



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION DE LA CONCENTRACION
PROMEDIO DE PARTICULAS SUSPENDIDAS
EN LA ATMOSFERA, POR EL METODO
DE GRAN VOLUMEN.

(TESIS DESARROLLADA INDIVIDUALMENTE)

PABLO FERRAT PALACIOS
INGENIERO QUIMICO

1983



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

I N D I C E

- CAPITULO I. INTRODUCCION.
- CAPITULO II. FORMACION DE PARTICULAS EN LA ATMOSFERA.
- CAPITULO III. DETERMINACION DE LA CONCENTRACION PROMEDIO DE PARTICULAS SUSPENDIDAS EN LA ATMOSFERA, POR EL METODO DE GRAN VOLUMEN.
- CAPITULO IV. INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACION.
- CAPITULO V. RESULTADOS.
- CAPITULO VI. CONCLUSIONES.
- CAPITULO VII. BIBLIOGRAFIA.

I. INTRODUCCION.

En el contexto de la contaminación atmosférica, se denomina materiales particulados (o simplemente partículas), a cualquier líquido o sólido dispersado en la atmósfera; desde luego, la denominación anterior no incluye ni a las gotículas, ni a los cristales de agua.

Evidentemente las partículas y la atmósfera pueden considerarse como un sistema disperso complejo, en el cual, las partículas sólidas y líquidas constituyen las fases dispersas, y los gases atmosféricos el medio de dispersión. Desde el punto de vista de la Fisicoquímica, los sistemas dispersos (cuyo medio de dispersión sea un gas) se agrupan en: i. aerosoles (líquidos y sólidos) y ii. mezclas groseras de sólidos o líquidos en gases. Los aerosoles, como cualquier otra dispersión coloidal, se caracterizan por un tamaño de partícula intermedio entre las disoluciones de sustancias de bajo peso molecular y las mezclas groseras, (10^{-3} micras- varias micras). Sin embargo, la distinción entre ambas categorías no está bien definida debido a que, cerca del límite superior de tamaños, las características de los dos tipos de sistemas se confunden.

Por otra parte, Green y Lane (2) clasifican los sistemas dispersos gaseosos, cuyas partículas presentan velocidades terminales menores o iguales a la correspondiente a una gota de agua de 100 micras, en: i. Polvos, ii. Humos, iii. Nieblas. Esta división ha sido realizada teniendo en cuenta la naturaleza y mecanismo de formación de las partículas. Los polvos son dispersiones de sólidos en gas, formadas por procesos de desintegración mecánica de la materia. Su tamaño generalmente es mayor que el de las partículas de los humos y nieblas, sin embargo, eventualmente su distribución de tamaños puede extenderse a la región submicroscópica. Los polvos son siste

mas heterogéneos, de baja estabilidad en cuanto a lo que se refiere a su velocidad de sedimentación. Incluye tanto partículas formadas -- por una sola unidad, como las formadas por agregación de varias partículas más pequeñas. Su forma es generalmente irregular, y el número de partículas es relativamente bajo comparado con los humos.

El segundo grupo está constituido por las dispersiones de partículas líquidas y sólidas, cuyo tamaño esté en el rango (0.1 micras- 5 micras). Los mecanismos de formación de los humos son sumamente diversos, e incluyen procesos tales como: condensación, reacciones químicas y fotoquímicas, pulverización mecánica y eléctrica. El principal criterio para considerar a una dispersión como humo, es el tamaño de sus partículas, ya que cualquier dispersión con partículas lo suficientemente pequeñas, puede considerarse como humo, independientemente de su mecanismo de formación.

Las nieblas son las dispersiones de líquidos en gases, cuyo tamaño de partícula es relativamente grande (mayores de 10 micras). Usualmente las nieblas se forman por condensación de vapores, o bien, por la atomización de líquidos. Eventualmente las gotículas de una niebla -- pueden llevar consigo sustancias disueltas, o partículas suspendidas. El número de partículas en una niebla generalmente es muy bajo, mientras que la forma de las partículas puede considerarse esférica.

El tamaño de las partículas que se encuentran en el aire urbano, y en la atmósfera en general, es sumamente variado; algunas de ellas -- caen en el rango de las dispersiones coloidales (aerosoles), mientras que las más grandes deben considerarse como mezclas groseras. Como se verá posteriormente, los mecanismos que intervienen en la formación de las partículas, así como las condiciones físicas en que dichos mecanismos actúan, determinan el tamaño de las partículas resultantes. Los mecanismos de agregación o separación (nucleación, condensación, coagula --

ción) usualmente producen partículas más bien pequeñas; mientras que los mecanismos de desintegración mecánica de la materia, generalmente dan origen a partículas grandes.

El tamaño de las partículas es un parámetro importante debido a que al aumentar el grado de dispersión, el área interfacial crece considerablemente, y por lo tanto, los fenómenos superficiales empiezan a jugar un papel importante en las propiedades del sistema disperso. De hecho, muchas de las propiedades de gran trascendencia ambiental (como dispersión de la luz, y velocidad de sedimentación), son primordialmente función del tamaño de las partículas. Por ejemplo, las partículas mayores de 100 micras, sedimentan tan rápidamente en los lugares cercanos a su fuente de emisión, que constituyen más bien un problema local. Por otra parte, las partículas más finas se suspenden en el aire y consecuentemente tienen un mayor tiempo de residencia en la atmósfera. También los efectos toxicológicos son función (además de la composición química) del tamaño de las partículas; lo anterior es consecuencia de que las partículas más finas penetran en lo más profundo del aparato respiratorio, en donde no existe mucosa protectora. Consideraciones como las anteriores han dado origen a la clasificación de los materiales particulados de la atmósfera en: i. Partículas de rápida sedimentación (diámetros equivalentes mayores de 100 micras). ii. Partículas suspendidas (diámetros equivalentes menores a 100 micras). El presente trabajo se refiere exclusivamente a ésta última categoría, y persigue los siguientes objetivos: i. Describir brevemente los mecanismos de formación de las partículas suspendidas dentro de la atmósfera. ii. Desarrollar un algoritmo de máquina (en compilador Fortran) que calcule automáticamente la concentración de partículas suspendidas de acuerdo al método de Gray volúmen, y que además, estime el error típico inherente a di-

de determinación. iii. Basándose en los resultados del punto anterior, valorar la precisión del método del gran volumen. iv. Evaluar la calidad del aire de diversas localidades de la Ciudad de México - en el renglón de partículas suspendidas.

II. FORMACION DE PARTICULAS EN LA ATMOSFERA.

Las partículas de la atmósfera, como cualquier otro sistema disperso, se generan fundamentalmente por dos tipos de mecanismos:

I. Procesos de agregación de moléculas.

II. Procesos de dispersión .

I. En los primeros, las moléculas de la sustancia en cuestión se reúnen para formar partículas en el rango coloidal. Inicialmente, las moléculas se reúnen para formar un núcleo de condensación; dependiendo de su tamaño, dicho núcleo puede desaparecer, o crecer por condensación de vapores en su superficie hasta convertirse en partícula. Posteriormente algunas de estas partículas pueden crecer aún más a expensas de otras partículas más pequeñas; ó bien, cuando la concentración numérica de partículas es grande, pueden crecer uniéndose entre ellas mismas (coagulación).

II. En el segundo tipo de procesos, la fase dispersa se genera por medio de la ruptura de una sustancia que inicialmente se encuentra en un grado de subdivisión relativamente bajo. Las partículas generadas por este tipo de procesos generalmente son grandes; lo anterior es consecuencia de que conforme la ruptura disminuye el tamaño de las partículas, la nueva área superficial generada ocasiona que se incrementen las fuerzas de atracción partícula-partícula; a la larga, éstas fuerzas provocan la unión entre partículas, fijándose, de ésta manera, un límite a la disminución de tamaño.

La formación de partículas por procesos de agregación se inicia cuando los vapores de una sustancia de muy baja volatilidad se enfrían como consecuencia de su dilución en la atmósfera, ó bien,

como resultado de una expansión adiabática. Conforme la temperatura absoluta del sistema decrece, la presión de vapor de saturación de la substancia en cuestión también disminuye; eventualmente llega un momento en que la sobresaturación es lo suficientemente alta para que los vapores generen núcleos de condensación y cristalización; posteriormente dichos núcleos pueden convertirse en partículas sólidas o líquidas mediante la condensación (o cristalización) de vapores sobre su superficie. Generalmente éstos vapores son acarreados por aire y se encuentran a una temperatura mayor que la de la atmósfera circundante. Consiguientemente, al efectuarse el mezclado, sobreviene la transferencia de calor que a la larga ocasiona la formación de las partículas.

La presión de vapor y la temperatura absoluta resultantes del proceso de mezclado de dos volúmenes dados de gases, pueden obtenerse aplicando las ecuaciones de balance de energía y de materiales al proceso:

$$n_1 y_{i1} + n_2 y_{i2} = (n_1 + n_2) y_{im} \quad 2-2$$

$$n_1 C_{p1} (T_m - T_1) = -n_2 C_{p2} (T_m - T_2) \quad 2-1$$

En donde: n_1 y n_2 : número de moles en cada uno de los gases.

C_{p1} y C_{p2} : Son las capacidades caloríficas molares a presión constante.

T_1 y T_2 : Temperaturas absolutas de los gases.

T_m : Temperatura absoluta de la mezcla.

y_{im} : Fracción mol del componente condensable en la mezcla.

y_{i1} y y_{i2} : Fracciones mol de componente condensable en las gaseas.

Rearreglando la ecuación 2-1, obtenemos para T_m :

$$T_m = \frac{T_1 + (n_2/n_1)(C_{p2}/C_{p1})T_2}{1 + (n_2/n_1)(C_{p2}/C_{p1})} \quad 2-1-A$$

y después de introducir la ley de las presiones parciales de Dalton - en la ecuación 2-2, i.e.:

$$y_{i1} = P_1/P ; \quad y_{i2} = P_2/P ; \quad y_{im} = P_m/P$$

Tenemos para la presión parcial del vapor condensable en la mezcla -

$$(P_m): \quad P_m = \frac{P_1 + (n_2/n_1) P_2}{1 + (n_2/n_1)} \quad 2-2-A$$

Siendo P_1 y P_2 las presiones parciales del vapor en cada uno de los gases, y P la presión total.

Consiguientemente, la relación de sobresaturación (S) alcanzada por la mezcla, está definida por el cociente de P_m entre la presión de vapor de saturación (P_∞) a la temperatura correspondiente:

$$S = \frac{P_m}{P_\infty} = \frac{P_1 + (n_2/n_1) P_2}{[1 + (n_2/n_1)] \exp \left(\frac{-\Delta H}{R T_m} + C \right)} \quad 2-3$$

En la segunda igualdad de la ecuación anterior se ha utilizado la expresión de Clausius-Clapeyron para la presión de vapor de saturación. Consecuentemente C es una constante de integración, R es la constante universal del estado gaseoso y ΔH es la entalpia de sublimación por mol, para el caso de formación de partículas sólidas, o la entalpia de vaporización por mol, para el caso de formación de partículas líquidas.

Conforme el vapor alcanza un grado relativamente alto de sobresaturación comienza el proceso de formación de núcleos de condensación o de cristalización. Muchos de éstos núcleos desaparecen inmediatamente, - sin embargo, algunos alcanzan el tamaño adecuado para permitir la formación de la nueva fase.

QUILIBRIO ENTRE UNA SUPERFICIE CURVA Y SU VAPOR.

La presión de vapor de una superficie convexa es mayor que la correspondiente a una superficie plana. Similarmente, la presión de vapor de ésta última es aún mayor que la de una superficie cóncava. Es decir, la presión de vapor de una gotícula es mayor que la de una superficie con radio de curvatura infinito. Este aumento en la presión de vapor puede explicarse al considerar que la condensación de dn moles de vapor en una gotícula, necesariamente implica un aumento en su área superficial; consiguientemente la tensión superficial (γ) tiende a oponerse a la condensación, incrementando así la presión de vapor. Por otra parte, la condensación sobre una superficie plana no tiene ningún efecto sobre el área superficial, mientras que en la superficie cóncava, el área superficial disminuye con la condensación de vapores, de tal manera, que en éste último caso, la tensión superficial favorece la condensación.

La relación entre la presión de vapor sobre una partícula esférica y su radio de curvatura puede obtenerse al considerar la destilación isotérmica y reversible de dn moles de vapor de una superficie plana con presión de vapor P_0 , a una gotícula de radio r y presión de vapor P_r .

La energía libre de Gibbs, puede expresarse convenientemente como función de la temperatura, presión, y área superficial del sistema, i.e.: $F = F(T, P, A)$; consiguientemente al diferenciar totalmente tenemos:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{P,A} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{T,A} dP + \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{P,T} dA \quad 2-4$$

Por otra parte, la energía libre está definida como:

$$F = H - TS + \gamma A. \quad 2-5$$

En donde H representa la entalpia, S la entropia y γ la tensión superficial del sistema; por lo que al diferenciar totalmente esta definición tenemos:

$$dF = dH - TdS - SdT + \gamma dA \quad 2-5-A$$

Introduciendo en ésta última ecuación la definición de entalpia, y la primera y segunda leyes de la termodinámica:

$$dF = dE + PdV + VdP - TdS - SdT + \gamma dA$$

$$dE = \delta q_R - PdV = TdS - PdV$$

$$dF = VdP - SdT + \gamma dA \quad 2-5-B$$

Consiguientemente, al comparar las ecuaciones (2-4) y (2-5-B) obtenemos finalmente:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{P,A} = -S \quad 2-6; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_{T,A} = V \quad 2-7; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,P} = \gamma \quad 2-8$$

Si durante la condensación de $d\eta$ moles de vapor, el radio de la gotícula aumenta de r a $r+dr$, el incremento de energía libre superficial es de acuerdo a la ecuación (2-8);

$$\Delta F_1 = \gamma \int_r^{r+dr} 8\pi r dr = 4\pi \gamma r^2 \Big|_r^{r+dr} = 8\pi \gamma r dr \quad 2-8-A$$

Simultáneamente al proceso anterior, la presión de vapor sobre la gotícula disminuye de P_r a P_∞ , el cambio de energía libre es según la ecuación (2-7):

$$\Delta F_2 = \int_{P_r}^{P_\infty} VdP = d\eta RT \ln \frac{P_\infty}{P_r} \quad 2-7-A$$

asumiendo que los vapores se comportan idealmente.

El cambio total de energía libre es, por lo tanto:

$$\Delta F = -dn RT \ln \frac{P_r}{P_\infty} + 8\pi \gamma r dr \quad 2-9$$

En condiciones de reversibilidad la energía libre es un mínimo y el sistema está en equilibrio; i.e.: $\Delta F = 0$. Introduciendo éste criterio en la ecuación 2-9 tenemos:

$$dn RT \ln \frac{P_r}{P_\infty} = 8\pi \gamma r dr \quad 2-10$$

El número de moles puede expresarse en función del cambio de volumen por medio de la densidad del líquido ρ y de su peso molecular M , de la siguiente manera:

$$dn = \frac{\rho}{M} dV = \frac{\rho}{M} 4\pi r^2 dr \quad 2-11$$

Introduciendo ésta última ecuación en la relación 2-10, tenemos para la presión de vapor sobre la gotícula:

$$P_r = P_\infty \exp\left(\frac{2\gamma M}{\rho RT} \frac{1}{r}\right) \quad 2-12$$

Esta importantísima relación debida a Gibbs y Thomson, ha sido verificada experimentalmente para varias sustancias y diversos tamaños de partícula. En su desarrollo se ha supuesto implícitamente que la tensión superficial no varía con el tamaño de la partícula; sin embargo, para gotículas pequeñísimas ($r < 10^{-6}$ cm.), el número de moléculas es tan pequeño que no es posible diferenciar entre moléculas en la superficie y en el seno del líquido, por lo que son de esperarse variaciones en la tensión superficial. Si bien en el presente trabajo se ha presentado la ecuación 2-12 para partículas líquidas, su aplicabilidad se extiende a la formación de partículas sólidas, i.e., el aumento de presión de vapor en una partícula sólida también está dado por la relación 2-12. (3).

La ecuación de Gibbs - Thomson predice que conforme las partículas

disminuyan de tamaño su presión de vapor aumentará; mientras que --
al crecer, su presión de vapor, tiende asintóticamente a la presión
de vapor de una superficie plana. Esta relación también puede escri-
birse como:

$$\ln(P_r/P_\infty) = (2 \gamma M / \rho R T) (1/r) \quad 2-12-A$$

Consiguientemente la regresión del $\ln(P_r/P_\infty)$ en r describe una -
hipérbola como la que se muestra en la figura 2-1. Por otra parte-
es bien sabido que el vapor de una especie condensable está en equi-
librio con su respectiva fase condensada, si la presión del vapor -
es igual a la presión de saturación. Cuando la presión del vapor --
excede a la de saturación los vapores se condensan hasta que desa-
parezca el exceso. Por lo contrario, si la presión del vapor sobre-
la fase condensada fuese menor que la presión de saturación, se eva-
poraría más líquido (o sublimaría más sólido) hasta que nuevamente
se igualasen ambas presiones. La ecuación de Gibbs-Thomson define -
el tamaño de la partícula (r) que se encuentra en equilibrio con -
una determinada relación de sobresaturación. Todas las partículas -
cuyo radio de curvatura sea menor, no están lo suficientemente sob-
resaturadas y por lo tanto tenderán a evaporarse. Sin embargo, --
aquellas partículas cuyo tamaño sea mayor que el radio crítico, es-
tán demasiado sobresaturadas y por lo mismo, el vapor se condensará
sobre la partícula.

Este fenómeno se ha representado esquemáticamente en la figura -
2-1. Supóngase que para la sobresaturación alcanzada por la mezcla-
de gases a diferentes temperaturas (ecuación 2-3), el tamaño de par-
tícula que se encuentra en equilibrio con dicha sobresaturación sea
 r_m . Cualquier partícula b presente en ésta misma sobresaturación, -
y de tamaño más pequeño, estaría en equilibrio con su vapor a una -
relación de sobresaturación de P_b/P_∞ ; como $P_b/P_\infty > P_m/P_\infty$, la --

partícula necesita aumentar la presión de vapor para alcanzar el equilibrio y consecuentemente tenderá a evaporarse.

La partícula C con un radio de curvatura mayor que el radio crítico, necesita para estar en equilibrio con su vapor una relación de sobresaturación de P_c/P_∞ ; como en éste caso $P_c/P_\infty < P_v/P_\infty$, la presión de vapor sobre la partícula debe disminuir y por lo tanto se condensará vapor en la partícula aumentando ésta última de tamaño.

NUCLEACION HOMOGÉNEA

La nucleación homogénea es el proceso de formación de núcleos de condensación y cristalización, a partir de los vapores sobresaturados, sin el concurso de partículas previamente existentes. De acuerdo a la discusión anterior, para que ocurra condensación, es necesario que estén presentes núcleos de un tamaño mayor al definido por la ecuación de Gibbs-Thomson. En una atmósfera completamente libre de iones y otras partículas, el proceso de condensación no debería ocurrir sino a sobresaturaciones sumamente elevadas. Por ejemplo, para que los vapores de agua condensaran sobre una sola molécula ($\approx 2 \times 10^{-3}$ cm.), se requeriría una relación de sobresaturación del orden de varios cientos. Sin embargo, se ha observado experimentalmente, que la formación de la fase particulada tiene lugar a sobresaturaciones muchísimo menores. Para explicar éste hecho, Volmer (4) ha postulado que continuamente se forman agregados de la fase condensada, en virtud del movimiento estocástico de las moléculas. La mayoría de éstos agregados desaparece inmediatamente, empero, algunos de ellos sobrepasan el radio crítico necesario para el crecimiento de la nueva fase.

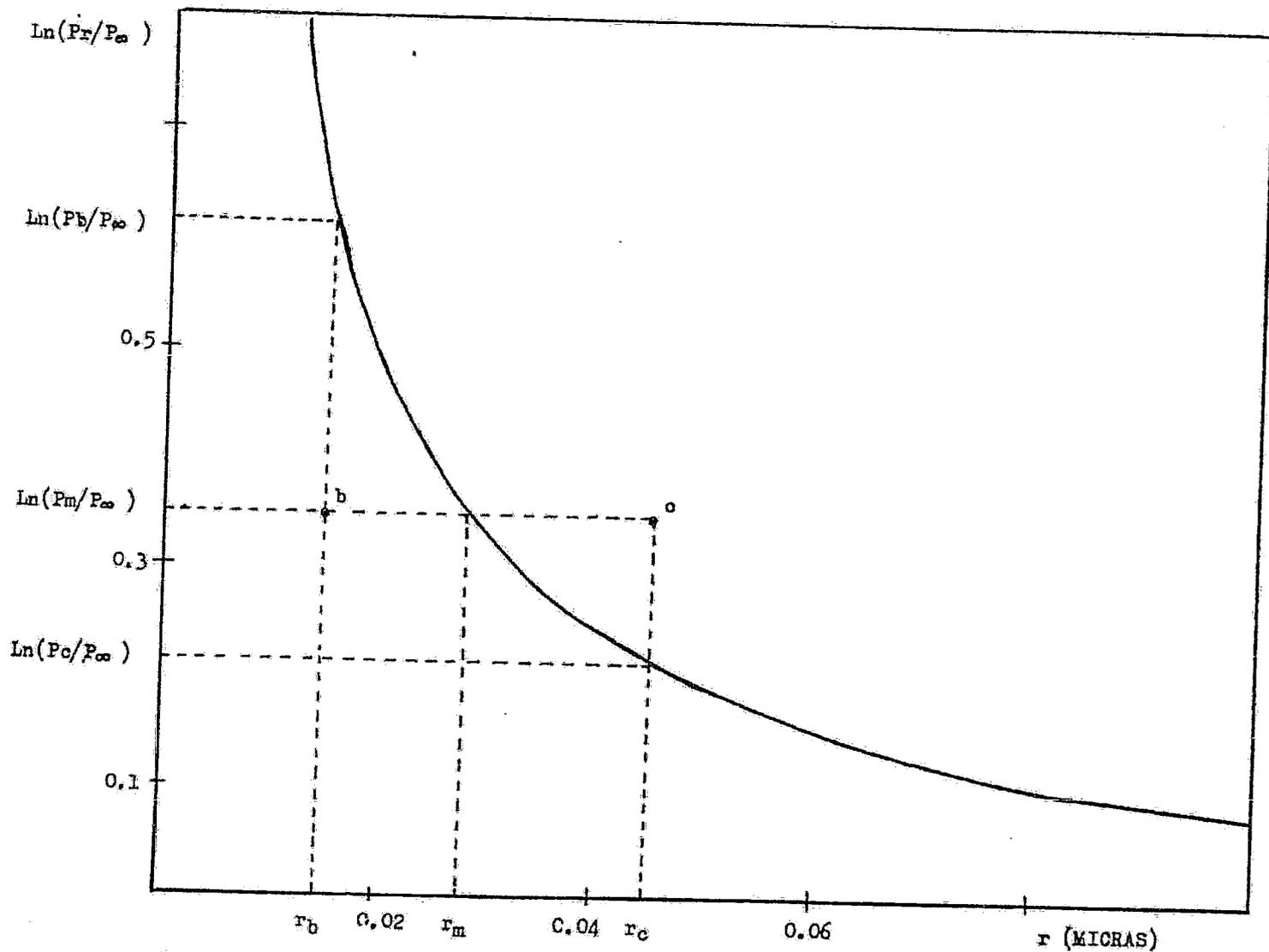


FIG. 2-1 RADIO CRITICO DE LA PARTICULA COMO FUNCION DEL LOGARITMO DE LA RELACION DE SOBRESATURACION.

NUCLEACION HETEROGENEA.

Se denomina nucleación heterogénea, al proceso de formación de núcleos de condensación y cristalización, con la intervención de otras partículas sólidas extrañas. Desde luego, en éste tipo de procesos, no solo es importante la naturaleza de la especie condensable, sino también, la de las partículas extrañas que intervienen en la nucleación. La condición de equilibrio entre la partícula y los vapores que la rodean se ve profundamente afectada por factores tales como: porosidad, solubilidad y carga eléctrica de las partículas extrañas; Sin embargo, invariablemente la presencia de otras partículas facilita la condensación.

Partículas insolubles.

La nucleación heterogénea en partículas insolubles, comienza con la adsorción de los vapores en la superficie sólida de dichas partículas. A continuación se revisan las condiciones en que éste proceso se lleva a cabo. Análogamente a los líquidos, las moléculas o iones localizados en la superficie de un sólido están sujetas a fuerzas atractivas no completamente balanceadas; consiguientemente, dichas moléculas o iones superficiales tienden a equilibrar sus fuerzas residuales adsorbiendo los vapores o gases que se encuentren en los alrededores de la superficie.

La cantidad de gas o vapor que adsorbe la superficie de un sólido, fundamentalmente es función de los siguientes factores:

I. Área superficial del adsorbente.

Se ha postulado que todos los sólidos tienen la capacidad de adsorber una cierta cantidad de gases o vapores; sin embargo, la magnitud de la adsorción únicamente es apreciable cuando el sólido posee una área interfacial por unidad de masa relativamente grande. Debido-

a lo anterior, es costumbre expresar la cantidad de gas adsorbido -- como el volumen (reducido a condiciones normales de presión y temperatura) por unidad de masa de adsorbente. Los aerosoles y otras partículas comunmente presentes en la atmósfera, satisfacen plenamente ésta condición debido a su alto grado de dispersión. Por éste motivo, éstas partículas pequeñas, generalmente presentan gran potencialidad para actuar como buenos adsorbentes.

II. Naturaleza del adsorbente y del adsorbato.

El volumen de gas adsorbido por unidad de masa de adsorbente, invariablemente aumenta conforma la temperatura crítica del gas en cuestión sea mayor. Lo anterior sugiere que la adsorción es un proceso selectivo, aún en el caso de la adsorción de Van der Waals en donde las fuerzas involucradas no son específicas. Consiguientemente, en una mezcla de gases y vapores como lo constituye la atmósfera, es de esperarse, que los vapores de la especie más sobresaturada se adsorban preferentemente a los de aquellas otras cuya licuefacción sea algo más difícil.

III. Presión y temperatura del sistema.

Similarmente a los procesos de condensación, la adsorción también es una transformación exotérmica. La magnitud del calor de adsorción física, generalmente es muy parecido al calor de condensación correspondiente. Sin embargo, por lo regular, la adsorción física es más exotérmica. Por otra parte, la actividad de las superficies sólidas --- usualmente no es uniforme; algunos sitios presentan mayor actividad a la adsorción, y conforme éstos lugares van recubriéndose, la entalpia de adsorción se hace cada vez menos exotérmica. En éste tipo de fenómeno, se establece un equilibrio verdadero entre la fase adsorbida y el gas que rodea al sólido; por ésta razón, la temperatura (T) y ---

presión de equilibrio (P) para un proceso isostérico están relacionadas como en cualquier cambio de fase por la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$-\frac{d[\ln P]}{dT} = \frac{\Delta H_{ads.}}{RT^2} \quad 2-13$$

En donde $\Delta H_{ads.}$ es el calor característico de adsorción por mol de adsorbato, para un grado de recubrimiento de la superficie definido. Como invariablemente $\Delta H_{ads.} < 0$, la disminución en la temperatura favorece la adsorción ya que se necesita una presión menor para alcanzar el mismo grado de recubrimiento. Lo anterior también puede observarse en la relación para el cambio de energía libre en un proceso isotérmico:

$$\Delta F_{ads.} = \Delta H_{ads.} - T \Delta S_{ads.} \quad 2-14$$

como para la adsorción $\Delta H_{ads.}$ y $\Delta S_{ads.}$ son menores de cero; este proceso se realizará espontáneamente ($\Delta F_{ads.} < 0$) mientras menor sea la temperatura.

La entalpia de adsorción varía moderadamente con la temperatura (5). Si para el intervalo de temperaturas considerado dicha variación es pequeña, la ecuación 2-13 puede integrarse directamente para dar:

$$\ln P = \frac{\Delta H_{ads.}}{R} \frac{1}{T} + C_1 \quad 2-13-A$$

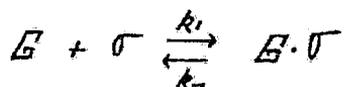
en donde C_1 es una constante de integración y $\Delta H_{ads.}$ sería el calor de adsorción promedio sobre el intervalo considerado. Consiguientemente para un proceso isostérico, el $\ln P$ en función del T^{-1} describe una línea recta con pendiente $\Delta H_{ads.}/R$. Al comparar dos procesos isostéricos, se observará que a temperaturas relativamente bajas, la presión de equilibrio es mayor para el proceso con mayor volumen de gas adsorbido.

La relación existente entre la presión y el volumen de gas adsorbido por unidad de masa de adsorbente, a temperatura constante y en-

condiciones de equilibrio; puede visualizarse en las isotermas de adsorción. Actualmente se han identificado cinco tipos de isotermas, las cuales se muestran en la figura 2-2. En las isotermas del tipo I, el volumen adsorbido aumenta rápidamente al incrementarse la presión, posteriormente aumenta muy lentamente, y por último, se alcanza un valor límite.

Adsorción monomolecular.

Langmuir, basándose en el hecho de que las fuerzas intermoleculares disminuyen al aumentar la distancia; postuló que la película de gas adsorbido debía estar formada por una capa monomolecular. Además, visualizó el proceso de adsorción como la resultante de dos acciones opuestas: condensación de moléculas de gas en la superficie del sólido, y evaporación de la superficie a la fase gaseosa. Debido a que la magnitud de la adsorción se incrementa con la superficie del sólido y si únicamente es posible la formación de una capa monomolecular, la velocidad de condensación debe ser proporcional a la fracción de superficie libre $(1 - v/v_m)$; en donde v es el volumen adsorbido por unidad de masa de adsorbente a la presión P ; y v_m es el volumen necesario para cubrir un gramo de adsorbente con una película monomolecular de adsorbato. Si la adsorción involucra la unión de una molécula de adsorbato (G) con un sitio activo en la superficie del sólido (σ), i.e.:



La velocidad de adsorción (r_1), de acuerdo a una expresión análoga a la ley de acción de masas está dada por (6):

$$r_1 = k_1 (1 - v/v_m) P \quad 2-15$$

Introduciendo la ecuación de Arrhenius:

$$k_1 = \alpha_1 e^{-E_a/RT} \quad 2-1$$

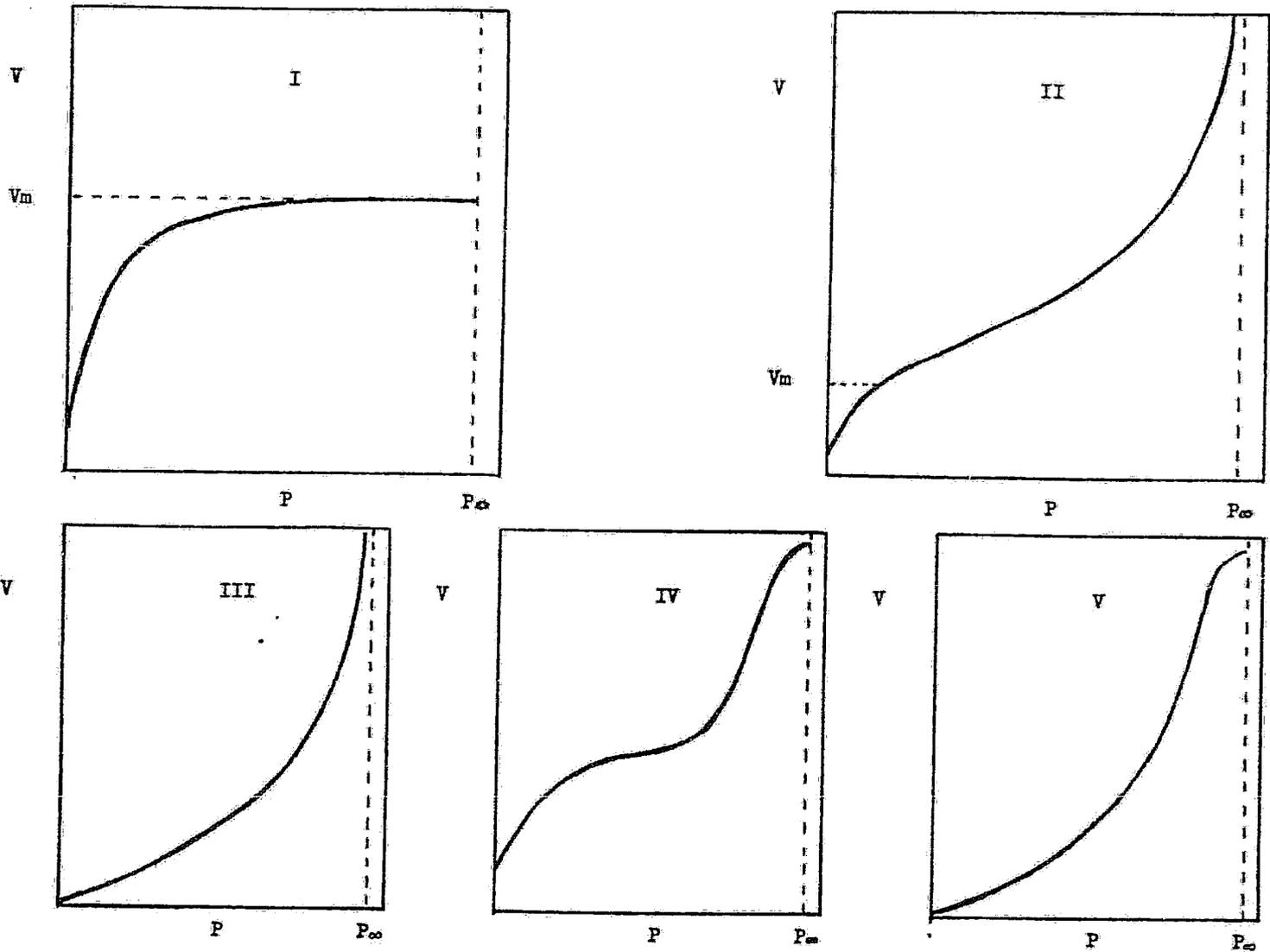


Fig. 2-2. TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORCION. (V: VOLUMEN ADSORBIDO POR GRAMO DE ADSORBENTE; V_m : VOLUMEN NECESARIO PARA CUBRIR 1GR. DE ADSORBENTE CON UNA CAPA MONOMOLECULAR; P: PRESION DE EQUILIBRIO DEL GAS; P_{∞} : PRESION DE VAPOR DE SATURACION)

En donde E_a representa la energía de activación necesaria para la adsorción y α_1 es una constante, tenemos:

$$r_1 = \alpha_1 e^{-E_a/RT} (1 - v/v_m) P \quad 2-15-A$$

Similarmente la velocidad de desorción (r_{-1}) está dada por:

$$r_{-1} = \alpha_{-1} e^{-E_a'/RT} (v/v_m) \quad 2-17$$

En esta última ecuación E_a' es la energía de activación para la desorción y α_{-1} es otra constante. En el equilibrio la velocidad de adsorción es igual a la de desorción:

$$\alpha_1 e^{-E_a/RT} (1 - v/v_m) P = \alpha_{-1} e^{-E_a'/RT} (v/v_m) \quad 2-18$$

Si definimos una constante a' de tal manera que:

$$\frac{1}{a} = \frac{\alpha_{-1}}{\alpha_1} e^{\Delta E/RT} = \frac{\alpha_{-1}}{\alpha_1} e^{-\Delta H_{ads}/RT} \quad 2-19$$

(Siendo $\Delta E = E_a - E_a'$ y ΔH el cambio de número de moles de gas en el proceso) ; obtenemos finalmente para el volumen de gas adsorbido:

$$v = \frac{v_m a P}{1 + a P} \quad 2-20$$

Como ya se mencionó con anterioridad, la entalpia de adsorción varía con el recubrimiento de la superficie. Por ésta razón la variable a' estrictamente no es una constante; sin embargo muchas isothermas experimentales del tipo I se ajustan razonablemente a la ecuación 2-20. Lo anterior hace suponer que para éstos casos, la variación de ΔH_{ads} es lo suficientemente pequeña para justificar que a' sea considerada una constante que depende únicamente de la temperatura.

La isoterma de Langmuir es especialmente útil para describir procesos de adsorción química, o bien, para adsorción física a presiones bajas (o temperaturas moderadamente altas). De acuerdo a la ecuación 2-20, a presiones muy bajas el volumen adsorbido varía linealmente con la presión: $v = v_m a P$; y a presiones cercanas a la presión de saturación se alcanza un volumen adsorbido límite: $v = v_m$; lo cual está perfectamente de acuerdo con la forma de las isothermas de tipo I.

Adsorción multimolecular.

El proceso de adsorción física a presiones altas (ó temperaturas bajas) no está restringido a la formación de una capa monomolecular, sino que puede continuar hasta que la película de gas adsorbido tenga muchas moléculas de espesor. Esta adsorción multimolecular puede efectuarse tanto en superficies cóncavas como en superficies planas o convexas (7).

Como puede observarse en la figura 2-2, las isotermas de tipo II se comportan inicialmente de una manera análoga a las isotermas de Langmuir; sin embargo, a presiones algo mayores se vuelven convexas hacia el eje de las abscisas. Esta parte convexa de las isotermas ha sido interpretada de muy diversas maneras; para algunos investigadores refleja la condensación de gas en los capilares del adsorbente. Para otros, indica la formación de una capa adsorbida de espesor multimolecular. Con el propósito de explicar éste tipo de isotermas, -- Brunauer, Emmett y Teller (5) asumieron los siguientes postulados: --

- i. La adsorción es multimolecular.
- ii. Las fuerzas implicadas en la condensación (fuerzas de Van der Waals) son también las principalmente responsables de la energía de unión para la adsorción multimolecular.
- iii. El calor de adsorción promedio es válido para el primer estrato (E_1); mientras que para la segunda y subsiguientes capas se aplica el calor de licuefacción (E_L).

En el equilibrio, la velocidad de condensación en la $i-1$ capa es igual a la velocidad de evaporación en la i -ésima capa; si se considera un número infinito de estratos, se obtiene la relación:

$$v = \frac{v_m C P}{(P_0 - P) [1 + (C - 1)(P/P_0)]}$$

En donde C es una constante a determinada temperatura aproximadamente igual a :

$$C \approx \exp\left(\frac{E_L - E_L}{RT}\right)$$

V : es el volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente a la presión P y temperatura T , reducido a condiciones normales.

V_m : es la capacidad de la monocapa reducida a condiciones normales.

P_0 : es la presión de saturación de una superficie plana a la temperatura T .

Como era de esperarse, la ecuación anterior se reduce a la isoterma de Langmuir a presiones mucho menores a la presión de saturación, mientras que a presiones cercanas a P_0 , el volumen adsorbido tiende a ser considerable. Las isotermas del tipo III son análogas a las del tipo II, excepto en que a presiones bajas el volumen adsorbido no se incrementa tan rápidamente. Estas isotermas surgen -- excepcionalmente cuando la licuefacción es más exotérmica que la adsorción; i.e.: $C < 1$.

Para explicar las isotermas de los tipos IV y V, se ha postulado -- que en los sólidos que exhiben éste comportamiento no solo hay adsorción multimolecular, sino además condensación en poros y capilares. Como puede observarse en la figura 2-2, a presiones cercanas a la presión de saturación, el volumen adsorbido deja de crecer; -- aparentemente éste valor límite se alcanza cuando los poros y capilares del adsorbente se encuentran totalmente llenos.

Si el espesor de la película adsorbida queda restringida a n capas monomoleculares se obtiene la siguiente relación:

$$V = \frac{V_m C X}{(1 - X)} \left[\frac{1 - (n+1) X^n + n X^{n+1}}{1 + (C-1) X - C X^{n+1}} \right] \quad 2-22$$

siendo X igual a : $X = P/P_0$, y las demás literales tienen el mismo significado que en la ecuación 2-21. Nuevamente, ésta última relación-

se reduce a la isoterma de Langmuir para $\eta=1$ a la ecuación 2-31 para $\eta=\infty$.

De acuerdo a la discusión anterior, la adsorción física es un proceso análogo a la condensación en varios aspectos ; ambos procesos son exotérmicos y se facilitan con la disminución en la temperatura; también ambos procesos se favorecen mientras mayor sea la temperatura crítica de los vapores en cuestión. Sin embargo, - existe una diferencia esencial: mientras que la condensación de vapores en superficies planas o convexas solo puede realizarse a presiones de vapor mayores a la correspondiente presión de saturación; la adsorción puede efectuarse (aún en superficies convexas) a presiones de vapor mucho menores a la presión de saturación. Consiguientemente en una mezcla de vapores, gases y partículas se adsorberá preferentemente la especie más sobresaturada . - Si eventualmente la partícula queda cubierta por una o varias capas monomoleculares de vapor adsorbido, a partir de ese momento, - se comporta como un agregado de radio equivalente. Posteriormente éste "agregado" sirve como núcleo de condensación, ya que según la relación de Gibbs-Thomson la sobresaturación necesaria para la condensación disminuye rápidamente al aumentar el tamaño de la partícula.

Porosidad.

Como ya se mencionó con anterioridad la presión de vapor sobre una superficie cóncava es aún menor que la presión de saturación -- de una superficie plana; lo anterior es consecuencia inmediata de la ecuación de Gibbs-Thomson ya que para una curvatura cóncava:

$r < 0$ y $P < P_0$. Consiguientemente, la presencia de poros o capilares en las partículas extrañas puede favorecer la condensación si la -- interfase resultante entre el líquido y el gas es cóncava; como se -- verá a continuación, lo anterior únicamente sucede cuando el líquido muestra alguna extensión sobre las paredes del capilar.

Cuando una gota del líquido entra en contacto con una superficie sólida, puede extenderse completamente formando un ángulo de contacto entre ambas fases de cero grados. Generalmente la extensión no -- es tan completa y ambas fases definen un ángulo de contacto θ dado -- por:

$$\theta = \arccos \left(\frac{W_{s/l}}{\gamma_{l/A}} - 1 \right) \quad 2-23$$

en esta última ecuación $W_{s/l}$ representa el trabajo de adhesión entre la superficie sólida y el líquido; y $\gamma_{l/A}$ es la tensión superficial del líquido en cuestión. Según la ecuación anterior, conocida como -- ecuación de Young, existe cierta extensión cuando las fuerzas de -- atracción entre sólido y líquido son iguales o mayores a las fuer -- zas de cohesión en el mismo líquido; es decir, si: $W_{s/l} \geq \gamma_{l/A}$, θ adquiere valores en el intervalo: $0^\circ < \theta \leq 90^\circ$. Por lo contrario puede decirse que no hay extensión si $\gamma_{l/A} > W_{s/l}$ y por lo tanto: $90^\circ < \theta < 180^\circ$.

El ángulo de contacto también puede ponerse en función del radio -- de curvatura del menisco que forma el líquido en el capilar de la -- siguiente manera;

$$\cos \theta = - \frac{\gamma_c}{\gamma_m} \quad \begin{matrix} \gamma_c \leq \gamma_m \leq \infty \\ -\infty \leq \gamma_m \leq -\gamma_c \end{matrix} \quad 2-24$$

donde r_m representa el radio de curvatura del menisco y r_c es el radio del capilar. De esta última ecuación puede verse que cuando el líquido se extiende sobre el sólido; $0 \leq \cos \theta \leq 1$, la curvatura del menisco es cóncava ($r_m < 0$); y por lo contrario, si no hay extensión, el menisco adquiere forma convexa. Por último, la condición de equilibrio entre el líquido condensado en el seno de un capilar y el vapor que lo rodea puede expresarse en función del ángulo de contacto introduciendo la ecuación 2-24 en la relación de Gibbs-Thomson:

$$\ln \frac{P_m}{P_\infty} = - \frac{2 \gamma M}{\rho R T} \frac{\cos \theta}{r_c} \quad 2-25$$

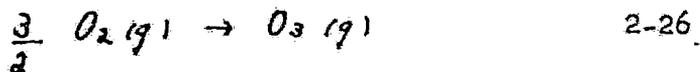
En esta última expresión se hace evidente que sólo resultará un abatimiento en la presión de vapor $P_m < P_\infty$ si $\theta < 90^\circ$; y mientras más completa sea la extensión $\theta \rightarrow 0^\circ$ más notable será la disminución en P_m . Consecuentemente, para que una partícula porosa actúe eficientemente como núcleo de condensación, no sólo es necesario que el diámetro de sus poros sea lo suficientemente pequeño, sino además, debe ser hidrofílica a el líquido en cuestión. Similarmente a la nucleación en una superficie convexa, el mecanismo involucra inicialmente la adsorción de una monocapa en las paredes del capilar; y una vez que la película de vapor adsorbido está completa sobreviene la condensación. De acuerdo a la relación 2-25, la condensación en una superficie cóncava puede ocurrir a presiones de vapor menores a la presión de saturación; en estas condiciones la condensación no se distingue esencialmente de la adsorción, de hecho, la ecuación 2-25 ha sido postulada para explicar el fenómeno de histéresis observado en la adsorción.

