochenta. Debido a éstas y otras observaciones se han tomado medidas con prontitud para reducir los niveles de forma rápida; por esta razón resulta importante conocer la cronología de dichos estudios.

Los primeros monitoreos realizados en la ZMCM [6, 13-21], fueron dirigidos a conocer las cantidades gravimétricas colectadas para partículas con tamaños de hasta  $100\ \mu\text{m}$  o PST en uno o varios sitios, particularmente el suroeste y el norte de la ciudad, y en algunos casos enfocados a sólo algunos metales. Con el paso del tiempo el interés se fue centrando en aquellas de menor tamaño como  $PM_{15}$ ,  $PM_{10}$ ,  $PM_{15}-PM_{2.5}$  y  $PM_{2.5}$ , utilizando en su mayoría muestreadores de tipo *High Volume Samplers* (Hi-Vol) para el caso de las PST y equipos SFU para la colecta de  $PM_{15}$  y menores, además de equipos impactadores en cascada.

Del año de 1991 a 2002, se publicaron más de veinte artículos [22-47]. Estos estudios se enfocaban en observar el comportamiento horario de las partículas, variando entre día y noche o bien de periodos de 6 horas durante todo el día. A medida que se empezó a conocer mejor dicho comportamiento horario, se cambió a periodos de 24 h. En este periodo no solo el pesado gravimétrico dio información sino que poco a poco se fueron incluyendo técnicas más especializadas,

como las técnicas nucleares de PESA, LIMP, STIM, XFR, y PIXE. Esta última técnica funcionó como base de muchos estudios por su rapidez de análisis y alta sensibilidad, además de ser una técnica no destructiva; complementada por otras técnicas para obtener la composición elemental total de las partículas que no se obtienen con PIXE, sirvió para el estudio de partículas con cada vez menor tamaño, de PST a  $PM_{10}$  y hasta  $PM_{2.5}$ . Durante este periodo se realizaron estimados de elementos como H y su relación con compuestos orgánicos. De igual manera, se incorporaron otras técnicas de verificación visible como SEM.

Así entonces se comenzaron a clasificar las partículas de la ZMCM partiendo de la composición de cada tamaño como PST,  $PM_{10}$ , y  $PM_{2.5}$  principalmente, a la caracterización y comportamiento de cada una de ellas. Por ejemplo se demostró que las PST en su mayoría contienen elementos derivados de suelo, que las  $PM_{10}$  contienen mayor cantidad de metales que las PST excepto por los elementos derivados del suelo [46] y que presentan sus concentraciones mayores durante el periodo de las 6 de la mañana al medio día (6 h a 12 h), con máximos registrados durante el invierno. Para los años de entre 1996 y 1998 la relación de  $PM_{10}$  /PST es de aproximadamente 40%, observando valores en metales mayores al 50% de las mismas  $PM_{10}$  [46]. Las máximas concentraciones de sulfatos y nitratos ocurren durante la temporada de secas, los minerales constituyen cerca del 25 % del total de las TSP.

En cuanto a las fracciones fina y gruesa, se pudo observar que las concentraciones de azufre en la fracción gruesa son más abundantes que en la fracción fina, mientras que metales como Cu, Zn, Pb se muestran casi constantes durante todo el año, lo que muestra la actividad industrial ininterrumpida. Durante los periodos de lluvia, las muestras colectadas durante el día contienen mayores concentraciones; sin embargo los metales se mantienen casi constantes durante todo el día, pues no son removidos por lluvias mientras que los compuestos con origen de suelos sí lo son.

Las  $PM_{2.5}$  presentan sus valores más altos en la región norte y este de la ZMCM [25, 41] y sus principales tres fuentes identificadas repetitivamente fueron; 1) sulfatos de amonio 2) emisiones de fuentes móviles y 3) emisiones industriales mientras que en la fracción gruesa, los elementos con origen de suelo predominan; pero existe también una leve contribución de fuentes industriales y móviles [49]. Otro factor importante es que se observó la disminución de Pb para muestras de  $PM_{10}$ , esto se debió a medidas que realizó el gobierno, como la disminución gradual del contenido de S y la eliminación del Pb en las gasolinas de PEMEX desde el año de 1987, debido a altos niveles de concentraciones de Pb medidas en la sangre de niños y mujeres cercanos a diversos sitios.

Raga et al, 2001 señala que las partículas primarias son en su mayoría provenientes del suelo, mismas que además contienen concentraciones significativas de COVs, formados durante la combustión de hidrocarburos. Una gran cantidad del total de las mismas son producidas por nucleaciones homogéneas y heterogéneas; después aumentan su tamaño debido a los procesos de condensación y coagulación. Dichos procesos pueden evaluarse si se estratifica el tamaño de las partículas, con estudios como los de impactadores de varias etapas. Precisa a su vez que los tres grandes procesos de los aerosoles son primeramente la nucleación, seguido por la acumulación y la aglomeración en su mayoría. Y la cantidad en la que se producen cada uno de ellos se encuentra en función de diversos factores como la composición química de los aerosoles, así como de las condiciones del medio ambiente que las rodea. Estas características en función del tamaño, como ya se mencionó generan gran información acerca de cómo se forman y evolucionan y de allí a como impactan a la salud del ser humano y al medio ambiente.

Posteriormente se comenzó con el uso de modelos matemáticos para correlacionar los elementos e inferir sobre las posibles fuentes de emisión, además de otro tipo de correlaciones con otros compuestos, en un principio se realizaron factores relacionados a otros elementos como a Si y Fe para determinar los porcentajes relacionados pertenecientes a caminos pavimentados, u otros compuestos a caminos sin pavimentar y otros tipos de suelos. En 2001, Vega *et al.*, [44] determinan factores provenientes de polvos fugitivos de caminos pavimentados y no pavimentados, de construcciones (asfalto, cemento grava, tezontle), así como de material proveniente de lagos secos mediante la simulación en una cámara de los procesos naturales de viento, obteniendo la cuantificación de casi 30 especies químicas entre elementos, iones y otros compuestos, con los cuales fue posible obtener perfiles de fuentes. En un estudio posterior [48] se muestra en seis sitios de la ZMCM, que las  $PM_{2.5}$  representan el 61% del  $PM_{10}$ , debido en su mayoría a procesos de combustión.

Desde principios del año 2002, los estudios realizados se han ido especializando y centrando principalmente en los procesos de formación, reacciones y fuentes de emisión [50-76].

Un estudio de notable interés por su monitoreo continuo durante los años 2000, 2001 y 2002, y en donde se obtuvieron más de 300 muestras de  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$  en tres sitios de la ZMCM [51], encontró concentraciones promedio de  $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , para  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$  y su relación de  $PM_{2.5}/PM_{10}$  fueron de 0.42, 0.46, y 0.52 para Xalostoc, La Merced, y Pedregal, respectivamente. Así mismo, se apreciaron características observadas en estudios anteriores, como que las menores concentraciones se presentan durante la noche y las mayores se encuentran en la zona norte, que es un sitio industrial. Por otro lado, se determinó que cuando existen valores altos de  $PM_{2.5}$ , está asociado a compuestos como OC, EC, Pb y iones  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , y  $\text{SO}_4^{2-}$ , mientras que en  $PM_{10}$ , los elementos predominantes son de origen geológico en un porcentaje mayor del 60% (Al, Si, Ca, Fe, Cu, Zn, and Ba), además de Cu, Zn, y Ba. Igualmente se hizo la comparación de la relación  $PM_{2.5}/PM_{10}$  del presente estudio con resultados del año de 1997 (Campaña IMADA-AVER), señalando el aumento de carbono particularmente debido a carbono orgánico.

Moya et al, 2004, además de la distribución horaria de  $PM_{10}$  en la zona centro, obtiene la caracterización de especies inorgánicas para los meses de enero y febrero de 2003, donde muestra por primera vez una alta concentración de partículas con K, la que atribuye a polvo proveniente del ex-Lago de Texcoco situado al noreste de la ciudad [55].

En la última década, los estudios se han enfocado a evaluar las partículas con técnicas cada vez más sensibles y para aquellas de menor tamaño, utilizando técnicas con verificación visible, evaluando los datos mediante técnicas estadísticas y su comprobación e integración por medio de modelos matemáticos como de dispersión y de receptor. Todo esto con la finalidad de conocer el comportamiento, el origen y la formación de las partículas de forma exacta en la fotoquímica atmosférica de la ZMCM.

## 1.4 Macrocampañas y principales estudios de Partículas Suspensas en la ZMCM.

Por otro lado en las dos últimas décadas, se han integrado esfuerzos de gran cantidad de investigadores, para tratar de obtener mejor conocimiento de las características de la atmósfera en la ZMCM, mediante el diseño de grandes campañas que realizan un monitoreo conjunto con la operación de gran número de equipos y otros equipos de moderna tecnología para la medición de contaminantes primarios, secundarios, meteorológicos así como procesos y reacciones. Por esta razón su periodo de muestreo es pequeño. No obstante, se han podido determinar muchos efectos y características de los contaminantes del aire en la zona.

En 1991 se realizó la primera campaña de monitoreo periódico de contaminantes con el objetivo de obtener mediciones de tipo cuantitativo de partículas, ozono,  $\text{SO}_2$  y por medio de su posterior análisis, ayudar a la modelación de la contaminación en la zona. Además de generar perfiles verticales de contaminantes como los COVs. Esta campaña se realizó en Febrero de 1991 y siguió con pequeños muestreos programados durante el mismo mes para los 3 años posteriores y se conoció como el Proyecto MARI, por sus siglas en inglés (*The México City Air Quality Research Initiative*) [5].

La primer macrocampaña fue la campaña IMADA-AVER (Investigación sobre Materia Particulada y Deterioro Atmosférico-Aerosol *and Visibility Evaluation Research*), que se desarrolló en el año de 1997, durante los meses de febrero a marzo 97 por un espacio de 29 días de monitoreo. Su objetivo en el caso de las partículas fue identificar su tamaño, así como su origen. En específico, se buscaba conocer la naturaleza, causas y variabilidad en las concentraciones de  $\text{PM}_{10}$ , determinar las zonas de influencia de polvos fugitivos y otras fuentes emisoras y evaluar zonas representativas de captura de partículas para la instalación de estaciones de monitoreos. No obstante y siguiendo los antecedentes de la campaña anterior, se evaluaron también los COVs.

De lo anterior, en el estudio de  $\text{PM}_{10}$  con 25 equipos *Minivol* pudieron encontrar los porcentajes para diversas fuentes como que del 38% a 58% estaba compuesto por material geológico, del 18% al 33% de compuestos orgánicos y del 2% al 18% eran compuestos provenientes del suelo mientras que los metales traza correspondían del 2% al 4% para los sitios muestreados durante ese mes. De igual manera, por medio de satélites se observó la presencia de zonas con mayor impacto debido al tráfico vehicular, así como los impactos debidos a compuestos orgánicos, suelo y contribuciones geológicas [45]. Dichas variaciones corresponden en parte a fenómenos meteorológicos, pero además se debe en mucho a polvos fugitivos y a quema de biomasa, misma que no se preveía en ese entonces. Igualmente fueron determinados los coeficientes de correlación de otros componentes como Si, que es indicador de polvos fugitivos [45, 46, 48],  $b_{\text{abs}}$  que es marcador de fuentes móviles como vehículos, S que es indicador de aerosoles secundarios. Este último mostró que existe una incidencia de ion sulfato transportado de norte a sur, en casi dos terceras partes de lo medido en sitios en zona sur.

Posteriormente se encontró que el 50% de  $\text{PM}_{10}$  correspondían al tamaño  $\text{PM}_{2.5}$ , mismas que eran evaluadas con una composición de aproximadamente 50% en compuestos orgánicos, 30% aerosoles inorgánicos secundarios y 15% contribuciones geológicas [46]. Mientras que para  $\text{PM}_{10}$ , los compuestos geológicos fueron estimados en un 50%, aerosoles que contienen carbono 32% y para aerosoles inorgánicos secundarios 17%. El horario matutino es el que presenta las más altas concentraciones de  $\text{PM}_{10}$  y  $\text{PM}_{2.5}$ , particularmente aerosoles inorgánicos secundarios, y con carbono posiblemente por el tráfico vehicular. Estos datos generalmente mayores sirvieron como

comparativos y para redefinir los datos incluidos en el inventario de emisiones de ese periodo [5]. Si bien existían estudios que mostraban la influencia del volcán Popocatepetl [38, 50], la influencia de fuentes antropogénicas como la termoeléctrica, las cementeras e incluso las fuentes móviles en la ZMCM aún no era bien determinada.

Posteriormente, la campaña llamada MCMA 2003, agrupó a decenas de investigadores, para obtener información acerca de las concentraciones, fuentes de emisión, procesos de formación y reacciones de muchos contaminantes del aire, así como de las reacciones químicas de la atmósfera y la meteorología, del 31 de marzo al 4 de mayo de dicho año. La campaña se orientó primordialmente en las mediciones mediante laboratorios móviles, y las obtenidas por el “supersitio” ubicado en el CENICA perteneciente al Instituto Nacional de Ecología. Para el caso de las partículas además de conocer las concentraciones y procesos de formación a aerosoles secundarios, se centró en determinar las concentraciones en aerosoles finos de componentes como sulfatos, nitratos, amonios y orgánicos, así como buscar correlacionar sus patrones de composición con fuentes precursoras de aerosoles secundarios como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ , y COVs [66].

Salcedo et al. 2006, midieron  $\text{PM}_{2.5}$  encontrando una concentración promedio de aproximadamente  $36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , con concentraciones horarias que exceden en varias ocasiones los  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Asimismo, se encontró que cerca del 55% del total de  $\text{PM}_{2.5}$  son debidos a compuestos orgánicos, más 11% debido a *Black Carbon* (BC), mientras que los compuestos inorgánicos son del orden de 28% y los componentes provenientes del suelo en casi 7% mediante equipos muestreadores tipo AMS (*Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer*) [65]. De lo anterior se observó que la presencia de especies de origen secundario en la atmósfera de la ZMCM, correspondió a 2/3 partes de la masa de PM fina, de la cual, 31% eran aerosoles tipo SOA, seguidos de sulfatos 12%, nitratos 12%, amonios con 7% y cloruros con 1%. En cuanto a la tercera parte restante correspondiente a aerosoles primarios, los valores encontrados fueron de 20% para aerosoles orgánicos primarios (POA), BC 10%, y 6% las provenientes de la corteza terrestre. Se expone además un aumento másico de partículas provenientes de suelo en la campaña 2003 a pesar de constantes lluvias [66] y en comparación con la de 1997, en la que no se registraron lluvias durante el periodo de muestreo [77].

Otro aumento entre las campañas se observa en las partículas orgánicas, que sugiere la mayor emisión y oxidación de especies orgánicas primarias y antropogénicas en la atmósfera durante las horas de la mañana, particularmente en episodios de dicho periodo; sin embargo las concentraciones en fracciones de especies químicas, en periodos diurnos y totales son generalmente consistentes con los de la campaña 1997 IMADA-AVER [45, 65], el BC, a falta de estrategias de control más intensas, consiguió mantenerse como una fuente de emisión alta en el ambiente regional [78], mientras que el tránsito vehicular continúa siendo responsable de una alta fracción de los POA y de las emisiones de BC [65, 78, 79].

Johnson, et al. 2006, explican las reacciones entre S, H y Cl en función de los resultados obtenidos mediante las técnicas de PESA, PIXE y AMS, y encontró gran abundancia en elementos como S, Si, K, Fe, Ca y Al, así como las fuentes de emisiones derivadas de industria, resuspensión de suelos y biomasa quemada. Más aun, señala la presencia de vientos provenientes del suroeste asociados a las fuentes de suelo y su posible incremento durante las épocas de secas. Y señala la existencia de fuentes industriales correlacionadas mayormente con Na y Zn así como otros metales [64].

En el caso de S en este periodo de muestreo, encuentra que existe un valor alto y constante de partículas de fondo, posiblemente formado en fase acuosa de la oxidación a  $\text{SO}_2$  en una escala

regional o local [63]. Además el S es el elemento más abundante encontrado en  $PM_{2.5}$ . Para elementos metálicos, su comportamiento es altamente visible en episodios o eventos del muestreo, por ejemplo en el día 9 de abril, elementos como Na, Mn, As y Zn fueron medidos en altas concentraciones de partículas finas por la mañana sobre la ciudad de México, mismas que fueron corroboradas por mediciones en el CENICA horas después, y posteriormente [80].

Para el día 10 de abril, se encontró un máximo para la relación V/Ni de 5.25, mismo valor encontrado para estos elementos directamente asociados a una termoeléctrica en E.U.A. en 1982 [81], aunado a una parcela de viento proveniente del noroeste de la ZMCM, lo cual fue uno de los primeros estudios que mostraron el efecto de la refinería de Tula en la Ciudad de México, pues solo se habían observado efectos de la industria termoeléctrica, como que podía emitir altas concentraciones de  $SO_2$  y bajas emisiones de CO [82]. Sin embargo, observaron que las emisiones de  $SO_2$  pueden tener efecto en la ZMCM, como ya se había visto [61], con evidencias de fuentes antropogénicas con gran cantidad de partículas con S. Asimismo, se encontró la relación de Si con metales como Zn, Mn, y Fe, que se relaciona con partículas generadas de vehículos como hollín, en el polvo de la ciudad, anteriormente identificado [30].

En el caso de la biomasa quemada se notó un aumento de su presencia sobre la zona urbana, vista mediante el modelo de trayectoria MODIS (*Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer*) y la percibida disminución de la humedad relativa y el aumento repentino de indicadores como K y Cl particularmente el día 22 de abril. Además, se observó una correlación con elementos provenientes de suelo, lo cual sugiere la común fuente y/o condiciones secas que acompaña a los incendios y que facilitan la resuspensión y transporte de componentes provenientes de suelo y/o polvo en su fracción fina [83].

Las partículas finas provenientes del suelo durante este periodo se mantuvieron similares en los valores de caminos pavimentados y no pavimentados, así como de suelos característicos de tezontle y/o presentes en emisiones de polvos fugitivos a los reportados en la campaña anterior [44]. Los elementos identificados fueron Si, Ca, Al, Fe, Mg y Ti, ocurriendo los mayores valores del día 15 al 18 de Abril cuando la humedad relativa presentó los niveles más bajos y después del 23 de Abril, periodo que se clasificó como evento de ozono del norte [84].

Por último, se observó el transporte de vientos de afuera de la ciudad, facilitados por las condiciones secas, y que los modelos de trayectoria mostraron su origen del Río Balsas, y que pasa sobre la ciudad de Toluca entrando por el oeste-suroeste de la ZMCM [84] y que contraponía a los resultados obtenidos por Moya et al., 2004 [57], donde el lago de Texcoco podría ser la fuente de emisión predominante de este tipo de partículas finas.

La información obtenida de la campaña MCMA-2003 mostró que en la atmósfera de la ZMVM existe una gran actividad fotoquímica, rubro que se tenía estudiado ligeramente, y que puede ayudar a comprender mejor el comportamiento de la química atmosférica en las megaciudades, particularmente aquellas con latitudes tropicales, así mismo la información sirvió como base para preparar la campaña del 2006, llamada MILAGRO (*Megacity Initiative: Local and Global Research Observations*). La campaña MILAGRO fue realizada en el mes de marzo del año 2006, y ha sido la más grande realizada en Latinoamérica. Esta campaña no solo midió parámetros meteorológicos y de contaminación sobre la ZMCM sino también fuera de la zona. Su objetivo principal era estudiar la transformación y transporte de contaminantes del aire generados en la zona y analizar sus impactos a escala local, regional y global, mediante mediciones, tanto a nivel de superficie como con aeronaves y

satélites, de gases, aerosoles, parámetros meteorológicos, radiación, y haciendo uso de, modelos meteorológicos y de calidad del aire [85].

Mugica *et al.*, 2009, midieron valores de  $PM_{2.5}$  dentro del intervalo de  $32 \mu\text{g}/\text{m}^3$  a  $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mientras que las  $PM_{10}$  variaban entre  $51 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $132 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , siendo la relación de  $PM_{2.5}/PM_{10}$  de 50%. A partir del modelo matemático CMB encontró que los principales componentes fueron OC, EC, sulfatos, nitratos, amonios y Si, Fe y Ca en su forma elemental [75]. Compuestos orgánicos o con carbono fueron de 52% en  $PM_{2.5}$  y 30% en  $PM_{10}$ . En cuanto a las fuentes de emisión; las fuentes móviles o vehículos contribuyeron en un 42% de las partículas, después el polvo re-suspendido con un 26%, los aerosoles inorgánicos secundarios con 11% y las emisiones industriales y las cocinas domesticas con un 10% cada una. También encontró variaciones significativas de la contribución de las fuentes de emisión, influenciadas por tipos de suelos locales y otros tipos de suelo, aunque sin ser especificados en su totalidad. Se observó además la alta actividad redox especialmente en  $PM_{2.5}$ , que podría contribuir al aumento de la tensión oxidante en el ser humano con las consecuentes implicaciones en la materia de salud humana.

Moffett *et al.*, 2008, cuantificó la presencia de Pb que se mantiene en niveles de hasta  $1.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en  $PM_{10}$  y de  $0.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en  $PM_{2.5}$ . Además, registró las horas en que existe mayor emisión para partículas con Pb, Zn y Cl, siendo de 73 % en número emitidas dentro del horario de 2 a 5 am y típicamente mezcladas con EC, que sugieren fuentes de combustión [70].

Por otro lado Querol *et al.*, 2008, reportó valores para  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  con promedios diarios de entre  $50\text{--}56 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $24\text{--}46 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en los sitios urbanos y de  $22\text{--}35 \mu\text{g}/\text{m}^3$  a  $13\text{--}25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en los sitios rurales por último de  $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $31 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en el sitio industrial [71]. En cuanto a la especiación, los componentes de partículas minerales representaron entre 25% y 27% del total de  $PM_{10}$  en los sitios urbanos y con valores mayores a 43% en sitios suburbanos y rurales, mientras que para  $PM_{2.5}$  los valores fueron de 15% y 28% respectivamente. Los valores de los componentes carbónicos en sitios urbanos fueron de 32% a 46 % en  $PM_{10}$  y de 51% a 55% en  $PM_{2.5}$ , mientras que en sitios suburbanos y rurales de 16% a 23% en  $PM_{10}$  y 30% en  $PM_{2.5}$ . En la composición elemental, los elementos antropogénicos, como era de esperarse, presentaron sus valores altos en los sitios urbanos (As, Cr, Zn, Cu, Pb, Sn, Sb, Ba, entre otros); sin embargo otros como Hg y elementos de la corteza terrestre como (Rb, Ti, La, Sc, Ga) fueron generalmente mayores en los sitios suburbanos.

A su vez, Moreno *et al.*, 2008, estudiaron la presencia de elementos lantanoides, desde La a Lu, encontrando concentraciones de  $1 \text{ ng}/\text{m}^3$  a  $10 \text{ ng}/\text{m}^3$  generado por partículas de la corteza terrestre. Del mismo modo, observó que aerosoles provenientes de suelo (Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Mg, Mn, Th), en la región suroeste representan un factor indeterminado y sin fuente de emisión conocida de resuspensión de polvo mineral en la ciudad [72].

También durante MILAGRO, Kleinmann, *et al.*, 2009, estudiaron el número de concentraciones y distribuciones de tamaño de las partículas determinando que el incremento en volumen de aerosoles es debido a que existen mayor cantidad que se unen por proceso de acumulación y no al incremento del promedio de tamaño debidas a la acumulación. Así mismo evaluaron los principios de crecimiento por volumen y condensación para verificar su comportamiento, observando que más del 60% del volumen de partículas de modo acumulado de tipo no refractario (NR), son de origen orgánico, lo cual indica que el volumen está fuertemente influenciado por aerosoles secundarios orgánicos [74]. Estas partículas NR, son todas aquellas que se evaporan en el detector del equipo AMS, el cual opera a unos  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  y alto vacío, las cuales incluyen a especies como sulfato y bisulfato

de amonio, cloruro de amonio, nitrato de amonio y compuestos orgánicos que excluyen a BC, material de la corteza, cloruro de sodio y sales marinas [65].

Si bien estas campañas han incorporado gran cantidad de conocimientos acerca de la problemática de la ZMCM, su corto periodo de muestreo produce ciertas interrogantes al resto de las estaciones del año. Pues, como se ha visto, la lluvia y los periodos de alta humedad producen efectos significativos en la composición de los aerosoles [38, 39] y particularmente en la medición de compuestos inorgánicos, orgánicos, provenientes de suelo, y hollín en aerosoles.

Otro aspecto muy importante a considerar en el estudio de las partículas y más cuando se desea hacer comparaciones entre ellos o solo usarlos como referencia, es el diferente tipo de equipos utilizados durante los muestreos, pues éstos varían desde su eficiencia de colecta, el flujo absorbido, el mantenimiento realizado, la calibración previa hasta el tipo de filtro. Esto sin mencionar la calibración de los mismos y el manejo estadístico dado por el grupo de investigación.

Incluso existen estudios que han realizado comparaciones entre los equipos más utilizados en la colecta de aerosoles como son los equipos TEOM y los equipos de filtración selectiva, como los SFS y SFU [86-88]. En su mayoría han encontrado diferencias significativas y una colecta menor en equipos TEOM, debido al calentamiento de los equipos, que al pasar de 30 °C y hasta 50 °C, pueden producir la evaporación de ciertos compuestos. Al pasar de los 50 °C el equipo posee un dispositivo que prevé esta evaporación, pero se ha demostrado que volatiliza los compuestos de nitratos de amonio y algunos de los compuestos orgánicos semivolátiles presentes [89]. Por ello las concentraciones pueden variar en ciertas ciudades o zonas donde prevalezcan este tipo de compuestos en las partículas [45, 46]. Particularmente, donde existan compuestos con nitratos de amonio y de origen orgánico, las concentraciones obtenidas mediante el equipo TEOM varían con respecto a otros equipos de colecta. No obstante, los valores con TEOM pueden ser más altos comparados con equipos con menor flujo absorbido como los equipos SFS [51], pero todo esto varía según el tipo de fuentes cercanas a los sitios de muestreo.

De lo anterior se puede observar que la concentración de partículas  $PM_{10}$  ha descendido de forma mínima en la última década, los contaminantes debidos a las fuentes móviles se han estabilizado recientemente, pero otras fuentes externas a la ZMCM han cobrado notoriedad, como el Ex Lago de Texcoco, las termoeléctricas y refinerías de Hidalgo, el volcán Popocatepetl, así como las quemas productoras de BC especialmente hacia el sur de la ciudad, y otras aún no definidas particularmente algunas provenientes del oeste y noroeste posiblemente de origen natural, que en función de la meteorología de la estación pueden influir directamente en la concentración de contaminantes hacia la ciudad de México.

Si bien las concentraciones de  $PM_{10}$  han disminuido casi a la mitad en los últimos 20 años [8], el promedio diario continúa siendo alto y por lo cual no se ha cumplido la NOM, además de que sigue siendo alta comparada a otras megaciudades y a los estándares internacionales de salud para este contaminante

A continuación, en la Tabla 1.2, se muestra la cronología de los principales estudios realizados en la ZMCM, referentes a monitoreos de partículas atmosféricas, específicamente observacionales y de origen primario. No se presentan los estudios conjuntos con gases y a partir de ellos para la obtención de partículas secundarias, así como las de origen biogénico.

**Tabla No. 1.2. Cronografía estudios de partículas atmosféricas medidas en la ZMCM.**

No	Referencia	Tipo de Aerosol medido	Técnica Analítica y (Modelos Matemáticos)	Instrumentación y tiempo de muestreo	Fechas de muestreo	Número de equipos y ubicación
[6]	Bravo (1960)	Partículas, Humo	Observación en filtros de fibra de vidrio y papel	Hi-vol, y Muestreador de humo	(Septiembre 1959) (Diciembre 1959)	Un equipo en zona sur y noroeste
[13]	Navarrete <i>et al.</i> (1974)	PST	Análisis de activación	Hi-vol (muestras de 24 hr)		
	Salazar <i>et al.</i> (1981) [14], Bravo, Salazar <i>et al.</i> (1982, 1984) [15, 16], Salazar, Bravo <i>et al.</i> (1986) [17], Salazar <i>et al.</i> (1989) [18]	PST; metales, minerales y orgánicos solubles, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , y SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Gravimetría, XRF para suelo, extracción con benceno para compuestos orgánicos y Cromatografía de Iones	Hi-vol (muestras de 24 hr)	(Julio 79 - Agosto 80) (179 días)	Un equipo en zona suroeste
[19]	Bravo <i>et al.</i> (1982)	PST y PFS	Gravimetría	Hi-vol e Impactador de 5 etapas (muestras de 24 hr)	(Mayo 80 - Agosto 80) (123 días)	Equipos en dos sitios de la zona suroeste
[20]	Barfoot <i>et al.</i> (1984)	Composición elemental de PST	PIXE	Hi-vol (muestras de 24 hr)	(Noviembre 80 - Febrero 81) (51 días)	Un equipo en zona suroeste
[21]	Bravo <i>et al.</i> (1989)	PST; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , y SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Gravimetría y Cromatografía de Iones	Hi-vol e Impactador de 5 etapas (muestras de 24 hr)	(Enero 1981 - Marzo 1988) (912 días)	Dos equipos en la zona suroeste
[22]	Salazar <i>et al.</i> (1992)	Partículas con distribuciones de tamaño. (0.49 > 7.2 µm)	Gravimetría	Impactador de 5 etapas (muestras de 24 hr)	Año de 1986 (32 días)	Un equipo en zona suroeste
[23]	Aldape <i>et al.</i> 1991a	Composición elemental de PST y BC	PIXE y LIMP	Hi-vol (muestras de 6 hr) Una vez por semana	(Abril 88 - Julio 88), (Noviembre 88 - Enero 89) (28 días)	Un equipo en zona noroeste
[24]	Aldape <i>et al.</i> 1991b	Composición elemental de PST y BC	PIXE y LIMP	Hi-vol (muestras de 4 hr) Una vez por semana	(Marzo 88 - Febrero 90) (49 días)	Un equipo en zona noroeste
[25]	Barbiaux <i>et al.</i> (1991), Vega <i>et al.</i> (1997) [26]	PST; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PM2.5, OC y EC	Gravimetría, PIXE, Cromatografía de Iones y Óptica térmica	Hi-vol (muestras de 12 hr) Paquetes de filtro sencillos y dobles	(Diciembre 89 - Febrero 90) (33 días)	Un equipo en zona suroeste

[27]	Miranda <i>et al.</i> (1992)	Composición elemental de PM <sub>15</sub> , PM <sub>15-2.5</sub> , PM <sub>2.5</sub> , H y C.	PIXE, LIMP y PESA	SFU (muestras de 6 hr)	(Agosto 90) (7 días continuos)	Un equipo en zona noroeste
[28]	Aldape <i>et al.</i> (1993)	Composición elemental de PST	PIXE	Hi-vol (muestras de 6 hr)	(Abril 1988) (7 días continuos)	Un equipo en zona noroeste
[29]	Montañez, García-García (1993)	Partículas con diferentes distribuciones de tamaño y CCN	Analizador automático partículas y Contador automático de CCN	Analizador por tamaños de partículas y contador de CCN	(Julio 85 - Agosto 85) (19 días)	Un equipo en zona suroeste
[30]	Miranda <i>et al.</i> (1994)	Composición elemental de PM <sub>15</sub> , PM <sub>15-2.5</sub> , PM <sub>2.5</sub> , H y C.	PIXE, LIMP y PESA	SFU (muestras de 6 hr)	(Septiembre 90) (14 días continuos)	Dos equipos en sitios de la zona noroeste
	Díaz-Francés <i>et al.</i> (1994) [31] Nickerson <i>et al.</i> (1992) [32]	Partículas con diferentes distribuciones de tamaño y CN	Contador automático de CN	OPC, Contador de CN	(Febrero 91) (14 días)	Diferentes zonas desde avión
[33]	Rosas <i>et al.</i> (1995)	PM <sub>10</sub>	Absorción Atómica	Hi-vol (muestras de 24 hr) 4 días por semana	(Enero 91 - Diciembre 91) (208 días)	Tres equipos; (noroeste, centro y sur)
[34]	Aldape <i>et al.</i> (1996a)	Composición elemental de PM <sub>15</sub> , PM <sub>15-2.5</sub> , PM <sub>2.5</sub>	Gravimetría, PIXE	SFU (muestras de 4 hr) (7 a 11 am y de 11 am a 3 pm) Una vez por semana	(Enero 90 - Diciembre 90) (52 días)	Un equipo en zona noroeste
[35]	Miranda, Andrade <i>et al.</i> (1996)	Composición elemental de PM <sub>15</sub> , PM <sub>15-2.5</sub> , PM <sub>2.5</sub>	Gravimetría, PIXE, XRF y PESA (PCA)	SFU (muestras de 24 hr)	(Octubre 93 – Diciembre 93) (51 días)	Un equipo en cuatro zonas; en noroeste, norte centro y suroeste.
[36]	Aldape <i>et al.</i> (1996b)	Composición elemental de PM <sub>15</sub> , PM <sub>15-2.5</sub> , PM <sub>2.5</sub>	Gravimetría, PIXE	SFU (muestras de 6 hr) Semanas alternadas	(Noviembre 93 - Diciembre 93)	Tres equipos; (centro y dos en sur)
[37]	Miranda <i>et al.</i> (1998)	Composición elemental de PM <sub>15</sub> , PM <sub>15-2.5</sub> , PM <sub>2.5</sub>	Gravimetría, PIXE	SFU (muestras de 6 hr)	(Enero 96 – Junio 96)	Un equipo en zona; noroeste, noreste, centro, sureste y suroeste
	Raga <i>et al.</i> (1999) [38] Baumgardner <i>et al.</i> (2000) [39]	Partículas con distribuciones de tamaño de; (0.05>0.7 µm), TC, OC, BC, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> y SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Coeficientes de absorción y dispersión.	DMA, EGA, Cromatografía de Iones, Nefelometría y Fotometría de hollín.	Impactadores de 10 y 6 etapas (muestras de 24 hr)	(Noviembre 97) (14 días)	Un equipo en zona suroeste

[40]	Flores <i>et al.</i> (1999)	Composición elemental de PM15, PM15-2.5, PM2.5	PIXE (ANALISIS DE FACTORES)	SFU (muestras de 12 hr) Una durante el día y otra durante la noche	(Julio 96 – Agosto 96) (29 días), (Febrero 97 – Marzo 97) (29 días)	Un equipo en zona noreste (xal)
[41]	Edgerton <i>et al.</i> (1999)	Composición elemental de PM10, y PM2.5, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> y SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , OC y EC. Y otros contaminantes O <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> , HNO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , COVs, HC, PAN, PAH y nitro-PAH.	XRF, Cromatografía de Iones, Absorción Atómica, Reflectancia Térmica/Óptica.	Hi-vol (muestras de 6 hr) Hi-vol (muestras de 24 hr)	(Febrero 97 - Marzo 97) (29 días)	Dos equipos en zona noreste y uno en zonas; noreste, centro, suroeste y sureste)
[42]	Martinez, Lartigue <i>et al.</i> (2000)	Composición elemental de PM10, PST	Gravimetría, INAA	Equipos WLM-1A, Hi-vol (muestras de 24 hr)	Invierno del 96 a Verano del 97	Un equipo en diez zonas; dos en noreste, dos en centro, tres en sureste, tres en suroeste
[43]	Miranda <i>et al.</i> (2000)	Composición elemental de PM15, PM15-2.5, PM2.5	Gravimetría, PIXE. (APCA)	SFU (muestras de 6 hr) (9 a 3 pm y de 3 pm a 9pm)	(Agosto 95 – Septiembre 95) (22 días)	Un equipo en zona Suroeste
[44]	Vega, Mugica <i>et al.</i> (2001)	Composición elemental de PM10 y PM2.5; Iones (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> ), OC y EC.	XRF, Cromatografía de Iones, Absorción atómica y el método de reflectancia térmica/óptica. (CMB)	Colecta manual de material geológico.	(1997, 1998)	Equipos en sitios (Xal), (Mer), (Ces), (Tla), (Net), (Ped), (Cua), (Teo), (Cha) y (CU-UNAM).
[45]	Chow, Watson <i>et al.</i> (2002)	Composición elemental de PM10 y PM2.5; Iones (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> ), OC y EC.	Equipos de medición automática para partículas, XRF, Cromatografía de iones, Absorción atómica, Colorimetría y reflectancia térmica/óptica.	Equipos de medición automática para partículas, 25 equipos Minivol, SFS	(Febrero 97 - Marzo 97) (29 días)	Equipos en 25 zonas de la ZMCM.
[46]	Chow, Watson <i>et al.</i> (2002)	Composición elemental de PM10; Iones (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> ), OC y EC.	Equipos de medición automática para partículas, XRF, Cromatografía de iones, Absorción atómica, Colorimetría, Densimetría y Transmitancia.	Equipos de medición automática para partículas, 25 equipos Minivol, SFS.	(Febrero 97 - Marzo 97) (29 días)	Equipos en 25 zonas de la ZMCM.
[47]	Mugica <i>et al.</i> (2002)	PST, PM10; Metales (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti y V).	EDX, ICP, SEM y Cromatografía	Equipo ICP y equipos Hi-vol y Automáticos.	(Años 1996, 1997, 1998) (60 muestras por año)	Equipos en cinco sitios (Cerro de la Estrella, Xal, Mer, Ped y Tla)

[48]	Vega, Reyes <i>et al.</i> (2002)	PM <sub>10</sub> y PM <sub>2.5</sub>	Gravimetría	Equipos Sierra & Andersen (muestras de 6) (muestras de 24 hr)	(Febrero 97 - Marzo 97) (29 días)	Equipos en 6 seis sitios; norte (Tla, Xal), centro (Mer, Net), sur (ped, ces)
[50]	Moya, Castro <i>et al.</i> (2003)	PM <sub>10</sub> ; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .	Cromatografía de iones	Impactador MOUDI de 8 etapas.	(Diciembre 2000 – Octubre 2001)	Un equipo en zona Suroeste (cu)
[51]	Vega, Reyes <i>et al.</i> (2003)	PM <sub>10</sub>	Gravimetría	Equipos SFS y Equipos TEOM (muestras de 24 hr)	(Febrero 97 - Marzo 97) (29 días)	Equipo en 5 sitios; norte (Tla, Xal), centro (Mer), sur (Ped, Ces)
[52]	Alemón <i>et al.</i> (2004)	PM <sub>10</sub> y PM <sub>2.5</sub>	INAA	Equipos Sierra & Andersen (muestras de 12 hr)	Campaña CONSERVA (2000, 2002)	Un equipo en dos sitios de la zona norte (Xal, Tla)
[53]	Aldape, Flores <i>et al.</i> (2004)	Composición elemental de PM <sub>10</sub> y PM <sub>2.0</sub>	Gravimetría, PIXE. (APCA, APCs)	GSFU (muestras de 6 hr) Semanas alternadas (140 muestras)	(Agosto 2000 – Septiembre 2000)	Tres equipos en zona sur (Pla, Ped, Tlalpan)
[54]	Dunn, Jimenez <i>et al.</i> (2004)	PM <sub>10</sub> , PM <sub>2.5</sub> y Partículas con distribuciones de tamaño de; (0.03>0.48 µm) y SO <sub>2</sub> para relacionarlo con aerosoles secundarios	Equipos de medición automática	Equipos de medición automática para partículas (SMPS), Equipos LASAIR II	(Abril 2003)	Un equipo en zona centro y zona sureste (Cenica)
[55]	Miranda, Barrera <i>et al.</i> (2004)	Composición elemental de PM <sub>15</sub> , PM <sub>15-2.5</sub> , PM <sub>2.5</sub>	Gravimetría, PIXE. (APCA)	SFU (muestras de 24 hr)	(Agosto 2001 – Diciembre 2001)	Un equipo en tres zonas; norte (la Villa), centro (puec-unam), y sur (ifunam)
[56]	Miranda, Barrera <i>et al.</i> (2004)	Composición elemental de PM <sub>15</sub> , PM <sub>15-2.5</sub> , PM <sub>2.5</sub>	Gravimetría, PIXE, Resonancia paramagnética por electrones. (APCA)	SFU (muestras de 24 hr)	(Enero 2002 – Julio 2002)	Un equipo en tres zonas; norte (la Villa), centro (puec-unam), y sur (ifunam)
[57]	Moya, Grutter <i>et al.</i> 2004	PM <sub>10</sub> , y 4 menores tamaños		Impactadores de cascada MOUDI (50 muestras)	(28 de Enero – 7 de Febrero 2003)	Un equipo en sitio zona centro; Merced.
[58]	Vega, Reyes <i>et al.</i> (2004)	Composición elemental de PM <sub>10</sub> y PM <sub>2.5</sub> ; Iones (Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ), OC y EC.	XRF, Cromatografía de iones, Absorción atómica, reflectancia termo-óptica y colorimetría.	Equipos MiniVol (muestras de 12 hr) (330 muestras)	(20 Nov–8 Dic, 2000), (12 Mar–30 Mar, 2001), (26 Nov–2 Dic, 2001) y (11 Mar –17 Mar, 2002)	Un equipo en tres zonas; norte (Xal), centro (Mer), y sur (Ped)
[59]	Aldape, Flores <i>et al.</i> (2005)	Composición elemental de PM <sub>2.5</sub>	Gravimetría, PIXE. (PCA)	SFU (muestras de 6 hr) Semanas alternadas	(Oct 2003–Mar 2004), (May - Sep 2004)	Un equipo en zona centro (Mer)

[60]	Gutiérrez-Castillo <i>et al.</i> (2005)	PM10; (Zn, Fe, Ti, Pb, Mn, V, Ni, Cr, Cu), Iones (Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> ), SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> y NO <sub>x</sub> .	Gravimetría, Cromatografía de iones, Absorción atómica y Colorimetría	Equipos Sierra & Andersen, (muestras de 24 hr)	(Julio 2000 – Diciembre 2000)	Equipos en cuatro sitios; zona norte (Xal, Tla), centro (Mer) y sur (Ped)
[61]	Miranda, Barrera <i>et al.</i> (2005)	Composición elemental de PM15, PM15-2.5, PM2.5	Gravimetría, PIXE. (APCA)	SFU (muestras de 24 hr) (+150 muestras)	(Enero 2002 – Julio 2002)	Un equipo en tres zonas; norte (la Villa), centro (puec-unam), y sur (ifunam)
[62]	Martínez, Lartigue <i>et al.</i> (2008)	TSP, PM10	EDXA, SEM	Hi-Vol (muestras de 24 h)	Agosto 2002	Un equipo en 5 zonas(Xal), (Ces), (Tla), (Ped), (Cua).
[63]	Salcedo, Dzepina <i>et al.</i> (2005)	NR-PM1, BC, TO, PM10, PM2.5, Iones (Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	PIXE, AMS	Equipos AMS (Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer), TEOM, Impactor IMPROVE DRUM y AML (Aerodyne Mobile Laboratory), LASAIR Optical Particle Counter y equipos (Dust Trak Aerosol Monitor)	(Abril 2003) Campaña MCMA	
[64]	Johnson, de Foy <i>et al.</i> (2006)	Composición elemental de PM10, Hidrogeno y Masa Total	PIXE, PESA, STIM (PMF)	Impactador IMPROVED DRUM	(Abril 2003) Campaña MCMA	
[65]	Salcedo, Onasch <i>et al.</i> (2006)	NR-PM1, BC, TO, PM10, PM2.5, Iones (Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	PIXE, AMS	Equipos AMS (Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer), TEOM, LASAIR Optical Particle Counter, y equipo (DustTrak Aerosol Monitor)	(Abril 2003) Campaña MCMA	
[66]	Molina L.T., Kolb <i>et al.</i> (2007)	Contaminantes criterio, PM2.5, EC, PAHs, CO, COVs, compuestos orgánicos, NO <sub>x</sub> , radicales HO <sub>x</sub> , y otros compuestos secundarios	Equipos Automaticos con métodos de referencia, TILDAS (NO <sub>2</sub> , HCHO, HONO), LICOR para CO <sub>2</sub> ,	Equipos AMS, ultra-fine DMS, MiniVol, Hi-vol, equipos LIDAR (ozone, aerosol, H <sub>2</sub> O), Canisters para COVs, radiosondas, Stack Impactor, EcoChem Monitors + DustTrack.	(Abril 2003) Campaña MCMA	

[67]	Rosas Pérez, Serrano <i>et al.</i> (2007)	Composición elemental de PM10, OC, EC y endotoxinas	Estudios de toxicidad especializados en células de diferentes zonas del aparato respiratorio, PIXE.	Equipos MiniVol, TEOM, Hi-vol, equipos Sierra & Andersen	(Enero 2002 – Julio 2002)	Un equipo en tres zonas; norte (la Villa), centro (puec-unam), y sur (ifunam)
[68]	Salcedo, Onasch <i>et al.</i> (2007)	NR-PM1, Iones (Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ), y compuestos orgánicos	AMS	Equipos PILS ( <i>Particle Into Liquid Sampler</i> ) y SMPS ( <i>Scanning Mobility Particle Sizer</i> )	(Abril 2003) Campaña MCMA	
[69]	Johnson, Laskin, <i>et al.</i> (2008)	Composición elemental de PM10, Hidrogeno en sulfatos y en compuestos orgánicos, Iones (Cl <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	PIXE, PESA, AMS		(Abril 2003) Campaña MCMA	
[70]	Moffet, Desyaterik <i>et al.</i> (2008)	Composición elemental de PM10; (Cl, Na, K, P, S, Na, Pb, Zn, K, Cu, Cr, Cd), EC y NO <sub>3</sub>	Equipos automáticos, (CCSEM/EDX), (STXM/NEXAFS), PIXE.	Equipos de; Microscopia electrónica, transmisión de rayos X, y espectroscopia de rayos X.	(Marzo, 2006) Campaña MILAGRO	
[71]	Querol, Pey <i>et al.</i> (2008)	Composición elemental de PM10, PM2.5, y PM1	XRF, TOR, SEM	Equipos para ICP-AES y ICP-MS, HPLC, equiposMiniVol y laser spectrometers (GRIMM 1107)	(Marzo, 2006) Campaña MILAGRO	Sitios T0, T1, T2 y 5 sitios más.
[72]	Moreno, Querol <i>et al.</i> (2008)	Composición elemental de PM10 y PM2.5	XRF	Equipos Hi-vol	(Marzo, 2006) Campaña MILAGRO	Sitios T0, T1, T2
[73]	Aiken, de Foy <i>et al.</i> (2009)	PM10, PM2.5, OC, OC insoluble en agua, OA, OE.	Equipo automático para aerosoles, Instrumentos de transmisión termo-optica, Equipos automáticos MOUDI ( <i>PMF, FLEXPART</i> )	Equipo automático para aerosoles (HR-ToF-AMS), Minivol, Instrumentos de transmisión termo-optica, Hi-vol y equipos MOUDI	(Marzo, 2006) Campaña MILAGRO	
[74]	Kleinman <i>et al.</i> (2009)	Partículas con diferentes de tamaño, CO, NOy, NOx,	Equipos PCASP, DMA y AMS	Equipos c-ToF-AMS, PTR-MS, DMA	(Marzo, 2006) Campaña MILAGRO	Atmósfera de la ZMCM

[75]	Mugica, Ortiz <i>et al.</i> (2009)	Composición elemental de PM10 y PM2.5; (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb), Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , OC y EC.	ICP-AES ( <i>Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry</i> ), cromatografía de iones, equipo automático para medición de carbono. (CMB)	ICP-AES, cromatografía de iones, equipo automático para medición de carbono ( <i>Thermal-Optical Carbon Aerosol Analyzer</i> )	(Marzo, 2006) Campaña MILAGRO	
[76]	Vega, Eidels <i>et al.</i> (2010)	PM10, PM2.5 y iones NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , OC, EC	XRF, Cromatografía de iones, Absorción atómica, reflectancia termo-óptica.		(Febrero 97 - Marzo 97) (2001) (2002)	Equipos en sitios (Xal), (Mer), (Ces), (Tla), (Net), (Ped), (Cua), (Teo), (Cha) y (CU-UNAM).

- Las referencias se escribieron en función del año del muestreo y no de la publicación.