FORMACION DE PARTICULAS POR REACCIONES QUIMICAS Y FOTOQUIMICAS.

El hombre y algunos procesos naturales introducen en la atmósfera una enorme cantidad de gases y vapores, que al reaccionar térmica o fotoquímicamente entre ellos mismos, o con alguno de los componentes de la atmósfera, producen aerosoles.

Como los gases están dispersados molecularmente, las reacciones se realizan a nivel intermolecular; y por lo tanto, las sustancias recientemente formadas se encuentran también molecularmente dispersadas. Cuando los productos de estas reacciones son estables y presentan presiones de vapor de saturación despreciables a las temperaturas usuales de la atmósfera, sobreviene la sobresaturación necesaria para la nucleación. Consiguientemente, la formación de partículas sólidas o líquidas por interacción química de dos o más gases, esencialmente también es un proceso de condensación (2).
Necesidades de energía en las reacciones atmosféricas.

Para que una reacción térmica ocurra espontáneamente es necesario que la energía libre de Gibbs disminuya durante el proceso. Por lo contrario, cuando $\Delta F^\circ > 0$ la constante de equilibrio es muchísimo menor que la unidad y por lo tanto puede afirmarse que casi no hay transformación alguna. Un ejemplo de lo anterior lo constituye la formación termoquímica de ozono a partir de oxígeno molecular, según la reacción (8):



Para este proceso el cambio estandar de energía libre a una temperatura T de 298 °K es: $\Delta F_{298}^\circ = 59.1$ Kcal. y la constante de equilibrio:

$$K = e^{-\Delta F^\circ / RT} \approx 10^{-28} \quad 2-27$$

es decir, la transformación térmica representada por la ecuación -

1-20 prácticamente no se lleva a cabo.

Además de la condición anterior, las colisiones entre las moléculas de los reactivos deben de proveer la energía de activación necesaria para la reacción; mientras mayor sea la temperatura del sistema, mayor será la energía cinética promedio de los reactivos, y por lo tanto, un mayor número de colisiones producen reacción. Como consecuencia de la homeostásis que opera en la atmósfera, la temperatura de ésta última está restringida a un rango relativamente pequeño, y por lo mismo, no suministra la energía necesaria para la mayoría de las reacciones. De acuerdo a lo anterior, las únicas reacciones térmicas de importancia en la atmósfera son aquellas para las cuales $\Delta F^\circ < 0$ y cuya energía de activación sea muy pequeña o cero. Como generalmente es válido que las reacciones en que intervienen átomos y radicales libres tengan una energía de activación pequeña (9), es de esperarse que las reacciones térmicas usuales en la atmósfera sean aquellas en las que intervienen estas especies.

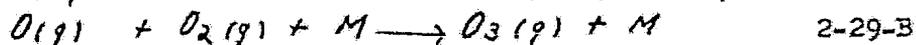
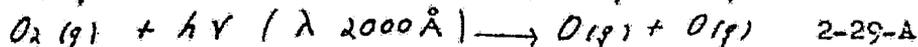
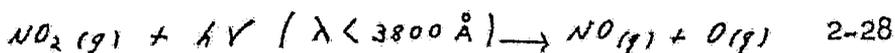
Por otra parte, la energía de activación no necesariamente debe provenir de la energía cinética de las moléculas. En efecto, los gases y vapores introducidos en la atmósfera están continuamente expuestos a la radiación solar y a través de la difusión y turbulencia pueden alcanzar las capas superiores de la atmósfera en donde quedan expuestos a fotones de alta energía. Si los átomos y moléculas de las sustancias en cuestión absorben un cuanto de energía radiante de la frecuencia adecuada, la consiguiente excitación electrónica, puede suministrar la energía de activación necesaria para la reacción.

En algunos casos la reacción atmosférica sucede espontáneamente, por lo que la acción de la radiación solar es aumentar la veloci -

dad específica de reacción al suministrar la energía de activación, i.e.: su función esencialmente es la de un catalizador. Sin embargo, el efecto de la radiación solar no se restringe exclusivamente al papel anterior; muchos de los procesos atmosféricos más importantes no son espontáneos térmicamente, empero, la absorción de fotones de alta energía puede incrementar la energía libre de los reactivos lo suficiente para hacer que el cambio si sea espontáneo (1). Dos ejemplos de lo anterior los tenemos en la descomposición del dióxido de nitrógeno y en la formación de ozono, según las ecuaciones:



Puesto que $\Delta F_{298}^{\circ} K > 0$ para ambas reacciones, solo una pequeñísima fracción de los reactivos se transforma térmicamente en productos; en cambio, los procesos fotoquímicos:



proceden con facilidad. De acuerdo a la discusión anterior, puede concluirse que las reacciones fotoquímicas desempeñan un papel preponderante en las reacciones atmosféricas en general, y en especial, en las reacciones que producen aerosoles. Las restricciones fundamentales a que obedecen las reacciones promovidas por la absorción de fotones están contenidas en las dos leyes de la fotoquímica: la primera ley, o ley de Grotthus-Draper, establece que únicamente la radiación absorbida tiene la potencialidad de provocar reacción. Sin embargo, lo anterior no implica que todas las moléculas fotoactivadas sufran cambios químicos. En algunas ocasiones, la molécula activada re-emite el exceso de energía como radiación de igual o mayor longitud de onda. También es posible que la molécula activada

transfiera dicho exceso de energía a alguna otra molécula con la que colisione dejándola activada.

La segunda ley de la fotoquímica afirma que en el proceso fotoquímico primario, los átomos o moléculas únicamente absorbieron un cuanto de la energía radiante que causó la activación. Consiguientemente, el incremento de energía por molécula es: $\Delta E = h\nu$; y por mol:

$$\Delta E = N h \nu \quad 2-30$$

en donde N es el número de Avogadro; h la constante de Planck y ν la frecuencia de la radiación. La cantidad de energía definida por la ecuación anterior recibe el nombre de 1 Einstein.

Procesos subsecuentes a la absorción de luz.

Como consecuencia de la absorción de fotones, las moléculas pueden quedar activadas o disociarse. El que uno u otro proceso ocurra depende fundamentalmente de la energía, y por lo tanto, de la frecuencia de la radiación absorbida. Como los átomos y moléculas exclusivamente pueden absorber un cuanto de luz, la energía contenida en un Einstein de radiación infrarroja (30 Kcal/mol) no es suficiente para romper los diversos enlaces entre los átomos de la mayoría de las moléculas. En contraste, un Einstein de radiación ultravioleta (143 Kcal/mol) si posee la energía necesaria para efectuar dicha disociación. Un ejemplo de la influencia de la energía de los fotones sobre el proceso posterior a la absorción lo tenemos en el dióxido de nitrógeno; este compuesto absorbe energía radiante tanto en la región visible del espectro como en la ultravioleta. Sin embargo, la fotodisociación descrita en la ecuación 2-28 solo se efectúa con radiaciones de longitud de onda menores a 3,00Å; por arriba de este valor la absorción de fotones únicamente-

deja moléculas de dióxido de nitrógeno activadas. La trascendencia de la fotodisociación estriba en el hecho de que los productos de este proceso son átomos o radicales libres, los cuales pueden desencadenar un gran número de reacciones térmicas al combinarse entre ellos mismos o bien con otras moléculas. Como se verá posteriormente, algunas de las reacciones importantes en la atmósfera urbana son las fotodisociaciones de compuestos como: dióxido de nitrógeno, aldehidos y cetonas.

Las moléculas que no son fotodisociadas sino únicamente activadas, a su vez, pueden sufrir los siguientes procesos: si la molécula activada no colisiona con otro átomo o molécula durante el brevísimo lapso que dura la excitación, el exceso de energía es re-emitido parcial o totalmente como radiación de menor o igual frecuencia. A este proceso se le conoce con el nombre de fluorescencia o fosforescencia dependiendo de su velocidad. Solo eventualmente la frecuencia de la radiación emitida es mayor que la de la radiación incidente, lo cual implica algún otro efecto cuántico como la transformación de energía cinética en energía radiante (efecto bremsstrahlung). Por lo contrario, cuando la molécula activada si colisiona con alguna otra molécula, el exceso de energía se transfiere a esta última y se extingue parcial o totalmente la emisión de energía radiante. Como consecuencia de ésta transferencia la molécula receptora puede quedar activada: $A^* + A_1 \rightarrow A + A_1^*$ 2-31

también es posible que durante la colisión ambas moléculas se combinen químicamente; o bien, que la molécula activada disocie a la molécula extintora de la fluorescencia, i.e.:



Una característica importante de éste tipo de proceso, es el --

hecho de que en muchas ocasiones la molécula que se disocia es -- transparente a la radiación que si activa a F ; de tal manera que -- únicamente con el concurso de ésta última puede efectuarse la diso -- ciación. Por ésta razón a este proceso se le conoce como fotosensi -- bilización, y a la molécula absorbente que suministra la energía -- necesaria para la disociación se le denomina fotosensibilizador. Co -- mo puede observarse en la ecuación 2-32 el fotosensibilizador única -- mente sirve de transportador temporal de energía, ya que después de la colisión regresa a su estado basal. Como ejemplo de fotosensibi -- lización en la atmósfera puede citarse la disociación de los hidro -- carburos en radicales alquilo por colisión con moléculas de oxíge -- no activadas (10). Por último debe observarse que análogamente a -- los procesos de fotodisociación, los productos de la extinción de -- la fluorescencia generalmente son átomos y radicales libres; los -- cuales, posteriormente, pueden desencadenar un gran número de reac -- ciones térmicas.

Otra manera importante en que las reacciones térmicas de la at -- mósfera pueden evitar la barrera energética representada por la ener -- gía de activación es mediante el concurso de un catalizador. En -- efecto, algunas reacciones termoquímicas, si bien son espontáneas, -- requieren un tiempo infinito para alcanzar el punto de equilibrio; -- lo anterior únicamente implica que aún cuando existe la potenciali -- dad para el cambio químico, la velocidad específica de reacción es -- muy pequeña como consecuencia de la gran energía de activación nece -- saria para la transformación. Sin embargo, cuando éstas mismas reac -- ciones se realizan en la presencia de algún catalizador adecuado, -- la velocidad de reacción aumenta considerablemente, pudiendo así, -- llegar a una rápida terminación.

Invariablemente los catalizadores se regeneran al final de la -- reacción, de tal suerte que los estados inicial y final de la reac - ción no catalítica son los mismos que para el proceso catalítico. Co mo la energía libre de Gibbs es una función de estado, el cambio es - tandar de ésta variable termodinámica es el mismo para ambos proce - sos y de acuerdo a la relación 2-27, la posición del equilibrio tam - poco se modifica. Además como la constante de equilibrio K puede ex - presarse como el cociente de las velocidades específicas de reacción: $K = k_1/k_{-1}$, debe concluirse que los catalizadores incrementan la ve - locidad de reacción en ambos sentidos.

La habilidad de los catalizadores para acelerar las reacciones se debe fundamentalmente a que suministran un mecanismo alternativo, en el cual la energía de activación generalmente es menor que para el - proceso térmico.

Catálisis por contacto.

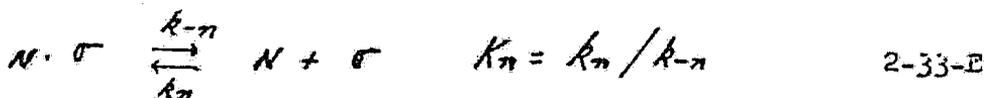
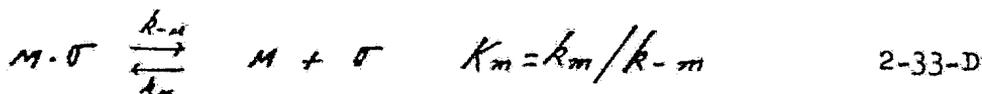
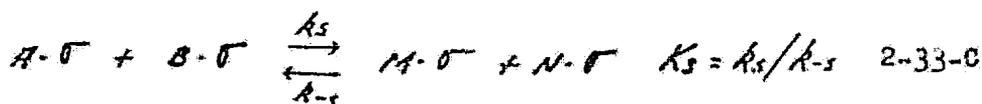
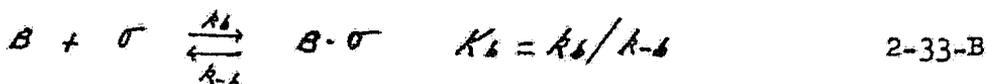
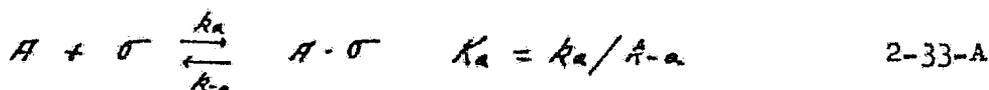
Como ya se mencionó en la sección de nucleación heterogénea; las - superficies sólidas tienen la capacidad de adsorber las moléculas de los gases y vapores que las rodean. Dependiendo del tipo de fuerzas - involucradas, la adsorción puede ser de Van der Waals o química. Como la entalpía de esta última es similar a la energía de unión entre la mayoría de los átomos, el proceso de quimisorción involucra la forma - ción de enlaces químicos entre las moléculas del gas y la superficie del adsorbente. En algunas ocasiones, la molécula quimisorbida se di socia durante el proceso, de tal manera que el resultado es un átomo adsorbido.

Cuando los reactivos de una reacción se encuentran quimisorbidos_ en la superficie del catalizador, el cambio químico procede con ma - yor facilidad debido fundamentalmente a:

1. Incremento de la frecuencia de colisión como consecuencia de la concentración de reactivos en la superficie.

2.- Disminución de la energía de activación debido a que la reacción ya no se lleva a cabo entre los reactivos en fase gaseosa sino entre los reactivos adsorbidos.

La energía de activación observada en una reacción catalítica generalmente es una energía de activación aparente. Lo anterior es consecuencia de que la constante de reacción incluye términos de adsorción; por ejemplo para la reacción:



en donde la velocidad de reacción en la superficie controle la velocidad de reacción total, y los procesos de adsorción sean lo suficientemente rápidos para alcanzar el equilibrio; tenemos para la constante de reacción:

$$k = k_s K_a K_b \quad 2-34$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_s}{dT} + \frac{d \ln K_a}{dT} + \frac{d \ln K_b}{dT} \quad 2-35$$

$$\frac{E'}{RT^2} = \frac{E_s}{RT^2} + \frac{\Delta H_A}{RT^2} + \frac{\Delta H_B}{RT^2} \quad 2-36$$

$$E' = E_s + \Delta H_A + \Delta H_B \quad 2-37$$

En donde: E' : es la energía de activación aparente.

E_s : representa la energía de activación para la reacción en la superficie del catalizador.

ΔH_A y ΔH_B : entalpías de adsorción de las especies A y B respectivamente.

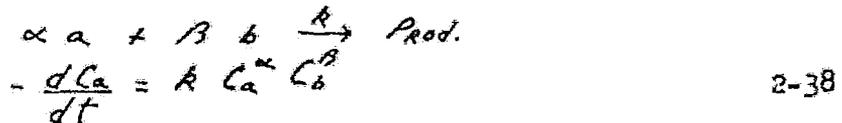
La ecuación 2-37 hace evidente que la verdadera energía de activación para la reacción en la superficie difiere de la energía de activación aparente. Como ΔH_A y $\Delta H_B < 0$, $E' < E_s$. Además, y probablemente por lo anterior, la energía de activación aparente es siempre menor que la energía de activación necesaria para la reacción no catalítica.

Los aerosoles y demás partículas suspendidas en la atmósfera, proporcionan la superficie sólida necesaria para que algunas reacciones atmosféricas prosigan por vía catalítica. Desafortunadamente, se sabe muy poco de la acción catalítica de las partículas en la atmósfera; sin embargo, Judeikis y Siegel (11) han estimado que las reacciones catalíticas por contacto pueden competir con, y en algunas ocasiones dominar, a las reacciones homogéneas que usualmente se consideran de importancia en la atmósfera. Según estos autores, las reacciones catalíticas son especialmente relevantes durante las horas de la tarde cuando los procesos fotoquímicos no se llevan a cabo; y en los lugares cercanos a las fuentes de emisión (en donde los contaminantes no se han dispersado completamente y la concentración de partículas es mayor). Entre algunas de las reacciones catalíticas conocidas pueden mencionarse la oxidación de hidrocarburos orgánicos y la oxidación del dióxido de azufre a trióxido de azufre.

Competencia de reacciones atmosféricas.

Debido al gran número de sustancias, introducidas o generadas en la atmósfera; la mayoría de los contaminantes pueden reaccionar no solo con una sino con varias de las especies presentes. En estas circunstancias, el efecto neto es una competencia entre diversas reacciones, siendo las de mayor velocidad las que prevalecen, y por lo tanto, las de mayor trascendencia ambiental.^o

De acuerdo a la ley de acción de masas, la velocidad de las reacciones térmicas elementales está dada por:



En donde C_a y C_b representan las concentraciones de las especies a y b respectivamente, α y β son los coeficientes estequiométricos, t es el tiempo, y k la velocidad específica de reacción.

Haciendo uso de la teoría de las colisiones, la constante de reacción puede expresarse como:

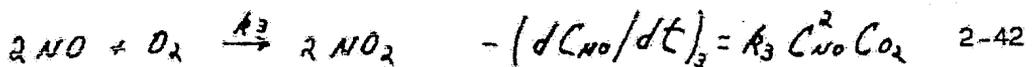
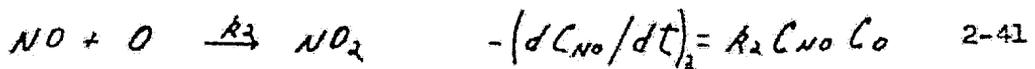
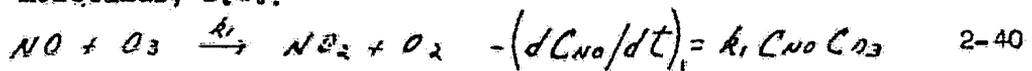
$$k = P Z R^{-E_a/RT} \quad 2-39$$

Siendo Z el número de moléculas que colisionan por unidad de tiempo y volumen, P la fracción de dichas moléculas con la orientación adecuada durante la colisión para producir reacción, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta, y E_a la energía de activación. Como la velocidad específica de reacción es una función exponencial de E_a ; el factor determinante de la magnitud de k , a temperatura constante, fundamentalmente es la energía de activación. Consiguientemente, y de acuerdo a las relaciones 2-38 y 2-39, las reacciones -

^o Únicamente para la oxidación fotoquímica del propileno Hecht et al (12) han descrito 81 reacciones diferentes, estimándose que 15 de ellas son de importancia.

elementales más rápidas son aquellas para las cuales la energía de activación es muy pequeña o cero, o bien que la concentración de los reactivos participantes sea muy alta, o ambas.

La reactividad moderada del oxígeno diatómico y su enorme abundancia en la atmósfera ferrestre, sugieren que las reacciones en las que interviene ésta especie son significativas en el contexto general de la química atmosférica (10); sin embargo, las reacciones entre dos sustancias que se encuentren a concentraciones sumamente bajas, pueden competir, e inclusive dominar, a las reacciones de una de ellas con oxígeno diatómico, siempre y cuando la constante de reacción sea lo suficientemente grande para compensar la deficiencia en concentraciones. Por ejemplo, Altshuller y Bufalini (13) han reportado que la conversión de óxido nítrico a dióxido de nitrógeno, puede efectuarse por oxidación con ozono, oxígeno monoatómico y oxígeno molecular, i.e.:



En el aire urbano la oxidación se verifica fundamentalmente por medio del primer proceso. Las oxidaciones con oxígeno monoatómico y diatómico son irrelevantes por las bajas concentraciones de oxidante en el primer caso, y por la pequeña constante de reacción en el segundo. De ésta manera, la velocidad de reacción, constituye un criterio valioso para juzgar la trascendencia de los diversos procesos químicos que pueden producir aerosoles en la atmósfera.

Algunas reacciones que producen aerosoles.

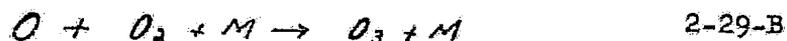
Las atmósferas urbanas actuales invariablemente contienen grandes cantidades de óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre, e hidrocarburos no saturados. Cuando estas sustancias entran en contacto con el oxígeno atmosférico, y se les somete a la influencia de la radiación solar, casi inmediatamente se desencadenan un gran número de reacciones fotoquímicas y térmicas que eventualmente producen aerosoles.

Para explicar éste proceso, Hagggen-Smit (10) y Cadle (14), entre otros investigadores, han postulado las siguientes reacciones:

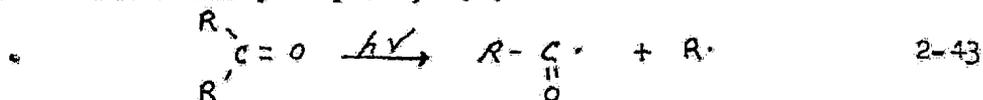
Si bien un gran número de reacciones pueden actuar como iniciadoras, la reacción más importante parece ser la fotodisociación del dióxido de nitrógeno para producir óxido nítrico y oxígeno monoatómico:



Los átomos de oxígeno se encuentran rodeados de oxígeno molecular, de tal manera que ambas especies se combinan para formar ozono:



A su vez, el ozono con su gran poder oxidante, reacciona térmicamente con los hidrocarburos olefinicos dando origen a radicales libres, aldehidos y cetonas. Los compuestos carbonílicos también son activos fotoquímicamente y al absorber energía radiante se disocian en radicales acilo y alquilo, i.e:

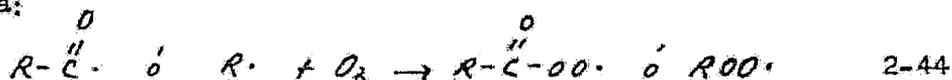


La importancia de las reacciones anteriores estriba fundamentalmente en la generación de átomos y radicales libres, los cuales en la tendencia a completar su octeto son sumamente reactivos. La formación de átomos y radicales libres no está restringida a las reac-

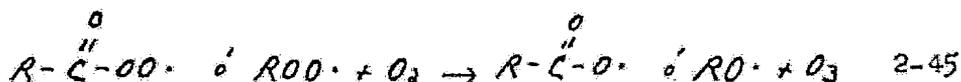
ciones anteriores, muchas otras sustancias normalmente presentes en la atmósfera tales como: peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, ácido nítrico, ácido nitroso, nitratos de alquilo, acilo y peroxiacilo son activos fotoquímicamente y pueden producir radicales libres.

Debido a su tremenda reactividad, los átomos y radicales libres son capaces de reaccionar con un gran número de sustancias presentes en la atmósfera, dando origen a nuevos productos y nuevos radicales libres, los cuales, a su vez, propagan las reacciones.

Una de las reacciones de propagación más importantes en el aire urbano es la formación de radicales peroxiacilo y peroxialquilo, de acuerdo a:



En donde R puede ser un radical alquilo o un átomo de hidrógeno. Los radicales peroxo pueden combinarse nuevamente con el oxígeno molecular dando origen a más ozono:

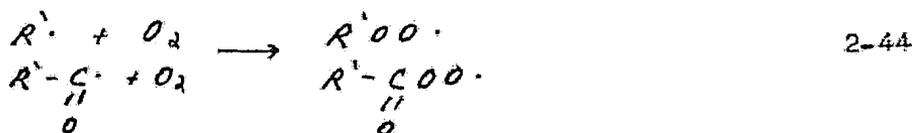
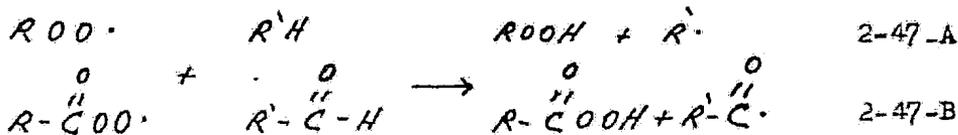


Probablemente la reacción anterior es responsable de las concentraciones de ozono relativamente altas que se observan en las atmósferas urbanas; sin embargo otras reacciones también han sido postuladas para explicar éste efecto; por ejemplo, la formación de nitritos de peroxiacilo, los cuales siendo fotoquímicamente activos se disocian en dióxido de nitrógeno y radicales acilato.



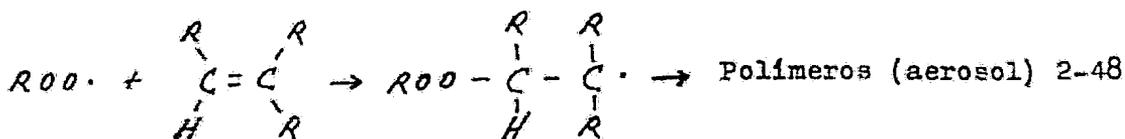
Posteriormente, el ozono es regenerado por fotodisociación del dióxido de nitrógeno y combinación del oxígeno monoatómico con oxígeno molecular (ecuaciones 2-38 y 2-29-3).

Los radicales peroxo producidos según la ecuación 2-44, inducen -- la oxidación de materiales orgánicos al sustraer un átomo de hidró-- geno y generar nuevos radicales libres. Desde luego, éstos últimos, se combinan con el oxígeno molecular, dando origen a más radicales peró-- xo:



El proceso se repite sucesivamente, hasta que eventualmente se termi-- ne la reacción en cadena por eliminación de los radicales libres.

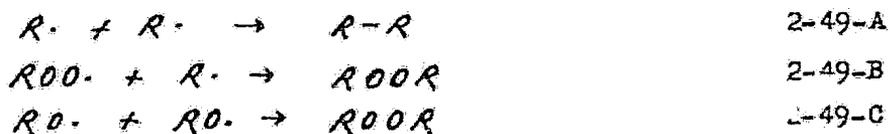
La facilidad de sustracción de los hidrógenos alílicos, hace de -- las olefinas compuestos sumamente reactivos en la atmósfera. De hecho, la formación de oxidantes fotoquímicos al irradiar una mezcla de --- hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y aire, se atribuye principalmen-- te a la presencia de dobles ligaduras. La sustracción de hidrógenos-- no es la única reacción que se lleva a cabo entre los radicales pero-- xo y las olefinas; en efecto, la disponibilidad de electrones en la-- unión π de la doble ligadura, ofrece el sustrato necesario para que los radicales peroxo, en su búsqueda incesante de electrones, se adi-- cionen a dicha doble ligadura, produciendo radicales libres de mayor peso molecular y eventualmente polímeros:



Las fuerzas de Van der Waals debidas al efecto de dispersión son--

fuerzas de muy corto alcance, únicamente operan entre las porcio --
 nes de las moléculas que se encuentran en contacto íntimo; consi --
 guientemente, conforme el área superficial de las moléculas aumente,
 la intensidad de éstas fuerzas de atracción también será mayor (9).
 Como las moléculas de los polímeros pueden ser bastante grandes, es
 de esperarse que dichas moléculas se condensen fácilmente para for-
 mar aerosoles, o bien, si son lo suficientemente grandes, sean con-
 sideradas como partículas por sí mismas.

Por último, los radicales libres se combinan eventualmente entre
 sí mismos dando fin a la reacción en cadena:

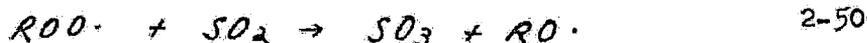


Como puede observarse en las reacciones anteriores, existe una --
 marcada tendencia a generar oxidantes fotoquímicos vigorosos. Bajo-
 esta base, es explicable que la atmósfera en general, y en especial
 el aire urbano, sean medios fuertemente oxidantes: el destino últi-
 mo de compuestos como dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno y ma --
 teriales orgánicos es respectivamente: sulfatos, nitratos y dióxido
 de carbono-vapor de agua.

Una fracción importante de las partículas atmosféricas está cons --
 tituida por gotículas de ácido sulfúrico y sulfatos. La formación --
 de estos aerosoles se lleva a cabo por oxidación del dióxido de azu --
 fre a trióxido de azufre; y subsecuente reacción de éste último --
 con vapor de agua. Como las oxidaciones con oxígeno molecular y ozo --
 no son sumamente lentas, Cadle (14) ha sugerido que la oxidación se --
 verifica en la estratósfera por medio de la siguiente reacción ter --
 molecular:

$$SO_2 + O + M \rightarrow SO_3 + M$$

Por otra parte, en el aire urbano donde la concentración de oxidantes fotoquímicos es mayor, la conversión a trióxido de azufre se realiza mucho más rápidamente que en el aire no contaminado. Si bien el mecanismo de ésta oxidación es desconocido, probablemente es el resultado de la reacción con radicales peroxialquilo, i.e.:

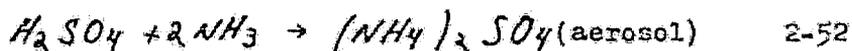


Por último, Urone et al (15), han observado que el dióxido de azufre se oxida fácilmente en la presencia de partículas de óxidos metálicos; consiguientemente, se ha pensado que las partículas suspendidas pueden tener una acción catalítica similar en la atmósfera.

El trióxido de azufre formado por cualquiera de las reacciones anteriores, reacciona casi instantáneamente con el vapor de agua formando ácido sulfúrico. Debido a la tremenda rapidez de ésta reacción, el tiempo de residencia del trióxido de azufre en la atmósfera es sumamente corto.



Posteriormente el ácido sulfúrico puede condensarse para formar un aerosol líquido; o bien adsorberse en otras partículas; o reaccionar con algunos gases presentes normalmente en la atmósfera; por ejemplo con amoníaco para formar sulfato de amonio;



Algunos de los productos de las reacciones descritas previamente, presentan fuerzas de atracción intermolecular especialmente fuertes, como consecuencia de su unión de tipo iónico, momento dipolo permanente, o superficie molecular considerable. Bajo éstas circunstancias, su presión de vapor de saturación a las temperaturas a las --

que se encuentran en la atmósfera es invariablemente baja. Consecuente-
mente, si dichas sustancias se producen con cierta abundancia, -
puede alcanzarse la sobresaturación necesaria para la formación de-
la nueva fase dispersa.

Como en las capas inferiores de la atmósfera siempre están pre-
sentes aerosoles y otras partículas que pueden actuar como núcleos-
de condensación; la formación de aerosoles fotoquímicos, puede lle-
varse a cabo tanto por nucleación homogénea, como por nucleación he-
terogénea. Hünzler y Whitby (16), sugieren que el que uno u otro pro-
ceso ocurra, depende fundamentalmente del área superficial suminis-
trada por las partículas extrañas (m^2/cm^3), y de la velocidad de
producción de las especies condensables; i.e.; si el área superfi-
cial de las partículas contenidas por unidad de volumen, es sufi-
ciente para acomodar la producción de especies convertibles, la nu-
cleación se verifica heterogéneamente. Por lo contrario, cuando el-
área de las partículas es inferior a dicho valor límite, la concen-
tración de vapores aumenta hasta que se alcanza la sobresaturación
necesaria para la nucleación homogénea.

Cualquiera que sea el mecanismo de la nucleación, inmediatamente
después de que las partículas se forman, empiezan a interaccionar -
entre ellas mismas y con los gases de la atmósfera. Como se verá a-
continuación, el resultado de las interacciones partícula-partícula
es su crecimiento y disminución numérica.

COAGULACION.

Uno de los postulados mas importantes de la teoría cinética de--
los gases, es el que las moléculas de cualquier gas continuamente -
colisionan entre ellas mismas y con las paredes del recipiente que -

las contiene. Durante éstas colisiones se establece una transferencia de cantidad de movimiento, de tal manera que los gases en equilibrio térmico alcanzan la misma energía cinética promedio. Las partículas de un aerosol se comportan esencialmente como moléculas gigantes, es decir, continuamente colisionan con otras partículas y con las moléculas del medio de dispersión; sin embargo, como la masa de las partículas es varios órdenes de magnitud mayor, su velocidad promedio invariablemente es más pequeña. Cuando la molécula que colisiona con una partícula tiene la suficiente energía cinética -- para acelerar apreciablemente a la partícula, ésta última cambiará de dirección; si el número de éstas colisiones es grande, las partículas describirán trayectorias estocásticas conocidas como movimiento Browniano.

Por otra parte, cuando dos partículas colisionan entre ellas mismas pueden agregarse la una a la otra, formando una partícula de mayor tamaño. Este fenómeno se conoce como coagulación, y es el principal responsable del crecimiento de las partículas, y de la polidispersión observada en cualquier sistema coloidal. La coagulación puede visualizarse como la tendencia a minimizar la energía libre superficial, mediante la disminución del área superficial al agregarse una partícula a la otra. El proceso de coagulación se inicia inmediatamente después de que aparecen las primeras partículas, y continúa hasta que su tamaño es lo suficientemente grande para que sedimenten y se separen de la atmósfera.

Un gran número de experimentos realizados por Whittlaw-Gray han permitido establecer que la velocidad de coagulación (i.e.: la velocidad de disminución del número de partículas contenidas por unidad de volumen) es proporcional, en todo momento, al cuadrado de la concentración numérica de partículas:

$$-\frac{dn}{dt} = Kn^2 \quad 2-53$$

En donde n es el número de partículas contenidas por centímetro cúbico al instante t , y K es la constante de coagulación promedio. Si n_0 es el número de partículas presentes inmediatamente después de que se formó el aerosol, tenemos al resolver la ecuación 2-53: -

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = Kt \quad 2-54$$

y si definimos el volumen ocupado en promedio por partícula como:

$$\sigma = n^{-1} \quad 2-55$$

obtenemos finalmente:

$$\sigma = Kt + \sigma_0 \quad 2-56$$

consiguientemente, si representamos gráficamente el volumen por partícula como función del tiempo, obtendremos una línea recta cuya pendiente es la constante de coagulación promedio.

Como puede observarse en la ecuación 2-53, la coagulación es muchísimo más rápida conforme el número de partículas por unidad de volumen aumente. Este hecho puede apreciarse más objetivamente si se considera el tiempo necesario para reducir a la mitad el número de partículas inicialmente presentes. Introduciendo en la ecuación 2-54 el criterio $n = n_0/2$, llegamos a:

$$t_{1/2} = \frac{1}{n_0} \frac{1}{K} = \frac{\sigma_0}{K} \quad 2-57$$

Husar et al (10) encontraron para el aerosol fotoquímico que estudiaron, una constante de coagulación promedio de $K = 5.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; consiguientemente, para un sistema con 10^{11} partículas por cm^3 , $t_{1/2} = 0.02 \text{ s}$; mientras que para 10^5 partículas por cm^3 $t_{1/2} = 5.5 \text{ hr}$.

De la discusión anterior, puede concluirse que la coagulación so lo juega un papel preponderante en la cinética de formación y creci miento de partículas, en aquellas etapas en las cuales el número de partículas es considerable. Por ejemplo cuando a una muestra de ai- re urbano se le eliminan las partículas previamente existentes, y - se le somete a la influencia de la radiación solar, se observa un - crecimiento rápido en el número de partículas seguido de un decaí -- miento suave (ver figura 2-3). De acuerdo a los tipos de mecanismos - que intervienen en la formación del aerosol, pueden distinguirse -- las siguientes etapas (16);

I. Nucleación y condensación.

El aumento inicial de la concentración numérica puede explicarse de la siguiente manera: las reacciones fotoquímicas son responsables de la producción de vapores condensables. Consiguientemente cuando dichas especies alcanzan la sobresaturación se genera el aerosol -- por la acción simultánea de la nucleación y condensación. Como en - ésta etapa de la formación, la concentración numérica aún es baja, - prácticamente no hay coagulación. La acumulación de particulas resul ta como consêcuencia de que la velocidad de nucleación excede a la - velocidad de coagulación.

II. Nucleación-condensación-coagulación.

Posteriormente y conforme la concentración del aerosol aumenta -- las partículas empiezan a interaccionar pór coagulación. A la larga - se alcanza el punto en que la velocidad de coagulación iguala a la - de nucleación, en éste instante el número de partículas por unidad - de volumen es máximo.

El efecto final de los procesos anteriores no solo es incrementar la concentración del aerosol, sino también, aumentar su área super -

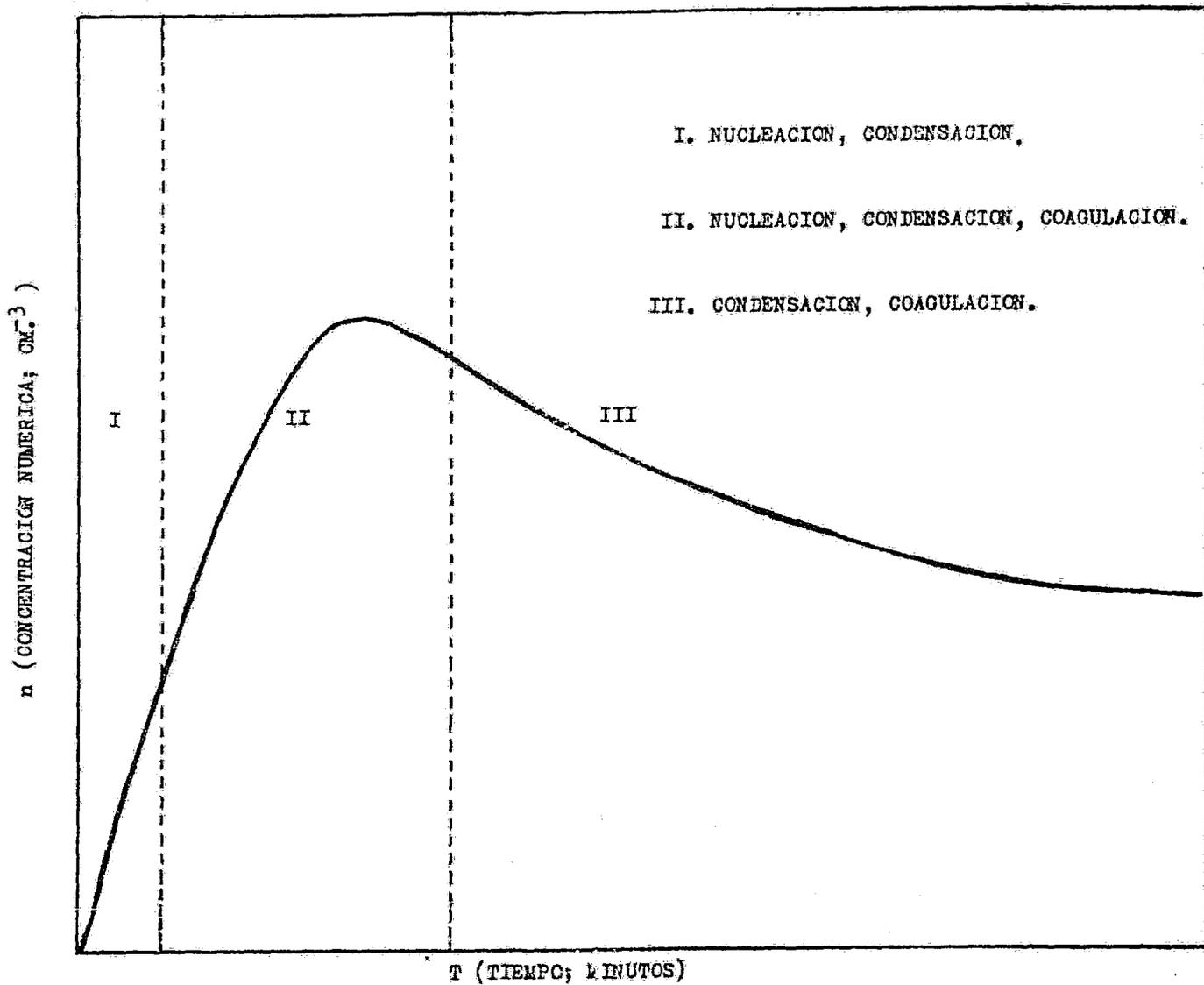


FIG. 2-3. EVOLUCION DE LA CONCENTRACION DE PARTICULAS DURANTE LA FORMACION DE UN AEROSOL FOTOQUIMICO, EN UNA CAMARA INICIALMENTE LIBRE DE PARTICULAS.

ficial. Con un poco más de crecimiento, la fase dispersa adquiere la superficie necesaria para acomodar gran parte de la producción de especies condensables. En estas circunstancias, la sobresaturación y consiguientemente la velocidad de nucleación empiezan a disminuir. El decaimiento en el número de partículas se debe entonces, a que la coagulación ya excede a la nucleación.

III. Condensación-coagulación.

En la última etapa de la formación, las partículas ya tienen el área suficiente para acomodar la totalidad de la producción de especies condensables. Consiguientemente, el decaimiento de la concentración numérica se debe únicamente a la coagulación.

SEDIMENTACION.

El resultado final de la acción sucesiva de los procesos de nucleación, condensación y coagulación, no solo es la formación de la fase dispersa, sino también su crecimiento. Conforme las partículas van aumentando de masa y tamaño, la fuerza debida a la gravedad influye fundamentalmente en su movimiento, y a la larga es lo suficientemente fuerte para provocar que las partículas sedimenten.

En efecto sobre cada una de las partículas generadas por los procesos anteriores, actúan tanto la fuerza de gravedad como las fuerzas de interacción con las moléculas del medio de dispersión. Consiguientemente, al considerar el principio de sobreposición de las fuerzas puede afirmarse que cuando las partículas son muy pequeñas, el movimiento Browniano puede encubrir, o inclusive nulificar, la sedimentación de las partículas; y por lo contrario, cuando las partículas tienen una masa relativamente grande, la fuerza de gravitación predomina sobre las demás fuerzas y consiguientemente la partícula sufre una aceleración hacia el centro de la tierra y a la

larga se asienta sobre la superficie terrestre.

Las fuerzas que actúan sobre una partícula no cargada durante su sedimentación son las siguientes:

i. El peso de la partícula cuya magnitud es:

$$F_g = m_p g = \rho_p V_p g \quad 2-58$$

y tiene la dirección de la aceleración debida a la gravedad.

ii. La fuerza de flotación, que de acuerdo al principio de Arquímedes es igual al peso del fluido desplazado:

$$F_B = \rho V_p g = \rho \left(\frac{m_p}{\rho_p} \right) g \quad 2-59$$

y su dirección es opuesta al peso de la partícula.

En las ecuaciones 2-58 y 2-59 m_p representa la masa de la partícula; ρ_p y V_p representan respectivamente la densidad y volumen de la partícula; ρ es la densidad del aire; y g es la aceleración debida a la gravedad. Consiguientemente, el peso efectivo de la partícula es la diferencia entre éstas dos fuerzas;

$$W_e = V_p g (\rho_p - \rho) \quad 2-60$$

iii. Las fuerzas de retraso surgidas de la transferencia de cantidad de movimiento entre la partícula y las moléculas del medio de dispersión. Fundamentalmente éstas fuerzas son de dos tipos:

1. fuerzas tangenciales a la superficie de la partícula.
2. Fuerzas no tangenciales.

Las primeras son responsables de la fricción de pared o de película, mientras que las segundas, producen la fricción de forma y dependen significativamente de la geometría de la partícula y su orientación a la dirección del flujo relativo partícula-gas.

Desafortunadamente aún no ha sido posible desarrollar modelos teóricos para determinar la fuerza total de retraso ejercida por el fluido sobre la partícula (con la excepción de la ley de Stokes),

por lo que es necesario recurrir a correlaciones empíricas o semi-empíricas basadas en el análisis de relación de mecanismos.

Análogamente al factor de fricción, se define el coeficiente de retraso como:

$$C_D = \frac{2 F_D}{S v^2 \rho} \quad 2-61$$

en donde F_D es la fuerza total ejercida por el fluido sobre la partícula y su dirección es contraria al movimiento de ésta última; S representa la sección que proyecta la partícula normalmente al flujo; v es la velocidad relativa de la partícula con respecto al fluido; y ρ es la densidad del fluido. Como puede observarse en su definición, el coeficiente de retraso es el cociente de la transferencia total de cantidad de movimiento dividido por la transferencia de momento causado por el mecanismo de turbulencia. De acuerdo al análisis de relación de mecanismos, dicho cociente es función del número de Reynolds, i.e.:

$$C_D = a Re^b \quad 2-62$$

siendo a y b constantes adimensionales determinadas experimentalmente; y por definición el número de Reynolds en ésta aplicación particular es igual a:

$$Re = \frac{L_0 v \rho}{\mu} \quad 2-63$$

en esta última ecuación L_0 es la longitud característica de la partícula; μ es la viscosidad absoluta del fluido. Consiguientemente si se conoce el número de Reynolds y se tiene disponible la curva representada por la ecuación 2-62, puede determinarse la fuerza retardatriz total ejercida sobre la partícula. El tratamiento previo es aplicable tanto en régimen laminar como en régimen turbulento.

to y también es aplicable para cualquier geometría y tamaño de partícula, siempre y cuando, el fluido pueda considerarse como un medio continuo.

Para el caso particular en que el tamaño de las partículas es grande en comparación con la trayectoria libre media del gas, pero no lo suficientemente grande para que las fuerzas debidas a la inercia del fluido desplazado predominen sobre las fuerzas viscosas -- (i.e.: para cuando el número de Reynolds es bajo), tenemos:

$$C_D = 24 Re^{-1} \quad 2-64$$

Eliminando C_D entre las ecuaciones 2-61 y 2-64 obtenemos para la fuerza de retardo:

$$F_D = (12 \mu v s) / L_D \quad 2-65$$

Para partículas esféricas la longitud característica es igual al diámetro de la esfera (D), y por lo tanto, la ecuación anterior se reduce a:

$$F_D = 3\pi \mu v D \quad 2-66$$

que desde luego es la fuerza de retardo de Stokes.

Cuando únicamente las fuerzas mencionadas con anterioridad actúan sobre la partícula el movimiento es en una sola dimensión, y consiguientemente, la ecuación de movimiento es según la segunda ley de Newton:

$$\sum F = m_p g - \rho \left(\frac{m_p}{\rho_p} \right) g - \frac{1}{2} C_D S v^2 \rho = m_p \frac{dv}{dt} \quad 2-67$$

Esta ecuación es perfectamente general, ya que no presupone ningún régimen de flujo, ni ninguna geometría en particular. En cambio, para el rango en que la fuerza de Stokes es válida, la ecuación de movimiento puede escribirse:

$$\Sigma F = \frac{\pi D^3}{6} g (\rho_p - \rho) - 3\pi \mu v D = \frac{\pi D^3}{6} \rho \frac{dv}{dt} \quad 2-58$$

Velocidad terminal.

Como puede observarse en las ecuaciones 2-61 y 2-65, la fuerza de fricción aumenta conforme la velocidad de las partículas es mayor; y en cambio, el peso y la fuerza de flotación son práctica - mente constantes a cualquier altura dentro de la atmósfera. Con - sigüentemente, al iniciarse la sedimentación, el peso efectivo - de la partícula excede a la fuerza de fricción, de tal manera, -- que la partícula se acelera hacia el centro de la tierra. Sin em - bargo, conforme la velocidad aumenta, la fuerza de fricción tam - bién lo hace, y a la larga , se alcanza el momento en que el peso efectivo de la partícula es igual en magnitud, pero opuesta en dirección, a la fuerza de fricción. A partir de éste momento no ac - túa ninguna fuerza neta sobre la partícula, y en éstas circunstan - cías la ley de la inercia de Galileo opera; i.e.: la partícula - sedimenta a velocidad constante. A esta velocidad límite se le de - nomina velocidad terminal, y es un parámetro muy usado para deter - minar el tamaño de las partículas.

Introduciendo el criterio $dv/dt=0$ en las ecuaciones 2-67 y 2-68 tenemos las siguientes expresiones para la velocidad terminal:

En general:

$$v_T^2 = \frac{2 m_p g (1 - \rho/\rho_p)}{C_D S \rho} \quad 2-69$$

Para partículas esféricas en cualquier régimen de flujo:

$$v_T^2 = \frac{4 D (\rho_p - \rho) g}{3 C_D \rho} \quad 2-70$$

(La ecuación anterior también puede usarse para partículas no es -

féricas, si en vez de D se emplea una longitud característica, y C_D se evalúa a la esfericidad apropiada. Por definición, la esfericidad es el cociente: área de la esfera cuyo volumen es igual al volumen de la partícula / área de la partícula).

Por último, para partículas esféricas en régimen laminar:

$$v_T = \frac{D^2 (\rho_p - \rho) g}{18 \mu} \quad 2-71$$

que es la expresión de la ley de Stokes.

La ecuación 2-71 permite la determinación directa del diámetro de las partículas si se conoce su velocidad terminal; por otra parte, las ecuaciones 2-69 y 2-70 requieren del conocimiento del coeficiente de retraso, que a su vez, es función del diámetro de la partícula. Para evitar éste inconveniente se elimina D de la ecuación 2.70 combinándola con la definición del número de Reynolds -- evaluado a la velocidad terminal, y expresando el resultado en forma logarítmica para C_D :

$$v_T^2 = \frac{4 D v_T \rho (\rho_p - \rho) g \mu}{3 C_D \mu \rho v_T \rho} \quad 2-72$$

$$\text{Log } C_D = \text{Log } Re + \text{Log } \frac{4 (\rho_p - \rho) g \mu}{3 \rho^2 v_T^3} \quad 2-73$$

Esta última ecuación es una línea recta que pasa por el punto:

$$Re = 1 \quad \text{y} \quad C_D = \frac{4 (\rho_p - \rho) g \mu}{3 \rho^2 v_T^3}$$

y cuya pendiente es igual a 1. consiguientemente, si se resuelve simultáneamente con la forma logarítmica de la ecuación 2-52, i.e.:

$$\log C_0 = \log a + b \log Re.$$

2-62-A

quedan definidos los valores del coeficiente de retraso y del número de Reynolds a la velocidad terminal, y de éste último valor puede calcularse el diámetro de la partícula. Por un procedimiento análogo al previamente descrito, también es posible determinar la velocidad terminal cuando se conoce el diámetro de la partícula. El hecho de que la ley de Stokes permite la determinación directa del diámetro de la partícula, ha sugerido la utilización de un factor de forma para partículas no esféricas conocido como el diámetro equivalente Stokes (D_s). Por definición D_s es el diámetro que debe atribuirse a una esfera de la misma densidad que la partícula, para que sus velocidades terminales coincidan (2).

Indudablemente la sedimentación es uno de los procesos naturales más eficientes para eliminar las partículas de la atmósfera, y gracias a dicho proceso, la concentración de partículas se mantiene en un estado estacionario aproximado. Como indican las ecuaciones 2-70 y 2-71 la velocidad de sedimentación aumenta con el tamaño de las partículas, de tal manera, que las partículas más pequeñas tienen un mayor tiempo de residencia en la atmósfera. Por ejemplo, las partículas en el rango de 0.1 a 1 micra sedimentan tan lentamente que pueden permanecer en la atmósfera durante meses (17); mientras que las partículas mayores de 10 micras alcanzan la superficie terrestre en uno o dos días (18). Lo anterior ha dado origen a que se clasifiquen los materiales particulados de la atmósfera en: 1. Partículas de rápida sedimentación. 2. Partículas suspendidas en la atmósfera. Como se verá en el capítulo siguiente, el método de gran volumen se refiere a la segunda categoría.

III. DETERMINACION DE LA CONCENTRACION PROMEDIO DE PARTICULAS SUSPENDIDAS EN LA ATMOSFERA, POR EL METODO DE GRA. VOLUMET.

Los contaminantes particulados pueden agruparse arbitrariamente en dos clases fundamentales:

- i. Partículas cuyo tamaño relativamente grande (> 100 micras) provoca una rápida sedimentación.
- ii. Partículas suspendidas en la atmósfera y aerosoles (19).

Las partículas del primer grupo, generalmente precipitan en las localidades cercanas a su fuente de emisión. Su determinación se efectúa pesando el material colectado en un recipiente que ha sido expuesto a la atmósfera, durante un lapso de tiempo (usualmente un mes). Los valores así obtenidos se reportan en toneladas por kilómetro cuadrado por mes (20) (21). Posteriormente la muestra puede someterse a un análisis químico más detallado incluyendo la distribución de tamaños,

El segundo grupo está formado por partículas cuya velocidad de sedimentación es más pequeña o inexistente (núcleos Aitken) (17). Por ésta razón, las partículas suspendidas tienen un tiempo de residencia considerable en la atmósfera, y desde luego, las sustancias de difícil eliminación son las que más amenazan la estabilidad de los ecosistemas. Este hecho, sumado a sus propiedades ópticas, catalíticas, toxicológicas, etc., dan a las partículas suspendidas gran relevancia ambiental.

De la discusión anterior, se vislumbra la importancia de evaluar la concentración de las partículas suspendidas en nuestra atmósfera; uno de los métodos más difundidos para este

propósito es el de gran volumen.

DETERMINACION DE LAS PARTICULAS SUSPENDIDAS EN LA ATMOSFERA POR EL METODO DE GRAN VOLUMEN.

Dicho método consiste esencialmente en los siguientes pasos (20) (21):

1. Desecar y pesar un filtro de vidrio o celulosa.
2. Circular aire a través del filtro a una velocidad de flujo promedio entre 1.13 y 1.70 m³/min, lo que permite que partículas con un diámetro equivalente Stokes menor de 100 micras pasen por el filtro. (22).
3. Volver a desecar y pesar el filtro con la muestra.
4. Calcular la concentración promedio, midiendo la masa de las partículas colectadas y el volumen muestreado.

Como la masa de las partículas en suspensión es muy pequeña, es necesario coleccionar un volumen considerable de aire para así obtener una muestra que pueda pesarse con exactitud. Por este motivo, debe muestrearse durante un lapso de tiempo largo utilizando una bomba de vacío de alta capacidad. Si únicamente se persigue determinar la concentración de partículas promedio, se recomienda un periodo de muestreo de 24 horas; -- sin embargo, este periodo puede reducirse cuando se muestrea una atmósfera que se sabe muy contaminada por partículas.

SENSIBILIDAD DEL METODO DE GRAN VOLUMEN.

Según la referencia 22, éste método es capaz de distinguir concentraciones de partículas tan bajas como 1 ug. por

metro cúbico, cuando el muestreador se opera durante 24 horas, -
a un flujo promedio de 1,70 metros cúbicos por minuto.

BREVE DESCRIPCION DEL EQUIPO.

Los muestreadores utilizados en el presente trabajo -
(Curtin modelo 251-223) han sido construidos de acuerdo a las -
recomendaciones dadas en las referencias (23) y (24).

Fundamentalmente consisten en las siguientes partes:

- i. Marco receptor del filtro con área de 20.3 por -
25.4 cm.
- ii. Bomba de vacío capaz de operar continuamente por --
periodos de 24 horas.
- iii. Transductor de presión a lectura de flujo; acoplado
a un graficador circular que registra en forma con-
tinua los flujos observados, (23).
- iv. Reloj para 7 días capaz de hacer funcionar el in --
terruptor de la bomba a una hora prefijada, de tal-
manera que puedan programarse los lapsos de mues -
treo.
- v. Transformador reductor de 110 a 85 Volts.
- vi. Cubierta de aluminio para proteger el equipo y la -
muestra de la intemperie.

Las figuras 3-1 y 3-2 muestran las diversas partes del muestreado
dor, así como la relación que guardan entre sí.

CALIBRACION DEL MUESTREADOR DE GRAN VOLUMEN.

Con el propósito de conocer el volumen de aire circu -
lado a través del filtro, es necesario calibrar periódicamente-

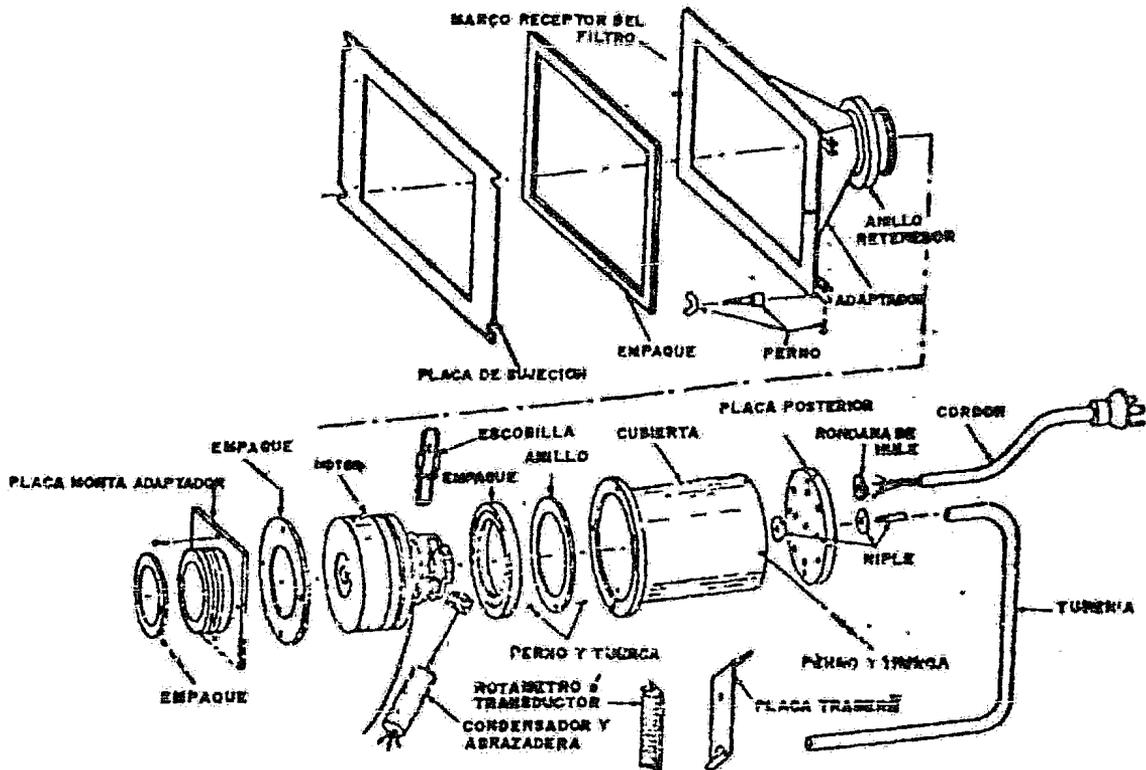


FIG. 3.1 PARTES DEL MUESTREADOR DE GRAN VOLUMEN⁽⁴⁾

⁽⁴⁾ FUENTE: REFERENCE METHOD FOR THE DETERMINATION OF SUSPENDED PARTICULATES IN THE ATMOSPHERE (HIGH VOLUME METHOD) FEDERAL REGISTER, VOL. 33, No. 84 - FRIDAY, APRIL 30, 1971. APPENDIX B.

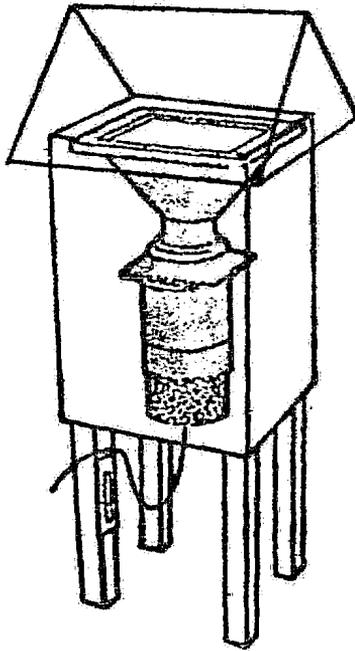


FIG. 3.2 MUESTREADOR DE GRAN VOLUMEN
CON SU CUBIERTA DE ALUMINIO.

(a) FUENTE: REFERENCE METHOD FOR THE DETERMINATION OF SUSPENDED PARTICULATES IN THE ATMOSPHERE (HIGH VOLUME METHOD) FEDERAL REGISTER, VOL. 36, No. 84 - FRIDAY, APRIL 30, 1971. APPENDIX B.

los muestreadores de gran volumen.

Como solo una pequeña porción del aire muestreado se utiliza para producir la señal en el transductor, este instrumento debe calibrarse contra un medidor de orificio, que a su vez, ha sido calibrado contra un patrón primario. En consecuencia la calibración de los muestreadores de gran volumen se efectúa en dos etapas:

- i. Calibración del medidor de orificio.
- ii. Calibración del transductor de presión.

1. CALIBRACION DEL MEDIDOR DE ORIFICIO.

El medidor de orificio utilizado en el método de gran volumen es un cilindro de 15.9 cms. de largo y 7.6 cms. de diámetro interno. La placa con el orificio (2.9 cm. de diámetro) está colocada en el extremo donde penetra el aire. A una distancia de 5.1 cm. de este extremo se encuentra una toma de presión estática (2.); dicha toma debe estar colocada en la vena contracta para así asegurar una diferencia de presión máxima. En el otro extremo del tubo, el medidor de orificio se une a una plancha que puede ajustarse al marco receptor del filtro; (Ver fig. 3-3). Entre esta plancha y el medidor del orificio, es posible colocar diversas placas que restringen el flujo de aire en el aparato.

Para su calibración, el medidor de orificio debe acoplarse a la toma de un medidor de desplazamiento positivo que se considera como patrón primario. A su vez, la salida del medidor de desplazamiento positivo se conecta a un muestreador de gran volumen (fig. 3-4).

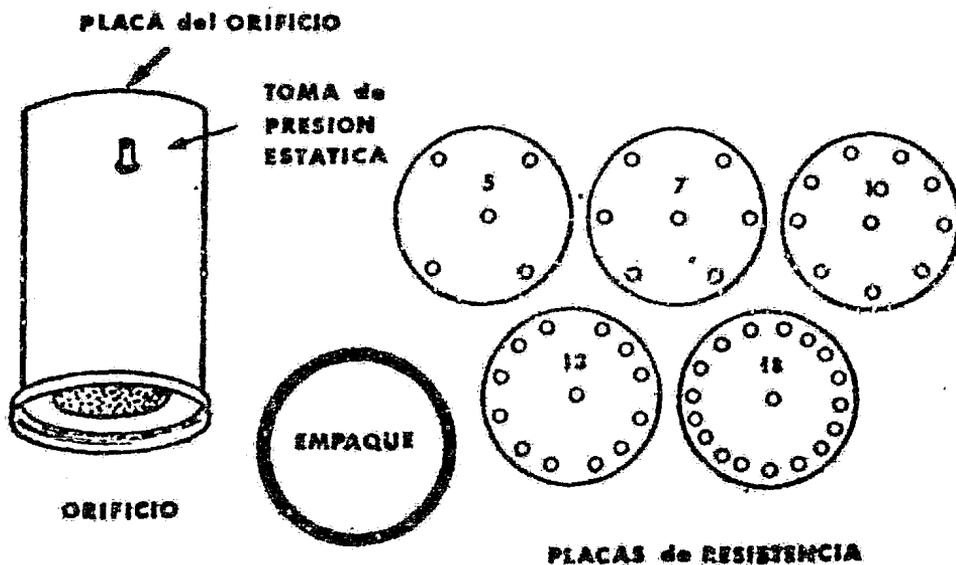


FIG. 3.3 MEDIDOR DE ORIFICIO^(*)

(*) FUENTE: REFERENCE METHOD FOR THE DETERMINATION OF SUSPENDED PARTICULATES IN THE ATMOSPHERE (HIGH VOLUME METHOD) FEDERAL REGISTER, VOL. 36, No. 84-FRIDAY, APRIL 30, 1971, APPENDIX B.

MANOMÉTRÓ DIFERENCIAL

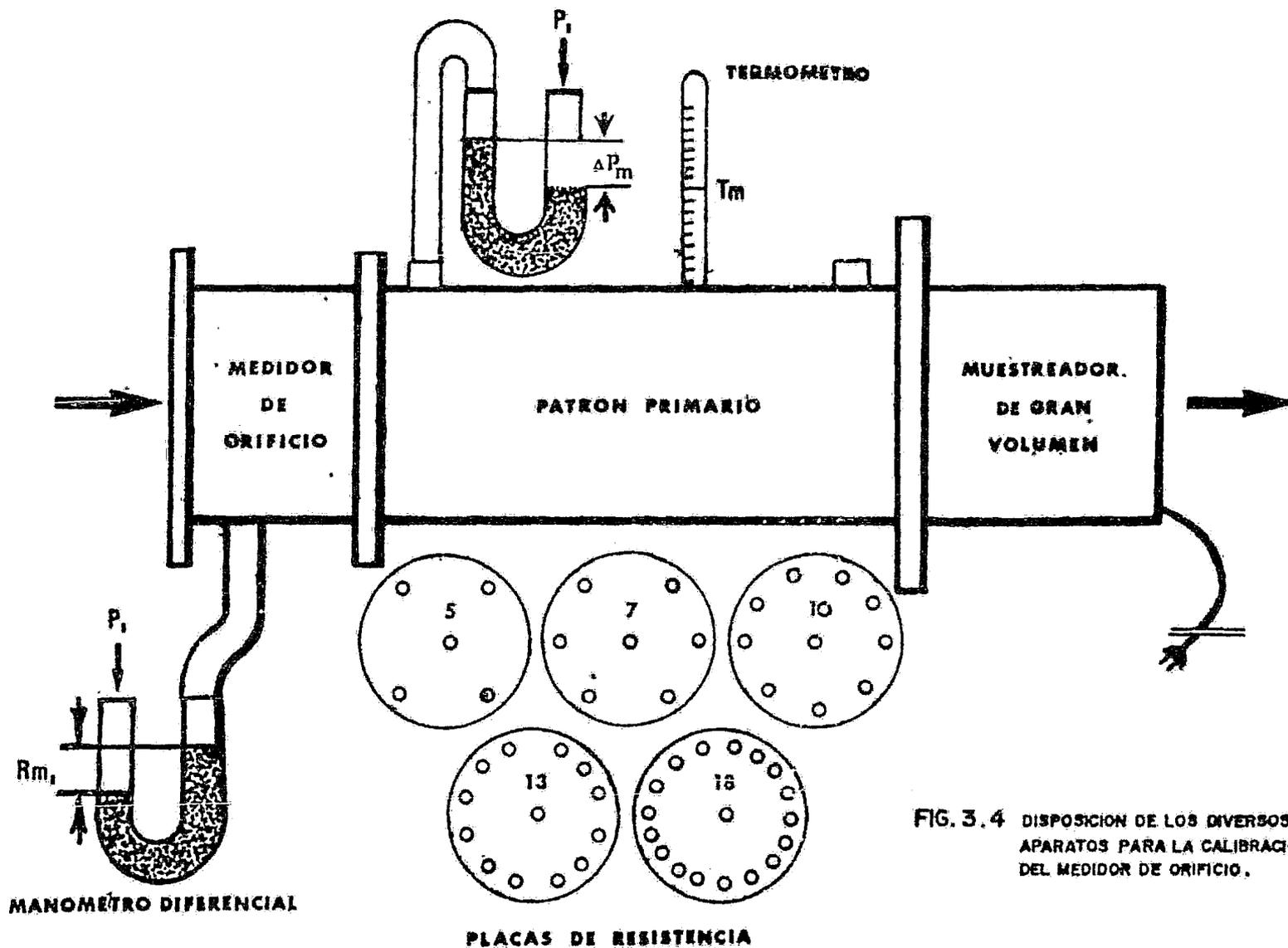


FIG. 3.4 DISPOSICION DE LOS DIVERSOS APARATOS PARA LA CALIBRACION DEL MEDIDOR DE ORIFICIO.

En la toma de presión estática del orificio se conecta uno de los brazos de un manómetro diferencial, dejando el otro extremo abierto a la atmósfera. El manómetro debe ser -- capaz de registrar diferencias de presión hasta de 40 cm. -- (16 in.) de agua. También el medidor de desplazamiento positivo debe contar con un manómetro diferencial abierto a la atmósfera y un termómetro para registrar las condiciones de presión y temperatura en que se mide el volumen del aire.

La calibración del medidor de orificio consiste en coleccionar experimentalmente datos de flujo volumétrico real (medidos directamente en el patrón primario), contra los valores correspondientes de diferencia de presión en el orificio (Rm_1). Para obtener los diversos valores de flujo volumétrico, puede variarse la cantidad de aire que circula en el orificio reduciendo la velocidad del motor por medio de un transformador variable, o colocando, una a la vez, las placas de restricción de flujo. De esta manera, pueden obtenerse una serie de flujos diferentes pero constantes. Como el flujo a través del orificio es también función de la presión y temperatura atmosférica, deben medirse cuidadosamente estas magnitudes durante la calibración.

Debe recordarse que el aire dentro del medidor de desplazamiento positivo está a una presión menor que la atmosférica. En consecuencia, el volumen medido directamente debe corregirse a la presión barométrica para así obtener el volumen real. Aplicando la ley general del estado gaseoso:

$$V_{R1} = \frac{V_m (P_1 - \Delta P_m)}{P_1} \frac{T_1}{T_m}$$

donde V_{R1} : Volumen real a presión barométrica y temperatura

$$T_1 \text{ (Ft}^3\text{)}$$

V_m : Volumen medido directamente en el patrón primario (Ft³).

P_1 : Presión barométrica. ($\bar{L}b / Ft^2$)

ΔP_m : Diferencia de presión entre la atmósfera y la entrada del patrón primario. ($\bar{L}b / Ft^2$)

T_x : Temperatura ambiente. ($^{\circ}R$)

T_m : Temperatura en el patrón primario. ($^{\circ}R$)

El medidor de desplazamiento positivo registra exclusivamente volumen, por lo que para calcular el flujo volumétrico debe medirse el tiempo en que se desplazan cada uno de los volúmenes; En consecuencia, el flujo volumétrico real (Q_{R1}) está dado por el cociente: $Q_{R1} = V_{R1} / \theta_c$ 3-2 - siendo θ_c el tiempo en que se circuló el volumen V_m . La figura 3-5 muestra la curva de calibración del orificio a las condiciones de: $P_1 = 14.7 \text{ lbs.} = 2.117 \bar{L}b / Ft^2$; $T_1 = 35^{\circ}C = 537^{\circ}R$.

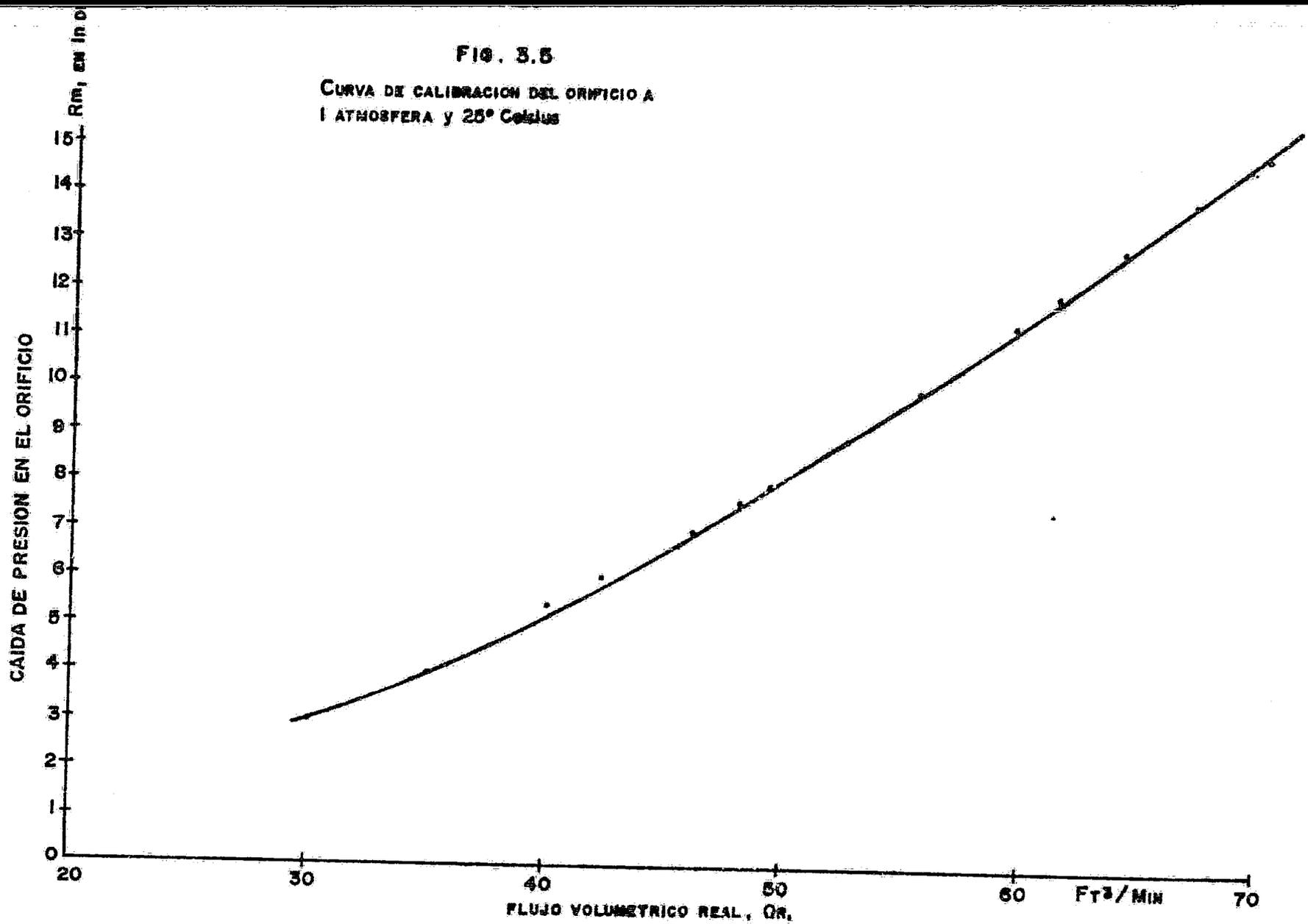
Cuando los muestreadores de gran volumen se van a utilizar en condiciones de presión barométrica y temperatura ambiente drásticamente diferentes a las condiciones en que se calibró el orificio, es necesario corregir la curva de calibración a las nuevas condiciones mediante la ecuación (22):

$$Q_R = Q_{R1} \sqrt{\frac{T}{T_1} \frac{P_1}{P}} \quad 3-3$$

En donde Q_R es el flujo volumétrico real corregido a las condiciones (P, T) en que se operará el muestreador de gran volumen.

FIG. 3.5

CURVA DE CALIBRACION DEL ORIFICIO A
1 ATMOSFERA y 25° Celsius



q_{R1} es el flujo a las condiciones (P, T_1) en que se calibró el medidor de orificio.

La ecuación anterior obtenida a partir de un balance de energía, es válida únicamente en los rangos en que el coeficiente del orificio se mantiene constante. Como se verá más -- adelante, en los rangos en que normalmente opera el muestreador de gran volumen se satisface plenamente esta condición.

11. CALIBRACION DEL TRANSDUCTOR DE PRESION.

La calibración del transductor de presión generalmente se efectúa en el lugar en que operará el muestreador de gran volumen, para así asegurar que las condiciones de presión barométrica y temperatura de calibración sean similares a las de operación.

La calibración del transductor de presión consiste en los siguientes pasos:

1. Acoplar directamente el medidor de orificio al muestreador de gran volumen, eliminando el medidor de desplazamiento positivo. (Debe tenerse especial cuidado en que la plancha del orificio se ajuste perfectamente con el marco receptor para así evitar fugas).

Como en la calibración del orificio, se debe conectar un manómetro diferencial a la toma de presión estática del orificio, dejando el otro brazo abierto a la atmósfera. Finalmente el transductor de presión debe estar conectado a la toma de presión que se localiza en la salida del muestreador de gran volumen. (ver figura 3-c.).

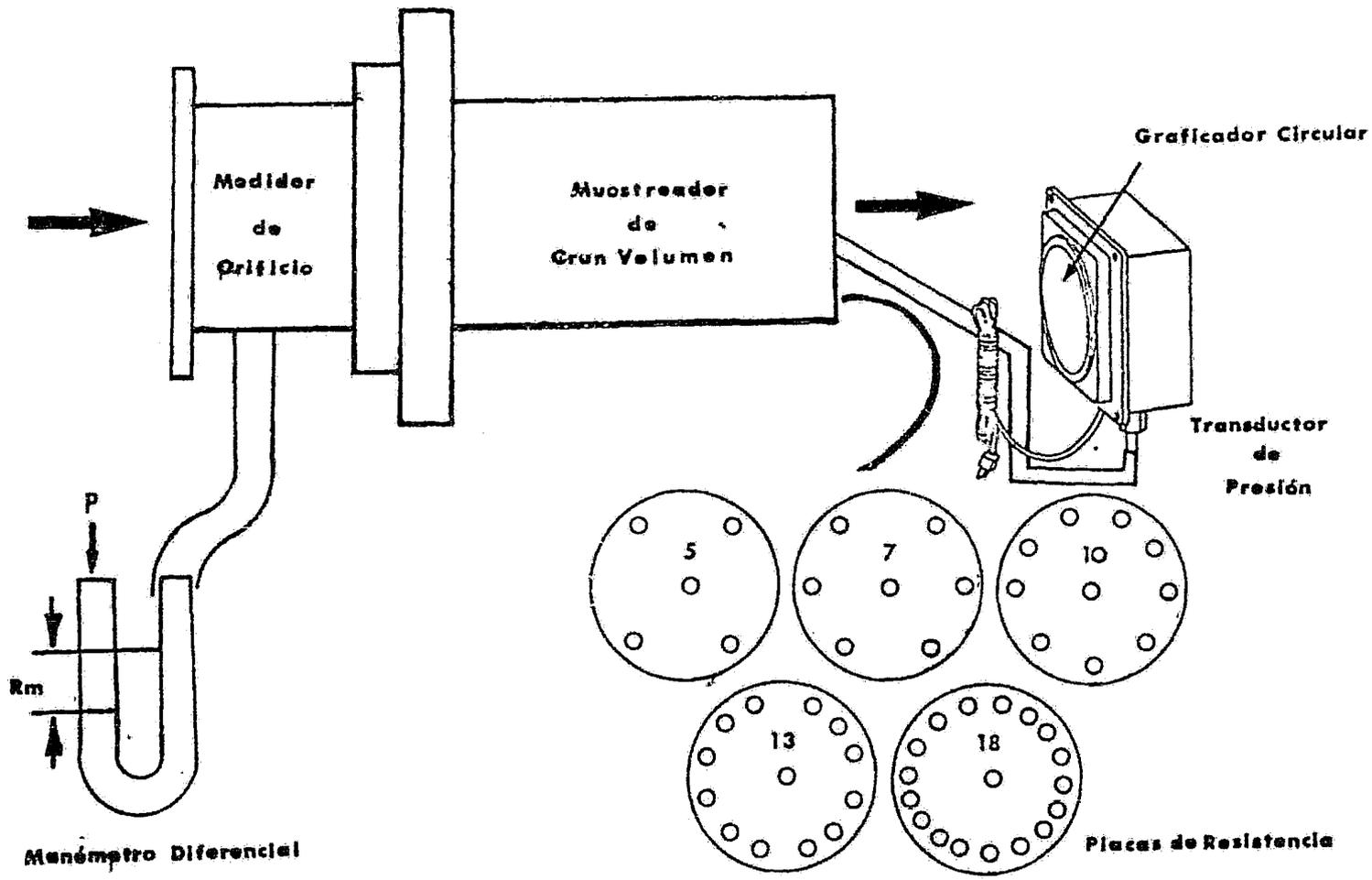


FIG. 3.6 ACOPLAMIENTO DE LOS INSTRUMENTOS NECESARIOS PARA CALIBRAR EL TRANSDUCTOR DE PRESIÓN

2. Medir cuidadosamente la temperatura ambiente (T) y la presión barométrica (P) del lugar en que se van a determinar las partículas suspendidas.

3. Si estas últimas condiciones difieren drásticamente de las condiciones P_1 T_1 en que se calibró el medidor de orificio, obtener una nueva curva de calibración mediante la ecuación 3-3. Como la presión barométrica de la Ciudad de México difiere en un 23% de la del nivel del mar; es necesario corregir la curva de calibración para no introducir errores considerables en la determinación del volumen muestreado. La figura 3-7 muestra la curva de calibración del orificio corregida a las condiciones promedio de la Ciudad de México. ($T = 17\text{ }^\circ\text{C} = 522.6\text{ }^\circ\text{R}$; $P = 585\text{ mmHg} = 1629.5\text{ (lb/ft}^2\text{)}$)

4. Colocar una gráfica circular (graduada en unidades de flujo) en el registrador continuo y ajustar el mecanismo interno del transductor, hasta lograr que la plumilla del registrador marque un flujo observado de cero.

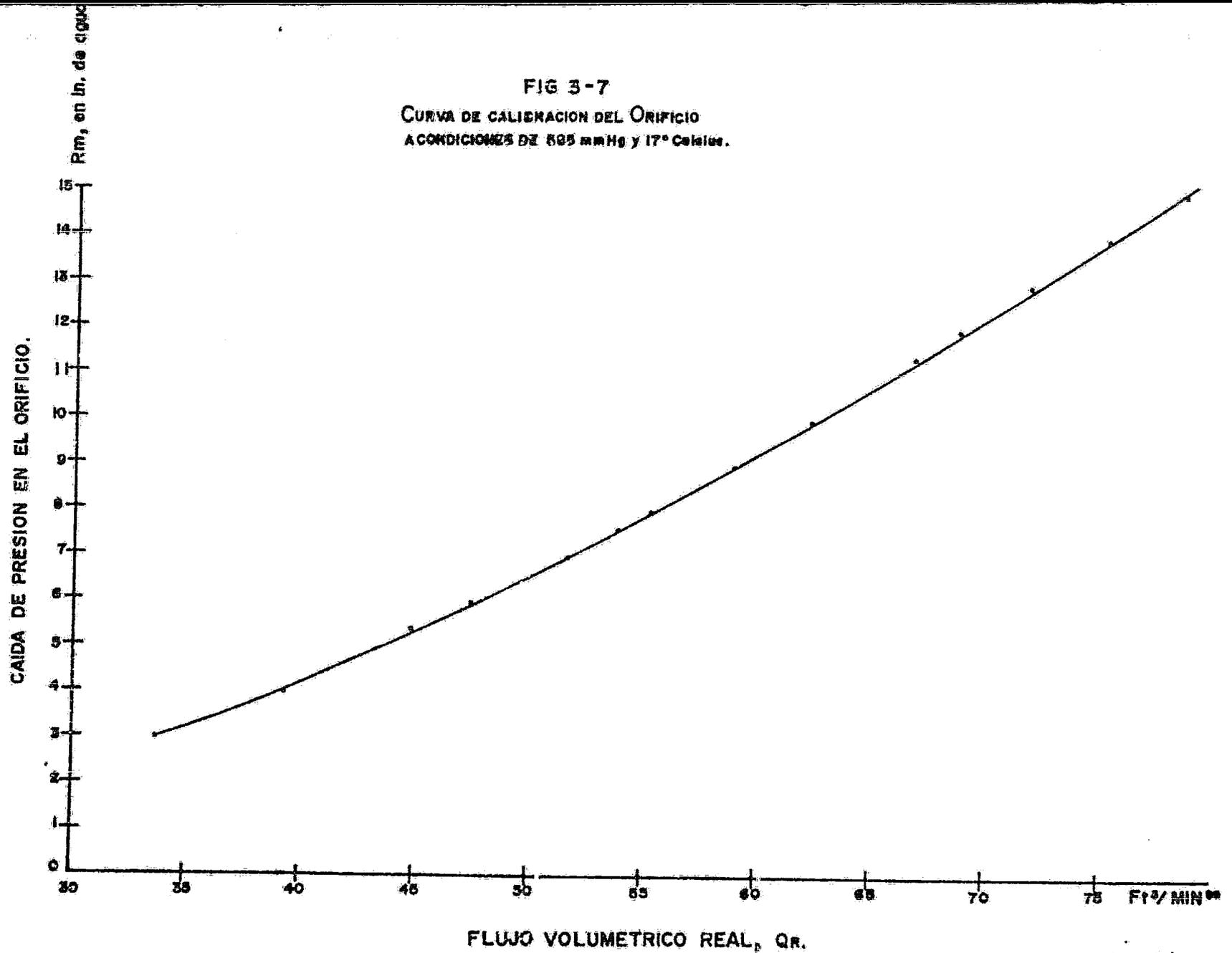
5. Poner en operación el muestreador de gran volumen anotando la caída de presión en el orificio P_m , y la lectura correspondiente de flujo observado (Q_o) en el transductor.

6. Haciendo uso de la curva de calibración obtenida en el punto 3, encontrar el flujo real (Q_r) correspondiente a R_m .

7. Una vez más, ajustar el mecanismo interno del transductor de presión hasta que la lectura de flujo observado coincida con la de flujo real.

FIG 3-7

CURVA DE CALIBRACION DEL ORIFICIO
A CONDICIONES DE 525 mmHg y 17° Celsius.



8. Colectar valores correspondientes de flujo medido en el transductor y caída de presión en el orificio. (Para calibrar el transductor en otros puntos diferentes al de flujo completo, también puede variarse la cantidad de aire circulando en el muestreador reduciendo la velocidad del motor con un transformador variable, o bien colocando las placas de restricción).

9. Por último graficar los valores de caída de presión en el orificio R_m versus flujo medido en el transductor- Q_o , también puede graficarse el flujo real contra el flujo observado utilizando la caída de presión del orificio como parámetro. La figura 3-8 muestra una curva de calibración del transductor de presión.

CALCULOS.

Una vez que los muestreadores de gran volumen han sido calibrados y puestos en operación, es necesario determinar el volumen de aire muestreado para calcular la concentración de las partículas suspendidas en la atmósfera.

Como puede verse en la figura 3-9, el flujo de aire a través del muestreador, se va reduciendo conforme las partículas depositadas van ocluyendo los poros del filtro. En especial algunos tipos de partículas (como las provenientes de aerosoles fotoquímicos, o las de naturaleza higroscópica), pueden reducir considerablemente la velocidad de flujo; también la humedad ambiente, cuando es considerable, puede mojar el filtro al grado de obstruir el paso del aire (22) (25). Todo lo anterior provoca que el flujo de aire en el

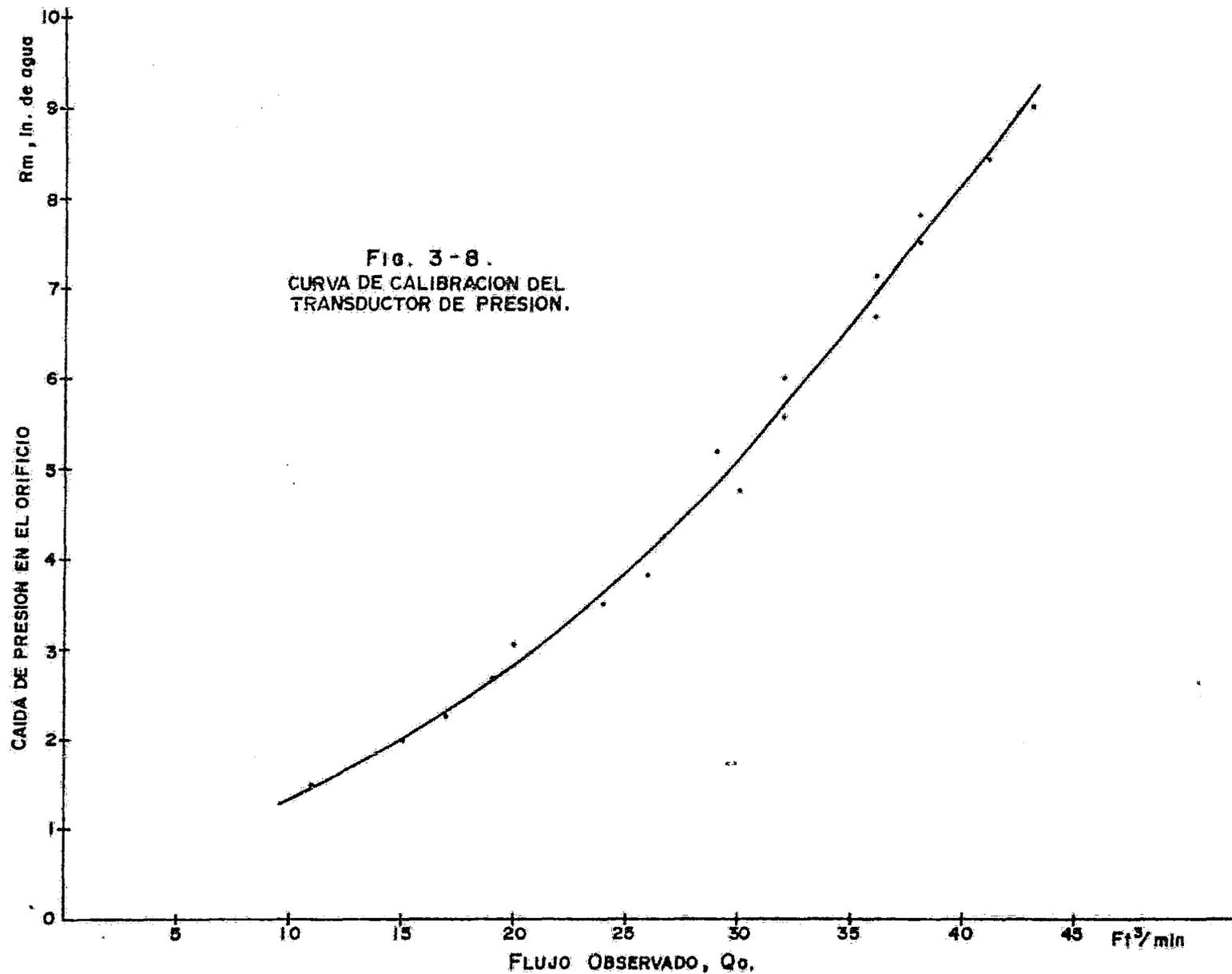


Fig. 3-8.
CURVA DE CALIBRACION DEL
TRANSDUCTOR DE PRESION.