**REFERENCIAS CAPÍTULO 1.**

- [1] Hinds, W. C., 1999. Aerosol Technology. Properties Behavior and Measurement of Airborne Particles, John Wiley, Nueva York, E.U.A
- [2] Lippmann, M., 1987. Role of science advisory groups in establishing standards for ambient air pollutants, Aerosol Science and Technology, 6, 93–114.
- [3] Molina, M.J., Molina, L., 2004. Megaciudades y contaminación atmosférica. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, E.U.A
- [4] City Population, Germany, 2010. <http://www.citypopulation.de/world/Agglomerations.html> [11/10/2010]
- [5] Molina, L. T., Molina, M. J., 2002. Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- [6] Bravo, A.H., 1960. Variation of different pollutants in the atmosphere of Mexico City. Journal of the Air Pollution Control Association, 10, 447-449.
- [7] SMA-DF: Inventario de contaminantes criterio, 2006. Secretaria del medio ambiente del Distrito Federal, México.
- [8] SMA-DF: Informe de la calidad del aire en la Zona Metropolitana del Valle de México, 2009, Secretaria del medio ambiente del Distrito Federal, México.
- [9] Mugica, V., Maubert, M., Torres, M., Muñoz, J., Rico, E., 2002. Temporal and spatial variations of metal content in TSP and PM10 in Mexico City during 1996–1998, Aerosol Science 33, 91–102.
- [10] Secretaria del Medio Ambiente del Distrito Federal. SMA-DF, 2011, <http://www.epa.gov/pm/health.html> [11/02/2011]
- [11] Gaceta oficial del Distrito Federal, 2008. Decima Séptima Época, 401, 2-10, México.
- [12] SMA-DF: Inventario de Emisiones de Contaminantes Criterio de la ZMVM, 2008. Secretaria del medio ambiente del Distrito Federal, México.
- [13] Navarrete, M., Gálvez, L., Tzontlimatzin, E., Aguilar, C., 1974. Determination of particulate air pollutants in Mexico City using activation analysis, Radiochemical and Radioanalytical Letters, 19 (3), 163-170.
- [14] Salazar, S., Bravo, J.L., Falcón, Y., 1981. Sobre la presencia de algunos metales pesados en la atmósfera de la ciudad de México. Geofísica Internacional, 20 (1), 41–54.
- [15] Bravo, J.L., Salazar, S., 1982. Concentración del aerosol mineral en la zona sur de la ciudad de México. Geofísica Internacional, 21(2), 139–155.
- [16] Bravo, J.L., Salazar, S., 1984. Algunos resultados sobre la concentración de compuestos orgánicos solubles en benceno en el aerosol atmosférico. Geofísica Internacional, 23 (4), 467–473.
- [17] Salazar, S., Bravo, J.L., 1986. Sulfatos y nitratos en partículas atmosféricas y su relación con algunos parámetros ópticos. Geofísica Internacional, 25 (3), 455–469.
- [18] Salazar, S., Bravo, J.L., Castellanos, M.A., 1989. Identificación de la fracción mineral del aerosol atmosférico, en una zona urbana de la ciudad de México por medio de difracción y fluorescencia de rayos-X. Atmósfera, 2, 103–110.
- [19] Bravo, H.A., Torres, R., Saavedra, M., Aguilar, S., 1982. Correlation between T.S.P., F.S.P. and visibility in a high altitude city (Mexico City). The Science of the Total Environment, 24, 177–182.

- [20] Barfoot, K.M., Vargas-Aburto, C., MacArthur, J.D., Jaidar, A., Garcia-Santibanez, F., 1984. Multielemental measurements of air particulate pollution at a site in Mexico City. *Atmospheric Environment*, 18, 467–471.
- [21] Bravo, H.A., Camacho, R., Saavedra, M.I., Sosa, R., Torres, R., 1989. Concentrations of nitrates and sulfates in total suspended and respirable particles as a result of air pollution control strategies in Mexico City. 82nd Annual Meeting on Air and Waste Management Association, June 25–30, Anaheim, CA, 89-155.
- [22] Salazar, S., Lemoyne, L., Rosas, I., 1992. Preliminary results of size distribution airborne particles in Mexico City. *Water, Air and Soil Pollution*, 64, 649–658.
- [23] Aldape, F., Flores, F., Diaz, R.V., 1991a. Seasonal study of the composition of atmospheric aerosols in Mexico City. *International Journal of PIXE*, 1 (4), 355–371.
- [24] Aldape, F., Flores, F., Diaz, R.V., 1991b. Two years of elemental composition of atmospheric aerosols in Mexico City. *International Journal of PIXE*, 1 (4), 373–388.
- [25] Barbiaux, M., Scheff, P.A., Babcock, L.R., 1991. Characterization of respirable particulate matter in Mexico City, Mexico. 84th Annual Meeting on Air and Waste Association, June 16–21, Vancouver, B.C.
- [26] Vega, E., Garcia, I., Apam, D., Ruíz, M.E., Barbiaux, M., 1997. Application of a chemical mass balance receptor model to respirable particulate matter in Mexico City. *Journal of Air and Waste Management Association* 47, 524–529.
- [27] Miranda, J., Morales, J.R., Cahill, T., Aldape, F., Flores, J., 1992. A study of elemental contents in atmospheric aerosols in Mexico City. *Atmósfera*, 5, 95–108.
- [28] Aldape, F., Flores, F., Diaz, R.V., 1993. Temporal variations in elemental concentrations of atmospheric aerosols in Mexico City. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 75, 304–307.
- [29] Montañez, R.A., García-García, F., 1993. Some urban and meteorological effects on the production of cloud condensation nuclei in Mexico City. *Atmósfera*, 6, 39–49.
- [30] Miranda, J., Cahill, T.A., Morales, R., Aldape, F., Flores, J., Diaz, R.V., 1994. Determination of elemental concentrations in atmospheric aerosols in Mexico City using proton induced X-ray emission, proton elastic scattering, and laser absorption. *Atmospheric Environment*, 28, 2299–2306.
- [31] Díaz-Francés, E., Ruiz, M.E., Sosa, G., 1994. Spatial stratification and multivariate analyses of Mexico City air pollution data. In: Baldasano et al. (Eds.), *Air Pollution II*, (2). Computational Mechanics Publications, Southampton, U.K.
- [32] Nickerson, E., Sosa, G., Hochstein, H., McCaslin, P., Luke, W., Schanot, A., 1992. Project Aguila: in situ measurements of Mexico City air pollution by research aircraft. *Atmospheric Environment*, 26B, 445–451.
- [33] Rosas, I., Belmont, R., Jauregui, E., 1995. Seasonal variation of atmospheric lead levels in three site in Mexico City. *Atmósfera*, 8, 157–168.
- [34] Aldape, F., Flores, J., Garcia, R., Nelson, J.W., 1996a. 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.
- [35] Miranda, J., Andrade, E., López -Suárez, A., Ledesma, R., Cahill, T.A., Wakabayashi, P.H., 1996. A receptor model for atmospheric aerosols from a southwestern site in Mexico City, *Atmospheric Environment* 30, 3471–3479.
- [36] Aldape, F., Flores, J., Díaz, R.V., Crumpton, D., 1996b. PIXE and its applications to biological samples: present status. *International Journal of PIXE*, 6 (1-2), 205–214.
- [37] Miranda, J., López-Suárez, A., Paredes-Gutiérrez, R., González, S., de Lucio, O.G., Andrade, E., morales J.R., Avila M.J., 1998. A study of atmospheric aerosols from five sites in México City using PIXE, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 136-138, 970-974.

- [38] Raga, G.B, Kok, G.L., Baumgardner, D., Blaz, A., Rosas, I., 1999. Evidence for volcanic influence on Mexico City aerosols, *Geophysical Research Letters*, 26, 1149–1152.
- [39] Baumgardner, D., Raga, G.B., Kok, G., Ogren, J., Rosas, I., Baez, A., Novakov, T., 2000. On the evolution of aerosol properties at a mountain site above Mexico City, *Journal of Geophysical Research*, 105, 22243–22253.
- [40] Flores, J., Aldape, F.R.V., Díaz, B., Hernandez-Mendez, B., García, R., 1999. PIXE analysis of airborne particulate matter from Xalostoc, Mexico: winter to summer comparison. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 150, 445–449.
- [41] Edgerton, S., Bian, X., Doran, J., Fast, J., Hubbe, J., Malone, E., Shaw, W., Whiteman, C., Zhong, S., Arriaga, J., Ortiz, E., Ruiz, M., Sosa, G., Vega, E., Limon, T., Guzman, F., Archuleta, J., Bossert, J., Elliot, S., Lee, J., McNair, L., Chow, J., Watson, J., Coulter, R., Doskey, P., Gaffney, J., Marley, N., Neff, W., Petty, R., 1999. Particulate air pollution in Mexico City: a collaborative research project. *Journal of Air and Waste Management Association*, 49, 1221–1229.
- [42] Martínez, T., Lartigue, J., Avila, P., Zarazúa, P., Navarrete, M., Ramírez, A., 2000, Analysis of Aerosol Samples in México City, IAEA-TEC-DOC-1152, 209-222.
- [43] Miranda, J., Crespo, I., Morales, M.A., 2000. Absolute principal component analysis of atmospheric aerosols in Mexico City, *Environmental Science and Pollution Research*, 7, 1–5.
- [44] Vega, E., Mugica, M., Reyes, E., Sanchez, G., Chow, J.C., Watson, J.G., 2001. Chemical composition of dust emitters in México City, *Atmospheric Environment*, 35, 4033-4039.
- [45] Chow, J.C., Watson, J.G., Edgerton, S.A., Vega, E., Ortiz, E., 2002. Spatial Differences in Outdoor PM<sub>10</sub> Mass and Aerosol Composition in Mexico City, *Journal of Air and Waste Management Association*, 52, 423-434.
- [46] Chow, J.C., Watson, J.G., Edgerton, S.A., Vega, E., 2002. Chemical composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in Mexico City during winter 1997. *The Science of the Total Environment*, 287, 177-201.
- [47] Mugica, V., Maubert M., Torres, M., Muñoz, J., Rico, E., 2002, 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.
- [48] Vega, E., Reyes, E., Sánchez, G., Ortiz, E., Ruiz, M., Chow, J.C., Watson, J.G., Edgerton, S., 2002. Basic statistics of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in the atmosphere of Mexico City. *The Science of the Total Environment*, 287, 167-176.
- [49] Raga, G.B., Baumgardner, D., Castro, T., Martínez-Arroyo, A., Navarro-González, R., 2001. Mexico City air quality: a qualitative review of gas and aerosol measurements (1960–2000), *Atmospheric Environment*, 35, 4041–4058.
- [50] Moya, M., Castro, T., Zepeda, M., Baez A., 2003. Characterization of size-differentiated inorganic composition of aerosols in Mexico City., *Atmospheric Environment*, 37, 3581–3591.
- [51] Vega, E., Reyes, E., Wellens, A., Sánchez, G., Chow, J.C., Watson, J.G., 2004. Comparison of continuous and filter based mass measurements in Mexico City *Atmospheric Environment*, 37, 2783–2793
- [52] Alemón, E., Herrera, L., Ortiz, E., Longoria, L.C., 2004. Instrumental nuclear activation analysis (INAA) characterization of environmental air filter samples, *Applied Radiation and Isotopes*, 60, 815–823.
- [53] Aldape, F., Flores, M. J., 2004. Source Apportionment of Fine Airborne Particulate Matter Colected in the Mexico City Metropolitan Area, *International Journal of PIXE*, (3-4), 147-160.
- [54] Dunn, M.J., Jiménez, J.L., Baumgardner, D., Castro, T., McMurry, P.H. and Smith, J.N., 2004. Measurements of Mexico City nanoparticle size distributions: Observations of new particle formation and growth, *Geophysical research letters*, 31, L10102.

- [55] Miranda, J., Barrera, V., Espinosa, A., Alfaro-Moreno, E., García-Cuellar, C., Osornio-Vargas, A. R., 2004. PIXE Analysis of Atmospheric Aerosols related to their Cytotoxic and Genotoxic Effects. Proceedings of the 10th International Conference on Particle Induced X-ray Emission and its Analytical Applications, 502, 1-4.
- [56] Miranda, J., Barrera, V., Espinosa, A., Galindo, O.S., Núñez-Orosco, A., Meinguier, J., 2004. PIXE Analysis of Atmospheric Aerosols from Three sites in Mexico City, Nuclear Instruments & Methods B, 219-220, 157-160.
- [57] Moya, M., Grutter, M., and Baez, A., 2004. Diurnal variability of size differentiated inorganic aerosols and their gas-phase precursors during January and February of 2003 near downtown Mexico city, Atmos. Environ., 38, 5651–5661.
- [58] Vega, E., Reyes, E., Ruiz, H., García, J., Sánchez, G., Martínez-Villa, G., González, U., Chow, J.C., Watson, J.G., 2004. Analysis of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in the Atmosphere of Mexico City during 2000–2002., Journal of Air and Waste Management Association, 54, 786–798.
- [59] Aldape, F., Flores, M. J., Retama-Hernández, A., Rivera-Hernández, O., 2005. Elemental Composition and Source identification of PM<sub>2.5</sub> particulates collected in downtown Mexico City., International Journal of PIXE, 15 (3-4), 263-270.
- [60] Gutiérrez-Castillo, M.E., Olivos-Ortiz, M., De Vizcaya-Ruiz, A., Cebrián, M.E., 2005. Chemical characterization of extractable water soluble matter associated with PM<sub>10</sub> from Mexico City during 2000, Chemosphere, 61, 701–710.
- [61] Miranda, J., Barrera, V., Espinosa, A., Meinguier, J., 2005. PIXE analysis of atmospheric aerosols in Mexico City., X-Ray Spectrometry, 34, 315–319.
- [62] Martínez, T., Lartigue, J., Avila-Perez, P., Carapio-Morales, L., Zarazua, G., Navarrete, M., Tejeda S., Cabrera L., 2008. 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, 799-806.
- [63] Salcedo D., Dzepina K., Onasch T.B., Canagaratna M.R., Zhang Q., Huffman J.A., DeCarlo P.F., Jayne J.T., Mortimer P., Worsnop D.R., Kolb C.E., Johnson K.S., Zuberi B., Marr L.C., Molina L.T., Molina M.J., Cárdenas B., Bernabé R.M., Márquez C., Gaffney J.S., Marley N.A., Laskin A., Shutthanandan V., Jimenez J.L., 2005. Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry: Part II: overview of the results at the CENICA supersite and comparison to previous studies, Atmospheric Chemistry and Physics., 5, 4183-4221.
- [64] Johnson, K.S., de Foy B., Zuberi, B., Molina, L.T., Molina, M.J., Xie, Y., Laskin A., Shutthanandan, V., 2006. 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.
- [65] Salcedo, D., Onasch, T.B., Dzepina, K., Canagaratna, M.R., Zhang, Q., Huffman, J.A., DeCarlo, P.F., Jayne, J.T., Mortimer, P., Worsnop, D.R., Kolb, C.E., Johnson, K.S., Zuberi, B., Marr, L.C., Volkamer, R., Molina, L.T., Molina, M.J., Cárdenas, B., Bernabé, R.M., Márquez, C., Gaffney, J.S., Marley, N.A., Laskin, A., Shutthanandan, V., Xie, Y., Brune, W., Leshner, R., Shirley, T., and Jimenez, J.L., 2006. Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry: results from the CENICA Supersite., Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 925–946.
- [66] Molina, L.T., Kolb, C.E., de Foy, B., Lamb, B.K., Brune, W.H., Jimenez, J.L., and Molina, M.J., 2007. Air quality in North America’s most populous city – overview of MCMA-2003 Campaign., Atmospheric Chemistry and Physics. Discuss., 7, 3113–3177.
- [67] Rosas Pérez, I., Serrano J., Alfaro-Moreno, E., Baumgardner, D., García-Cuellar, C., Miranda, J., Raga, G.B., Castillejos, M., Drucker Colín, R., Osornio-Vargas, A.R., 2007. Relations between PM<sub>10</sub> composition and cell toxicity: A multivariate and graphical approach, Chemosphere, 67, 1218–1228.
- [68] Salcedo, D., Onasch, T.B., Canagaratna, M.R., Dzepina, K., Huffman, J.A., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., Kolb, C.E., Weimer, S., Drewnick, F., Allan, J.D., Delia, A.E., and Jimenez, L.J., 2007. Technical Note: Use of a beam width probe in an Aerosol Mass Spectrometer to monitor particle collection efficiency in the field., Atmospheric Chemistry and Physics, 7, 549–556.

- [69] Johnson, K.S., Laskin, A., Jimenez, J.L., Shutthanandan, V., Molina, L.T., Salcedo, D., Dzepina, K., Molina, M.J., 2008. Comparative Analysis of Urban Atmospheric Aerosol by Particle-Induced X-ray Emission (PIXE), Proton Elastic Scattering Analysis (PESA), and Aerosol Mass Spectrometry (AMS)., *Environmental Science & Technology*, 42, 6619–6624.
- [70] Moffet, R.C., Desyaterik, Y., Hopkins, R.J., Tivanski, A.V., Gilles, M.K., Wang, Y., Shutthanandan, V., Molina, L.T., Gonzalez Abraham, R., Johnson, K.S., Mugica, V., Molina, M.J., Lakin, A., Prather, K.A., 2008. Characterization of Aerosols Containing Zn, Pb, and Cl from an Industrial Region of Mexico City., *Environmental Science & Technology*, 42, 7091–7097.
- [71] Querol, X., Pey, J., Minguillón, M. C., Pérez, N., Alastuey, A., Viana, M., Moreno, T., Bernabé, R.M., Blanco, S., Cárdenas, B., Vega, E., Sosa, G., Escalona, S., Ruiz, H., and Artíñano, B., 2008. PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 111–128.
- [72] Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Cruz Minguillón, M., Pérez, N., Bernabé, R.M., Blanco, S., Cárdenas, B., and Gibbons, W., 2008. Lanthanoid Geochemistry of Urban Atmospheric Particulate Matter., *Environmental Science & Technology*, 42, 6502–6507.
- [73] Aiken, A.C., de Foy, B., Wiedinmyer, C., DeCarlo, P.F., Ulbrich, I.M., Werhli, M.N., Szidat, S., Prevot, A.S.H., Noda, J., Wacker, L., Volkamer, R.M., Fortner, E., Wang, J., Laskin, A., Shutthanandan, V., Zheng, J., Zhang, R., Paredes-Miranda, G., Arnott, W.P., Molina, L.T., Sosa, G., Querol, X., and Jimenez, J.L., 2009. Mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) – Part 2: Analysis of the biomass burning contribution and the modern carbon fraction., *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 25915–25981.
- [74] Kleinman, L.I., Springston, S.R., Wang, J., Daum, P.H., Lee, Y-N., Nunnermacker, L.J., Senum, G.I., Weinstein-Lloyd, J., Alexander, M.L., Hubbe, J., Ortega, J., Zaveri, R.A., Canagaratna, M.R., and Jayne, J., 2009. The time evolution of aerosol size distribution over the Mexico City plateau., *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 4261–4278.
- [75] Mugica, V., Ortiz, E., Molina, L.T., De Vizcaya-Ruiz, A., Nebot, A., Quintana, R., Aguilar, J., Alcántara, E., 2009. PM composition and source reconciliation in Mexico City., *Atmospheric Environment*, 43, 5068–5074.
- [76] Vega, E., Eidels, S., Ruiz, H., López-Veneroni, D., Sosa, G., Gonzalez, E., Gasca, J., Chow, J.C., Watson, J.G., Edgerton, S.A., 2010. Particulate Air Pollution in Mexico City: A Detailed View., *Aerosol and Air Quality Research*, 10, 193-211
- [77] Doran, J. C., Abbott, S., Archuleta, J., Bian, X., Chow, J., Coulter, R. L., de Wekker, S. F., Edgerton, S., Elliott, S., Fernandez, A., Fast, J. D., Hubbe, J. M., King, C., Langley, D., Leach, J., Lee, J. T., Martin, T. J., Martinez, D., Martinez, J. L., Mercado, G., Mora, V., Mulhearn, M., Pena, J. L., Petty, R., Porch, W., et al.: The IMADA-AVER Boundary Layer Experiment in the Mexico City Area, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 79, 2497–2508, 1998.
- [78] Baumgardner, D., Kok, G. L., and Raga, G. B.: On the diurnal variability of particle properties related to black carbon in Mexico City, *Atmospheric Chemistry and Physics. Discuss.*, 7, 1623–1653, 2007.
- [79] Jiang, M., Marr, J.C., Dunlea, E.J., Herndon, S.C., Jayne, J.T., Kolb, C. E., Knighton, W. B., Rogers, T. M., Zavala, M., Molina, L.T., and Molina M., J., 2005. Vehicle fleet emissions of black carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and other pollutants measured by a mobile laboratory in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 3377-3387.
- [80] de Foy, B., Molina, L. T., and Molina, M. J., 2006. Satellite-derived land surface parameters for mesoscale modeling of the Mexico City basin, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1315–1330
- [81] Kowalczyk, G. S., Gordon, G. E., and Rheingrover, S. W., 1982. Identification of atmospheric particulate sources in Washington, D.C., using chemical element balances, *Environmental Science & Technology*, 16, 79–90.
- [82] CAM (Comisión Ambiental Metropolitana), 2004. Inventario de Emisiones 2002 de la Zona Metropolitana del Valle México, México.

- [83] Gaudichet, A., Echalar, F., Chatenet, B., Quisefit, J. P., Maingre, G., Cachier, H., Buat-Menard, P., Artaxo, P., and Maenhaut, W., 1995. Trace elements in tropical African savanna biomass burning aerosols, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 22, 19–39.
- [84] de Foy, B., Caetano, E., Magana, V., Zitácuaro, A., Cárdenas, B., Martínez, A. P., Retama, A., Ramos, R., Reyes, R., Sosa, G., Molina, L. T., and Molina, M. J., 2005. Mexico City basin wind circulation during the MCMA-2003 field campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2267–2288.
- [85] Molina Center for energy and environment. MCMA-2006 Field Campaign, Ground-Based Urban Measurements in Support of Milagro Airborne Measurement Campaign, 2011 <http://mce2.org/fc06/fc06.html> [01/04/2011]
- [86] Allen, G., Sioutas, C., Koutrakis, P., Reiss, R., Lurmann, F., Roberts, P., 1997. Evaluation of the TEOMs method for measurement of ambient particulate mass in urban areas. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 47, 682–689.
- [87] Cyrus, J., Dietrich, G., Kreyling, W., Tuch, T., Heinrich, J., 2001. PM<sub>2.5</sub> measurements in ambient aerosols: comparison between harvard impactor (HI) and the tapered element oscillating microbalance (TEOM) system. *The Science of the Total Environment*, 278, 191–197.
- [88] Green, D., Fuller, G., Barratt, B., 2001. Evaluation of TEOM “correction factors” for assessing the EU stage 1 limit values for PM<sub>10</sub>. *Atmospheric Environment*, 35, 2589–2593.
- [89] Pang, Y., Eatough, N.L., Modey, W.K., Eatough, D.J., 2002. Evaluation of the RAMS continuous monitor for determination of PM<sub>2.5</sub> mass including semi-volatile material in Philadelphia, PA. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 52, 563–572.

## CAPITULO 2. Conceptos Básicos.

### 2.1 Aerosoles Atmosféricos.

El término aerosol atmosférico se define como un sistema relativamente estable disperso de líquidos o de partículas sólidas suspendidas dentro de sistema gaseoso, usualmente el aire [1]. Dicha estabilidad debe ser al menos de algunos segundos y en algunos casos hasta de casi un año [2]. El término aerosol y partículas o *Particulate Matter* (PM) generalmente se utilizan de manera indistinta en la literatura de la química atmosférica para referirse sólo a las partículas suspendidas [3, 4]. Dicho nombre se aplica a partículas con dimensiones inferiores a 50  $\mu\text{m}$  [5]; sin embargo es frecuente que se utilice hasta para aquéllas con 100  $\mu\text{m}$  [2,3]. Por lo cual, el parámetro más importante para clasificar y caracterizar el comportamiento de los aerosoles es el tamaño de partícula, debido a que todas sus demás propiedades se encuentran fuertemente vinculadas a éste, aunque no es el único que las gobierna [6].

El tamaño de los aerosoles se expresa en función del diámetro aerodinámico medio (DAM), definido por comparación con el diámetro de una esfera perfecta del mismo tamaño, con la densidad igual a la del agua, que presente la misma velocidad de sedimentación [7].

$$d_a = \left( \frac{18\mu v_t}{C p_w g} \right)^{1/2} \tag{2.1}$$

donde  $d_a$  es el diámetro aerodinámico,  $\mu$  viscosidad del gas,  $v_t$  velocidad de sedimentación,  $C$  factor de corrección de Cunningham al coeficiente de Stokes,  $\rho_w$  densidad del agua y  $g$  aceleración gravitacional [6].

También se agrupa regularmente en función del diámetro de Stokes, el cual se explica como el diámetro de una esfera que tenga la misma velocidad de caída e igual densidad que la partícula en cuestión; con ello es posible conocer el tiempo de residencia, como se observa en la figura 2.1. Así mismo en la figura 2.2., se muestran los tamaños de los aerosoles, comparándolos con otros compuestos comunes.

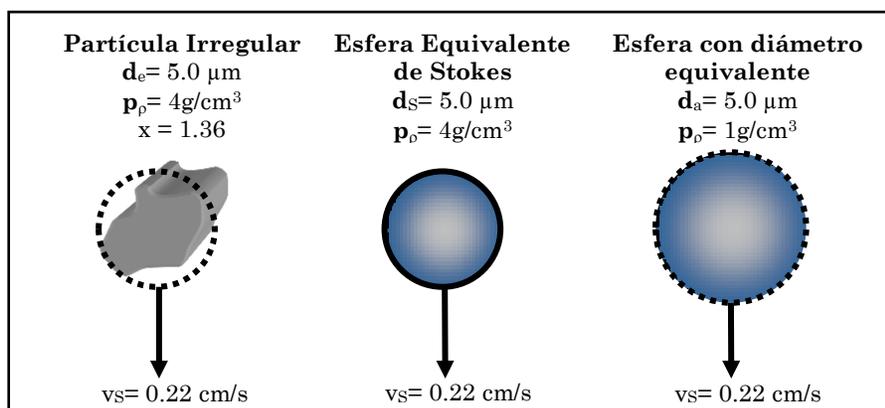


Figura 2.1. Partícula Irregular y sus Esferas Equivalentes.  
Modificado: Hinds 1999.

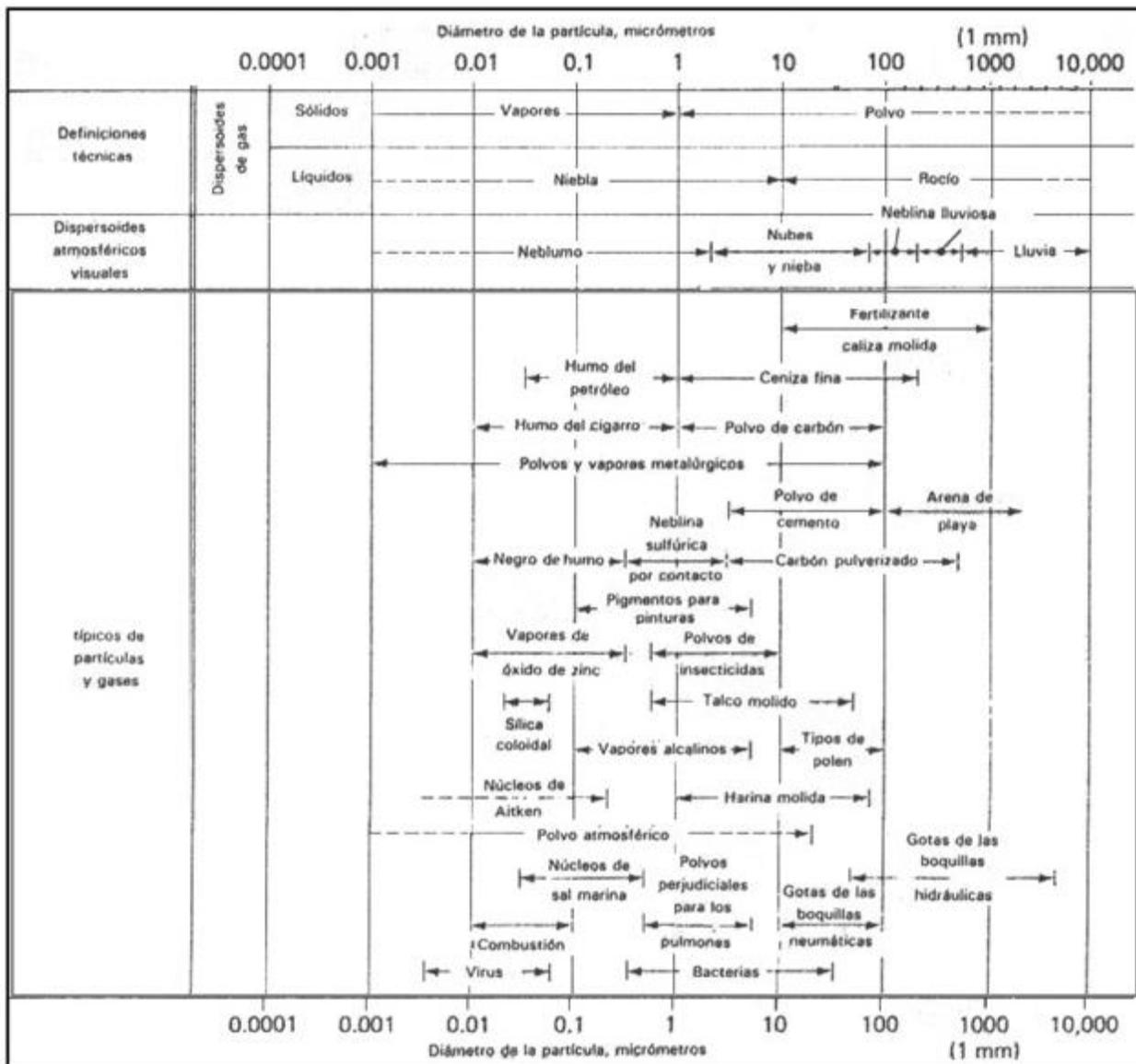


Figura 2.2. Caracterización partículas de diversos tamaños.

El tiempo de residencia de los aerosoles está en función de la densidad, origen, tamaño de partícula y altitud o ubicación en las capas de la atmósfera. Para partículas en el intervalo de 0.1 μm a 10 μm de diámetro, el tiempo de residencia en la tropósfera (Capa de la atmosfera más baja de entre 8 km a 18 km dependiendo de la latitud y la estación del año) es aproximadamente de una semana [8]. Mientras que para el caso de las partículas que se encuentran en la estratósfera su tiempo varía de meses a años. La estratosfera se caracteriza por ser donde se filtran el 99% de los rayos ultravioleta (UV) provenientes de las radiaciones solares, debido a esta absorción de rayos UV, la temperatura asciende hasta cerca de los 0 °C; produciendo un perfil de temperaturas que permite a la estratósfera evitar turbulencias [9], y por esta razón ser una capa muy estable. Así el tiempo de residencia se hace mayor en función de la disminución de tamaño de las partículas y su variación con la altitud es consecuencia

de diversos factores como la distribución del vapor de agua (que afecta a los procesos de remoción y conversión) y de la distribución vertical de un número de reactivos importantes que se producen fotoquímicamente, siendo el ozono ( $O_3$ ) y el ion hidróxido ( $OH^-$ ) los más importantes [10].

### 2.1.1 Procesos de Formación.

Los aerosoles pueden producirse a partir de gases emitidos y de moléculas de vapor, que reaccionan químicamente en la fase gaseosa y así absorberse para formar una partícula, la cual a su vez puede reaccionar o ser transportada a alguna capa de la atmósfera. Estas partículas emitidas a su vez podrían coagularse con otras, crecer por la absorción con otras moléculas de vapor o ser removidas por la incorporación de ellas en gotas. Los principales procesos de formación de los aerosoles son:

**Coagulación:** Es el fenómeno inter-partículas más importante, se produce cuando las partículas colisionan unas con otras debido al movimiento relativo entre ellas; de esta manera se adhieren y forman otras más grandes. Cuando el movimiento relativo entre las partículas es Browniano, dicho proceso espontáneo se llama coagulación térmica, mientras que cuando el movimiento relativo proviene de fuerzas externas, como las eléctricas, efectos aerodinámicos o incluso la gravedad, se le conoce como coagulación cinemática [2,11].

**Condensación y Evaporación:** La condensación es el principal método de formación de los aerosoles en la naturaleza y el más importante proceso de transferencia de masa entre fases gaseosas y partículas. Este proceso requiere generalmente de un vapor sobresaturado y se inicia por la presencia de partículas pequeñas conocidas como núcleos de crecimiento o iones que actúan como sitios de formación de partículas. Por otro lado, el ciclo reversivo del mismo crecimiento está relacionado estrechamente con la evaporación. La evaporación es importante también en aplicaciones en el secado de los llamados rocíos y en la formación de partículas llamadas núcleos, así como sales de núcleos marinos [2].

**Nucleación:** Al proceso que se genera cuando un vapor supersaturado sin la asistencia de centros de crecimiento o iones forma partículas se la llama Nucleación Homogénea. Es un método de formación poco común para el vapor de agua, pero posible en otros vapores o gases.

### 2.1.2 Clasificación de los Aerosoles.

Los aerosoles como contaminantes del aire se pueden clasificar de acuerdo a sus fuentes de formación en dos categorías;

- Contaminantes Naturales.

Son aquellos que están presentes en la Tierra por su misma naturaleza; éstos incluyen a los ocasionados al proceso de erosión, actividad volcánica e incendios forestales naturales, es decir, todos los derivados de estos procesos como el polvo, cenizas y gases volcánicos y de incendios forestales, ozono producido por descargas eléctricas, gases convertidos de forma natural a partículas y olores producto de la descomposición natural, así como ésteres y terpenos de la vegetación. También se incluye a las partículas emitidas y producidas a partir de la condensación de compuestos orgánicos volátiles producidos por plantas y árboles, llamados materiales biogénicos [11].

- Contaminantes Antropogénicos.

Por otro lado, existen también los de origen antropogénico, asignado a todos aquellos contaminantes creados por el hombre, los cuales son los principales factores del incremento de la contaminación en

el aire urbano. Entre ellos se incluyen los emitidos de partículas antropogénicas como hollín, humo, polvo de caminos, etc. y los productos de la conversión de gases antropogénicos.

Las partículas se dividen en partículas finas y gruesas en función de su tamaño. En el caso de las partículas finas, se subdividen en ultrafinas (con tamaño de algunos nanómetros y generados por gases de muy baja volatilidad), núcleos o Aitken (10 nm a 80 nm, formados por condensación de gases de volatilidad baja) y partículas de acumulación (de 80 nm a 1  $\mu\text{m}$  ó 2  $\mu\text{m}$ , usualmente formados por la coagulación de partículas más pequeñas y por condensación) [3,4]. Como se observa en la figura 2.3, la distribución de los aerosoles de acuerdo a sus procesos de formación se y tamaño se caracteriza por tres picos principales: el de aerosoles por nucleación, por acumulación y de fracción gruesa respectivamente.

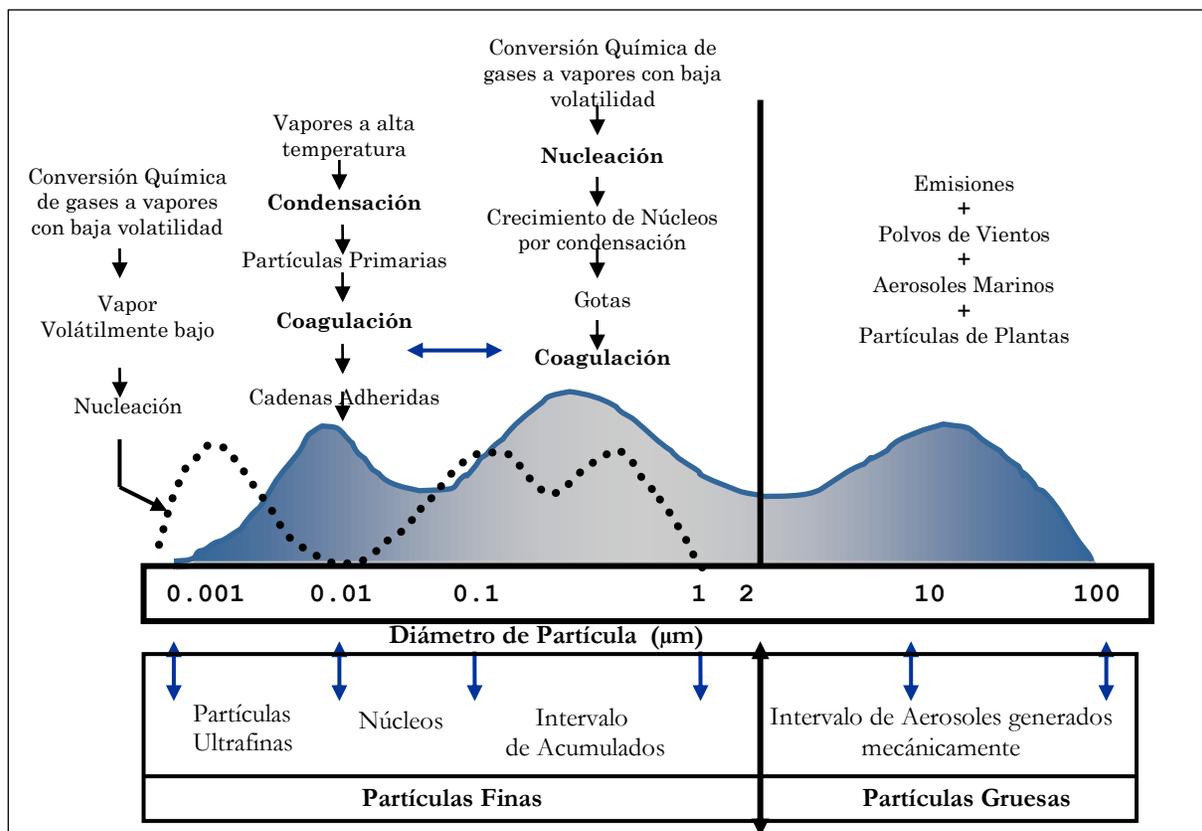


Figura 2.3. Mecanismos de formación de los Aerosoles  
Modificado: (Hopke 1985; Godish, 2004)

Los aerosoles atmosféricos también se clasifican de acuerdo a su proceso de formación en aerosoles primarios para aquéllos que son emitidos directamente en forma de partículas, como las originadas por la erosión del suelo, las generadas por los procesos de trituración, las emitidas por los escapes de los automóviles. Y en aerosoles secundarios para aquéllos formados en la atmósfera a través de la oxidación fotoquímica y sus subsecuentes reacciones químicas con gases reactivos y precursores como bióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), ion amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), compuestos orgánicos volátiles no metano (COVNM) [12]. Ejemplo de lo anterior, son los compuestos orgánicos

que forman productos volátiles que se condensan o se absorben en otras superficies o partículas existentes. Cabe señalar en el caso de los aerosoles orgánicos tanto las partículas de origen biogénico como antropogénico contribuyen en la formación de partículas orgánicas primarias (POA), como a las partículas orgánicas secundarias (SOA) [13]. En la Tabla 2.1., se muestran las características principales de los aerosoles atmosféricos.

Tabla 2.1. Características de Aerosoles Atmosféricos

	Partículas Finas (< 2.5µm)		Partículas Gruesas
	Ultrafinas (<0.1 µm)	Acumulación (0.1 µm – 1 µm)	(2.5 µm – 10 µm)
<b>Procesos de formación</b>	Combustión, procesos con alta temperatura y reacciones en la atmósfera.		Fractura de sólidos y gotas o líquidos
<b>Formación</b>	Nucleación Condensación Coagulación	Condensación Coagulación Reacción de gases en o con partículas Evaporación de niebla y gotas de nubes in donde el gas se disuelve y reacciona	Mecanismos de fractura (molienda, abrasión de superficies) Evaporación de rocíos Suspensión y resuspensión de polvos Reacciones de gases en o con partículas.
<b>Composición</b>	Sulfatos, EC, Compuestos metálicos, Compuestos orgánicos con muy baja saturación presión de vapor a temperatura ambiente	Sulfatos, nitratos, compuestos de amonio, H+, EC, Compuestos orgánicos, Metales: Pb; Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, etc. Agua con partículas	Partículas provenientes de suelos y/o resuspendidos, polvo de caminos, cenizas, aceites, madera, nitratos y clorhídricos, carbonatos de calcio, sales, polen, residuos de frenos y llantas, y óxidos de elementos provenientes de la corteza terrestre: Al, Ti, Fe, Si.
<b>Fuentes de emisión</b>	Combustión, transformación atmosférica en SO <sub>2</sub> y compuestos orgánicos Procesos a altas temperatura	Combustión de carbono, combustibles, transformación atmosférica de productos de NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , especies orgánicas biogénicas y OC Procesos a temperaturas altas, fundidoras, etc.	Resuspensión de polvo industrial y de suelos, fuentes naturales, construcción, rocíos de océanos, combustiones no controladas de carbón y aceite
<b>Vida media en la Atmósfera</b>	Minutos a horas	Días a semanas	Minutos a días
<b>Procesos de remoción</b>	Crecimiento en el modo de acumulados Difusión a gotas de lluvia	En forma de gotas de nube al ser depositadas en la lluvia Deposición seca	Deposición seca por caída o gravedad Al ser arrastradas por las gotas de lluvia causando su caída
<b>Distancias recorridas</b>	< de 1 km a 10 km	De cientos a miles de km	< de 1 km a cientos de km

Fuente: WHO, 2006.

### 2.1.3. Efectos de los aerosoles.

Los aerosoles atmosféricos juegan un papel importante en el ambiente del planeta, principalmente los formados por fenómenos naturales que constituyen cerca con del 80% de los producidos anualmente. Además algunos tipos de aerosoles ya sea primarios o bien al transformarse en otras especies de aerosoles secundarios, pueden recorrer largas distancias en su movimiento en la atmósfera modificando los ecosistemas, por esta razón, los aerosoles atmosféricos son uno de los contaminantes que han adquirido mayor interés, pues su composición y reacciones con otros contaminantes aún son inciertas; algunas de ellas se han determinado en compuestos como  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  [13].

Los aerosoles atmosféricos pueden producir cambios de manera global y local al planeta. A nivel global, los aerosoles de larga vida representan una protección para reducir la cantidad energía que irradia a la superficie de la tierra con su subsecuente influencia climática y en otro caso en el calentamiento global del planeta, mientras que a nivel local, pueden alterar los ecosistemas terrestres y en la salud del ser humano..

Los aerosoles contribuyen al calentamiento global terrestre, que se define como un aumento en el promedio de la temperatura de la superficie global y que está en función del balance de energía terrestre. Siendo el aumento de aerosoles estratosféricos los que afectan directamente al balance terrestre, al obstruir la energía solar entrante y dispersarla hacia el espacio. Así la energía solar que no se absorbe en la atmósfera y/o la reflejada por las nubes y gases como el  $\text{CO}_2$  y el vapor de agua (y los llamados gases de efecto invernadero (GEI)), es absorbida por la superficie terrestre y convertida a longitudes de onda largas de radiación infrarroja. Así la atmósfera actúa como paneles tipo invernadero permitiendo sólo el paso de bajas ondas de luz visible y retardando el flujo de las ondas largas de energía infrarroja de vuelta al espacio. Su efecto principal es el aumento de la temperatura hasta de 15 °C, en ciertos lugares.

Además son un factor indirecto en el aumento del agujero de la capa de ozono que se genera a partir de bajas temperaturas durante el invierno en la estratósfera polar, donde sustancias como ácido nítrico y vapor de agua condensada generan nubes; estas superficies sirven como sitios donde se lleva a cabo la conversión catalítica de compuestos clorados, como los clorofluorocarbonos (CFCs), cloro molecular ( $\text{Cl}_2$ ) y ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ). Así, durante el verano polar, el sol disocia estos compuestos en cloro atómico, que reaccionan con el ozono presente para formar oxígeno y monóxido de cloro ( $\text{Cl}_2\text{O}$ ), que a su vez se convierte nuevamente en cloro atómico, generando la repetición del ciclo con la subsiguiente destrucción de ozono [2, 8].

Así como los procesos de los aerosoles como transformación, transportación y bioacumulación se producen y forman especies tóxicas que se incrementan en la atmósfera, de igual manera lo mismo puede ocurrir en los sistemas vivos y en ambientes industriales laborales, lo cual representa un factor preponderante que las sociedades responsables buscan regular. Así en la mayoría de los estudios de aerosoles atmosféricos, se ha encontrado que la contaminación por partículas es de mayor severidad que la producida por gases, en términos de salud pública, pero además se agrava mayormente cuando los aerosoles son menores que 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ), debido a que penetran el tracto respiratorio y más aún en las menores que 2.5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ), pues pueden depositarse en los órganos respiratorios profundos o inferiores.

De acuerdo a muchos estudios a nivel mundial y nacional, esto ha producido un aumento en las enfermedades respiratorias en el ser humano e incluso incrementa la mortalidad [6, 11, 12, 16, 17, 18, 19, 20]. Entre los problemas causados por la exposición a estos contaminantes se encuentran: incremento en síntomas de irritación en las vías respiratorias, tos, dificultad para respirar, decrementos en las funciones pulmonares, agravamiento del asma, desarrollo de bronquitis crónica, latido irregular del corazón, ataques al corazón o infartos no fatales, y muerte prematura en gente con enfermedades cardiopulmonares y en la población más sensible, es decir, en niños y adultos mayores [21].

El proceso de respiración en el ser humano comienza por la entrada de aire por la boca y la nariz, donde la cantidad entrante depende del sexo, edad, peso y estatura de cada persona; sin embargo se ha encontrado que el promedio de una taza ventilatoria o volumen de aire tidal es de 0.5 L y hasta de 1 L donde un patrón típico de respiración para un ser humano adulto varía de entre 7 y 30 respiraciones por minuto, según la actividad física realizada, después pasa a la tráquea y a los bronquios, y por último a los alvéolos, en conjunto representan un área de cerca de 100 m<sup>2</sup> en la cavidad pulmonar incluyendo los volúmenes de reserva de inhalación y exhalación, además del tidal y residual, almacenan en total la cantidad de entre 4 L y 6 L de aire. [22, 23]. Así entonces en promedio el ser humano inhala alrededor de 5 L/min de aire, por lo anterior surge la necesidad de conocer los riesgos generados en salud humana o por su exposición ocupacional o laboral. En el caso industrial, además del monitoreo de partículas suspendidas producidas es recomendable evaluar los límites permisibles de exposición humana a estos contaminantes y con ello modificar y controlar los procesos industriales.

Afectaciones a los ecosistemas; las partículas al viajar debido al viento pueden depositarse en diversos ambientes, lo cual puede producir un cambio en la acidez de los mismos que se presenta, entre otros factores, en la modificación de acidez en lagos y sus corrientes, cambios al balance de nutrientes en aguas costeras y ríos, agotamiento de las sustancias nutritivas del suelo, daño en cosechas y a los bosques de cada región, con la subsecuente afectación a los seres vivos de cada ecosistema [21].

Otros efectos adversos que producen los aerosoles son:

Reducción de visibilidad: las partículas finas o PM<sub>2.5</sub> son la causa mayor de la reducción de la visibilidad dependiendo de su origen mediante la formación de neblina y de bruma, que es un fenómeno regional en el cual el polvo, humo y otras partículas secas oscurecen la claridad del aire ambiente, al absorber luz, lo cual reduce la claridad y/o color de lo que percibe el ojo humano [21].

Daño estructural y estético a monumentos históricos y culturales: las partículas pueden ocasionar efectos adversos por mecanismos químicos y físicos, al reaccionar en materiales como metales, piedras y otros tipos de estructuras rocosas, incluyendo monumentos y estatuas, ayudados a veces por gases de absorción y que produce el deterioro físico que ocurre como resultado de un efecto abrasivo de partículas acarreadas que se impactan en las superficies así como por efecto del depósito de polvo. Se han observado daños en construcciones metálicas como consecuencia de reacciones con partículas y óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), específicamente en estatuas de bronce o edificaciones de hierro, también ocasionan un ataque indirecto a aleaciones con zinc que al reaccionar con gases ácidos destruyen materiales carbónicos como piedras calizas o el mármol [6]. Incluso el simple ensuciamiento de edificios y demás estructuras aumentan los gastos de su conservación y la disminución de su valor. También pueden deteriorar pinturas de edificios, obras públicas e incluso de automóviles.

**REFERENCIAS CAPÍTULO 2.**

- [1] Vincent J.H., 2007, *Aerosol Sampling, Science, Standards, Instrumentation and Applications*. John Wiley New York, E.U.A.
- [2] Hinds W. C., 1999, *Aerosol Technology, Properties Behavior and Measurement of Airborne Particles*, John Wiley New York, E.U.A.
- [3] Finlayson-Pitts, B.J., Pitts J.N., 1999, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, San Diego, E.U.A.
- [4] Seinfeld, J.H., Pandis S.N., 1998, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley, New York, E.U.A.
- [5] Parker C.R., 1993, *Aerosol Science and Technology*, Mc Graw Hill, E.U.A.
- [6] Spurny K.R., 1999, *Analytical Chemistry of Aerosols*, Lewis Publishers, E.U.A.
- [7] Masters M.G., 1991, *Introduction to Environmental Engineering and Science*, Prentice Hall, E.U.A.
- [8] Barrera V. A., 2005, Tesis de Maestría (Posgrado en Ingeniería, UNAM, México).
- [9] Heinke W. G., Henry J. G., 1999, *Ingeniería Ambiental*, Prentice Hall, México.
- [10] Hocken B. M., 1998, *Handbook of Chemical Technology and Pollution Control*, Academia Press, E.U.A.
- [11] Godish T., 2004, *Air Quality*, Lewis Publishers, E.U.A.
- [12] World Health Organization, 2006, Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution. Joint WHO/Convention Task force on the Health Aspects of Air Pollution, European Center for Environment and Health Bonn Office. <http://www.euro.who.int/document/E88189.pdf> Consultado el [11/02/2011]
- [13] Hildemann, L.M., Rogge, W.F., Cass, G.R., Mazurek, M.A., Simoneit, B.R.T., 1996, Contribution of primary aerosol emissions from vegetation-derived sources to fine particle concentrations in Los Angeles, *Journal of Geophysical Research* 101, 19541–19549.
- [14] Schurath, U., Naumann, K. H., 1998, Heterogeneous processes involving atmospheric particulate matter, *Pure and Applied Chemistry*, 70, 1353–1361.
- [15] Ravishankara, A. R., 1997, Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere, *Science*, 276, 1058–1065.
- [16] Braga, A. L., Zanobetti, A., Schwartz, J., 2002. The effect of weather on respiratory and cardiovascular deaths in 12 US cities, *Environmental Health Perspectives*, 110, 9, 859-863.
- [17] Molina L. T., Molina M. J., 2002, *Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- [18] Evans, J., Levy, J., Hammit, J., Burgoa, C. S., and Castillejos, M., 2002, Health benefits of air pollution control, *Air Quality in the Mexico City Megacity: An Integrated Assessment*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- [19] Osornio-Vargas, A. R., Bonner, J. C., Alfaro-Moreno, E., Martinez, L., Garcia-Cuellar, C., Rosales, S. P. D., Miranda, J., and Rosas, I., 2003, Proinflammatory and cytotoxic effects of Mexico City air pollution particulate matter in vitro are dependent on particle size and composition, *Environmental Health Perspectives*, 111, 1289–1293.

[20] Rosas Pérez I., Serrano J., Alfaro-Moreno E., Baumgardner D., García-Cuellar C., Miranda J., Raga G. B., Castillejos M., Drucker Colín R., Osornio Vargas A. R., 2007, Relations between PM<sub>10</sub> composition and cell toxicity: A multivariate and graphical approach, *Chemosphere* 67, 1218- 1228

[21] Environmental Protection Agency. EPA, 2011, <http://www.epa.gov/pm/health.html> Consultado el [11/02/2011]

[22] International Commission on Radiological Protection, 1994, Human respiratory tract model for radiological protection, ICRP Publication 66, *Annals of the ICRP*, 24, 1–482.

[23] Phalen, R.F., 1999, Airway anatomy and physiology. In: Particle Size-Selective Sampling for Particulate Air Contaminants (Ed. J.H. Vincent), American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, E.U.A. 1, 1-19.

## **CAPITULO 3. Técnicas Analíticas Nucleares.**

### **3.1. Técnicas Analíticas de Espectrometrías de Rayos X.**

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda que van desde los 0.005 nm hasta los 10 nm. Se producen cuando fotones de rayos X, electrones u otras partículas cargadas con altas energías como protones o partículas  $\alpha$ , pierden energía al pasar a través del campo Coulombiano de un núcleo. A la energía radiante perdida por las partículas cargadas se le llama *bremstrahlung* o radiación de frenado.

Las principales características de los rayos X son:

- Invisibles por el ojo humano
- Se propagan en línea recta a una velocidad de  $3 \times 10^8$  m/s o velocidad de la luz
- No son afectados por los campos eléctricos o magnéticos
- Se absorben diferencialmente al atravesar la materia, en función de la composición, densidad y espesor de la misma
- Se puede reflejar, difractar, refractar y polarizar
- Capaces de ionizar la materia
- Afectan las propiedades eléctricas de líquidos y sólidos
- Pueden liberar fotoelectrones y electrones de retroceso
- Pueden producir reacciones biológicas (que pueden dañar o matar células vivas y producir mutaciones genéticas)
- También son emitidos en un espectro de línea característico de los elementos químicos
- Son encontrados para obtener espectros de absorción característicos de los elementos químicos [1]

En la actualidad, gran número de técnicas analíticas no destructivas están basadas en diferentes tipos de interacción radiación-materia, que tienen diversas aplicaciones y de las cuales se sigue obteniendo conocimiento en ciertos aspectos de ciencia básica [2]. En particular, técnicas como la Fluorescencia de Rayos X (XRF), el Análisis por Microsonda de Electrones (EPMA), la Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE), o la Estructura Fina de Absorción Extendida de Rayos X (EXAFS), tienen en común el uso de los rayos X como la radiación que lleva la información acerca de la muestra estudiada [1]. Sin embargo, no todos los aspectos de la física involucrada en cada una de estas técnicas se conocen por completo, por lo cual siguen siendo temas de investigación en física atómica [3].

En particular, las técnicas de PIXE y XRF han emergido como potentes herramientas analíticas y de alta eficiencia en gran variedad de campos de la ciencia, como biología, medio ambiente, medicina, arqueología, y medicina forense entre otras. Debido a que se basan en análisis multielementales capaces de detectar muestras en estado líquido y sólido y con altas sensibilidades, incluso si existe sólo una pequeña cantidad de la muestra.

Los rayos X fluorescentes de la muestra son colectados y expuestos como energía dispersiva o por sistemas de detección de longitudes de onda. Los elementos se identifican por las longitudes de onda o por la energía de los rayos X emitidos (cualitativamente) mientras que las concentraciones de los

elementos presentes se determinan por la intensidad de los mismos (cuantitativamente). Además, es posible irradiar las muestras al aire ambiente, simplificando enormemente el manejo de la muestra necesario en muchas técnicas. Sin embargo, la operación fuera de una cámara de vacío tiene la desventaja de disminuir la sensibilidad de elementos ligeros [4].

### 3.1.1 Emisión de Rayos X.

El proceso de emisión de rayos X característicos en un átomo ocurre cuando la incidencia de radiación primaria (un electrón, un fotón o un ion), produce una vacante en una capa electrónica interna del átomo blanco, como se describe en la Fig. 3.1. Dicha vacante queda cubierta por un electrón de una capa superior, por lo que el átomo se deshace del exceso de energía a través de la emisión de un fotón de rayos X, o de un electrón (efecto Auger), o de ambos simultáneamente (Efecto Auger radiactivo). Estos procesos se observan en la figura 3.2.

La energía del fotón es característica del átomo y es igual a la diferencia de las energías de los niveles electrónicos. Normalmente, la energía de la capa interna no se ve alterada por el estado químico en que se halla el átomo; pero sí podría ocurrir con el nivel energético del cual proviene el electrón que cubrió el hueco. Por tanto, las espectroscopias de rayos X por lo general no ofrecen información acerca del estado químico en que se encuentran los elementos detectados, salvo en sistemas de muy alta resolución.

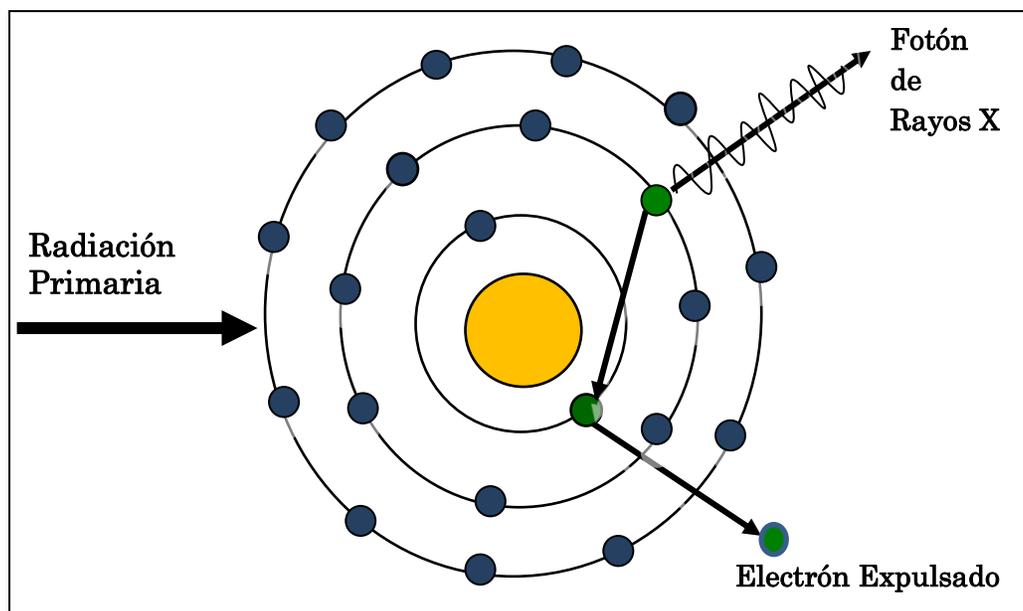


Figura 3.1. Proceso de emisión de rayos X característicos en un átomo.

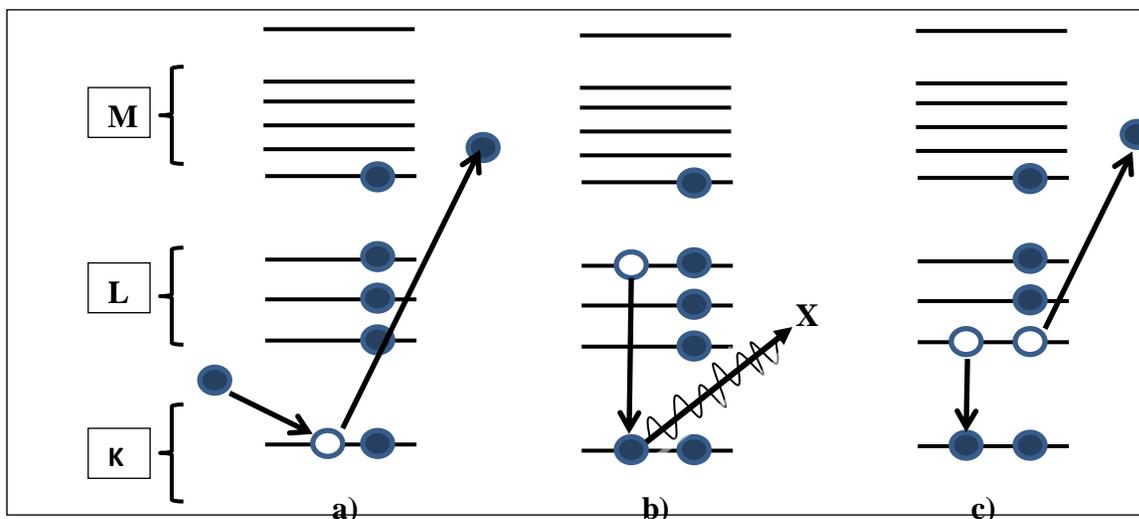


Figura 3.2. Proceso de generación de rayos X y emisión de electrones Auger. a) Generación de una vacante en la capa K por incidencia de un ion. b) Emisión de rayos X por una transición de un electrón a la vacante. c) Emisión de un electrón Auger por una transición electrónica a la capa K [5].

### 3.1.2 Ionización.

Uno de los fenómenos fundamentales que se debe conocer en estas técnicas es la ionización de los átomos, la cual se refiere a que un cuanto de radiación penetra sobre un material, produce la remoción de electrones de los átomos que componen al material. De tal forma que cuando esta partícula cargada pasa cerca de los electrones, reciben un impulso debido a la interacción Coulombiana [6]. Como consecuencia de esta interacción dependerá que el electrón salga expulsado del átomo y se produzca el fenómeno llamado ionización. La partícula cargada puede seguir viajando a través del material, pero su energía habrá disminuido debido a que transmitió parte de ella al electrón. También es posible producir esta ionización mediante el efecto fotoeléctrico, es decir, la remoción del electrón por la incidencia de un fotón.

### 3.1.3 Rayos X característicos.

Es el proceso en el cual, los fotones de rayos X de cada elemento se producen después de la ionización, llenando rápidamente la vacante creada, en particular por los electrones de niveles superiores, debido a la tendencia natural de los electrones a acomodarse para dejar al átomo en su estado de energía más bajo o base. Es decir, a la energía liberada en la transición del estado excitado al estado base traducida en fotones se le conoce como rayos X característicos [7].

Si el electrón de una capa externa con una energía  $E_x$ , ocupa una vacante en una capa interna con una energía  $E_i$ , se emite un fotón característico de energía.

$$E_{xi} = E_x - E_i \quad (3.1)$$

Debido a la existencia de niveles de energía discretos en un átomo, el electrón expelido en el proceso puede corresponder a diferentes capas, al igual que el electrón que ocupa la vacante. Por lo tanto es

posible que el electrón que llena la vacante pueda provenir de diferentes subcapas, lo cual resulta válido siempre y cuando sea congruente con las reglas de selección en transiciones atómicas.

Si la vacante se crea en la capa **K** del átomo, se libera un fotón **X K** característico cuando la vacante se ocupa. La probabilidad de transición de cada línea hace que aparezca una cierta cantidad de líneas **K**, de líneas **L**, de líneas **M**, etc.

La línea **K** más intensa será la línea **K $\alpha$**  y la siguiente la **K $\beta$** . Cada una de estas líneas está a su vez compuesta de cierto número de transiciones, que se reconocen por subíndices (1,2...), de tal forma que se denota la existencia de las líneas **K $\alpha$ <sub>1</sub>**, **K $\beta$ <sub>1</sub>**, **K $\alpha$ <sub>2</sub>**, **K $\beta$ <sub>2</sub>** etc.

En la figura 3.3., se muestra la nomenclatura llamada *Siegbahn*. En ella se puede observar que la máxima energía que se puede producir de un fotón de la serie **K**, es cuando la vacante la ocupa un electrón libre y la correspondiente energía del fotón es entonces la energía de enlace de la capa **K**. Las vacantes creadas en las capas más externas debido al electrón caído en la capa **K**, se llenarán subsecuentemente y se emitirán los rayos característicos de las series **L**, **M**, **N**, etc. La energía aumenta en función del número atómico de los elementos.

De esta forma los rayos X característicos emitidos de la muestra se superpondrán a un continuo, originando un espectro compuesto de muchas líneas de rayos X característicos. El principal parámetro analítico (concentración mínima detectable) se determina por el cociente de intensidad entre las líneas características y el fondo continuo.

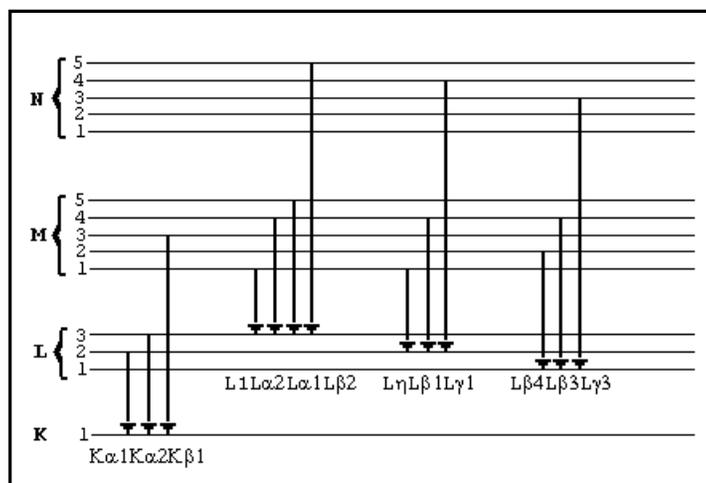


Figura 3.3. Transiciones atómicas para el análisis con espectroscopías de rayos X [8].

### 3.1.4 Detección de Rayos X.

Un aspecto primordial en la medición de los rayos X característicos, es la detección de la radiación. Muchas técnicas se basan en la incidencia de un haz de iones sobre un blanco, de manera que se obtenga cierto tipo de radiación emitida por dicho blanco, que proporcionará información sobre él. La diferencia de las técnicas radica en el tipo de proyectil y la radiación emitida. Por esta razón, es importante contar con detectores que sean sensibles a cada una de las clases de radiación que se emplean.

La interacción de interés entre la radiación y el detector, es la ionización o liberación de una carga eléctrica en alguno de los componentes del detector por la incidencia de la radiación, y su posterior colección por algún método apropiado.

Un detector puede verse, inicialmente, como una “caja negra”, que recibe una cierta radiación ionizante (fotones  $\gamma$  ó X, electrones, átomos ionizados, etc.), y que envía una cierta información sobre la radiación que incidió sobre él.

Existen diversos tipos de detectores como los de centelleo y semiconductores [7]. Uno de los factores principales para obtener buenas resoluciones en la detección de la radiación, es la producción de un gran número de cargas libres, lo cual se logra aumentando la densidad del material que constituye al detector; por ejemplo que el material sea sólido. Por esta razón, el uso de semiconductores como Si y Ge en la construcción de detectores han brindado mejores resoluciones actualmente y significado una buena alternativa.

Cuando un cuanto de radiación, incide sobre un material, por las interacciones con sus electrones, puede liberar una cierta cantidad de carga. Cuando el material del que se trata es un semiconductor, se creará un número de pares electrón-hueco a lo largo de la trayectoria de dicho cuanto de radiación (Figura 3.4).

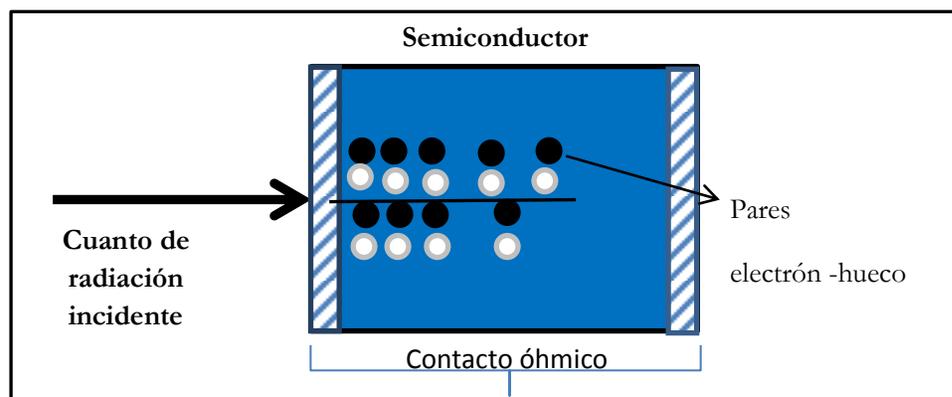


Figura 3.4. Esquema de un detector semiconductor

La eficiencia de un detector de rayos X o  $\gamma$  depende de la atenuación de los fotones en las ventanas de entrada del detector, importante para los rayos X de baja energía y del espesor, por la cual, los fotones de alta energía lo atraviesan sin depositar toda su energía.

### 3.1.5 Sistemas electrónicos en la Detección de Rayos X.

El análisis del espectro de energía de la radiación que incide sobre un detector de radiación depende fundamentalmente de la posibilidad de amplificar y dar forma a los pulsos provenientes del detector. Por esto, se necesita asociar una serie de circuitos electrónicos que permitan dar esas formas y ampliaciones a las señales producidas en el detector. Una cualidad indispensable es la linealidad de la respuesta de dichos circuitos.

Existen dos normas principales para el funcionamiento de la electrónica nuclear: la NIM (*Nuclear Instrument Module*), y la CAMAC (*Computer Automated Measurement and Control*). Para las técnicas analíticas de interés, la norma NIM es la más usual.

El primer circuito asociado a un detector es el preamplificador. Su función consiste en recoger la señal (pulso de voltaje) del detector y aumentar su amplitud hasta un tamaño procesable por el amplificador y proporcionar los voltajes de polarización necesarios para el detector. Posterior a éste, sigue el amplificador, el cual, toma la señal del preamplificador y la aumenta hasta un tamaño que esté dentro del intervalo dinámico del resto de los aparatos para análisis (0 V - 10 V en la norma NIM), con una cierta forma. La forma del pulso es importante para evitar el apilamiento de los pulsos (*pile-up*), que consiste en la suma de dos pulsos si el tiempo entre ellos es demasiado corto, y la razón señal-ruido.

Finalmente se encuentra el analizador multicanal (*Multichannel Analyzer*, MCA), recibe las señales de diferentes amplitudes provenientes del amplificador, las clasifica según su amplitud, y acumula el número de pulsos de una cierta altura. De esta manera, registra el espectro de energía de la radiación incidente. De algún modo, el MCA se puede considerar como una sucesión de un analizador monocanal SCA, que produce un pulso de altura constante cuando recibe otro que cae dentro de una ventana especificada, es decir, en los cuales la línea de base de un SCA se sitúa justo en el discriminador de nivel alto del SCA anterior. La utilidad más importante del MCA es la de coleccionar los espectros en su forma final.

Así entonces, al conocer el principio de la determinación de la cantidad de cuantos de energía, lo siguiente es conocer la fuente de irradiación así como el tipo de la partícula, lo que da origen a diversas técnicas analíticas.

### **3.2. Técnica Analítica. Fluorescencia de Rayos X.**

Posterior al descubrimiento de los rayos X por Wilhelm Röntgen en el año de 1895, HGJ Moseley comenzó a aplicar la espectrometría en la química y para 1920 inicia con la exitosa agrupación de los elementos de acuerdo con la longitud de onda de los rayos X correspondientes, y con ello la creación de una nueva tabla periódica de los elementos, con lo cual logra encontrar elementos faltantes. Esto fue posible mediante el empleo de la técnica de Fluorescencia de Rayos X (XRF) [9].

La técnica de XRF se basa en la radiación primaria consistente de un haz de rayos X, es decir, el fenómeno físico involucrado para la ionización es el efecto fotoeléctrico. Dichos fotones primarios se pueden producir de tres formas: un tubo de rayos X, una fuente radiactiva o un acelerador sincrotrón [1]. La instrumentación necesaria para detectar y procesar la radiación secundaria puede ser esencialmente la misma para los tres casos, si bien los experimentos hechos con un sincrotrón permiten obtener mayor intensidad y cualidades de los haces de rayos X primarios, a diferencia de los otros dos casos. Por la dificultad de contar en México con un sincrotrón, estos estudios se han basado en el uso de tubos de rayos X o de fuentes radiactivas lo suficientemente intensas como para producir un haz útil en la espectroscopia, siguiendo con la lógica del desarrollo y experiencia en la investigación de alto nivel con espectrometrías de rayos X, particularmente en el caso de aerosoles atmosféricos [10] y otros estudios ambientales [11,12].

La técnica de XRF se utiliza ampliamente en todo el mundo, debido a que se puede aplicar a muestras sólidas, líquidas o en forma de polvo, además es confiable, proporciona información cualitativa y cuantitativa, es una técnica rápida y no destructiva, involucra métodos muy sencillos de preparación de muestras, posee un amplio intervalo dinámico de análisis (desde mg/kg de muestra, hasta casi el 100% de una muestra), y finalmente es posible conseguir un intervalo elemental desde el flúor hasta el uranio, situación única entre las técnicas de análisis. En el caso de los aerosoles es posible obtener concentraciones de: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, La, Au, Hg, Tl, Pb y U. Lo anterior, está en función del detector o detectores empleados y el tipo de fuente de radiación primaria utilizada. Con ello es posible determinar la exposición a elementos tóxicos, e identificar contribuciones desde diferentes fuentes de contaminación.

Al producirse los rayos X, por la fuente primaria sobre el blanco, se emiten los rayos X característicos de los elementos que la componen, los cuales deben de separarse en un espectro de modo que puedan tratarse cada elemento individualmente. Para esta técnica de XRF, existen dos métodos:

1. Dispersión de longitud de onda (WD-XRF)

Los rayos X se dispersan espacialmente con base en su longitud de onda a través de la difracción en un cristal, utilizando la ley de Bragg. El cristal difractor a utilizar está en función de la longitud de onda de interés. Por ejemplo, se puede citar el uso de cristales de LiF (420) para rayos X emitidos por elementos entre Ni y U, o de Si en orientación (111), para elementos ligeros como P, S y Cl. Así, los rayos X difractados se pueden registrar mediante un contador proporcional o uno de estado sólido.

2. Dispersión en energía (ED-XRF).

Este método se basa en la transformación de la energía de los rayos X en un pulso de corriente eléctrica, con amplitud proporcional a la energía del fotón que incide en un detector generalmente de estado sólido, como el de Si contaminado con Li, mejor conocido como Si(Li), o en ocasiones de Ge de alta pureza, o bien compuestos como CdTe o HgI<sub>2</sub>.

La diferencia entra cada uno de estos se basa en el intervalo en el cual son más eficientes o en su resolución en energía. Los pulsos eléctricos son procesados con electrónica adecuada y colectados por un analizador multicanal (MCA), para así obtener el espectro de energías. Cabe señalar que los espectrómetros por dispersión en longitud de onda pueden tener una resolución mejor hasta por un orden de magnitud que un espectrómetro por dispersión en energía, si bien no son muy eficientes (Figura 3.5). Recientemente se han desarrollado detectores basados en efecto túnel en superconductores [13], que ofrecen una mejor resolución usando espectrometría de dispersión en energía, pero su costo es demasiado elevado aún.

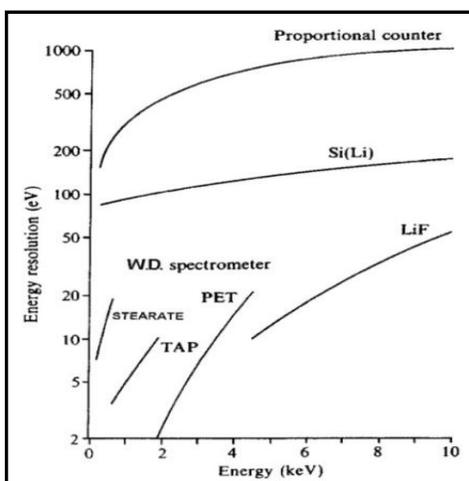


Figura 3.5. Resolución en energía para diversos tipos de espectrómetros de rayos X [14]. Un espectrómetro EDS típico corresponde a la curva marcada como Si(Li).

### 3.2.1. Instrumentación para XRF.

Para realizar esta técnica, es necesario contar con una fuente de irradiación, en este caso el tubo de rayos X, del cual se producen los rayos X primarios al bombardear la muestra con un ángulo de incidencia  $\theta$  con respecto a la normal a la superficie de la muestra. El transporte de la radiación primaria y la detección de rayos X tienen lugar en un sistema de alto vacío producido por bombas mecánicas y turbomoleculares. Los rayos X característicos provenientes de la muestra tienen una energía  $E_i(Z)$ , son registrados mediante un detector de estado sólido. El detector situado a un ángulo de  $45^\circ$  con respecto a la muestra envía una señal al preamplificador y se procesa con unidades electrónicas, específicamente por un amplificador, un analizador multicanal y una computadora como se observa en la figura 3.6.

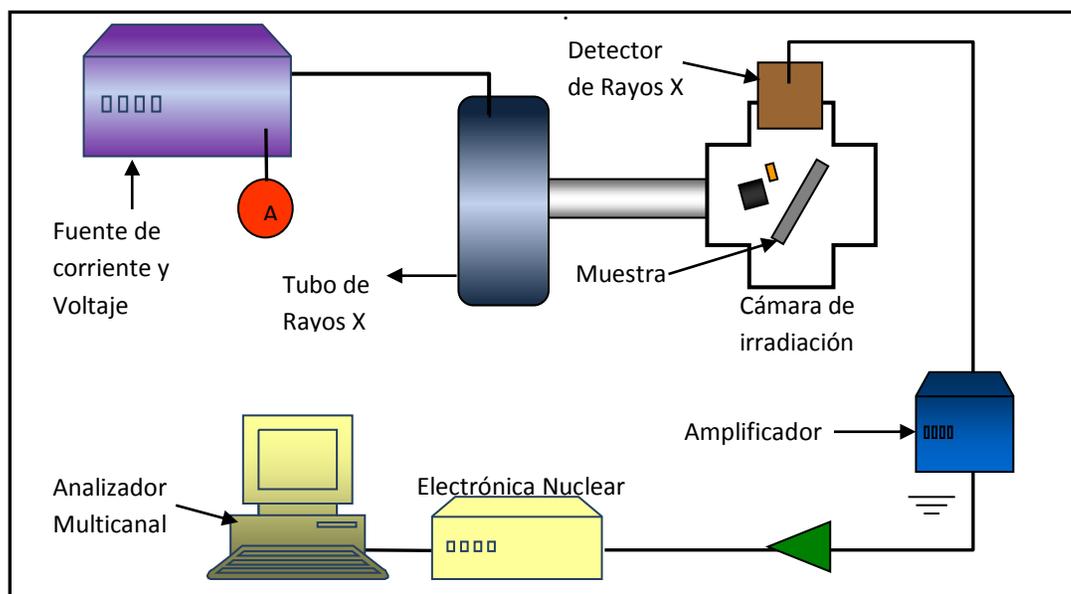


Figura 3.6. Representación esquemática del dispositivo empleado en XRF.

### 3.3. Técnica Analítica. Emisión de Rayos X inducida por partículas.

A medida que se ha desarrollado el análisis de los aerosoles atmosféricos, ha sido necesario conocer con mayor detalle no sólo el conglomerado de partículas sino la identificación y contribuciones de los contaminantes en su estado elemental, es decir, la medida del contenido de cada elemento y su posible contribución al total de la masa medida. Por esta razón, su análisis debe de contar con una alta exactitud y sensibilidad. Esto resulta particularmente importante cuando se efectúan análisis con técnicas multielementales, como la emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE).

La técnica PIXE fue introducida por S.A.E. Johansson en 1970; desde entonces su uso se ha extendido a muchas disciplinas no sólo científicas sino también humanísticas como la antropología e historia del arte. El uso de esta técnica como método analítico se justifica principalmente por las ventajas que presenta, como la capacidad de detectar simultáneamente varios elementos, lo que la convierte en una técnica de análisis multielemental [14]. Además, es una técnica no destructiva, es decir, no existen cambios considerables en la composición y estado de la muestra ocasionados durante el proceso analítico. También proporciona una alta sensibilidad, que permite realizar mediciones hasta de algunos microgramos del elemento por cada gramo de muestra (ppm), y presenta una alta rapidez en su análisis.

La técnica PIXE es un método de origen nuclear ampliamente utilizado en muchas ramas de la ciencia; una de ellas en el estudio de aerosoles atmosféricos, que ha generado buenos resultados en muchos lugares del mundo. Recientemente ha sido aceptada como técnica o método de Referencia, en la medición de las partículas suspendidas por la *Environmental Protection Agency (US-EPA)* de los Estados Unidos de Norteamérica [15].

El principio físico fundamental consiste en la ionización de las capas internas de un átomo blanco por la incidencia de un ion positivo, y la subsecuente desexcitación del átomo por el descenso de un electrón desde una capa superior para cubrir la vacante, con la emisión de un fotón de rayos X para eliminar el exceso de energía en el átomo. Para esto, se irradia el objeto con un haz de partículas cargadas, lo cual a nivel atómico tiene el efecto de expulsar algunos electrones de las capas más cercanas al núcleo de los átomos. Como consecuencia, los electrones de capas externas tienden a ocupar dichos lugares, emitiendo en el proceso rayos X que son característicos de cada átomo. También puede generarse alternativamente la emisión de un electrón llamado Auger y un fotón de rayos X (Efecto Auger radiactivo) [7]; como sucede en XRF. Si bien frecuentemente se considera a PIXE como una variante de XRF, esto es incorrecto pues en estricto sentido, PIXE no se basa en la excitación de la muestra por rayos X sino en el bombardeo de haces de protones para generar las vacantes dentro de los átomos de las especies. Además los protones tienen la ventaja de que pueden ser enfocados por lentes electrostáticas y (electro) magnéticos incluso hasta son una sensibilidad de micrómetros, y pueden transportarse a través de largas distancias sin perder la intensidad del haz. Como resultado, la densidad de flujo incidente es mucho mayor que en XRF [2].

El tipo de rayos X emitidos y la intensidad de los mismos se asocia con la clase de elementos presentes (sólo son detectables aquellos elementos cuyo número atómico es superior al del Magnesio) y la cantidad en que se encuentran. La radiación primaria es generada por un ion producido por un acelerador de partículas, generalmente se irradia un haz de protones de entre 1 MeV y 4 MeV en la muestra [2], y se conduce a través de una línea al vacío hasta una cámara de irradiación. Un detector de rayos X remite la información al computador donde la información es procesada para obtener un espectro característico.

### 3.3.1 Sección Eficaz de Producción de Rayos X.

La sección eficaz de producción de rayos X se define como la probabilidad de producir los rayos X característicos por la incidencia de las partículas cargadas. Existen varios modelos para su predicción; sin embargo el que más se acerca a los resultados experimentales es la aproximación ECPSSR [7]. La sección eficaz es una magnitud física que depende del proyectil, su energía de incidencia y del átomo específico.

En el caso de PIXE la excitación se produce generalmente con protones y en ocasiones, con otros iones más pesados. En la figura 3.7, se esquematizan las secciones eficaces de ionización en las capas K y L en función de la energía de incidencia y de los átomos irradiados. En general se puede observar una disminución en la sección eficaz de ionización cuando se incrementa el número atómico  $Z$ .

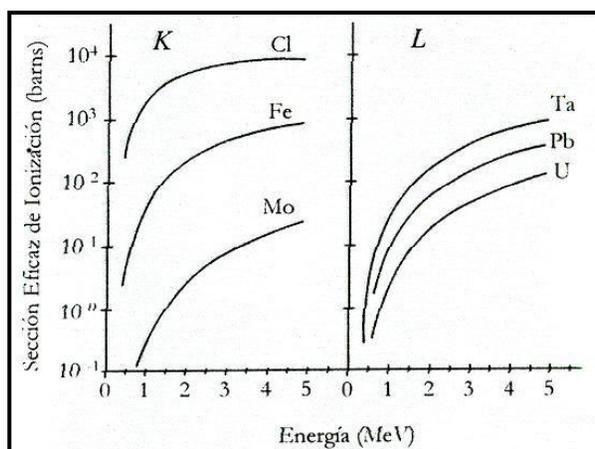


Figura 3.7. Secciones eficaces de ionización de las capas K y L para protones en función de su energía de incidencia y del número atómico del átomo irradiado [5]

### 3.3.2. Instrumentación para PIXE

El dispositivo requerido para la técnica de PIXE se representa en la figura 3.8. De acuerdo a ésta, un acelerador produce un haz de partículas con energía de incidencia  $E_0$ , colimado por un sistema electro-óptico, proveniente de un acelerador electrostático bombardea la muestra con un ángulo de incidencia  $\theta_i$  con respecto a la normal a la superficie de la muestra. La muestra está compuesta por elementos  $k = 1, 2, \dots, n$ , con correspondiente número atómico  $Z_k$  y una concentración relativa dada por  $C(Z_k)$ . El número de partículas incidentes para una cierta concentración acumulada se determina con un integrador de corriente.

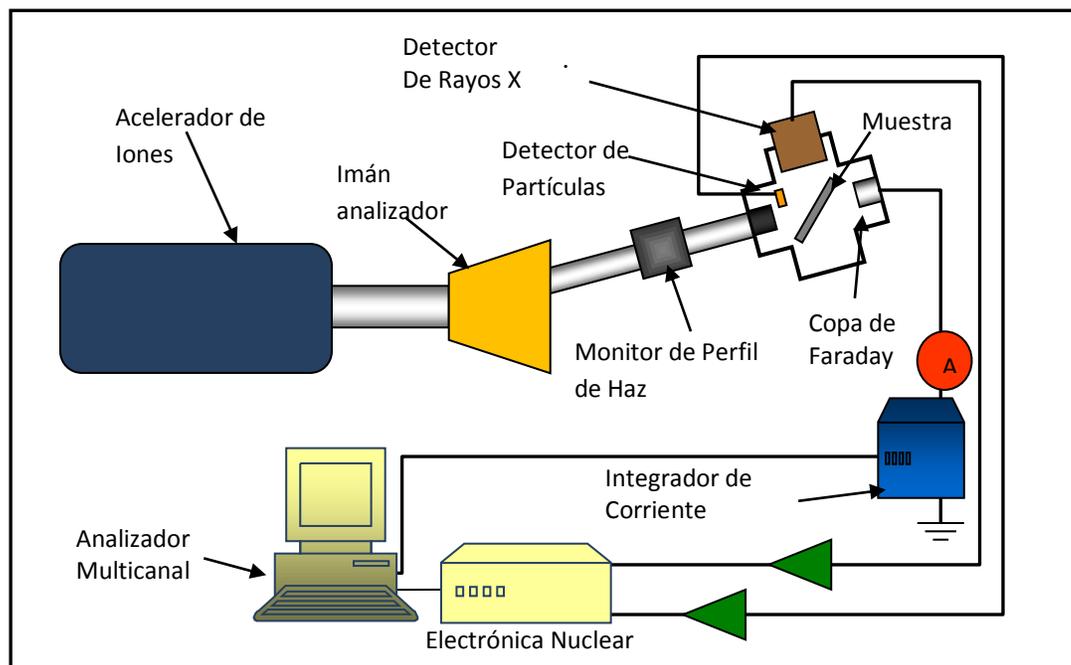


Figura 3.8. Representación esquemática del dispositivo empleado en PIXE.

Los rayos X característicos provenientes de la muestra tienen una energía  $E_x(Z)$ , excitados con la sección eficaz  $\sigma_x(E_0)$  son registrados por un detector de estado sólido, del tipo Si(Li) o LEGe de alta pureza. El detector situado a un ángulo  $\theta_0$  absorbe la emisión con un ángulo sólido de  $\Omega/4\pi$  y la señal en el detector se procesa con las unidades electrónicas ya mencionadas. La señal captada en el detector y procesada en el analizador multicanal, mismo que formará el espectro de rayos X como consecuencia de la superposición de los picos. Este espectro estará constituido de líneas X con intensidad variable  $Y(Z)$ . Finalmente, el espectro resultante es evaluado con ayuda del programa de computadora *GUPIXwin* [16, 17].

Además de los rayos X producidos debido a las transiciones en los espectros, aparece una radiación de fondo y en general los picos característicos están superpuestos a dicho fondo. En particular, para PIXE estos rayos X característicos, son captados por un detector, la radiación captada se transforma en pulsos eléctricos procesados por un preamplificador adjunto, y un amplificador. Éste a su vez envía la señal hacia el analizador multicanal y de allí a la obtención de datos, el cual está compuesto por una tarjeta *Ortec PC MCS Modelo Triumph- 8K* insertada en un sistema de control-computadora *Ortec 871 Count Timer* en este trabajo [18].

El haz de protones atraviesa el blanco e incide en una caja de Faraday para medir la corriente de dicho haz, lo cual servirá para determinar el número de iones incidentes sobre el blanco. Para ello la corriente se digitaliza y se integra electrónicamente. La cámara de irradiación está construida en acero inoxidable y se encuentra al alto vacío, producido por una bomba turbomolecular, trabajando a una presión típica de  $10^{-6}$  torr.

Con la finalidad de efectuar el análisis elemental, se siguen los siguientes procedimientos;

Los filtros a analizar se montan en marcos plásticos, con su debida etiqueta para identificación del filtro y con una clasificación de color particular de acuerdo al sitio muestreado. Los marcos preparados se almacenan en carros porta-transparencias, para conducirlos al laboratorio donde se hacen los análisis.

Ya durante el análisis, las señales se cuantifican y ordenan por su energía para producir el espectro correspondiente, lo que no es más que una representación gráfica de la cantidad de pulsos que se reciben de cada tipo de energía. Como se ha mencionado, cada elemento emite un tipo característico de rayos X, que están en un cierto intervalo de niveles de energía. Así la aparición de pulsos en un intervalo determinado en el espectro, delata la presencia de un elemento específico y la cantidad de pulsos que se reciben de cierto nivel de energía permite determinar la proporción en que se encuentra el elemento.

La calibración del sistema de detección de rayos X se realiza usualmente mediante la irradiación con un haz de protones (con energías típicas entre 2.0 MeV y 2.5 MeV) de patrones elementales en forma de película delgada marca *MicroMatter (Deer Harbor, WA, EUA)*. Las películas son de un espesor aproximado de  $(50 \pm 5\%) \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , depositadas sobre Mylar de  $3.5 \mu\text{m}$  de espesor [19]. Los compuestos más utilizados en las películas son: Al, SiO, GaP, CuS, NaCl, KI, CaF<sub>2</sub>, ScF<sub>3</sub>, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Bi, Cs, Br, Au, Pb, Bi y TlCl. Con estos patrones se obtienen curvas de respuesta del sistema de detección (en unidades de número de fotones de rayos X de un pico particular por cada microcoulomb del haz de iones y por cada  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  del elemento en cuestión, como función de su número atómico). En la figura 3.9.a, muestra una curva de sensibilidad típica para estas últimas líneas. Para obtener una curva de sensibilidad apropiada es conveniente tomar tres espectros por elemento y se calcula la media, y en la figura 3.9.b, se muestra el ajuste automático obtenido por el programa GUPIX. También es posible obtener la calibración por medio de patrones de la muestra a evaluar, como los realizados por la *NIST* [20], con ello se puede saber a qué energía se visualizará cada elemento que contiene dicha muestra patrón.

El espectro se obtiene al graficar en número de fotones de rayos X como función de la energía, presentada según la posición del pico en el espectro perteneciente a cada elemento presente en la muestra irradiada. El número de cuentas en ese pico corresponde a la cantidad del elemento en la misma. Un espectro característico se muestra en la figura 3.10. En este trabajo se usó un haz de protones de 2.2 MeV, con el detector a 90° de la dirección del haz, y la normal a la superficie del blanco está a 45° con el mismo haz.

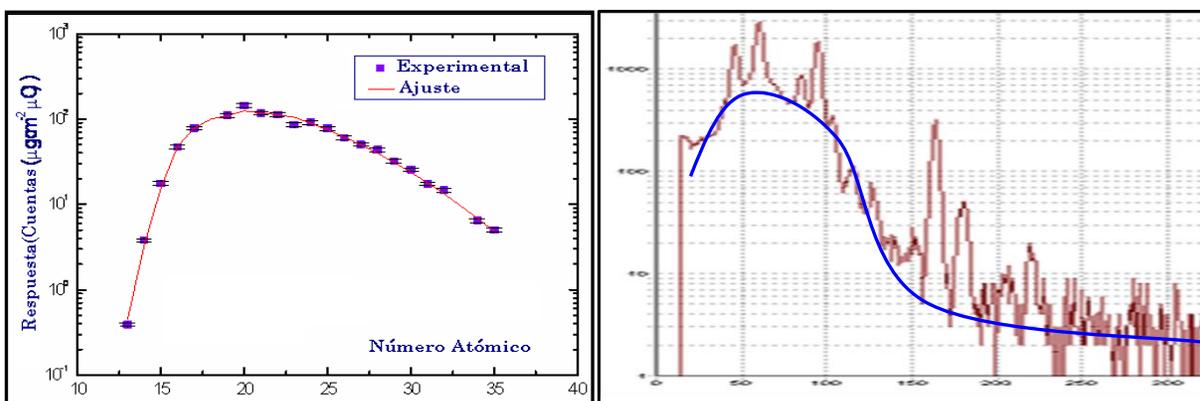


Figura 3.9. a) Curva de respuesta típica del sistema de detección de rayos X, en función del número atómico, para líneas K [21] b) Espectro característico con automática indicación de radiación de fondo mostrado por medio del programa de GUPIX

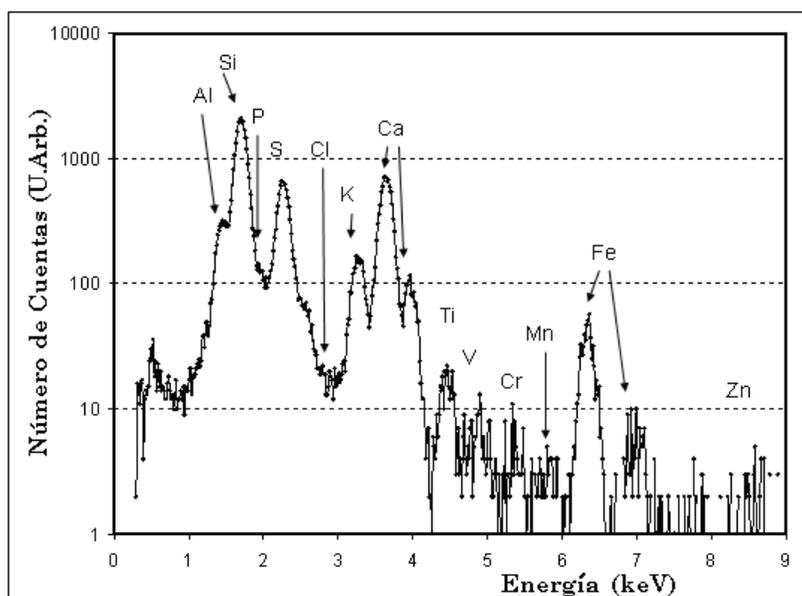


Figura 3.10. Espectro Característico de PIXE [21].

### 3.3.3. Estudios de aerosoles atmosféricos con la técnica de PIXE en la ZMCM.

Finalmente, es importante hacer notar que la técnica de PIXE ha sido utilizada en la Ciudad de México desde hace más de 25 años en la evaluación de aerosoles atmosféricos. Estos contaminantes han sido evaluados para obtener la concentración elemental de aquéllos con número atómico mayor que 13. A través de ellos ha sido posible determinar por medio de modelos matemáticos ciertas relaciones asociadas a ciertos compuestos presentes en el aire ambiente de la ciudad. En la Tabla 3.1., se muestra igualmente el tipo de modelo matemático empleado, la ubicación y tiempo de muestreo. En cuanto a la técnica de XRF, existen varios grupos de investigación en México que la utilizan desde hace varios años, principalmente en el estudio de problemas ambientales [23, 24], pero pocas veces en aerosoles atmosféricos.

Otras técnicas elementales también utilizadas en el estudio de aerosoles atmosféricos son:

**ICP – OES:** (*Inductively Coupled Plasma - optical emission spectroscopy*) Se basa en la medida de la radiación emitida por distintos elementos presentes en una muestra introducida en una fuente de plasma de gas Ar de acoplamiento inductivo. La alta temperatura en el plasma inducido genera el aumento de la valencia de los electrones de su estado basal, cuando regresan al mismo, un fotón de luz es emitido, el cual es único de cada especie que fue excitada. Esta luz es detectada por un tubo fotomultiplicador, en específicas longitudes de onda para cada elemento. Es una técnica de análisis generalmente inorgánico, además presenta límites de detección para la mayoría de los elementos en ppb, lo cual es ideal en análisis de elementos traza, incluso isotopos. La utilización del láser acoplado ICP-MS posibilita el análisis de tierras raras.

**INAA:** (*Instrumental Neutron Activation Analysis*). La muestra es expuesta a un flujo altamente térmico de neutrones provenientes de un reactor nuclear. El bombardeo de neutrones transforma los elementos en isótopos radioactivos que emiten rayos gama. La energía e intensidad de esos rayos gama son detectados por un detector de Ge(Li) o germanio hiperpuro. La energía identifica los isotopos y la intensidad es proporcional a la cantidad del elemento base presente en la muestra. Esta técnica no identifica elementos como Si, Ni, y Pb.

**AAS:** (*Atomic Absorption Spectrophotometry*). Después de una extracción acida, la muestra del disolvente se gasifica en una región donde una luz de longitud de onda definida se transmite. Estas se escogen en función de los elementos a evaluar, y la cantidad de luz transmitida se detecta con un monocromador y un fotomultiplicador. Para gasificarse se puede usar una flama, o un horno de grafito y electro térmico [25].

Tabla 3.1. Estudios de aerosoles atmosféricos analizados mediante la técnica de PIXE, con fuentes de emisión asociadas.