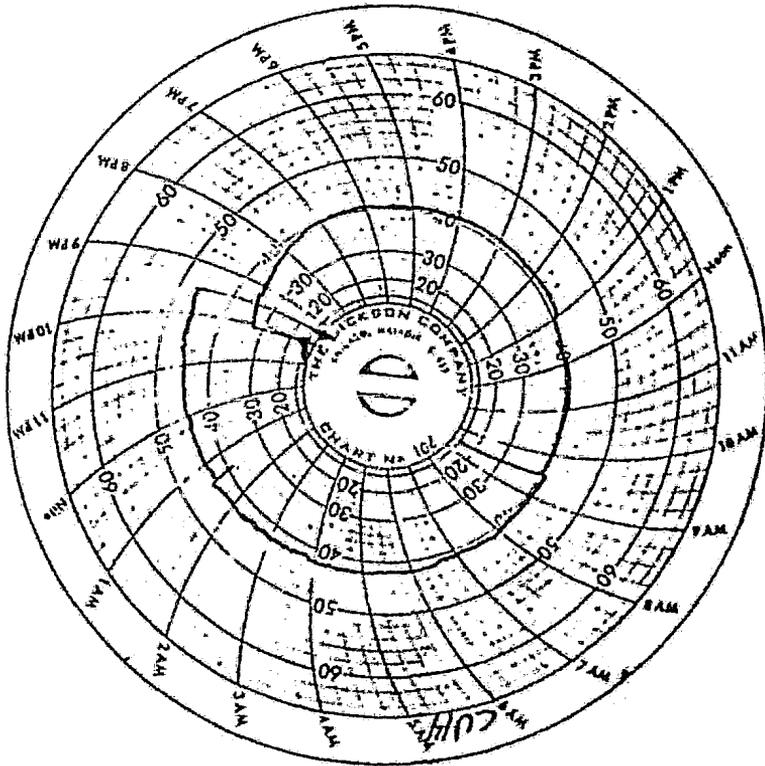


FIG. 3-9 GRAFICA CIRCULAR DONDE SE OBSERVA EL FLUJO EN EL TRANSDUCTOR DE PRESION Q_0 , COMO FUNCION DEL TIEMPO DE MUESTREO.

muestreador sea una magnitud en continuo cambio respecto al tiempo. En consecuencia la determinación rigurosa del volumen muestreado (v) está dado por:

$$V = \int_{t_0}^t Q_R dt \quad 3-4$$

en donde $(t-t_0)$ es el intervalo de muestreo.

La evaluación analítica de la integral es imposible ya que implica conocer el flujo real en función del tiempo. En consecuencia, es necesario desarrollar algún otro método para calcular el volumen muestreado.

El método de referencia (22) sugiere para este propósito, utilizar un flujo real promedio (\bar{Q}_R). Los N valores de flujo instantáneo (Q_{R_i}) considerados para este promedio, se toman a intervalos de dos horas cuando el flujo varíe mas de 4 FT³/min durante el muestreo:

$$\bar{Q}_R = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Q_{R_i} \quad 3-5$$

Si por lo contrario, los flujos no varían mas de 4 FT³/min, puede utilizarse un flujo promedio estimado (22).

Debe recordarse que los flujos disponibles en la gráfica circular, son flujos medidos por el transductor de presión, y no necesariamente coinciden con los reales. Consecuentemente es necesario traducir cada uno de los flujos observados a flujos reales (haciendo uso de las curvas de calibración del transductor y del medidor de orificio) antes de estimar o calcular el flujo real promedio. i.e;

$$R_{m_i} = G_o (Q_{o_i}) \quad \text{transductor} \quad 3-6$$

$$Q_{R_i} = G_i (R_{m_i}) \quad \text{Orificio} \quad 3-7$$

$$Q_{R_i} = G_i (G_o (Q_{o_i})) \quad 3-8$$

Substituyendo la ecuación 3-8 en la 3-5 y haciendo uso del flujo real promedio, la expresión final para el volumen muestreado se reduce a:

$$V = \sum_i^N \frac{G_i (G_o (Q_{o_i}))}{N} (t - t_o) \quad 3-9$$

No obstante que este procedimiento es muy sencillo, tiene la desventaja de ser muy tardado al hacerse necesario el referirse continuamente a las curvas de calibración. También debe observarse que cada vez que se emplean estas curvas se introduce un pequeño error, debido a que han sido ajustadas manualmente y no de acuerdo a un criterio estadístico de mínimo error. Sin embargo, el principal inconveniente contra el uso del flujo promedio, es el hecho de que tal procedimiento es una aproximación cuya exactitud disminuye notablemente cuando el valor promedio es desplazado por una caída brusca en los flujos instantáneos.

Debido a todas estas dificultades, en el presente trabajo se ha desarrollado un método numérico para calcular de una manera más formal el volumen muestreado. Ya que por definición:

$$\int_{t_o}^t Q_R dt = \lim_{\Delta t_i \rightarrow 0} \sum Q_{R_i} \Delta t_i \quad 3-10$$

Es posible determinar el volumen muestreado, efectuando la sumatoria de los productos del flujo instantáneo por el subintervalo de muestreo. Para que la técnica resulte precisa, se de -

ten considerar subintervalos muy pequeños.

Una vez mas, es necesario encontrar los valores de flujo real correspondientes a los de flujo observado, para cada uno de los subintervalos considerados. Como el número de estos últimos debe ser muy grande, la realización manual de esta labor es mucho mas tardada que en el caso del flujo promedio. Sin embargo, la referencia manual a las curvas de calibración puede evitarse encontrando las ecuaciones que las describen. Además la representación matemática de las curvas de calibración, tiene la enorme ventaja de permitir estimar el error-típico inducido en la determinación de la concentración promedio de las partículas suspendidas en la atmósfera.

FUNCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACION DEL MEDIDOR DE ORIFICIO.

La función que define la curva de calibración del orificio $Q_{Ri} = f(\Delta P_i)$, puede encontrarse haciendo un balance de energía entre la toma de presión estática del medidor de orificio y un punto cualquiera de la atmósfera. Como el aire es un fluido compresible, es necesario escribir el balance de energía en forma diferencial y así tomar en cuenta las variaciones del volumen específico con los cambios de presión i.e;

$$\int \dot{q}' - \int \dot{w}_s = dE + dpv + \frac{p}{\rho_c} dz + \frac{\bar{u} d\bar{u}}{\rho_c} \quad 3-11$$

En donde: \dot{q}' : calor suministrado al sistema / masa.

\dot{w}_s : Trabajo hecho por el sistema / masa.

E : Energía interna/masa.

p : Presión.

v : volumen específico.

z : Altura.

\bar{u} : velocidad promedio del fluido.

α : Coeficiente de distribución de velocidades en el flujo.

q_c : Constante de proporcionalidad de la segunda ley de Newton.

El calor absorbido por el sistema (q), proviene fundamentalmente de dos fuentes:

I. Calor suministrado al sistema y

II. Calor generado por fricciones del fluido

(Σf)

Entonces:

$$\delta q = \delta q' + \delta \Sigma f \quad 3-12$$

substituyendo en 3-11 y aplicando la primera ley de la termodinámica:

$$dE = \delta q - p dv \quad 3-13$$

$$\delta q - \delta \Sigma f - \delta w_s = \delta q - p dv + dpv + \frac{q}{q_c} dz + \frac{\bar{u} d\bar{u}}{\alpha q_c} \quad 3-14-a$$

$$\delta q - \delta \Sigma f - \delta w_s = \delta q - p dv + p dv + v dp + \frac{q}{q_c} dz + \frac{\bar{u} d\bar{u}}{\alpha q_c} \quad 3-14-b$$

simplificando y reorganizando:

$$-\delta w_s = v dp + \frac{q}{q_c} dz + \frac{\bar{u} d\bar{u}}{\alpha q_c} + \delta \Sigma f \quad 3-14-c$$

Integrando entre los puntos a y b en que se realizó el balance,

obtenemos finalmente:

$$-\int_{a \rightarrow b} \delta w_s = \int_{p_a}^{p_b} v dp + \int_{z_a}^{z_b} \frac{q}{q_c} dz + \int_{\bar{u}_a}^{\bar{u}_b} \frac{\bar{u} d\bar{u}}{\alpha q_c} + \int_0^l \delta \Sigma f \quad 3-15$$

La ecuación anterior es perfectamente general ya que no contiene ninguna restricción. Afortunadamente, aún es posible simplificar la ecuación 3-15 reconociendo que en nuestro caso particular, el fluido no efectúa ningún trabajo sobre los alrededores y en consecuencia:

$$\int_a^b \delta W_s = 0 \quad 3-16$$

También asumiremos que el cambio en energía cinética se debe exclusivamente al gradiente de presión; y por lo mismo, la contribución de la energía potencial a dicho cambio es despreciable i.e.:

$$\int_{z_a}^{z_b} \frac{q}{\rho_c} dz \approx 0 \quad 3-17$$

Bajo estas restricciones la ecuación 3-15 se reduce a:

$$-\int_{p_a}^{p_b} v dp - \int_0^l \delta \Sigma f = \int_{\bar{u}_a}^{\bar{u}_b} \frac{\bar{u} d\bar{u}}{\rho_c} \quad 3-18$$

La energía mecánica disipada como fricción, es consecuencia de los esfuerzos cortantes surgidos de la transferencia de cantidad de movimiento:

$$t_y \rho_c A_x = -V A_x \frac{d(\rho \mu)}{d\tau_x} \quad 3-19$$

En donde:

- A_x : Area de transferencia.
- V : viscosidad cinemática.
- ρ : Densidad del fluido
- μ : velocidad macroscópica del fluido.
- τ_x : Dirección de la transferencia de cantidad de movimiento.
- t_y : Esfuerzo cortante.

Por otra parte, haciendo un balance de las fuerzas que actúan en un elemento de volumen de un fluido, es posible demostrar-

que la generación de momento por unidad de tiempo y volumen -
 (\dot{M}) necesaria para vencer las fricciones del fluido, se hace
 a expensas de una pérdida de presión en la dirección del flu-
 jo (γ):

$$\dot{M} = \frac{d(\dot{M}_y q_c A_x)}{dV_{xy}} = q_c \left(-\frac{dp}{d\gamma} \right) \quad 3-20$$

Siendo V_{xy} el volumen de generación de cantidad de movimiento, -
 Este hecho permite expresar las pérdidas por fricción, como -
 una fracción de la caída de presión total (26) i.e:

$$\int_0^L \delta \Sigma f = (1-c) \int_{P_a}^{P_b} -v dp \quad 3-21-A$$

o bien:

$$-\int_{P_a}^{P_b} v dp - \int_0^L \delta \Sigma f = -c \int_{P_a}^{P_b} v dp \quad 3-21-B$$

combinando esta última ecuación con la relación 3-18 tenemos:

$$-c \int_{P_a}^{P_b} v dp = \int_{\bar{u}_a}^{\bar{u}_b} \frac{\bar{u} d\bar{u}}{\alpha q_c} \quad 3-22$$

Para integrar esta última ecuación es necesario poner el volu-
 men específico en función de la presión; suponiendo que el gas
 se comporta idealmente; y que el flujo es esencialmente isotérmico
 (26A):

$$-c \int_{P_a}^{P_b} \frac{RT_i}{M} \frac{dp}{p} = \int_{\bar{u}_a}^{\bar{u}_b} \frac{\bar{u} d\bar{u}}{\alpha q_c} \quad 3-22-A$$

$$-c \frac{RT_i}{M} \ln \left(\frac{P_b}{P_a} \right) = \frac{1}{2 \times q_c} (\bar{u}_b^2 - \bar{u}_a^2) \quad 3-23$$

De acuerdo a la ecuación de continuidad, la velocidad de un -
 fluido es inversamente proporcional a la sección de flujo (S)-
 y a la presión en el punto:

$$\frac{\bar{u}_b}{\bar{u}_a} = \frac{P_a S_a}{P_b S_b} = \frac{P_a M RT_i S_a}{P_b M RT_i S_b} = \frac{P_a S_a}{P_b S_b}$$

Como en la vena contracta: $\rho_b S_b \ll \rho_a S_a$ la velocidad del fluido en el punto 'a' es muchísimo menor que en la vena contracta ($\bar{u}_b \gg \bar{u}_a$), y por esta razón se desprenderá de la ecuación 3-23,

$$-\frac{C R T_1}{M} \ln \frac{P_b}{P_a} = \frac{\bar{u}_b^2}{2 \alpha \rho_c} \quad 3-24$$

Como:

$$Q_{Rb} = \bar{u}_b S_b$$

$$Q_{Rb}^2 = - \frac{2 \alpha \rho_c C R S_b^2}{M} T_1 \ln \left(\frac{P_b}{P_a} \right) \quad 3-25$$

No obstante que es factible colocar la toma de presión estática en la vena contracta, la determinación de su sección transversal (S_b) es muy complicada y por consiguiente es preferible ponerla en función de la sección del orificio:

$$S_b = \beta S_o \quad 3-26$$

en donde S_o : Sección transversal del orificio.

β : Constante geométrica

$$Q_{Rb}^2 = - \frac{2 \alpha \rho_c C R \beta^2 S_o^2}{M} T_1 \ln \left(\frac{P_b}{P_a} \right) \quad 3-27$$

Si definimos el coeficiente del orificio como:

$$K_o = \frac{2 \alpha \rho_c C R \beta^2 S_o^2}{M} \quad 3-28$$

y recordamos que: $P_a = P_1$ y $P_b = \Delta P_1 + P_1$ 3-29

la ecuación 3-27 se reduce a:

$$Q_{Rb}^2 = - K_o T_1 \ln \left(\frac{\Delta P_1 + P_1}{P_1} \right) \quad 3-30$$

el flujo real medido en la vena contracta Q_{Rb} , es prácticamente igual al flujo real determinado a condiciones

P_1 y T_1 , ya que según la ecuación de continuidad:

$$Q_{R1} = Q_{Rb} \frac{(\Delta P_1 + P_1)}{P_1}$$

y para todo el rango de operación de los muestreadores de gran volumen ($(\Delta P_i + P_i)/P_i \approx 1$). Consiguientemente la relación 3-30 puede escribirse finalmente como:

$$Q_{Ri}^2 = -K_o T_i L_N \left(\frac{\Delta P_i + P_i}{P_i} \right) \quad 3-30-A$$

Debe observarse que el coeficiente del orificio es una función compleja de la distribución de velocidades en el fluido; de la fracción de energía mecánica disipada por fricciones y de la contracción del fluido en la vena contracta. Por esta razón, el coeficiente del orificio estrictamente no es una constante; sin embargo, en ciertos rangos de número de Reynolds en el orificio, se comporta prácticamente como tal (20). Dimensionalmente K_o es igual a:

$$K_o [=] \frac{FT^6}{S^2} \frac{1}{OR} [=] L^6 S^{-2} T^{-1}$$

La ecuación 3-30-A nos da el flujo real en función de la presión barométrica, la temperatura ambiente y la caída de presión en el orificio. Una nueva inspección a la figura 3-5 revela que estas mismas variables son las que definen la curva de calibración del orificio; en consecuencia, la ecuación 3-30-A probablemente es la función $Q_{Ri} = f(\Delta P_i)$ que describe dicha curva de calibración.

Para comprobar esta última afirmación, la ecuación 3-30-A puede ponerse en la forma:

$$Q_{Ri}^2 = -K_o T_i L_N (\Delta P_i + P_i) + K_o T_i L_N P_i \quad 3-30-B$$

Asumiendo que el coeficiente del orificio K_o permanece constante en el rango normal de operación de los muestreadores de gran volumen, y reconociendo que la temperatura y la presión barométrica

trica se mantienen esencialmente constantes durante la calibración: La ecuación 3-30-B describe una línea recta con pendiente a_1 , igual a:

$$a_1 = -K_0 T_1 \quad 3-31$$

y ordenada al origen a_0 :

$$a_0 = K_0 T_1 L \sqrt{P_1} \quad 3-32$$

Consecuentemente, los datos experimentales de la curva de calibración del orificio también deben describir una línea recta al graficar $Q_{R_1}^2$ como función del $\ln(\Delta P_1 + P_1)$.

En la figura 3-10 se ha representado dicha gráfica, expresando el flujo real en ft^3/s y transformando la lectura del manómetro diferencial (R_{m_1}) a Lb_F / ft^2 mediante las ecuaciones):

$$\Delta P_1 = \frac{\rho}{\rho_c} (\rho_{aire} - \rho_{H_2O}) R_{m_1} \quad 3-33$$

$$\rho_{aire} = \frac{P_1 M_{aire}}{R T_1} = \frac{P_1}{R T_1} (X_{O_2} M_{O_2} + X_{N_2} M_{N_2}) \quad 3-33-a$$

siendo M : El peso molecular de la sustancia en cuestión
y

X : Representa su fracción mol.

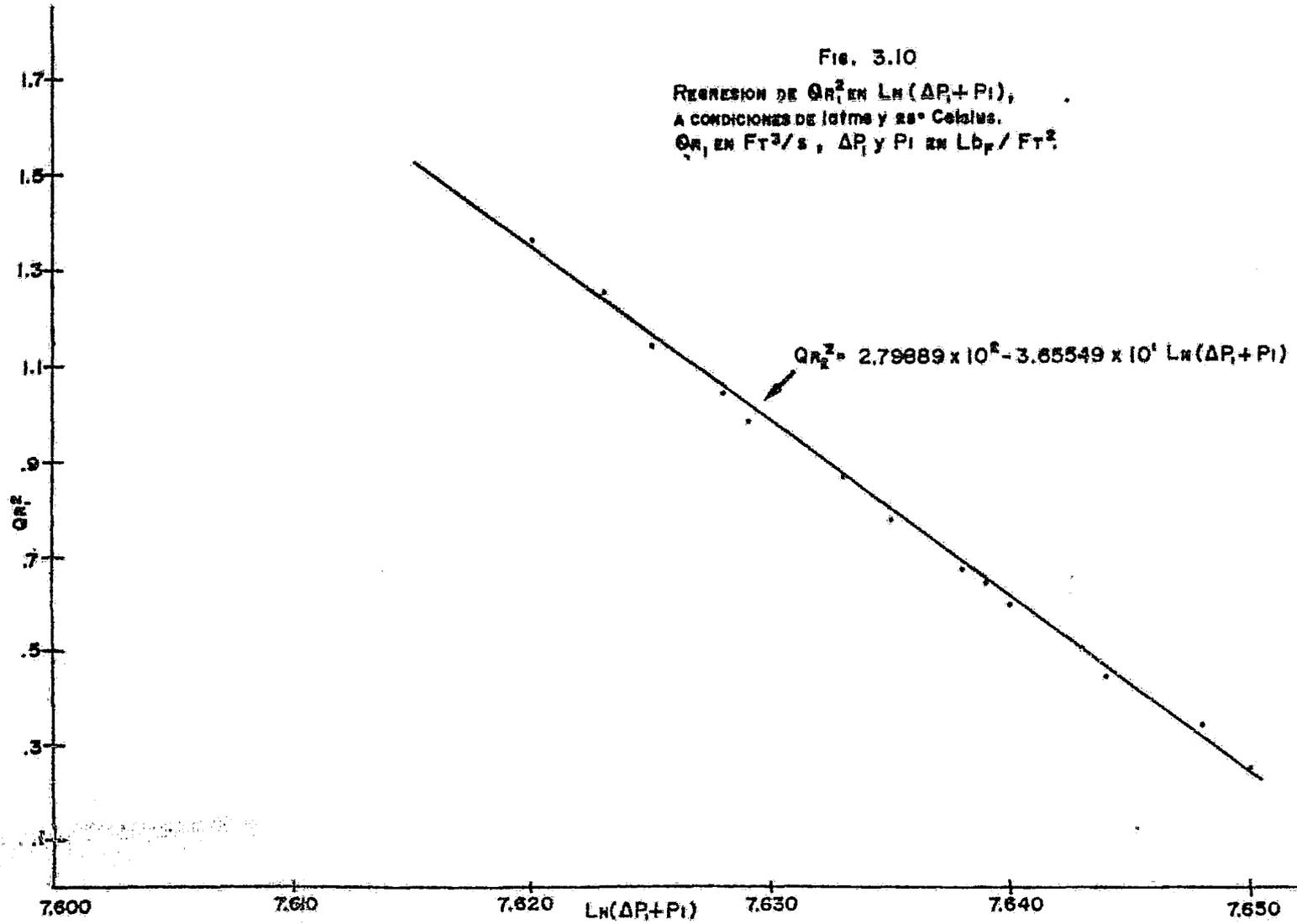
Y como puede observarse, efectivamente describe una línea recta.

Para verificar cuantitativamente la bondad del ajuste, y calcular el valor del coeficiente del orificio, es necesario obtener la ecuación de regresión de $Q_{R_1}^2$ en $\ln(\Delta P_1 + P_1)$, y su correspondiente coeficiente de correlación.

De acuerdo al método de mínimos cuadrados la ecuación de mejor ajuste es aquella para la cual la suma de los errores al cuadrado es mínima, siendo los errores de predicción la di -

Fig. 3.10

REGRESION DE $Q_{R_1}^2$ EN $\text{LN}(\Delta P_1 + P_1)$,
A CONDICIONES DE 1atms y 25° Celsius.
 Q_{R_1} EN FT^3/s , ΔP_1 y P_1 EN Lb_f/FT^2 .



ferencia entre el valor experimental Q_{Ri} y el valor estimado Q_{RE} .
tenemos:

$$\sum_i \varepsilon_i^2 = \sum_i [Q_{Ri}^2 - Q_{REi}^2]^2 = \sum_i [(Q_{Ri}^2)^2 - 2 Q_{Ri}^2 Q_{REi}^2 + (Q_{REi}^2)^2] \quad 3-35$$

como:

$$Q_{RE}^2 = a_0 + a_1 \text{Ln}(\Delta P_i + P_i) \quad 3-36$$

$$\sum_i \varepsilon_i^2 = \sum_i \left\langle [Q_{Ri}^2]^2 - 2 Q_{Ri}^2 a_0 - 2 Q_{Ri}^2 a_1 \text{Ln}(\Delta P_i + P_i) + a_0^2 + 2 a_0 a_1 \text{Ln}(\Delta P_i + P_i) + a_1^2 [\text{Ln}(\Delta P_i + P_i)]^2 \right\rangle$$

$$\sum_i \varepsilon_i^2 = \sum_i (Q_{Ri}^2)^2 - 2 a_0 \sum_i Q_{Ri}^2 - 2 a_1 \sum_i Q_{Ri}^2 \text{Ln}(\Delta P_i + P_i) + n a_0^2 + 2 a_0 a_1 \sum_i \text{Ln}(\Delta P_i + P_i) + a_1^2 \sum_i [\text{Ln}(\Delta P_i + P_i)]^2$$

Para que la suma de los errores al cuadrado sea mínima, es necesario que sus derivadas parciales con respecto a cada uno de los coeficientes de regresión sean iguales a cero, i.e.:

$$\frac{\partial \sum_i \varepsilon_i^2}{\partial a_0} = -2 \sum_i Q_{Ri}^2 + 2n a_0 + 2 a_1 \sum_i \text{Ln}(\Delta P_i + P_i) = 0.$$

$$\frac{\partial \sum_i \varepsilon_i^2}{\partial a_1} = -2 \sum_i Q_{Ri}^2 \text{Ln}(\Delta P_i + P_i) + 2 a_0 \sum_i \text{Ln}(\Delta P_i + P_i) + 2 a_1 \sum_i [\text{Ln}(\Delta P_i + P_i)]^2 = 0$$

Simplificando y reordenando obtenemos las ecuaciones normales:

$$a_0 n + a_1 \sum_i \text{Ln}(\Delta P_i + P_i) = \sum_i Q_{Ri}^2$$

$$a_0 \sum_i \text{Ln}(\Delta P_i + P_i) + a_1 \sum_i [\text{Ln}(\Delta P_i + P_i)]^2 = \sum_i Q_{Ri}^2 \text{Ln}(\Delta P_i + P_i)$$

Estas últimas relaciones pueden representarse en notación matricial como:

$$D = L A$$

siendo:

$$D = \begin{bmatrix} \sum_i Q_{Ri}^2 \\ \sum_i Q_{Ri}^2 \text{Ln}(\Delta P_i + P_i) \end{bmatrix} \quad L = \begin{bmatrix} n & \sum_i \text{Ln}(\Delta P_i + P_i) \\ \sum_i \text{Ln}(\Delta P_i + P_i) & \sum_i [\text{Ln}(\Delta P_i + P_i)]^2 \end{bmatrix} \quad A = \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \end{bmatrix}$$

Resolviendo estas últimas ecuaciones tenemos finalmente:

$$a_0 = \frac{(\sum_i Q_{RI}^2)(\sum_i [\ln(\Delta P_i + P_i)]^2) - (\sum_i \ln(\Delta P_i + P_i))(\sum_i Q_{RI} \ln(\Delta P_i + P_i))}{n \sum_i [\ln(\Delta P_i + P_i)]^2 - [\sum_i \ln(\Delta P_i + P_i)]^2} \quad 3-37$$

$$a_1 = \frac{n \sum_i Q_{RI} \ln(\Delta P_i + P_i) - \sum_i \ln(\Delta P_i + P_i) \sum_i Q_{RI}}{n \sum_i [\ln(\Delta P_i + P_i)]^2 - [\sum_i \ln(\Delta P_i + P_i)]^2} \quad 3-38$$

En el apéndice I se presenta el algoritmo que calcula los coeficientes de regresión a_0 y a_1 , mediante estas últimas ecuaciones. El algoritmo también nos da una idea de la bondad del ajuste al calcular el coeficiente de correlación que para este caso particular está dado por:

$$r^2 = \frac{\sum_i (Q_{RI}^2 - \overline{Q_{RI}}^2)}{\sum_i (Q_{RI}^2 - \overline{Q_{RI}}^2)} = \frac{\sum_i (a_0 + a_1 \ln(\Delta P_i + P_i) - \overline{Q_{RI}})^2}{\sum_i (Q_{RI}^2 - \overline{Q_{RI}}^2)} \quad 3-39$$

donde:

$$\overline{Q_{RI}} = \frac{\sum_i Q_{RI}}{N} \quad 3-39-A$$

sus resultados son:

$$\begin{aligned} r &= -9.99 \times 10^{-1} \\ a_0 &= 2.79889 \times 10^2 \\ a_1 &= -3.65549 \times 10^1 \end{aligned}$$

Como el coeficiente de correlación es muy cercano a -1, puede afirmarse que existe una magnífica correlación inversa entre el $\ln(\Delta P_i + P_i)$ y Q_{RI}^2 . Consecuentemente la ecuación de regresión es:

$$Q_{RI}^2 = 2.79889 \times 10^2 - 3.65549 \times 10^1 \ln(\Delta P_i + P_i)$$

No obstante que el coeficiente de correlación es muy cercano a -1; antes de aceptar la ecuación 3-30-A como representativa de la curva de calibración del orificio, es necesario demostrar que no existe diferencia estadísticamente significativa entre el flujo estimado por la ecuación 3-40 y el valor experimental, i.e.:

$$Q_{RI} = Q_{RE} \quad 3-41$$

Si la ecuación 3-41 es en efecto válida la ecuación de mínimo error para todos los posibles valores de Q_{RI} como función de Q_{RE} , debe ser una línea recta con pendiente unitaria y ordenada al origen igual a cero. En otras palabras, la regresión de Q_{RI} en Q_{RE} para toda la población debe ser una ecuación de la forma:

$$Q_{RI} = \alpha_0' + \alpha_1' Q_{RE} \quad 3-42$$

En donde α_0' y α_1' son los coeficientes de regresión de la población, cuyos valores deben ser cero y 1 respectivamente para satisfacer la condición impuesta por la ecuación 3-41

$$\alpha_0' = 0. \quad ; \quad \alpha_1' = 1.$$

Como los valores reales de α_0' y α_1' se desconocen, asumiremos que en efecto tienen estos valores y probaremos ambas hipótesis en base a los coeficientes de regresión de la muestra a un nivel de significancia (α_5) de .05.

Consecuentemente la hipótesis para la ordenada es:

$$\text{Hipótesis nula: } H_0 : \alpha_0' = 0.$$

$$\text{Hipótesis alternativa: } H_1 : \alpha_0' \neq 0.$$

y para la pendiente:

$$H_0 : \alpha_1' = 1.$$

$$H_1 : \alpha_1' \neq 1.$$

Las hipótesis alternativas se han escogido "diferente de" por - que tanto cuando los coeficientes de regresión poblacionales - α_0 y α_1 son mayores de 0 y 1, como cuando son menores, no se satisface la condición $Q_{R1} = Q_{RE}$.

Obsérvese también que el rechazar cualquiera de las dos hipótesis nulas (o aceptar las hipótesis alternativas) implica que el flujo estimado no es igual al experimental, y por lo tanto, la ecuación 3-40 no es útil para predecir flujos reales en función de la caída de presión. Y por consiguiente, tampoco es útil para obtener el valor numérico del coeficiente del orificio,

Para probar las dos hipótesis anteriores, aprovechamos el hecho de que los estadígrafos:

$$t_0 - \text{ordenada} = \frac{a_0' - \alpha_0'}{S_E} \sqrt{\frac{n S_{XX}}{S_{XX} + (n Q_{RE})^2}} \quad 3-43$$

$$t_1 - \text{pendiente} = \frac{a_1' - \alpha_1'}{S_E} \sqrt{\frac{S_{XX}}{n}} \quad 3-44$$

son distribuciones de student (Gosset), con $n-2$ grados de libertad (35). En las ecuaciones anteriores el error típico de estimación S_E' está dado por:

$$S_E'^2 = \frac{\sum [Q_{Ri} - (a_0' + a_1' Q_{REi})]^2}{n-2} = \frac{S_{XX} S_{YY} - S_{XY}^2}{n(n-2) S_{XX}} \quad 3-45$$

y:

$$S_{XX} = n \sum_i Q_{REi}^2 - \left(\sum_i Q_{REi} \right)^2 \quad 3-45-A$$

$$S_{YY} = n \sum_i Q_{RIi}^2 - \left(\sum_i Q_{RIi} \right)^2 \quad 3-45-B$$

$$S_{XY} = n \sum_i Q_{REi} Q_{RIi} - \sum_i Q_{REi} \sum_i Q_{RIi} \quad 3-45-C$$

Las constantes a_0' y a_1' son los coeficientes de la regresión de Q_{RI} en Q_{RE} obtenidos a partir de la muestra de n elementos, y por lo tanto se calculan análogamente a las ecuaciones 3-37 y 3-38, i.e.:

$$a_0' = \frac{\sum_i Q_{RI} \sum_i Q_{RE}^2 - \sum_i Q_{RE} \sum_i Q_{RE} Q_{RI}}{n \sum_i Q_{RE}^2 - \left(\sum_i Q_{RE}\right)^2} \quad 3-40$$

$$a_1' = \frac{n \sum_i Q_{RE} Q_{RI} - \sum_i Q_{RE} \sum_i Q_{RI}}{n \sum_i Q_{RE}^2 - \left(\sum_i Q_{RE}\right)^2} \quad 3-41$$

En el apéndice II se presenta un segundo algoritmo para calcular los valores de los estadísticos: t_0' - ordenada y t_1' - pendiente, de acuerdo al siguiente procedimiento:

1. Evaluación de los flujos estimados, correspondientes a cada uno de los valores de caída de presión reportados en la figura 3-5, haciendo uso de la ecuación de regresión 3-40.

2. Realización de la regresión lineal entre los flujos-estimados y sus correspondientes flujos experimentales para así obtener los coeficientes de regresión de la muestra: a_0' y a_1' .

3. Evaluación de las variables auxiliares: S_{xx} , S_{yy} , S_{xy} y determinación del error típico de estimación S_{ξ} .

4. Obtención del valor numérico de los estadísticos t_0' - ordenada y t_1' - pendiente.

Bajo las hipótesis: $\alpha_0' = 0$ y $\alpha_1' = 1$, los resultados de este procedimiento son los siguientes:

$$a_0' = 0.01354086$$

$$a_1' = 0.9849438$$

$$r = 0.999$$

$$t_0' \text{ -ordenada} = 1.2398125$$

$$t_1' \text{ -pendiente} = -1.2121832$$

La probabilidad de que el coeficiente de regresión de la muestra a_1' adquiera valores en el rango: $C_1 \gg a_1' \gg C_2$; $C_2 > C_1$. Dado que el coeficiente de regresión de la población (α_1') es igual a uno: Es el área bajo la curva de distribución de Student, para la cual el estadígrafo t adquiere los valores:

$$\frac{C_1 - \alpha_1'}{S_{E,C_1}} \sqrt{\frac{S_{xx,C_1}}{n}} > t > \frac{C_2 - \alpha_1'}{S_{E,C_2}} \sqrt{\frac{S_{xx,C_2}}{n}}$$

3-48

Como el coeficiente de regresión de la población es la media de la distribución, conforme las constantes C_1 y C_2 se alejen de $\alpha_1' = 1$ la probabilidad del evento ($C_1 \gg a_1' \gg C_2$) tiende a cero. Por este motivo, si una muestra aleatoria arroja un coeficiente de regresión a_1' en el rango de muy baja probabilidad, nos inclinaría a descartar la hipótesis nula $\alpha_1' = 1$; y por lo contrario, si cayese en la región de alta probabilidad $C_1 < a_1' < C_2$ tendríamos que aceptarla. Sin embargo debe observarse que si las muestras son verdaderamente aleatorias, algunas de ellas tendrán coeficientes de regresión a_1' drásticamente diferentes a 1 y no obstante $\alpha_1' = 1$. Consecuentemente siempre existe la posibilidad de rechazar erróneamente la hipótesis nula (error tipo I). También es factible que $a_1' \rightarrow 1$ y sin embargo $\alpha_1' \neq 1$, lo cual nos conduciría a aceptar erróneamente la hipótesis nula (error tipo II).

Como por definición, el nivel de significancia (α_5) es la probabilidad máxima con que deseamos arriesgarnos a cometer un error de tipo I (32); y considerando que la hipótesis alternativa es de $H_1 \neq 1$, adoptaremos los siguientes criterios de decisión (32) (34);

$$K_0 = -\frac{Q_1}{T_1} = 6.807 \times 10^{-2} \frac{EI^6}{S^2} \frac{1}{^{\circ}R} ; S_{K_0}^2 = 6.710 \times 10^{-7} \quad 3-50-A$$

$$= 2.450 \times 10^2 \frac{EI^6 \text{ MIN}^{-2}}{S^2} {}^{\circ}R^{-1} ; S_{K_0}^2 = 8.696$$

$$K_0 = \frac{Q_0}{T_1 \text{ LN } P_1} = 6.806 \times 10^{-2} \frac{EI^6}{S^2} \frac{1}{^{\circ}R} \quad 3-50-B$$

Con lo cual queda perfectamente demostrado que el coeficiente del orificio (K_0), se comporta esencialmente como una constante en el rango de operación normal de los muestreadores de gran volumen.

Una vez que se ha determinado el valor numérico de K_0 , es posible afirmar que la ecuación que define la curva de calibración del orificio para las condiciones promedio de la Ciudad de México es:

$$Q_R^2 = -K_0 \bar{T} \text{ LN} (\Delta P + \bar{P}) + K_0 \bar{T} \text{ LN} \bar{P} \quad 3-51-A$$

En donde \bar{T} es la temperatura ambiente promedio de la Ciudad de México, y \bar{P} es la presión barométrica promedio de la misma ciudad.

Substituyendo: $\bar{T} = 17^{\circ}C = 522.6^{\circ}R$; $\bar{P} = 585 \text{ mmHg} = 1629.5 \frac{\text{lb}}{\text{FT}^2}$

$$Q_R^2 = -3.5568 \times 10 \text{ LN} (\Delta P + \bar{P}) + 2.630630954 \times 10^2 \quad 3-51-B$$

Esta última ecuación será la que utilizaremos en la obtención de los volúmenes circulados durante el muestreo. También debe observarse que los flujos obtenidos a partir de la ecuación 3-51-A, pueden utilizarse alternativamente a los de la figura 3-7 para calibrar el transductor de presión a cualquier ΔP .

FUNCIÓN DE LA CUPVA DE CALIBRACION DEL TRANSDUCTOR DE PRESION.

Con el propósito de desarrollar el algoritmo que calcu-

Le automáticamente el volumen muestreado y su inherente error típico, también es necesario encontrar la función $\Delta P = g(Q_0)$ que describe los datos de la calibración del transductor de presión.

Si fuese posible calibrar perfectamente el transductor de presión en todo el rango de operación del muestreador de gran volumen, la función $\Delta P = g(Q_0)$ sería:

$$\Delta P = \bar{P} \left(e^{-Q_0^2 / K_0 \bar{T}} - 1 \right)$$

3-51-C

Como desafortunadamente la capacidad de respuesta del transductor de presión es finita, no siempre es posible hacer coincidir los flujos observados con los reales. De tal manera que la forma funcional de la regresión de ΔP en Q_0 , estrictamente se desconoce. No obstante lo anterior, es posible suponer que la función g puede expandirse en una serie de Taylor de tal suerte que los primeros términos de un polinomio nos darán un magnífico ajuste (35).

Entonces:
$$g(Q_0) = g(b) + \frac{(Q_0 - b)}{1!} g'(b) + \frac{(Q_0 - b)^2}{2!} g''(b) + \dots + \frac{(Q_0 - b)^n}{n!} g^{(n)}(b)$$

o bien:

$$\Delta P_i = a_0 + a_1 Q_{0i} + a_2 Q_{0i}^2 + \dots + a_K Q_{0i}^K \quad 3-52$$

en donde a_0, a_1, \dots, a_K son coeficientes de regresión polinomial. Aplicando nuevamente el criterio de mínimos cuadrados, el polinomio de grado K de mejor ajuste será aquél para el cual la suma de los errores al cuadrado sea mínima.

$$\epsilon^2 = \sum_i (\Delta P_i - \Delta P_{\epsilon_i})^2 = \sum_i \left[\Delta P_i - (a_0 + a_1 Q_{0i} + \dots + a_K Q_{0i}^K) \right]^2$$

Consecuentemente, al derivar parcialmente con respecto a cada --

uno de los coeficientes de regresión: a_0, a_1, \dots, a_K , e igualando a cero estas derivadas obtenemos las $K+1$ ecuaciones normales:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{E}^2}{\partial a_0} &= 2 \sum_i (a_0 + a_1 q_{0i} + a_2 q_{0i}^2 + \dots + a_K q_{0i}^K - \Delta P_i) = 0. \\ \frac{\partial \mathcal{E}^2}{\partial a_1} &= 2 \sum_i (a_0 + a_1 q_{0i} + a_2 q_{0i}^2 + \dots + a_K q_{0i}^K - \Delta P_i) q_{0i} = 0. \\ &\vdots \\ \frac{\partial \mathcal{E}^2}{\partial a_K} &= 2 \sum_i (a_0 + a_1 q_{0i} + a_2 q_{0i}^2 + \dots + a_K q_{0i}^K - \Delta P_i) q_{0i}^K = 0. \end{aligned}$$

simplificando y reorganizando:

$$\begin{aligned} \sum_i \Delta P_i &= N a_0 + a_1 \sum_i q_{0i} + a_2 \sum_i q_{0i}^2 + \dots + a_K \sum_i q_{0i}^K \\ \sum_i q_{0i} \Delta P_i &= a_0 \sum_i q_{0i} + a_1 \sum_i q_{0i}^2 + a_2 \sum_i q_{0i}^3 + \dots + a_K \sum_i q_{0i}^{K+1} \\ \sum_i q_{0i}^2 \Delta P_i &= a_0 \sum_i q_{0i}^2 + a_1 \sum_i q_{0i}^3 + a_2 \sum_i q_{0i}^4 + \dots + a_K \sum_i q_{0i}^{K+2} \\ &\vdots \\ \sum_i q_{0i}^K \Delta P_i &= a_0 \sum_i q_{0i}^K + a_1 \sum_i q_{0i}^{K+1} + a_2 \sum_i q_{0i}^{K+2} + \dots + a_K \sum_i q_{0i}^{2K} \end{aligned}$$

o bien definiendo las matrices:

$$H = \begin{bmatrix} \sum_i \Delta P_i \\ \sum_i q_{0i} \Delta P_i \\ \sum_i q_{0i}^2 \Delta P_i \\ \vdots \\ \sum_i q_{0i}^K \Delta P_i \end{bmatrix}; \quad M = \begin{bmatrix} N & \sum_i q_{0i} & \sum_i q_{0i}^2 & \dots & \sum_i q_{0i}^K \\ \sum_i q_{0i} & \sum_i q_{0i}^2 & \sum_i q_{0i}^3 & \dots & \sum_i q_{0i}^{K+1} \\ \sum_i q_{0i}^2 & \sum_i q_{0i}^3 & \sum_i q_{0i}^4 & \dots & \sum_i q_{0i}^{K+2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_i q_{0i}^K & \sum_i q_{0i}^{K+1} & \sum_i q_{0i}^{K+2} & \dots & \sum_i q_{0i}^{2K} \end{bmatrix}; \quad A = \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_K \end{bmatrix}$$

$$H = MA$$

3-53

Esta última ecuación forma un sistema de $K+1$ ecuaciones lineales con $K+1$ incógnitas; por lo que los coeficientes de regresión polinomial pueden determinarse mediante su solución simultánea (3° (38), i.e.:

$$A = M^{-1} H$$

3-54

Como el grado del polinomio que mejor describe los datos de la calibración del transductor de presión se desconoce, es -

necesario ajustar sucesivamente polinomios de primero, segundo,, K-ésimo grado hasta lograr que el residual dado por:

$$\eta = \sum_i \left[\Delta P_i - (a_0 + a_1 Q_{0i} + \dots + a_K Q_{0i}^K) \right]^2 \quad 3-55$$

sea mínimo. En la figura 3-11 puede observarse como el residual η disminuye considerablemente al aumentar el grado del polinomio. Sin embargo, mas allá del punto K^* , el aumentar el grado del polinomio no mejora notablemente la representación (29). -- Además debe observarse que mientras mayor sea el grado del polinomio, la incertidumbre inducida en la variable estimada $\pm \delta \Delta P_i$ también aumentará. Por todos estos motivos, y porque siempre es posible encontrar un polinomio de grado K que pasa por $K+1$ puntos (lográndose una perfecta correlación ficticia $r=1$): El polinomio que mejor describe el conjunto de datos, será aquél para el cual el residual es mínimo, y a la vez, sea del menor grado posible (35). Dicho polinomio está representado en la figura 3-11 por el grado $K=K^*$.

Ya que la realización manual de este procedimiento iterativo es extenuante, se ha desarrollado un algoritmo (Apéndice III) que ajusta polinomios de cualquier grado $K \leq 10$. Fundamentalmente el procedimiento consiste en los siguientes pasos:

i. Generación de los coeficientes de las ecuaciones normales, i.e:

$$\sum_i Q_{0i}^j \quad j=1, 2, \dots, 2K ; K=10$$

y de los términos independientes

$$\sum_i Q_{0i}^j \Delta P_i \quad j=0, 1, 2, \dots, K ; K=10$$

ii. Formación de las ecuaciones normales de cada uno de los polinomios que se van a ajustar, mediante la subrutina "Form".

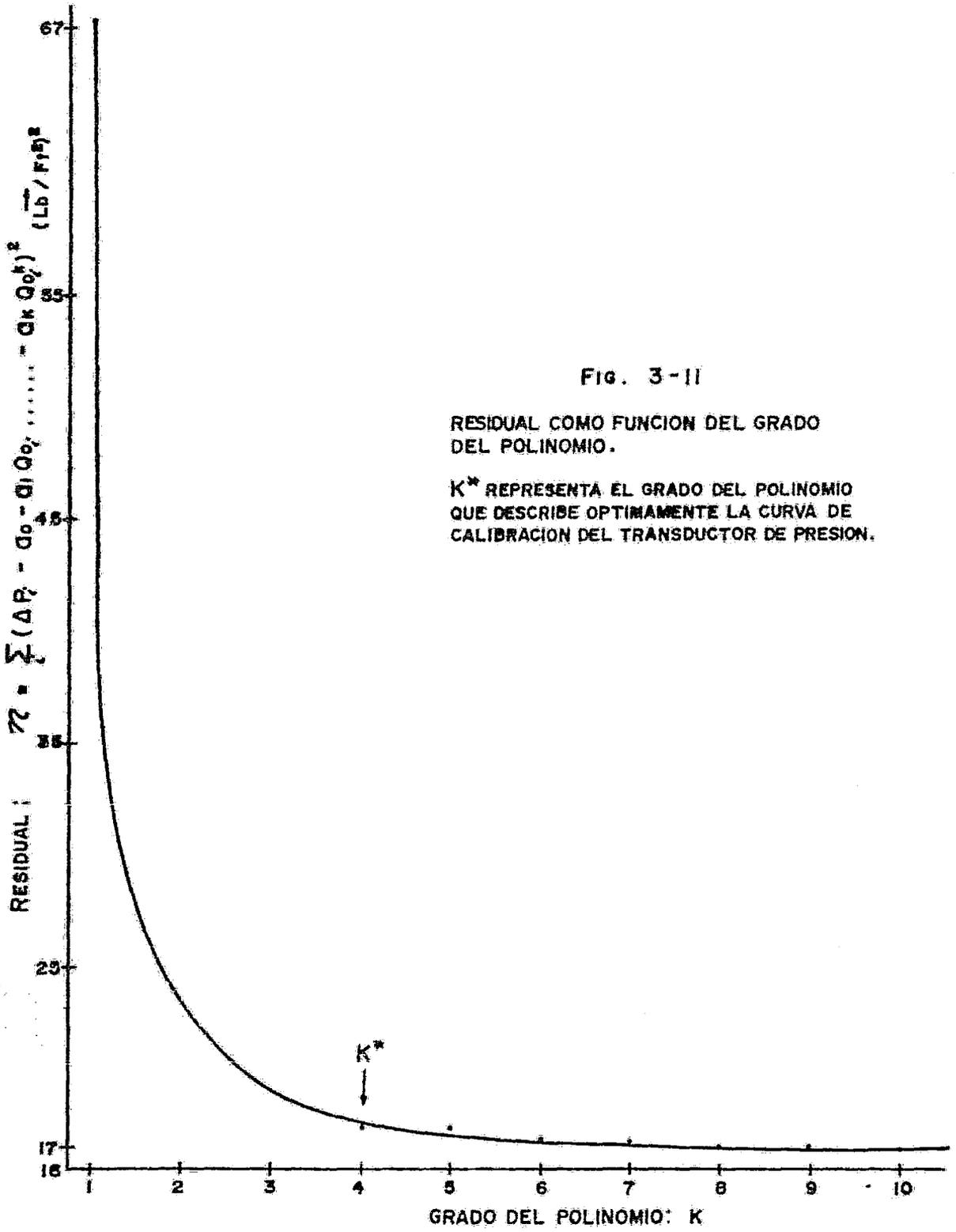


Fig. 3-II

RESIDUAL COMO FUNCION DEL GRADO DEL POLINOMIO.

K* REPRESENTA EL GRADO DEL POLINOMIO QUE DESCRIBE OPTIMAMENTE LA CURVA DE CALIBRACION DEL TRANSDUCTOR DE PRESION.

iii. Obtención de los coeficientes de regresión polinomial, resolviendo simultáneamente las ecuaciones normales con la subrutina "Simeq".

iv. Cálculo de los respectivos residuales y coeficientes de correlación.

Como puede verificarse en los resultados de éste programa, el grado del polinomio que minimiza el residual, a la vez, es lo más pequeño posible es: $K^* = 4$. Consecuentemente, las curvas de calibración del transductor de presión similares a la representada en la figura 3-8 serán definidas por las ecuaciones empíricas;

$$\Delta P_e = a_4 Q_0^4 + a_3 Q_0^3 + \dots + a_0 \quad 3-52-A$$

Si bien ésta última ecuación puede utilizarse en la estimación de ΔP a partir de Q_0 , tiene el inconveniente de que sus coeficientes de regresión; a_4, a_3, \dots, a_0 no son independientes (29); consecuentemente la propagación del error típico $\int \Delta \bar{P}$ calculado a partir de ella, estaría sobre-estimado (29). Como en el presente trabajo se pretende determinar la concentración de las partículas suspendidas, así como la estimación del error típico de dicha determinación, es necesario expresar la ecuación 3-52-A de una manera alternativa en la que los coeficientes de regresión sean independientes.

Ya que siempre es posible expresar un polinomio de grado l como una función lineal de $l+1$ polinomios ortogonales (39), la curva de calibración del transductor de presión puede también representarse como:

$$\Delta P_e = \sum_{l=0}^4 b_l P_l(Q_0) \quad 3-56$$

La subrutina "Simeq" proviene de IBM Scientific package.

En donde b_l ; $l=0, 1, \dots, 4$ son los coeficientes de regresión polinomial ortogonal, que como se demostrará mas adelante satisfacen plenamente la condición de ser mutuamente independientes; y $P_l(Q_0)$; $l=0, 1, \dots, 4$ son polinomios ortonormales de grado l dados por:

$$P_l(Q_0) = a_{l,l} Q_0^l + a_{l,l-1} Q_0^{l-1} + \dots + a_{l,0} ; l=0, 1, \dots, 4 \quad 3-57$$

Las constantes $a_{l,l}, a_{l,l-1}, \dots, a_{l,0}$; se generan de tal manera que se satisfaga la condición de ortonormalidad sobre el conjunto finito de datos de la variable independiente Q_0 ; dicha condición -- se expresa satisfactoriamente mediante la relación:

$$\sum_i P_n(Q_{0i}) P_k(Q_{0i}) = \delta_{n,k} = (P_n, P_k) \quad 3-58$$

en donde $\delta_{n,k}$ es la delta de Kronecker definida como:

$$\delta_{n,k} = \begin{cases} 0 & n \neq k \\ 1 & n = k \end{cases} \quad 3-59$$

Consecuentemente, para poder expresar la ecuación 3-52-A como una función lineal de polinomios ortogonales es necesario determinar previamente los coeficientes de estos polinomios.

CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE LOS POLINOMIOS ORTONORMALES PARA UN CONJUNTO FINITO DE DATOS NO IGUALMENTE ESPACIADOS.

Para determinar los valores de las constantes: $a_{l,l}, a_{l,l-1}, \dots, a_{l,0}$, aprovechamos el hecho de que el polinomio $P_n(Q_0)$ puede expresarse recurrentemente como (29), (31):

$$P_n(Q_0) = \alpha_n [(Q_0 + \beta_n) P_{n-1}(Q_0) + \gamma_n P_{n-2}(Q_0)] \quad 3-60$$

En donde α_n , β_n y γ_n son constantes que debemos calcular. Introduciendo en esta última ecuación las expresiones para los polinomios $P_{n-1}(Q_0)$ y $P_{n-2}(Q_0)$ de acuerdo a la relación 3-57 tenemos:

$$\begin{aligned}
 P_n(Q_0) = & \alpha_n \left[a_{n-1, n-1} Q_0^n + a_{n-1, n-2} Q_0^{n-1} + \dots + a_{n-1, 0} Q_0 \right] \\
 & + \alpha_n \beta_n \left[a_{n-1, n-1} Q_0^{n-1} + a_{n-1, n-2} Q_0^{n-2} + \dots + a_{n-1, 0} \right] \\
 & + \alpha_n \gamma_n \left[a_{n-2, n-2} Q_0^{n-2} + a_{n-2, n-3} Q_0^{n-3} + \dots + a_{n-2, 0} \right]
 \end{aligned}$$

como a su vez el polinomio $P_n(Q_0)$ es igual a:

$$P_n(Q_0) = a_{n, n} Q_0^n + a_{n, n-1} Q_0^{n-1} + \dots + a_{n, 0}$$

concluimos al comparar las potencias Q_0^j ; $j=0, 1, \dots, n$ que los coeficientes de los polinomios ortogonales están dados por la expresión general:

$$\begin{aligned}
 a_{n, j} = & \alpha_n \left[a_{n-1, j-1} + \beta_n a_{n-1, j} + \gamma_n a_{n-2, j} \right] \\
 & j = 0, 1, 2, \dots, n
 \end{aligned} \tag{3-61}$$

cualquier coeficiente $a_{n, l}$ está definido para potencias positivas de la variable independiente, i.e: $K \gg l$ y $l \gg 0$. Debe observarse que la ecuación 3-61 calcula los coeficientes del polinomio de grado n ($a_{n, j}$), como función de las constantes α_n , β_n , γ_n y de los coeficientes de los polinomios de grado menor a n . Como se mostrará en la siguiente sección, las constantes α_n , β_n , γ_n también pueden expresarse como función de los polinomios de grado $n-1$.

CALCULO DE LAS CONSTANTES: α_n , β_n y γ_n .

Las expresiones para determinar estas constantes pueden obtenerse introduciendo en la condición de ortonormalidad la definición recurrente de $P_n(Q_0)$, i.e.:

$$(P_n, P_k) = \alpha_n \sum_i Q_{0i} P_{n-1}(Q_{0i}) P_k(Q_{0i}) + \alpha_n B_n(P_{n-1}, P_k) + \alpha_n \gamma_n(P_{n-2}, P_k) \quad 3-62$$

y como: $Q_0 P_k(Q_0) = \frac{1}{\alpha_{k+1}} P_{k+1}(Q_0) - B_{k+1} P_k(Q_0) - \dots$

tenemos finalmente:

$$(P_n, P_k) = \alpha_n \left[\frac{1}{\alpha_{k+1}} (P_{n-1}, P_{k+1}) - B_{k+1} (P_{n-1}, P_k) - \dots \right] + \alpha_n B_n(P_{n-1}, P_k) + \alpha_n \gamma_n(P_{n-2}, P_k) \quad 3-63$$

Las ecuaciones 3-62 y 3-63 deben satisfacer la condición de ortogonalidad para toda $k \neq n$, es decir $(P_n, P_k) = 0; n \neq k$. Todos los valores $k < n-2$ efectivamente la satisfacen ya que:

$$(P_n, P_k) = 0; \quad k < n-2$$

sin embargo para $k = n-2$, la ecuación 3-63 se reduce a:

$$(P_n, P_k) = \alpha_n \left[\frac{1}{\alpha_{n-1}} (P_{n-1}, P_{n-1}) \right] + \alpha_n \gamma_n(P_{n-2}, P_{n-2})$$

De donde observamos que se cumple la condición de ortogonalidad si γ_n adquiere el valor:

$$\gamma_n = - \frac{1}{\alpha_{n-1}} \quad 3-64$$

Similarmente obtenemos de la ecuación 3-62 para el caso $k = n-1$

$$(P_n, P_k) = \alpha_n \sum_i Q_{0i} P_{n-1}^2(Q_{0i}) + \alpha_n B_n(P_{n-1}, P_{n-1})$$

consecuentemente la condición 3-53 se satisface cuando:

$$B_n = - \sum_i Q_{0i} P_{n-1}^2(Q_{0i}) \quad 3-65$$

Por otra parte, la condición de normalidad $(P_n, P_n) = 1$ debe sa -

atisfacerse cuando $K=n$ empleando las ecuaciones 3-58 y 3-6^o te-

ne mos:

$$(P_n, P_n) = \alpha_n^2 \left[\sum_i Q_{0i}^2 P_{n-1}^2(Q_{0i}) + 2\beta_n \sum_i Q_{0i} P_{n-1}^2(Q_{0i}) + \beta_n^2 \sum_i P_{n-1}^2(Q_{0i}) \right. \\ \left. + 2\gamma_n \sum_i Q_{0i} P_{n-1}(Q_{0i}) P_{n-2}(Q_{0i}) + 2\beta_n \gamma_n (P_{n-1}, P_{n-2}) + \gamma_n^2 \sum_i P_{n-2}^2(Q_{0i}) \right]$$

Substituyendo en esta última relación el valor de β_n y que de-

la ecuación 3-62 γ_n también es igual a: $\gamma_n = -\sum_i Q_{0i} P_{n-1}(Q_{0i}) P_{n-2}(Q_{0i})$

Obtenemos finalmente: $(P_n, P_n) = \alpha_n^2 \left(\sum_i Q_{0i}^2 P_{n-1}^2(Q_{0i}) - \beta_n^2 - \gamma_n^2 \right)$

La expresión anterior es igual a la unidad si:

$$\alpha_n = \left(\sum_i Q_{0i}^2 P_{n-1}^2(Q_{0i}) - \beta_n^2 - \gamma_n^2 \right)^{-1/2} \quad 3-66$$

Una última inspección a las ecuaciones: 3-61, 3-64, 3-65 y 3-66 nos revela que efectivamente los coeficientes del polinomio de grado n son función de los polinomios de grados menores; este hecho permite construir cualquier sistema de polinomios ortonormales partiendo del polinomio de grado cero y utilizando sucesivamente las expresiones anteriores. El polinomio de grado cero $P_0(Q_0) = a_{00}$ se determina fácilmente utilizando la condición de ortonormalidad, i.e.: $\sum_{i=1}^N P_0^2(Q_{0i}) = \sum_{i=1}^N a_{00}^2 \Rightarrow a_{00} = N^{-1/2}$

Si definimos $\gamma_1 = 0$, automáticamente podemos calcular los coeficientes del polinomio de primer grado ya que

$$\beta_1 = -\sum_i Q_{0i} / N \\ \alpha_1 = \left(\sum_i Q_{0i}^2 / N - \beta_1^2 - \gamma_1^2 \right)^{-1/2}$$

$$a_{11} = \alpha_1 / \sqrt{N} \\ a_{10} = \alpha_1 \beta_1 / \sqrt{N}$$

Similarmente al disponer del polinomio de primer grado podemos construir el de segundo grado y así sucesivamente.

OBTENCION DE LOS COEFICIENTES DE REGRESION POLINOMIAL
ORTOGONAL: b_0, b_1, b_2, b_3, b_4 .

Cuando ya se ha generado el sistema de polinomios orto-
normales sobre el conjunto finito de datos de la variable inde-
pendiente, debemos calcular los coeficientes de regresión: $b_0,$
 b_1, \dots, b_4 y así poder expresar la curva de calibración del -
transductor de presión como una función lineal de polinomios or-
togonales.

Como siempre, estos coeficientes se determinan aplican-
do el criterio de mínimos cuadrados (30) i.e.

$$\frac{\partial \sum_i (\Delta P_i - \sum_{k=0}^4 b_k P_k(Q_{0i}))^2}{\partial b_j} = 0 ; j = 0, 1, \dots, 4$$

$$\sum_i 2 (\Delta P_i - \sum_{k=0}^4 b_k P_k(Q_{0i})) (-P_j(Q_{0i})) = 0 ; j = 0, 1, \dots, 4$$

Rearreglando esta última ecuación obtenemos el sistema de ecua-
ciones normales, que en forma matricial pueden expresarse como:

$$h = m B \quad 3-67$$

en donde:

$$B = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_4 \end{bmatrix} \quad 3-67-a \quad m = \begin{bmatrix} \sum P_0^2 & \sum P_0 P_1 & \dots & \sum P_0 P_4 \\ \sum P_0 P_1 & \sum P_1^2 & \dots & \sum P_1 P_4 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum P_0 P_4 & \sum P_1 P_4 & \dots & \sum P_4^2 \end{bmatrix} \quad 3-67-b \quad h = \begin{bmatrix} \sum \Delta P P_0 \\ \sum \Delta P P_1 \\ \vdots \\ \sum \Delta P P_4 \end{bmatrix} \quad 3-67-c$$

y por simplicidad $P_j \equiv P_j(Q_{0i})$.

Por condición de ortonormalidad, la matriz m se reduce -
a la matriz unitaria I .

$$h = I B$$

Consecuentemente:

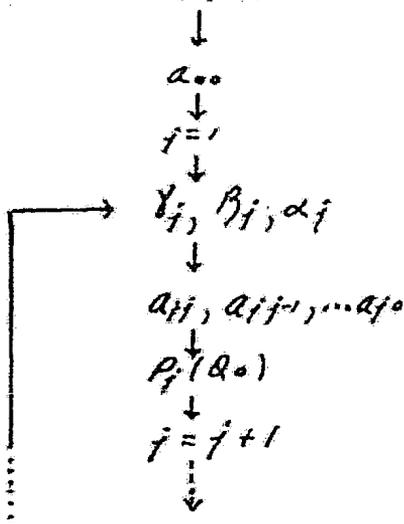
$$b_j = \frac{\sum_i \Delta P_i P_j(Q_{0i})}{\sum_i P_j^2(Q_{0i})} = \sum_i \Delta P_i P_j(Q_{0i}) ; j=0, 1, \dots, 4 \quad 3-68$$

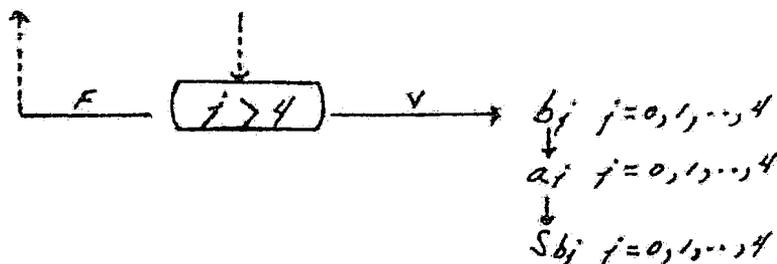
Como puede observarse en esta última ecuación, cada uno de los coeficientes de regresión polinomial ortogonal puede calcularse independientemente uno del otro. Este hecho facilita enormemente la representación de una función por medio de polinomios; y como se verá más adelante, también facilita la estimación de la propagación de la incertidumbre al calcular la caída de presión a partir del flujo observado.

En el apéndice IV se presenta el programa que además de generar el sistema de polinomios ortonormales, determina los valores de los coeficientes de regresión b_j $j=0, 1, \dots, 4$ según el procedimiento previamente descrito. Finalmente el algoritmo calcula los coeficientes a_j $j=0, 1, \dots, 4$ correspondientes a la ecuación 3-52-A, partiendo de los coeficientes de regresión polinomial ortogonal de acuerdo a la relación:

$$a_j = b_n a_{n,j} + b_{n-1} a_{n-1,j} + \dots + b_0 a_{0,j} \quad \forall n > j \quad 3-69$$

Esquemáticamente la secuencia de cómputo es la siguiente:





Debe observarse que los valores numéricos de los coeficientes a_j obtenidos con esta última relación, corresponden perfectamente a los obtenidos por medio de la solución simultánea de las ecuaciones normales: $A = M^{-1}H$. (Ver resultados de los apéndices III y IV).

Una vez que las curvas de calibración del transductor de presión y del medidor de orificio, están convenientemente expresadas por las ecuaciones 3-51-A y 3-56, podemos calcular los flujos reales correspondientes a cada uno de los flujos observados haciendo uso sucesivo de estas ecuaciones.

El volumen muestreado puede determinarse integrando los flujos reales sobre el intervalo de muestreo, utilizando cualquier método numérico, tal como la regla de $1/3$ de Simpson (40); i.e:

$$V = \int_{t_0}^t Q_R dt = \frac{\theta}{6n_s} \left(Q_{R,t_0} + 4 \sum_{K=1}^{n_s} f_{2K-1} + 2 \sum_{K=1}^{n_s-1} f_{2K} + Q_{R,t} \right) - \frac{1}{180} \theta h_s^4 f^{(4)}(\bar{t})$$

$t_0 < t < t$

3-70

En donde $\theta = t - t_0$ es el intervalo de muestreo.

$2n_s$ es el número de segmentos en que se subdivide el intervalo de tiempo para efectuar la integración y f_K es el flujo real evaluado al instante $t_0 + Kh_s$, i.e: $f_K = Q_{R,(t_0 + Kh_s)}$ para $K=1, 2, \dots, 2n_s-1$

y $h_s = (t - t_0) / 2 n_s$. El ancho de los segmentos h_s se escoge de tal manera que el término del error $[-(\theta/180)h_s^q f'(x)]$ sea despreciable; además el número de segmentos debe ser par. Desde luego, ahora también es posible determinar el volumen muestreado, calculando el flujo real promedio y multiplicándolo por el intervalo $(t - t_0)$, como se sugiere en la referencia (22).

Finalmente la concentración promedio (27), de las partículas suspendidas en la atmósfera, durante el lapso de muestreo, esta dada por:

$$C = \frac{1}{\xi_w} \frac{(m_2 - m_1)}{V} \quad 3-71$$

En donde:

ξ_w : Representa la eficiencia de colección del filtro en base al peso de las partículas.

$m_2 - m_1$: Es la masa de las partículas colectadas en el filtro, y

V : Es el volumen circulado a través del muestreador.

La eficiencia de colección suele determinarse de acuerdo a los métodos siguientes:

1. Número de partículas colectadas.
2. Peso de las partículas colectadas.
3. Efectos debidos a cambios de coloración (27).

Existe cierta evidencia (28) de que los aerosoles formados por reacciones fotoquímicas entre las olefinas y el óxido nítrico --

(NO), producen partículas lo suficientemente pequeñas para evitar su filtrado. hechos como el anterior provocan que el método por conteo sea la medida más severa de la eficiencia. Por lo contrario, la eficiencia en base al peso, generalmente es alta $\epsilon_w \rightarrow 1.$, debido a que las partículas de mayor tamaño contribuyen mas significativamente al peso total de la muestra y dichas partículas si son colectadas. El uso de ϵ_w en la ecuación 3-71 se justifica como consecuencia de que el método de gran volumen únicamente reporta la concentración total en peso y no en cuanto a su distribución por tamaños.

IV INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACION.

Principios Fundamentales:

Una de las enormes ventajas de representar matemáticamente las curvas de calibración del medidor de orificio y del transductor de presión, es la facilidad de estimar la precisión con que se determinó la concentración promedio de las partículas suspendidas en la atmósfera. Efectivamente, cada una de las variables involucradas en esta determinación, está sujeta a un gran número de influencias perturbadoras, que promueven discrepancias en el resultado final. Entre algunas de las posibles fuentes de perturbaciones se encuentran las siguientes: Cambios en la velocidad del viento, variaciones de la composición y humedad del aire, pequeñas contribuciones de la energía potencial del aire al incremento de su velocidad en el orificio, restricciones de respuesta de todos los instrumentos utilizados, cambios en la humedad adsorbida en las partículas, etc. Evidentemente, la estimación de la precisión con que se mide la concentración de las partículas es necesaria para formarse una idea de su confiabilidad y así evitar posibles conclusiones erróneas.

TIPOS DE INCERTIDUMBRE:

Fundamentalmente los errores pueden agruparse en sistemáticos y estocásticos (33). El primer tipo de error surge cuando alguna de las influencias perturbadoras predomina considerablemente sobre las restantes, ocasionando que los valo-

res de la variable medida se desplacen una misma cantidad. Por lo contrario, si existe un gran número de pequeñas perturbaciones con similar oportunidad de ocurrencia, las desviaciones observadas en la variable medida son de naturaleza aleatoria, y por lo tanto, su magnitud puede estimarse con la teoría estadística del error.

Regularmente la distinción entre los dos tipos de incertidumbre suele ser especialmente difícil. Sin embargo, en algunas ocasiones es posible identificar las fuentes de error sistemático y consiguientemente también es posible su reducción, medición o eliminación. Una de las fuentes de error sistemático en ésta determinación, es debida a que la eficiencia de colección nunca alcanza el 100%. Consecuentemente la concentración medida de partículas suspendidas en la atmósfera, suele ser sistemáticamente menor a la concentración real. Sin embargo, como el número de perturbaciones generalmente es muy grande, eventualmente es necesario restringir el análisis de los errores sistemáticos, y considerar los errores restantes como aleatorios (33).

DEFINICION Y SIGNIFICADO DEL ERROR TIPICO.

Si la medición de una variable sujeta a perturbaciones aleatorias es repetida un número infinito de ocasiones, los diversos resultados formarían una distribución continua cuya forma sería esencialmente función de la naturaleza de la medida. Por ejemplo, bajo el postulado de que existe un número infinito de influencias perturbadoras, y que cada una de ellas

tiene igual oportunidad de ocurrencia positiva o negativa, la distribución obtenida es la de Gauss (33).

Ahora bien, el propósito fundamental de cualquier medida es el tratar de estimar la media poblacional μ_x de esta distribución, ya que este parámetro es el valor que la variable medida, adquiriría si no estuviese sujeta a variaciones aleatorias. Debido a lo anterior, se define la incertidumbre de una sola medida como su diferencia con respecto a la media poblacional i.e.:

$$\delta'_x = x - \mu_x$$

Desafortunadamente nunca es posible medir un número infinito de veces la variable deseada, por lo que es necesario estimar la media poblacional a partir de algún estadígrafo de tendencia central, obtenido de una muestra representativa de la población.

Como las muestras provenientes de la población también varían aleatoriamente, sus estadígrafos eventualmente pueden encontrarse un poco alejados de la media poblacional. Consecuentemente, es necesario utilizar el estimador cuya variancia sea mínima, y además que, la media de la distribución del estadígrafo coincida con la media poblacional. En la terminología de la inferencia estadística debemos usar el "estimador mas eficiente" que para el caso de μ_x es la media de la muestra (32) ya que:

$$\mu_{\bar{x}} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sum x}{n} \phi(x_1) \phi(x_2) \dots \phi(x_n) dx_1 \dots dx_n \quad 4-1$$

$$\sigma_{\bar{x}}^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\sum x}{n} - \mu_x \right)^2 \phi(x_1) \phi(x_2) \dots \phi(x_n) dx_1 \dots dx_n = \frac{\sigma_x^2}{n} \quad 4-2$$

En donde: $\mu_{\bar{x}}$ Es la media de la distribución de medias.

μ_x Es la media poblacional de las medidas tomadas singularmente.

$\phi(x_i)$ Densidad de probabilidad de la variable X_i .

n Número de observaciones en la muestra.

$\sigma_{\bar{x}}^2$ Variancia de la distribución de medias.

σ_x^2 Variancia de las medidas tomadas singularmente.

En otras palabras, el "mejor valor" que puede darse para la media de la población, es la media de la muestra, ya que este valor sufre las menores fluctuaciones entre muestras; consiguientemente, la desviación típica de la distribución de medias es una medida de la incertidumbre involucrada al estimar μ_x de la media muestral, y por este motivo también se le conoce como error típico.

Debe observarse que la variancia de la distribución de medias, está en función de un parámetro desconocido i.e., la variancia de las medidas tomadas singularmente; para evitar parcialmente esta desventaja es necesario estimar eficientemente este parámetro. Ya que $\mu_{S_x^2} = \sigma_x^2$ 4-3, el estimador mas eficiente de σ_x^2 es la variancia modificada de la muestra S_x^2 (33).

Consecuentemente:
$$\sigma_x^2 \approx \sum_i \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \hat{S}_x^2 \quad 4-4$$

Substituyendo esta última relación en la ecuación 4-2 tenemos finalmente para la estimación del error típico:

$$\sigma_{\bar{x}} \approx \left[\sum_i \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)} \right]^{1/2} = S_{\bar{x}} \quad 4-5$$

Por otra parte, la distribución de medias muestrales -- tiene la propiedad de ser asintóticamente normal, independientemente de la forma que haya tenido la distribución de las medidas tomadas singularmente (30) (32). Esta propiedad permite utilizar el error típico para fijar los límites del intervalo en que a -- cierta probabilidad debe encontrarse el valor real μ_x .

Efectivamente si las medias muestrales están normalmente distribuidas, podemos esperar que nuestra media muestral \bar{X} se encuentre en el intervalo:

$$\bar{X} = \mu_{\bar{x}} \pm \sigma_{\bar{x}} \quad 4-c-A$$

el 68.27% $\approx 2/3$ de las ocasiones (32). Pero como: $\mu_{\bar{x}} = \mu_x$. También existe una probabilidad de aproximadamente 2/3 de que el valor real μ_x se encuentre en el intervalo:

$$\mu_x = \bar{X} \pm \sigma_{\bar{x}} \quad 4-c-B$$

Es decir, el error típico establece el tamaño del intervalo en que probabilísticamente esperamos encontrar el eludible "valor real". Desde luego, éste significado probabilístico de $\sigma_{\bar{x}}$ depende de si la distribución de medias se acerca razonablemente a la distribución normal; desafortunadamente, en algunas situaciones prácticas, el tamaño de la muestra no es lo suficientemente grande para asegurar que la distribución de \bar{X} sea normal. En éstas ocasiones, lo más que puede hacerse es citar la media de la muestra como el mejor valor para la medida, y la estimación del error típico como su precisión, asumiendo que éste último tiene el significado probabilístico pertinente a la distribución de Gauss (33).

También es posible que al repetir la medición de la variable sujeta a perturbaciones aleatorias, no se produzcan resultados diferentes. Este caso surge cuando las variaciones aleatorias alrededor de la media μ_x , son lo suficientemente pequeñas para quedar incluidas en la división más fina de la escala del instrumento utilizado. Como en éstas circunstancias, no es posible estimar un error típico formalmente, el Dr. T.M. Brown ha sugerido (33)

estimar la precisión de éstas medidas haciendo una analogía -- con el significado probabilístico de $\sigma_{\bar{x}}$; Ya que el error típico establece los límites del intervalo en que con probabilidad de 2/3 esperamos encontrar el valor real, una magnitud similar a $\sigma_{\bar{x}}$ sería:

$$\sigma_{\bar{Y}} \approx S_{\bar{Y}} \approx 2/3 (\delta Y) \quad 4-7$$

En donde δY son los límites externos de incertidumbre de la variable Y ; i.e., límites entre los cuales tenemos casi la certeza de encontrar cualquier medida individual de Y . La relación 4-7 ha sido desarrollada teniendo en consideración que dentro del intervalo $\mu_Y \pm \delta Y$, los valores tomados por la variable son igualmente probables, o en otras palabras, la variable Y está uniformemente distribuida.

Consecuentemente la incertidumbre reportada en cada una de las variables independientes que intervienen en la determinación de las partículas suspendidas en la atmósfera ha sido calculada como la estimación del error típico de la distribución de medias, o bien, cuando la naturaleza de la medida así lo requería como $\pm 2/3(\delta Y)$.

PROPAGACION DE LA INCERTIDUMBRES.

La concentración promedio de las partículas suspendidas en la atmósfera, es una magnitud obtenida en éste trabajo a través de las funciones: 3-51-A, 3-56, 3-70 y 3-71. Por este motivo, los errores inherentes a las variables involucradas en éstas funciones, se combinan de alguna manera para arrojar una cierta incertidumbre en el resultado final.

Si definimos el error de una sola medida como su diferencia con respecto a la media poblacional, y si dicho error se estima por la diferencia $\delta x = x - \bar{x}$, el error inducido en la función $f(x)$ puede estimarse por medio de:

$$\delta f(x) = f'(x) \delta x \quad 4-8$$

Similarmente, el error inducido en la función de más de una variable $w = f(x, y, z)$ es (33):

$$\delta w = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) \delta x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) \delta y + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right) \delta z \quad 4-8-A$$

Si se tiene un gran número de éstas diferencias finitas, es posible utilizarlas para calcular la variancia inducida en la función, y consiguientemente, la precisión de la determinación final. En efecto, ya que la variancia modificada de la muestra, es el estimador más eficiente de la variancia poblacional:

$$\sigma_w^2 \approx \hat{S}_w^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\delta w_i)^2}{n-1} \quad 4-9$$

Substituyendo en ésta última ecuación el valor de δw_i , según la relación 4-8-A tenemos:

$$\hat{S}_w^2 = \frac{\sum_{i=1}^n 1}{n-1} \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) \delta x_i + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) \delta y_i + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right) \delta z_i \right]^2 \quad 4-10$$

o bien, al desarrollar el término al cuadrado, y efectuar la sumatoria:

$$\hat{S}_w^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 \frac{\sum \delta x_i^2}{n-1} + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 \frac{\sum \delta y_i^2}{n-1} + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 \frac{\sum \delta z_i^2}{n-1} + 2 \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) \frac{\sum \delta x_i \delta y_i}{n-1} + 2 \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right) \frac{\sum \delta x_i \delta z_i}{n-1} + 2 \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right) \frac{\sum \delta y_i \delta z_i}{n-1}$$

4-10-A

Considerando que el coeficiente de correlación lineal puede expresarse como el cociente de la covariancia de dos variables en-

tre el producto de sus desviaciones normales, i.e.:

$$r_{xy} = \frac{\sum_i \hat{\delta}x_i \hat{\delta}y_i / n}{S_x S_y} = \frac{\sum_i \hat{\delta}x_i \hat{\delta}y_i / (n-1)}{\hat{S}_x \hat{S}_y} \quad 4-11$$

La ecuación 4-10-A puede representarse alternativamente como:

$$\begin{aligned} \hat{S}_w^2 = & \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 \hat{S}_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 \hat{S}_y^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 \hat{S}_z^2 + 2\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) r_{xy} \hat{S}_x \hat{S}_y \\ & + 2\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right) r_{xz} \hat{S}_x \hat{S}_z + 2\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right) r_{yz} \hat{S}_y \hat{S}_z \end{aligned} \quad (4-12)$$

Esta última relación expresa la propagación de las incertidumbres a través de una función, en ella es especialmente notable el hecho de que mientras los tres primeros términos siempre contribuyen al error en la función, los tres últimos pueden o no contribuir a \hat{S}_w^2 dependiendo del valor del coeficiente de correlación. Si por ejemplo, las variables X, Y, Z fuesen independientes, tendríamos que:

$$r_{xy} \approx r_{xz} \approx r_{yz} \approx 0.$$

y los tres últimos términos de la ecuación se cancelarían, resultando un error final en la función significativamente menor. Por lo contrario, si las variables están inversa o directamente correlacionadas pueden aumentar o disminuir la magnitud de \hat{S}_w^2 dependiendo del signo final de éstos tres últimos términos.

El estadígrafo \hat{S}_w^2 (definido por la relación 4-12) es un estimador eficiente de la variancia poblacional de la función; consiguientemente, el resultado final representa el mejor valor que puede asignarse a la variancia de la función σ_w^2 . Una vez que se ha obtenido el valor numérico de \hat{S}_w , puede estimarse el error típico de la función mediante la aplicación de la ecuación 4-2, i.e.:

$$\sigma_w \approx \hat{S}_w / \sqrt{n}$$

También es posible obtener directamente la estimación del error típico de la función $S_{\bar{w}}$, empleando los estimadores de error típico de cada una de las variables independientes, en lugar de sus respectivas desviaciones típicas modificadas (33). Desafortunadamente en la mayoría de las situaciones prácticas, es necesario introducir en la ecuación 4-12 diversos tipos de incertidumbres tales como: errores típicos, desviaciones típicas modificadas y $\pm \frac{2}{3} \delta Y$.

APLICACION AL METODO DE GRAN VOLUMEN.

El primer paso en la determinación de la concentración de partículas suspendidas en la atmósfera, es la obtención de los flujos reales correspondientes a cada uno de los flujos observados, mediante el uso sucesivo de las curvas de calibración del transductor de presión y del medidor de orificio. Como ya se verificó en el capítulo anterior, dichas curvas de calibración están representadas respectivamente por las ecuaciones 3-56 y 3-51-A. Consecuentemente, la incertidumbre inducida en la estimación de la caída de presión a partir del flujo observado Q_o , de acuerdo a la relación 4-12 es:

$$\begin{aligned}
 S_{\Delta P}^2 = & \sum_{i=0}^4 \left(\frac{\partial \Delta P}{\partial b_i} \right)^2 S_{b_i}^2 + \left(\frac{\partial \Delta P}{\partial Q_o} \right)^2 S_{Q_o}^2 + 2 \left(\frac{\partial \Delta P}{\partial b_o} \right) \left(\frac{\partial \Delta P}{\partial b_1} \right) \tau_{b_o b_1} S_{b_o} S_{b_1} \\
 & + \dots + 2 \left(\frac{\partial \Delta P}{\partial b_o} \right) \left(\frac{\partial \Delta P}{\partial Q_o} \right) \tau_{b_o Q_o} S_{b_o} S_{Q_o} + \dots + 2 \left(\frac{\partial \Delta P}{\partial b_4} \right) \left(\frac{\partial \Delta P}{\partial Q_o} \right) \tau_{b_4 Q_o} S_{b_4} S_{Q_o}
 \end{aligned}
 \tag{4-13}$$

Recordando que los coeficientes de regresión polinomial ortogonal son mutuamente independientes, y que éstos mismos coeficientes tampoco dependen de las perturbaciones en los flujos observados, la

ecuación anterior se reduce a:

$$S_{\Delta P}^2 = \sum_{i=0}^4 \left(\frac{\partial \Delta P}{\partial b_i} \right)^2 S_{b_i}^2 + \left(\frac{\partial \Delta P}{\partial Q_0} \right)^2 S_{Q_0}^2$$

4-13-A

Substituyendo las derivadas parciales de esta expresión, por sus respectivos valores, obtenemos finalmente:

$$S_{\Delta P}^2 = \left[b_4 (4a_{44} \bar{Q}_0^3 + 3a_{43} \bar{Q}_0^2 + 2a_{42} \bar{Q}_0 + a_{41}) + b_3 (3a_{33} \bar{Q}_0^2 + 2a_{32} \bar{Q}_0 + a_{31}) + b_2 (2a_{22} \bar{Q}_0 + a_{21}) + b_1 a_{11} \right]^2 S_{\bar{Q}_0}^2 + P_4^2(\bar{Q}_0) S_{b_4}^2 + P_3^2(\bar{Q}_0) S_{b_3}^2 + P_2^2(\bar{Q}_0) S_{b_2}^2 + P_1^2(\bar{Q}_0) S_{b_1}^2 + P_0^2(\bar{Q}_0) S_{b_0}^2 \quad 4-13-B$$

Las variancias de los coeficientes de regresión $S_{b_i}^2$ - pueden calcularse aplicando la función de propagación de errores a la ecuación 3-68 obteniéndose:

$$S_{b_k}^2 = m_{jj}^{-1} \frac{\sum_{i=0}^4 (\Delta P_i - \sum_{k=0}^4 b_k P_k(Q_{0i}))^2}{n-4-1}; \quad k=0,1,\dots,4 \quad (4-14)$$

$j = k+1$

En donde m_{jj}^{-1} es el elemento f_{jj} de la matriz inversa de m , y como en el Capítulo III la matriz m está definida por la ecuación 3-67-B.

La incertidumbre de cada uno de los flujos observados está restringida a la división mas fina de la escala de la gráfica circular (Ver fig 3-9). Por este motivo la variancia $S_{Q_0}^2$ - ha sido estimada como:

$$S_{Q_0}^2 \approx \left(\pm \frac{2}{3} \delta Q_0 \right)^2$$

siendo $\delta Q_0 = 0.5$ ft³/min y $S_{Q_0}^2 = \pm 0.33$ ft³/min

INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACION DE Q_R.

La caída de presión estimada a partir de la relación 3-50, posteriormente se substituye en la función del medidor de orificio para así calcular el flujo real correspondiente. Por éste motivo, la variancia inducida en la caída de presión, a su vez, se combina con las variancias de presión barométrica, temperatura y coeficiente del orificio para dar la siguiente incertidumbre en el flujo real:

$$\begin{aligned}
 S_{Q_R}^2 = & \left(\frac{dQ_R}{dK_o}\right)^2 S_{K_o}^2 + \left(\frac{dQ_R}{dT}\right)^2 S_T^2 + \left(\frac{dQ_R}{dAP}\right)^2 S_{AP}^2 + \left(\frac{dQ_R}{dP}\right)^2 S_P^2 + 2\left(\frac{dQ_R}{dT}\right) \\
 & \left(\frac{dQ_R}{dK_o}\right) T_{K_o T} S_{K_o} S_T + 2\left(\frac{dQ_R}{dT}\right)\left(\frac{dQ_R}{dAP}\right) T_{K_o AP} S_{K_o} S_{AP} + 2\left(\frac{dQ_R}{dT}\right)\left(\frac{dQ_R}{dP}\right) T_{K_o P} S_{K_o} S_P \\
 & + 2\left(\frac{dQ_R}{dAP}\right)\left(\frac{dQ_R}{dT}\right) T_{AP T} S_T S_{AP} + 2\left(\frac{dQ_R}{dT}\right)\left(\frac{dQ_R}{dP}\right) T_{TP} S_T S_P + 2\left(\frac{dQ_R}{dAP}\right)\left(\frac{dQ_R}{dP}\right) T_{AP P} S_{AP} S_P \quad (4-15)
 \end{aligned}$$

El 5o, 6o y 7o términos de ésta última ecuación se reducen a cero como consecuencia de que la determinación del valor numérico del coeficiente del orificio fue hecha independientemente de: la presión barométrica de la Ciudad de México, de la temperatura ambiente en la misma ciudad, y de la caída de presión en el orificio durante el muestreo. Además, el coeficiente del orificio se comporta esencialmente como una constante y por lo tanto: $T_{K_o T} \approx T_{K_o AP} \approx T_{K_o P} \approx 0$.

Por otra parte, las condiciones Meteorológicas prevalcientes en la Ciudad de México promueven que la atmósfera se comporte en algunas ocasiones como un gas no confinado. Bajo éstas condi

ciones, denominadas usualmente térmicas, el aumento de la temperatura ambiente tiene el efecto de disminuir la densidad del aire y consiguientemente también disminuye la presión barométrica. Sin embargo, cuando se presentan las condiciones llamadas dinámicas, el aumento de la temperatura ambiente provoca un incremento en la presión barométrica (36) (37). En otras palabras, la presión barométrica y la temperatura ambiente pueden estar directa o inversamente correlacionadas, dependiendo de las condiciones meteorológicas. Por este motivo y, para no subestimar en ninguna ocasión los errores inducidos en las determinaciones de los diversos flujos reales, se utilizará el valor absoluto del término:

$$\left| 2 \frac{dQ_R}{dT} \frac{dQ_R}{dP} \tau_{T,P} S_T S_P \right|$$

Teniendo en cuenta esta misma precaución, también se emplearon los valores absolutos de los dos términos restantes, i, e:

$$\left| 2 \frac{dQ_R}{dT} \frac{dQ_R}{dAP} \tau_{T,AP} S_T S_{AP} \right| \quad \text{y} \quad \left| 2 \frac{dQ_R}{dP} \frac{dQ_R}{dAP} \tau_{P,AP} S_P S_{AP} \right|$$

Al incluir estas consideraciones en la ecuación 4-15, obtenemos finalmente la siguiente expresión:

$$S_{QR}^2 = \left(\frac{dQ_R}{dK_0} \right)^2 S_{K_0}^2 + \left(\frac{dQ_R}{dT} \right)^2 S_T^2 + \left(\frac{dQ_R}{dAP} \right)^2 S_{AP}^2 + \left(\frac{dQ_R}{dP} \right)^2 S_P^2 + \left| 2 \frac{dQ_R}{dT} \frac{dQ_R}{dAP} S_T S_{AP} \right| + \left| 2 \frac{dQ_R}{dT} \frac{dQ_R}{dP} S_T S_P \right| + \left| 2 \frac{dQ_R}{dAP} \frac{dQ_R}{dP} S_{AP} S_P \right|$$

4-15-A

Para poder utilizar esta última ecuación, aún es necesario determinar las variancias: $S_{K_0}^2$, S_T^2 , S_P^2 . La primera de ellas puede calcularse teniendo en cuenta que el valor numérico del coeficiente del orificio se obtuvo por medio de la ecuación $K_0 = -a_1/T_1$, entonces:

$$S_{K_0}^2 = \left(\frac{dK_0}{da_1} \right)^2 S_{a_1}^2 + \left(\frac{dK_0}{dT_1} \right)^2 S_{T_1}^2 + 2 \frac{dK_0}{da_1} \frac{dK_0}{dT_1} \tau_{a_1, T_1} S_{a_1} S_{T_1}$$

4-16

Como la presión de Q_{R_i} en $\ln(\Delta P_i + P_i)$ efectivamente es una línea recta con $\gamma = -0.999$, puede afirmarse que la temperatura T_i se mantiene prácticamente constante durante la calibración del medidor de orificio. Este hecho sugiere que el error típico de esta variable es pequeño, y por lo mismo, el segundo término de la ecuación anterior contribuye muy poco al error del coeficiente del orificio, es decir: $(\partial K_0 / \partial T_i)^2 S_{T_i}^2 \approx 0$. Estrictamente el último término de la relación 4-16 no se reduce a cero, como resultado de que las perturbaciones en la temperatura no son independientes de las del coeficiente de regresión a_i ; $\gamma_{a_i T_i} \neq 0$. Sin embargo, por las mismas razones mencionadas con anterioridad, (error típico de la temperatura muy pequeño) se despreciará su contribución al error del coeficiente del orificio; consiguientemente la variancia del coeficiente del orificio se reduce finalmente a:

$$S_{K_0}^2 \approx \left(\frac{\partial K_0}{\partial a_i} \right)^2 S_{a_i}^2 \approx \frac{1}{T_i^2} S_{a_i}^2 \quad 4-16-A$$

Por argumentos idénticos a los mencionados durante la determinación de los errores de los coeficientes de regresión polinomial ortogonal, la incertidumbre del coeficiente de regresión lineal es:

$$S_{a_i}^2 = L_{a_i, a_i}^{-1} \sum_i \frac{(Q_{R_i} - a_0 - a_i \ln(\Delta P_i + P_i))^2}{n-1} \quad 4-17$$

siendo en nuestro caso particular el elemento L_{a_i, a_i}^{-1} igual a:

$$L_{a_i, a_i}^{-1} = \frac{n}{n \sum_i \{ \ln(\Delta P_i + P_i) \}^2 - \left[\sum_i \ln(\Delta P_i + P_i) \right]^2} \quad 4-18$$

Finalmente los errores en la presión barométrica promedio y en la temperatura promedio de la Ciudad de México, fueron estimados de acuerdo al método de T.M. Brown:

$$S_P^2 \approx \left[\pm \frac{2}{3} (\delta P_m) \right]^2 \quad 4-19-A$$

$$S_T^2 \approx \left[\pm \frac{2}{3} (\delta T_m) \right]^2 \quad 4-19-B$$

En donde δP_m y δT_m representan respectivamente los límites externos de incertidumbre en la presión barométrica, y en la temperatura ambiente. Consecuentemente, sus valores numéricos han sido calculados como la mitad de sus respectivos rangos, i.e.:

$$\pm \delta T_m = \frac{1}{2} (T_{max}^* - T_{min}^*) \quad 4-20-A$$

$$\pm \delta P_m = \frac{1}{2} (P_{max}^* - P_{min}^*) \quad 4-20-B$$

En la ecuación 4-20-A T_{max}^* y T_{min}^* representan las temperaturas máxima y mínima registradas en el Observatorio Meteorológico Nacional durante el periodo de muestreo; similarmente P_{max}^* y P_{min}^* son las presiones barométricas máxima y mínima registradas en el mismo periodo.