Autores	Tamaño de Partícula y otras Técnicas Analíticas	Modelos Matemáticos empleados	Tamaño de Partículas	Fuentes asociadas	Elementos relacionados	Año del muestreo	
Miranda <i>et al.</i> (1994) [26]	Composición elemental de PM <sub>15</sub> , PM <sub>15-2.5</sub> , PM <sub>2.5</sub>  Gravimetría, PESA, LIMP	(CA)	Fracción Fina	Suelo	Si, Fe, Ca, K, Na, Zn, Mn	9/90	
				Industrial	Cr, Al, Se		
				Trafico	C, Pb, Ti, Br		
				Combustibles	V, Ni, Cu		
				Sulfatos	H, S		
			Fracción Gruesa	Suelo	Si, Fe, Ca		
				Industrial	S, Mn, Br, Ni		
				Industrial 2	Cu, V, Ti, Cr, K		
				Trafico	Sr, Zn, Pb		
			Indeterminado	Al, P			
			Fracción Fina	Suelo	Fe, Ca, Mn, Al, Cu, Ti	2/91	
				Industrial	Na, Cl, Zn		
				Trafico	C, Pb, Br, V, Ni, Si		
				Sulfatos	H, S, K		
			Fracción Gruesa	Suelo	Si, Fe, Ca, K, S, Ti, Zr		
				Industrial	Cl, Cu, Zn, Zr, V, Cr		
Trafico	Pb, Br						
Indeterminado	Al, Mn						
Miranda, Andrade <i>et al.</i> (1996) [27]	Composición elemental de PM <sub>15</sub> , PM <sub>15-2.5</sub> , PM <sub>2.5</sub> Gravimetría, XRF y PESA	(CA)	Fracción Fina	Suelo	K, Ti, Fe, Ca, Si		2/93
				Indeterminado	Cl, P, Al (posible suelo)		
				Combustibles	Cr, Ni, V, S		
				Industria/ trafico	Zn, Cu, Mn		
				Trafico	Pb, Br		
			Fracción Gruesa	Suelo	Ca, Fe, K, Mn, Ti, Si, Al		
				Industria	Cu, Ni, Zn, V, S, Cl, P		
		(PCA)	Fracción Fina	Suelo 1	Al, Si, P, Cl, K		
				Suelo 2	Ca, Mn, Fe		
				Combustibles	S, V, Cr, Ni,		
				Trafico	Pb, Br		
			Fracción	Suelo	Si, Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe		

			Gruesa	Indeterminado	P, Cl, S	
				Combustible	S, Ni, Zn, V	
				Industria	K, Cr, Mn, Cu.	
Miranda <i>et al.</i> (1998) [28]	Composición elemental de PM <sub>10</sub>	Análisis de Varianza		Suelo	Al, Si, K, Ca, Ti, Fe	2 – 6/96
				NSK	(sulfatos relacionados)	
Flores <i>et al.</i> (1999) [29]	Composición elemental de PM <sub>15</sub> , PM <sub>15-2.5</sub> , PM <sub>2.5</sub>	Análisis de Factor	Fracción Fina	Suelo 1	Ca, K, Ti, Mn, Fe	8/96 al 2/97
				Industrial	Cu, Zn, Pb	
				Combustibles	S, V	
Aldape, Flores <i>et al.</i> (2004) [30]	Composición elemental PM <sub>2</sub> Gravimetría	(APCA, APCS)	PFM	Suelo	Fe, Ca, Mn, Ti	8 - 9/ 2000
				Industria sin Fe	Cu, Zn, Pb	
				Combustible	PM <sub>2.5</sub> , S, Ni	
				Burningg	Br, Cl	
Miranda, Barrera <i>et al.</i> (2004) [31]	Composición elemental de PM <sub>15</sub> , PM <sub>15-2.5</sub> , PM <sub>2.5</sub> Gravimetría	(APCA, APCS)		Combustible	S, V, Ni	8 - 12/ 2001
				Polvos fugitivos	K, Ca, Ti, Fe	
				Industria	Mn, Cu, Zn, Se, Pb	
				Indefinido	Cl, Cr	
Miranda, Barrera <i>et al.</i> (2004) [32]	Composición elemental de PM <sub>15</sub> , PM <sub>15-2.5</sub> , PM <sub>2.5</sub> Gravimetría	(APCA, APCS)	Norte Fina	Suelo	S, K, Ca, Ti, Fe	1 – 6/ 2002
				Industria metalúrgica	Cl, Cu	
				Combustible	S, V, Ni	
				Industria 1	Cr, Se, Pb	
				Industria 2	Mn, Fe, Zn, Se	
			Norte Gruesa	Combustible	S, Cl, Ca, V, Ni, Cr	
				Suelo	Si, Ca, Ti, Mn, Fe	
				Humo	S, K	
			Centro Fina	Industria	Cu, Zn, Pb	
				Combustible	S, V, Ni	
				Suelo	Si, Ca, Ti, Mn, Fe	
				Industria	Cu, Zn, Pb	
			Centro Gruesa	Sales	Cl, K	
				Suelo	Si, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe	
				Combustible	S, V, Ni	
				Sulfatos	S, Cl	
Sur Fina	Industria	Cu, Zn, Pb				
	Suelo	S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe				

				Industria 1	Cu, Zn, Se, Pb	
				Combustible	S, V, Ni	
				Industria 2	Cr	
			Sur Gruesa	Suelo	Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe	
				Combustible	S, V, Ni, Cu, Zn	
				Industria 2	V, Cr	
Miranda, <i>et al.</i> , (2005) [33]	Composición elemental de PM <sub>15</sub> , PM <sub>15-2.5</sub> , PM <sub>2.5</sub> Gravimetría	<i>(APCA, APCS)</i>	Norte Fina	Suelo	S, K, Ca, Ti, Fe	2002
				Industria 1	Cl, Mn, Cu, Zn, Pb	
				Industria 2	Cr, Se, Pb	
				Combustible	S, V, Ni	
			Norte Gruesa	Combustible	S, Cl, V, Cr, Ni	
				Humo	S, K	
				Suelo	Si, Ca, Ti, Mn, Fe	
			Centro Fino	Industria	Cu, Zn, Pb	
				Combustible	S, V, Ni	
				Suelo	Ca, Ti, Mn, Fe	
			Centro Grueso	Sales	Cl, K	
				Industria	Cu, Zn, Se, Pb	
				Suelo	Si, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe	
				Combustible	S, V, Ni, Cr	
			Sur Fino	Sulfatos	S, Cl	
				Industria	Cu, Zn, Pb	
				Suelo	Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe	
			Sur Grueso	Industria 1	Cu, Zn, Se, Pb	
Combustible	S, V, Ni					
Industria 2	Cr					
Suelo	Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe					
Combustible/ Industria	S, V, Ni, Cu, Zn					
Industria 2	V, Cr					
Fracción de 2.5 a 1.15 µm	Sulfato	S,P	MCMA 2003			
	Combustible	V, Ni				
	Suelo	Al, Mg, Si, Ca, Ti, Mn, Fe				
	Quema de biomasa	K, Cl, Br, Sn				
Johnson, de Foy <i>et al.</i> (2006) [34]	Composición elemental de PM <sub>10</sub> , Hidrogeno y Masa Total PESA, STIM	<i>(PMF)</i>				

				Industria	Zn, As, Mn, Na			
				Fuente de Cu	Cu			
				Fuente de Si	Si			
				Hidrogeno	H, Cl, K, Sn			
			Fracción de 1.15 a 0.34 µm	Sulfatos	S			
				Combustible	V, Ni			
				Suelo	Al, Si, Mg, Ca, Ti, K, Na, Mn, Fe, Sn			
				Quema de biomasa	K, Cl, H, Br, Sn			
				Industria 1	Zn, As, Mn, Na			
				Industria 2	Mn, Zn, Fe, P, H			
				Fuente de Cu	Cu			
				PFM	Tráfico		CO, NO <sub>x</sub> , NO <sub>2</sub> , K, Ca	10/2003 – 03/2004
					Polvo caminos		Fe, Mn, Zn, Ti	
Combustión diesel	S, SO <sub>2</sub> , FPM							
Industria sin Fe	Cu, Pb							
PFM	Tráfico	CO, NO <sub>x</sub> , NO <sub>2</sub> , FPM	4 - 8/ 2004					
	Polvo caminos	Fe, Mn, Ca, Cu						
	Industria sin Fe	Mn, Pb, Zn						
	Diesel	S, K, SO <sub>2</sub>						

\*Existen otros estudios realizados con PIXE, pero no relacionan posibles fuentes de emisión solo presentan las concentraciones

\*\*Los modelos matemáticos están presentados en el Apéndice I.

### 3.3 Técnica Analítica. MicroPIXE

Mención aparte es la mejora de esta técnica, nombrada microPIXE. Esta implica un enfoque del haz a un tamaño mucho menor. Mientras que en PIXE se trabaja con un haz con tamaño de 1 mm a 5 mm, en microPIXE el haz presenta un diámetro de aproximadamente menor a 10  $\mu\text{m}$ . Ésta técnica utiliza un sistema de lentes magnéticas para enfocar el haz de protones, al tiempo que se hace un barrido del haz en dos dimensiones, lo cual permite obtener un mapeo de la distribución de los elementos a través de la superficie muestra a una escala microscópica y con lo cual se obtienen datos de concentración en función de la posición enfocada [4]. Por esta razón el análisis puede tomar mayor tiempo, pues es recomendable obtener espectros en varios puntos de la muestra y más en aquellas con poca homogeneidad. Así entonces es posible obtener gran cantidad de elementos en diferentes mapas de concentración.

La manera más sencilla de producir un efectivo micro haz es empleando un colimador fino o altamente sensible. En 1950 Zirkle and Boom fueron capaces de producir un haz de 2.5  $\mu\text{m}$  de diámetro pero con una muy baja energía y poco práctico para fines cuantitativos [36]. En 1960, Work and Hardwell trabajaron con el análisis de reacciones nucleares, el trabajo con PIXE se frustró debido a las bajas densidades de corriente obtenida usando un haz de iones con un bajo enfoque para el análisis en bajas regiones con un subsecuente largo periodo de medición en el análisis. Motivo por el cual, y con el paralelo interés de desarrollo de microscopios electrónicos de alta tensión operando con valores cercanos en MeV, Ferguson le sugiere a Harwell utilizar las lentillas de cuadrupolo magnéticas y electrostáticas para enfocar los haces de alta energía y con ello solucionar su problema [37]. Más tarde Mak et al. [38] y Pierce et al. [39], comprobaron que era posible realizar análisis elementales con haces con diámetros cercanos a 100  $\mu\text{m}$ . Así, para principios de la década de los 70's la primer microsonda comercial fue construida por Cookson [40] con un tamaño de haz de menos de 4  $\mu\text{m}$  y para finales de la década de los noventa ya existían cerca de 40 microsondas en todo el mundo y en muchas áreas de la ciencia.

Así pues, para producir un haz uniforme adecuado es necesario emplear un enfoque magnético o electrostático. Si bien el haz sale del colimador con una apertura de entre 10  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ , éste servirá para ser delimitado por el sistema de lentes que generalmente lo componen los cuadrupolos magnéticos, que corresponden a cada plano y otro a un plano específico o que requiere mayor precisión, mismos que se ajustan de forma ortogonal. De esta forma el haz resultante estará de entre 1  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ . El arreglo del sistema de lentes puede variar según las necesidades del análisis, otro factor que resulta primordial en el correcto funcionamiento de la microsonda es el tipo de acelerador, siendo lo ideal contar con un acelerador específico.

Posteriormente llega a una cámara de irradiación que contienen los diferentes tipos de detectores de partículas cargadas (Detector de Ge o NaI), y de rayos X comúnmente detectores de Si(Li), además del microscopio óptico a través del cual se hace el escaneo de la muestra. Esta muestra se hace desplazar en dos direcciones ortogonalmente perpendiculares al haz, por medio de motores que se mueven por etapas de posición con una reproductibilidad del orden de 1  $\mu\text{m}$ , arreglo sugerido para el escaneo lineal. Un espectro de rayos X es grabado en cada posición, siendo recomendables este tipo de escaneo para obtener análisis elementales. En el caso de escaneo en dos dimensiones, se puede seguir con la misma técnica pero se puede extender a gran cantidad de datos en filas y en ciertos casos la muestra puede calentarse en exceso causando su deterioro.

Asimismo, es posible obtener imágenes con el uso de electrones secundarios, siguiendo el mismo principio de microscopía electrónica de barrido (SEM) [41, 42], pero empleando protones en vez de electrones como fuente de excitación. Una vez registrada la señal es posible controlar el brillo con un osciloscopio y al irradiar o hacer el barrido de la muestra con el micro haz es posible obtener la imagen elemental en ese punto de la muestra.

Debido a lo anterior dichas técnicas son frecuentemente comparadas o confundidas; sin embargo, las diferencias principales radican en que por medio de la microsonda de iones se puede obtener menor desviación angular de la trayectoria de los iones y la disminución de la radiación de fondo debida al efecto *bremstrahlung*; con esto se mejoran la resolución espacial y los límites de detección. En la figura 3.11, se observa un barrido característico de una rejilla de Cu utilizada para el adecuado enfoque del haz producido por la microsonda de iones.

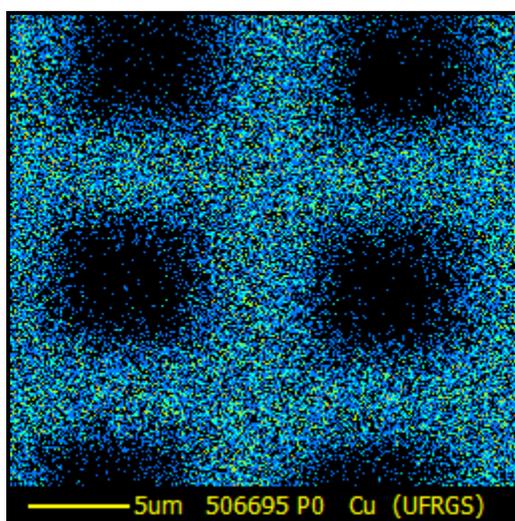


Figura 3.11. Imagen secundaria de una rejilla de Cobre obtenida con la microsonda de iones.

### 3.3.1 Instrumentación para microPIXE

Una cámara de microsonda de iones típica como la modelo Oxford SNM, (Figura 3.12) se puede dividir en varias partes o sistemas, como son; el enfoque magnético, detección, y la parte de adquisición y procesamiento. Además del sistema antivibratorio, fundamental para su funcionamiento.

Las partes que lo constituyen son:

- Apertura Objeto esta se compone por rejillas colimadoras de tamaño ajustable, mismas que generan la imagen de la muestra a analizar, por otro lado, la Apertura Limitadora elimina componentes del haz de protones que pudieran alterar la imagen de la rejilla objeto sobre la muestra.
- Sistema de Barrido del haz, produce el barrido del haz en dos dimensiones, con lo cual brinda el mapeo de las concentraciones elementales.
- Triplete cuadrupolo magnético, es el sistema óptico de iones, sirve para enfocar el haz sobre la superficie de la muestra.

- Cámara de dispersión, es donde se coloca la muestra a irradiar y el sistema de detección, cuenta con un microposicionador de movimiento tridimensional (X, Y, Z), un sistema de vacío que consiste en bombas de vacío de tipo turbó molecular, ventanas para la inserción del microscopio óptico con cámara de TV y un integrador de corriente de haz con sensibilidad del orden de  $1 \times 10^{-5}$  Amperes.
- Sistema de Detección, consiste en una serie de varios detectores de partículas y uno de rayos X (Si[Li], 80 mm<sup>2</sup> de área activa)
- Sistema de barrido de haz y de adquisición de datos.

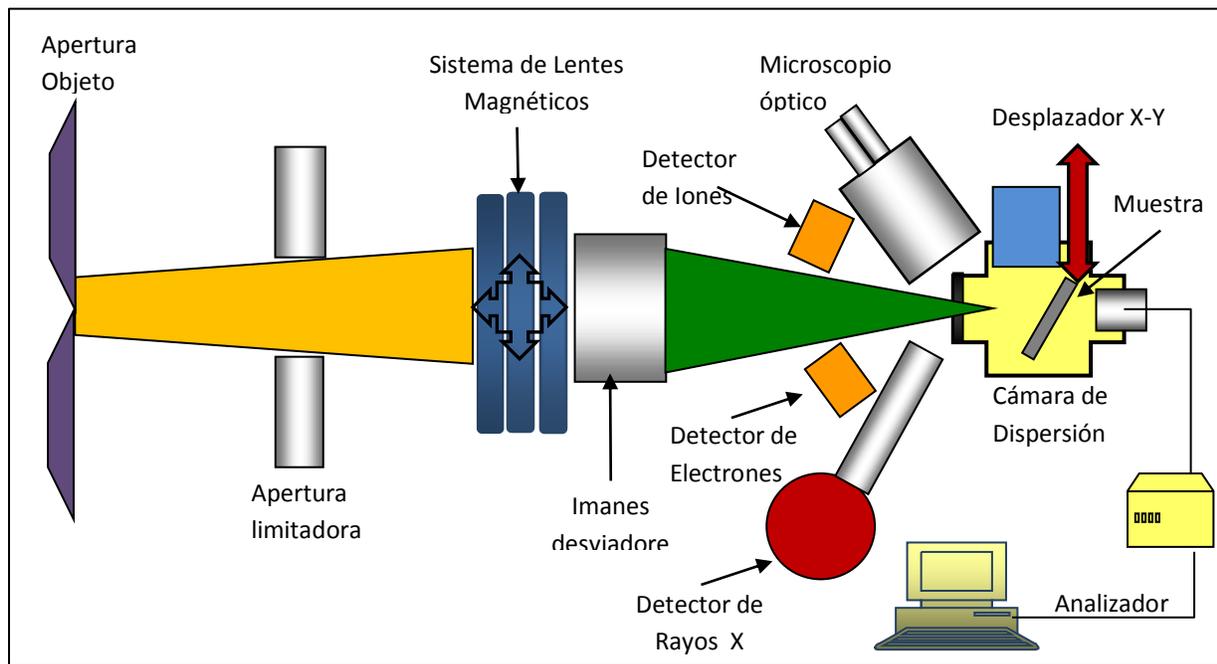
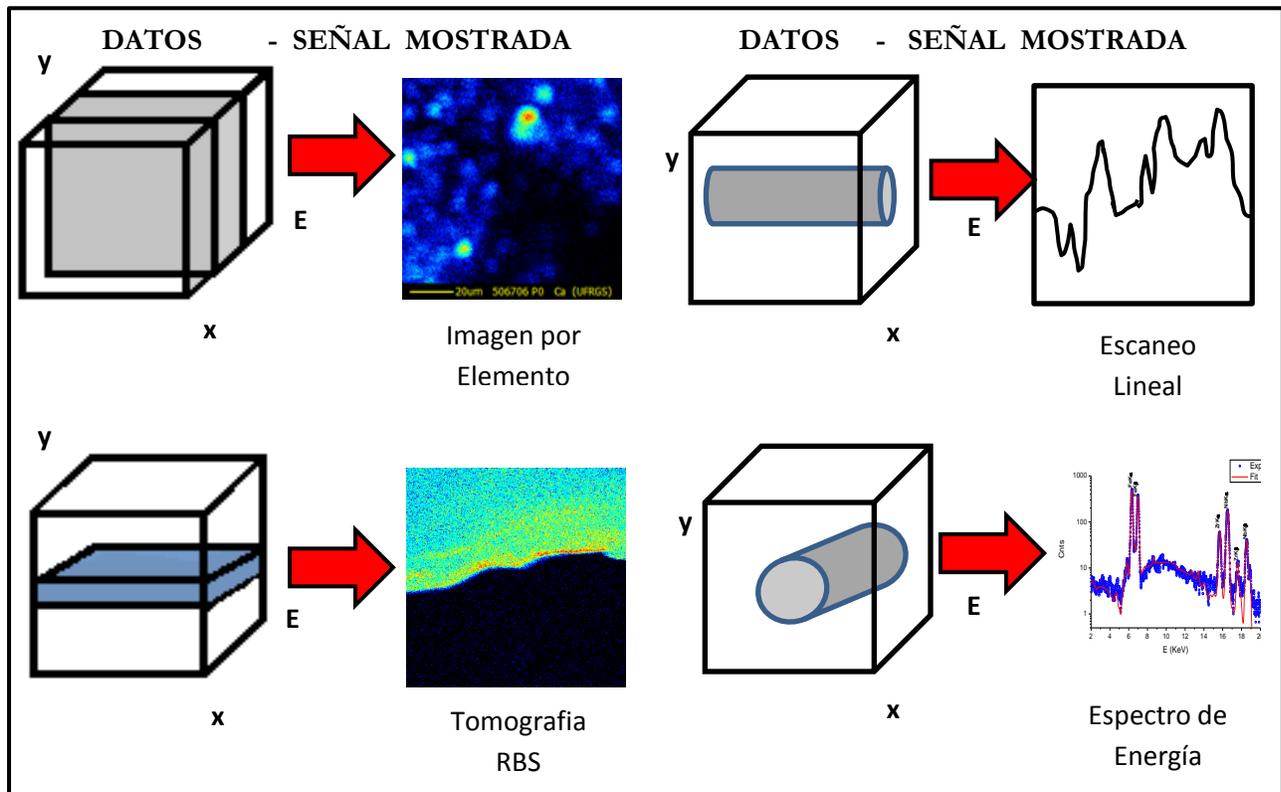


Figura 3.12. Arreglo de Cámara de Dispersión, cuádruplos magnéticos y sistema de barrido de haz.

La microscopía nuclear permite obtener imágenes de una gran variedad de procesos de haces de dispersión que no pueden ser observables por medio de otras técnicas. Por ejemplo la habilidad de los iones MeV de penetrar a través de la superficie de la muestra con una baja dispersión para producir señales aun en partes ocultas. Y en técnicas con iones de altas energías su interacción con la muestra es aún más simple, como en PIXE, NRA, ERDA, donde el haz debe ser de cuando menos 100 pA o mayor para obtener buenas imágenes en un tiempo razonable menor de una hora.

Para obtener la mayor información posible de una muestra por medio de la microsonda de iones, se requiere una sofisticada adquisición de datos y de sistemas de análisis. Los datos adquiridos consisten en imágenes espacialmente analizadas y espectros de energía. Cada dato consiste en señales de energía por cada detector mostrado en coordenadas (X, Y) de la muestra. Siendo el operador responsable de observar la energía total irradiada de cada detector como espectro acumulado en la posición determinada. En la figura 3.13, se muestran los tipos de datos a obtener mediante diversos tipos de análisis con la microsonda de iones.



3.13. Datos obtenidos por medio del análisis con la microsonda de iones [37].

**REFERENCIAS CAPITULO 3**

- [1] Van Grieken, R. E., Markowicz, A. A., 2002. Handbook of X-ray Spectrometry, Marcel Dekker, Nueva York,
- [2] Alfassi, Z. B., 2001. Non-destructive elemental analysis, Blackwell Science, Oxford, Great Britain
- [3] Reyes-Herrera, J., Miranda, J., 2008. Measurement of K–L radiative vacancy transfer probabilities in selected rare earth elements bombarded with 3-4 MeV protons. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 266, 24, 5075-5079
- [4] Verma, H. R., 2007. Atomic and Nuclear Analytical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany.
- [5] Espinosa, A. A., 2007. Tesis de Maestría. Determinación de la composición elemental de aerosoles atmosféricos mediante acelerador de iones en partículas PM10 y PM2.5, Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM, México
- [6] Johansson, S.A.E., Campbell, J. L., 1988. PIXE, A novel technique for elemental analysis, John, Great Britain
- [7] Miranda, J., 1996. Técnicas Analíticas de Origen Nuclear: Un Curso Introductorio (Instituto de Física, UNAM, México).
- [8] Lugo, M. F., 2004. Tesis de Doctorado. Secciones Eficaces de producción de rayos X-l por impacto de iones pesados sobre tierras raras, (U.A.E.M, México).
- [9] Weebs, M. E., Leicester, H. M., 1967. Discovery of the Elements, Journal of Chemistry Education, Easton, PA, E.U.A.
- [10] Miranda, J., Barrera, V. A., Espinosa, A. A., Galindo, O. S., Meinguer, J., 2005. PIXE analysis of atmospheric aerosols in Mexico City, X-Ray Spectrometry, 34, 391-401.
- [11] Huerta-Arcos, L., Contreras-Valadez, R., Palacios-Mayorga, S., Miranda, J., Calva-Vásquez, G., 2002. Total elemental composition of contaminated soils with wastewater irrigation by combining IBA techniques, Nuclear Instruments and Methods Section B, 189, 158-162.
- [12] Cervantes, L., Ávila, O., Ruvalcaba, J. L., Miranda, J., Muñoz, R., 2008. The use of biomonitors and PIXE analysis in the study of air pollution in Mexico City, X-Ray Spectrometry, 37, 156-162.
- [13] Chaves, P. C., Reis, M. A., Alves, E., 2007. New high energy and high resolution Lisbon PIXE set-up, Proceedings of the 11th International Conference on PIXE and its Analytical Applications, Puebla, México.
- [14] Landsberger, S., Creatchman, M., 2004. Elemental Analysis of Airborne Particles, Gordon and Breach Science Publishers, E.U.A.
- [15] Environmental Protection Agency., 1999. Compendium of Methods for the determination of inorganic compounds in Ambient Air, Compendium Method IO-3.6, Determination of metals in ambient particulate matter using proton induced x-ray emission (PIXE) spectroscopy, EPA/625/R-96/010a
- [16] GUPIX and GUPIXWIN, University of Guelph, Great Britain, 2011. <http://pixe.physics.uoguelph.ca/gupix/main/>
- [17] Campbell, J. L., Hopman, T. L., Maxwell, J. A., 2000. The Guelph PIXE software package III: alternative proton database, Nuclear Instruments and Methods Section B, 170, 193–204.
- [18] Miranda, P. A., Chesta, M. A., Cancino, S. A., Morales, J. R., 2006. Recent IBA setup improvements in Chile, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 248, 150- 154.

- [19] Cohen, D. D., 2000. Accelerator based ion beam techniques for trace element Aerosol Analysis, Landsberger S., Creatchman M., Elemental Analysis for Airborne Particles, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, Holland.
- [20] National Institute of standards and technology, United States of America, 2011. <http://www.nist.gov/index.html>
- [21] Barrera, V. A., 2006. Tesis de Maestría. Caracterización elemental de PM<sub>15</sub> y PM<sub>2.5</sub> para la identificación de fuentes contaminantes en la ZMCM, Posgrado de Ingeniería, UNAM.
- [22] Miranda, J., Zironi, E., Michaelin, K., 1993. Notas del Primer Curso sobre aplicaciones de los Aceleradores de Partículas, IFUNAM, México.
- [23] Martínez, T., Lartigue, J., Avila-Pérez, P., Zarazúa, G., Cabrera, L., Tejeda, S., Ramírez, A., 2004. Determination of lead in blood by TXRF and its correlation to environmental lead. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 213, 584–589.
- [24] Avila-Pérez, P., Zarazúa, G., Tejeda, S., Barceló-Quintal, I., Díaz-Delgado, C., Carreño-León, C., 2007. Evaluation of distribution and bioavailability of Cr, Mn, Fe, Cu, Zn and Pb in the waters of the upper course of the Lerma River. X-Ray Spectrometry, 36, 361-368.
- [25] Chow, J.C., 1995. Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, Journal of the Air & Waste Management Association, 45, 345-360.
- [26] Miranda, J., Cahill, T.A., Morales, R., Aldape, F., Flores, J., Diaz, R.V., 1994. Determination of elemental concentrations in atmospheric aerosols in Mexico City using proton induced X-ray emission, proton elastic scattering, and laser absorption. Atmospheric Environment, 28, 2299–2306.
- [27] Miranda, J., Andrade, E., López -Suárez, A., Ledesma, R., Cahill, T.A., Wakabayashi, P.H., 1996. A receptor model for atmospheric aerosols from a southwestern site in Mexico City. Atmospheric Environment, 30, 3471–3479.
- [28] Miranda, J., López -Suárez, A., Paredes-Gutiérrez, R., González, S., de Lucio, O.G., Andrade, E., Morales, J.R., Avila M.J., 1998. A study of atmospheric aerosols from five sites in México City using PIXE. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 136, 970-974.
- [29] Flores, J., Aldape, F.R.V., Diaz, B., Hernandez-Mendez, B., Garcia, R., 1999. PIXE analysis of airborne particulate matter from Xalostoc, Mexico: winter to summer comparison. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 150, 445–449.
- [30] Aldape, F., Flores M. J., 2004. Source Apportionment of Fine Airborne Particulate Matter Collected in the Mexico City Metropolitan Area., International Journal of PIXE, 3-4, 147-160.
- [31] Miranda, J., Barrera, V., Espinosa, A., Alfaro Moreno, E., García-Cuellar, C., Osornio Vargas, A. R., 2004. PIXE Analysis of Atmospheric Aerosols related to their Cytotoxic and Genotoxic Effects. Proceedings of 10th International Conference on Particle Induced X-ray Emission and its Analytical Applications, 502, 1-4.
- [32] Miranda, J., Barrera, V., Espinosa, A., Galindo, O.S., Núñez-Orosco, A., Meinguer, J., 2004. PIXE Analysis of Atmospheric Aerosols from Three sites in Mexico City, Nuclear Instruments & Methods B, 219-220, 157-160.
- [33] Miranda, J., Barrera, V., Espinosa, A., Meinguer, J., 2005. PIXE analysis of atmospheric aerosols in Mexico City., X-Ray Spectrometry, 34, 315–319.
- [34] Johnson, K.S., de Foy, B., Zuberi, B., Molina, L.T., Molina, M.J., Xie, Y., Laskin, A., Shutthanandan, V., 2006. 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.
- [35] Aldape F., Flores M. J., Retama-Hernández A., Rivera-Hernández O., 2005. Elemental Composition and Source identification of PM<sub>2.5</sub> particulates collected in downtown Mexico City., International Journal of PIXE, 15 (3-4), 263-270

[36] Zirkle, R.E., Bloom, W., 1953. Science, 117, 487.

[37] Breese, M. B. H., Jamieson, D. N., King, P. J. C., 1996, Materials analysis using a nuclear microprobe, John Wiley & Sons Ltd., E.U.A.

[38] Mak, B. W., Bird, J. R., Sabine, T. M., 1966, Nature, 211, 739.

[39] Pierce, T. B., Peck, P.F., Cuff, D. R., 1966, Nature, 211, 66.

[40] Cookson, J. A., Ferguson, A.T.G., Pilling, F., 1972, J. Radioanalytical Chem., 12, 39.

[41] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Flori, C., Lifshin, E., 1981. Scanning Electron Microscopy and X Ray Microanalysis., Plenum, New York, E.U.A.

[42] Heinrich, K. F. J., 1981. Electron Beam X – Ray Microanalysis, Van Nostrand Reinhold, New York, E.U.A.

## **CAPITULO 4. Desarrollo Experimental.**

En este capítulo se establecen los procedimientos empleados en la colecta de muestras de aerosoles atmosféricos y su posterior análisis. Así mismo, lo primero fue especificar los tres sitios de muestreo dentro de la ZMCM, en función de sus características y posteriormente seleccionar los equipos y filtros para la colecta de partículas.

### **4.1 Metodología y diseño de campaña de Muestreo.**

La complejidad y número de variables que intervienen en la situación geográfica de la ZMCM la hacen un sistema bastante difícil y único para el estudio de contaminantes del aire. Estas cualidades la convierten en un laboratorio para pruebas tecnológicas y desarrollar medidas para la disminución de contaminantes.

La ZMCM se localiza en la región central de la República Mexicana, a una altura promedio de 2,240 *msnm* (metros sobre el nivel del mar); forma parte de una cuenca parcialmente cerrada de 9,560 km<sup>2</sup> de superficie, rodeada de una cadena montañosa formada por las sierras del Ajusco, Chichinautzin, Nevada, Las Cruces, Guadalupe y Santa Catarina, y que alcanza su nivel más alto hacia el sur, con 3,952 *msnm*, mientras que en el norte la altura máxima es de 3,000 *msnm*. [1,2]. En el norte de la ciudad se encuentran los corredores industriales más importantes de la ZMCM, que cuentan en su salida con cementeras, y una termoeléctrica y se halla la entrada principal del viento. La zona centro es una zona con alto tránsito vehicular mientras que la zona sur es una zona preferentemente habitacional pero que recientemente ha aumentado en su tránsito vehicular en sus salidas hacia otros estados.

Diversas características geográficas, meteorológicas y climáticas fueron señaladas en el capítulo 1 del presente trabajo, mismas que representan los principales factores que condicionan la acumulación y poca dispersión de los contaminantes. Otros de los factores a considerar cuando se requiere evaluar la factibilidad de llevar a cabo un monitoreo de partículas suspendidas, son:

- Precipitación pluvial, y humedad relativa.

Resulta recomendable evitar la temporada de lluvias e incluso la humedad relativa alta en la capa límite, debido a que se presenta la disminución de los niveles de dichos contaminantes, como los provenientes de la resuspensión del suelo.

- Movimientos del viento.

Es necesario considerar los movimientos de velocidad y dirección ocasionados por el viento, ya que en función de ellos, se identifican las condiciones meteorológicas que afectan a determinado lugar. Además, la intensidad del viento puede determinar si los contaminantes en capas cercanas a la superficie, se acumulan o se dispersan. La dispersión vertical de los gases contaminantes en la atmósfera depende en gran medida de la estabilidad y turbulencia de la zona, además del calor y la fricción producida por los vientos y la superficie del suelo.

El estudio de las partículas PM<sub>10</sub>, se debe a que es un contaminante que se ha incrementado en los últimos años en la ZMCM [3], a pesar de las medidas aplicadas. Aunado a sus repercusiones en la salud del ser humano, hace que sea necesario seguir evaluándolo. Además existen otras fuentes que no se han identificado adecuadamente en términos de composición y origen. Asimismo, es

importante conocer las diversas fuentes existentes conocidas, e incluso las externas a la ZMCM (señaladas en el capítulo 1), como es el caso de las emisiones volcánicas del Popocatepetl, en cuanto al origen natural y por otro lado la refinería de Tula, Hidalgo, como ejemplo de fuentes antropogénicas.

Si bien, la ZMCM cuenta con información acerca de la distribución espacial de las emisiones por zona y por año, lo que permite identificar los sectores con mayor contribución de emisiones, ubicar las áreas con mayor índice de contaminación, llevar a cabo la evaluación de sitios con problemas de la calidad del aire y la posibilidad de diseñar las redes de monitores atmosférico, así como realizar una planeación sobre el uso del suelo en el establecimiento, y/o reubicación de fuentes emisoras de contaminantes [3,4,5]. Es necesario tener una mayor certeza de las características de las partículas emitidas en ciertas zonas y de sus fuentes de emisión. Además, la elección de los lugares se hizo considerando factores como la accesibilidad, económicos y debido a que se han medido, en anteriores monitoreos, elevados niveles de contaminación, además de que proveen condiciones típicas y que siguen el comportamiento de dispersión de contaminantes. Asimismo, se cuentan con información de monitoreos anteriores, los cuales podrían servir para llevar a cabo un seguimiento de los datos obtenidos, ver efectos recientes y efectuar un estudio comparativo entre ellos.

#### 4.2 Sitios Seleccionados.

En la tabla 4.1, se muestran las características principales de los sitios seleccionados y en la figura 4.1. se muestra el mapa de localización de los puntos de muestreo. Es de señalar que se contó con el apoyo de autoridades competentes para la realización de este proyecto. De esta manera los tres lugares utilizados fueron:

- En la zona norte, la azotea del centro 5 de la Secretaria del Medio Ambiente del DF, ubicada al noroeste de la ciudad, con una latitud: 19° 29' y una longitud: 99° 08'. El equipo se situó a una altura de 5 m sobre el nivel del piso.
- Para la zona centro se seleccionaron las instalaciones del Palacio de Minería de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, situada en la zona centro oeste, con una latitud: 19° 25' y una longitud: 99° 07', a una altura de 12 m arriba del nivel del suelo.
- Para la zona sur se seleccionó la azotea del edificio de colisiones del Instituto de Física de la UNAM, situado al suroeste de la ciudad, en una latitud: 19° 18' y una longitud: 99° 10', a una altura de 8 m con respecto al piso.

Tabla 4.1. Sitios de Muestreo Seleccionados

Sitio de Muestreo	Latitud	Longitud	Cercanía Industrial	Otras características
Zona Sur IF-UNAM	19°18'N	99°10'W	2 km	Zona escolar con tránsito regular
Zona Centro Minería-UNAM	19°24'N	99°16'W	8 km	Alto congestionamiento vehicular
Zona Norte Centro 5- SMA	19°30'N	99°8'W	5 km	Zona industrial, habitacional con tránsito regular

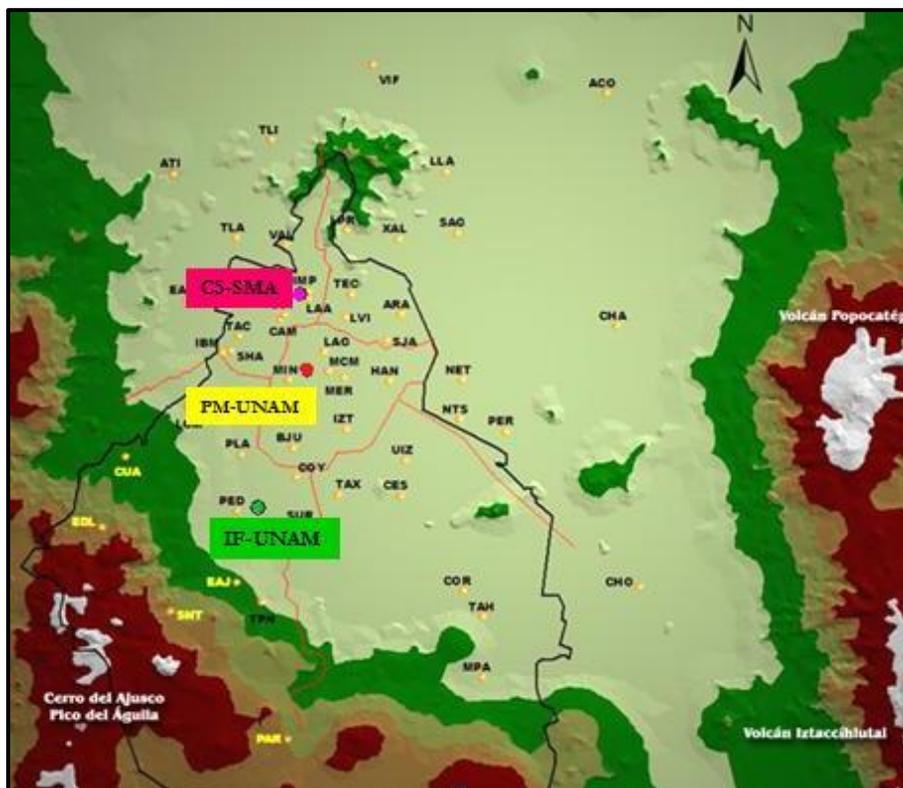


Figura 4.1. Ubicación de las estaciones de monitoreo 2009 en la ZMCM.

### 4.3 Equipo Experimental.

Los procesos aerodinámicos por los cuales las partículas se depositan en el equipo de colecta a través del aire ambiente son bastante complejos y dependen de muchos factores físicos asociados con el equipo mismo, el ambiente que lo rodea y las propiedades de las partículas.

Así lo importante es conocer qué tan representativa es la muestra colectada del aerosol de interés en el aire ambiente. Esto depende de la base científica seleccionada, que será la base para tomar la decisión inicial del tipo de muestreo a realizar. Después dependerá de qué tanto la concentración de aerosol colectado y/o la distribución del tamaño de partícula, se encuentre afectada por los procesos físicos del muestreo. Si esto está influenciado altamente por procesos físicos dependientes a un tamaño de partícula, esto hará que algunas partículas sean colectadas preferentemente a otras; con ello la distribución del tamaño de partículas estará sesgado y no reflejará una correcta distribución, y a su vez la concentración del aerosol también se encontrará sesgada.

Los asuntos de muestreo representativo y la física del proceso de muestreo han sido sujetos a una extensa discusión durante las últimas décadas. Esto ha generado un campo de investigación aplicada

tanto a la mecánica de fluidos como a la mecánica de aerosoles. También permite el progreso considerable hacia el desarrollo de metodologías prácticas basadas científicamente.

Sin embargo, la historia del muestreo de aerosoles ha mostrado que es posible efectuar experimentos de la alta calidad con instrumentación y equipos relativamente simples, siempre y cuando sean ejecutadas ciertas directrices [6].

### 4.3.1 Equipo de colecta

Para llevar a cabo un análisis efectivo de las partículas suspendidas, resulta primordial obtener una buena colecta. Como ya se mencionó, se debe considerar el tipo de material y la cantidad que queremos captar, así como de la técnica analítica a emplear. Lo anterior influye directamente en el equipo a seleccionar, ya que otro parámetro principal resulta la eficiencia de sus curvas de colecta y por ello resulta adecuado propiciar el muestreo con la misma velocidad a lo largo del evento, es decir, que se mantengan en la cercanía del punto de corte ( $d_{50}$ ), definido como el diámetro aerodinámico (DAM) al que el 50% de las partículas colectadas penetran el tamaño de poro del filtro [7]. Esta situación es más preponderante cuando se trabaja con  $PM_{10}$ , debido a que la capacidad de colecta de estas partículas se vuelve muy sensible en función de la cantidad de materia que se desea absorber y de que en la actualidad existen técnicas analíticas como las descritas en este trabajo, con gran sensibilidad para el estudio de las partículas, que se han orientado consistentemente a obtener información cada vez mejor y más precisa acerca de la composición química de los aerosoles, en particular de los antropogénicos [8].

Así pues, el objetivo principal de los equipos de colecta es que la muestra no pierda su depósito o que se vea alterado por procesos subsecuentes [9]. Para este trabajo fueron utilizados los equipos llamados *Mini-Vol Portable Air Sampler* (*Airmetrics, E.U.A*), cuyo principio de funcionamiento consiste en una filtración selectiva de partículas suspendidas en el aire por la acción de una bomba de succión, con un flujo específico de 5 L/min. Estos equipos permiten la colección diferenciada o conjunta de partículas  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ [10]. En la figura 4.2, se muestra un diagrama de un equipo del tipo *Mini-Vol Portable*.

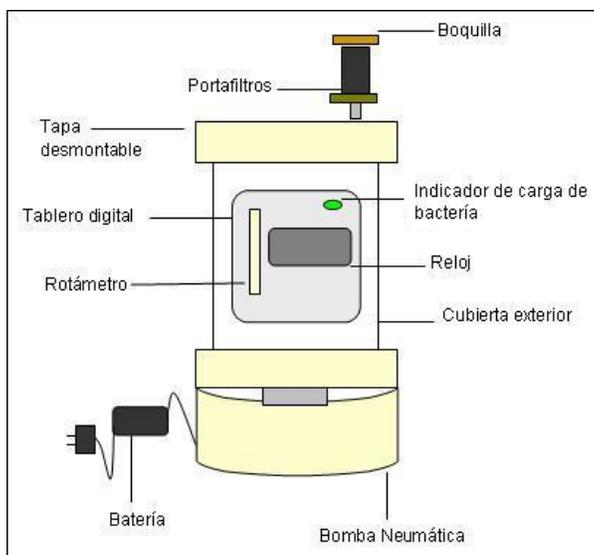


Figura 4.2. Componentes del Equipo *Mini-Vol Portable Air Sampler*.

El *Mini-Vol Portable Air Sampler*, es un equipo que ofrece grandes ventajas en su operación, como su alta eficiencia para este tipo de partículas  $PM_{10}$  y tiempo de muestreo así como su calidad de colecta. Además es un equipo digital de regulación automática, muy ligero y pequeño, lo que facilita de forma considerable su operación y traslado, además de contar con una batería muy eficaz que permite prescindir de la energía eléctrica durante varios muestreos. Su forma de colección, por medio de su boquilla de depósito, asemeja el tracto respiratorio humano. Además su operación es muy sencilla. Estos equipos se han empleado con éxito tanto en interiores como exteriores; también se han utilizado para estudios de laboratorio y aplicaciones sanitarias.

#### 4.3.2 Selección de Filtros.

Resulta necesario que el equipo de monitoreo cuente con un particular tipo de filtros de colecta que permitan su mejor funcionamiento y que permita efectuar un análisis óptimo.

Los filtros consisten en mezclas de material fibroso o membranas plásticas que permiten la colecta de material en ellos por medio de la incrustación, intercepción o depósito. Al tamaño al cual se colecta el 100% de las partículas con un diámetro aerodinámico menor al punto de corte y 0% de partículas con un radio aerodinámico mayor al punto de corte se le denomina pendiente. También se debe considerar que presenten las siguientes características; estabilidad mecánica en el equipo, estabilidad química (no deben reaccionar), estabilidad a la temperatura (no deben cambiar en sus propiedades). No deben variar químicamente, cuando son analizados, capacidad de carga y resistencia al flujo, además de costo y disponibilidad [9].

Los filtros seleccionados y que responden adecuadamente a las cualidades anteriores se describen en la tabla 4.2. En trabajos previos [11, 12], utilizando el análisis mediante la técnica PIXE, se ha observado que el ruido de fondo es significativamente menor con este tipo de material en comparación con otros tipos de filtros. Además, los filtros de policarbonato se recomiendan ampliamente en análisis con PIXE para la obtención de concentraciones elementales [9].

Tabla 4.2. Características de Filtros Seleccionados

Característica	Fracción Gruesa
Material del Filtro	Policarbonato
Diámetro	47 mm
Tamaño de Poro	0.4 $\mu\text{m}$
Espesor	2.5 $\mu\text{m}$
Marca y Modelo	Spi-Pore 1100113
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Superficie uniforme</li> <li>• No higroscópico</li> <li>• Bajos valores en blancos</li> <li>• Superficie semitransparente</li> </ul>

#### Resumen de las características del muestreo.

Las condiciones principales para realizar este monitoreo consistieron en:

- Se seleccionó  $PM_{10}$  como contaminante a medir,
- Se trabajó con un flujo de operación a 5 L/min, a través del portafiltros, en el cual se coloca el filtro para la captura de  $PM_{10}$ . Para ello fue necesario efectuar su calibración.

- Se seleccionó el periodo de Enero a Junio del 2009, para la colecta de las muestras para tener un periodo en la estación Seca-Fría y otro en la Seca-Caliente.
- El muestreo se realizó en días alternados (el cambio de muestra se realiza cada tercer día); las muestras se colectaron por un lapso de 24 h, comenzando a las 8:00 h.
- Los equipos de colecta se colocaron a una altura sobre el suelo entre 5 m y 12 m, y se procur  una distancia de cercanía a árboles o paredes mayor a 5 m de su ubicación.

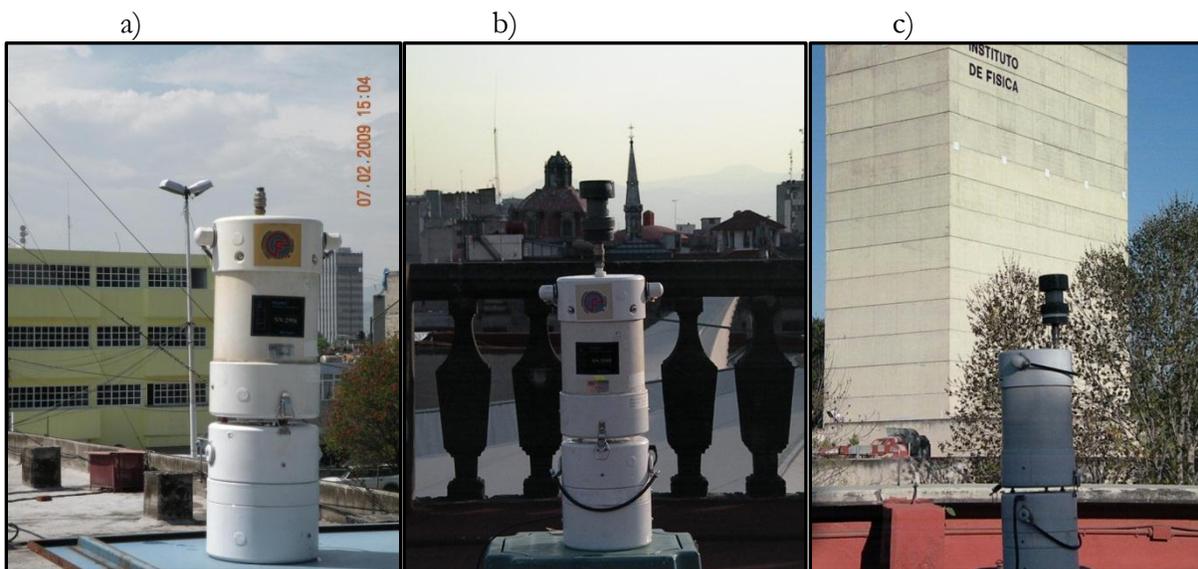


Figura 4.3. Sitios de Muestreo a) Zona Norte. b) Zona Centro. c) Zona Sur.

#### 4.4. Preparación de los filtros

Para la preparación de los filtros se sigue el procedimiento descrito a continuación.

##### 4.4.1 Medición de las masas de los filtros

Los filtros utilizados para la colecta de partículas se sometieron a un proceso previo a su exposición. Primero se acondicionan durante 24 h., a la temperatura y humedad similares al monitoreo, que oscilaron en temperaturas entre 20  C y 25  C, y de 30% a 40% en humedad relativa [12]. Posteriormente, cada filtro se expone a una irradiación con partículas alfa emitidas por una fuente de  $^{210}\text{Po}$ , con una rejilla de policarbonato entre el filtro y la fuente. Esto se hace para eliminar la carga electrostática en los filtros. Después se comienza la medición de las masas, empleando una electrobalanza Ohaus, modelo 200GD, con resolución de 10  $\mu\text{g}$ , en la cual se introduce el filtro y se aguarda hasta que se estabiliza la lectura. Una vez medida la masa del filtro, se registra y se monta el filtro dentro de la sección adecuada del portafiltros. Es importante asignar una clave específica para su identificación y guardar un filtro limpio (blanco) de la caja donde se extraen los demás filtros para el estudio, el cual servirá de referencia.

##### 4.4.2 Almacenamiento y transporte de los portafiltros.

Los portafiltros utilizados se muestran en la figura 4.4. En el compartimento inferior se localiza un anillo desmontable de plástico con base metálica donde se coloca el filtro de depósito previamente

pesado, después el anillo se ensambla nuevamente en el compartimento inferior y se enrosca al cuerpo cilíndrico. El siguiente paso es adaptar la boquilla selectiva, para este estudio la correspondiente a  $PM_{10}$ , a la cual es necesario colocar en su base, unas gotas de una solución de hexano y grasa de silicio. Esta solución se evapora en unos cuantos minutos y tiene como finalidad la retención de partículas no seleccionadas [10]. Posteriormente, se ensambla la boquilla en el compartimento superior y se ajusta una tapa de protección. Es necesario incluir junto a las cajas una hoja de registro de los filtros [13].

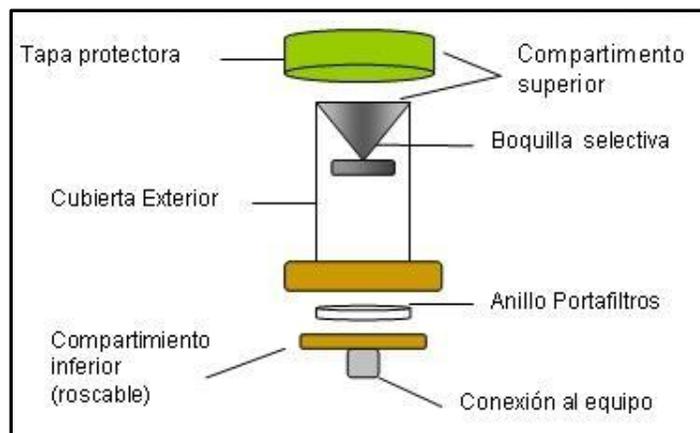


Figura 4.4. Estructura del portafiltros en un equipo Mini-Vol.

#### 4.4.3. Colección de la muestra.

Ya en el sitio de muestreo, se desmonta la tapa superior del equipo *Mini-Vol*, se extrae el tablero digital para ser programado y se verifica el regulador de batería. Si todo está en orden, se ensambla el equipo y se conecta en forma cuidadosa en la parte superior el portafiltro. En la hoja de registro se anota la hora del inicio del muestreo, la lectura inicial del reloj y las condiciones meteorológicas observadas. Por cada caja de filtros usada se guarda uno limpio, en la misma caja, como referencia (blanco). Éstos se utilizan para tener información de filtros solamente expuestos en el lugar de muestreo, es decir, sin que absorban flujos de aire, utilizados como referencia del lugar; son los llamados blancos de campo.

#### 4.4.4. Descarga de la muestra.

Una vez, terminado el periodo de muestreo, se desmontan los portafiltros del equipo, se toma nota de las condiciones meteorológicas nuevamente, se revisa que la hoja de registro contenga todos los datos necesarios, se guardan en sus cajas y se trasladan al laboratorio. Los filtros expuestos se retiran del portafiltro en un lapso no mayor a tres días y son colocados en cajas Petri perfectamente selladas, con su clasificación correspondiente. Las cajas se almacenan para su posterior análisis en el acelerador de partículas.