Los resultados obtenidos en las ecuaciones 4-19-A, 4-19-B, 4-16-A, 4-13-B, etc., pueden substituirse en la expresión 4-15-A y así estimar el error típico inducido en la estimación del flujo real. Desde luego, ésta última estimación debe repetirse para cada uno de los flujos reales que se considerarán en la determinación del volumen muestreado ya que la incertidumbre $S_{\bar{Q}_R}$ es función de la magnitud de \bar{Q}_R .

INCERTIDUMBRE EN LA DETERMINACION DEL VOLUMEN MUESTREADO.

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, el volumen muestreado puede obtenerse integrando numéricamente los flujos reales sobre el tiempo de muestreo. Consiguientemente, la incertidumbre inducida en esta determinación puede estimarse aplicando nuevamente la expresión de propagación de errores en una fun --

Fuente: Servicio Meteorológico Nacional, Observatorio Central de Tacubaya, México D.F.

ción a la ecuación 3-70, obteniéndose:

$$S_v^2 = \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)^2 S_\theta^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial Q_R, t_0}\right)^2 S_{Q_R, t_0}^2 + \sum_{k=1}^{n_s} \left(\frac{\partial V}{\partial f_{2k-1}}\right)^2 S_{f_{2k-1}}^2 + \dots + \left(\frac{\partial V}{\partial Q_R, t}\right)^2 S_{Q_R, t}^2$$

4-21

Desde luego esta última ecuación ha sido desarrollada teniendo en consideración que los errores en la medición del tiempo, son independientes de las perturbaciones en los diversos flujos reales. Asimismo, se ha considerado que cada uno de los flujos reales que intervienen en la determinación del volumen, también son mutuamente independientes. Como puede observarse en la figura 3-9, la escala en que se mide el tiempo de muestreo está dividida en periodos de 15 minutos, y aunque la distancia entre divisiones es grande, (y por lo mismo, la interpolación a la mitad de este intervalo es aceptable): Los límites externos de incertidumbre tanto en la determinación del inicio del muestreo, así como de su conclusión, se han fijado en ± 7.5 min. i.e.:

$$\delta t = \delta t_0 = \pm 7.5 \text{ min.}$$

4-22

Consecuentemente, el error estimado para el tiempo de muestreo $\theta = t - t_0$ es:

$$S_\theta^2 = S_t^2 + S_{t_0}^2$$

$$S_\theta^2 \approx \left[\pm \frac{2}{3} \delta t\right]^2 + \left[\pm \frac{2}{3} \delta t_0\right]^2$$

$$S_\theta^2 \approx 2 \left[\pm \frac{2}{3} \delta t\right]^2 \approx 50 \text{ min.}^2$$

4-23

Este último valor numérico, así como los resultados de la ecuación 4-15-A para cada uno de los flujos reales considerados en la integración numérica, arrojan directamente la incertidumbre en el volumen muestreado al ser substituídos en la relación 4-21.

INCERTIDUMBRE EN LA CONCENTRACION DE PARTICULAS
SUSPENDIDAS EN LA ATMOSFERA.

Finalmente, la incertidumbre en la determinación de la concentración promedio de partículas suspendidas en la atmósfera, puede estimarse aplicando la ecuación 4-12 a la 4-21 obteniéndose:

$$\sigma_{\bar{c}}^2 \approx S_{\bar{c}}^2 = \left(\frac{\partial C}{\partial m_2}\right)^2 S_{\bar{m}_2}^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial m_1}\right)^2 S_{\bar{m}_1}^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial V}\right)^2 S_{\bar{V}}^2 + 2\left(\frac{\partial C}{\partial m_2}\right)\left(\frac{\partial C}{\partial m_1}\right) r_{m_2 m_1} S_{\bar{m}_2} S_{\bar{m}_1} + 2\left(\frac{\partial C}{\partial m_1}\right)\left(\frac{\partial C}{\partial V}\right) r_{m_1 V} S_{\bar{m}_1} S_{\bar{V}} + 2\left(\frac{\partial C}{\partial m_2}\right)\left(\frac{\partial C}{\partial V}\right) r_{m_2 V} S_{\bar{m}_2} S_{\bar{V}} \quad (4-24)$$

Los dos últimos términos de esta ecuación se reducen a cero como consecuencia de que los pesos del filtro con y sin partículas, son independientes del volumen muestreado. i.e.: $r_{m_2 V} \approx r_{m_1 V} \approx 0$

Similarmente, el término $2\frac{\partial C}{\partial m_1}\frac{\partial C}{\partial m_2} r_{m_1 m_2} S_{\bar{m}_1} S_{\bar{m}_2}$ es también igual a cero; ya que la determinación experimental del peso del filtro se realiza independientemente de la del peso del filtro con partículas. Por todos éstos motivos la ecuación 4-24 se reduce a:

$$\sigma_{\bar{c}}^2 \approx S_{\bar{c}}^2 = \left(\frac{\partial C}{\partial m_2}\right)^2 S_{\bar{m}_2}^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial m_1}\right)^2 S_{\bar{m}_1}^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial V}\right)^2 S_{\bar{V}}^2 \quad 4-24-A$$

Las incertidumbres en el peso del filtro y en el peso del filtro con partículas, han sido estimadas repitiendo 20 veces cada una de estas determinaciones, (en condiciones experimentales similares a las utilizadas durante los muestreos). Para las dos colecciones de datos así obtenido, se calculó la variancia modificada, tomándose éstos últimos valores como representativos de las incertidumbres: $S_{\bar{m}_2}^2$ y $S_{\bar{m}_1}^2$, de todas las muestras incluidas en el presente estudio. Estrictamente, la estimación de éstos errores debe repetirse para cada una de las muestras tomadas; sin embar

o, como la realización de este procedimiento resulta prácticamente imposible, se optó por la aproximación previamente descrita.

La incertidumbre estimada para la concentración promedio de partículas suspendidas, puede expresarse como error relativo, dividiendo ambos miembros de la ecuación 4-24-A por \bar{C} :

$$\frac{S_{\bar{C}}}{\bar{C}} = \frac{\sqrt{V}^2}{(\bar{m}_2 - \bar{m}_1)^2} \left[\left(\frac{\partial C}{\partial m_2} \right)^2 S_{\bar{m}_2}^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial m_1} \right)^2 S_{\bar{m}_1}^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial V} \right)^2 S_V^2 \right]^{1/2}$$

En ésta última ecuación, es especialmente notable el hecho de que cuando la masa de las partículas es muy pequeña (i.e.: $\bar{m}_2 - \bar{m}_1 \ll 0$), el error relativo en la concentración \bar{C} , puede ser lo suficientemente grande como para destruir el valor de la determinación. Por éste motivo, cuando se estudian atmósferas con bajo contenido de partículas suspendidas, es necesario tomar precauciones especiales para disminuir las incertidumbres, tanto en el volumen muestreado, como en la masa de las partículas, y así, aminorar éste efecto indeseable.

En el apéndice V, se presenta el algoritmo que calcula la concentración promedio de partículas suspendidas en la atmósfera y la estimación de su error típico, de acuerdo al método descrito en los capítulos III y IV. Fundamentalmente la secuencia de cómputo es la siguiente:

1. Lectura de todas las variables involucradas y de sus respectivas incertidumbres: $K_0, S_{K_0}^2, \bar{T}, S_{\bar{T}}^2, \bar{P}, S_{\bar{P}}^2, S_{\bar{Q}_0}^2, S_{\bar{\theta}}^2, S_{\bar{m}_2}^2, S_{\bar{m}_1}^2$.

2. Lectura de los coeficientes de los polinomios ortogonales: $a_{k,l}$; $k=0, 1, \dots, 4$; $k \geq l \geq 0$, y de los coeficientes de regresión polinomial ortogonal: b_j ; $j=0, \dots, 4$; así como de sus respectivas variancias $S_{b_j}^2$; $j=0, \dots, 4$; ésta proposición de lectura

se repite para cada una de las calibraciones realizadas en los diversos transductores de presión.

3. Lectura de el tiempo de muestreo, masa de las partículas, y vector de flujos observados en la gráfica circular durante el muestreo, i.e: $\bar{\theta}, (\bar{m}_2 - \bar{m}_1), (\bar{Q}_o(I), I=1, n)$

4. Determinación de las caídas de presión correspondientes a cada uno de los elementos del vector de flujos observados, mediante la relación 3-56, simultáneamente, el programa estima -- las varianzas inducidas en cada una de estas determinaciones usando la ecuación 4-13-B.

5. Obtención de los flujos reales correspondientes a las caídas de presión calculadas en el punto anterior por medio de la relación 3-51-A.

6. Estimación de las varianzas inducidas en la determinación de cada uno de los flujos reales, empleando sucesivamente la relación 4-15-A.

7. Posteriormente, el programa calcula el volumen muestreado y su respectiva incertidumbre, a partir de el promedio de los flujos reales obtenidos en el punto 5.

8. Determinación de la concentración promedio de partículas suspendidas en la atmósfera y su precisión, utilizando el volumen calculado en el punto anterior.

9. Inmediatamente, el programa repite las determinaciones del volumen muestreado y de su incertidumbre; solo que esta vez, integrando numéricamente los flujos reales sobre el tiempo de muestreo. (Ecuaciones 3-7C y 4-21).

10. Por último, también se repiten las determinaciones de la concentración promedio de partículas suspendidas en la atmósfera y su incertidumbre, utilizando respectivamente, las ecuaciones 3-71 y 4-24-A.

Los resultados de este algoritmo se presentan inmediatamente en el capítulo siguiente.

V. RESULTADOS.

Con el propósito de evaluar la calidad del aire de la Ciudad de México, en el renglón de partículas suspendidas, se tomaron un total de 143 observaciones repartidas en cuatro puntos de dicha ciudad. La localización de las estaciones muestreadoras fue la siguiente: 1. Ciudad Universitaria, 2. Aeropuerto internacional, 3. Escuela preparatoria No. 1 (centro), 4. Ciudad Satélite.

Las observaciones fueron tomadas en conjuntos de cuatro (una en cada estación muestreadora), procurándose que la iniciación y conclusión del muestreo fuesen similares para las cuatro observaciones, de tal manera, que por ser aproximadamente simultáneas son directamente comparables.

Invariablemente se tomó un conjunto de cuatro observaciones a la semana, escogiéndose como día de muestreo seis días después al día en que se muestreó la semana inmediata anterior. De ésta manera, se constituyeron cuatro muestras con aproximadamente 35 observaciones cada una, y que son representativas de la calidad del aire de los lugares de la Ciudad de México previamente mencionados.

Los tiempos de muestreo fueron generalmente de 24 horas, y consiguientemente, las concentraciones medidas reflejan únicamente el promedio para éste lapso de tiempo. Los resultados de éste muestreo se presentan inmediatamente en la tabla V-1. Para cada una de las observaciones reportadas, se cita la concentración promedio de partículas suspendidas a las condiciones de 17 grados Celsius y 585 milímetros de mercurio; e inmediatamente abajo, a las condiciones de 25 grados Celsius y una atmósfera. Todas las concentraciones están expresadas en microgramos por metro cúbico.

Tabla V-I. Concentraciones promedio de partículas suspendidas observadas en la Ciudad de México, y la estimación de su error típico.

C. Universitaria		Aeropuerto		Centro		C. Satélite	
$\bar{C} \pm \sigma_{\bar{C}}$							
192.2	21.1	231.8	24.5	356.0	41.0	296.0	26.5
243.0	26.65	293.1	31.0	450.1	51.9*	374.2	33.5*
224.4	24.0	276.25	28.9	519.6	40.85	291.05	28.0
283.65	30.3	340.3	36.5*	556.9	51.65*	362.7	35.4*
108.7	25.2	152.2	25.1	132.3	44.85	173.65	30.0
137.4	31.9	192.5	31.8	167.2	56.7	219.5	37.9
270.6	22.2	202.2	23.7	152.2	26.0		
342.1	28.0*	255.7	30.0	192.5	32.8		
16.0	21.5	100.9	26.2	65.4	33.3	6.9	27.7
20.2	27.2	127.5	33.1	62.6	42.1	8.7	35.0
69.45	21.3	158.7	28.6	107.2	33.8	111.7	28.8
87.8	26.9	200.0	36.2	135.6	42.7	141.2	36.4
52.1	22.6	144.4	26.9	65.1	35.45	125.1	30.7
65.8	28.6	182.0	34.0	82.3	44.8	158.2	38.8
51.4	20.8	145.4	29.31	114.2	26.7	60.9	25.0
65.0	26.35	183.8	37.1	144.4	33.7	76.95	31.6
65.6	23.2	201.0	31.55	121.4	29.1	24.9	26.8
82.9	29.3	254.1	39.9	153.5	36.8	31.5	33.9
121.2	20.5	148.55	27.0	99.9	30.1	126.4	26.6
153.2	25.9	187.8	34.1	126.3	38.1	159.9	33.6
111.2	20.3	148.7	25.6	151.0	32.0	143.6	28.1
140.0	25.7	187.9	32.4	190.9	40.4	161.0	35.5
147.6	21.8	141.1	31.4	94.65	32.2	148.4	37.5
186.5	27.6	178.35	39.7	119.7	40.8	187.65	47.4
112.35	19.2	127.5	31.7	127.3	35.5	189.8	36.0
142.0	24.3	161.15	40.1	160.95	44.9	239.9	45.5
64.1	20.3	244.9	40.3	182.4	36.7	173.3	24.6
106.4	25.6	309.7	50.2	230.0	46.4	219.1	31.3

C. Universitaria		Aeropuerto		Centro		C. Satélite	
75.7	23.9 ^b	188.9	40.9	110.5	38.5		
95.7	30.3	238.8	51.7	139.7	48.7		
158.5	23.7	206.2	41.1	185.3	38.8	220.85	32.2
200.4	30.0	260.7	52.0	234.3	49.0	279.2	40.7
179.3	23.6	232.2	37.75	183.1	34.5	226.2	30.3
226.7	29.8	293.6	47.7	231.5	43.6	285.9	38.3
144.5	23.1	144.7	38.5	86.9	37.4	64.3	26.8
182.65	29.2	182.9	48.7	109.8	47.3	81.3	33.9
208.2	30.2	343.0	39.9	423.0	42.5	218.0	31.9
263.3	38.1	433.7	50.4 *	534.8	53.8 *	275.6	40.3
157.3	25.0	243.5	38.9	193.4	35.6	154.6	26.4
198.9	31.6	307.8	49.2	244.5	45.0	195.5	33.4
301.3	27.2	426.65	48.1	292.6	37.3	280.1	33.4
380.9	34.4 *	539.4	60.8 *	369.9	47.2 *	354.1	42.2 *
150.8	24.5	182.7	31.2	220.2	36.9	228.5	33.7
190.6	31.0	231.0	39.5	278.4	46.6	288.9	42.6
160.5	35.15	64.3	34.8	362.6	42.1	228.6	36.0
202.9	44.4	81.25	44.0	458.5	53.3 *	289.0	45.5
204.0	25.4	310.5	40.4	357.3	42.3	264.85	36.1
257.9	32.1	392.6	51.1 *	451.8	53.5 *	334.8	45.6 *
		205.7	30.1	286.6	36.0	191.7	35.7
		260.0	38.0	362.35	45.5 *	242.3	45.2
242.0	18.0	336.3	36.0	352.35	41.9	247.5	33.2
305.9	22.8 *	425.1	45.5 *	445.5	53.0 *	313.0	41.9
109.8	22.7	272.2	29.9	423.2	37.6	175.1	33.9
138.9	28.6	344.1	37.8 *	535.0	47.5 *	221.4	42.9
171.7	27.0	224.0	39.5	241.0	42.0	179.2	27.3
217.1	34.1	283.2	50.0	304.7	53.2	226.5	34.5
119.2	23.2	155.5	35.2	169.3	33.7	204.6	26.75
150.7	29.3	196.5	44.45	214.1	42.6	258.6	33.8
		203.3	27.4	238.2	29.6	137.15	25.9
		257.0	34.6	301.15	37.4	173.4	32.7
160.6	23.7	215.9	30.1	109.1	30.2	157.9	37.3
203.1	30.0	274.2	45.6	213.8	38.2	199.7	47.2

C.Universitaria		Aerpuerto		Centro		C.Satélite	
212.5	35.5	275.7	35.2	273.7	39.2	223.5	32.8
268.7	44.8	348.0	44.5 *	340.1	49.5 *	282.6	41.4
		98.5	27.9	143.2	40.9	122.3	24.9
		124.6	35.3	181.0	51.7	154.6	31.5
83.5	30.0	165.7	27.1	212.8	30.5	148.8	26.4
105.6	37.9	209.5	34.3	269.1	46.1	188.1	33.3
101.1	25.8	70.25	24.5	124.15	32.0	93.25	25.0
127.9	32.6	88.8	30.9	157.0	40.5	117.9	31.6
44.2	25.75	93.1	25.1	95.2	31.7	29.45	23.9
55.9	32.55	117.7	31.75	120.4	40.0	37.2	30.2
57.1	27.5	117.1	25.7	156.8	34.4	102.4	23.0
72.2	34.75	148.0	32.5	198.3	43.5	129.5	29.0

La agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (E.P.A.), establece que la calidad del aire de cualquier localidad es satisfactoria, si la concentración de partículas suspendidas en un periodo de 24 horas, no excede 260 microgramos por metro cúbico, y si solo se rebasa dicho límite una vez al año; (tomando una observación cada seis días, i.e.: 61 observaciones anuales). (41) (42).

En la tabla V-1, se han marcado con un asterisco todas aquellas observaciones que arrojaron concentraciones mayores de 260 microgramos por metro cúbico bajo el siguiente criterio de decisión:

Hipótesis nula. $H_0: \mu = 260$.

Hipótesis alternativa $H_1: \mu > 260$.

Consiguientemente, bajo el postulado de que los errores en la determinación de la concentración están normalmente distribuidos, rechazamos la hipótesis nula si el estadígrafo:

$$Z = \frac{\bar{c} - 260}{\sigma_c} \quad 5-1$$

excedió $Z_{.05} = 1.645$.

Debe mencionarse que con el criterio de decisión anterior se ha su puesto que cualquiera de las concentraciones observadas no rebasó el valor límite de 260 microgramos por metro cúbico, a menos de que exista una probabilidad relativamente baja para sostener dicha hipótesis. También debe enfatizarse que el nivel de significancia se ha fijado en $\alpha = .05$, porque si bien a niveles menores de éste valor se reduce la probabilidad de rechazar H_0 erróneamente, también crece la probabilidad de aceptar equivocadamente la hipótesis nula, y juzgamos que en estudios de contaminación, el riesgo de cometer un error tipo I es menor que el implicado en el error tipo II. En la tabla V-2 se presenta la proporción de observaciones que efectivamente mostraron ser --

mayores de 260 microgramos por metro cúbico a un nivel de signifi --
cancia de .05.

	C.Universitaria	Aeropuerto	Centro	C.Satélite
$\bar{C} > 260 \mu\text{g}/\text{m}^3$	3	7	10	4
$\bar{C} < 260 \mu\text{g}/\text{m}^3$	31	30	27	31
Total de observaciones	34	37	37	35

TABLA V-2. Proporción de concentraciones que excedieron 260 microgra --
mos por metro cúbico en 24 horas.

De acuerdo al criterio mencionado con anterioridad, únicamente --
puede sobrepasarse el límite de 260 microgramos por metro cúbico una
vez en un año, (tomando 61 lecturas al año). Es decir, el aire de --
cualquier localidad es de buena calidad si la proporción poblacional --
del evento $\bar{C} > 260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ es $p_0 = 1/61$. Consiguientemente, para investi --
gar el grado de contaminación de las diversas localidades estudiadas
en la Ciudad de México, se probaron las siguientes hipótesis:

$$H_0: p = 1/61$$

$$H_1: p > 1/61$$

y se establecieron los límites de confianza para dicha proporción --
poblacional, a un nivel de significancia de $\alpha .05$.

Como únicamente estamos interesados en si se sobrepasa o no el valor --
límite de 260 microgramos por metro cúbico, solo hay dos resultados --
posibles en cada una de las pruebas u observaciones: Éxito o fracaso.
Además, bajo la hipótesis nula, la probabilidad de que cualquier ob --
servación exceda el valor límite es una constante igual a .01639; --
por último, el que cualquier prueba sobrepase el valor de 260 micro --
gramos por metro cúbico, no condiciona de ninguna manera las observa --
ciones futuras, y por lo tanto, las observaciones son independientes.
Las tres afirmaciones anteriores permiten establecer que si X es la --

CUALIDAD		U. N. UNIVERSITARIA	AEROPUERTO	CENTRO	C. SATÉLITE
x		3	7	10	4
n		34	37	37	35
$\sum_{x_i=x}^n b(x_i; n, p_0)$		$b(0; 34, .016) = .5701$	$b(0; 37, .016) = .5426$	$b(0; 37, .016) = .5426$	$b(0; 35, .016) = .5608$
		$b(1; 34, .016) = .323$	$b(1; 37, .016) = .3345$	$b(1; 37, .016) = .3345$	$b(1; 35, .016) = .3271$
		$b(2; 34, .016) = .0888$	$b(2; 37, .016) = .1003$	$b(2; 37, .016) = .1003$	$b(2; 35, .016) = .0926$
		$b(3; 34, .016) = .0158$	$b(3; 37, .016) = .0195$	$b(3; 37, .016) = .0195$	$b(3; 35, .016) = .0176$
		$\sum_{x_i=2}^{34} b(x_i; 34, .016) = .1069$	$\sum_{x_i=2}^{37} b(x_i; 37, .016) = .1229$	$\sum_{x_i=2}^{37} b(x_i; 37, .016) = .1229$	$\sum_{x_i=2}^{35} b(x_i; 35, .016) = .1121$
		$\sum_{x_i=3}^{34} b(x_i; 34, .016) = .0181$	$\sum_{x_i=3}^{37} b(x_i; 37, .016) = .0226$	$\sum_{x_i=3}^{37} b(x_i; 37, .016) = .0226$	$\sum_{x_i=3}^{35} b(x_i; 35, .016) = .0195$
		$\sum_{x_i=4}^{34} b(x_i; 34, .016) = .0023$	$\sum_{x_i=4}^{37} b(x_i; 37, .016) = .0031$	$\sum_{x_i=4}^{37} b(x_i; 37, .016) = .0031$	$\sum_{x_i=4}^{35} b(x_i; 35, .016) = .0025$
χ_1^2	$\alpha_1 = .05$	3	3	3	3
	$\alpha_2 = .01$	4	4	4	4
$H_0: p = .01639$	$\alpha_1 = .05$	Se rechaza H_0	Se rechaza H_0	Se rechaza H_0	Se rechaza H_0
$H_1: p > .01639$	$\alpha_2 = .01$	Se acepta H_0	Se rechaza H_0	Se rechaza H_0	Se rechaza H_0
CONCLUSION		El aire de U. Universitaria no es satisfactorio, siendo éste resultado probablemente significativo.	El aire del aeropuerto no es de buena calidad, siendo éste resultado altamente significativo.	La calidad del aire del Centro de la Ciudad de México, no es satisfactoria, y éste resultado es altamente significativo.	El aire de C. Satélite tampoco es de buena calidad, siendo éste resultado altamente significativo.

Tabla V-3. Prueba de la hipótesis nula $p = .01639$.

función que asigna el número de "éxitos" en n observaciones, X es -- una variable estocástica binomialmente distribuida, y consiguientemente aceptaremos la hipótesis alternativa a un nivel de significancia de $\alpha_s \approx .05$, si: $X \geq \chi_1$

Siendo χ_1 el entero más pequeño para el cual se satisface:

$$\sum_{x_i=\chi_1}^n b(x_i; n, p_0) \leq \alpha_s \quad 5-2$$

o bien aplicando el segundo axioma de la teoría de la probabilidad:

$$\left(1 - \sum_{x_i=0}^{\chi_1-1} b(x_i; n, p_0)\right) \leq \alpha_s \quad 5-2-A$$

En la tabla V-3 se presenta la determinación de los valores críticos χ_1 , y la decisión a la que conducen. Como puede observarse en dicha tabla, en todas las localidades de la Ciudad de México que fueron investigadas, la hipótesis nula fue rechazada a un nivel de significancia de .05, y por lo tanto, puede afirmarse que la calidad del aire de los lugares estudiados no fue satisfactoria.

Con el propósito de estimar la verdadera proporción de días en -- que se sobrepasó la concentración límite de 260 microgramos / metro -- cúbico, se citan a continuación los límites de confianza para la proporción poblacional a un nivel de $\approx 95\%$ (ver tabla V-4):

C.Universitaria	.01923 < p < .238
Aeropuerto	.081 < p < .358
Centro	.135 < p < .442
C.Satélite	.031 < p < .265

Tabla V-4. Límites de confianza para la proporción de días en que se excedió la concentración de 260 microgramos / m³, al nivel de $\approx 95\%$.

&Valores obtenidos de: Biometrika tables for Statisticians, Vol.1; table 41; Cambridge University Press, 1954.

Dividiendo las inecuaciones anteriores por $\rho_0 = 1/61$, y redondeando al entero inmediato inferior en el extremo menor, y al entero inmediato superior en el extremo mayor, tenemos:

C. Universitaria	$1 < \rho/\rho_0 < 15$
Aeropuerto	$4 < \rho/\rho_0 < 22$
Centro	$8 < \rho/\rho_0 < 27$
C. Satélite	$1 < \rho/\rho_0 < 17$

Tabla V-5. Límites de confianza para el cociente ρ/ρ_0 .

y consiguientemente puede afirmarse con por lo menos 95% de confianza, que la proporción de días que mostraron concentraciones superiores a la concentración máxima permisible, fue en el centro de la Ciudad de México de 9 a 26 veces superior a $1/61$; por otra parte, en Ciudad Universitaria, la proporción fue de 2 a 14 veces superior.

Experimento factorial.

Las concentraciones observadas para cada una de las localidades estudiadas en la Ciudad de México, y que se incluyeron en la tabla V-1, también pueden disponerse considerando no solo la localidad, sino también, la época del año en que se tomaron cada una de las mediciones. Es decir, la información contenida en la tabla V-1 puede arreglarse como un experimento factorial 4×2 . El primer factor es la localidad, y como ya se vió, tiene cuatro niveles; el segundo factor es la época del año y tiene 2 niveles; época de sequía y de lluvias. Cualquier otra variable que pudiese afectar la concentración de partículas, será considerada dentro de las variaciones estocásticas del error experimental.

Este experimento factorial permitirá investigar si la media poblacional de la concentración de partículas es o no la misma para las --

diversas localidades. También permitirá establecer si existen diferencias significativas en la concentración de partículas atribuibles a cambios en la época del año; y por último, si los cambios en la concentración debidos a diversas localidades dependen de la época del año.

En la tabla V-6 está toda la información necesaria para el análisis de éste experimento factorial. Las mediciones incluidas dentro de cada una de las ocho poblaciones o "tratamientos" se consideran duplicados, y consiguientemente, sirven para estimar el error experimental. Tanto en la tabla V-6 como en la discusión subsecuente se empleará la siguiente simbología:

A, B : Primer y segundo factor respectivamente.

a, b : Número de niveles en el primer y segundo factor.

η_{ij} : Es el i -ésimo duplicado de la línea i y de la columna j .

n_{ij} : Número de duplicados en el tratamiento correspondiente a la i -ésima línea y j -ésima columna. Como el número de duplicados en cada uno de los tratamientos es variable, i toma los valores: $i=1, 2, \dots, n_{ij}$; por otra parte, como hay cuatro niveles en el factor "localidad": $i=1, 2, \dots, a=4$ y similarmente para el otro factor: $j=1, \dots, b=2$.

$\bar{\eta}_{ij}$: Es la media de los duplicados del tratamiento ij .

T_{ij} : Representa el total de los duplicados del tratamiento ij .

$\bar{\eta}_{i.}$: Media de la línea i , i.e.: el promedio de las concentraciones de la localidad i -ésima.

$n_{i.}$: Número de mediciones en la línea i .

$T_{i.}$: Simboliza el total de las mediciones de la línea i .

$\bar{\eta}_{.j}$: Es la media de la columna j .

$n_{.j}$: Número de observaciones en la columna j .

$T_{.j}$: Representa la suma total de las observaciones de la columna j .

	C. S. 1. 1. 1. 1. 1.			C. S. 2. 2. 2. 2. 2.		
FACTOR A	Y_{111} 105.6	20.2	1.2.0	Y_{121} 182.65	138.9	
	Y_{112} 127.9	87.8	180.4	Y_{122} 203.2	217.1	
	55.7	65.0	5.7	190.9	150.7	
	72.2	65.0	200.4	390.9	203.1	
	243.0	82.9	Y_{11m} 200.7	190.6	Y_{12m} 260.7	
	283.65	153.2	$n_{11} = 21$	202.9	$n_{12} = 13$	
	137.4	140.6	$\bar{Y}_{11} = 200.7$	257.9	$\bar{Y}_{12} = 227.8$	
	342.1	186.5	$T_{11} = 2940.9$	315.7	$T_{12} = 2961.45$	
Agropuesto	Y_{211} 209.5	20.6	238.8	Y_{221} 182.9	344.1	
	Y_{212} 19.8	182.6	260.7	Y_{222} 433.7	283.2	
	117.7	183.8	Y_{21m} 293.6	Y_{223} 307.8	196.5	
	148.0	254.1		539.4	257.0	
	293.1	187.8	$n_{21} = 21$	231.0	274.2	
	349.3	187.9	$\bar{Y}_{21} = 210.5$	81.25	345.6	
	192.5	175.35	$T_{21} = 4421.2$	392.6	Y_{22m} 124.6	
255.7	161.15		260.0	$n_{22} = 16$		
	127.9	309.7	425.1	Y_{22} 292.6		
				$T_{22} = 4681.95$		
Centro	Y_{311} 269.1	82.3	Y_{31m} 231.5	Y_{321} 109.8	304.7	
	Y_{312} 157.0	144.4		Y_{322} 534.8	214.1	
	120.4	153.5		241.5	301.15	
	198.3	126.3		369.9	213.8	
	450.1	190.9	$n_{31} = 21$	278.4	346.1	
	656.9	119.7	$\bar{Y}_{31} = 202.09$	458.5	Y_{32m} 181.0	
	167.2	160.95	$T_{31} = 4243.85$	451.8	$n_{32} = 16$	
192.5	230.6		362.35	Y_{32} 334.46		
82.6	139.7		445.5	$T_{32} = 5351.4$		
	135.6	234.3	535.0			
C. S. 1. 1. 1. 1. 1.	Y_{411} 188.1	31.5	239.9	Y_{421} 81.3	258.6	
	Y_{412} 117.9	159.9	219.1	Y_{422} 775.6	173.4	
	37.2	181.6	279.2	195.5	199.7	
	129.5	187.65	Y_{41m} 285.9	354.1	282.6	
	374.2			289.9	Y_{42m} 254.6	
	368.7		$n_{41} = 19$	289.0	$n_{42} = 16$	
	219.5		$\bar{Y}_{41} = 279.2$	334.8	Y_{42} 243.2	
8.7		$T_{41} = 3404.9$	242.3			
141.2			313.0	$T_{42} = 3891.3$		
198.2			221.4			
76.95			226.5			

$n_{11} = 21$
 $\bar{Y}_{11} = 200.7$
 $T_{11} = 2940.9$

$n_{21} = 21$
 $\bar{Y}_{21} = 210.5$
 $T_{21} = 4421.2$

$n_{31} = 21$
 $\bar{Y}_{31} = 202.09$
 $T_{31} = 4243.85$

$n_{41} = 19$
 $\bar{Y}_{41} = 279.2$
 $T_{41} = 3404.9$

$n_{12} = 13$; $\bar{Y}_{12} = 227.8$; $T_{12} = 2961.45$; $n_{22} = 16$; $\bar{Y}_{22} = 292.6$; $T_{22} = 4681.95$; $n_{32} = 16$; $\bar{Y}_{32} = 334.46$; $T_{32} = 5351.4$; $n_{42} = 16$; $\bar{Y}_{42} = 243.2$; $T_{42} = 3891.3$

Tabla 7-6. Experimento Factorial 4 por 2.

$n_{..} = 143$
 $T_{..} = 31897.0$

$\bar{y}_{...}$: Denota la media de todas las observaciones del experimento.

$n_{..}$: Número total de observaciones en el experimento.

$T_{...}$: Indica la suma total de todas las observaciones en el experimento factorial.

De las definiciones anteriores tenemos las siguientes relaciones:

$$\bar{y}_{ij} = \sum_{l=1}^{n_{ij}} \frac{y_{ijl}}{n_{ij}} \quad 5-3; \quad T_{ij} = \sum_{l=1}^{n_{ij}} y_{ijl} \quad 5-4$$

$$n_{i.} = \sum_{j=1}^b n_{ij} \quad 5-5; \quad \bar{y}_{i..} = \sum_{j=1}^b \sum_{l=1}^{n_{ij}} \frac{y_{ijl}}{n_{i.}} \quad 5-6; \quad T_{i..} = \sum_{j=1}^b \sum_{l=1}^{n_{ij}} y_{ijl} \quad 5-7$$

$$n_{.j} = \sum_{i=1}^a n_{ij} \quad 5-8; \quad \bar{y}_{.j.} = \sum_{i=1}^a \sum_{l=1}^{n_{ij}} \frac{y_{ijl}}{n_{.j}} \quad 5-9; \quad T_{.j.} = \sum_{i=1}^a \sum_{l=1}^{n_{ij}} y_{ijl} \quad 5-10$$

$$n_{...} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b n_{ij} \quad 5-11; \quad \bar{y}_{...} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{l=1}^{n_{ij}} \frac{y_{ijl}}{n_{...}} \quad 5-12; \quad T_{...} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{l=1}^{n_{ij}} y_{ijl} \quad 5-13$$

Primeramente el experimento factorial puede visualizarse como un análisis de variancia de clasificación sencilla, y por lo tanto, las ocho poblaciones pueden considerarse como ocho tratamientos. Bajo los postulados comunes a todos los análisis de variancia (errores normalmente distribuidos y poblaciones con la misma variancia): el error experimental puede estimarse como el promedio de las variancias modificadas de cada uno de los tratamientos, (34) (35) i.e.:

$$\frac{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^{n_{ij}} (\bar{y}_{ijk} - \bar{y}_{ij.})^2}{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b (n_{ij} - 1)} = \frac{SSE}{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b n_{ij} - ab} \quad 5-14$$

y dicha estimación está basada en $\sum \sum n_{ij} - ab$ grados de libertad. Similarmen-
te; bajo la hipótesis nula de que las media poblacionales de
los ocho tratamientos son iguales, y recordando que:

$$n \sigma_x^2 = \sigma_x^2 \quad 4-2$$

tenemos que otra estimación independiente del error experimental (y
válida únicamente cuando la hipótesis nula se satisface) es:

$$\frac{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^{n_{ij}} (\bar{y}_{ij.} - \bar{y}_{...})^2}{ab - 1} = \frac{SSTR}{ab - 1} \quad 5-15$$

y está basada en $ab - 1$ grados de libertad.

Consiguientemente para probar la hipótesis:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_8$$

verificamos si las diferencias en tratamientos son atribuibles a --
variaciones estocásticas, al comparar las dos estimaciones anterior --
res. Para investigar si la variancia debida a tratamientos es signi-
ficativamente diferente al error experimental, se aprovecha el hecho-
de que el cociente:

$$F(TR) = (SSTR / (ab - 1)) / (SSE / (\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b n_{ij} - ab)) \quad 5-16$$

es una variable aleatoria cuya distribución es la F de Fisher con --
 $ab - 1$ y $\sum \sum n_{ij} - ab$ grados de libertad; consecuentemente, aceptaremos-
que la media de por lo menos uno de los tratamientos difiere de las --
medias restantes, si: $F(TR) > F_{\alpha_s}(ab - 1, \sum \sum n_{ij} - ab) \quad 5-17$

Con el propósito de facilitar la computación de la suma de cuadrados debida a errores (SSE), se acostumbra obtener indirectamente su valor, de la siguiente manera: La variancia de todas las observaciones del experimento factorial puede estimarse por medio de:

$$\frac{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{l=1}^{n_{ij}} (Y_{ijl} - \bar{Y}_{...})^2}{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b n_{ij} - 1} = \frac{SST}{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b n_{ij} - 1} \quad 5-18$$

y dicha estimación posee $\sum \sum n_{ij} - 1$ grados de libertad.

El numerador de la estimación anterior, conocido como suma de cuadrados total (SST) puede descomponerse en:

$$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{l=1}^{n_{ij}} (Y_{ijl} - \bar{Y}_{...})^2 = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{l=1}^{n_{ij}} (Y_{ijl} - \bar{Y}_{ij.})^2 + \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{l=1}^{n_{ij}} (\bar{Y}_{ij.} - \bar{Y}_{...})^2$$

5-19-A

y consiguientemente SSE está dado por:

$$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{l=1}^{n_{ij}} (Y_{ijl} - \bar{Y}_{ij.})^2 = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{l=1}^{n_{ij}} (Y_{ijl} - \bar{Y}_{...})^2 - \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{l=1}^{n_{ij}} (\bar{Y}_{ij.} - \bar{Y}_{...})^2$$

5-19-B

Similarmente los grados de libertad correspondientes a la variancia total pueden descomponerse en grados de libertad de tratamientos más grados de libertad de error experimental, i.e.:

$$V_T = V_{TR} + V_E \quad 5-20-A$$

de donde:

$$V_E = V_T - V_{TR} = \left(\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b n_{ij} - 1 \right) - (ab - 1) \quad 5-20-B$$

$$V_E = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \pi_{ij} - ab$$

5-20-B

lo cual coincide con el valor mencionado anteriormente.

El análisis anterior permite investigar si las medias poblacionales de los "tratamientos" difieren significativamente entre sí mismos, (o al menos una de las medias es significativamente diferente a las restantes). Es decir permite establecer si la concentración de partículas media en alguna de las localidades y época del año difiere significativamente de las siete combinaciones restantes. Sin embargo, -- (en el caso de rechazar H_0), no permite definir si las diferencias en tratamientos son atribuibles a cambios de localidad, o a cambios de estación, o a la acción conjunta de ambos factores. Para estar en disponibilidad de contestar éstas últimas preguntas, aún es necesario -- descomponer la suma de cuadrados debida a tratamientos, de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{l=1}^{\pi_{ij}} (\bar{Y}_{ijl} - \bar{Y}_{...})^2 &= \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{l=1}^{\pi_{ij}} (\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...})^2 + \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{l=1}^{\pi_{ij}} (\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...})^2 \\ &+ \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{l=1}^{\pi_{ij}} (\bar{Y}_{ijl} - \bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{.j.} + \bar{Y}_{...})^2 \end{aligned}$$

5-21

Respecto al segundo miembro de la ecuación anterior, el primer término, mide la variabilidad del primer factor, y por éste motivo, se le denomina suma de cuadrados del primer factor (SSA); el segundo término es la suma de cuadrados del segundo factor (SSB); y por último, - el tercer término, es la suma de cuadrados debida a interacción (SSI), y mide los cambios que no son explicables por la acción separada de-

los dos factores.

Una vez más bajo la hipótesis de que las medias de las diversas localidades son iguales, el error experimental puede estimarse por medio de :

$$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^{n_{ij}} \frac{(\bar{y}_{i..} - \bar{y}_{...})^2}{(a-1)} = \frac{SSA}{(a-1)} \quad 5-22$$

y dicha estimación basada en $(a-1)$ grados de libertad, solo es válida cuando la hipótesis nula se acepta.

Similarmente, cuando no hay diferencia en los niveles del segundo-factor:

$$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^{n_{ij}} \frac{(\bar{y}_{.j.} - \bar{y}_{...})^2}{(b-1)} \quad 5-23$$

y ésta estimación tiene $(b-1)$ grados de libertad.

Por último, cuando no hay interacción:

$$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^{n_{ij}} \frac{(\bar{y}_{ij.} - \bar{y}_{i..} - \bar{y}_{.j.} + \bar{y}_{...})^2}{V_I} = \frac{SSI}{V_I} \quad 5-24$$

En donde V_I es el número de grados de libertad para la interacción, y que puede determinarse basándose en el hecho de que:

$$V_{IR} = V_A + V_B + V_I \quad 5-25-A$$

de donde:

$$V_I = ab - a - b - 1 \quad 5-25-B$$

Consiguientemente, comprobaremos las tres hipótesis anteriores haciendo uso de los estadígrafos:

$$F_R = \left(\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^{n_{ij}} \frac{(\bar{y}_{i..} - \bar{y}_{...})^2}{(a-1)} \right) / \left(\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^{n_{ij}} \frac{(\bar{y}_{ij.} - \bar{y}_{ij.})^2}{(\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b n_{ij} - ab)} \right)$$

$$F_B = \left(\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^{\pi_{ij}} (\bar{y}_{ij.} - \bar{y}_{...})^2 / (b-1) \right) / \left(\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^{\pi_{ij}} (\bar{y}_{ij.} - \bar{y}_{...})^2 / \left(\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \pi_{ij} - ab \right) \right)$$

5-27

$$F_{AB} = \frac{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^{\pi_{ij}} (\bar{y}_{ij.} - \bar{y}_{i..} - \bar{y}_{.j.} + \bar{y}_{...})^2}{\left(\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^{\pi_{ij}} (\bar{y}_{ij.} - \bar{y}_{ij.})^2 \right) / \left(\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \pi_{ij} - ab \right)}$$

5-28

cuyas funciones de asignación de probabilidades son las distribuciones F de Fisher con: $(a-1, \sum \sum \pi_{ij} - ab)$; $(b-1, \sum \sum \pi_{ij} - ab)$; --- $((a-1)(b-1), \sum \sum \pi_{ij} - ab)$ grados de libertad respectivamente, y por lo tanto, rechazaremos las tres hipótesis nulas al nivel de significancia α_5 si:

$$F_A > F_{\alpha_5} (a-1, \sum \sum \pi_{ij} - ab) \quad 5-29$$

$$F_B > F_{\alpha_5} (b-1, \sum \sum \pi_{ij} - ab) \quad 5-30$$

$$F_{AB} > F_{\alpha_5} ((a-1)(b-1), \sum \sum \pi_{ij} - ab) \quad 5-31$$

En la tabla V-7 se presentan los resultados de este experimento factorial, como puede fácilmente verificarse: $F_{TA} > F_{0.01}(7, 135)$, y por lo tanto, existe una diferencia altamente significativa entre las medias de los ocho tratamientos (o al menos una de ellas difiere significativamente); en otras palabras, la concentración media de partículas, en por lo menos una de las localidades y épocas del año, es significativamente diferente a las siete combinaciones restantes.

Por otra parte, $F_A > F_{0.01}(3, 135)$, y consecuentemente, la media poblacional de la concentración de partículas varía muy significativamente con la localidad. El análisis de variancia sugiere que dentro de las localidades estudiadas, las concentraciones de partículas máximas se observan en el centro y en el aeropuerto de la Ciudad de México, mientras que la mínima en C. Universitaria.