#### 4.5. Medición de la masa de los filtros

La forma usual en la que se estudian y registran los aerosoles se hace a partir de la concentración másica, también llamada gravimétrica, expresada como la masa de las partículas suspendidas

colectadas en una unidad de volumen, generalmente expresada en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . De esta manera, se puede definir la concentración másica gravimétrica, como la diferencia entre las mediciones de la masa final e inicial, que se obtiene al pasar una cantidad de volumen de aire entrante durante un periodo de tiempo, según la ecuación.

$$C_g = \frac{m_f - m_i}{V_{abs}} \quad (4.1.)$$

donde  $C_g$  es la concentración másica (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),  $m_i$  es la masa del filtro previo a su exposición,  $m_f$  es la masa del filtro posterior al muestreo y  $V_{abs}$  es el volumen de aire absorbido durante el periodo de toma de muestra [13]. (Miranda, 1993). Es necesario además evaluar la incertidumbre de cada resultado de medición de las muestras [14].

## 4.6 Análisis mediante la técnica de PIXE

### 4.6.1. Preparación de muestras colectadas en la ZMCM.

El análisis de PIXE, se realizó en el acelerador de tipo Van de Graaff de 3.75 MV, modelo KN3750, de la Universidad de Chile [15]. Este laboratorio cuenta con una cámara de irradiación múltiple, que permite realizar el análisis secuencial de hasta de 30 muestras. No obstante, fue necesario hacer una adecuación a los filtros de policarbonato de 47 mm, debido a que para poder instalarlos en la cámara, las muestras deben de tener un diámetro máximo de 25 mm. Por lo cual se requirió hacer un corte en ellos mediante el pegado de los filtros en un aro de vinil, para después recortarlos e instalarlos en el soporte metálico giratorio, que se coloca dentro de la cámara de irradiación (Figura 4.5a y 4.5b).

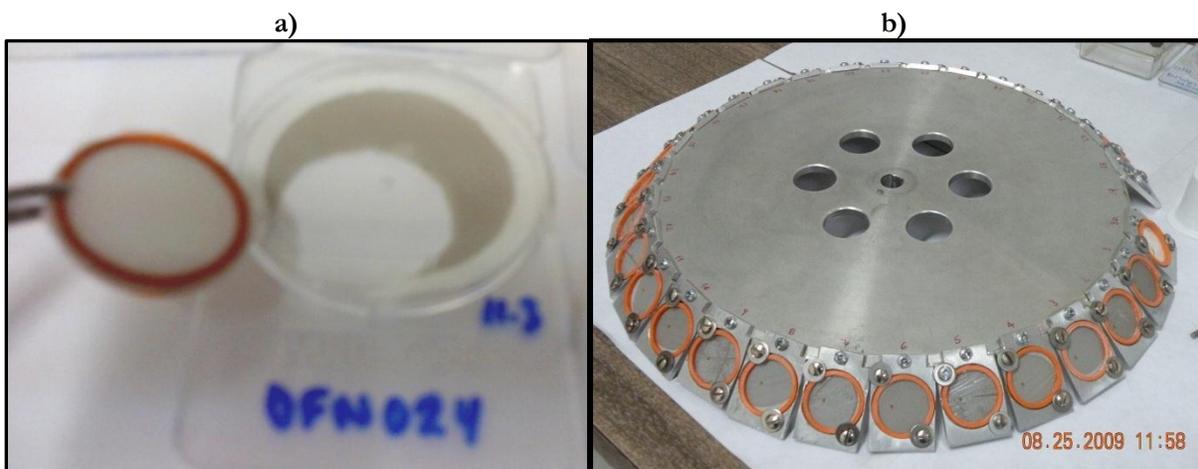


Figura 4.5. a) Corte de filtro de policarbonato muestreado. b) Colocación de filtros en el soporte metálico giratorio.

### 4.6.2. Análisis de los filtros expuestos mediante PIXE.

En términos generales, los espectros de rayos X por dispersión en energía tienen picos aproximadamente Gaussianos correspondientes a cada una de las líneas de emisión características de cada átomo, que componen a cada muestra estudiada. Estos picos se encuentran superpuestos a un fondo continuo de radiación. Para obtener la cantidad o intensidad de los rayos X registrados en cada línea de emisiones presentes en el espectro, se debe proceder a sustraer el fondo de radiación e integrar el número de cuentas de cada pico, es decir, las áreas de cada uno de ellos con sus respectivas incertidumbres. Esto lo efectúa el programa de cómputo GUPIXwin, desarrollado por la Universidad de Guelph, de Canadá [16, 17, 18]. Con él se obtienen las áreas de cada pico de rayos X.

Las áreas se convierten entonces en contenidos elementales (en  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ , del elemento) usando la carga integrada y la curva de respuesta del sistema de detección. Cabe señalar que se empleó un patrón de la referencia de aerosoles realizado por la NIST [19], con número de serie SRM 2783.

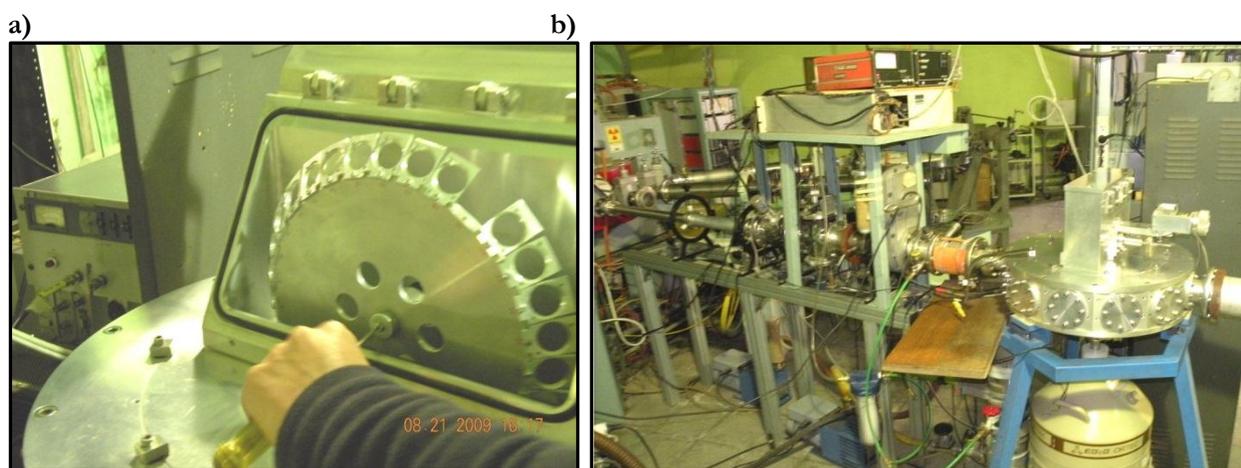


Figura 4.6. a) Colocación de soporte metálico en cámara de irradiación. b) Acelerador Van de Graff 3.75 MeV de la Universidad de Chile.

#### 4.7. Análisis mediante la técnica de microPIXE

El análisis con la técnica de microPIXE, fue realizado en la línea de Microsonda de iones, del Acelerador de Tipo TANDEM 3 MV, del Laboratorio de Implantación de Iones de la UFRGS, Brasil. Es de señalar que también fue necesario hacer un recorte en el filtro para luego colocarlo en la cámara de irradiación de la línea de microsonda de iones. Las muestras seleccionadas quedaron con un tamaño de  $10 \text{ mm}^2$ .

Un haz de protones de 3 MeV fue dirigido hacia las muestras con un diámetro entre  $2 \mu\text{m}$  y  $3 \mu\text{m}$  para irradiar en un área de entre  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , y así obtener un mapeo elemental de cada muestra seleccionada. El proceso de irradiación para cada muestra fue de alrededor de 1 h de duración. Posteriormente se hizo otro mapeo en una sección diferente de la muestra, es decir, se realizó el mapeo por duplicado.

En la Figura 4.7., se muestra una colección de fotos del proceso de irradiación.



Figura 4.7. Colección de fotos del proceso de irradiación. a) Muestra seleccionada en rejilla. b) Porta-rejilla de muestras. c) Vista de muestra desde una ventana de la cámara de irradiación. d) Acelerador tipo Tándem de la UFRGS. e) Introducción de la rejilla en la cámara de irradiación. f) Microsonda de iones g) Selección manual de la región de la muestra a estudiar mediante la técnica de microPIXE.

#### 4.8. Análisis mediante la técnica de XRF

La aplicación de la técnica analítica de Fluorescencia de Rayos X se realizó en las instalaciones del Instituto de Física - UNAM. El equipo fue recientemente desarrollado en el año 2010 y tiene la ventaja de poder utilizar tubos de rayos X con ánodos de diferentes metales como Rh y W, de la marca *Oxford Instruments, EUA*, que permiten la producción de rayos X característicos de diferentes elementos. Por otro lado se emplearon detectores de rayos X de Si tipo diodo PIN o uno de CdTe (ambos de la marca *Amptek, EUA*), para cubrir con buena eficiencia un intervalo de energías de los fotones comprendidas entre 1 keV y 60 keV.

El equipo cuenta con una cámara de irradiación de acero inoxidable y se encuentra al alto vacío, que se produce mediante una bomba turbomolecular; generalmente trabaja a una presión de  $10^{-5}$  torr. Las muestras se montan en una regleta de aluminio, que permite colocar hasta 6 muestras por turno y se desliza verticalmente. Cabe señalar que se irradiaron la totalidad de las muestras de aerosoles atmosféricos con el fin de obtener particularmente datos de concentraciones de los elementos Se y Pb. Además, se realizó la calibración previa de los sistemas de detección en el equipo de XRF mediante la irradiación a los patrones elementales de película delgada marca *MicroMatter* (Deer Harbor, WA, EUA). Las películas son de un espesor aproximado de  $(50 \pm 5\%) \mu\text{g}/\text{cm}_2$ , depositadas sobre Mylar de  $3.5 \mu\text{m}$  de espesor. Los compuestos de las películas son: Al, SiO, GaP, CuS, NaCl, KI, CaF<sub>2</sub>, ScF<sub>3</sub>, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Bi, CsBr, Au, Pb, Bi y TiCl. Con estos patrones se obtienen curvas de respuesta del sistema de detección.

La radiación captada, se transforma en pulsos electrónicos procesados por un amplificador y éste a su vez envía la señal hacia el analizador multicanal, el cuál es un módulo de la norma NIM marca Ortec, conectado mediante una interfaz USB a una computadora personal. La colección de los espectros de rayos X se logra mediante el programa MAESTRO marca Ortec, con el cual es posible almacenarlos para su posterior deconvolución. El análisis de los espectros colectados se hace a través del programa QXAS del Organismo Internacional de Energía Atómica, con acceso libre. En la figura 4.8 se muestra el equipo de XRF [20, 21].

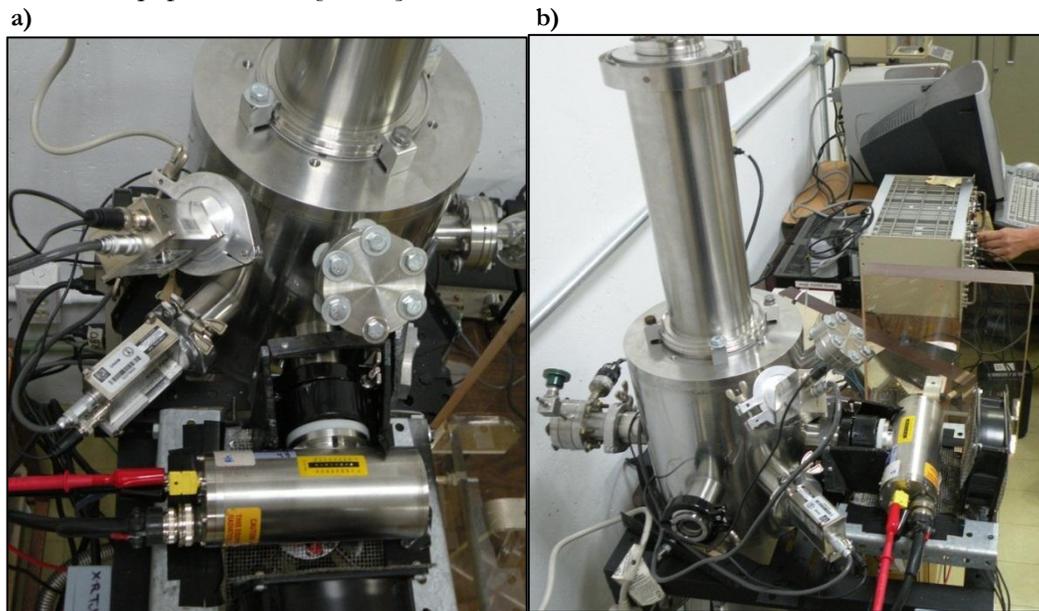


Figura 4.8. a) Arreglo de cámara de irradiación con tubo de rayos X. b) Vista lateral del Equipo de XRF incluyendo los equipos de electrónica nuclear.

**REFERENCIAS CAPÍTULO 4.**

- [1] Díaz, R.V., Aldape, F., Flores, M.J., 2002. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 189, 249-253.
- [2] Molina, L.T., Molina, M.J., 2002. Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- [3] SMA-DF: Informe de la calidad del aire en la Zona Metropolitana del Valle de México, 2009, Secretaría del medio ambiente del Distrito Federal, México.
- [4] SMA-DF: Inventario de contaminantes criterio, 2006. Secretaría del medio ambiente del Distrito Federal, México.
- [5] SMA-DF: Inventario de Emisiones de Contaminantes Criterio de la ZMVM, 2008. Secretaría del medio ambiente del Distrito Federal, México.
- [6] Vincent J.H., 2007, Aerosol Sampling, Science, Standards, Instrumentation and Applications. John Wiley, N.Y., E.U.A.
- [7] Bounicore, A., Davis, W., 1992. Air Pollution Engineering Manual, Van Nostrand Reinhold, E.U. A.
- [8] Spurny, K.R., 1999, Analytical Chemistry of Aerosols, Lewis Publishers, E.U.A.
- [9] Chow, J.C., 1995. Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, Journal of the Air & Waste Management Association, 45, 345-360.
- [10] Airmetrics, 2001. MiniVol Portable Air Sampler, Eugene, E. U. A.
- [11] Miranda, J., Barrera, V., Espinosa, A., Galindo, O.S., Núñez-Orosco, A., Meinguer, J., 2004. PIXE Analysis of Atmospheric Aerosols from Three sites in Mexico City, Nuclear Instruments & Methods B, 219-220, 157-160
- [12] Miranda, J., Barrera, V.A., Espinosa, A., Galindo, S., Meinguer, J., 2005. PIXE analysis of atmospheric in Mexico City, X-Ray Spectrometry, 34, 315-319.
- [13] Miranda, J., 1999. Protocolo para el Análisis Elemental de Aerosoles Atmosféricos empleando Aceleradores de Partículas, Instituto de Física, UNAM, México.
- [14] Miranda J., 2001. Evaluación de la Incertidumbre en Datos Experimentales, Instituto de Física, UNAM, México.
- [15] Miranda, P. A., Chesta, M. A., Cancino, S. A., Morales, J. R., 2006. Recent IBA setup improvements in Chile, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 248, 150- 154
- [16] GUPIX and GUPIXWIN, University of Guelph, Canada, 2011.<http://pixe.physics.uoguelph.ca/gupix/main/>
- [17] Maxwell, J.A., Teesdale, W.J., Campbell, J.L., 1995. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 95, 407-421.
- [18] Campbell, J. L., Hopman, T. L., Maxwell, J. A., 2000. The Guelph PIXE software package III: alternative proton database, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 170, 193-204.
- [19] National Institute of Standards and Technology, United States of America, 2011. <http://www.nist.gov/index.html>
- [20] Miranda, J., Zironi, E., Michaelin, K., 1993. Notas del primer curso regional sobre aplicaciones de los Aceleradores de Partículas, Instituto de Física, UNAM, México.
- [21] IAEA, 1997. Manual for QXAS, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.

## CAPITULO 5. Resultados y Discusión.

Al concluir con el monitoreo en los tres sitios de la ZMCM, correspondientes a la zona norte, zona centro y zona sur, se obtuvieron un total de 180 muestras durante el periodo de Enero a Junio del año 2009. A éstos les fue aplicado un proceso de validación para ver si las muestras correspondían a un muestreo representativo.

Los datos se validaron según tres niveles de aseguramiento y control de calidad; nivel a) designa a los datos como salen de los portafiltros selectivos, nivel b) invalidación de datos afectados por el mal funcionamiento del equipo y ajusta los valores a la calibración realizada y nivel c) aplica pruebas de consistencia basadas en el conocimiento físico entre los valores [1]. Al aplicar estos parámetros se obtuvieron cerca de 150 filtros válidos para su posterior análisis. Los datos finales se presentan a continuación:

### 5.1. Resultados del Análisis Gravimétrico.

De acuerdo con lo dicho antes, se midieron las masas totales en los filtros, con lo cual fue posible obtener las concentraciones gravimétricas de 146 muestreos (50 muestras en la zona norte, 45 en la zona centro y 51 en la zona sur). En la Tabla 5.1, se muestran el número total de muestras válidas para cada sitio.

Tabla 5.1 Concentraciones gravimétricas medidas en los tres sitios durante el muestreo.

Fecha de Muestreo	Zona Norte		Zona Centro		Zona Sur	
	Conc. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Inc.	Conc. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Inc.	Conc. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Inc.
jueves, 01 de enero de 2009	21.28	(3.87)	115.28	(4.07)	53.20	(3.90)
domingo, 04 de enero de 2009	31.92	(3.87)	97.54	(4.01)	-	-
miércoles, 07 de enero de 2009	76.26	(3.95)	67.39	(3.93)	129.46	(4.13)
sábado, 10 de enero de 2009	22.80	(7.89)	31.92	(3.87)	54.98	(3.91)
martes, 13 de enero de 2009	111.73	(4.06)	-	-	83.35	(3.97)
viernes, 16 de enero de 2009	86.78	(8.60)	33.70	(3.88)	49.66	(3.90)
lunes, 19 de enero de 2009	78.03	(3.96)	67.39	(3.93)	19.51	(3.86)
jueves, 22 de enero de 2009	51.43	(3.90)	33.70	(3.88)	90.45	(3.99)
domingo, 25 de enero de 2009	44.34	(3.89)	63.85	(3.92)	65.62	(3.93)
miércoles, 28 de enero de 2009	-	-	95.77	(4.00)	88.67	(3.98)
sábado, 31 de enero de 2009	56.52	(3.88)	-	-	65.62	(3.93)
martes, 03 de febrero de 2009	79.81	(3.96)	-	-	44.34	(3.89)
viernes, 06 de febrero de 2009	138.33	(4.16)	67.39	(3.93)	62.07	(3.92)
lunes, 09 de febrero de 2009	92.22	(3.99)	78.03	(3.96)	65.62	(3.93)
jueves, 12 de febrero de 2009	104.64	(4.03)	196.83	(8.58)	131.24	(4.13)
domingo, 15 de febrero de 2009	81.58	(3.96)	83.35	(3.97)	166.71	(4.30)
miércoles, 18 de febrero de 2009	19.51	(3.86)	85.13	(3.97)	-	-
sábado, 21 de febrero de 2009	74.49	(3.95)	47.88	(3.89)	49.66	(3.90)
martes, 24 de febrero de 2009	26.60	(3.87)	69.17	(3.93)	70.94	(3.94)
viernes, 27 de febrero de 2009	76.26	(3.95)	42.56	(3.89)	56.75	(3.91)
lunes, 02 de marzo de 2009	120.60	(4.09)	39.02	(3.88)	67.39	(3.93)
jueves, 05 de marzo de 2009	79.81	(3.96)	79.81	(3.96)	97.54	(4.01)
domingo, 08 de marzo de 2009	67.39	(3.93)	76.26	(3.95)	85.13	(3.97)
miércoles, 11 de marzo de 2009	81.58	(3.96)	95.77	(4.00)	85.13	(3.97)
sábado, 14 de marzo de 2009	72.71	(3.94)	67.39	(3.93)	56.75	(3.91)
martes, 17 de marzo de 2009	118.82	(4.08)	46.11	(3.89)	37.24	(3.88)

viernes, 20 de marzo de 2009	79.81 (3.96)	49.66 (3.90)	44.34 (3.89)
lunes, 23 de marzo de 2009	76.26 (3.95)	58.53 (3.91)	62.07 (3.92)
jueves, 26 de marzo de 2009	51.43 (3.90)	92.74 (7.17)	51.43 (3.90)
domingo, 29 de marzo de 2009	90.45 (3.99)	- -	37.24 (3.88)
miércoles, 01 de abril de 2009	- -	26.60 (3.87)	54.98 (3.91)
sábado, 04 de abril de 2009	138.33 (4.16)	109.96 (4.05)	53.20 (3.90)
martes, 07 de abril de 2009	85.13 (3.97)	70.94 (3.94)	88.67 (3.98)
viernes, 10 de abril de 2009	102.86 (4.03)	- -	46.11 (3.89)
lunes, 13 de abril de 2009	90.45 (3.99)	88.54 (3.98)	65.62 (3.93)
jueves, 16 de abril de 2009	62.07 (3.92)	74.49 (3.95)	33.70 (3.88)
domingo, 19 de abril de 2009	78.03 (3.96)	86.90 (3.98)	81.58 (3.96)
miércoles, 22 de abril de 2009	99.32 (4.02)	60.30 (3.92)	97.54 (4.01)
sábado, 25 de abril de 2009	162.55 (3.48)	83.35 (1.00)	74.49 (3.95)
martes, 28 de abril de 2009	62.07 (3.92)	- -	44.34 (3.89)
viernes, 01 de mayo de 2009	76.26 (3.95)	- -	- -
lunes, 04 de mayo de 2009	53.20 (3.90)	- -	131.24 (4.13)
jueves, 07 de mayo de 2009	53.20 (3.90)	92.22 (3.99)	54.98 (3.91)
domingo, 10 de mayo de 2009	53.20 (3.90)	111.73 (4.06)	92.22 (3.99)
miércoles, 13 de mayo de 2009	124.14 (4.10)	81.58 (3.96)	42.56 (3.89)
sábado, 16 de mayo de 2009	44.34 (3.89)	74.49 (3.95)	42.56 (3.89)
martes, 19 de mayo de 2009	39.02 (3.88)	58.53 (3.91)	198.63 (4.49)
viernes, 22 de mayo de 2009	117.05 (4.08)	72.71 (3.94)	47.88 (3.89)
lunes, 25 de mayo de 2009	74.49 (3.95)	54.98 (3.91)	49.66 (3.90)
jueves, 28 de mayo de 2009	17.73 (3.86)	76.26 (3.95)	76.26 (3.95)
domingo, 31 de mayo de 2009	21.28 (3.87)	42.56 (3.89)	53.20 (3.90)
miércoles, 03 de junio de 2009	- -	60.30 (3.92)	62.07 (3.92)
sábado, 06 de junio de 2009	101.09 (4.02)	83.35 (3.97)	26.60 (3.87)
martes, 09 de junio de 2009	- -	51.43 (3.90)	111.73 (4.06)
viernes, 12 de junio de 2009	99.32 (4.02)	72.71 (3.94)	60.30 (3.92)
lunes, 15 de junio de 2009	- -	53.20 (3.90)	62.07 (3.92)
jueves, 18 de junio de 2009	17.73 (3.86)	54.98 (3.91)	83.35 (3.97)
domingo, 21 de junio de 2009	49.66 (3.90)	- -	39.02 (3.88)
miércoles, 24 de junio de 2009	44.34 (3.89)	76.26 (3.95)	74.49 (3.95)
sábado, 27 de junio de 2009	- -	46.11 (3.89)	63.85 (3.92)
martes, 30 de junio de 2009	- -	51.43 (3.90)	58.53 (3.91)

Posteriormente se realizó un comparativo con las concentraciones gravimétricas del presente trabajo con las mediciones de las estaciones de la RAMA-SMA-DF [2] más cercanas para los últimos 3 años. Estos datos se muestran en la Tabla 5.2, siendo para la zona sur la estación Pedregal, situada a casi 2 km de distancia con respecto al IFUNAM o zona sur. Para la zona centro, la estación más cercana es La Merced, ubicado a 2 km del Palacio de Minería, y para la zona norte, la estación de Tlalnepantla situada a una distancia menor de 3 km. Además estos datos corresponden a las mismas fechas y horarios de los años anteriores en las mismas fechas. Cabe señalar que los valores obtenidos fueron corregidos según las condiciones de presión atmosférica de la Ciudad de México, y temperatura estándar o 25°C.

Así mismo se realizó un comparativo de las series de tiempo de las concentraciones gravimétricas del presente trabajo con las mediciones de la RAMA-SMA-DF [2]. Es de señalar que los métodos de medición son diferentes, por esta razón no se esperaba obtener una correlación directa; sin embargo se buscó obtener un porcentaje de referencia, valores comparativos o tendencias, sobre todo en los episodios o concentraciones por arriba del promedio ocurridas durante algunos días del muestreo.

Tabla 5.2. Resultados de concentraciones gravimétricas de PM<sub>10</sub> y su comparación con datos obtenidos de la RAMA-SMA.

Sitio de Muestreo	Datos obtenidos en el presente trabajo			Comparativo con estación de la RAMA más cercana	Comparativo con misma estación para el año 2008	Comparativo con misma estación para el año 2007
	No. de muestras colectadas	Número de muestras válidas	Promedio (µg/m <sup>3</sup> )			
<b>Zona Norte</b> Centro5 SMADF	61	50	70.8 (5.2)	67.6	57.6	54.1
<b>Zona Centro</b> PM-UNAM	56	45	67.3 (5.1)	62.4	58.3	53.5
<b>Zona Sur</b> IF-UNAM	61	51	67.4 (5.1)	43.3	40.6	36.6

\*Los datos en paréntesis corresponden a la incertidumbre combinada de la concentración obtenida [3].

En la figura 5.1, se muestra la concentración promedio mensual para cada uno de los seis meses muestreados, donde se puede observar las concentraciones mayores durante la temporada fría seca y las menores para el mes de Mayo y Junio época donde existen lluvias frecuentes en la ZMCM.

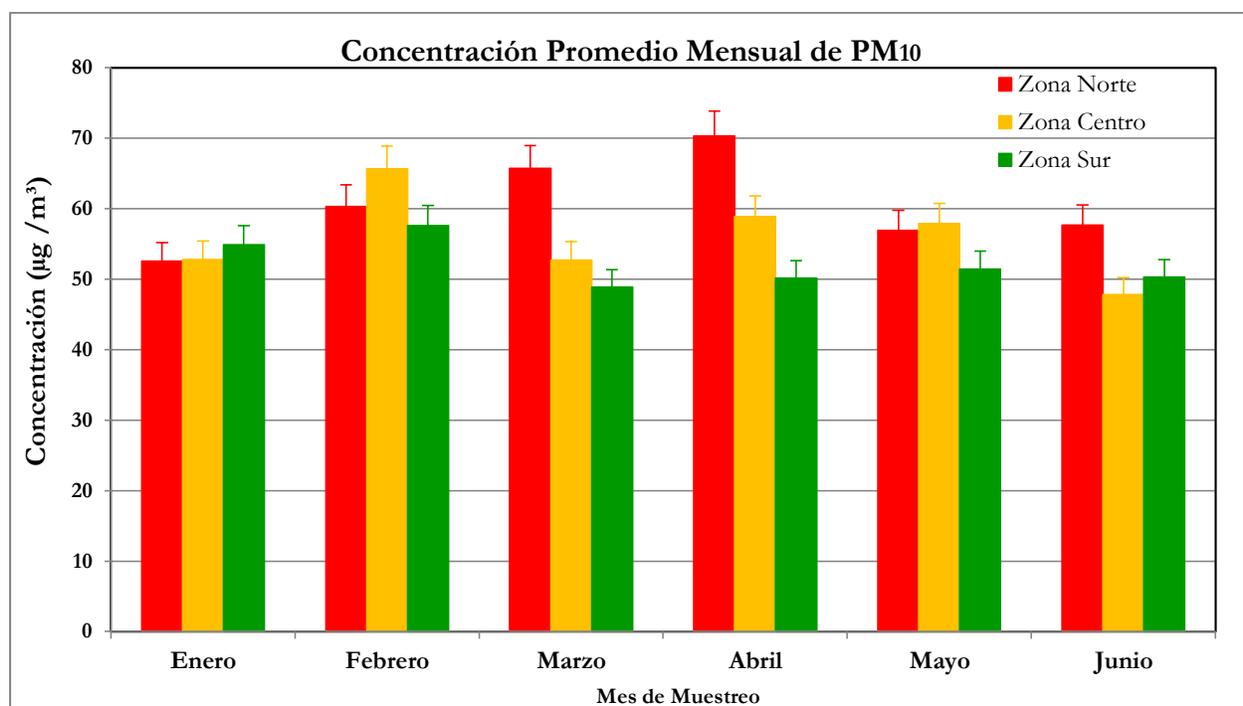


Figura 5.1. Concentración promedio de PM<sub>10</sub> en función del mes de muestreo para el año 2009.

Asimismo se realizó un análisis de Varianza (ANOVA) para observar posibles diferencias significativas entre los tres sitios (Apéndice II). Esta se analizó empleando una F de distribución con un nivel de significancia de 0.5, con lo cual no se observaron diferencias. Posteriormente se realizó la misma prueba pero esta vez, dividiendo la temporada seca fría y seca caliente, obteniendo diferencias significativas en la zona norte durante la zona seca fría.

En la tabla 5.3, se muestran las concentraciones promedio para cada día de la semana en cada sitio, donde se observó cierta tendencia sobre los días de fines de semana, durante los cuales existe mayor cantidad de aerosoles emitida al ambiente de la ZMCM. Es de notar la alta concentración registrada para los días viernes en la zona norte y de los días sábados y domingos para la zona centro. Los datos de la RAMA presentan la misma tendencia y una mayor concentración durante los sábados.

Tabla 5.3. Concentración gravimétrica por zona de colecta en cada día de la semana.

Día de la semana	Concentración Zona Centro ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Concentración Zona Norte ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Concentración Zona Sur ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Domingo	80.3 (5.3)	57.5 (5.0)	77.6 (5.2)
Lunes	62.8 (5.1)	83.6 (5.3)	65.4 (5.1)
Martes	57.9 (5.0)	74.7 (5.2)	82.0 (5.3)
Miércoles	72.1 (5.2)	74.2 (5.2)	79.4 (5.2)
Jueves	77.4 (5.2)	55.2 (5.0)	74.7 (5.2)
Viernes	56.5 (5.0)	97.1 (5.5)	52.4 (5.0)
Sábado	68.1 (5.1)	72.9 (5.2)	54.2 (5.0)

\*Los datos en paréntesis corresponden a la incertidumbre combinada de la concentración obtenida

## 5.2. Concentraciones elementales mediante la técnica de PIXE y XRF.

En la Figura 5.2, se muestran los valores medios de las concentraciones para los tres sitios de las concentraciones obtenidas mediante la técnica de PIXE, utilizando el acelerador de partículas de tipo Van de Graaff de 3.75 MeV de la Universidad de Chile, con un haz de protones de 2.2 MeV. Con esto se pudieron encontrar 14 elementos (Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, y Zn); sin embargo Cr sólo se encontró en menos de la mitad de las muestras, con valores muy bajos.

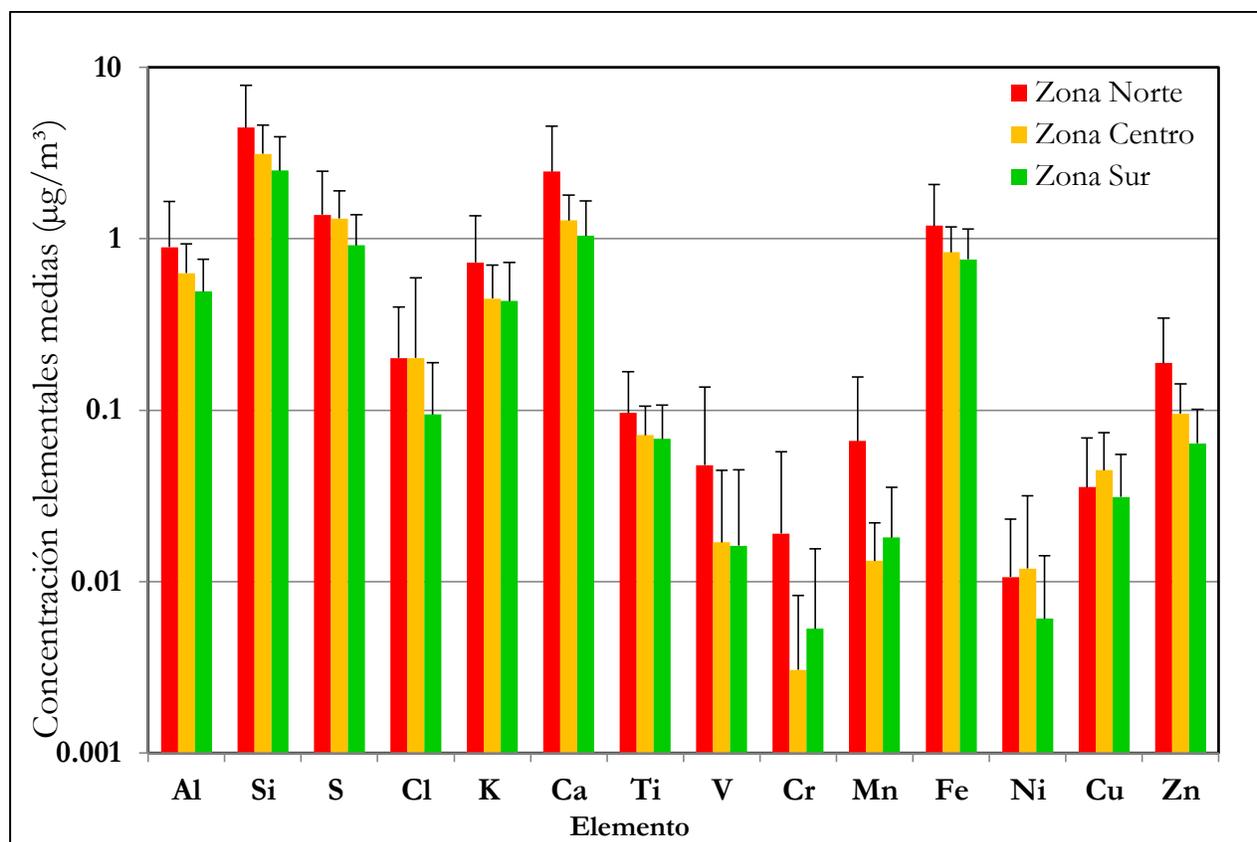


Figura 5.2. Concentraciones elementales promedio de  $\text{PM}_{10}$  obtenidas mediante PIXE.

Como se puede observar los elementos más abundantes para  $\text{PM}_{10}$ , mediante esta técnica son Si, Ca, S, y Fe respectivamente. Las concentraciones en la zona norte son las mayores de las tres zonas, particularmente los elementos de tipo antropogénico, seguido por la zona centro en los que destacan elementos derivados de los combustibles de las fuentes móviles como S, Ni, y V. Siendo la de menor concentración, la zona sur. Este comportamiento es similar a los resultados encontrados con otros estudios [4-8].

Con las concentraciones obtenidas, se cuantificó la cantidad de masa total evaluada con PIXE y el total de la masa medida (gravimétrica) en las tres zonas del muestreo, con lo cual fue posible obtener el porcentaje de la masa evaluada por PIXE con respecto a la masa gravimétrica. A continuación se muestran los valores obtenidos.

- Zona Norte = 15%
- Zona Centro = 12%
- Zona Sur = 10%

La cantidad de la masa restante sin evaluar corresponde a compuestos orgánicos, carbono elemental, oxígeno, nitratos y otro tipo de compuestos y elementos que no se pueden analizar mediante las técnicas de PIXE o bien XRF. Incluso se ha observado que la concentración de compuestos orgánicos contenidos en las  $\text{PM}_{10}$  varían con valores cercanos del 60% al 70%, según Molina *et al.*, 2002 [9] y Chow *et. al.*, 2002 [10]. En la figura 5.3, se observa el comportamiento de la concentración total evaluada mediante PIXE con respecto a la masa gravimétrica total para las tres zonas evaluadas.

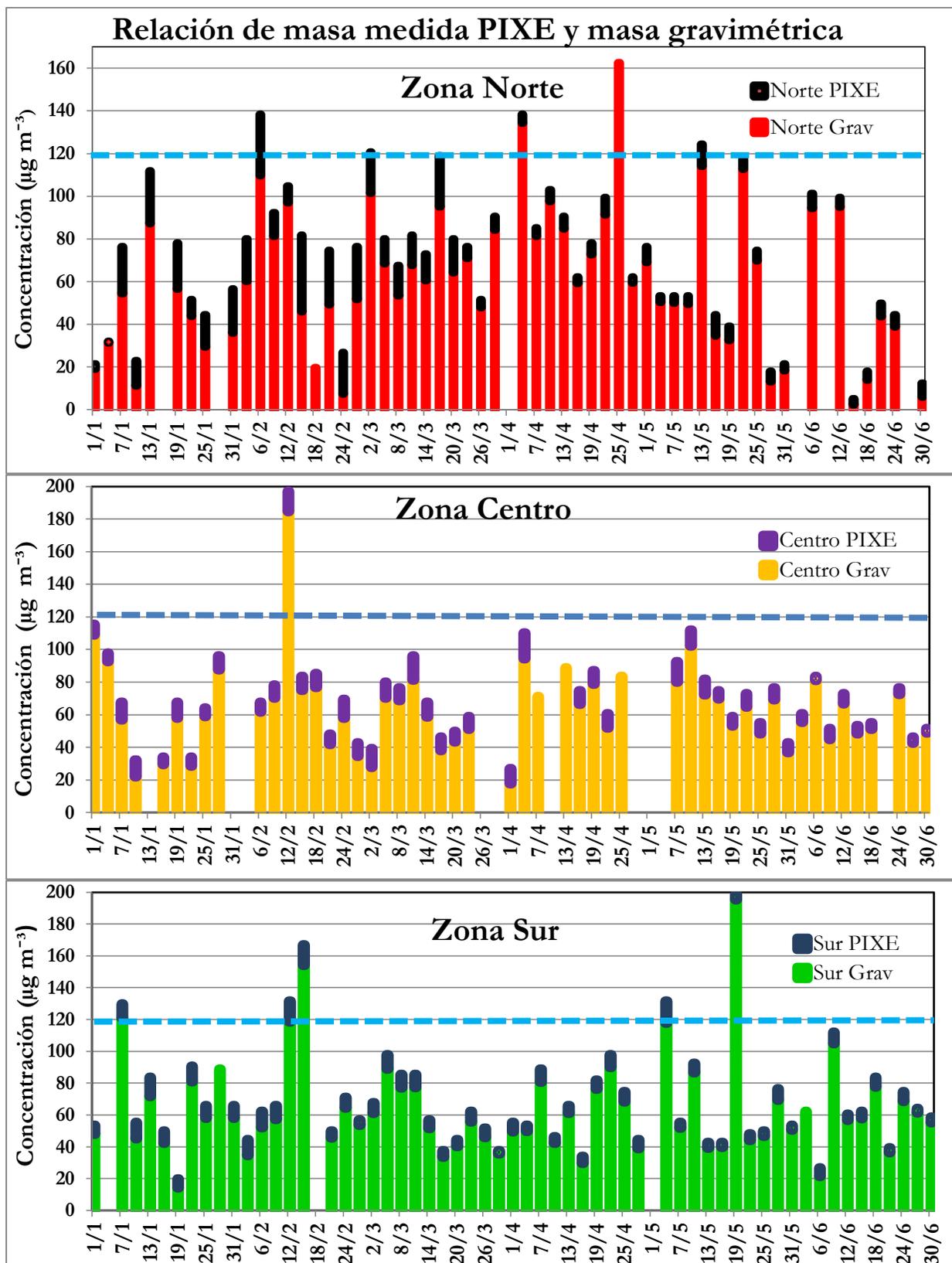


Figura 5.3. Concentración gravimétrica y elemental mediante PIXE para los tres sitios.

\*Línea azul representa la concentración máxima para  $\text{PM}_{10}$  ( $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$  promedio de 24 h) en la NOM-025-SSA1-1993

En la figura 5.4, se muestran las series de tiempo para las concentraciones totales o suma de todos los elementos medidos mediante la técnica de PIXE a lo largo del muestreo. La línea azul muestra el promedio de todas las concentraciones obtenidas y por arriba de la cual se puede decir que se midió mayor cantidad mediante PIXE de la normal, lo que indica que algunos elementos mostraron mayor abundancia durante esos días de muestreo.

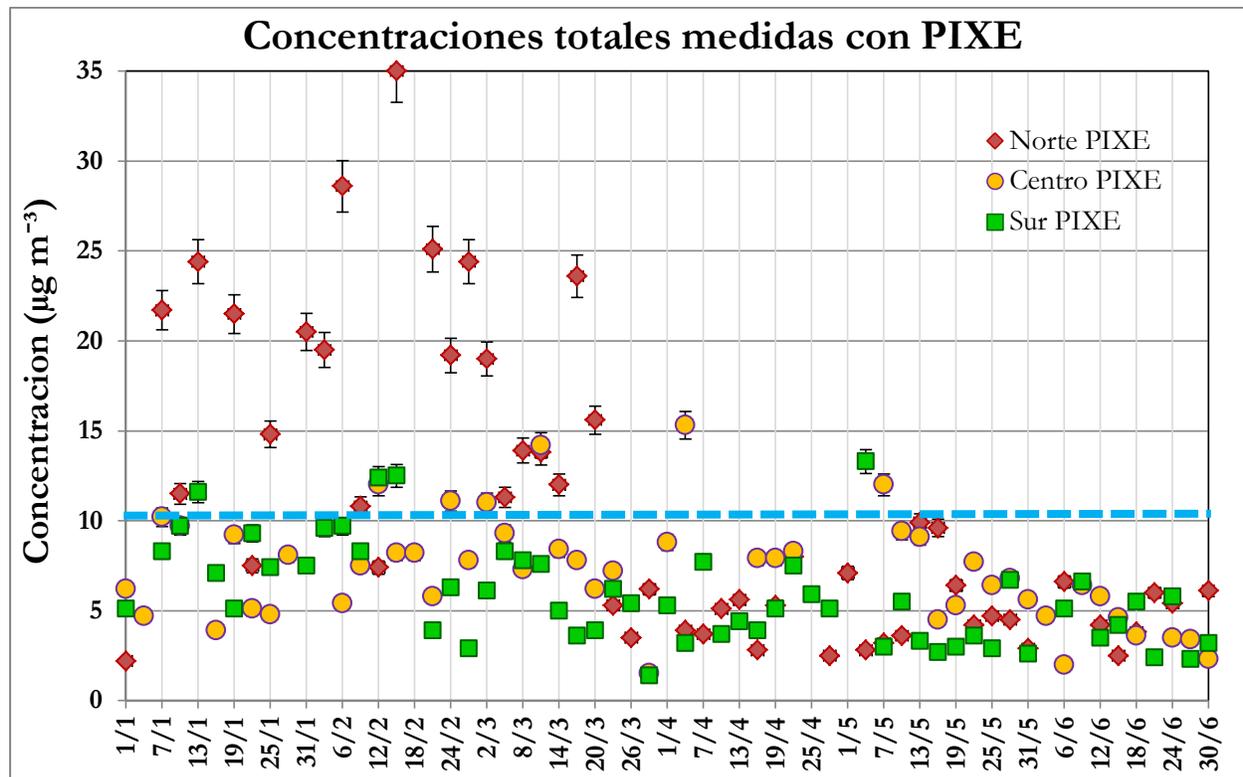


Figura 5.4. Concentraciones totales obtenidas con PIXE para las tres zonas de estudio.

De lo anterior se observaron altas emisiones para la zona norte, particularmente durante la temporada seca fría, correspondiente a los meses de Enero a Marzo, así también se distinguieron eventos para el día 11 de Marzo, 4 de Abril y 10 de Mayo para la zona centro y para el 12 y 15 de Febrero y 4 de Mayo para la zona sur. Para obtener concentraciones de mayor número de elementos se realizó el análisis mediante la técnica de XRF, con la cual se obtuvieron las concentraciones de Se y Pb. Si bien se obtuvieron concentraciones de otros elementos, solo se observaron en pocos días, por lo cual no se consideraron en el análisis. Al sumar estos valores se aumentó la relación de concentraciones elementales con el total de la masa gravimétrica medida a:

- Zona Norte = 18%
- Zona Centro = 13%
- Zona Sur = 14%

En la tabla 5.4 se muestran las concentraciones promedio para cada elemento en cada una de las tres zonas, mientras que en la tabla 5.5 se presenta un comparativo de las concentraciones obtenidas durante este estudio y las concentraciones obtenidas para la zona centro por Miranda *et al.*, 2005, para el periodo correspondiente al año 2002 [4], para buscar alguna tendencia; sin embargo, se encontró una alta similitud de concentraciones para la mayoría de elementos a excepción del Pb, en el cual se observó un alto incremento.

Tabla 5.4. Concentraciones elementales medias obtenidas para cada sitio mediante PIXE y XRF.

Elementos	Zona Norte Conc. Inc. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Zona Centro Conc. Inc. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Zona Sur Conc. Inc. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Al	0.89 (0.76)	0.63 (0.31)	0.49 (0.27)
Si	4.45 (3.40)	3.13 (1.48)	2.50 (1.43)
S	1.38 (1.10)	1.31 (0.59)	0.92 (0.46)
Cl	0.20 (0.20)	0.20 (0.39)	0.09 (0.09)
K	0.73 (0.64)	0.45 (0.25)	0.43 (0.29)
Ca	2.47 (2.08)	1.28 (0.52)	1.04 (0.62)
Ti	0.10 (0.07)	0.07 (0.03)	0.07 (0.04)
V	0.05 (0.09)	0.02 (0.03)	0.02 (0.03)
Cr	0.02 (0.04)	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)
Mn	0.07 (0.09)	0.01 (0.01)	0.02 (0.02)
Fe	1.19 (0.88)	0.84 (0.34)	0.76 (0.39)
Ni	0.01 (0.01)	0.01 (0.02)	0.01 (0.01)
Cu	0.04 (0.03)	0.04 (0.03)	0.03 (0.02)
Zn	0.19 (0.15)	0.10 (0.05)	0.06 (0.04)
Se <sup>a</sup>	0.37 (0.25)	0.06 (0.30)	0.49 (0.27)
Pb <sup>a</sup>	0.09 (0.08)	0.09 (0.06)	0.08 (0.06)

<sup>a</sup> Elementos que se presentaron en menos del 50% de las muestras y analizados mediante XRF.

\* Los números entre paréntesis representan la incertidumbre Tipo A.

Tabla 5.5. Comparativo de concentraciones elementales de PM<sub>10</sub> con las registradas durante el año 2002 [4] en la zona centro.

Elemento	AÑO 2002 Conc. Inc. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	AÑO 2009 Conc. Inc. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Al	1.25 (0.14)	0.63 (0.31)
Si	3.20 (0.35)	3.13 (1.48)
S	1.40 (0.11)	1.31 (0.59)
Cl	0.29 (0.06)	0.20 (0.39)
K	0.51 (0.05)	0.45 (0.25)
Ca	1.7 (0.14)	1.28 (0.52)
Ti	0.09 (0.01)	0.07 (0.03)
V	0.02 (0.004)	0.02 (0.03)
Cr	0.012 (0.002)	0.01 (0.01)
Mn	0.055 (0.011)	0.01 (0.01)
Fe	0.84 (0.097)	0.84 (0.34)
Ni	0.006 (0.001)	0.01 (0.02)
Cu	0.020 (0.002)	0.04 (0.03)
Zn	0.088 (0.010)	0.10 (0.05)
Pb	0.024 (0.003)	0.63 (0.31)

\* Los números entre paréntesis representan la incertidumbre Tipo A.

### 5.3. Aplicación del modelo matemático de PMF.

Una vez obtenidas las concentraciones elementales obtenidas por PIXE, es deseable tener mayor información que permita poder explicar el origen de las emisiones, particularmente para los días con concentraciones altas o episodios. Por ello, la siguiente parte del análisis se enfocó a la aplicación de modelos de receptor para identificar posibles agrupaciones entre elementos que lleven a una determinar su posible fuente de emisión. Así entonces, se aplicó el modelo de factorización por matriz positiva (PMF, por sus siglas en inglés) [11] con el cual fue posible obtener la identificación elemental en cada una de las asociaciones obtenidas o factores, y con las cuales se puede conocer a qué fuentes de emisión corresponden en función de los elementos que la conforman (Apéndice I).

En este estudio se verificó que el número de muestras mínimas para realizar dicho análisis fuera el suficiente (Un mínimo de 39 muestras para 15 elementos) según Hopke [12], posteriormente se analizaron las muestras mediante el programa de cómputo EPA-PMF [13]. Para realizar los cálculos mediante este programa, se utilizó como referencia la masa gravimétrica total medida para cada filtro. Esta variable se usa en el EPA-PMF para obtener valores absolutos de cada factor y la contribución porcentual. Las concentraciones de Cr, Se y Pb no fueron consideradas para este modelo, pues sólo se encontró presencia de ellos en menos del 50% de las muestras analizadas.