ORIGEN : LA VARIACION	GRADOS DE LIBERTAD	SUMA DE CUADRADOS	CUADRADO PROMEDIO	ESTADIGRAFO DE FISHER	F
ENTRE LINEAS	$a - 1 = 3$	$\sum \sum \sum (\bar{y}_{i..} - \bar{y}_{...})^2 = SSA$ 158832.3	$SSA / (a - 1)$ 52944.1	$\frac{SSA / (a - 1)}{SSE / (\sum \sum n_{ij} - ab)}$ 5.32	$F_{0.05}$ 2.86 $F_{0.01}$ 3.905
ENTRE COLUMNAS	$b - 1 = 1$	$\sum \sum \sum (\bar{y}_{.j} - \bar{y}_{...})^2 = SSB$ 307508.6	$SSB / (b - 1)$ 307508.6	$\frac{SSB / (b - 1)}{SSE / (\sum \sum n_{ij} - ab)}$ 30.9	$F_{0.05}$ 3.90 $F_{0.01}$ 6.79
INTERACCION	$(a - 1)(b - 1) = 3$	$\sum \sum \sum (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_{i..} - \bar{y}_{.j} + \bar{y}_{...})^2 = SSI$ 10229	$SSI / (a - 1)(b - 1)$ 3409.7	$\frac{SSI / (a - 1)(b - 1)}{SSE / (\sum \sum n_{ij} - ab)}$.343	$F_{0.05}$ 2.86 $F_{0.01}$ 3.905
ENTRE TRATAMIENTOS (SUB-TOTAL)	$ab - 1 = 7$	$\sum \sum \sum (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_{...})^2 = SSTr$ 476569.9	$SSTr / (ab - 1)$ 68081.4	$\frac{SSTr / (ab - 1)}{SSE / (\sum \sum n_{ij} - ab)}$ 6.84	$F_{0.05}$ 2.07 $F_{0.01}$ 2.75
DENTRO DE TRATAMIENTOS (ERROR)	$\sum \sum n_{ij} - ab = 135$	$\sum \sum \sum (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_{ij})^2 = SSE$ 1343507.6	$SSE / (\sum \sum n_{ij} - ab)$ 9951.9		
TOTAL	$\sum \sum n_{ij} - 1 = 142$	$\sum \sum \sum (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_{...})^2 = SST$ 1820077.5			

TABLA V-7. RESULTADOS DEL EXPERIMENTO FACTORIAL 4x2.

Como era de esperarse, la concentración de partículas se ve profundamente afectada por la estación del año $F_B \gg F_o (1, 135)$, siendo considerablemente mayor en la estación seca. Este hecho, sugiere el origen eólico de una parte de la contaminación de partículas en la Ciudad de México; e ilustra la notable acción de limpieza realizada por el proceso de coagulación por sedimentación fraccionada durante la lluvia.

Por último, como $F_{HB} < F_{os} (3, 135)$, no existe en el presente trabajo evidencia de interacción; es decir, las variaciones de concentración de partículas debidas a cambios de localidad no dependen de la época del año.

VI. CONCLUSIONES.

1. Las partículas y la atmósfera forman un sistema disperso, en el cual las partículas son la fase dispersa y la atmósfera el medio de dispersión. De acuerdo al tamaño de sus partículas, los sistemas dispersos (cuyo medio de dispersión sea un gas) pueden subdividirse en:

- i. Aerosoles (10^{-3} micras-varias micras) y
- ii. Mezclas groseras.

Por otra parte, en el contexto de la contaminación atmosférica, se denomina partículas o materiales particulados a cualquier sólido o líquido dispersado en la atmósfera (excluyendo naturalmente las gotas y cristales de agua). Más aún, dichas partículas suelen subdividirse en: a) partículas de rápida sedimentación (diámetros equivalentes mayores a 100 micras) y b) partículas suspendidas (diámetros equivalentes menores a 100 micras) y consiguientemente, ésta última denominación incluye partículas que caen tanto en el rango de los aerosoles como en el de mezclas groseras, y desde luego incluye polvos, humos y neblinas.

2. Las partículas atmosféricas se generan fundamentalmente por dos tipos de procesos:

Procesos de desintegración mecánica de la materia, y procesos de agregación de moléculas y iones sobresaturados.

El primer tipo de procesos generalmente produce partículas con bajo grado de dispersión, debido fundamentalmente, a que las partículas pequeñas se reúnen tan rápidamente como se forman en virtud de las fuerzas London- Van der Waals involucradas. Esto último sugiere que las partículas de rápida sedimentación se generan por procesos de desintegración mecánica de la materia. En contraste, los procesos de agregación molecular producen partículas en el rango coloidal. Ini --

cialmente las moléculas se reúnen hasta formar un núcleo de condensación el cual puede crecer por condensación de vapores sobresaturados hasta convertirse en partícula; posteriormente, cuando la concentración numérica de partículas es grande, dichas partículas crecen uniéndose entre ellas mismas. Desde luego, lo anterior sugiere que un mayor número de partículas suspendidas tiene su origen en procesos de agregación.

3. La fuerza directora para la formación de partículas por agregación molecular, es la sobresaturación relativamente alta que alcanzan las sustancias de baja presión de vapor de saturación en la atmósfera. Dichas sustancias no solo son emitidas directamente en el aire (contaminantes primarios), sino que también, son el producto de la transformación, usualmente fotoquímica, de dichos contaminantes. Consiguientemente, la sobresaturación puede alcanzarse de las siguientes maneras: 1. Aumento de la presión parcial del vapor condensable como consecuencia de su producción continuada. 2. Disminución de la presión de saturación por el enfriamiento ocasionado por mezclado, expansión adiabática, o simple transferencia de calor.

4. La condición de equilibrio entre una superficie curva y su presión de vapor, está convenientemente expresada en la ecuación de Gibbs-Thomson. De acuerdo a ésta relación, la presión de saturación sobre una partícula esférica aumentará conforme la partícula disminuya de tamaño. Consiguientemente, para una determinada relación de sobresaturación existe un tamaño de partícula en equilibrio con dicha sobresaturación. Cualquier partícula presente en esta misma sobresaturación, y cuyo radio de curvatura sea menor que el radio crítico, tenderá a evaporarse; por lo contrario, cuando

do la partícula tiene un radio mayor al radio crítico, los vapores se condensarán en su superficie y aumentará su tamaño.

5. Para que la condensación y cristalización ocurran espontáneamente, es necesario que en el seno de los vapores sobresaturados, se encuentren núcleos de condensación con radios de curvatura mayores al radio crítico correspondiente. El proceso de agregación molecular que dá origen a los núcleos de condensación y cristalización se denomina nucleación.

La nucleación es homogénea cuando las moléculas del vapor forman núcleos de condensación y cristalización, sin la intervención de partículas previamente existentes. La nucleación homogénea es posible gracias a la distribución de energía que existe en cualquier gas. Algunas de las moléculas poseen la energía necesaria para unirse y formar un agregado molecular; la mayoría de éstos agregados desaparecen inmediatamente, sin embargo, algunos siguen creciendo y, eventualmente, alcanzan el radio crítico necesario para la formación de la fase dispersa.

Se denomina nucleación heterogénea a la formación de núcleos de condensación y cristalización con la intervención de partículas extrañas. Esencialmente este proceso involucra la adsorción de vapores sobre la superficie de la partícula extraña, formándose así, un núcleo de radio equivalente. Similarmente a la condensación, la adsorción se favorece con las siguientes condiciones: i. Aumento de la presión parcial de la especie condensable, ii. Disminución de la temperatura del sistema y, iii. Incremento de la temperatura crítica de el vapor en cuestión; y consiguientemente, en una mezcla de vapores, gases y partículas, como lo constituye la atmósfera, se adsorberán preferentemente las especies más sobresaturadas.

Las fuerzas responsables de la adsorción son, por lo general, más fuertes que las involucradas en los procesos de condensación; como consecuencia de lo anterior tenemos los siguientes efectos: i. La entalpía de vaporización es casi siempre menor a la entalpía de desorción. ii. La adsorción se lleva a cabo (aún en superficies con vexas), a presiones menores a la presión de saturación correspondiente.

Los vapores adsorbidos en la superficie de una partícula sólida adoptan un radio de curvatura que es función del ángulo de contacto y de la curvatura del sustrato sólido. Si la adsorción se realiza sobre una superficie convexa, mientras más cercano a cero sea el ángulo de contacto, mayor será la extensión de la fase adsorbida sobre la superficie sólida, y consecuentemente, el radio de curvatura tiende a infinito. El núcleo así formado, favorece notablemente la condensación ya que de acuerdo a la ecuación de Gibbs-Thomson, la sobresaturación disminuye al aumentar el radio de el núcleo. Por otra parte, si la adsorción es sobre un capilar, o una superficie cóncava, y si la partícula muestra un alto grado de afinidad hacia la fase adsorbida; la superficie del núcleo también resulta cóncava, y la condensación se facilita al grado de hacerse posible a presiones menores a la presión de saturación.

La investigación en nucleación heterogénea, no solo es importante para explicar la formación (y consiguientemente para el control) de los contaminantes particulados, sino también, en aplicaciones tan prometedoras, y espectaculares, como la estimulación artificial de lluvias.

6. La formación de aerosoles por la transformación química de gases y vapores en la atmósfera, esencialmente, también es un proceso-

de agregación molecular. Las reacciones fotoquímicas y termoquímicas son las encargadas de producir sustancias estables y de presiones de saturación despreciables a las temperaturas atmosféricas. Si estas sustancias se producen continuamente, se alcanza la sobresaturación necesaria para la nucleación y condensación que dan origen a la fase dispersa. Bajo éste contexto, las partículas deben considerarse como contaminantes secundarios, y por lo tanto, su control necesariamente involucra la disminución, o supresión, de las emisiones de gases y vapores que posteriormente generan dichos materiales particulados; como ejemplos sobresalientes de lo anterior tenemos los siguientes compuestos: dióxido de nitrógeno, dióxido de azufre, aldehídos, cetonas e hidrocarburos olefinicos.

7. Para que una reacción termoquímica ocurra espontáneamente, es necesario que la energía libre de Gibbs disminuya durante el proceso; si por lo contrario, la reacción va acompañada de un incremento de energía libre, la constante de equilibrio es tan pequeña que prácticamente no hay reacción alguna. Además de la restricción anterior, la temperatura del sistema debe ser lo suficientemente alta para que una fracción importante de los reactivos tenga la energía cinética necesaria para alcanzar la barrera energética representada por la energía de activación. Como consecuencia de que las temperaturas atmosféricas están restringidas a un rango más bien bajo (la temperatura promedio de la troposfera es aproximadamente 21°C): las únicas reacciones térmicas de importancia en la atmósfera, son aquellas para las cuales $\Delta F_r^{\circ} < 0$ y la energía de activación es muy pequeña o cero. Puesto que generalmente es válido que las reacciones en las que intervienen átomos y radicales libres tengan energías de activación pequeñas, las

reacciones térmicas más relevantes en la atmósfera son aquellas en las que participan éstas especies.

8. Los procesos fotoquímicos son de la mayor relevancia en la atmósfera, ya que al suministrar energía adicional, hacen posibles un gran número de reacciones. En efecto, la energía de activación no necesariamente debe provenir de una fuente térmica, los gases y vapores presentes en la atmósfera están continuamente expuestos a la radiación solar; de tal manera que, mediante la absorción de un cuanto de luz de la frecuencia adecuada, las moléculas de los reactivos pueden adquirir la energía de activación necesaria para la reacción. Si el cambio químico es espontáneo térmicamente, la absorción de energía radiante actúa exclusivamente como catalizador. Por otra parte, la función de la absorción de luz en las reacciones atmosféricas, no se restringe únicamente a suministrar la energía de activación. En algunos casos particulares, la reacción no es espontánea térmicamente, empero, la absorción de fotones de alta energía incrementa la energía libre de los reactivos al grado de lograr que el cambio sí sea espontáneo. Como ejemplos sobresalientes de esta inversión termodinámica de no espontaneidad a espontaneidad, pueden mencionarse las siguientes reacciones atmosféricas: fotodisociación del dióxido de nitrógeno y conversión fotoquímica de oxígeno molecular a ozono. Ambas reacciones son de trascendencia en la formación de partículas de origen fotoquímico.

9. Como consecuencia de la absorción de luz, las moléculas pueden fotodisociarse o quedar activadas, el que uno u otro proceso ocurra depende de la frecuencia de la radiación absorbida. A su vez, las moléculas activadas pueden reemitir el exceso de energía por fluorescencia o fosforescencia. Si la molécula activada colisiona con una segunda molécula antes de reemitir el exceso de energía, se produce -

alguno de los siguientes procesos: i. Transferencia del exceso de -- energía a la molécula extintora de la fluorescencia; ii. formación -- de nuevas substancias por la combinación química de la molécula ac-- tivada y la molécula extintora de la fluorescencia; iii. fotosensi-- bilización de la segunda molécula.

La trascendencia de procesos tales como: fotodisociación, foto -- sensibilización y reacción química estriba en el hecho de que fre -- cuentemente sus productos son átomos y radicales libres, los cuales, posteriormente, pueden desencadenar un tremendo número de reacciones térmicas en la atmósfera.

10. Las reacciones atmosféricas también pueden evitar la barrera -- energética representada por la energía de activación mediante la in-- tervención de un catalizador adecuado. Algunas reacciones térmicas, -- si bien son termodinámicamente espontáneas, tienen energías de acti-- vación lo suficientemente altas para ocasionar que su velocidad es -- pecífica sea sumamente pequeña. La acción de los catalizadores por -- contacto consiste precisamente en suministrarle a la reacción un me-- canismo alternativo, por medio de el cual, la energía de activación -- se ve drásticamente disminuida. El cambio de energía libre para el -- proceso catalítico, y para el no catalítico, son exactamente igua -- les; consecuentemente, la posición del equilibrio no se altera en -- ninguna forma, y tampoco existen posibilidades de reversión termodi-- námica de espontaneidad.

En el caso particular en que la reacción sobre la superficie con-- trole la velocidad de reacción total, la disminución en la energía de activación probablemente resulta de que la constante de reacción in-- cluye términos de adsorción; consiguientemente, mientras más exotér-- mica sea la adsorción de los reactivos, menor será la energía de ac--

tivación observada.

Las partículas suspendidas en la atmósfera pueden suministrar el área superficial necesaria para que algunas reacciones prosigan por vía catalítica. También se ha observado que otras superficies sólidas desempeñan ésta misma función, por ejemplo: la superficie terrestre, follaje, y superficies de construcciones urbanas; éstas superficies no solo contribuyen por sus áreas superficiales considerables, sino muy especialmente, por estar más cerca de los centros de emisión de los contaminantes del aire. Desafortunadamente, se sabe muy poco acerca de las reacciones catalíticas en atmósferas contaminadas; sin embargo, algunos autores estiman que dichos procesos no solo pueden competir, sino en condiciones favorables dominar, a las reacciones homogéneas que actualmente se consideran de importancia en el aire urbano.

Por todo lo mencionado con anterioridad, la energía de activación aparente es el criterio fundamental para juzgar la trascendencia de las diversas reacciones catalíticas; consiguientemente, mientras más exotérmica sea la adsorción de los reactivos, mayor será la posibilidad de que el proceso heterogéneo compita con el homogéneo.

11. Como el aire urbano invariablemente contiene una cantidad tremenda de substancias, cada uno de los contaminantes es capaz de reaccionar con varias de las especies presentes. En éstas circunstancias, se establece una competencia entre las diversas reacciones, prevaleciendo aquellas cuya velocidad de reacción sea mayor.

La velocidad de reacción depende fundamentalmente de la energía -- de activación y de las concentraciones de los reactivos participantes, consecuentemente, las reacciones térmicas más relevantes en la atmósfera son las siguientes: 1. Energía de activación mínima; 2. Abundancia en la atmósfera de al menos uno de los participantes; 3. Ambas condiciones anteriores.

La reactividad moderada y abundancia preeminente del oxígeno diatómico, lo hacen uno de los participantes más activos en las reacciones atmosféricas, sin embargo, la reacción entre dos especies muy diluidas puede dominar a la de una de ellas con oxígeno diatómico, si su velocidad específica de reacción es lo suficientemente grande para compensar la deficiencia en concentraciones.

12. Basándose fundamentalmente en el criterio de la velocidad de reacción, Haagen-Smit, Altshuller, Buffalini y Cadle; entre otros investigadores, han establecido el siguiente esquema general de las reacciones atmosféricas:

a. Fotodisociación de compuestos tales como: dióxido de nitrógeno, aldehídos, cetonas, peróxidos orgánicos, ácido nítrico, ácido nítrico, nitratos de alquilo, acilo y peroxiacilo. Como ya se indicó con anterioridad, la trascendencia de los procesos anteriores consiste en la producción de átomos y radicales libres, los cuales, posteriormente, inician un gran número de reacciones térmicas.

b. La tremenda reactividad de átomos y radicales libres provoca su combinación con varias de las sustancias usualmente presentes en la atmósfera. Los productos de éstas reacciones generalmente incluyen nuevos radicales libres, de tal manera que la reacción se propaga hasta la eventual eliminación de dichos radicales libres. Entre algunas de las reacciones de propagación más importantes debe mencionarse la producción de radicales peroxialquilo y peroxiacilo por combinación de radicales acilo (o alquilo) y oxígeno diatómico.

Los radicales peroxo son oxidantes vigorosos, y a su vez, reaccionan con oxígeno diatómico, óxido nítrico y probablemente dióxido de azufre; para producir respectivamente: ozono, dióxido de nitrógeno y trióxido de azufre; en las tres reacciones anteriores también se generan radicales acilato o alcoxi como subproductos.

El trióxido de azufre recientemente formado reacciona instantáneamente con moléculas de vapor de agua para producir aerosoles de ácido sulfúrico. Posteriormente, el ácido puede combinarse con el amoníaco que existe naturalmente en la atmósfera para formar partículas de sulfato de amonio.

En general cualquier radical libre, y en especial los radicales-peroxo, pueden inducir la oxidación de compuestos orgánicos sustrayendo un átomo de hidrógeno de la molécula orgánica, generando así, nuevos radicales libres. Como los hidrógenos alílicos pueden sustraerse con relativa facilidad, las olefinas constituyen compuestos sumamente reactivos en la atmósfera; de hecho, la producción de oxidantes fotoquímicos se atribuye fundamentalmente a la presencia de dobles ligaduras. Además de la sustracción de hidrógenos, los radicales peroxo pueden adicionarse a la doble ligadura produciendo radicales libres de mayor peso molecular y eventualmente polímeros.

c. Por último los radicales libres se combinan entre sí mismos terminando la reacción en cadena y formando productos tales como: peróxidos orgánicos y peroxiácidos.

Todas las sustancias producidas en las reacciones anteriores siguen expuestas a la influencia de la radiación solar, consiguientemente, aquellas sustancias que sean activas fotoquímicamente pueden fotodisociarse para generar nuevos átomos y radicales libres que reinician la pasmosa secuencia de reacciones.

También debe observarse que existe una marcada tendencia a generar oxidantes muy vigorosos, y por éste motivo, la atmósfera en general, y muy especialmente el aire urbano, son medios fuertemente oxidantes; el destino último de sustancias como óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos, es entonces: nitratos y dióxido de carbono.

no-vapor de agua.

Entre algunos de los productos de las reacciones mencionadas en los incisos (a) y (b), se encuentran sustancias que por su unión iónica, o momento dipolo permanente, o área molecular considerable, presentan presiones de saturación despreciables. Cuando éstos compuestos se producen con cierta abundancia, sobreviene la nucleación y condensación (o cristalización) que dan origen a la dispersión característica de las ciudades modernas y conocida comunmente como niebla-humo (smog). La nucleación de los aerosoles de origen fotoquímico puede ser tanto homogénea como heterogénea; el que uno u otro proceso ocurra depende del área superficial proporcionada por las partículas preexistentes y de la velocidad de producción de especies condensables.

13. Tan pronto como la concentración numérica de las partículas aumenta, se inician las interacciones partícula-partícula y partícula-gas; el resultado del primer tipo de interacción es la coagulación o agregación de una partícula a la otra. La coagulación puede considerarse como la tendencia de cualquier sistema coloidal a minimizar su energía libre, por medio de la disminución del área superficial de sus partículas.

El proceso de coagulación tiene los siguientes efectos sobre las características de cualquier aerosol:

1. Disminución del número de partículas contenidas por unidad de volumen.
2. Incremento de la masa y el tamaño de cada una de las partículas.
3. Disminución del área superficial del aerosol.
4. Incremento de la polidispersión observada en el coloide.

Como la velocidad de coagulación es proporcional a el cuadrado de la concentración numérica de las partículas; la coagulación desempeña un papel importante en la formación de aerosoles fotoquímicos, únicamente en aquellas etapas en las que el número de partículas por unidad de volumen sea considerable; por ejemplo, al irradiar una muestra de aire urbano, inicialmente libre de partículas, se han observado los siguientes estadios: i. nucleación-condensación; ii. Nucleación-condensación-coagulación; iii. Coagulación-condensación.

14. La acción sucesiva de los procesos de nucleación, condensación y coagulación, tienen como consecuencia última, el crecimiento de la fase dispersa; conforme las partículas aumentan de masa y tamaño, la fuerza debida a la gravedad, condiciona fundamentalmente su movimiento, y al cabo de algún tiempo, provoca su sedimentación.

Se denomina velocidad terminal a la velocidad límite que alcanzan las partículas durante su sedimentación. Como la fuerza retardatriz depende directamente de la velocidad relativa partícula-fluido; tan pronto como la partícula se acelera hacia el centro de la Tierra, la fuerza retardatriz también aumenta, y a la larga, se alcanza el momento en que la fuerza de retardo es igual en magnitud, pero opuesta en sentido, al peso efectivo de la partícula. Bajo estas condiciones la primera ley de Newton es aplicable y la partícula sedimenta a velocidad constante.

Desafortunadamente la fuerza de retardo también es función de la geometría de la partícula, de su orientación durante la sedimentación, y del régimen de flujo que se establece entre la partícula

y el medio de dispersión. Por todas las dificultades anteriores, - la velocidad terminal únicamente puede determinarse en base a correlaciones semiempíricas que relacionan el coeficiente de retraso con el número de Reynolds. Cuando las partículas pueden considerarse esféricas y el flujo es laminar, la velocidad terminal está definida por la ley de Stokes. Esta relación permite determinar directamente la velocidad terminal a partir de el diámetro de la partícula, o bien, calcular el tamaño de las partículas cuando se ha medido previamente su velocidad terminal. El hecho de que la ley de Stokes permite determinar directamente el diámetro de las partículas, ha sugerido la proposición de un factor de forma conocido como diámetro equivalente Stokes. Para partículas no esféricas que sedimenten en el rango laminar, se define el diámetro equivalente-Stokes, como el diámetro que debe asignarse a una esfera para que su velocidad terminal coincida con la de la partícula en cuestión.

Como la velocidad de sedimentación depende fundamentalmente de el tamaño de las partículas, el tiempo de residencia en la atmósfera se incrementa conforme la partícula disminuye de tamaño; lo anterior ha dado origen a la subdivisión de los materiales particula dos en: i. Partículas suspendidas; ii. Partículas de rápida sedimentación.

15. El método de gran volumen actualmente es el método de referencia para la determinación de la concentración de partículas -- suspendidas en la atmósfera. Esencialmente, el método consiste en circular un volumen de aire a través de un filtro de alta eficiencia, y medir la cantidad de partículas colectadas gravimétricamente.

Con el propósito de conocer el volumen circulado por el filtro,

es necesario calibrar los muestreadores de gran volumen. La calibración se realiza en dos etapas: i. Calibración del medidor de orificio; ii. Calibración del transductor de presión.

En el presente trabajo se ha mostrado que la curva de calibración del medidor de orificio puede representarse por medio de la ecuación 3-30-A. (ver capítulo III). Consiguientemente, una vez que se ha determinado el valor numérico del coeficiente del orificio, dicha relación puede usarse para calibrar los muestreadores de gran volumen, a cualquier caída de presión dentro de su rango normal de operación. También puede usarse para generar nuevas curvas de calibración, cuando los muestreadores de gran volumen van a usarse en condiciones de presión y temperatura drásticamente diferentes a las condiciones en que se calibró originalmente el orificio. Por último, la ecuación 3-30-A permite demostrar que el coeficiente del orificio (definido según la relación 3-28), se comporta prácticamente como una constante en todo el rango de operación de los muestreadores de gran volumen.

La curva de calibración del transductor de presión puede representarse empíricamente por medio de un polinomio de cuarto grado, el cual, a su vez, puede expresarse como una función lineal de polinomios ortogonales. La representación de las curvas de calibración por medio de las relaciones 3-30-A y 3-56, no solo permite el desarrollo de el programa que calcula automáticamente la concentración de partículas suspendidas, sino también, permite estimar el error típico inducido en dicha determinación.

16. Invariablemente, cualquier experimento está sujeto a un gran número de perturbaciones externas que provocan discrepancias en la variable medida. Si el número de influencias perturbadoras es muy

grande, y ninguna de ellas predomina sobre las restantes, las desviaciones observadas en la variable medida tienen naturaleza estocástica, y por lo tanto, pueden estimarse por medio de la teoría del muestreo.

El valor numérico que la variable medida adquiriría, si nó estuviese sujeta a perturbaciones externas, sería la media poblacional; consecuentemente, el propósito de cualquier medida es estimar el intervalo en que se espera encontrar dicho parámetro. El estimador más eficiente de la media poblacional es la media muestral, ya que la media de la distribución de medias coincide con la media de las medidas tomadas singularmente, y además, la variancia de la distribución de medias es mínima; es decir, la media muestral es el mejor valor que puede darse para la media poblacional, y consiguientemente, la desviación típica de la distribución de medias es la incertidumbre inherente a cualquier medición.

La distribución de medias tiene la propiedad de ser asintóticamente normal, independientemente de la forma que pudiese tener la distribución de las medidas tomadas singularmente, y por lo mismo, hay una probabilidad de aproximadamente $2/3$ de que la media poblacional se encuentre en el intervalo: $\mu_x = \bar{x} \pm 1\sigma_{\bar{x}}$.

En un gran número de experimentos la variable deseada no se mide directamente, sino que es consecuencia de una serie de computaciones. En éstos casos los errores típicos de las variables independientes se combinan según la ecuación 4-12, para arrojar un error típico en la función.

Aplicando ésta última relación a el método de gran volumen, el error típico en la concentración de partículas suspendidas en la atmósfera está dado por la relación 4-24-A. (ver capítulo IV). Sin em

bargo, como la incertidumbre inducida en el volumen muestreado generalmente resultó ser pequeño, y el volumen circulado por el filtro es muy grande, tenemos que:

$$\bar{V}^4 \rightarrow \infty \quad (\partial c / \partial V)^2 S_{\bar{V}}^2 \rightarrow 0$$

Consecuentemente, el error típico en la determinación de la concentración de partículas suspendidas puede aproximarse por medio de:

$$S_{\bar{c}} \approx (S_{\bar{m}_2}^2 + S_{\bar{m}_1}^2)^{1/2} / \bar{V}$$

El método de gran volumen tiene el inconveniente de que determina la masa de las partículas colectadas por medio de la diferencia ($\bar{m}_2 - \bar{m}_1$), consiguientemente, las incertidumbres en las determinaciones del peso del filtro, y del peso del filtro con partículas, se agregan para producir un error en la concentración significativamente mayor. Este efecto indeseable es más evidente si se considera el error relativo, es decir:

$$S_{\bar{c}} / \bar{c} = \left[\frac{1}{(\bar{m}_2 - \bar{m}_1)^2} (S_{\bar{m}_2}^2 + S_{\bar{m}_1}^2) + \frac{S_{\bar{V}}^2}{\bar{V}^2} \right]^{1/2}$$

Conforme la masa de las partículas colectadas sea menor, el error relativo aumenta, y puede ser lo suficientemente grande para destruir el valor de la medición. En virtud de lo anterior, deben tomarse toda clase de precauciones cuando se estudian atmósferas casi libres de partículas suspendidas. Si bien el error de cualquier medida depende fundamentalmente del número de observaciones obtenidas, y de las condiciones experimentales en que se realizaron dichas observaciones, el método de gran volumen, puede resultar, en algunos casos particulares, prácticamente inútil para determinar concentraciones de fondo. Este efecto indeseable, podría aminorarse si se determinara la masa de las partículas directamente, por ejemplo ha

ciendo uso de filtros patrón de peso conocido.

17. A fin de valorar los niveles de contaminación por partículas suspendidas en la Ciudad de México, se tomaron un total de 143 observaciones repartidas en cuatro estaciones muestreadoras; la localización de éstas últimas fue como sigue: 1. C. Universitaria, -- 2. Aeropuerto internacional, 3. Centro (Escuela Nacional Preparatoria No. 1), 4. C. Satélite.

Generalmente se midió la concentración de partículas de cada una de esas localidades una vez a la semana, procurándose que las cuatro observaciones fuesen simultáneas. De ésta manera se conformaron cuatro muestras con aproximadamente 35 observaciones cada una, y -- que son representativas de la calidad del aire de los lugares estudiados. Las concentraciones de partículas obtenidas durante éste -- muestreo pueden verse en el capítulo V.

La agencia de protección ambiental de los Estados Unidos establece que la calidad del aire de cualquier localidad es aceptable, si la concentración de partículas únicamente excede 260 microgramos -- por metro cúbico una vez en un año (tomando una lectura cada seis -- días); es decir, la calidad del aire es aceptable (en el renglón de partículas suspendidas), si la proporción de las concentraciones que sobrepasan 260 microgramos/metro cúbico, es menor o igual a .01639. Para verificar cuales de las concentraciones observadas excedieron -- los 260 microgramos /metro cúbico, se aprovechó el hecho de que la -- distribución de medias muestrales tiende a la distribución normal, y consecuentemente, se aceptó que: $\bar{X} > 260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ si el estadígrafo --- $Z = (\bar{X} - 260) / \sqrt{\bar{X}}$ fue mayor que $Z_{.05}$.

A continuación se citan las proporciones observadas para el evento-

$\bar{X} > 260$, en cada uno de los sitios muestreados:

C.Universitaria:	3/34
Aeropuerto:	7/37
Centro:	10/37
Satélite:	4/35

Las variaciones estocásticas del muestreo provocan que las proporciones observadas en cualquier experimento difieran de la media de la distribución, y no obstante, pertenecen a la misma población. Para estar en disponibilidad de afirmar cuales de las localidades estudiadas no satisfacen el criterio de calidad anteriormente mencionado, es deseable demostrar que las proporciones observadas difieren significativamente del valor .01639, y consiguientemente, que dichas desviaciones no se deben a la naturaleza estocástica del muestreo.

En base a las proporciones observadas, y al nivel de significancia de $N.05$, se aceptó la hipótesis alternativa: $H_1: p > .01639$ en las cuatro localidades estudiadas; y por lo tanto, puede concluirse que en ninguno de los sitios de la Ciudad de México que fueron investigados, la calidad del aire fue satisfactoria. Debe mencionarse que el patrón $P(\mu \leq 260) \leq 1/61$ anteriormente utilizado, es un patrón primario, es decir, representa la concentración máxima permisible para conservar la salud del ser humano. El patrón secundario de la calidad del aire, tiene en consideración los efectos adversos sobre el ambiente en general, y establece que la concentración de partículas-suspendidas únicamente debe sobrepasar 150 microgramos por metro cúbico, una vez al año (tomando una observación cada seis días). Ya que ninguna de las localidades estudiadas en la Ciudad de México satisfizo el patrón de calidad primario, mucho menos cumplieron con el patrón secundario.

18. Los límites de confianza para la proporción de días en que se sobrepasó la concentración máxima permisible, son los siguientes:---

(al nivel .95):

C.Universitaria:	.01923 < p < .258
Aeropuerto:	.081 < p < .358
Centro:	.135 < p < .442
C.Satélite:	.031 < p < .265

Expresando los límites anteriores como fracciones de 61, y dividiendo entre $p_0=1/61$, tenemos:

C.Universitaria:	1 < p/p ₀ < 15
Aeropuerto:	4 < p/p ₀ < 22
Centro:	8 < p/p ₀ < 27
C. Satélite:	1 < p/p ₀ < 17

De lo anterior puede concluirse que la verdadera proporción de días en que se excedió la concentración máxima permisible, fue en el centro de la Ciudad de México, de 9 a 26 veces superior a la proporción que recomienda la agencia de protección ambiental (E.P.A.). Por otra parte, en C.Universitaria, donde se observaron las concentraciones más bajas, la proporción fue de 2 a 14 veces superior. O bien, expresándolo de otra manera, en el centro de la Ciudad de México, de 50 a 161 días del año alcanzaron concentraciones de partículas que amenazan la salud del ser humano; mientras que en C.Universitaria, de 8 a 86 días excedieron la concentración límite de 260 microgramos por metro cúbico.

19. Las concentraciones de partículas suspendidas que se obtuvieron durante el muestreo, pueden disponerse como un experimento factorial cuatro por dos. El primer factor es la localidad, y tiene cuatro niveles. El segundo factor es la época del año, y tiene dos niveles: Época de lluvias y época de sequía.

Este experimento factorial permitió demostrar las siguientes conclusiones:

i. Las medias poblacionales de las concentraciones de partículas suspendidas varían drásticamente con la localidad. Este resultado es altamente significativo ya que: $F_A > F_{.01} (3,135)$.

El análisis de variancia sugiere (no demuestra) que las concentraciones más altas se observan en las partes central y oriental de la Ciudad de México; mientras que las concentraciones mínimas se observan en el Suroeste de la ciudad.

ii. Las concentraciones de partículas suspendidas dependen notoriamente de la época del año. La conclusión anterior está prácticamente fuera de cualquier duda ya que: $F_B \gg F_{.01} (1,135)$, y en consecuencia, el resultado es altamente significativo. Como era de esperarse, el contenido de partículas suspendidas en el aire de la Ciudad de México, es notoriamente más alto en la estación seca; esta -- marcada estacionalidad en la concentración de los contaminantes particulados, debe considerarse en la promulgación de patrones de emisión, y en la verificación de la calidad del aire urbano.

iii. En el presente trabajo no hubo evidencia de interacción.

VII. B I B L I O G R A F I A.

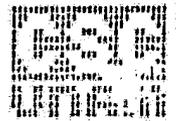
1. Maron, S., Prutton, C., "Principles of Physical Chemistry", 4th ed., the Macmillan Co., New York. (1965).
2. Green, H.L., Lane, W.R., "Particulate Clouds. Dusts, Smokes and Mists, their physics and physical chemistry and industrial and environmental aspects", 2nd ed., E.& F.N. Spon., London (1964).
3. Adam, N.K., "The physics and Chemistry of Surfaces", 1st. Dover edition, Dover publications inc., New York, (1968). p.p.177.
4. Volmer, M. and Flood, H. 1934 Z. phys. Chem. A170,273.
5. Brunauer S., Emmett P.H., and Teller E., "Adsorption of Gases in multimolecular Layers", J. Amer. Chem. Soc., 60,309 (1938).
6. Walas, S.M., "Reaction Kinetics for Chemical Engineers", McGraw-Hill book company, inc., New York, (1959). p.p. 149-162.
7. Shaw, D.F., "Introducción a la Química de Superficies y Coloides", Primera edición en español, Ed. Alhambra, Madrid, (1970).
8. Mahan, B.H., "Elementary Chemical Thermodynamics", W. A. Benjamin, Inc., New York, (1963). p.p.90.
9. Morrison, R.T., Boyd, R.N., "Organic Chemistry", 2nd.ed., Allyn and Bacon, Boston, (1966). p.p. 51-54.
10. Haagen-Smit, A.J., "Reactions in the Atmosphere", in Air Pollution, edited by A.C.Stern, Vol.1, Academic Press, New York, (1962).
11. Judeikis, H.C., Siegel, S., "Particle Catalyzed Oxidation of Atmospheric Pollutants", Atmospheric Environment, 7(6):619-631, June 1973.
12. Hecht, T.A., Weinfeld, J.H., Environmental Science and Technology, 6,47 (1972).

13. Altshuller, A.P., and Bufalini, J.J., "Photochemical Aspects of Air Pollution: A Review", Environ. Sci. Technol. 5, 36-64. (1971).
14. Cadle, R.D., "Formation and Chemical Reactions of Atmospheric Particles", in "Aerosols and Atmospheric Chemistry", edited by G.M. Hidy, Academic Press, New York, (1972).
15. Urone, P., Lutsep, H., Noyes, C.M., and Parcher, J.F., Environ. Sci. Technol. 2, 611 (1968).
16. Kusar, R.B., and Whitby, K.T., "Growth Mechanisms and Size Spectra of Photochemical Aerosols", Environ. Sci. Technol. 7(3): 241-247, (1973).
17. Blakeslee, H.W., y Reckner, L.R., "Contaminantes del Aire", en "La Industria y la Contaminación del Aire", recopilado por R.D. Ross, Primera edición, Ed. Diana, México, (1974).
18. Giddings, J.C., "Chemistry, Man, and Environmental Change", California Press, San Francisco, (1973). p.p. 243-244.
19. Chambers, L.A., "Classification and Extent of Air Pollution Problems", in "Air Pollution", edited by A.C. Stern, Vol.1, Academic Press, New York, (1962).
20. Jacobs, M.B., "Air Analysis", in "Air Pollution", edited by A.C. Stern, Vol.1, Academic Press, New York (1962).
21. Blakeslee, H.W., Reckner, L.R., "Técnicas para el Análisis de los Contaminantes del Aire", en "La Industria y la Contaminación del Aire", recopilado por R.D. Ross, Primera edición, Ed. Diana, México, (1974).
22. "Reference Method for the Determination of Suspended Particulates in the Atmosphere (High Volume Method)", Federal Register, Vol.36, No. 84- Friday, April 30, 1971, Page 8191, Appendix B.

23. Henderson, J.S., "A Continuous Flow Recorder for the High Volume Air Sampler", National Center for Air Pollution Control, U.S. Public Health Service, Department of Health, Education and Welfare.
24. "Recommended Standard Method for Atmospheric Sampling of Fine - Particulate Matter by Filter Media-High-Volume Sampler", A.P.O. A. Journal, Vol. 17, No.1, Jan. (1967).
25. Tierney, G.P., and Conner, W.D., "Hygroscopic Effects on Weight Determinations of Particulates Collected on Glass-Fiber Filters", Am., Ind. Hig. Assoc. J. 28,363 (1967).
26. Foust, A.S., Maus, L., Andersen, L.S., Wenzel, L.A., Clump, C.W., "Principles of Unit Operations", John Wiley and Sons, Inc., New-York, (1960).
- 26A. Mc Cabe, W.L., Smith, J.C., "Unit Operations of Chemical Engineering", 2nd. edition, Mc Graw-Hill, New York, (1967).
27. Hendrickson, E.R., "Air Sampling", in "Air Pollution", edited by A.C. Stern, Vol. 1, Academic Press, New York, (1962).
28. Bockian, A.H., Hostak, M.A., "A Comparison of Filterable Mass - and Light Scattering of Photochemically Produced Aerosols", in - "Aerosols and Atmospheric Chemistry", edited by G.M. Hidy, Academic Press, New York, (1972).
29. Brody, T.A., Comunicación personal, Abril 1977, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México.
30. Kenney, J.F., Keeping, E.S., "Mathematics of Statistics", part - two, 2nd. edition, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, (1951).
31. Hochstadt, H., "Special Functions of Mathematical Physics", - Holt, Rinehart and Winston, New York. (1961).
32. Spiegel, M.R., "Statistics", Ccnaum Publishing Co., New York, - (1961).

33. Baird, D.C., "Experimentation: An Introduction to Measurement Theory and Experiment Design", Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1962).
34. Dixon, W.J., Massey, F.J., "Introduction to Statistical Analysis", 2nd. edition, Mc Graw-Hill, New York, (1957).
35. Miller, I., Freund, J.E., "Probability and Statistics for Engineers", Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1965).
36. Jauregui, Comunicación personal, Noviembre 1977, Instituto de Geografía, Universidad Nacional Autónoma de México.
37. Buendia, Comunicación personal, Noviembre 1977, Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México.
38. Ayres, F., "Matrices", Schaum Publishing Co., New York, (1962).
39. Allan, F.E., "The General Form of the Orthogonal Polynomials for Simple series with proofs of their simple properties", Proc. Roy. Soc. Edin., 50, (1935), p.p. 310-320.
40. Apostol, T.M., "Calculus", Vol. II, 2nd. edition, Xerox College Publishing, Waltham Mass., (1969).
41. Hemeon, W.C.L., "A Critical Review of Regulations for the Control of Particulate Emissions", Air Pollution Control Association Journal, 23(5): 376-387, May. 1973.
42. Environmental Protection Agency: "National Primary and Secondary Ambient Air Quality Standards", Federal Register, 36(84) 8186 (April 30, 1971).

APENDICE I



NO. DE CUERDA	PENDIENTE	ORDENADA AL ORIGEN	COEFICIENTE DE CORRELACION
1	.30354913E+02	.27200235E+03	0.999

COEFICIENTE DEL ORIFICIO*ORDENADA*	COEFICIENTE DEL ORIFICIO*PENDIENTE*
.6206220E+01	.680725E+01

VARIANCIA DE LA PENDIENTE!	.19351E+00
VARIANCIA DEL COEFICIENTE DEL ORIFICIO!	.67104E-06

APENDICE II

DIMENSION DP(14),D(14),XT(14),YT(14)

PCRD = 7, NSET

N=1

DO 9 I=1, NSET

READ /, PSI

READ /, CDP(I)=I, T(1)

PLAD(I)=C(I)*T(1)

DO 1 I=1, 14

DP(I)=T(I)*C(I)+PLAD(I)/(12.*32.171)+(62.20+1674)

D(I)=ALOG(PST-DP(I))

XT(I)=SQRT(279.88735-(56.574913*DP(I)))

YT(I)=C(I)/60.

1 CONTINUE

J=4.74*(XT)

VAD=VADIAK(XT, A)

A=VADIAK(YT)

AD=0.

DO 3 IT=1, 11

C=XT(IT)+A*(YT(IT)-B)

AD=CAD+C

3 CONTINUE

VAD=VADIAK(YT, A)

SLOPE=AD/VAD

ADR=A-SLOPE*A

DO 2 A=ADR+ADR*(VAD+VAD)

PRINT 3.

300 FORMAT(1X, 27H) 400 DE CURVIDAD(7H

PERFICIENTE

C20H

URDIFADA AL ORIGEN, 34H

COEFICIENTE DE CORRELACION

(H/)

D=14, 500, 1, SLOPE, ADR, CURR

500 FORMAT(1X, 12I, F25.8, F25.8, F25.3//)

SIGXX=0., SIGYY=0., SIGXY=0.

SIGXX=0., SIGYY=0.

DO 7 I=1, 14

XT2=XT(I)**2

YT2=YT(I)**2

XY=XT(I)*YT(I)

SIGXX=SIGXX+XT2

SIGYY=SIGYY+YT2

SIGXY=SIGXY+XY

SIGXX=SIGXX+XT2(I)

SIGYY=SIGYY+YT2(I)

7 CONTINUE

SXX=14.*SIGXX-SIGXX**2

SYY=14.*SIGYY-SIGYY**2

SXY=14.*SIGXY-SIGXX*SIGYY

SLE=SQRT((SXX*SYY-SXY**2)/(14.*12.*SXX))

TLOPE=(SXY/SYY)/SEC(SQRT(14.*SXX/(SXX*(14.*A)**2))

TLOPE=(SLOPE-1.)/SEC(SQRT(SXX/14.))

TLOPE=(SLOPE-1.)/SQRT(14.-CURR**2)*SQRT(12.)

PRINT 51

501 FORMAT(1X, 45H

C T=PE=DIFF(TE, 20H) T=PERFICIENTE, TE=R/)

PRINT 502, CUR, TLOPE, TLOPE2

502 FORMAT(1X, E46.4, E10.8, E10.8//)

N=N+1

START OF SEGMENT 002

C 002:000000

APENDICE III

C ALGORITMO PARA EL AJUSTE DE POLINOMIOS Y OTRAS CURVAS MEDIANTE EL
 C METODO DE MINIMOS CUADRADOS. EL PROGRAMA GENERA LOS COEFICIENTES
 C DE LAS ECUACIONES NORMALES, OBTIENE LOS COEFICIENTES DE REGRESION
 C Y CALCULA LOS RESPECTIVOS RESIDUALES Y COEFICIENTES DE CORRELACION .