El modelo permitió identificar varios factores provenientes de fuentes de emisión de origen de suelo, de fuente industrial y de combustibles, de quema de biomasa y de sulfatos. Así en la zona norte se encontraron cada uno de los factores mencionados, mientras que para las zonas centro y sur se identificaron dos diferentes tipos de suelo o dos contribuciones de diversos tipos de suelo (pues varían en su composición elemental). Lo que sugiere una diferente fuente de emisión por lo cual fue necesario observar las diferencias de forma individual.

El factor de quema de biomasa, generalmente es ocasionado por la combustión de campos de agricultura y/o de vegetación producida o accidental (árboles, arbustos, etc.). Este factor fue verificado mediante la base de datos *Speciate* [14] que asocia la composición de estos elementos (Al, S, Cl, K) a los encontrados por PMF.

El factor asociado a la quema de combustibles o de emisiones de tránsito vehicular, fue identificado por las asociaciones de elementos (S, V, Ni) como en Miranda *et al.*, 2004 pero además con presencia de otros metales como Zn, Fe y Ni, lo que sugirió la adición de partículas provenientes de emisiones industriales. Cabe señalar que el V y Ni presentan contribuciones muy bajas en este tipo de factores debido a sus bajas concentraciones medidas en PIXE.

También se observó la presencia de un factor que supone la presencia de aerosoles secundarios al que se llamó sulfatos, pues se determina a través de la correlación de S con diversos elementos provenientes de la resuspensión del suelo, y que ya ha sido observado en la ZMCM anteriormente en Miranda *et al.*, 2005.

La tabla 5.6, resume las asociaciones de elementos que se encontraron para cada sitio, los porcentajes de contribución de cada fuente de emisión con respecto a la masa gravimétrica (CG) y en segundo término con respecto a la concentración elemental entre los factores medidos (CE). En las figuras 5.5, 5.6, y 5.7, se presentan las contribuciones de cada fuente durante el periodo de colecta para cada zona.

Tabla 5.6. Factores encontrados en PM<sub>10</sub> con la aplicación del modelo de PMF en los tres sitios.

Factor	Zona Norte	Zona Centro	Zona Sur
1	<b>Industria/ Combustible</b> V, Fe, Ni, Cu, Zn CG=4.3 % CE=22.6 %	<b>Industria/Combustible</b> S, Ca, V, Fe, Ni, Cu, Zn CG=2.5 % CE=18.6 %	<b>Industria/Combustible</b> Si, S, K, V, Ni, Cu, Zn CG=1.4 % CE=10.1 %
2	<b>Sulfatos</b> Al, Si, S, K, Ca, Ti, Fe CG=2.6 % CE=13.7 %	<b>Sulfatos</b> Al, Si, S, K, Ca, Ti, Fe CG=4.3 % CE=32.3 %	<b>Sulfatos</b> Al, Si, S, K, Ca, Fe CG=3.2 % CE=23.1 %
3	<b>Quema de Biomasa</b> Si, S, Cl, K, Ca CG=3.4 % CE=18.1 %	<b>Quema de Biomasa</b> Al, Cl, K, Ca, Fe CG=0.8 % CE=6.2 %	<b>Quema de Biomasa</b> Si, S, Cl, K CG=1.3 % CE=9.6 %
4	<b>Origen de Suelo</b> Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe CG=8.7 % CE=45.7 %	<b>Origen de Suelo 1</b> Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe CG=3.7 % CE=27.4 %	<b>Origen de Suelo 1</b> Si, S, K, Ca, Fe CG=5.4 % CE=38.9 %
5	-	<b>Origen de Suelo 2</b> Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Zn CG=2.1 % CE=15.5 %	<b>Origen de Suelo 2</b> Al, Si, K, Ca, Ti, Fe CG=2.6 % CE=18.3 %

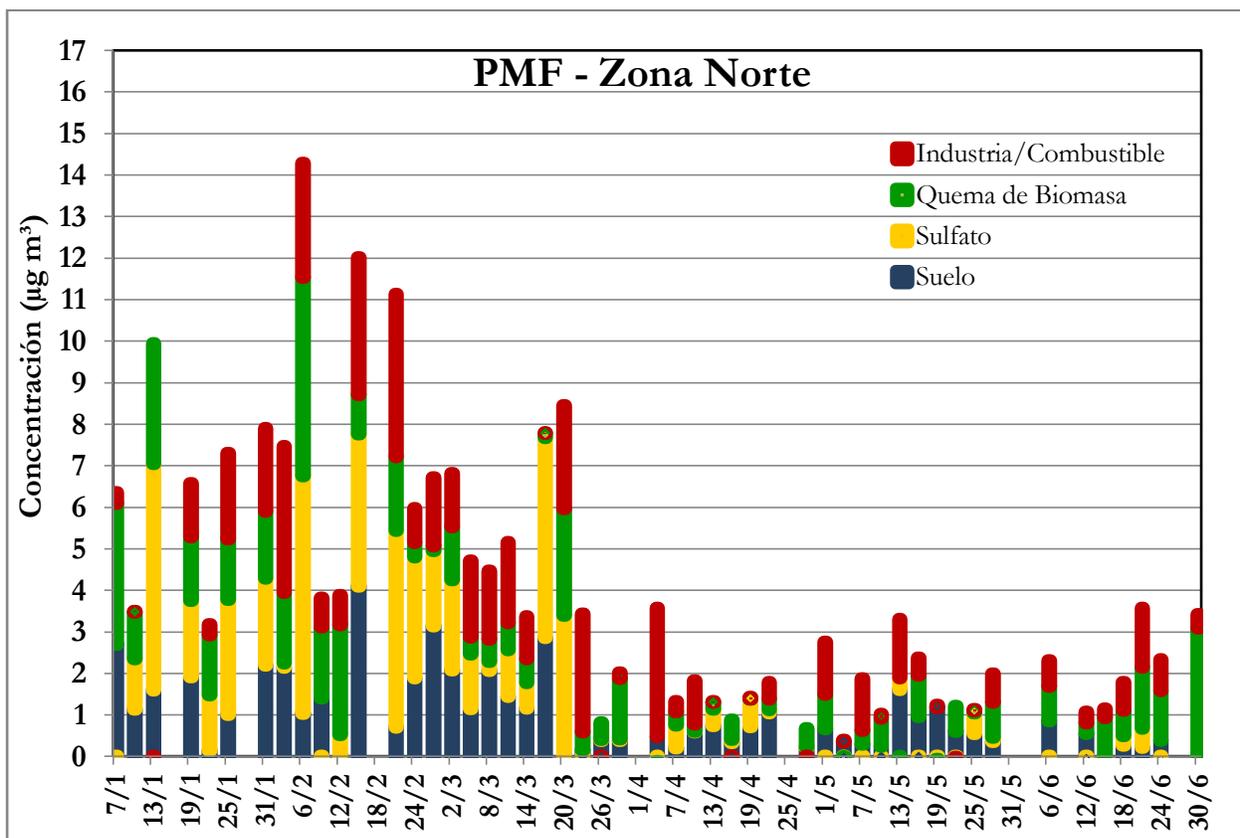


Figura 5.5. Contribuciones de fuentes por medio de PMF para la zona norte.

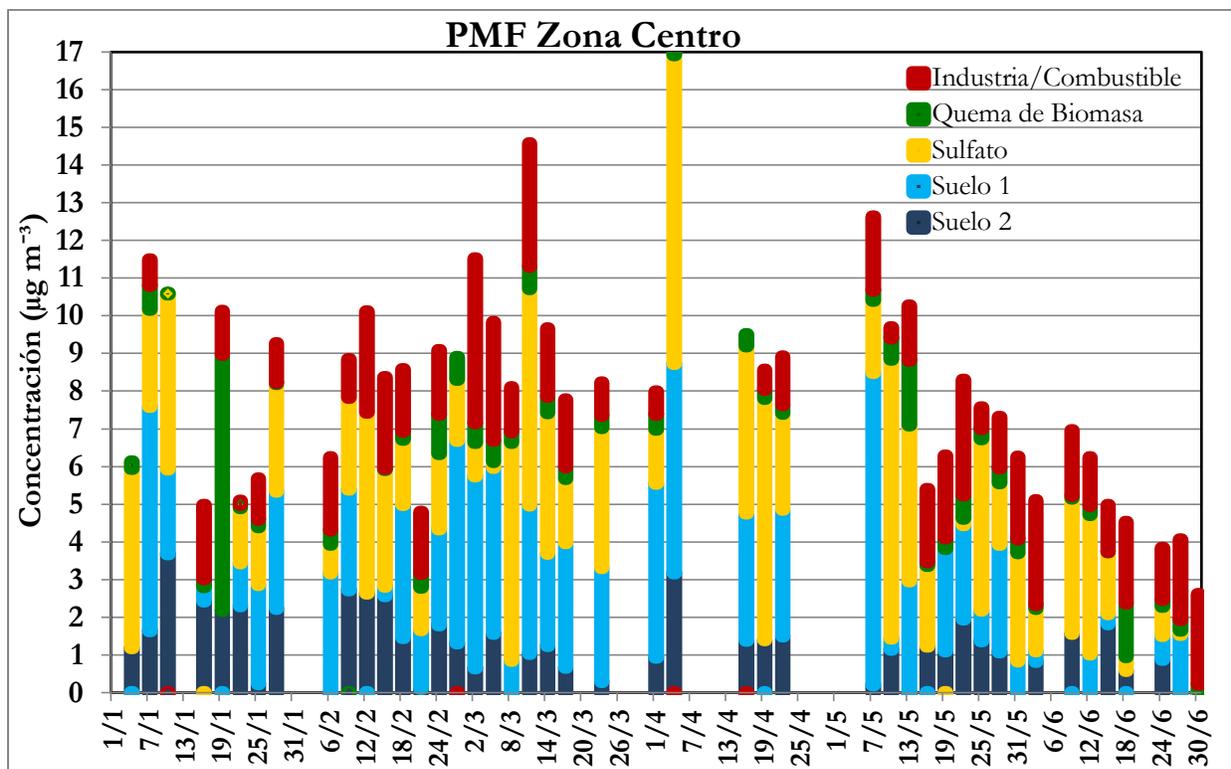


Figura 5.6. Contribuciones de fuentes por medio de PMF para la zona centro.

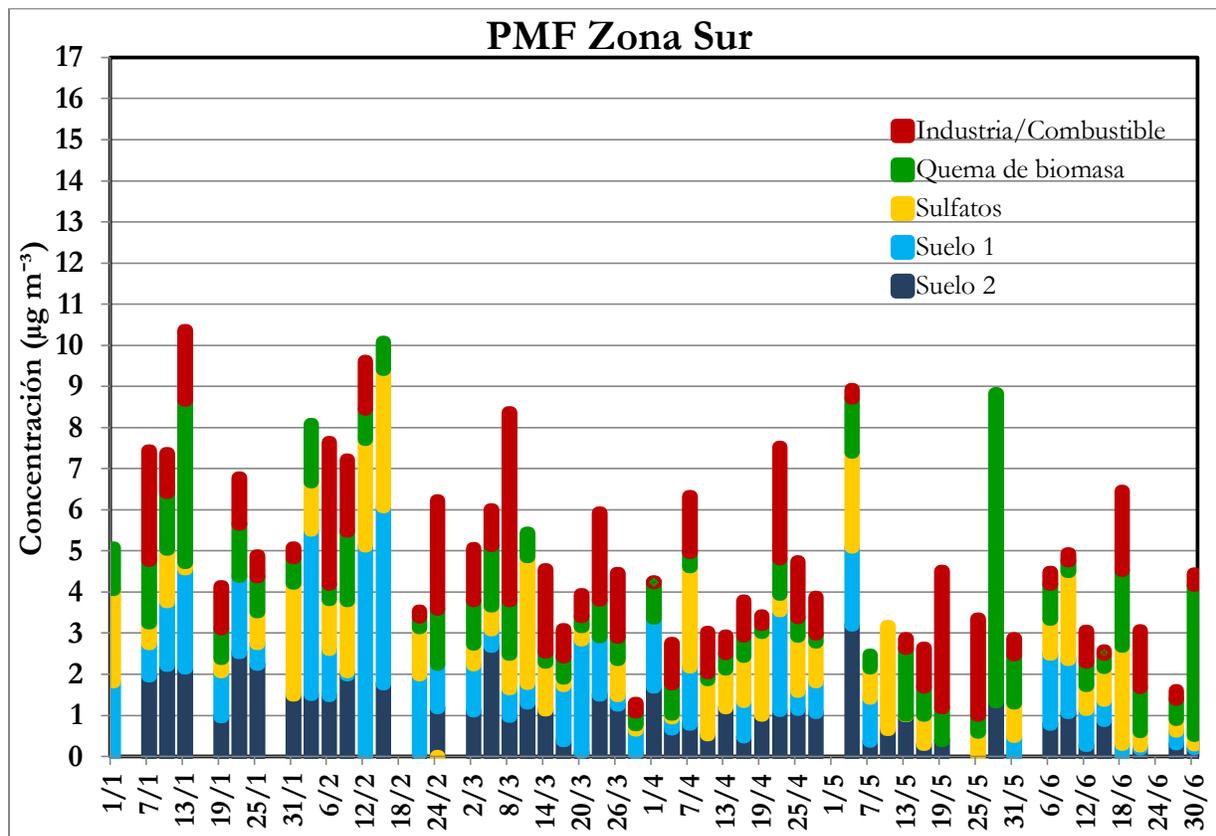


Figura 5.7. Contribuciones de fuentes por medio de PMF para la zona sur.

Se pueden apreciar episodios para cada una de las zonas de estudio, particularmente en la zona centro, en donde es más notoria la influencia de algún tipo de fuente o factor asociado a las mismas, como sucede en el caso del 19 de Enero con la quema de biomasa, el 4 y 19 de Abril, y 10 de Mayo para el factor de sulfatos y el 7 de Mayo para el factor de suelo 1. En la zona sur destaca el factor de la quema de biomasa para el 28 de Mayo.

A partir de cada tipo de fuente encontrada se reconstruyeron las concentraciones para cada elemento que las componen en cada uno de los tres sitios, como se puede observar en las figuras 5.8, 5.9, y 5.10. Donde se observan mayores concentraciones en la zona norte, principalmente en elementos como Si, S, Ca, Fe en cada factor encontrado. Asimismo las menores concentraciones se registran en el sur en cada factor. Es de notar las muy pequeñas concentraciones de elementos como V y Ni incluso en el factor de Industria/Combustible.

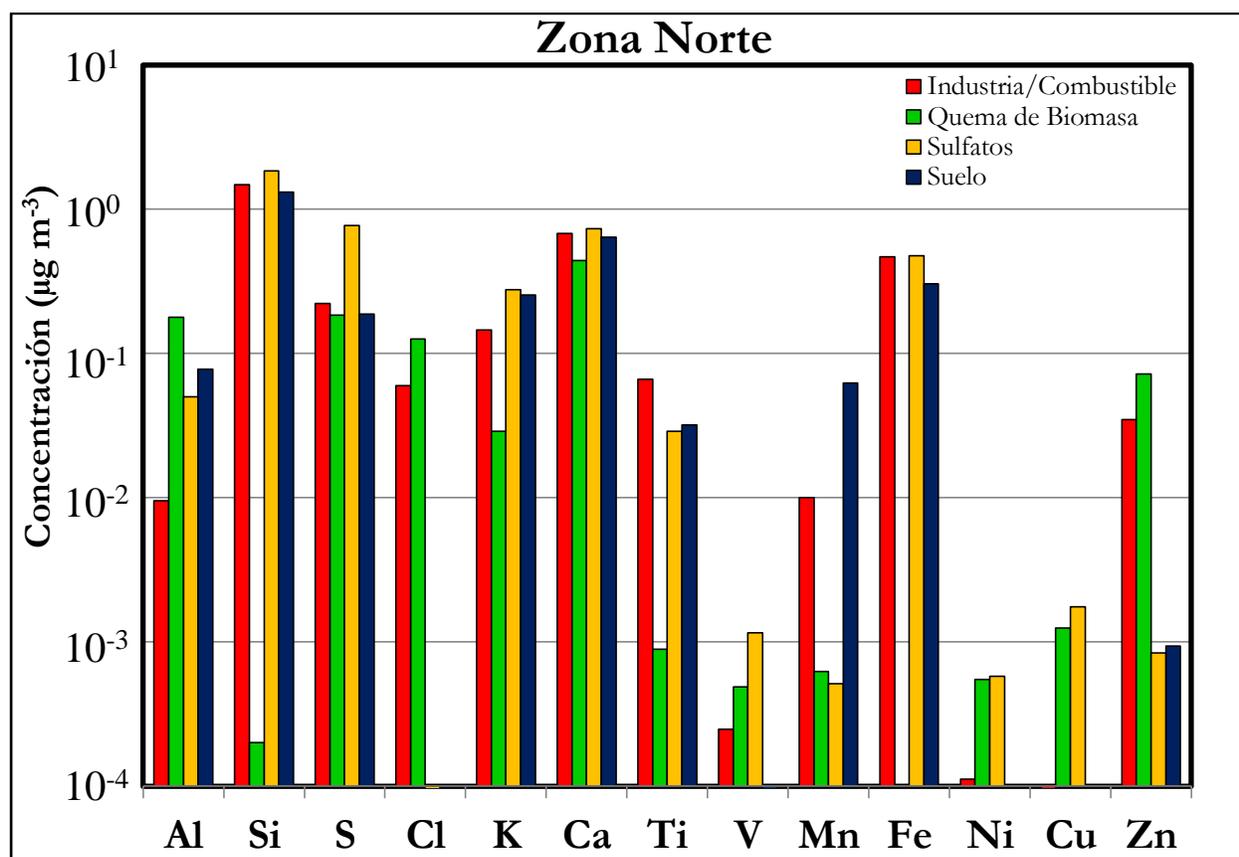


Figura 5.8. Concentración de cada elemento en las diferentes fuentes obtenidas para la zona norte.

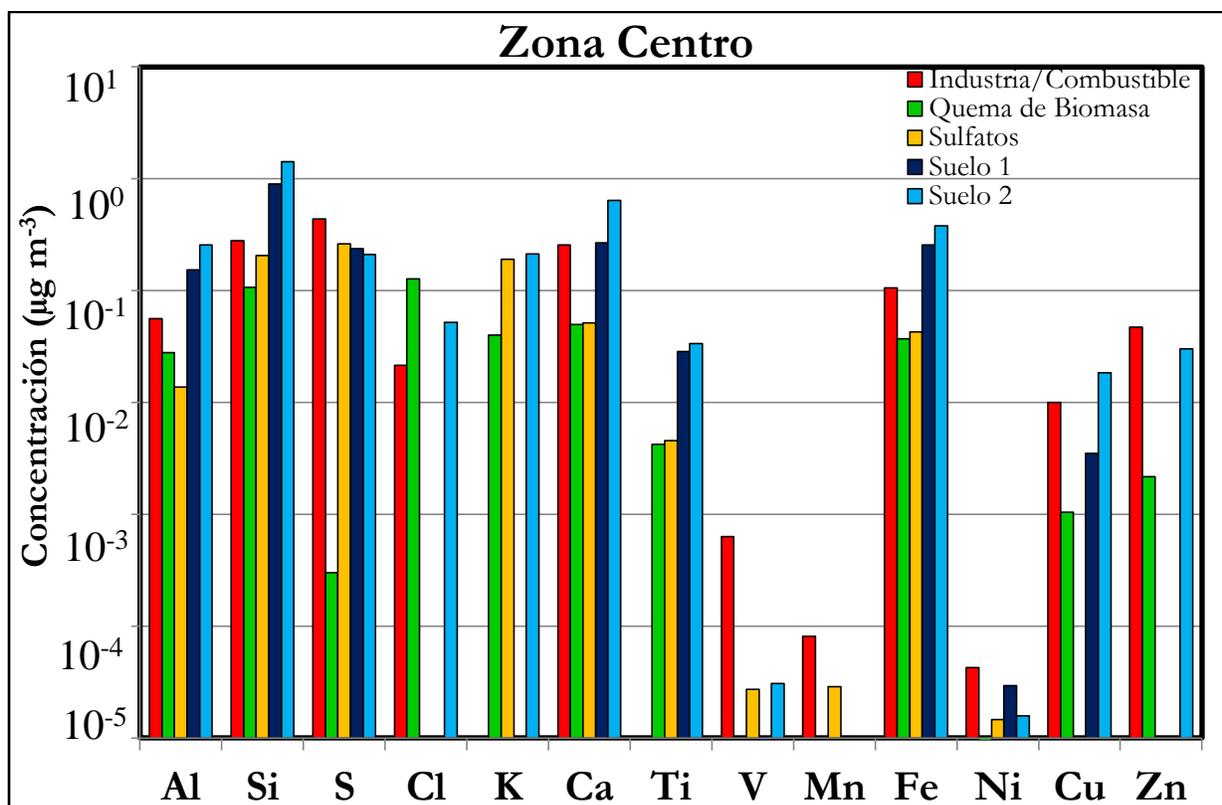


Figura 5.9. Concentración de cada elemento en las diferentes fuentes obtenidas para la zona centro.

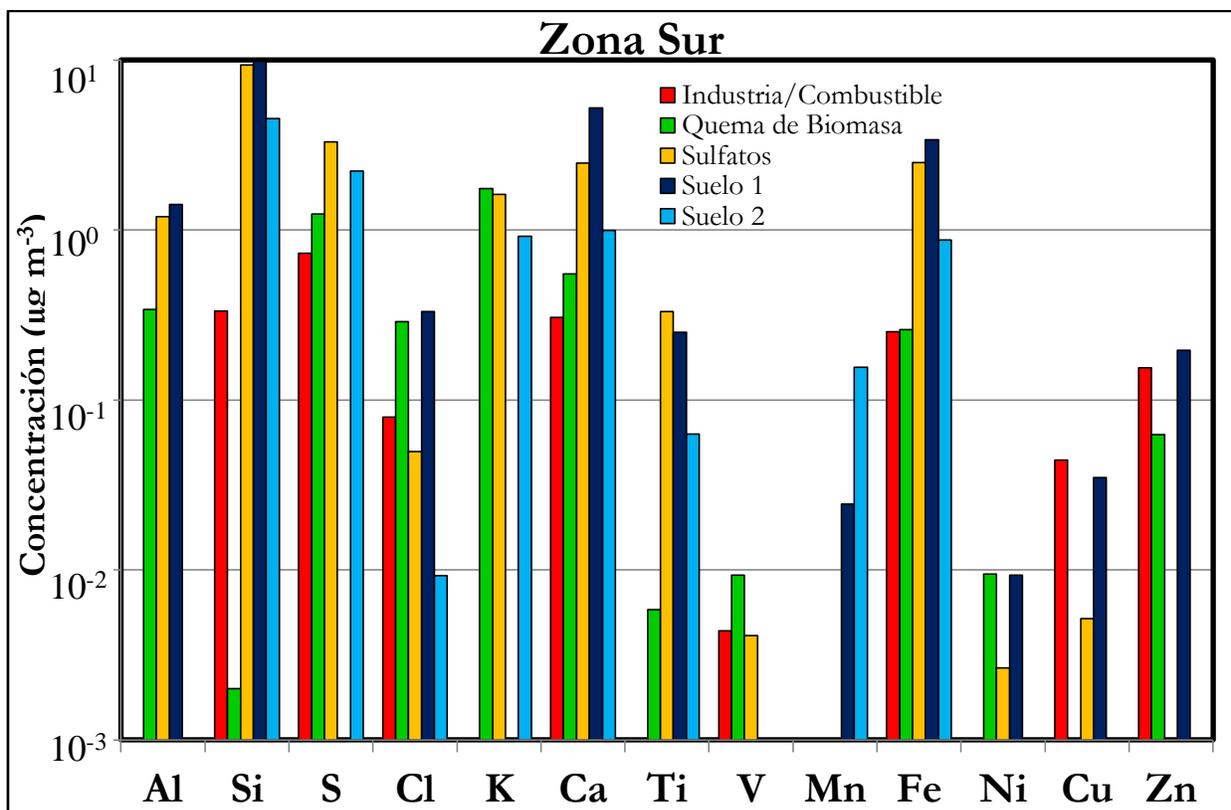


Figura 5.10. Concentración de cada elemento en las diferentes fuentes obtenidas para la zona sur.

Para el caso de suelo en los tres sitios se obtuvieron 5 factores de tipos de suelo, uno en la zona norte (color rojo), dos en la zona centro (colores amarillos, ver figura 5.11 y dos en la zona sur (colores verdes). En la figura 5.12, se observan los 5 tipos de suelo encontrados.

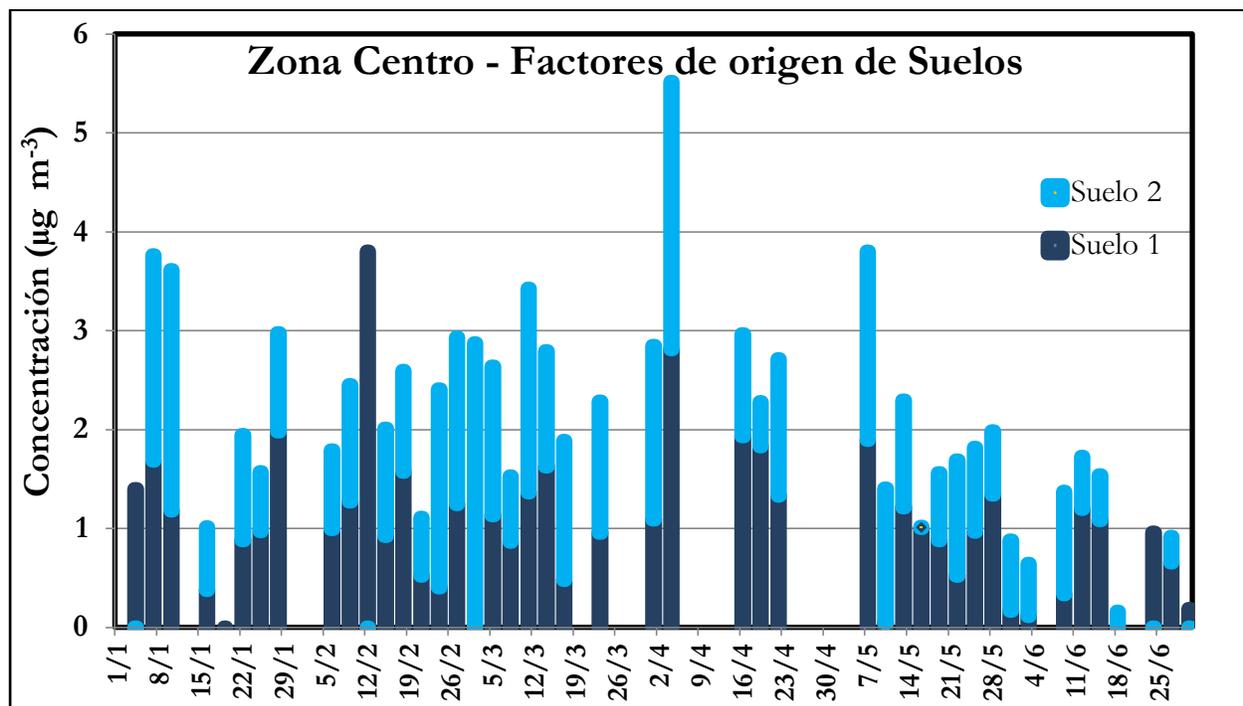


Figura 5.11. Concentraciones de los dos factores de origen de suelo encontrados en la zona centro.

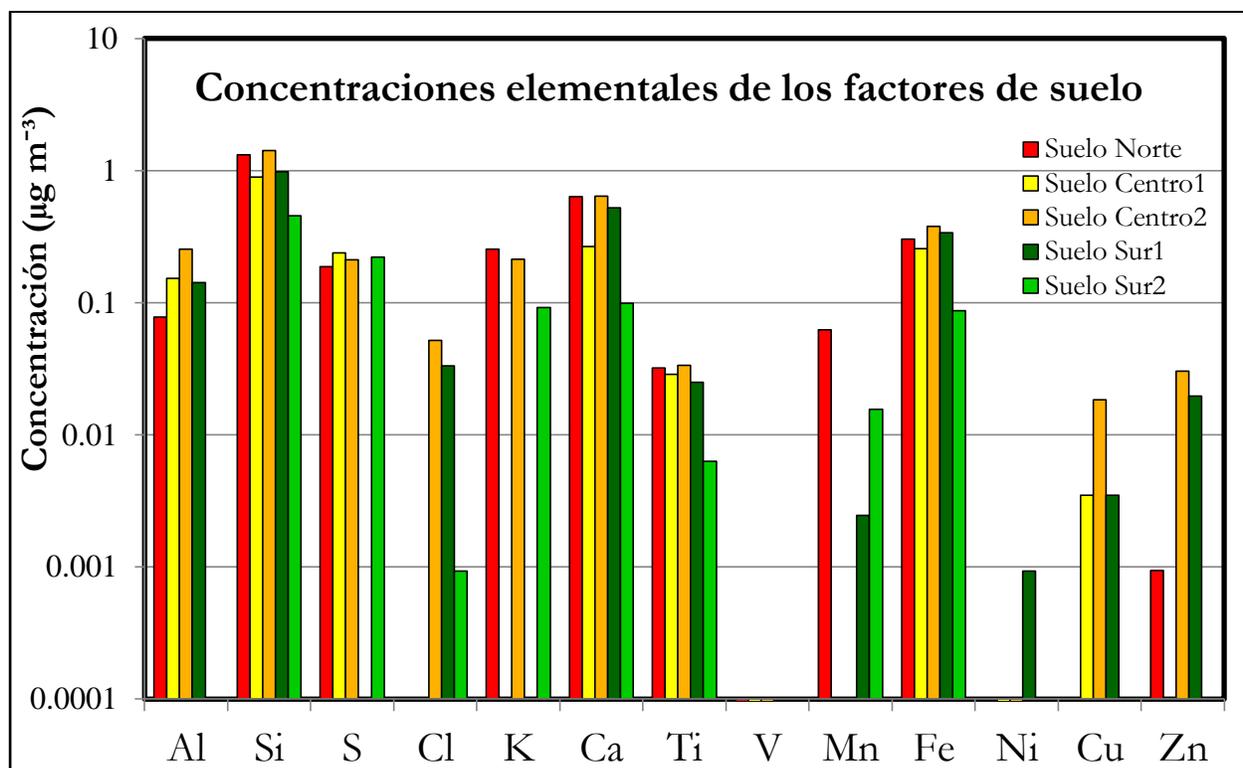


Figura 5.12. Concentraciones elementales de factores de origen de suelo en las tres zonas con PMF.

A su vez, en la figura 5.13 se observan las concentraciones elementales del factor de origen de suelo total encontrado en cada zona. En el caso de la zona sur y centro se sumaron los dos factores de suelo medidos.

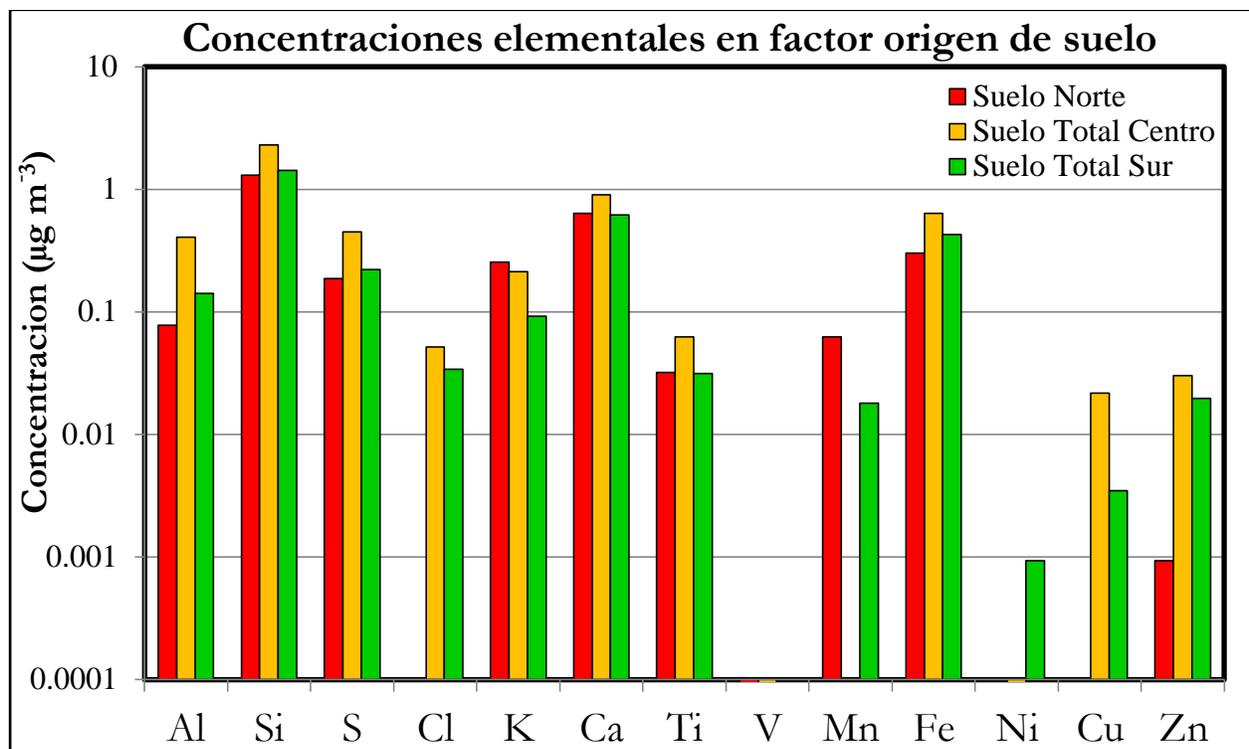


Figura 5.13. Concentración elemental total de factores de origen de suelo en las tres zonas con PMF.

Los factores de elementos provenientes de suelo encontrados se compararon con los factores de enriquecimiento encontrados por Vega *et al.* 2001, como primera aproximación para asociarlos a una fuente de origen geológico (Tabla 5.7).

El factor de enriquecimiento surge a partir de que algunos metales presentan un aumento en las concentraciones con respecto a lo que se espera si provienen del suelo. Este factor permite asegurar que existe una contribución de fuentes adicionales (no suelo) de un elemento dado con respecto a una fuente de tipo natural. Su cálculo se basa en la premisa de que cocientes similares encontrados entre elementos colectados en la atmósfera y el suelo sugieren que éste es el origen. Generalmente se toma un elemento muy abundante y con poca incertidumbre en su medición como indicador. Para este estudio se empleó el Si, como se observa en la Tabla 5.8. En la figura 5.14 se presentan las concentraciones obtenidas en suelos para las tres zonas evaluadas comparados con los factores de Vega [15], los cuales son diversos tipos de compuestos asociados a suelos abundantes en la ZMCM.

Tabla 5.7 Factores de enriquecimiento relativo a Si con polvos fugitivos (Vega et al., 2001).

	Camino con pavimento	Camino sin pavimento	Suelo Agrícola	Lago Seco	Rellenos	Asfalto	Cemento	Grava	Suelo con Tezontle
<b>Al/Si</b>	0.320	0.320	0.470	0.250	0.390	0.420	0.160	0.270	0.300
<b>S/Si</b>	0.018	0.052	0.008	0.026	0.005	0.005	0.091	0.013	0.006
<b>K/Si</b>	0.049	0.052	0.021	0.130	0.034	0.038	0.055	0.067	0.045
<b>Ca/Si</b>	0.230	0.390	0.072	0.300	0.100	0.190	5.800	7.700	0.340
<b>Ti/Si</b>	0.014	0.012	0.020	0.013	0.016	0.022	0.004	0.0084	0.014
<b>Mn/Si</b>	0.003	0.002	0.004	0.002	0.003	0.003	0.001	0.003	0.004
<b>Fe/Si</b>	0.160	0.130	0.180	0.120	0.150	0.140	0.096	0.290	0.190

Tabla 5.8. Relación de elementos en función del Si en las fuentes encontradas con PMF.

	Centro PMF 1	Centro PMF 2	Norte PMF 1	Norte PMF 2	Sur PMF 1	Sur PMF 2
<b>Al/Si</b>	0.27	0.14	0.21	-	0.15	-
<b>S/Si</b>	-	-	-	-	-	-
<b>K/Si</b>	0.0001	0.070	0.044	-	0.043	0.0074
<b>Ca/Si</b>	0.47	0.31	0.13	0.29	0.40	0.48
<b>Ti/Si</b>	0.033	0.024	0.075	0.056	0.026	-
<b>Mn/Si</b>	0.019	-	-	-	-	0.056
<b>Fe/Si</b>	0.37	0.22	0.36	0.36	0.29	0.23

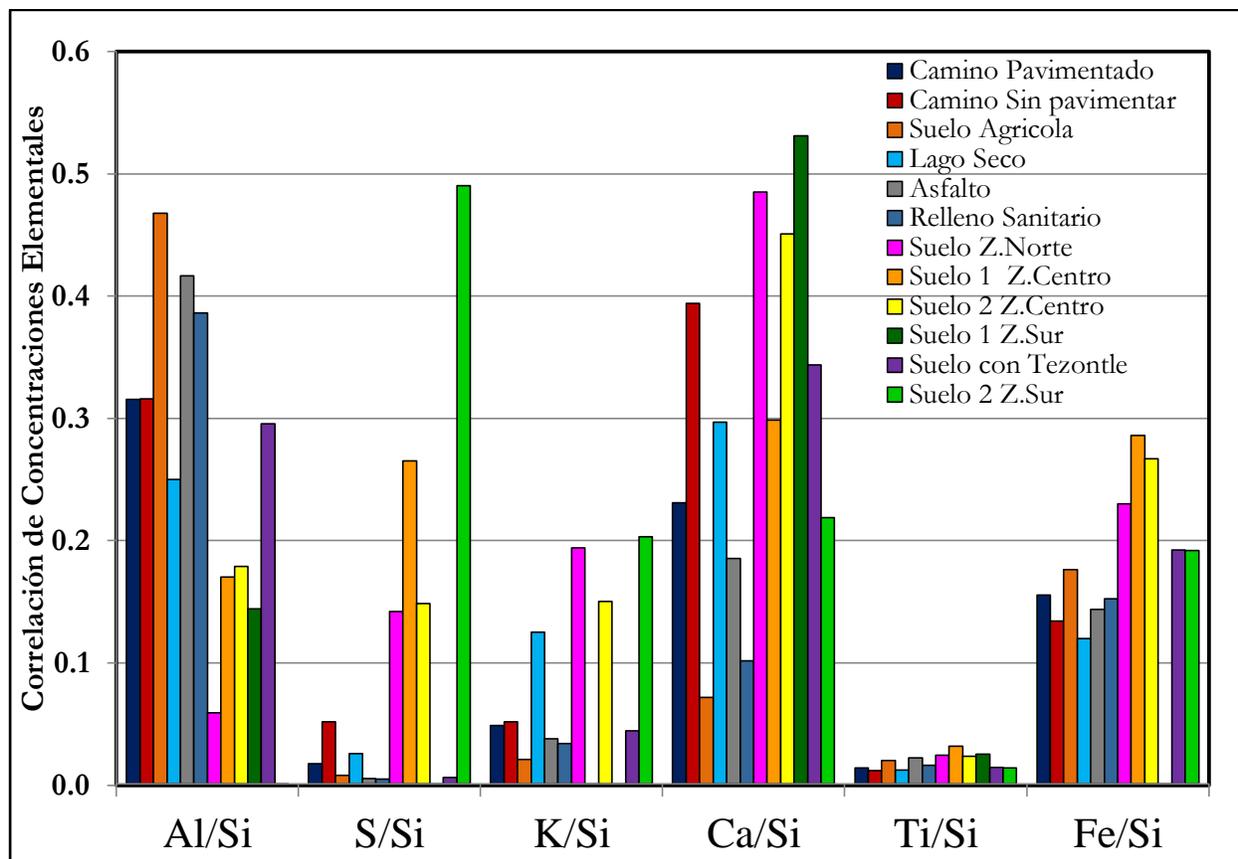


Figura 5.14. Comparación de concentraciones elementales y los factores de suelo [9].

De lo anterior se observó que los factores de enriquecimiento analizados con respecto a los factores encontrados mediante PMF no corresponden a una composición de tipo de suelo en particular, lo que sugiere una composición de diversos tipos de resuspensión de suelos en los puntos de muestreo.

En las figuras 5.15 y 5.16 se presentan las concentraciones elementales del factor de quema de biomasa y del factor industria- combustible en unidades de ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ),

Por último, las series de tiempo encontradas para cada factor, los resultados se observan en las figuras 5.17, para el factor de suelo total, definido como la suma de los factores de suelo en cada zona. En la figura 5.18, para quema de biomasa y finalmente de sulfatos en la figura 5.19. Con ello se observan los episodios con altas concentraciones registrados para cada factor.

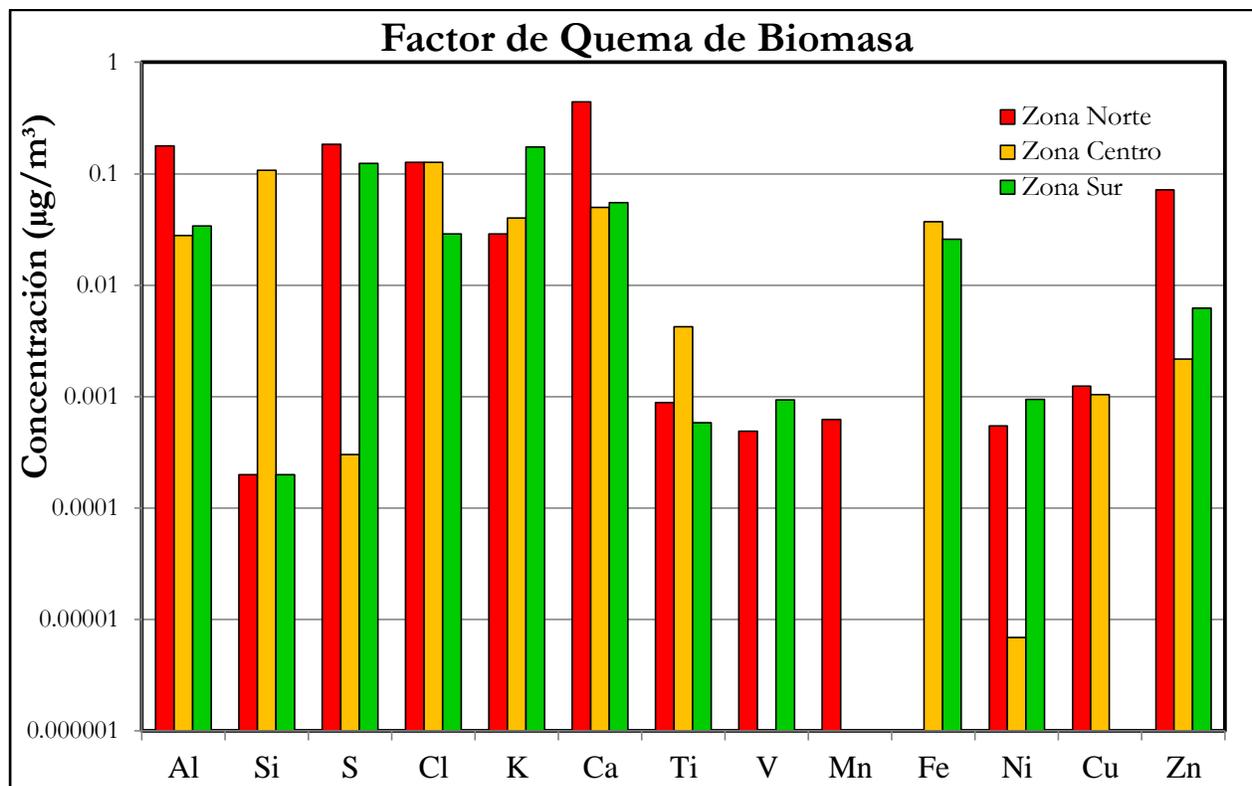


Figura 5.15. Concentraciones elementales del factor quema de biomasa obtenido mediante PMF.

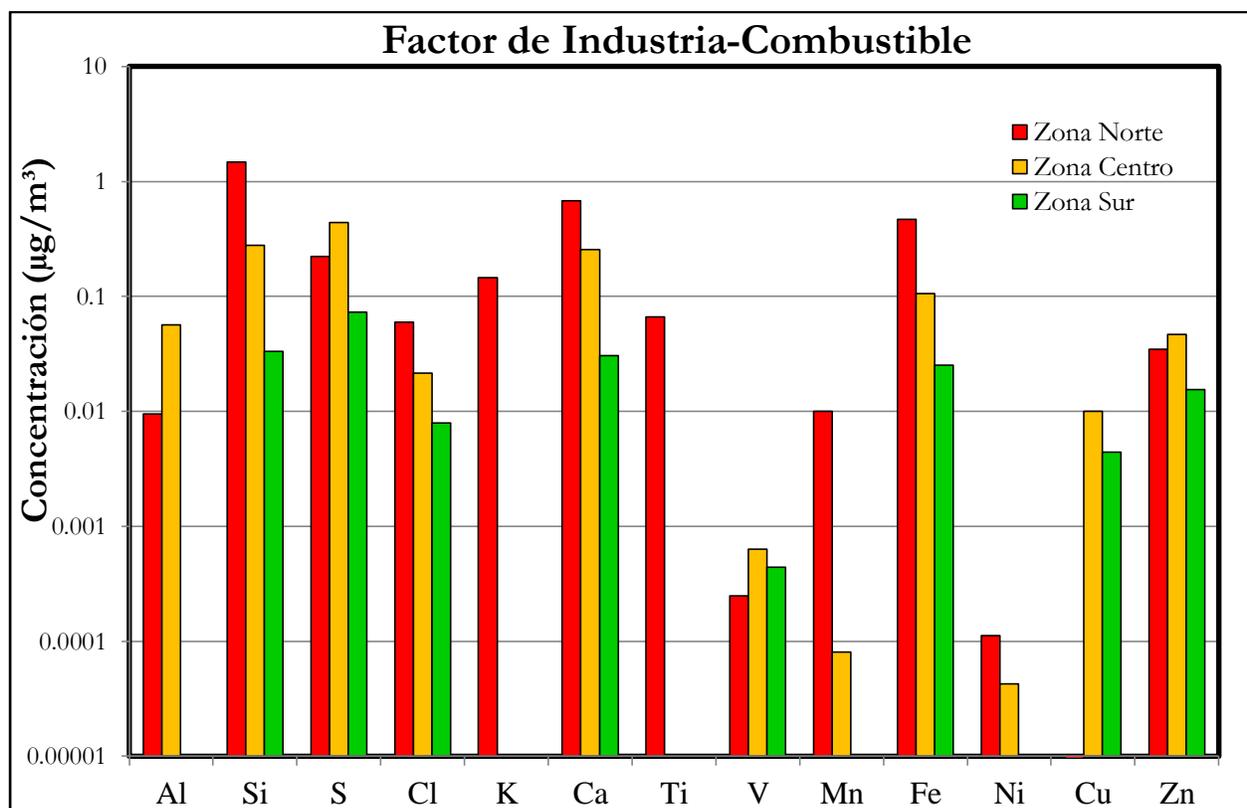


Figura 5.16. Concentraciones elementales del factor industria/combustible obtenido mediante PMF.

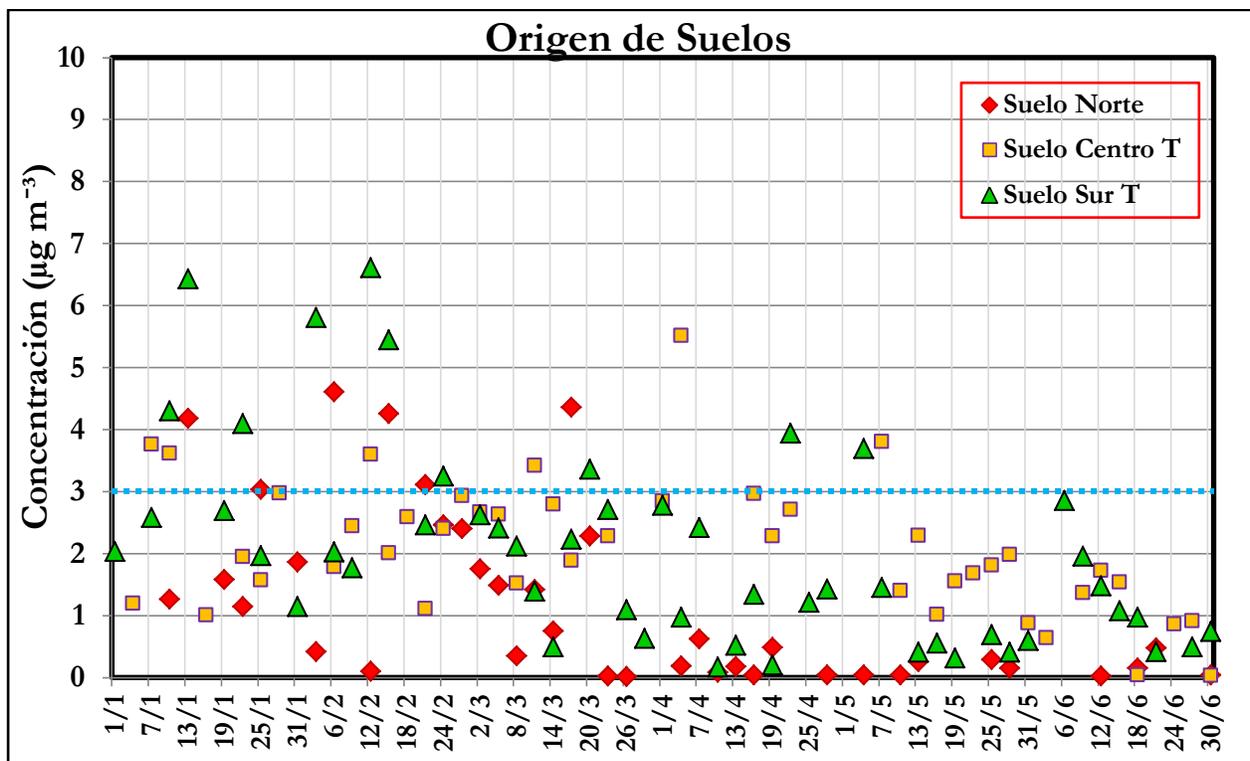


Figura 5.17. Serie de tiempo de la concentración del factor de origen de suelo total para los tres sitios.

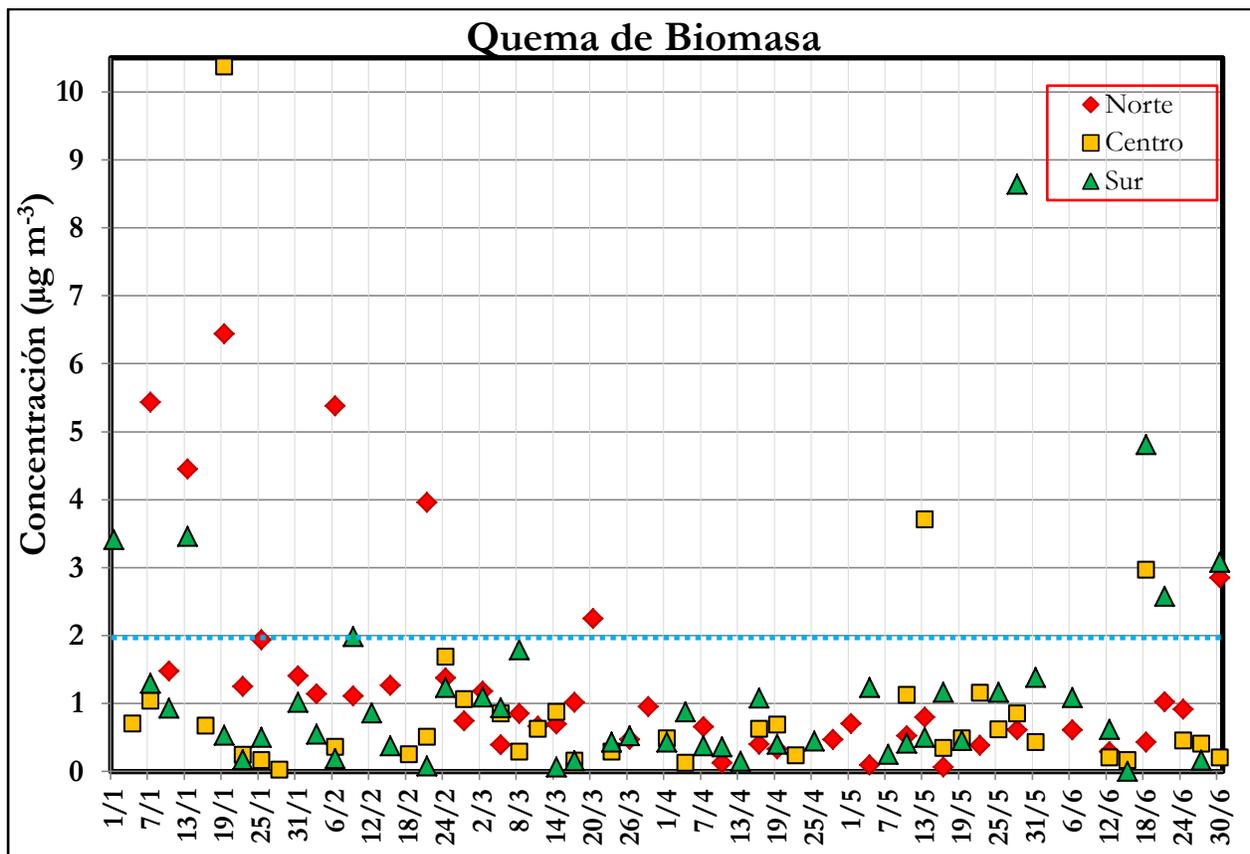


Figura 5.18. Serie de tiempo de la concentración del factor de quema de biomasa para los tres sitios.

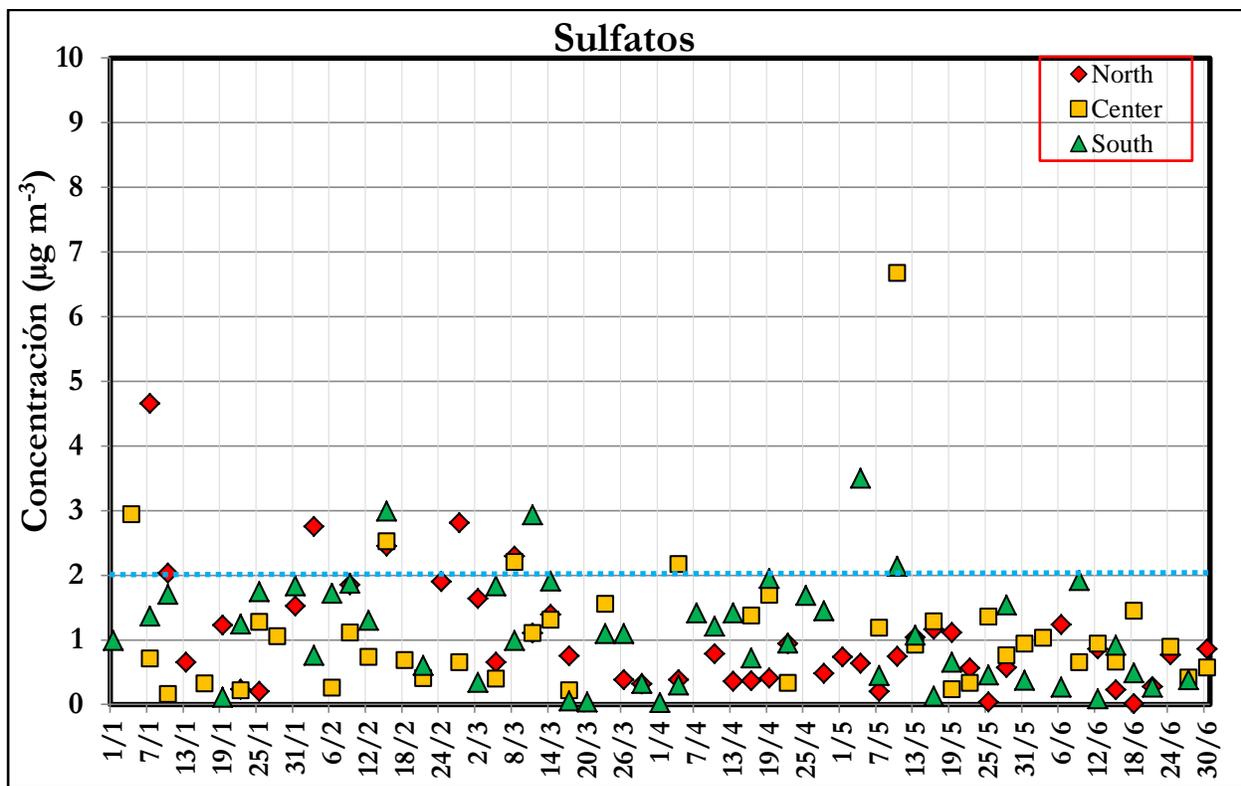


Figura 5.19. Serie de tiempo de la concentración del factor sulfato para los tres sitios.

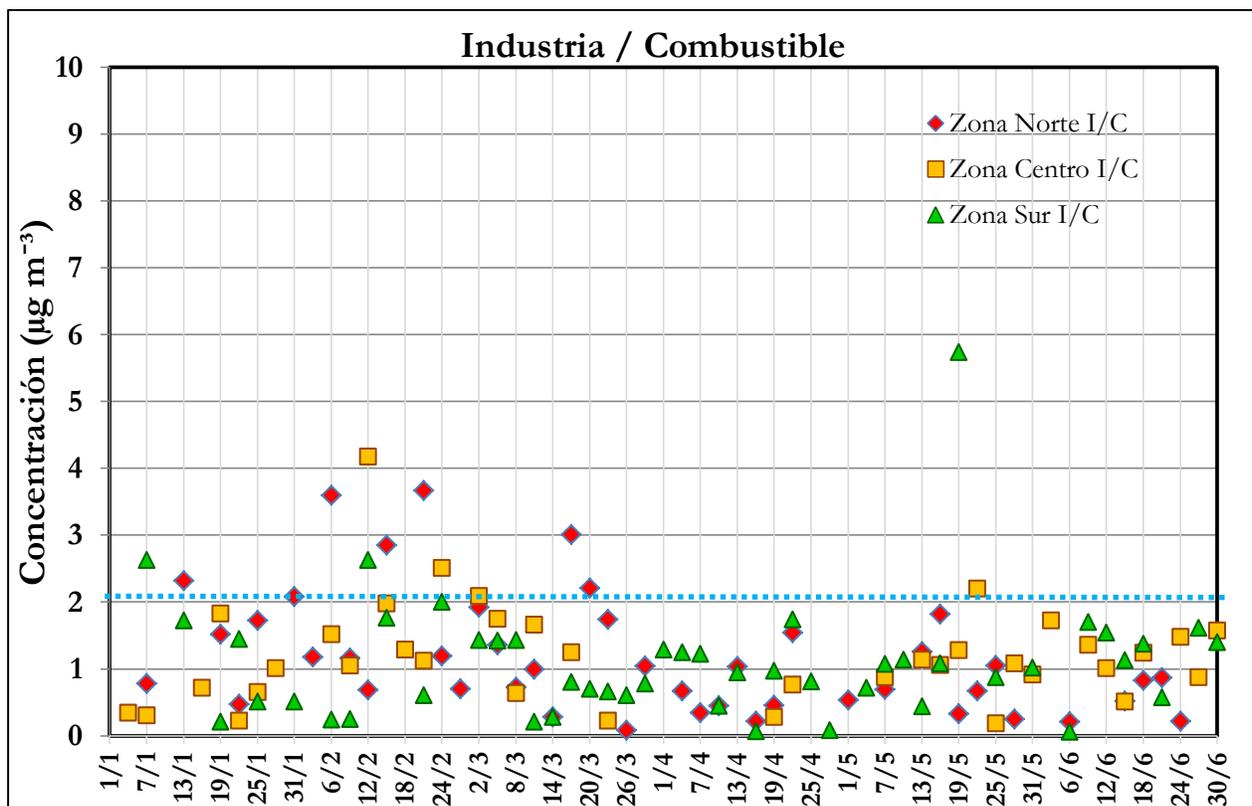


Figura 5.20. Serie de tiempo de la concentración del factor industria/combustible para los tres sitios.

En la tabla 5.9, se presenta las concentraciones por arriba de los promedios, que se observaron durante los seis meses del muestreo, para cada análisis realizado.

Tabla 5.9. Episodios de concentraciones por arriba del promedio durante el muestreo del 2009

Sitio de Muestreo	Análisis Gravimétrico	Análisis con PIXE	Análisis con PMF (Factores encontrados)			
			Industria/combustible	Sulfatos	Quema de Biomasa	Origen de Suelo
<b>Zona Norte</b>	Febrero 6; Marzo 2; Abril 4, 25; Mayo 13	Enero 7, 10, 13, 19, 25, 31; Febrero 3, 6, 9, 15, 21, 24, 27; Marzo 2, 5, 8, 11, 14, 17, 20	Enero 7, 13; Febrero 6, 21	Enero 19 ; Febrero 3, 15	Enero 7; Febrero 19; Marzo 17	Enero 16, 25; Febrero 15; Marzo 20
<b>Zona Centro</b>	Febrero 12	Febrero 12, 24; Marzo 2, 11; Abril 4.	-----	Enero 19; Febrero 3, 15	Febrero 19; Mayo 28	<b>S 1</b> - Enero 10 <b>S 2</b> -Enero7, 10; Marzo 11; Abril 4; Mayo 10
<b>Zona Sur</b>	Enero 7; Febrero 12,15 <b>Mayo 4, 19</b>	Enero 13; Febrero 12, 15; <b>Mayo 4</b>	-----	Enero 1; Febrero 12, 15; <b>Mayo 4</b>	Enero 13; Mayo 28; Junio 30	<b>S 1</b> - Enero 1, 7, 10, 13, 22; Marzo 8; <b>Mayo 4</b> <b>S 2</b> - Enero 31; Febrero 12, 15

#### 5.4. Aplicación del modelo matemático meteorológico HYSPLIT

Con lo anterior, se tuvo caracterizada la composición de ciertas  $PM_{10}$  de la ZMCM, así como cada episodio ocurrido, pero fue deseable realizar otro tipo de análisis para ubicar sus fuentes de emisión, principalmente en los días con altas concentraciones en los factores obtenidos. Para ello fue necesario aplicar el modelo de retrotrayectoria HYSPLIT [16], con el cual se puede determinar la dirección o procedencia de las mayores emisiones asociadas a los vientos predominantes durante esos días.

El Modelo Híbrido Lagrangiano de Trayectoria Integrada de Partícula Única (*HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory* – HYSPLIT) se utiliza para modelar el transporte de masas de aire y fue desarrollado por la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (*National Atmospheric and Oceanic Administration* – NOAA) de los Estados Unidos de América. HYSPLIT puede estimar la trayectoria progresiva o regresiva de una masa de aire, algo muy útil para efectos de interpretar un evento que afecta la calidad del aire.

En este trabajo solo se empleó el análisis de trayectorias regresivas del HYSPLIT para determinar los orígenes y fuentes de los contaminantes, mediante su base de datos meteorológicos archivados. Y se realizó para todos los días del muestreo, pero se tomó mayor importancia en los días en que según el modelo de PMF, indicó altas concentraciones en cada uno de los diferentes factores de cada zona del estudio.

El análisis con el modelo HYSPLIT, se realizó seleccionando un periodo de 24 horas antes del inicio del monitoreo, y mediciones durante cada hora, donde el modelo indica la dirección de los vientos predominantes o de la mayor emisión prevaleciente. Este mismo análisis se realizó para 12 horas después de iniciado el muestreo y para el término de muestreo, con ello se determinó si existía algún cambio en la trayectoria de la emisión durante el día evaluado. Cada simulación se efectuó a una altura de 500 m y 1000 m. Debido a la resolución espacial con la que cuenta este modelo, o tamaño de malla, el punto de origen del estudio es el mismo para las tres zonas, y se utilizaron las coordenadas base del programa HYSPLIT localizado en el aeropuerto de la Ciudad de México. En la tabla 5.10, se observa el día del episodio o de concentración alta en cada fuente, el tipo de factor que lo produce según el modelo de PMF y la dirección de donde proviene la emisión según HYSPLIT.

Tabla 5.10. Análisis con HYSPLIT de los eventos con altas concentraciones encontrados con PMF.

Tipo de Fuente		Fecha del Evento	Dirección de trayectorias (A 500 m de altura)
<b>ZONA NORTE</b>			
1	Suelo	Enero 16, 25; <b>Febrero 15;</b> Marzo 20;	NE, NE NE* N
2	Industria	<b>Enero 7, 13;</b> Febrero 6, 21;	N*, NE* NE, N
3	Sulfato	Enero 19 ; <b>Febrero 3, 15;</b>	N NE, NE
4	Quema de Biomasa	<b>Enero 7;</b> Febrero 19; Marzo 17;	N* NE NE
<b>ZONA CENTRO</b>			
1	Suelo 1	Enero 10;	NE
2	Suelo 2	<b>Enero 7, 10;</b> Marzo 11; Abril 4; <b>Mayo 10;</b>	N*, NE SO* O NE
3	Industria	-	-
4	Sulfatos	Enero 19; <b>Febrero 3, 15;</b>	N NE, NE
5	Quema de Biomasa	Febrero 19; Mayo 28;	NE O*
<b>ZONA SUR</b>			
1	Suelo 1	<b>Enero 1, 7, 10, 13, 22;</b> Marzo 8; <b>Mayo 4;</b>	N*, N*, NE, NE*, N NE* NE*
2	Suelo 2	Enero 31; <b>Febrero 12, 15;</b>	S* NE, NE*
3	Industria	-	-
4	Sulfato	Enero 1; <b>Febrero 12, 15;</b> <b>Mayo 4;</b>	N* NE, NE* E*
5	Quema de Biomasa	Enero 13; <b>Mayo 28;</b> Junio 30;	NE* O* NO

\*Días con turbulencia o cambios grandes de la dirección del viento durante el periodo de muestreo

Con el modelo HYSPLIT se obtuvieron las trayectorias de los vientos predominantes; de esta manera se puede observar la dirección y cambios de dirección que sufrieron las parcelas de viento durante cada día del periodo de muestreo. Los diferentes colores señalan las trayectorias de 24 h evaluadas. En la figura 5.21, se muestra las trayectorias del día correspondiente al 7 de Enero en la que se observa un cambio de dirección durante el muestreo que se puede interpretar como turbulencia dentro de la ZMCM. En color rojo se registran los vientos predominantes 12 horas antes del principio del muestreo, en color azul los vientos predominantes al inicio del muestreo y en color verde, a la mitad del muestreo. Asimismo, el punto rojo corresponde al sitio del centro, o punto de referencia para estas simulaciones.

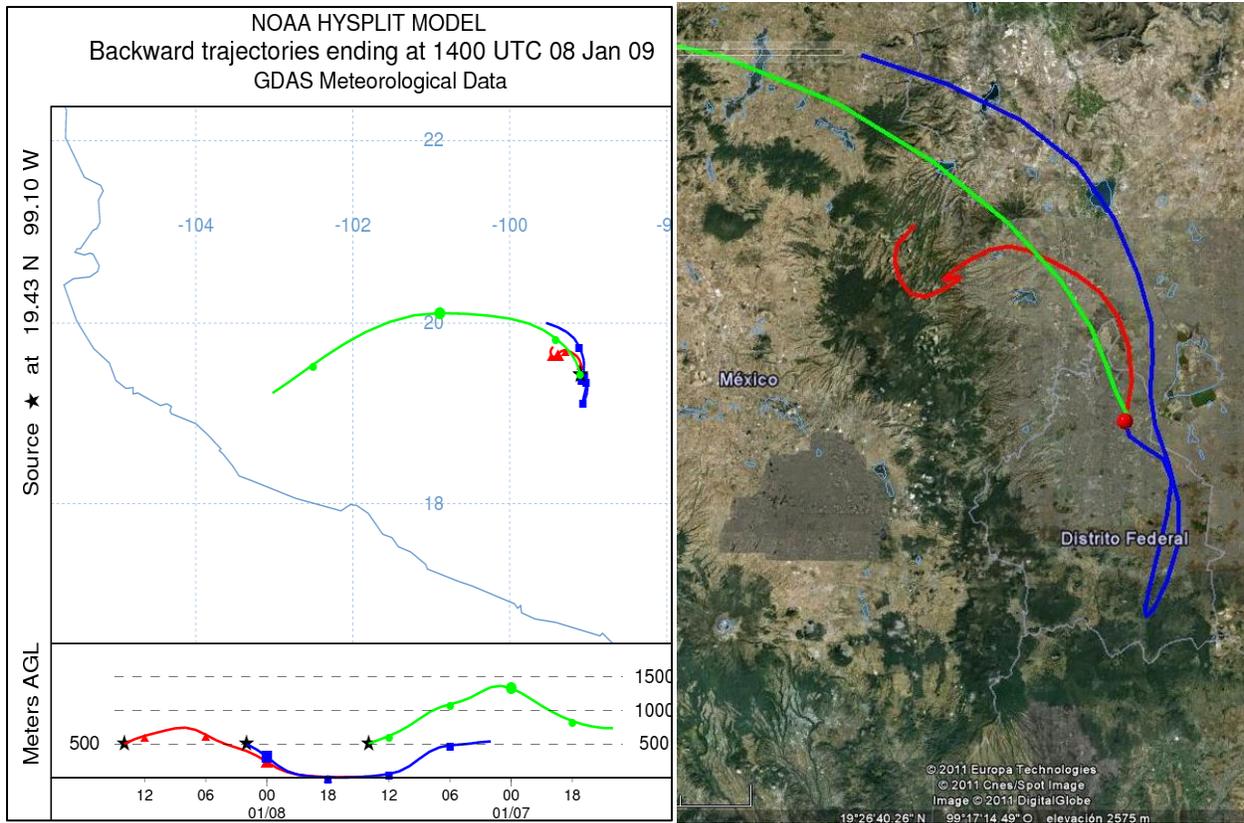
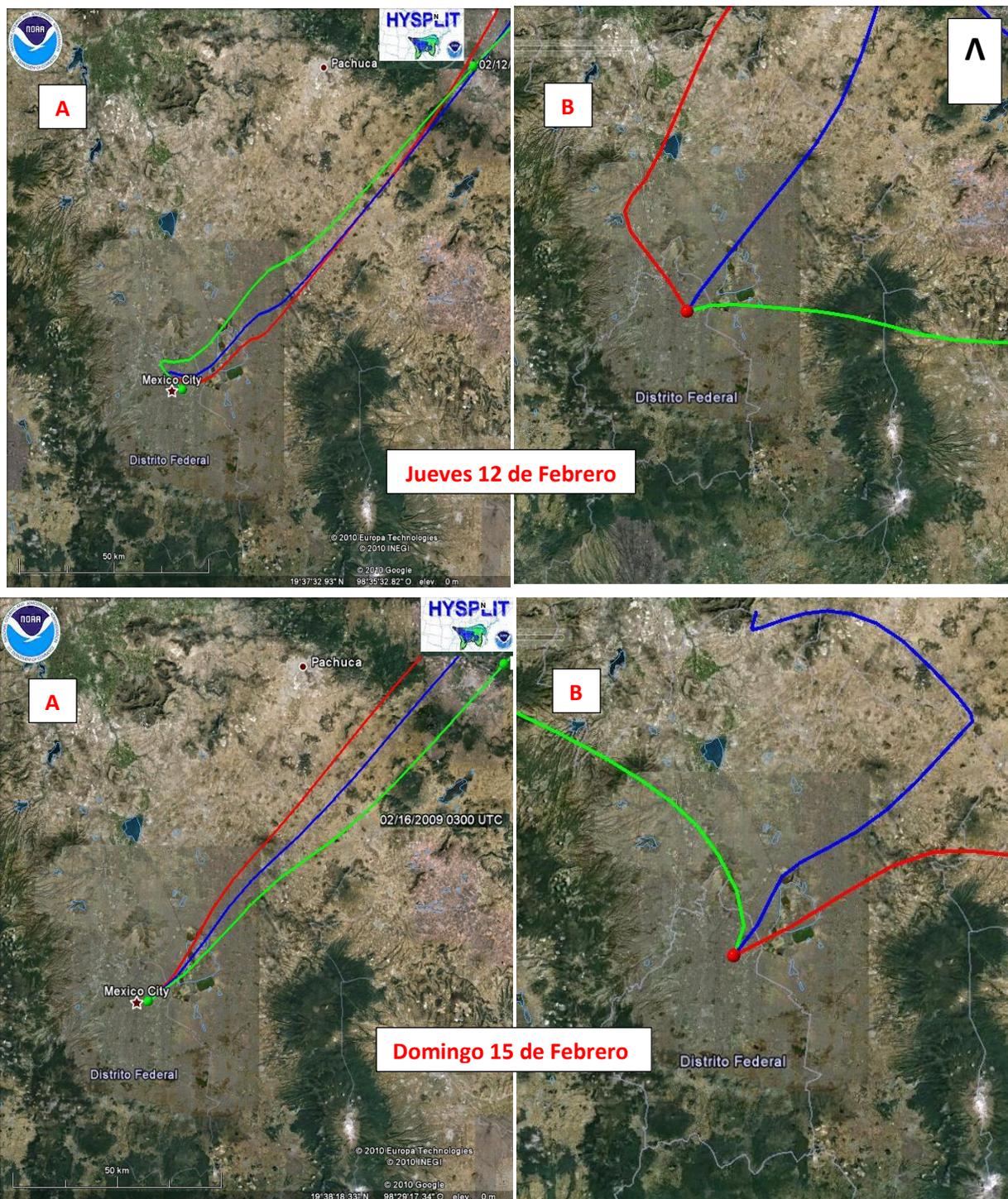


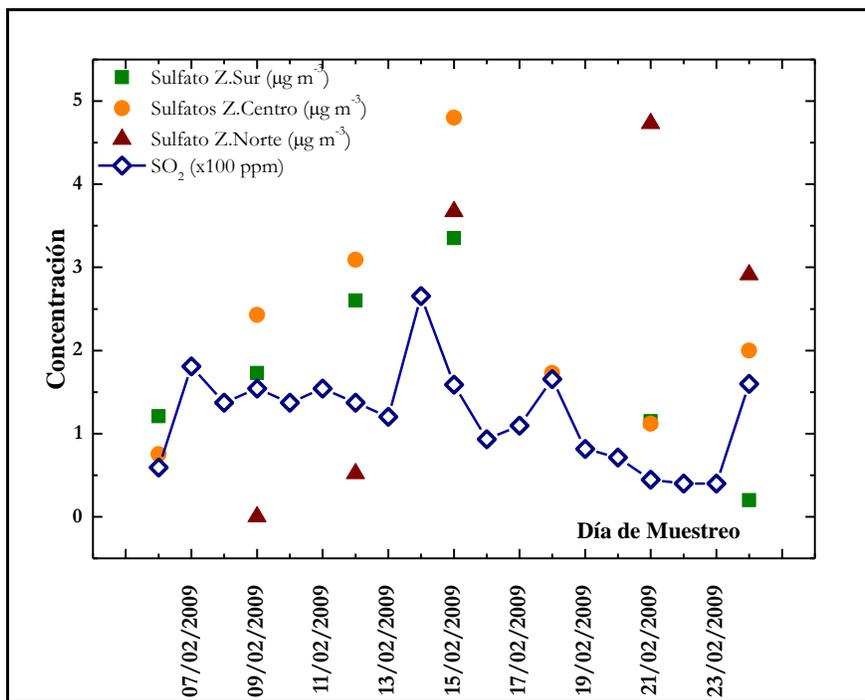
Figura 5.21. Modelo de retrotrayectoria HYSPLIT para el día 7 de Enero de 2009. Episodio registrado con factor de origen de suelo en zona centro y sur y de quema de biomasa en la zona norte.

En la figura 5.22 se muestran como ejemplos del análisis, los episodios con altas concentraciones sur correspondientes al día 12 y 15 de Febrero con el factor de resuspensión del suelo 2 y sulfatos registrados para la zona sur. Para estos días se muestran las trayectorias de los impactos a nivel local y regional, con ello se observa la diferencia del origen de la partícula que se colecta a nivel local, o de fuentes cercanas a la superficie del sitio y de las partículas que se pueden colectar a una altitud mayor y que se mezclan por encima de la capa límite terrestre provenientes de zonas aledañas a la ZMCM.



5.22 Trayectorias con HYSPLIT para eventos de origen de suelo y sulfatos en el mes de Febrero.  
 a) Trayectorias a nivel local a alturas de 20m (rojo), 50 m (azul) y 100 m (verde) b) Trayectorias a nivel regional a la altura de 500 m medidas para 12 h antes de iniciado el muestreo (rojo), inicio del muestreo (azul) y 12 después de iniciado el muestreo (verde).

A partir de lo anterior, se observó una tendencia en la formación de partículas con alto contenido de S en las diferentes zonas de estudio. Por esta razón, se realizó una comparación de los valores del factor de sulfatos con respecto a los datos de SO<sub>2</sub> medidos por el SIMAT-DF para el mes de Mayo. La figura 5.23, muestra las concentraciones medidas de SO<sub>2</sub> y del factor de sulfato. Se puede observar que las altas concentraciones de SO<sub>2</sub> son seguidas por el factor sulfato y esto es evidente en valores elevados como en el día 15 de Febrero y en menor medida para otros días del mismo mes y en las diversas zonas.



5.23. Concentraciones de SO<sub>2</sub> y factor de sulfato en las tres zonas de estudio.

En la figura 5.24, se presentan las trayectorias para el día 4 de Mayo, correspondiente a un episodio del factor de sulfato, tanto a nivel local como regional, asimismo se presenta un análisis mediante graficas de vientos, para observar las diferencias a nivel regional y comprobar los registros a nivel local. Los datos meteorológicos se obtuvieron a partir de las estaciones meteorológicas del Centro de Ciencias de la Atmósfera (UNAM) más cercanas a los sitios. Ubicadas en CU y ENP-7-UNAM.

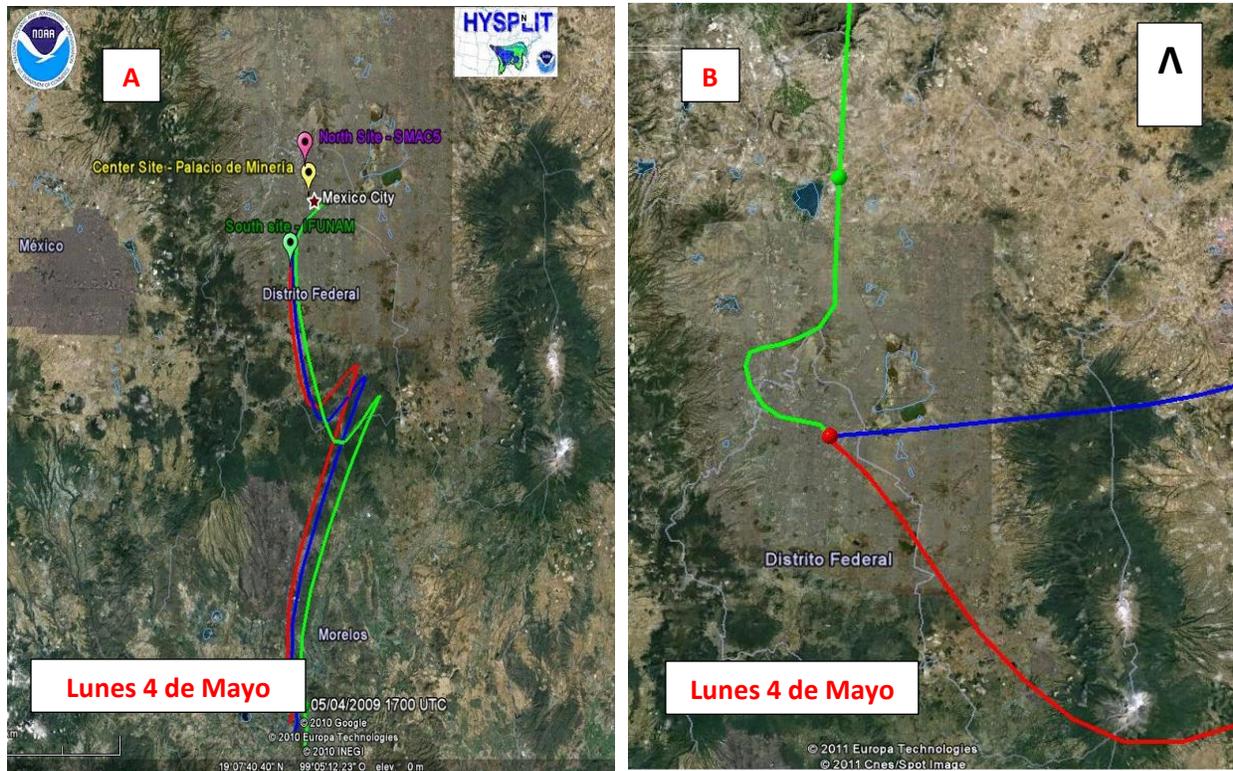


Figura 5.24. Modelo de trayectoria hacia atrás HYSPLIT del factor de sulfatos durante el día 4 de Mayo. a) Trayectorias a nivel local a alturas de 20m (rojo), 50 m (azul) y 100 m (verde) b) Trayectorias a nivel regional a la altura de 500 m medidas para 12 h antes de iniciado el muestreo (rojo), inicio del muestreo (azul) y 12 después de iniciado el muestreo (verde).

En la Figura 5.25, se muestran el registro del viento de forma horaria para el día 4 de Mayo donde se observa un comportamiento similar al de la figura 5.24 obtenida con HYSPLIT.

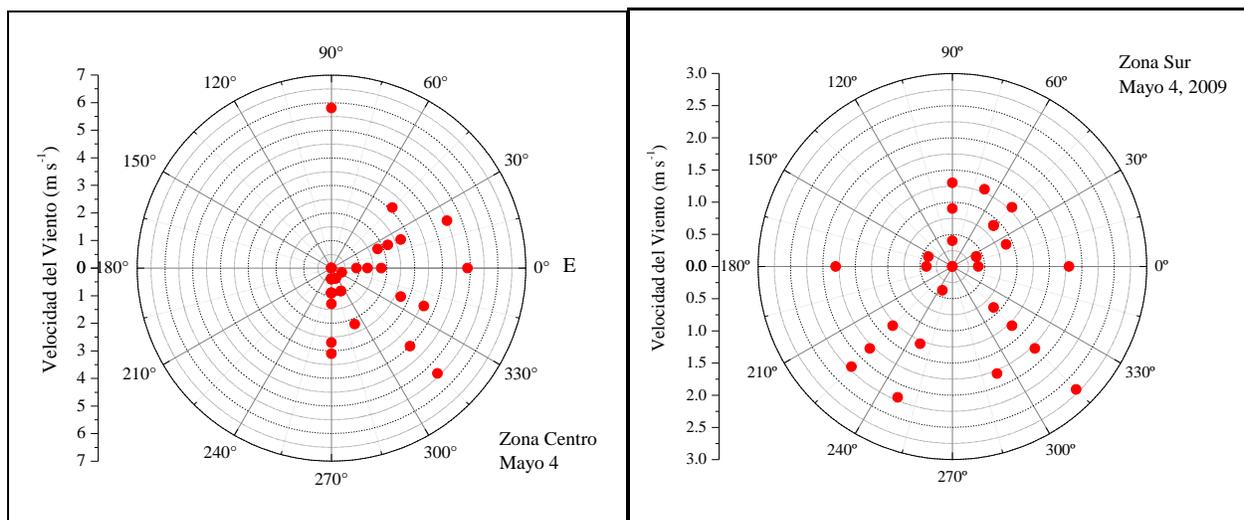
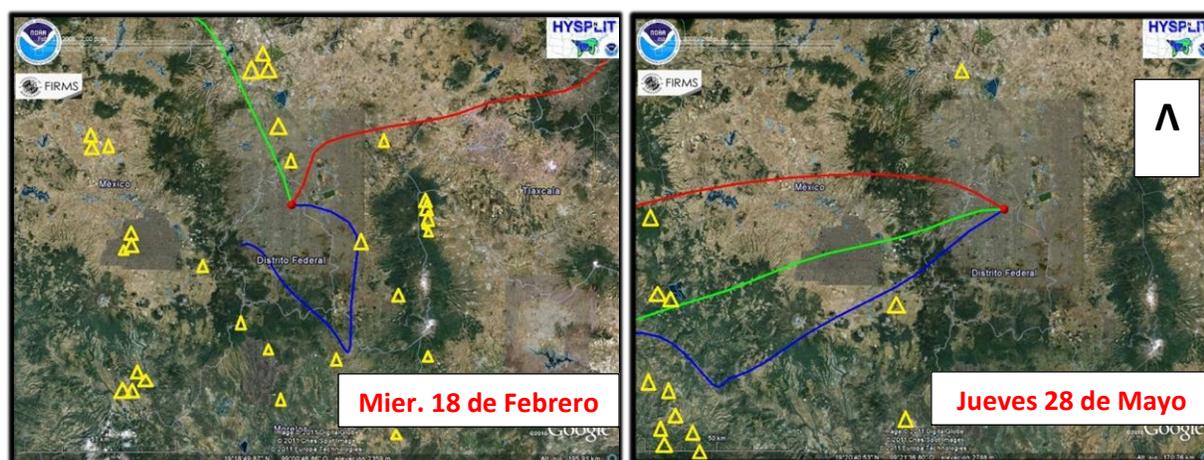


Figura 5.25. Viento para las zonas centro y sur, para el día 4 de Mayo del 2009.

Otro episodio relevante fue el día 30 de Junio, en ese día existieron altas concentraciones en el factor de sulfato y se observó que los vientos provenían de la zona noroeste de la ZMCM, específicamente de la zona de Tlalneantla donde existe una zona industrial; sin embargo no existieron valores medidos de  $\text{SO}_2$ .

Por último, los días con altas concentraciones en el factor de quema de biomasa obtenidas con HYSPLIT fueron comparadas con la base de datos del *Web Fire Mapper*, que es parte de la MODIS41,45 (*moderate-resolution imaging spectro-radiometer*) [17, 18] que muestra los puntos donde se registran incendios en una zona seleccionada mediante tecnologías de sensor remoto. Así la figura 5.26, muestra como ejemplo los días de 18 de Febrero y 28 de Mayo y los incendios registrados en los alrededores de la ZMCM.



5.26. Episodios de quema de biomasa con incendios registrados a) 18 de Febrero b) 28 de Mayo.

### 5.5. Aplicación de la técnica de microPIXE.

Por último, la técnica de microPIXE se aplicó en algunos de los eventos del muestreo. Este análisis alcanza a mapear sólo una parte del filtro. Por ello, en algunos casos el filtro se irradió en diversas secciones. El área se irradió con un haz de  $4 \mu\text{m}^2$  y  $9 \mu\text{m}^2$  y en un área de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , según las condiciones del acelerador durante cada día. El análisis con microPIXE se realizó en los días de muestreo con las más altas concentraciones y para parte del periodo de influenza acontecido en la Ciudad de México a principios del mes de Mayo del 2009, como se observa en la tabla 5.11.

Tabla 5.11. Filtros seleccionados para el análisis de microPIXE.

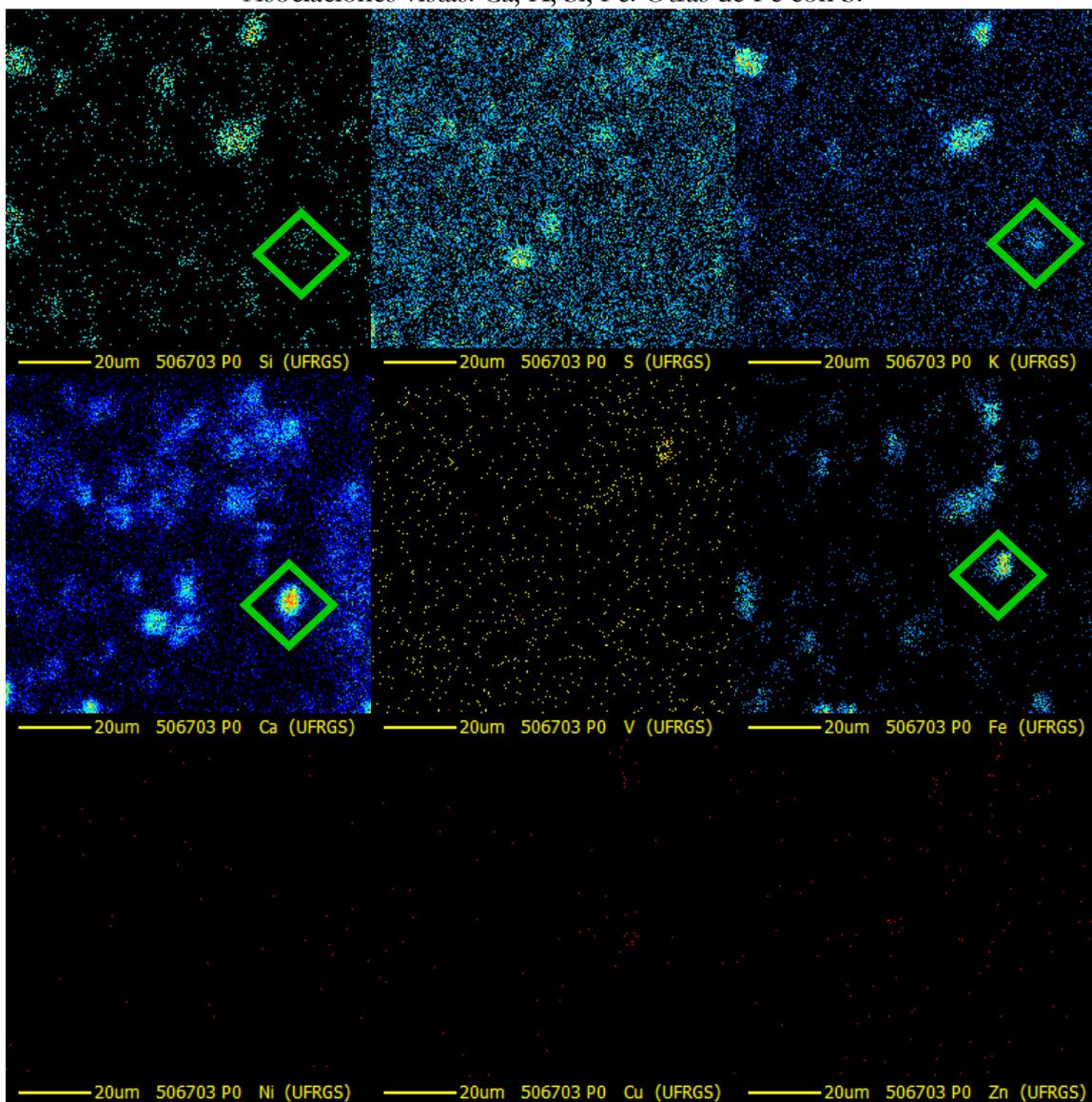
Fecha de muestreo	Clave del Filtro	Observaciones
Domingo 15 de Febrero	DFN 016	$4 \mu\text{m}^2$ ( $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ )
Domingo 15 de Febrero	DFC 017	$4 \mu\text{m}^2$ ( $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ )
Domingo 15 de Febrero	DFS 016	$4 \mu\text{m}^2$ ( $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ )
1 y 2 de Abril	DFN 031	Muestreo de 58 hrs
Miércoles 7 de Enero	DFS 003 (ZC)	$4 \mu\text{m}^2$ ( $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ )
Miércoles 7 de Enero	DFN 003	$4 \mu\text{m}^2$ ( $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ )
Miércoles 7 de Enero	DFS 005	$4 \mu\text{m}^2$ ( $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ )
Viernes 6 de Febrero	DFN 013	$4 \mu\text{m}^2$ ( $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ )
Viernes 6 de Febrero	DFC 014	$9 \mu\text{m}^2$
Viernes 6 de Febrero	DFS 013	$9 \mu\text{m}^2$
Lunes 19 de Enero	DFN 007	$9 \mu\text{m}^2$
Lunes 19 de Enero	DFS 007	$9 \mu\text{m}^2$
Lunes 19 de Enero	DFC 008	$9 \mu\text{m}^2$
Lunes 4 de Mayo	DFS 042	Periodo de Influenza
Lunes 4 de Mayo	DFN 042	Periodo de Influenza

\*DFN = Filtro de Zona Norte, DFC = Filtro de Zona Centro, DFS = Filtro Zona Sur

En algunos filtros aparecen sólo pocos elementos. Si se superponen las imágenes, se podrían visualizar algunas de las interacciones o factores entre varios elementos, como los provenientes en su mayoría de origen del suelo (Fe, Si, Ca, K) o bien de origen de combustible (S, V, Ni). Cabe señalar que debido a que no se contaba con resultados del análisis de PMF o HYSPLIT cuando se realizó el análisis con microPIXE, los filtros fueron seleccionados a partir del análisis con PIXE, principalmente los que tenían mayores concentraciones y partiendo de que pudieran dar mayor información acerca de su origen como de suelo, de tipo industrial, etc.

En las figuras 5.26 a 5.30, se puede apreciar el mapa de contenido elemental en orden ascendente del número atómico, aunque no en todos los filtros se detectaron todos los elementos. Al igual que en la técnica de PIXE a escala macroscópica, es posible obtener información de elementos desde Al hasta Pb, aunque las bajas concentraciones de algunos elementos impiden su detección en muchas de las muestras.

DFS 016 (506703) Domingo 15 de Febrero  
 Tamaño de haz:  $(2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}) = 4\ \mu\text{m}^2$       Tamaño de Área de Visión =  $(100 \times 100\ \mu\text{m}^2)$   
 Asociaciones vistas: Ca, K, Si, Fe. Otras de Fe con S.



5.27. Figura de microPIXE para el día domingo 15 de Febrero, zona norte.  
 Factor de origen de suelo en verde, posible aglomerado de partículas.

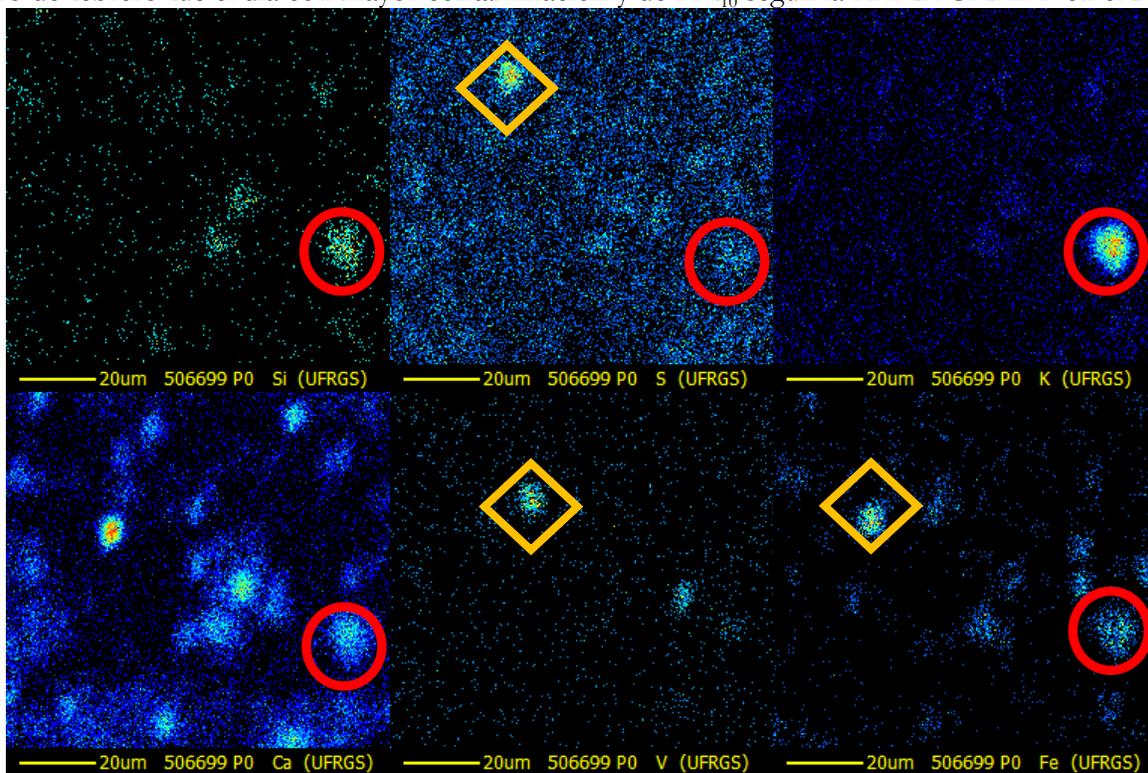
DFN 016 (50699) Domingo 15 de Febrero, otra sección.

Tamaño de haz:  $(2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}) = 4 \mu\text{m}^2$

Tamaño de Área de Visión =  $(100 \times 100 \mu\text{m}^2)$

Asociaciones vistas: Ca, K, Si, Fe y otras compuestas por V y Fe.

El 15 de febrero fue el día con mayor contaminación y de  $\text{PM}_{10}$  según la RAMA-SMADF en el 2009.