C 0001000015
 C 0001000015
 C 0001000015
 C 0001000015

START OF SEGMENT 002
 FORMAT SEGMENT IS 00CF LONG
 FORMAT SEGMENT IS 00D7 LONG

DIMENSION X(25),Y(25),XT(25),YT(25)
 DIMENSION P(25,20),SINHA(20),R(25,10),SIGPRO(11),Q(11,11)
 DIMENSION SEK1(3),SECOF1(4),SEK2(4),SECOF2(16),SEK3(5),SECOF3(25)
 DIMENSION SEK4(6),SECOF4(36),SEK5(7),SECOF5(49),SEK6(8),SECOF6(64)
 DIMENSION SEK7(9),SECOF7(81),SEK8(10),SECOF8(100),SEK9(11)
 DIMENSION SECOF9(121),YCST(25),RESY(14)
 COMMON DAC,SLOPE(5),ORD(5),CORR(14)
 READ / , NHLLS

C 0021000010
 C 0021000010

READ / , NQPAD
 READ / , TEMPT,RRORIF
 NC=1
 DO 9 KX=1,NHLLS
 READ / , (Y(K),K=1,25)
 READ / , (X(K),I=1,25)
 PRINT 499,NC

C 0021000010
 C 0021000010
 C 0021001A10
 C 0021001A14
 C 0021001C10
 C 0021002A10
 C 0021003B10

499 FORMAT(4X,7BCORRIDA14//)
 PRINT 500,(X(1C),IC=1,25)
 PRINT 501,(Y(1C),IC=1,25)
 500 FORMAT(1X,10F10.3)
 501 FORMAT(1X,10F10.3//)
 DO 71 KI=1,25

C 0021003B10
 C 0021003E12
 C 0021003E12
 C 0021005612
 C 0021005612
 C 0021005612
 C 0021005612

71 Y(KI)=Y(KI)*32.2/(12.*32.177)+(62.35-.0562)
 CUMPLIZA EL AJUSTE A LA FUNCION EXPONENCIAL
 DO 8 L=1,25
 IF(Y(L).EQ.0.)GO TO 8
 Y(L)=ALOG(Y(L))
 XT(L)=X(L)

C 0021005710
 C 0021006214
 C 0021006214
 C 0021006615
 C 0021006615

GO TO 8
 7 Y(L)=0.
 XT(L)=0.
 8 CONTINUE
 CALL CORREL(XT,YT,1)
 IF(CORR(1).EQ.10.) GO TO 4
 RESY(1)=0.
 DO 72 KT2=1,25
 IF(Y(KT2).EQ.0.) GO TO 72
 RLNY1=UBR(1)+SLOPE(1)*X(KT2)
 RY1=EXP(RLNY1)
 RESY1=(Y(KT2)-RY1)**2
 RESY(1)=RESY(1)+RESY1

C 0021006B11
 C 0021006B14
 C 0021006B11
 C 0021006E14
 C 0021007015
 C 0021007310
 C 0021007414
 C 0021007514
 C 0021007710
 C 0021007815
 C 0021007815
 C 0021007D12
 C 0021007E14

72 CONTINUE
 CUMPLIZA EL AJUSTE A LA FUNCION HIPERBOLICA
 DO 5 M=1,25
 IF(Y(M).EQ.0.) GO TO 5
 Y(M)=1/Y(M)
 XT(M)=X(M)
 GO TO 3
 5 Y(M)=0.
 XT(M)=0.

C 0021008112
 C 0021008313
 C 0021008313
 C 0021008510
 C 0021008615
 C 0021008911
 C 0021008D15
 C 0021008E12
 C 0021008F15

```

3 CONTINUE
5 CONTINUE
CALL CORREL(XT,YT,2)
RESY(2)=0.
DO 73 KT3=1,25
IF(Y(KT3).EQ.0.) GO TO 73
RLN=YT-QRG(2)+SLOPE(2)*X(KT3)
RY2=1./RLN*Y
RESYJ=(Y(KT3)-RY2)**2
RESY(2)=RESY(2)+RESYJ
73 CONTINUE
C COMIENZA EL AJUSTE A LA FUNCION GEOMETRICA
DO 2 N=1,25
IF(Y(N).EQ.0.) GO TO 1
YT(N)=ALOG(Y(N))
XT(N)=ALOG(X(N))
GO TO 2
1 YT(N)=0. / XT(N)=0.
2 CONTINUE
CALL CORREL(XT,YT,3)
RESY(3)=0.
DO 74 KT4=1,25
IF(Y(KT4).EQ.0.) GO TO 74
RLN=YT-QHN(3)+SLOPE(3)+ALOG(X(KT4))
RY3=FXP(QLN*Y2)
RLSY=(Y(KT4)-RY3)**2
RESY(3)=RESY(3)+RESY
74 CONTINUE
C COMIENZA EL AJUSTE A LA FUNCION DP=A(0)+A(1)*EXP(-Q**2/(K(0)+T))
DO 29 I=1,25
IF(Y(I).EQ.0.) GO TO 28
YT(I)=Y(I)
EXP0=EXP(-X(I)**2)/(KORIF+TEMP)
XT(I)=1./EXP0
GO TO 29
28 YT(I)=0. / XT(I)=0.
29 CONTINUE
CALL CORREL(XT,YT,4)
RESY(4)=0.
DO 75 KT5=1,25
IF(Y(KT5).EQ.0.) GO TO 75
DP=QPD(4)+SLOPE(4)*XT(KT5)
RESYL=(Y(KT5)-DP)**2
RESY(4)=RESY(4)+RESYL
75 CONTINUE
C COMIENZA EL AJUSTE AL POLINOMIO DE PRIMER GRADO
DO 10 IL=1,25
YT(IL)=Y(IL)
XT(IL)=X(IL)
10 CONTINUE
CALL CORREL(XT,YT,5)
RESY(5)=0.
DO 76 KT6=1,25
IF(Y(KT6).EQ.0.) GO TO 76
YEST(KT6)=DRD(5)+SLOPE(5)*X(KT6)
RESYH=(Y(KT6)-YEST(KT6))**2
RESY(5)=RESY(5)+RESYH
76 CONTINUE
C COMIENZA LA GENERACION DE LA MATRIZ CANONICA
IDEG=2+NGRAO

```

```

C 0021008F12
C 0021008F12
C 0021009113
C 0021009315
C 0021009415
C 0021009610
C 0021009715
C 0021009810
C 0021009C11
C 0021009E13
C 002100A011
C 002100A212
C 002100A212
C 002100A310
C 002100A415
C 002100A415
C 002100A715
C 002100AA15
C 002100AB12
C 002100AL12
C 002100B013
C 002100B215
C 002100B410
C 002100B510
C 002100B615
C 002100BA14
C 002100BC11
C 002100BE13
C 002100C012
C 002100C213
C 002100C213
C 002100C410
C 002100C515
C 002100C811
C 002100CH14
C 002100CD14
C 002100CE13
C 002100H111
C 002100D312
C 002100D514
C 002100D615
C 002100D810
C 002100D915
C 002100D010
C 002100DF12
C 002100E111
C 002100E312
C 002100E312
C 002100E410
C 002100E612
C 002100F814
C 002100FA15
C 002100FD11
C 002100FE12
C 002100FF10
C 002100F015
C 002100F415
C 002100F715
C 002100F914
C 002100FB15
C 002100FD15

```

```

DO 40 I=1,25
  IF(Y(I).EQ.0.) GO TO 41
  DL 42 K=1,IDEG
  P(I,K)=X(I)*K
42 CONTINUE
  GO TO 43
41 UN 44 H=1,IDEG
  P(I,H)=0.
44 CONTINUE
43 CONTINUE
40 CONTINUE
  DO 45 L=1,IDEG
  SIGMA(L)=0.
45 CONTINUE
  DO 46 J=1,IDEG
  DO 47 K=1,25
  SIGMA(J)=SIGMA(J)+P(K,J)
47 CONTINUE
46 CONTINUE
  DO 48 L=1,25
  IF(Y(L).EQ.0.) GO TO 49
  DO 50 H=1,HGRAD
  H(L,H)=P(L,H)*Y(L)
50 CONTINUE
  DO TO 48
49 DO 51 J=1,HGRAD
  R(L,J)=2.
51 CONTINUE
48 CONTINUE
  IGRAD=HGRAD+1
  DL 52 I=1,IGRAD
  SIGPRO(I)=0.
52 CONTINUE
  DO 53 K=1,HGRAD
  DO 54 L=1,25
  SIGPRO(K)=SIGPRO(K)+R(L,K)
54 CONTINUE
53 CONTINUE
  DO 55 H=1,25
  SIGPRO(IGRAD)=SIGPRO(IGRAD)+Y(H)
55 CONTINUE
  SAVE=SIGPRO(IGRAD)
  LC 56 K=1,HGRAD
  K=IGRAD+K
  LL=K+1
  SIGN=C(LL)*SIGN(C(KK))
56 CONTINUE
  SIGPRO(1)=SAVE
  JX=1
  DO 57 I=2,IGRAD
  N=I-1
  S(I,JX)=SIGMA(K)
57 CONTINUE
  S(1,1)=OAC
  HJ=0
  DO 58 J=2,IGRAD
  DO 59 I=1,IGRAD
  K=I+H
  S9 S(I,J)=SIGMA(K)
  HN=N+1

```

```

C 002100FD12
C 002100FE10
C 002100FF15
C 0021010110
C 0021010515
C 0021010810
C 0021010B13
C 0021010A10
C 0021010C14
C 0021010E15
C 0021010E15
C 0021011110
C 0021011210
C 0021011313
C 0021011514
C 0021011710
C 0021011810
C 0021011C10
C 0021011E11
C 0021012012
C 0021012110
C 0021012215
C 0021012410
C 0021012915
C 0021012C10
C 0021012C13
C 0021012E10
C 0021013014
C 0021013215
C 0021013310
C 0021013612
C 0021013710
C 0021013B13
C 0021013A14
C 0021013C10
C 0021013D10
C 0021014110
C 0021014311
C 0021014512
C 0021014610
C 0021014815
C 0021014H10
C 0021014C13
C 0021014E10
C 0021014F13
C 0021015013
C 0021015213
C 0021015414
C 0021015515
C 0021015613
C 0021015810
C 0021015912
C 0021015C15
C 0021015F10
C 0021016012
C 0021016110
C 0021016210
C 0021016310
C 0021016413
C 0021016A11

```

58	CONTINUE	C	0021016813
	CALL FORM(3,9,SIGPRO,0,SEK1,SECOF1)	C	0021016014
	CALL SIME(SECO1,SEK1,9,3,3,KS)	C	0021017114
	RESY(A)=0.	C	0021017511
	DO 62 I=1,25	C	0021017612
	IF(Y(I),EQ,0.) GO TO 63	C	0021017710
	YEST(IJ)=SEK1(1)+SEK1(2)*X(IJ)+SEK1(3)*X(IJ)**2	C	0021017815
	RESYH=(Y(IJ)-YEST(IJ))*2	C	0021017E15
	RESY(6)=RESY(6)+RESYH	C	0021018115
	GO TO 62	C	0021018314
63	YLIST(IJ)=0.	C	0021018411
62	CONTINUE	C	0021018514
	COBH(6)=COBHL(Y,YEST,3)	C	0021018715
	CALL FORM(4,16,SIGPRO,0,SEK2,SECOF2)	C	0021018811
	CALL SIME(SECO2,SEK2,16,4,4,KS)	C	0021018F11
	RESY(7)=0.	C	0021019214
	DO 67 I=1,25	C	0021019315
	IF(Y(I),EQ,0.) GO TO 68	C	0021019510
	YEST(IJ)=SEK2(1)+SEK2(2)*X(IJ)+SEK2(3)*X(IJ)**2+SEK2(4)*X(IJ)**3	C	0021019615
	RESYH=(Y(IJ)-YEST(IJ))*2	C	0021019F13
	RESY(7)=RESY(7)+RESYH	C	002101A213
	GO TO 67	C	002101A412
68	YEST(I)=0.	C	002101A415
67	CONTINUE	C	002101A612
	COBH(7)=COBHL(Y,YEST,4)	C	002101A813
	CALL FORM(5,25,SIGPRO,0,SEK3,SECOF3)	C	002101AB15
	CALL SIME(SECO3,SEK3,25,5,5,KS)	C	002101AF15
	RESY(8)=0.	C	002101B312
	DO 200 KH=1,25	C	002101B413
	IF(Y(KH),EQ,0.) GO TO 201	C	002101B610
	YEST(KU)=SEK3(1)+SEK3(2)*X(KU)+SEK3(3)*X(KU)**2+SEK3(4)*X(KU)**3+SEK3(5)*X(KU)**4	C	002101B715
	RESYH=(Y(KU)-YEST(KU))*2	C	002101C012
	RESY(8)=RESY(8)+RESYH	C	002101C311
	GO TO 200	C	002101C611
201	YLIST(KU)=0.	C	002101C810
200	CONTINUE	C	002101CA10
	COBH(8)=COBHL(Y,YEST,5)	C	002101CC11
	CALL FORM(6,36,SIGPRO,0,SEK4,SECOF4)	C	002101CF13
	CALL SIME(SECO4,SEK4,36,6,6,KS)	C	002101D313
	RESY(9)=0.	C	002101D710
	DO 202 KH=1,25	C	002101D811
	IF(Y(KH),EQ,0.) GO TO 203	C	002101D910
	YEST(KU)=SEK4(1)+SEK4(2)*X(KU)+SEK4(3)*X(KU)**2+SEK4(4)*X(KU)**3+SEK4(5)*X(KU)**4+SEK4(6)*X(KU)**5	C	002101DA15
	RESYH=(Y(KU)-YEST(KU))*2	C	002101F312
	RESY(9)=RESY(9)+RESYH	C	002101F911
	GO TO 202	C	002101FE11
203	YEST(KU)=0.	C	002101FE10
202	CONTINUE	C	002101FF10
	COBH(9)=COBHL(Y,YEST,6)	C	002101F211
	CALL FORM(7,49,SIGPRO,0,SEK5,SECOF5)	C	002101F513
	CALL SIME(SECO5,SEK5,49,7,7,KS)	C	002101F913
	RESY(10)=0.	C	002101FD10
	DO 204 KH=1,25	C	002101FE11
	IF(Y(KH),EQ,0.) GO TO 205	C	002101FF10
	YEST(KJ)=SEK5(1)+SEK5(2)*X(KJ)+SEK5(3)*X(KJ)**2+SEK5(4)*X(KJ)**3+SEK5(5)*X(KJ)**4+SEK5(6)*X(KJ)**5+SEK5(7)*X(KJ)**6	C	0021020015
	RESYH=(Y(KJ)-YEST(KJ))*2	C	0021020912
	RESY(10)=RESY(10)+RESYH	C	0021021211
	GO TO 204	C	0021021511

```

GO TO 204
205 YEST(K)=0.
204 CONTINUE
CARR(10)=CARRL(Y,YEST,7)
CALL FORM( 0, 04, SIGPRO, 0, SEK6, SECOF6)
CALL SINEQ(SECOF6,SEK6, 04, 0, 0,KS)
RESY(11)=0.
DO 206 K=1,25
IF(Y(K).EQ.0.) GO TO 207
YEST(K)=SEK6(1)+SEK6(2)*X(K)+SEK6(3)*X(K)**2+SEK6(4)*X(K)**3+
CSEK6(5)*X(K)**4+SEK6(6)*X(K)**5+SEK6(7)*X(K)**6+SEK6(8)*X(K)**7
FLSY=(Y(K)-YEST(K))*2
RESY(11)=RESY(11)+FLSY
GO TO 206
207 YEST(K)=0.
206 CONTINUE
CARR(11)=CARRL(Y,YEST,8)
CALL FORM( 0, 01, SIGPRO, 0, SEK7, SECOF7)
CALL SINEQ(SECOF7,SEK7, 01, 0, 0,KS)
RESY(12)=0.
DO 208 K=1,25
IF(Y(K).EQ.0.) GO TO 209
YEST(K)=SEK7(1)+SEK7(2)*X(K)+SEK7(3)*X(K)**2+SEK7(4)*X(K)**3+
CSEK7(5)*X(K)**4+SEK7(6)*X(K)**5+SEK7(7)*X(K)**6+SEK7(8)*X(K)**7+
CSEK7(9)*X(K)**8
FLSY=(Y(K)-YEST(K))*2
RESY(12)=RESY(12)+FLSY
GO TO 208
209 YEST(K)=0.
208 CONTINUE
CARR(12)=CARRL(Y,YEST,9)
CALL FORM(10,100,SIGPRO,0,SEK8,SECOF8)
CALL SINEQ(SECOF8,SEK8,100,10,10,KS)
RESY(13)=0.
DO 210 K=1,25
IF(Y(K).EQ.0.) GO TO 211
YEST(K)=SEK8(1)+SEK8(2)*X(K)+SEK8(3)*X(K)**2+SEK8(4)*X(K)**3+
CSEK8(5)*X(K)**4+SEK8(6)*X(K)**5+SEK8(7)*X(K)**6+SEK8(8)*X(K)**7+
CSEK8(9)*X(K)**8+SEK8(10)*X(K)**9
FLSY=(Y(K)-YEST(K))*2
RESY(13)=RESY(13)+FLSY
GO TO 210
211 YEST(K)=0.
210 CONTINUE
CARR(13)=CARRL(Y,YEST,10)
CALL FORM(11,121,SIGPRO,0,SEK9,SECOF9)
CALL SINEQ(SECOF9,SEK9,121,11,11,KS)
FLSY(14)=0.
DO 212 K=1,25
IF(Y(K).EQ.0.) GO TO 213
YEST(K)=SEK9(1)+SEK9(2)*X(K)+SEK9(3)*X(K)**2+SEK9(4)*X(K)**3+
CSEK9(5)*X(K)**4+SEK9(6)*X(K)**5+SEK9(7)*X(K)**6+SEK9(8)*X(K)**7+
CSEK9(9)*X(K)**8+SEK9(10)*X(K)**9+SEK9(11)*X(K)**10
FLSY=(Y(K)-YEST(K))*2
RESY(14)=RESY(14)+FLSY
GO TO 212
213 YEST(K)=0.
212 CONTINUE
CARR(14)=CARRL(Y,YEST,11)
PRINT 502

```

```

C 0021021710
C 0021021713
C 0021021910
C 0021021811
C 0021021E13
C 0021022213
C 0021022610
C 0021022711
C 0021022810
C 0021022915
C 0021023212
C 0021023E13
C 0021024113
C 0021024312
C 0021024315
C 0021024512
C 0021024713
C 0021024A15
C 0021024E15
C 0021025212
C 0021025313
C 0021025510
C 0021025615
C 0021025F12
C 0021026012
C 0021026E13
C 0021027113
C 0021027312
C 0021027315
C 0021027512
C 0021027713
C 0021027A15
C 0021027E15
C 0021028212
C 0021028313
C 0021028510
C 0021028615
C 0021028F12
C 0021029012
C 002102A115
C 002102A415
C 002102A614
C 002102A711
C 002102A814
C 002102AA15
C 002102AC11
C 002102B211
C 002102B514
C 002102B615
C 002102B810
C 002102B915
C 002102C212
C 002102CC12
C 002102D011
C 002102D011
C 002102D010
C 002102D013
C 002102D110
C 002102F111
C 002102E413

```



```

522 FORMAT(1X,17HPOLINDRID GRADO 9//)
    PRINT 523,DAC,(SEK8(L),L=1,10),RESY(13),CORR(13)
523 FORMAT(1X,7HHF7.0,10H A(0)E14.5,10H A(1)E14.5,10H A
C(2)E14.5,10H A(3)E14.5//15X,5HAC(4)E14.5,10H A(5)E14.5,
C10H A(6)E14.5,10H A(7)E14.5//15X,5HAC(8)E14.5,10H A
C(9)E14.5,14H RESIDUAL E14.5,7H RIF6.3//)
    PRINT 524
524 FORMAT(1X,18HPOLINDRID GRADO 10//)
    PRINT 525,DAC,(SEK9(L),L=1,11),RESY(14),CORR(14)
525 FORMAT(1X,7HHF7.0,10H A(0)E14.5,10H A(1)E14.5,10H A
C(2)E14.5,10H A(3)E14.5//15X,5HAC(4)E14.5,10H A(5)E14.5,
C10H A(6)E14.5,10H A(7)E14.5//15X,5HAC(8)E14.5,10H A
C(9)E14.5,10H A(10)E14.5//15X,9HRESIDUAL E14.5,6H RIF6.3//)
    GO TO 36
6 PRINT 510,MC,DAC
510 FORMAT(1X,17F10.0,54H NO HAY DATOS SUFICIENTES PARA REALIZAR LA C
CORRELACION/)
30 MC=MC+1
9 CONTINUE
    CALL EXIT
    END
002:040A15 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEMENT AT 002:002A
002:040C11 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEMENT AT 002:001C
002:040E13 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEMENT AT 002:0010
002:040E15 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEMENT AT 002:0006
002:041011 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEMENT AT 002:0000

```

```

C 002:030512
C 002:030512
C 002:03F612
C 002:03E612
C 002:03E612
C 002:03E612
C 002:03F612
C 002:03FA12
C 002:03FA12
C 002:03FU12
C 002:03FH12
C 002:03FH12
C 002:03FU12
C 002:03FU12
C 002:03F812
C 002:03F812
C 002:03F815
C 002:040412
C 002:040412
C 002:040412
C 002:040514
C 002:040713
C 002:040814

```

SECRET 002 IS 9484 LONG

```

SUBROUTINE COMPEL(XH, YH, LL)
  DIMENSION X(25), Y(25)
  COMMON DACH, SLOPH(5), ORDER(5), CORREH(7)
  COUNT=0, SUMY=0, SUMX=0.
  DO 13 K=1,25
    IF(Y(K).EQ.0.) GO TO 15
    SUMY=SUMY+Y(K)
    SUMX=SUMX+X(K)
  GO TO 13
15 COUNT=COUNT+1.
13 CONTINUE
  DACH=25.-COUNT
  IF(DACH.LE.2.) GO TO 300
  A=SUMY/DACH
  B=SUMX/DACH
  ADUX=0., ADUY=0., PLUS=0.
  DO 17 L=1,25
    IF(Y(L).EQ.0.) GO TO 19
    C=(X(L)-A)*(Y(L)-B)
    PLUS=PLUS+C
    VAR=(X(L)-A)**2
    VAR=(Y(L)-B)**2
    ADUX=ADUX+X(L)*C
    ADUY=ADUY+Y(L)*C
19 CONTINUE
17 CONTINUE
  IF(ADUX.EQ.0. OR ADUY.EQ.0.) GO TO 300
  SLOPH(LL)=PLUS/ADUX
  ORDER(LL)=B-SLOPH(LL)*A
  CORREH(LL)=PLUS/SQRT(ADUX*ADUY)
  GO TO 20
20 CORREH(LL)=1.
20 CONTINUE
  RETURN
  END

```

```

START OF SEGMENT 008
C 0081000010
C 0081000010
C 0081000010
C 0081000010
C 0081000210
C 0081000310
C 0081000512
C 0081000715
C 0081000A12
C 0081000A15
C 0081000C10
C 0081000E11
C 0081000F15
C 0081001015
C 0081001212
C 0081001315
C 0081001515
C 0081001710
C 0081001912
C 0081001E10
C 0081001F12
C 0081002211
C 0081002510
C 0081002612
C 0081002714
C 0081002714
C 0081002915
C 0081002B15
C 0081002D14
C 0081003015
C 0081003112
C 0081003115
C 0081003114
C 0081003114
C 0081003614
C 0081003711
SEGMENT 008 IS 003F LONG

```

```
SUBROUTINE FORM(JGRADH,JGRAD2,SJGPRH,QH1,SIKH,SICOFH)
DIMENSION SJGPR(11),SIKH(JGRADH),SICOFH(JGRAD2),QH(11,11)
LFXH=0
DO 77 KT7=1,JGRADH
SIKH(KT7)=SJGPR(KT7)
DO 78 KTO=1,JGRADH
KT0=KTR+LFXH
SICOFH(KT0)=QH(KT0,KT7)
78 CONTINUE
LFXH=LFXH+JGRADH
77 CONTINUE
RETURN
END
```

```
START OF SEGMENT 00A
C 00A1000010
C 00A1000010
C 00A1000010
C 00A1000010
C 00A1000210
C 00A1000512
C 00A1000610
C 00A1000713
C 00A1000814
C 00A1000915
C 00A1000F12
C 00A1001113
C 00A1001210
SEGMENT 00A IS 001A LONG
```



```

FUNCTION CORRLL(YMHL, YESTH, IGRADH)
DIMENSION YHNL(25), YESTH(25)
SIGNPAY=0. / CORRLL=0.
DO 80 KL=1,25
IF(YMHL(KL),EQ.0.) GO TO 81
SIGNPAY=SIGNPAY+YHNL(KL)
GO TO 80
81 CORRLL=CORRLL+1.
80 CONTINUE
DACHL=25.-CORRLL
IF((1+X(DACHL)).LE.IGRADH) GO TO 82
YNEAR=SIGNAY/DACHL
VAYEST=0. / VAYMHL=0.
DO 83 KK=1,25
IF(YESTH(KK),EQ.0. .OR. YHNL(KK),EQ.0.) GO TO 83
VHL1=(YESTH(KK)-YNEAR)**2
VHL2=(YHNL(KK)-YNEAR)**2
VAYEST=VAYEST+VHL1
VAYMHL=VAYMHL+VHL2
83 CONTINUE
IF(VAYMHL .EQ.0.) GO TO 82
CORRLL=SQRT(VAYEST/VAYMHL)
RETURN
82 CORRLL=0.
RETURN
END

```

```

START OF SEGMENT 00C
C 00C1000010
C 00C1000010
C 00C1000010
C 00C1000112
C 00C1000210
C 00C1000412
C 00C1000615
C 00C1000712
C 00C1000813
C 00C1000A14
C 00C1000C10
C 00C1000D11
C 00C1000E13
C 00C1000F15
C 00C1001110
C 00C1001512
C 00C1001811
C 00C1001H10
C 00C1001C12
C 00C1001D14
C 00C1001F15
C 00C1002110
C 00C1002310
C 00C1002313
C 00C1002411
C 00C1002414
SEGMENT 00C IS 002C LONG

```

NI 14. A(0): .46156E+00 A(1): .47348E+01 A(2): -.10282E+01 A(3): .11981E+00
 A(4): -.74758E-02 A(5): .25354E-03 A(6): -.40914E-05 A(7): .30373E-07
 RESIDUAL: .14666E+01 R: 0.999

PERLINDIC GRADE 8

NI 14. A(0): .50084E+01 A(1): .12039E+01 A(2): -.12112E-01 A(3): -.23866E-01
 A(4): .37515E-02 A(5): -.25510E-03 A(6): .89029E-05 A(7): -.15542E-06
 A(8): .16744E-08 RESIDUAL: .12404E+01 R: 0.999

PERLINDIC GRADE 9

NI 14. A(0): .64009E+01 A(1): .64698E+00 A(2): -.58973E-01 A(3): .22155E-01
 A(4): -.41165E-02 A(5): .38696E-03 A(6): -.20173E-04 A(7): .58860E-06
 A(8): -.80586E-08 RESIDUAL: .10601E+01 R: 0.999

PERLINDIC GRADE 10

NI 14. A(0): .62509E+01 A(1): .70167E+00 A(2): -.37082E-01 A(3): .83335E-02
 A(4): -.12096E-02 A(5): .85631E-04 A(6): -.13120E-05 A(7): -.12307E-06
 A(8): .69925E-08 A(9): -.14147E-09 A(10): .10351E-11
 RESIDUAL: .98621E+00 R: 0.999

CORRISA 7

11.000	17.000	20.000	26.000	30.000	32.000	36.000	38.000	41.000	15.000
19.000	24.000	27.000	29.000	32.000	36.000	38.000	43.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.500	2.250	3.000	3.810	4.750	5.560	6.680	7.500	8.437	2.000
2.680	3.500	4.310	5.180	6.000	7.125	7.810	9.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

EXPONENTIAL

NI 18. A(0): .15441E+01 A(1): .56235E-01 RESIDUAL: .76562E+02 R: 0.992

HIPEHCLISA

N# 18. A(0): .13386E+00 A(1): -.29568E-02 RESIDUAL: .11908E+05 R: 0.941

GEOMETRICA

N# 18. A(0): -.14170E+01 A(1): .13879E+01 RESIDUAL: .43115E+02 R: 0.992

FUNCION DP=A(0)+A(1)*EXP(-Q*+2/CK(0)*T))
N# 18. A(0): .29976E+0A A(1): -.29922E+04 RESIDUAL: .22743E+02 R: 0.995

RECTA

N# 18. A(0): -.10099E+02 A(1): .12751E+01 RESIDUAL: .67307E+02 R: 0.966

PARABOLICA

N# 18. A(0): .35170E+01 A(1): .19512E+00 A(2): .19721E-01

RESIDUAL: .21573E+02 R: 0.998

CUBICA

N# 18. A(0): .93722E+01 A(1): -.63919E+00 A(2): .52725E-01 A(3): -.40336E-03

RESIDUAL: .20069E+02 R: 0.996

CUADRATICA

N# 18. A(0): -.10223E+02 A(1): .29991E+01 A(2): -.17624E+00 A(3): .55768E-02

A(4): -.55335E-04 RESIDUAL: .17350E+02 R: 0.996

POLINOMIO GRADO 5

N# 18. A(0): -.47803E+00 A(1): .66699E+00 A(2): .24193E-01 A(3): -.25357E-02

A(4): .10058E-03 A(5): -.11466E-05 RESIDUAL: .17804E+02 R: 0.996

POLINOMIO GRADO 6

N# 18. A(0): .10495E+03 A(1): -.28143E+02 A(2): .31365E+01 A(3): -.17358E+00

A(4): .51642E-02 A(5): -.78285E-04 A(6): .47289E-06

RESIDUAL: .17306E+02 R: 0.997

POLINOMIO GRADO 7

N: 18. A(0): .13382E+03 A(1): -.37375E+02 A(2): .43497E+01 A(3): -.25873E+00
A(4): .86261E-02 A(5): -.15969E-03 A(6): .15054E-05 A(7): -.154552E-06
RESIDUAL: .17245E+02 R: 0.997

POLINOMIO GRADO 8

N: 18. A(0): .30466E+03 A(1): -.84440E+02 A(2): .92321E+01 A(3): -.47718E+00
A(4): .10158E-01 A(5): .84709E-04 A(6): -.85705E-05 A(7): .15700E-06
A(8): -.97841E-09 RESIDUAL: .17010E+02 R: 0.997

POLINOMIO GRADO 9

N: 18. A(0): .12380E+03 A(1): -.27354E+02 A(2): .19043E+01 A(3): -.10590E-01
A(4): -.46188E-02 A(5): .17348E-03 A(6): .69424E-06 A(7): -.15982E-06
A(8): .33116E-08 A(9): -.22074E-10 RESIDUAL: .17043E+02 R: 0.997

POLINOMIO GRADO 10

N: 18. A(0): .66900E+03 A(1): -.18925E+03 A(2): .20420E+02 A(3): -.96577E+00
A(4): .10945E-01 A(5): .66978E-03 A(6): -.14152E-04 A(7): -.65300E-06
A(8): .32662E-07 A(9): -.52198E-09 A(10): .29858E-11
RESIDUAL: .16883E+02 R: 0.997

CONRICA 8

25.000	26.000	32.000	35.000	40.000	45.000	24.000	27.000	30.000	33.000
36.000	38.000	41.000	44.000	47.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000					
2.250	2.750	3.750	4.250	5.875	7.375	2.125	2.750	3.375	4.000
4.750	5.375	5.875	7.125	8.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000					

APENDICE IV


```

DEL(4)=CRTOG(P3,P0)/DEL(5)=ORTOG(P4,P0)/DEL(6)=URTGG(P1,P1)
DEL(7)=CRTOG(P2,P1)/DEL(8)=ORTOG(P3,P1)/DEL(9)=URTGG(P4,P1)
DEL(10)=CRTOG(P2,P2)/DEL(11)=ORTOG(P3,P2)/DEL(12)=URTGG(P4,P2)
DEL(13)=CRTOG(P3,P3)/DEL(14)=ORTOG(P4,P3)/DEL(15)=URTGG(P4,P4)
PR1=512*(DFL(K4),K4=1,15)
A1=(5)*A1+B(4)*A11
A2=(5)*A2+B(4)*A12+B(3)*A22
A1=(5)*A1+B(4)*A11+B(3)*A21+B(2)*A11
A0=(5)*A0+B(4)*A10+B(3)*A20+B(2)*A10+B(1)*A00
PR1=514*A7A3+A27A17A0

```

```

DO 17 X5=1,10
IF(X(K5),ED,C,*) GO TO 17
IF(X(K5)+A3*(K5)+*3+A2*(K5)+*2+A1*(K5)+A0
  17 CONTINUE

```

```

17 CONTINUE
  18 CONTINUE
  19 CONTINUE
  20 CONTINUE
  21 CONTINUE
  22 CONTINUE
  23 CONTINUE
  24 CONTINUE
  25 CONTINUE
  26 CONTINUE
  27 CONTINUE
  28 CONTINUE
  29 CONTINUE
  30 CONTINUE
  31 CONTINUE
  32 CONTINUE
  33 CONTINUE
  34 CONTINUE
  35 CONTINUE
  36 CONTINUE
  37 CONTINUE
  38 CONTINUE
  39 CONTINUE
  40 CONTINUE
  41 CONTINUE
  42 CONTINUE
  43 CONTINUE
  44 CONTINUE
  45 CONTINUE
  46 CONTINUE
  47 CONTINUE
  48 CONTINUE
  49 CONTINUE
  50 CONTINUE
  51 CONTINUE
  52 CONTINUE
  53 CONTINUE
  54 CONTINUE
  55 CONTINUE
  56 CONTINUE
  57 CONTINUE
  58 CONTINUE
  59 CONTINUE
  60 CONTINUE
  61 CONTINUE
  62 CONTINUE
  63 CONTINUE
  64 CONTINUE
  65 CONTINUE
  66 CONTINUE
  67 CONTINUE
  68 CONTINUE
  69 CONTINUE
  70 CONTINUE
  71 CONTINUE
  72 CONTINUE
  73 CONTINUE
  74 CONTINUE
  75 CONTINUE
  76 CONTINUE
  77 CONTINUE
  78 CONTINUE
  79 CONTINUE
  80 CONTINUE
  81 CONTINUE
  82 CONTINUE
  83 CONTINUE
  84 CONTINUE
  85 CONTINUE
  86 CONTINUE
  87 CONTINUE
  88 CONTINUE
  89 CONTINUE
  90 CONTINUE
  91 CONTINUE
  92 CONTINUE
  93 CONTINUE
  94 CONTINUE
  95 CONTINUE
  96 CONTINUE
  97 CONTINUE
  98 CONTINUE
  99 CONTINUE
  100 CONTINUE

```

```

499 FORMAT(10,500,501,502,503,504,505,506,507)
500 POLINOMIO DE GRADO 11/7
501 COEFICIENTES DEL POLINOMIO DE GRADO 11/7 EXPRESAD
502 CALFACT(12)E12.5,8H BETA(1,2)E12.5,9H GAMMA(1
503 ANA(1)E12.5,7H A10(1)E12.5,7H
504 VALORES DEL POLINOMIO PARA CADA UNA DE LAS XI/7
505 A(1)E12.5,7H A(2)E12.5,7H A(3)E12.5,7H
506 A(4)E12.5,7H A(5)E12.5,7H A(6)E12.5,7H A(7)E12.
507 A(8)E12.5,7H A(9)E12.5,7H A(10)E12.5,7H A(11)E12.
508 A(12)E12.5,7H A(13)E12.5,7H A(14)E12.5,7H A(15)E12.
509 COEFICIENTES DE REGRESION UTILIZANDO LOS POLINOMIOS
510 B(1)E12.5,7H B(2)E12.5,7H B(3)E12.5,7H B(4)E12.
511 MATRIZ DE KRONCKER(1/7)
512 DEVIACION TIPICA DE LOS COEFICIENTES DE REGRESION(1/7)
513 COEFICIENTES DE REGRESION CUADRATIC(1/7)
514 DEVIACION TIPICA DE LOS COEFICIENTES DE REGRESION C
515 COEFICIENTES CUADRATIC(1/7)
516 DEVIACION TIPICA DE LOS COEFICIENTES DE REGRESION C

```

```

1 CONTINUE
CALL EXIT
END
0021029112 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEMENT AT 00210221
001092212 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEMENT AT 00210201
0021029513 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEMENT AT 00210000

```



DIMENSION P#1(25),P#2(25)
DCUELE PRECISION P#1,P#2,SD
SD=C
DO-14 K3=1,25
IF(P#1(K3).EQ.0.) GO TO 14
SD=SD*P#1(K3)*P#2(K3)
14 CONTINUE
PRINT SD
RETURN, END

START OF SEGMENT 009
C 0091000010
C 0091000010
C 0091000010
C 0091000015
C 0091000010
C 0091000012
C 0091000014
C 0091000013
SEGMENT 009 IS 0011 LONG



```
DIMENSION POLY(25)
DOUBLE PRECISION EEN,POLN,S6
S6=0
DO 10 K=1,N
IF (POLY(K).EQ.0.) GO TO 10
SA=S6+LPCLM(K)*2
10 CONTINUE
DESD=(RSQRT(1./S6))*EEN
RETURN/END
```

```
START OF SEGMENT 00A
C CCA1C00010
C CCA1C00010
C CCA1C00010
C CCA1C00015
C CCA1C00020
C CCA1C00022
C CCA1C00023
C CCA1C00025
SEGMENT 00A IS 0015 LONG
```



COEFICIENTES DEL POLINOMIO DE GRADO: 0

A00: .23570E+00



COEFICIENTES DEL POLINOMIO DE GRADO: 1 EXPRESADO RECURRENTEMENTE

ALFA(1): .1086E+00 BETA(1): -.28556E+02 GAMMA(1): 0.

COEFICIENTES DEL POLINOMIO DE GRADO: 1

A11: .25833E+01 A10: -.73768E+00

VALORES DEL POLINOMIO PARA CADA UNA DE LAS XI

-.55352E+00 -.29352E+00 -.22102E+00 -.66918E-01 -.37317E-01 -.88991E-01 -.19231E+00 -.24331E+00 -.37339E+00 -.32148E+00 -.35018E+00
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.

COEFICIENTES DEL POLINOMIO DE GRADO: 2 EXPRESADO RECURRENTEMENTE

ALFA(2): .11288E+00 BETA(2): .26205E+02 GAMMA(2): .91240E+01

COEFICIENTES DEL POLINOMIO DE GRADO: 2

A22: .29162E+02 A21: -.15969E+00 A20: .19394E+01

VALORES DEL POLINOMIO PARA CADA UNA DE LAS XI

-.53545E+00 -.67421E+01 -.37957E-01 -.24124E+00 -.22678E+00 -.18455E+00 -.30115E-01 -.82097E-01 -.29418E+00 -.20017E+00
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.

COEFICIENTES DEL POLINOMIO DE GRADO: 3 EXPRESADO RECURRENTEMENTE

ALFA(3): .11284E+00 BETA(3): .27060E+02 GAMMA(3): .88586E+01

COEFICIENTES DEL POLINOMIO DE GRADO: 3

A33: .32899E+03 A32: -.26918E+01 A31: .68048E+00 A30: -.51834E+01

VALORES DEL POLINOMIO PARA CADA UNA DE LAS XI

-.51727E+00 -.22131E+00 -.29094E+00 -.94831E-01 -.11250E+00 -.19177E+00 -.22257E+00 -.14251E+00 -.14132E+00 -.77426E+01
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.

COEFICIENTES DEL POLINOMIO DE GRADO: 4 EXPRESADO RECURRENTEMENTE

ALFA(4): .11289E+00 BETA(4): .26252E+02 GAMMA(4): .88641E+01

COEFICIENTES DEL POLINOMIO DE GRADO: 4

A441 +.37139E+04 A431 -.40137E+02 A421 +.15367E+00 A411 -.24420E+01 A401 +.13420E+02

VALORES DEL POLINOMIO PARA CADA UNA DE LAS Xi

.13461E+00 .12773E+00 .11732E+00 .10840E+00 .10228E+00 .97498E+00 .94179E+00 .92113E+00 .91006E+01 .29890E+00
-.19119E+00 .18490E+00 .25007E+00 .21950E+00 .16228E+01 .21479E+00 .21113E+00 .14087E+00 0. 0.
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.

COEFICIENTES DE REGRESION UTILIZANDO LOS POLINOMIOS ORTOGONALES

B01 +.11103E+03 B11 +49357E+02 B21 +87627E+01 B31 -.12261E+01 B41 -.11489E+01

DELTA DE KRONECKER

.10000E+01 -.48495E+23 .10000E+01 .48495E+23 .10000E+01 .10000E+01 .10000E+01 .10000E+01 .10000E+01 .10000E+01
.10000E+01 .10000E+01 .10000E+01 .10000E+01 .10000E+01 .10000E+01 .10000E+01 .10000E+01 .10000E+01 .10000E+01

COEFICIENTES DE REGRESION CUADRATICA

A41 -.55334E+04 A31 +.55780E+02 A21 -.17624E+00 A11 +.29991E+01 A01 -.10623E+02
DESVIACION TIPICA DE LOS COEFICIENTES DE REGRESION CON POLINOMIOS ORTOGONALES
S(B0): +.11718E+01 S(B1): +.11718E+01 S(B2): +.11718E+01 S(B3): +.11718E+01 S(B4): +.11718E+01

APENDICE V

END

G 0021029E23

0021029E23 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE 170 STATEMENT AT 0021029E23
 0021029E23 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE 170 STATEMENT AT 0021029E23
 0021029E23 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE 170 STATEMENT AT 0021029E23
 0021029E23 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE 170 STATEMENT AT 0021029E23
 0021029E23 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE 170 STATEMENT AT 0021029E23
 0021029E23 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE 170 STATEMENT AT 0021029E23
 0021029E23 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE 170 STATEMENT AT 0021029E23
 0021029E23 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE 170 STATEMENT AT 0021029E23
 0021029E23 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE 170 STATEMENT AT 0021029E23
 0021029E23 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE 170 STATEMENT AT 0021029E23



SEGMENT 002 IS 0360 LONG



DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE PARTICULAS SUSPENDIDAS EN LA ATMOSFERA

LUGAR DE MUESTREO: Cd. SATELITE
NUMERO DE CALIBRACION: 3
MUESTRA: 1

MASA DE LAS PARTICULAS EN MG.: 30950 +- 245298E+02
TIEMPO DE MUESTREO EN MINUTOS: 1207. +- .70711E+01

FLUJO REAL PROMEDIO EN FT**3/MIN: 35.39 +- 24260E+00
VOLUMEN MUESTREADO PROMEDIO EN METROS CUBICOS: 1302.55 +- 11620E+02
CONCENTRACION PROMEDIO EN MG/M**3: .22350E+00 +- .32810E-01
CONCENTRACION PROMEDIO POR UNIDAD DE AREA EN MG/CM**2/M**3: .54982E-03
CONCENTRACION PROMEDIO EN MG/M**3, A CONDICIONES DE 1 ATMS. Y 25 GRADOS C: .28256E+00 +- .41491E-01
CONCENTRACION PROMEDIO EN MG/M**3, A CONDICIONES DE 1 ATMS. Y 10 GRADOS C: .29754E+00 +- .43690E-01

VOLUMEN MUESTREADO EN METROS CUBICOS: 1302.55 +- 95530E+01
CONCENTRACION EN MG/M**3: .22350E+00 +- .32800E-01
CONCENTRACION POR UNIDAD DE AREA EN MG/CM**2/M**3: .54982E-03
CONCENTRACION EN MG/M**3, A CONDICIONES DE 1 ATMS. Y 25 GRADOS C: (.28256E+00 +- .41469E-01
CONCENTRACION EN MG/M**3, A CONDICIONES DE 1 ATMS. Y 10 GRADOS C: (.29754E+00 +- .43667E-01

VOLUMEN MUESTREADO UTILIZANDO LA INTEGRACION NUMERICA DE SIMPSON (M**3): 1370.54 +- .31310E+02
CONCENTRACION EN MG/M**3 UTILIZANDO LA INTEGRACION NUMERICA DE SIMPSON: .22546E+00 +- .333450E-01
CONCENTRACION POR UNIDAD DE AREA USANDO LA REGLA DE SIMPSON (MG/CM**2/M**3): .55464E-03
CONCENTRACION EN MG/M**3 UTILIZANDO LA INTEGRACION NUMERICA DE SIMPSON Y EN CONDICIONES DE 1 ATMS. Y 25 GRADOS C:
.28504E+00 +- .42290E-01
CONCENTRACION EN MG/M**3 UTILIZANDO LA INTEGRACION NUMERICA DE SIMPSON Y EN CONDICIONES DE 1 ATMS. Y 10 GRADOS C:
.30015E+00 +- .44532E-01