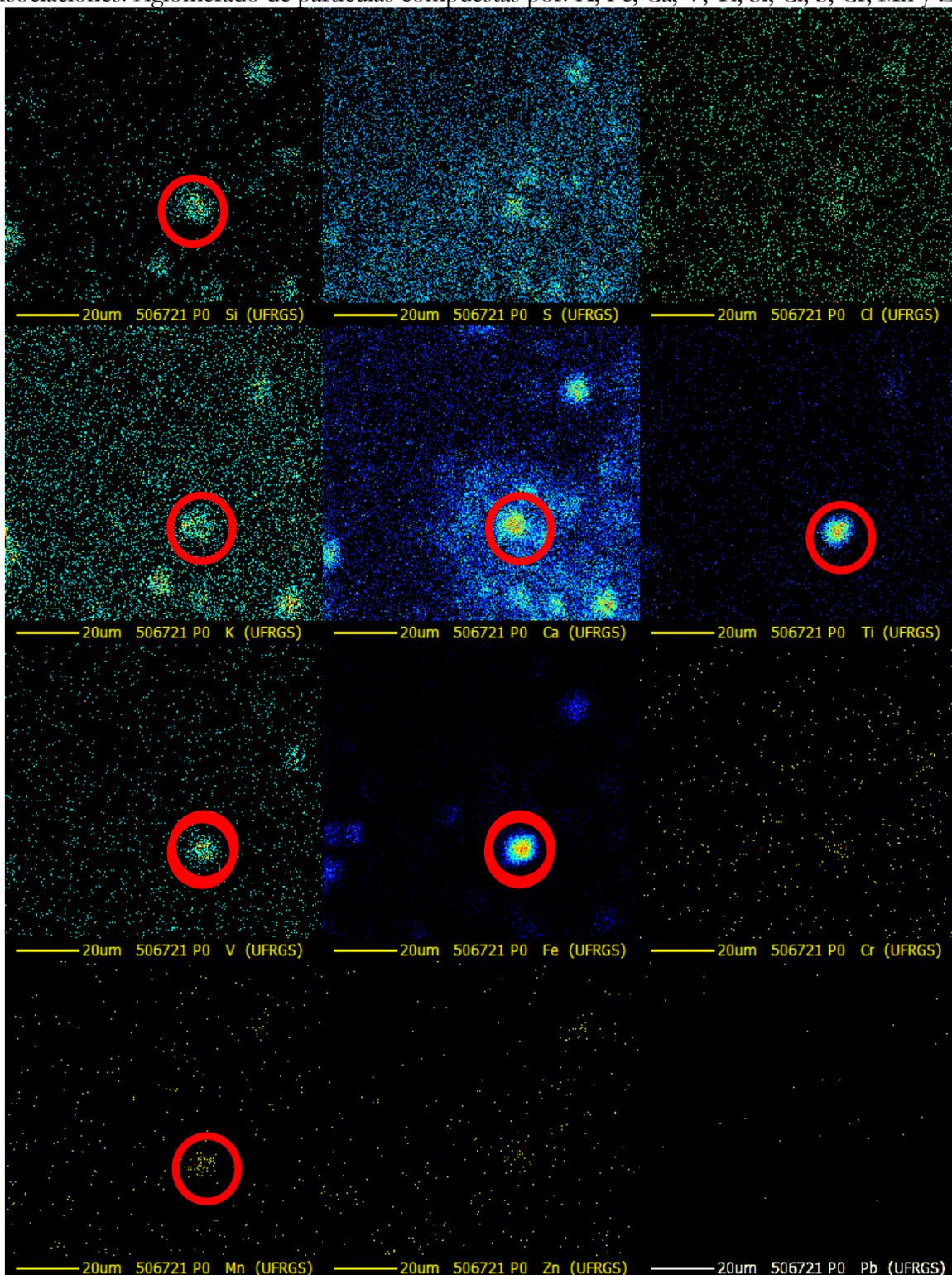
5.28. Figura de microPIXE para el día domingo 15 de Febrero, zona norte.  
Factor industria/combustible en amarillo y de origen de suelo en rojo

DFS 013 (506721) Viernes 6 de Febrero

Tamaño de haz:  $(3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}) = 9 \mu\text{m}^2$

Tamaño de Área de Visión =  $(100 \times 100 \mu\text{m}^2)$

Asociaciones: Aglomerado de partículas compuestas por: K, Fe, Ca, V, Ti, Si, Cl, S, Cr, Mn y Zn.



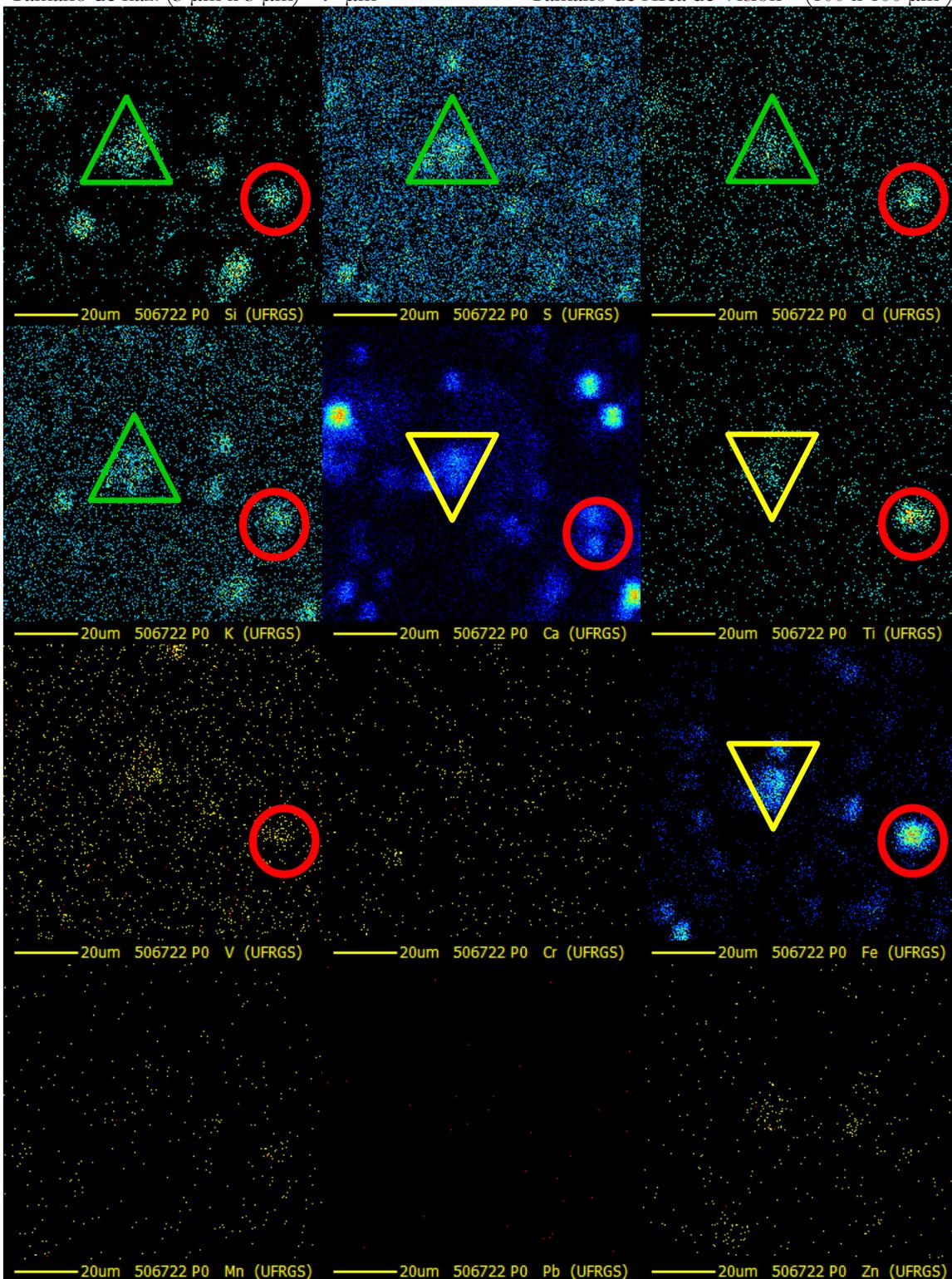
5.29. Figura de microPIXE para el día viernes 6 de Febrero.

Factor de origen de suelo 2 (K, Ca, Ti) en zona sur en círculo color rojo, con adición de Mn, Fe, y V.

DFS 013 (506722) Mismo filtro otra sección.

Tamaño de haz: (3  $\mu\text{m}$  x 3  $\mu\text{m}$ )= 9  $\mu\text{m}^2$

Tamaño de Área de Visión= (100 x 100  $\mu\text{m}^2$ )



5.30. Figura de microPIXE para el día viernes 6 de Febrero.

Se encontraron 14 elementos en esta sección En rojo el factor de origen de suelo 2 y sulfato en verde posiblemente adherido a partícula de origen de suelo 2 en color amarillo.

DFS 013 506722 Mismo filtro otra sección Viernes 6 de Febrero.  
 Tamaño de haz:  $(3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}) = 9 \mu\text{m}^2$  Tamaño de Área de Visión =  $(100 \times 100 \mu\text{m}^2)$

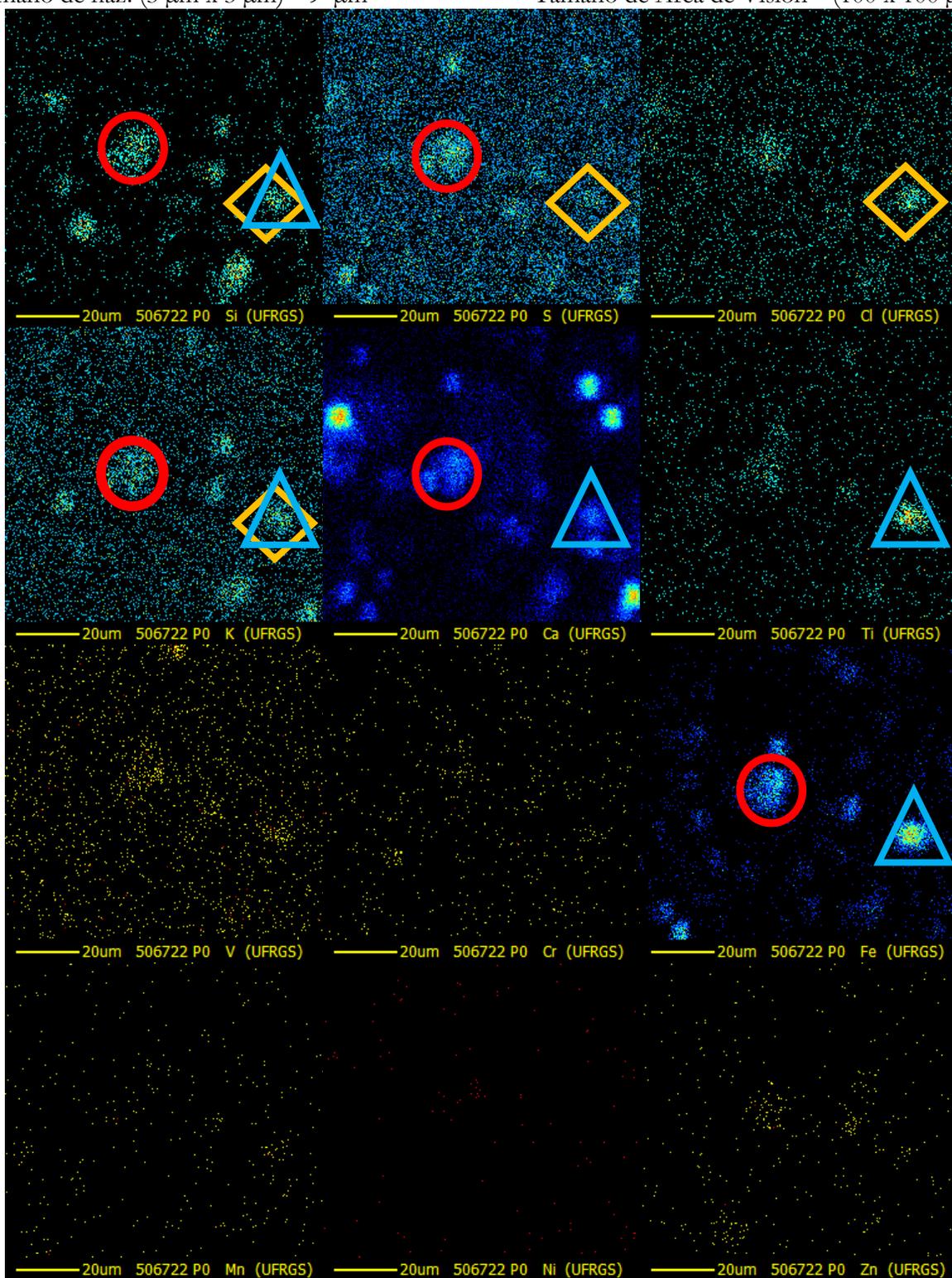


Figura 5.31 Figura de microPIXE para el día viernes 6 de Febrero.  
 Factor Origen de Suelo 2 en Azul, Quema de Biomasa en Amarillo y Sulfato en rojo.

## 5.6. Discusión

Se realizó la colecta y análisis de 146 sitios correspondientes a los tres sitios de muestreo. A los cuales primeramente se les calculó las concentraciones gravimétricas, y se caracterizaron las concentraciones por días y épocas, para observar donde suceden las más altas concentraciones, así como los días específicos. Siendo los días de fines de semana los que presentan las mayores concentraciones, así como la época fría seca. Posteriormente, fueron comparadas con las medidas por la RAMA-SMA; sin embargo, no se obtuvieron concentraciones semejantes, pues sus principios físicos de colecta son diferentes además de los equipos de muestreo, a pesar de esto, se logró verificar la presencia de días con altas concentraciones o también llamados episodios, a los que se tomó mayor importancia en el análisis y comportamiento de estos días.

Las concentraciones mayores se obtuvieron en la zona norte, como se esperaba pues se encuentra cercana a la zona industrial, además es la entrada geográfica natural de aire que presenta la ZMCM. Después la zona centro con alto tránsito vehicular y por último la zona sur, aunque sus concentraciones han aumentado en los últimos años [2]. Además se realizó un análisis de varianza para observar diferencias significativas entre los tres sitios, empleando una F de distribución con un nivel de significancia de 0.5, y solo se encontraron diferencias significativas a nivel estacional en la temporada seca fría para la zona norte, a partir de lo cual se realizó la técnica de PIXE para obtener mayor información.

La técnica de PIXE resulta muy eficiente para estudiar partículas pues es multielemental y de alta sensibilidad. En este estudio, la cantidad analizada con respecto a la masa total o gravimétrica, es del 10 % al 15% de masa explicada para los tres sitios. Se analizaron 14 elementos y al combinarla con la técnica del XRF se obtuvieron 16 elementos medidos de forma rápida y eficaz (en el caso de PIXE menor a 10 min de irradiación por muestra y en el caso de XRF menor a 20 min por muestra).

Este trabajo se basó principalmente en la parte inorgánica, pero para posteriores estudios es deseable contar con mayor cantidad de elementos y compuestos analizados, más aún si se sabe que la cantidad de compuestos orgánicos con respecto a la masa gravimétrica es del orden del 60% al 70 % en la Ciudad de México según otros estudios [5, 9, 10], como complementarla con otras técnicas que permitan analizar la mayor cantidad de masa, como podrían ser la cromatografía de iones y el análisis térmico para la determinación de carbono orgánico y elemental.

Si bien mediante esta técnica es posible observar las asociaciones de elementos ya conocidas como de origen de suelos como (Si, S, Ca, K Mn, Fe), combustibles de fuentes móviles (S, V, Ni), y de tipo industrial (Cr, Fe, Ni, Cu, Pb), esta técnica favorece el uso de diversos tipos de modelos para complementar su estudio y con ello aumentar los resultados a obtener. Como el uso de modelos de receptor, como PMF, con el que fue posible especificar estas asociaciones a cada tipo de fuente y determinar cuáles son las fuentes puntuales de las mismas.

Se observó que las altas concentraciones elementales vistas con PIXE son debidas a fuentes industriales durante la temporada seca-fría, y algunos eventos de quema de biomasa comprobados en los alrededores de los puntos de medición y de elementos provenientes de suelo principalmente durante Abril y Mayo, debido a que el año del 2009 fue un año considerablemente seco. Las concentraciones elementales de  $PM_{10}$  mostraron un comportamiento similar a estudios de otros años en las mismas zonas y fechas de muestreo como los de 2002 y 2004 [4,5]. A excepción del Pb, el cual

mostró un incremento considerable. Si bien ya no se encuentra en los combustibles, es posible que existan en plantas industriales donde aún se trabaje con compuestos que lo manejen, produzcan o bien que se quemen en compuestos que lo contengan, como plásticos, pinturas, metales. etc.

El análisis de PIXE durante el periodo de influenza (25 de Abril al 7 de Mayo), mostró concentraciones bajas con respecto al resto del muestreo. Esto era de esperarse debido al cierre parcial de actividades industriales y otras actividades laborales, lo que sugeriría un decremento en las emisiones antropogénicas; sin embargo, se observaron episodios ocurridos en los días 4 y 7 de Mayo, en fuentes de origen natural como quema de biomasa y de elementos provenientes de suelo. Además se comprobó que los vientos provenían desde el este y el sur mediante la rosa de vientos y mediante el modelo retrotrayectoria HYSPLIT. Estas fuentes de emisión provenientes del este de la ZMCM, también han sido detectadas por Moya [19]. No obstante, las provenientes del sur no se habían encontrado anteriormente. Si bien no se espera que la resuspensión de polvos se deba al tránsito vehicular debido a la poca actividad durante este periodo de influenza AH1N1, este proceso de resuspensión fue señalado en Querol [20], pero un evento no es suficiente para descartar dicho comportamiento. También puede deberse a vientos provenientes de zonas aledañas a la ZMCM.

Mediante el modelo de receptor PMF se identificaron dos factores o tipos de factores en fuentes de emisión similares, como es caso del factor de elementos provenientes del suelo 1 y 2 para las zonas centro y sur. Asimismo, se pudieron conocer los factores que producen específicamente los episodios, particularmente en los casos de los provenientes de suelo, sulfatos y quema de biomasa, pues en el caso de los factores industriales generalmente siguen un comportamiento constante, con excepción de los fines de semana.

La aplicación del modelo permitió observar la contribución del factor industria/combustible, el cual fue observado también por Miranda *et al*, 2005, con elementos derivados de procesos industriales y que también puede deberse al uso de combustibles preferentemente compuestos con S, V, y Ni, como el diesel o combustiones de aceites.

Otro factor que llama la atención es de la quema de biomasa, el cual se verificó en cuanto a su composición mediante la base de datos *Speciate* [14], que también lo asocia a la presencia de elementos como Si, S, Cl, K. No obstante, este factor se encontró adicionalmente contenido con elementos de origen geológico como Al, Si, Ca y Fe en la zona norte y centro. Con la técnica de microPIXE fue posible corroborar su existencia (Figura 5.29) y de sus fuentes de emisión con la base de datos de incendios del sistema MODIS [18].

Por último, es de señalar que el S se encuentra constantemente como componente en los factores de elementos derivados del suelo, particularmente en la zona norte, y también en el factor de sulfatos generalmente unido a elementos de origen geológico como (Al, Si, Ca y Fe), por lo cual sería recomendable verificar dicho comportamiento o bien pensar que puede ser un artefacto del manejo estadístico del modelo.

Con la técnica de MicroPIXE se pudo observar la composición de los factores de quema de biomasa (Si, S, Cl, K), de origen de suelos (Si, K, Ca, Ti, K, Mn, Ca, Fe, Zn), sulfatos (Al, Si, S, CA, Fe) y en algunos casos el industrial/combustible (S, Ca, V, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb). Como en PMF, el S se observó en asociación con K, y Ca, lo cual infiere una alta capacidad del ion sulfato a reaccionar con estos metales como ya se había encontrado en Báez *et al*, 2007 [21]. Esto puede verse no como una

fuerza de suelo primordialmente rica en S, sino como posibles polvos fugitivos resuspendidos en la atmósfera causando reacciones, es decir, ser vistos como aerosoles secundarios. Dicho comportamiento también se observó en otros estudios, como en Jeong & Park, 2008 [22] en la región del este de Asia; sin embargo, para nuestra zona aun no es posible emitir con certeza un resultado final.

MicroPIXE permitió corroborar de manera acertada la mayoría de las asociaciones encontradas mediante modelos como PMF. En particular, en este estudio se verificó principalmente en las asociaciones de suelo e incluso en quema de biomasa y en el factor de sulfatos. Resulta indicado precisar que se irradió una pequeña área del filtro para cada muestra y que para poder cuantificar esta técnica de Micro PIXE se requeriría contar con una evaluación más exhaustiva del área del filtro y así observar algún patrón o datos que con tratamiento estadístico permitan obtener mayor información acerca de la cantidad de cada tipo de partícula en el filtro. Además de considerar las características del muestreo, tipo de filtro o equipo de colecta. No obstante, es posible registrar y verificar gran cantidad de tipos de partículas, como aglomerados o bien de otros tipos de procesos de formación

El modelo de retrotrayectoria HYSPLIT permitió conocer de dónde provienen los vientos predominantes registrados durante cada día del muestreo, particularmente de los eventos o episodios observados durante el mismo. Si bien no permitió obtener las diferentes trayectorias asociadas a cada sitio, debido a su baja resolución o tamaño de gradilla, sí simula el comportamiento de los vientos a través del periodo de tiempo señalado, lo cual define las principales fuentes de emisión que favorecieron las  $PM_{10}$ , pero no asegura la fuente de origen.

Con HYSPLIT se observaron eventos registrados para factores de elementos provenientes del suelo, para los días 7 de Enero, 12 de Febrero y 4 de Mayo. En el primero se observó que los vientos provenían o atravesaban la zona del Ex Lago de Texcoco, lo cual había sido visto en Moya *et al.*, 2004, observando la formación de partículas por el proceso de acumulación y con alta concentración de Na. El segundo evento de origen de suelo 2 para la zona sur se explica por la retrotrayectoria que provenía de norte y del este. Por último, el día 4 de Mayo se explica por vientos que atraviesan la zona del Lago seco de Texcoco e incluso de la zona de Chalco (parte que también conformaba el Lago de Texcoco).

En el caso de los eventos de sulfatos, como el 15 de Febrero, en los tres sitios se observaron los vientos provenientes del este, atravesando la zona de Xalostoc, altamente urbanizada e industrializada. Para el día 10 de Mayo la trayectoria de vientos provenía del oeste particularmente pasando a través de la zona industrial de Naucalpan. Lo cual sugiere la formación de aerosoles secundarios a partir de iones sulfatos por reacción del  $SO_2$  con los elementos derivados del suelo.

Incluso es probable que las emisiones de la refinería de Tula y de la termoeléctrica de esa misma zona estén reaccionando con partículas de origen de suelo lo cual puede apreciarse en la formación del factor de elementos provenientes de suelo 1 en la zona centro y zona sur, y del factor de origen de suelo en la zona norte, los cuales poseen altas cantidades de S, como se ve en la figura 5.23. Otro evento observado fue el día 4 de Abril donde se aprecia la trayectoria proveniente del Valle de Toluca, lo cual también ha sido determinado en otros estudios como en Johnson *et al.*, 2006 [23] para el mismo factor de origen de suelo.

## **CAPITULO 6: Conclusiones.**

En este trabajo se realizó un estudio de aerosoles atmosféricos específicamente de  $PM_{10}$  durante el primer semestre del 2009. Con el análisis cuantitativo o gravimétrico se observaron las épocas, días de la semana y días con concentraciones altas o episodios registrados en las tres zonas medidas (norte, centro y sur) durante el muestreo.

Este contaminante ( $PM_{10}$ ) fue analizado mediante diversas técnicas espectrométricas como PIXE, XRF y microPIXE con ellas se determinaron las concentraciones de 16 elementos ( $Z > 13$ ), que representan al menos el 15 % de la masa total de  $PM_{10}$ . Los elementos conforman principalmente la parte inorgánica que incluye a elementos marcadores y trazas. Si bien con estas técnicas no se puede medir la presencia de nitratos, oxígeno, carbono orgánico y elementos con números atómicos ( $Z < 13$ ), por medio de la determinación de los elementos marcadores fue posible determinar su posible origen o fuente de emisión. Incluso la presencia de otros elementos traza como Cr, Cu, Se, Ni, y Pb pueden asociarse al origen de los elementos marcadores debidos a fuentes de origen natural o geológico y a fuentes antropogénicas.

Al comparar las concentraciones elementales obtenidas con PIXE y XRF de este muestreo, con otros años como en Miranda *et al*, 2004, la concentración de Pb registrada fue mucho mayor. Si bien, no apareció en los factores debido a que su presencia fue en menos del 50 % de las muestras, se cree que pudo ser emitido periódicamente por fuentes de tipo industrial no regulada. Los demás elementos presentaron concentraciones similares.

Al aplicar el modelo matemático de PMF a las concentraciones obtenidas mediante PIXE fue factible asociar la agrupación de elementos a posibles fuentes de emisión o factores. Se encontraron factores de quema de biomasa, sulfatos, de tipo industrial y/o combustible y de diversos tipos de suelo. Este tipo de elementos provenientes de suelos son de diferente composición y origen diverso, y representan una alta contribución a las  $PM_{10}$  dentro de la ZMCM, como otros estudios lo mencionan, incluso el inventario de emisiones de la ciudad. Los factores obtenidos mediante PMF y la composición de sus elementos mostraron gran similitud a otros estudios [4, 5, 19, 21]; sin embargo en el caso del S es necesario continuar con su evaluación y en sus fuentes de emisión principalmente en su comportamiento con los factores de origen de suelo. Es el mismo caso que en los factores debidos a sulfatos donde existe una alta presencia de elementos constituyentes del suelo.

Así las concentraciones del factor de origen de suelo fueron mayores en la zona sur, después en el norte y por último en el sur. El factor industria combustible se registró mayormente en la zona norte, seguido del centro. El factor sulfatos fue mayor en el centro, y después en el sur. Finalmente la quema de biomasa se observó en mayor concentración en la zona norte y después en la zona sur.

Por otro lado, se notaron los efectos debidos a fuentes naturales, principalmente en suelo o polvos que se emiten hacia la ciudad, particularmente del Ex-Lago de Texcoco, y de su región seca ahora situada en los alrededores de los Reyes, Edo de México. En menor medida influyeron las contribuciones del Valle de Toluca hacia la ZMCM.

También en ciertos días aparecieron altas concentraciones debidas al factor de quema de biomasa en los tres sitios producidos en los alrededores de la ZMCM. Por ello es necesario tener mayor cuidado y mejorar campañas en la prevención de incendios forestales u otro tipo de quemas, toda vez que se verificó sobre la generación de estos eventos y se comprobó su impacto en la zona mediante la ayuda del modelo de retrotrayectoria HYSPLIT y del sistema MODIS, los cuales permitieron conocer de dónde provenían los vientos para los días del muestreo y en qué puntos se ubicaron los incendios.

El modelo meteorológico de HYSPLIT permitió dar una acertada aproximación sobre el origen de los vientos predominantes a la zona de interés. Si bien su resolución o tamaño de red es grande con respecto a otros modelos, señala bien las zonas de influencia, hecho que se verificó con otros datos meteorológicos.

Se pudo apreciar para ciertos días una correlación existente entre elementos derivados del suelo y altos contenidos de S, lo cual sugiere la formación de aerosoles secundarios a partir de  $\text{SO}_2$  emitido en sitios industriales y su reacción con estos elementos característicos de suelo, lo cual se pudo verificar mediante la técnica de microPIXE. Asimismo indica el alto transporte de ellos a los largo de la ZMCM. No obstante, es deseable verificar o seguir esta relación durante otros muestreos.

La técnica de microPIXE resulta ser una gran herramienta para conocer mejor los procesos de formación de las partículas y verificar las asociaciones obtenidas por los modelos matemáticos como PMF y las partículas encontradas de los factores de origen de suelo, sulfatos, industria/combustible y quema de biomasa presentes en este trabajo. Es recomendable utilizar esta técnica con mayor frecuencia para evaluar las partículas suspendidas, incluso para partículas más pequeñas como las  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_1$ . Sin embargo, el uso de este equipo es complicado y costoso, de difícil acceso, poca gente sabe operarla, además de no ser muy conocida en el país y que no existen laboratorios con este equipo en México. Aunado a lo anterior, el tiempo de irradiación es de al menos media hora para un segmento de  $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ , por lo que es necesario conocer si todas las partículas tienen una distribución homogénea en el filtro. Para ello se deben conocer anteriormente las características del equipo de muestreo que las colecta. A partir de esto, es deseable desarrollar un programa de cuantificación especial para partículas suspendidas, encontradas mediante la irradiación con la técnica de microPIXE.

En este estudio se obtuvo la concentración elemental, la composición y el origen de algunos aerosoles atmosféricos de tipo inorgánico mediante técnicas espectrométricas y modelos en la búsqueda de otras soluciones en el tema de la contaminación del aire. Conocer las contribuciones de las fuentes de emisión es necesario para poder buscar su reducción, su eliminación o el cambio de sus procesos y para tener conocimiento de otras posibles fuentes de emisión tanto dentro como afuera de la ZMCM y de sus procesos de formación.

## **REFERENCIAS. CAPÍTULO 5 y 6.**

- [1] Chow, J.C., 1995. Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 45, 345-360.
- [2] Secretaria del Medio Ambiente del Distrito Federal. SMA-DF, 2010, <http://www.calidadaire.df.gob.mx/calidadaire/index.php> [11/02/2010]
- [3] Espinosa, A.A., Miranda, J., Pineda, J.C., 2010. Evaluación de la incertidumbre en cantidades correlacionadas: aplicación al análisis elemental de aerosoles atmosféricos. *Revista Mexicana de Física E*, 56, 134-140.
- [4] Miranda J., Barrera V., Espinosa A., Meinguer J., 2005. PIXE analysis of atmospheric aerosols in Mexico City., *X-Ray Spectrometry*, 34, 315–319.
- [5] Miranda J., Barrera V., Espinosa A., Galindo O.S., Núñez-Orosco A., Meinguer J., 2004. PIXE Analysis of Atmospheric Aerosols from Three sites in Mexico City, *Nuclear Instruments & Methods B*, 219-220, 157-160
- [6] Vega E., Reyes E., Ruiz H., García J., Sánchez G., Martínez-Villa G., González U., Chow J.C., Watson J.G., 2004. Analysis of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in the Atmosphere of Mexico City during 2000–2002., *Journal of Air & Waste Management Association*, 54, 786–798.
- [7] Aldape F., Flores M. J., Retama-Hernández A., Rivera-Hernández O., 2005. Elemental Composition and Source identification of PM<sub>2.5</sub> particulates collected in downtown Mexico City., *International Journal of PIXE*, 15 (3-4) 263-270.
- [8] Aldape F., Flores M. J., 2004. Source Apportionment of Fine Airborne Particulate Matter Collected in the Mexico City Metropolitan Area, *International Journal of PIXE*, 3-4, 147-160.
- [9] Molina L. T., Molina M. J., 2002, *Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- [10] Chow, J.C., Watson J.G., Edgerton, S.A., Vega, E., 2002. Chemical composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in Mexico City during winter 1997. *The Science of the Total Environment*, 287, 177-201.
- [11] Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive Matrix Factorization – a Nonnegative Factor Model with Optimal Utilization of Error-Estimates of Data Values, *Environmetrics* 5, 111–126.
- [12] Hopke, P.K., 1991. *Receptor modeling for air quality management*, Elsevier, Amsterdam.
- [13] EPA (Environmental Protection Agency), 2010. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Model. <http://www.epa.gov/heasd/products/pmf/pmf.html>. [14/04/2011]
- [14] Speciate (2009). *Speciate 4.2 Speciation Database Development Documentation*. (Environmental Protection Agency, Washington, DC). Statsoft (1993). *Statistica/W*. (Statsoft, Tulsa, OK, USA).
- [15] Vega, E., Mugica, V., Reyes, E., Sánchez, G., Chow, J.C., Watson, J.G. (2001). Chemical composition of fugitive dust emitters in Mexico City. *Atmospheric Environment*, 35, 4033-4039.
- [16] Draxler, R.R., Rolph, G.D., 2010. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Acceso al Modelo via NOAA ARL READY Pagina web. <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php> (NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD).
- [17] Justice, C.O., Giglio, L., Korontzy, S., Owens, J., (2002). The MODIS fire products. *Remote Sensing Environ*, 83,244-262.

[18] The Fire Information for Resource Management System, 2011. Web Fire Mapper.  
<http://maps.geog.umd.edu/firms> [14/09/2011]

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

[20] Querol, X., Pey, J., Minguillón, M.C., Pérez, N., Alastuey, A., Viana, M., Moreno, T., Bernabé, R.M., Blanco, S., Cárdenas, B., Vega, E., Sosa, G., Escalona, S., Ruiz, H., Artíñano, B. (2008). PM Speciation and Sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 111–128.

[21] Báez, P.A., García, M.R., Torres, B.M. del C., Padilla, H.G., Belmont, R.D., Amador, O.M., Villalobos-Pietrini, R. (2007). Origin of trace elements and inorganic ions in PM<sub>10</sub> aerosols to the South of Mexico City. *Atmos. Res.* 85, 52–63.

[22] Jeong, J.-I., Park, S.-U. (2008). Interaction of gaseous pollutants with aerosols in Asia during March 2002. *The Science of the Total Environment*, 392, 262–276.

[23] Johnson, K. S., de Foy, B., Zuberi, B., Molina, L. T., Molina, M. J., Xie, Y., Laskin, A., and Shutthanandan, V. (2006). 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.

## **APÉNDICE I: Modelos Matemáticos.**

### **A.1. Teoría de Modelos de Receptor.**

Como se sabe, el estudio de la calidad del aire ambiente representa un problema demasiado complejo, pero a la vez muy importante. Esto se debe a que envuelve una serie de factores a estudiar que por singulares resultan complejos en su estudio, y al estar ligados unos con otros, adquieren mayor atención y notoriedad. Entre estos factores se puede mencionar la identificación de fuentes de materiales emitidos al aire, la estimación cuantitativa de los intervalos de emisión de los contaminantes, el comportamiento del transporte ocasionado por el viento o movimiento horizontal del aire, las sustancias emitidas de las fuentes a las diversas locaciones y el conocimiento de las transformaciones físicas y químicas del sistema [1]. Por esta razón, es necesario el uso de herramientas que ayuden a la compilación de todas estas variables y que ayuden a la modelación del comportamiento total de los contaminantes en la atmósfera.

Estos esfuerzos se han encaminado desde hace más de 30 años, al desarrollo de modelos matemáticos que prevean dicho comportamiento y que ayuden a la visualización futura de eventos posibles ante diversas condiciones; como estimados en los cambios de las concentraciones aerotransportadas que podrían observarse a partir de la variación de ciertas acciones a realizar, como la inclusión de nuevas y diferentes fuentes de emisión.

De esta manera, la enorme complejidad del sistema llamado atmósfera hace necesaria la simplificación de ciertas variables para hacer el modelo más manejable. Aun así, en ocasiones se requiere de grandes cantidades de información. Por esto es necesario el uso de otras instancias que permitan obtener resultados de manera efectiva y eficiente para el manejo de las estrategias de la calidad del aire. Particularmente, que ayuden a la identificación de fuentes y el parámetro de aportación de cada contaminante en dicha fuente.

Los modelos de receptor se usan en diferentes ramas de la investigación científica, debido a su capacidad de manejar grandes series de datos. El objetivo de esta aplicación es reducir las series de datos originales en series de menor tamaño, extraer su información "oculta" y explicar el comportamiento de las variables medidas. En particular, en el área ambiental el objetivo es estimar el número y la composición de fuentes (cada factor debe explicar la variabilidad de los datos) pero también debe indicar cualquier tendencia y/o correlación entre lo observado e identificar potenciales marcadores para fuente contaminante [2].

Para predecir o determinar el impacto de una fuente emisora de contaminantes sobre un sitio específico, se desarrollaron inicialmente los modelos de dispersión, que representan un método común o tradicional. Estos establecen que la contribución de la fuente  $j$  al receptor  $S_j$  es el producto de una tasa de emisión  $E_j$  y un factor de dispersión  $D_j$ , de modo que;

$$S_j = D_j E_j \quad (\text{A.1})$$

Las fórmulas de dispersión se clasifican de acuerdo a la fuente emisora, que puede ser de tipo lineal, puntual o superficial y presentan como parte fundamental el manejo de las variables meteorológicas.

En contraposición a lo anterior, los modelos de receptor comienzan con las concentraciones de contaminantes observadas en un sitio. A partir de éstas se intenta atribuir las a diferentes fuentes emisoras, de las cuales se sabe la composición, es decir se infieren relaciones entre las concentraciones medidas a las aportaciones de cada fuente o grupos de fuentes [3].

### A.1.1 Modelos de Receptor.

Los modelos de receptor que se emplean en métodos químicos basan la cuantificación de la contribución de las fuentes en la comparación de los patrones químicos encontrados en el ambiente con los patrones químicos de las fuentes, a través de análisis de regresión múltiple [4].

Existen diversos acercamientos al análisis del modelo de receptor que se han aplicado acertadamente como el Balance Químico de Masas (CMB), que intentan definir la combinación lineal más probable de las fuentes para explicar el patrón químico presente en las muestras ambientales [4]. Y por otro lado, los métodos de receptor multivariados, que se basan en definir la combinación lineal más probable de las fuentes para explicar la variación temporal o espacial de los patrones químicos en las muestras ambientales [5].

- Principio de Conservación de Masa

La totalidad de los modelos de receptor al igual que los modelos de dispersión están basados en la suposición de la conservación de la masa, por ello utilizan un análisis de balance de masa; sin embargo, los modelos de receptor se caracterizan por asociar cada uno de los componentes encontrados a la fuente que lo emite. También, puede ser posible que cierto contribuyente elemental presente una serie de fuentes asociadas pero independientes una de otra, de tal forma que la suma de estas será su contribución total llamada  $C_T$ , siendo una concentración de contaminante [ $\text{ng}/\text{m}^3$ ], al modelo según la ecuación [1]:

$$C_T = C_a + C_b + C_c + \dots \quad (\text{A.2})$$

Por lo contrario, en ciertas ocasiones las fuentes pueden presentar más de un constituyente elemental, siendo esta fuente producto de dos o más cofactores, por un lado la cantidad emitida por la fuente  $A_{CF}$  [ $\text{ng}/\text{mg}$ ], así como la ya presente en el sistema global, (en este caso la atmósfera)  $f_F$  [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ].

$$C_F = A_{CF} \times f_F \quad (\text{A.3})$$

La aproximación normal para obtener un conjunto de datos en un modelo de receptor radica en determinar un gran número de constituyentes químicos, como concentraciones elementales en un número suficiente de muestras. La ecuación del balance de masa puede extenderse para contabilizar todos los posibles elementos en la cantidad de muestras colectadas como contribuyentes individuales de las diferentes fuentes independientes.

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p f_{ik} g_{kj} \quad (\text{A.4})$$

donde  $X_{ij}$  es la  $i$ -ésima concentración elemental medida en la muestra  $j$  [ $\text{ng}/\text{m}^3$ ],  $f_{ik}$  es la concentración gravimétrica del  $i$ -ésimo elemento en el material en la fuente  $k$  [ $\text{ng}/\text{mg}$ ] y por último  $g_{jk}$  es la concentración másica del material aerotransportado de la fuente  $k$  contribuyente en la muestra  $j$  [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ].

Existen ciertos fundamentos para el desarrollo de un sistema que pueda desarrollarse en la formación de un modelo para identificar y repartir las fuentes de emisión de partículas suspendidas o aerotransportadas [1]. Éstas se enuncian a continuación:

- Los datos originales deben ser reproducidos por el modelo; el modelo debe explicar las observaciones.
- Las composiciones predichas de la fuente no deben ser negativas; una fuente no puede tener un porcentaje negativo de un elemento.
- Ninguna de las contribuciones predichas de la fuente en los aerosoles pueden ser negativas; una fuente no puede emitir masa negativa.
- La suma de las contribuciones predichas elementales de masas para cada fuente debe ser menor que o igual a total masa medida para cada elemento; el todo es mayor que o igual a la suma de sus partes.

### A.1.2. Balance Químico de Masas.

El concepto del modelo del balance de masa atmosférico fue asociado en sus inicios a la obtención de componentes específicos y su asociación a un particular tipo de fuente para desarrollar balances de masa de las partículas aerotransportadas. Subsecuentemente se utilizaron mayor cantidad de especies químicas que fuentes para estimar las contribuciones en masa de dichas fuentes [6].

Los modelos de receptor de balance de masa de especies químicas (CMB), tiene como base el balance de masa entre las especies químicas medidas en el sitio receptor y las correspondientes de los perfiles de distintas fuentes, bajo el supuesto de que cada fuente presenta un perfil de emisión característico, es decir, la fracción de la masa de cada una de las especies químicas es distinta y única para cada tipo de fuente de tal forma que se establece una especie de patrón específico único [7]. EL CMB, es parecido a un modelo de tipo trazador en el cual un compuesto específico está asociado únicamente con un tipo de fuente particular y se utiliza para identificar y conocer la contribución que tienen las emisiones de dicha fuente en los sitios receptores después de que se han transportado en la atmósfera [8].

Este tipo de modelo, consiste en una solución de mínimos cuadrados de una serie de ecuaciones lineales que expresan la concentración de cada especie química en el sitio de receptor, como una suma lineal de los productos de los perfiles de especies químicas de las fuentes y su contribución [9]. Cuando la propiedad  $i$  es de naturaleza química, se dice que es un balance químico de masa, siendo la fracción de masa de la contribución  $j$  que tiene la propiedad  $i$  en el receptor.

$$C_i = \sum_{j=1}^p F_{ij} S_j \quad , i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{A.5})$$

Si se miden  $n$  propiedades químicas de la fuente y el emisor, existen  $n$  ecuaciones del tipo anterior. Si el número de fuentes  $p$  es tal que las contribuciones de las fuentes  $S_j$  se pueden calcular al resolver el

sistema de ecuaciones. Y  $F_{ij}$  es una matriz  $i \times j$  que contiene los perfiles de las especies de cada fuente posible.

Sus principales ventajas son: permite evaluar los inventarios de emisiones, cuantifica la contribución de cada fuente a la presencia de contaminantes ambientales específicos, y ofrece una estructura para evaluar las salidas de modelos complicados de calidad del aire.

Asimismo, los pasos a seguir y requerimientos que implica este tipo de modelos CMB se enuncian a continuación:

- Identificar las fuentes de emisión en la zona de estudio
- Seleccionar las especies químicas que se van a incluir en los cálculos
- Estimar las concentraciones ambientales con sus respectivas incertidumbres
- Determinar los perfiles de fuentes de emisión de las especies químicas en la zona de estudio
- Estimar las incertidumbres en los perfiles de fuentes
- Resolver las ecuaciones del CMB.

Asimismo las suposiciones para este modelo implican:

- Que las composiciones de las emisiones de las fuentes son constantes durante el muestreo
- Todas las fuentes significativas han sido identificadas y caracterizadas
- El número de fuentes es menor o igual al número de especies
- Los perfiles de las fuentes son linealmente independientes unos con otros
- Las especies químicas deben de estar por encima de los mínimos detectables en ambientes urbanos
- Las especies químicas no deben reaccionar unas con otras, pero si es posible sumarlas de forma lineal
- Las incertidumbres son aleatorias, sin correlación y tienen una distribución normal.

[9].

### A.1.3 Modelos Multivariados

Los modelos de balance químico de masa utilizan la información química (o de separación de tamaños) de una sola muestra. Por esta razón, no pueden incorporar variaciones espaciales (como pueden ser varios sitios de muestreo) o temporales (como periodos de muestreo o monitoreos). Estas situaciones están comprendidas en los llamados métodos multivariados [10].

Los modelos multivariados son aquellos métodos estadísticos que analizan simultáneamente mediciones de cada elemento u objetos a investigar. Se emplean cuando es necesario un análisis simultáneo de más de dos variables. Un problema en su estudio representa que el término multivariado, significa para algunos autores, el examinar la relación entre más de dos variables, mientras que para otros utilizan el término sólo para cuando hay problemas donde todas las variables múltiples se supone que presentan distribución normal multivariada. Pero en realidad, para que se considere verdaderamente como multivariada, es necesario que todas las variables deban ser aleatorias e interrelacionadas en las formas que sus diferentes efectos no puedan interpretarse significativamente por separado. Además, alcanzan el objetivo de medir, definir y predecir el grado de interrelación entre las variables (peso combinado de las variables) [10].

Estos procedimientos estadísticos emplean una serie de  $m$  mediciones de la componente del aerosol  $i$  durante el periodo o el sitio de muestreo  $k$ . A partir de la ecuación:

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^p a_{ij} S_{jk}, k=1, \dots, m. \quad (\text{A.6})$$

Así, los modelos multivariados utilizan  $C_{ik}$  con la finalidad de predecir el número de fuentes  $p$  y predecir cuál  $a_{ij}$  se asocia con que fuente  $S_j$ , o hasta estimar  $a_{ij}$  y  $S_{jk}$ .

Entre los métodos multivariados más ampliamente utilizados, se pueden mencionar:

- Análisis por Factores (FA)
- Análisis por Componentes Principales (PCA)
- Análisis por Factores con Transformación en el blanco (ITFA)
- Regresión Lineal Múltiple (RLM)
- Unmix
- Factorización por Matriz Positiva (PMF)

#### A.4. Factorización por Matriz Positiva (PMF)

Es una técnica de análisis de factor multivariado que descompone a una matriz específica de muestras de datos en dos matrices (contribuciones de factor y perfiles de factor, mismos que necesitan interpretarse para saber qué tipo de fuentes están representadas, conociendo el perfil de la fuente medida, análisis de dirección del viento e incluso los inventarios de emisiones locales [11].

Un grupo de datos específico puede verse como una matriz de datos  $X$  con dimensiones de  $i \times j$ , donde  $i$  es el número de muestras y  $j$  las especies medidas. El objetivo del modelo de receptor multivariado como en PMF, es identificar un número de factores  $p$ , el perfil de las especies  $f$  de cada fuente, y la contribución de la cantidad de masa  $g$  por cada factor de cada muestra individual como la ecuación A.7., en forma de componentes, lo indica.

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} * f_{kj} + e_{ij} \quad (\text{A.7})$$

donde  $e_{ij}$  es el residuo de cada especies/muestra.

Los resultados se fuerzan para que ninguna muestra pueda tener una contribución negativa de la fuente. PMF permite que cada uno los datos sean individualmente medidos o pesados. Esta característica permite al analista ajustar la influencia de cada dato punto, dependiendo la confianza en la medición. Por ejemplo, los datos por debajo del límite de detección pueden reternerse en el uso del modelo y mediante una incertidumbre ajustada asociada estos puntos de datos tendrán menor influencia sobre la solución o respuesta que las medidas por encima del límite de detección [12]. La solución de PMF minimiza la función objeto  $Q$ , mediante las incertidumbres según la ecuación A.8.

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[ \frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} * f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (\text{A.8})$$

La variabilidad en la solución PMF puede estimarse usando una técnica de autoarranque “*bootstrapping*”, que es un método nuevo de muestreo en el que los “nuevos” series de datos son generados y compatibles con los datos originales. Cada serie de datos se descompone en el perfil y en las matrices de contribución, donde el perfil resultante y la contribución matrices se comparan con la base controlada o de inicio [13]. En vez de inspeccionar estimaciones por punto, este método permite al analista revisar la distribución para cada especie para evaluar la estabilidad de la solución.

Así también uno de los problemas principales en el modelo es la estimación de los pesos de cada serie de valores. La solución del modelo de PMF depende de la estimación de incertidumbres de cada serie de valores usados durante el análisis. Hay tres tipos de valores que se encuentran generalmente. La mayor parte de los datos puntuales tienen valores que se han determinado,  $x_{ij}$  y sus incertidumbres asociadas,  $W_{ij}$ . También hay muestras en las cuales una especie particular no puede ser observada porque la concentración está por debajo del límite de detección del método. Finalmente hay muestras para las cuales los valores no se determinaron.

El modelo de PMF permite ajustar los pesos de cada punto de datos individuales, lo cual conlleva a una mejor influencia en los valores o nivel de confianza, mismos que son adecuados por la experiencia en el área del analista. Por esto, han surgido diferentes tipos de aproximaciones como la hecha por Polissar [14] o recientemente la guía de expresión de medidas (GOMA) y la guía para cuantificación de medidas analíticas (QUAM) [15], que actualmente se aceptan como base de numerosas normas [16-17].

Pero esto generalmente se adecua según el tipo de series de datos y el área de investigación con la que se trabaja. Un caso es el de los datos NPS de Denali, Alaska, con los que Polissar et al., 1998, fueron capaces de extraer un buen perfil para la sal de mar aun cuando más del 80 % de los valores de Cl estaban por debajo de los límites de detección.

El modelo PMF se desarrolló para manejar datos no representativos como los que se encuentran por debajo de límite de detección, datos faltantes y “outliers” o fuera de intervalo. Esto es una propiedad importante que previene el rechazamiento de muchos valores y de la subsecuente reducción de los datos iniciales [2]. Así, el modelo de PMF puede proporcionar intrínsecamente mejor modelado de los datos que basados en métodos de *eigenvector* como PCA.

**REFERENCIAS APENDICE I**

- [1] Hopke, P.K., 1991. Receptor Modeling for Air Quality Management, Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands.
- [2] Comero, S., Capitani, L., Gawli, B.M., 2009. Positive Matrix Factorisation (PMF). An introduction to the chemometric evaluation of environmental monitoring data using PMF, Official Publications of the European Communities, Italy.
- [3] Miranda J., 1996. Modelos de Receptor para Aerosoles Atmosféricos, Santiago, Chile.
- [4] Watson, J.J., Chow, J., Pace, T., 1991. Chemical mass balance, in Receptor modeling for air quality management, Hopke, P.K., ed., Elsevier Press, NY, E.U.A. 83-116.
- [5] Cooper, J.A., Watson, J.G., Huntzicker, J.J., 1984. The effective variance weighting for least squares calculations applied to the mass balance receptor model, Atmospheric Environment, 18, 1347-1355.
- [6] Friedlander S. K., 1973. Chemical Element Balances and Identification of Air Pollution Sources, Environmental Science & Technology, 7, 235-240.
- [7] Henry, R.C., 1991. Multivariate Receptor Models, In: Receptor Modeling for Air Quality Management, P.K. Hopke, ed., Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands, 117-147.
- [8] Kenski, D., Wadden, R., Lonneman, W., 1995. Receptor modeling approach to VOC emission inventory validation in five U.S. cities. Journal of Environmental Engineering, 121, 7.
- [9] Mugica, V., 1999. Tesis de Doctorado, DEPFI-UNAM, México.
- [10] Hair, J. F., Anderson, R. E., Tatham, R. L., Black, W. C., 1995. Multivariate Data Analysis, Prentice Hall, E.U.A.
- [11] EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0, 2009. Fundamentals & User Guide, E.U.A.
- [12] Paatero, P., Tapper U., 1994. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, Environmetrics, 5,111-126.
- [13] Eberly S., 2005. EPA PMF 1.1 user's guide. Prepared by the U.S. Environmental Protection Agency, National Exposure Research Laboratory, Research Triangle Park, E.U.A.
- [14] Polissar, A.V., P.K. Hopke, W.C. Malm, J.F. Sisler, 1998. Atmospheric Aerosol over Alaska: 2. Elemental Composition and Sources, Journal of Geophysics, 103, 19,045-19,057.
- [15] Ellison, S.L.R., Rosslein, M., Williams, A., 2000. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (QUAM). EURACHEM/CITAC
- [16] ISO/IEC, 2008. Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)