



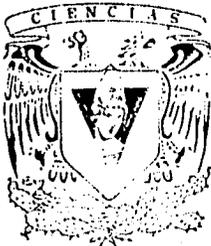
31  
rej

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO COMPARATIVO DE AEROSOL  
ATMOSFERICOS EN TRES AREAS DE LA ZONA  
METROPOLITANA DE LA CIUDAD DE MEXICO

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
F I S I C A  
P R E S E N T A :  
ROSARIO PAREDES GUTIERREZ



FACULTAD DE CIENCIAS  
JAM

DIRECTOR DE TESIS: ESTUDIOS DE INVESTIGACIONES  
JAVIER ARANDA MARTIN DEL CAMPO

MEXICO, D.F.

1996



FACULTAD DE CIENCIAS  
SECCION ESCOLAR

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule  
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la  
Facultad de Ciencias  
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: Estudio Comparativo de  
Aerosoles Atmosféricos en Tres Areas de la Zona Metropolitana de la Ciudad  
de México.

realizado por ROSARIO PAREDES GUTIERREZ

con número de cuenta 8808246-2 , pasante de la carrera de FISICA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario DR. JUAN ANDRES ASPIAZU FABIAN

*Juan A. Aspiazu Fabian*

Propietario DR. EDUARDO ANDRADE IBARRA

*Eduardo Andrade Ibarra*

Propietario DR. JAVIER MIRANDA MARTIN DEL CAMPO

*Javier Miranda*

Suplente FIS. PATRICIA RAQUEL AVILES MANDUJANO

*Patricia A. Aviles*

Suplente DR. JUAN CARLOS CHEANG WONG

*Juan Carlos Cheang Wong*

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA

Coordinador de Licenciatura

*Roberto Alejandro Ruelas Mayorga*

FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FISICA

**A mi familia**

## AGRADECIMIENTOS

A Javier Miranda por asesorar este trabajo y sobretodo por su amistad que desde el tercer semestre de la carrera me ha brindado.

A mis sinodales por la por haber revisado este trabajo, así como por sus comentarios y sugerencias.

Agradezco al personal del laboratorio del acelerador Van de Graaff de 5.5 MV de Física Experimental del IFUNAM:

Fis. Juan Carlos Pineda Santamaría

M.en C. Eustacio Pérez Zavala

A Melitón Galindo, José Antonio González, Karim López, Ernesto Santillana y Juan Luis Yáñez por su ayuda en la colección de muestras.

A Benjamín.

A mis amigos Vánex, Isaura, Alejandra, Jesús Armando, David, Oscar, Angeles, Ihali y Adolfo.

A DGAPA-UNAM por el apoyo en equipo, material y en especial la beca otorgada a través del proyecto IN-100493.

## INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I. ASPECTOS GENERALES DE LOS AEROSOLES ATMOSFERICOS	
1.1 Definición de Aerosol Atmosférico	4
1.2 Procesos de formación de los Aerosoles	5
1.3 Características de los Aerosoles	8
1.4 Otros Contaminantes	11
1.5 Influencia y efectos de los Aerosoles	12
CAPITULO II. TECNICAS DE ANALISIS	
II.1 Fundamentos Físicos de PIXE	18
II.2 Instrumental de PIXE	26
II.3 Calibración del Sistema	29
CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
III.1 Colección de Muestras	31
III.2 Arreglo Experimental para el Análisis	38
III.3 El programa AXIL	43
III.4 Concentración	44
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSION	
IV.1 Curva de Sensibilidad	46
IV.2 Concentraciones	46
IV.3 Comparación entre los Aerosoles Atmosféricos de las tres áreas	51
CAPITULO V. CONCLUSIONES	58
REFERENCIAS	61

## INTRODUCCION

Las partículas sólidas o líquidas que se añaden a la atmósfera mediante actividades del hombre o de forma natural se llaman aerosoles atmosféricos, y participan en procesos que nos afectan de manera directa o indirecta; además juegan un papel importante tanto en la condensación como en la formación de cristales de hielo.

La producción de aerosoles y materia particulada en el aire de zonas urbanas se debe principalmente a la combinación de descargas por parte de la industria, automóviles, casas, polvo, emisiones orgánicas, y otros factores con posible origen externo. Algunos aerosoles son el producto final de un vasto arreglo de procesos físicos y químicos, en tanto que otros son producidos directamente como partículas o bien son el resultado de reacciones químicas entre gases contaminantes.

La Ciudad de México y sus comunidades conurbadas son conocidas como la Zona Meropolitana de la Ciudad de México (ZMCM). En los últimos años ésta ha tenido un crecimiento desmedido, lo cual ha propiciado la paulatina degradación de la calidad del aire, pues cada día más aerosoles y gases contaminantes son expulsados a la atmósfera, algunos de ellos en concentración elevada son de efecto letal para los residentes, además de ocasionar daños irreversibles a la salud de la población. Aunado a esto se encuentra la destrucción de monumentos y construcciones. Por tal motivo es muy importante conocer la composición química elemental de los aerosoles y posteriormente identificar las fuentes que los originan.

En este trabajo se presenta un análisis elemental de sólidos presentes en la atmósfera, cuyo tamaño es inferior a 15  $\mu\text{m}$ . Para ello se escogieron tres lugares representativos de la ZMCM: Cd. Universitaria, Naucalpan y Ecatepec. En estos lugares se colocaron unidades de monitoreo provistas de dos tipos de filtros, seleccionando dos tamaños distintos: fracción fina y fracción gruesa. El funcionamiento de las unidades de monitoreo es similar al de una aspiradora, pues éstas succionan el aire de la atmósfera, permitiendo que los aerosoles se depositen en los filtros. El período de operación de estas unidades fue de 6 horas por semana durante 3 meses seguidos.

El análisis de las muestras se realizó en el acelerador de partículas Van de Graaff de 5.5 MV. Este análisis consistió en usar la técnica PIXE (Emisión de Rayos X Inducida por Partículas) para obtener información acerca de los elementos químicos presentes en los aerosoles. La técnica PIXE puede resumirse como sigue: Cuando una partícula pesada con carga eléctrica incide sobre un átomo, puede ocurrir una ionización, es decir que un electrón salga expulsado del átomo, esto provocará que un segundo electrón de una capa superior ocupe la vacante creada. Por tanto, el átomo se encontrará en un estado que no es el de mínima energía y consecuentemente se emitirá un fotón conocido como fotón de rayos X, para poder dejar el átomo en el estado de mínima energía. El fotón emitido es característico del elemento ionizado. Empleando un equipo electrónico capaz de detectar, amplificar y procesar la señal proveniente del detector de rayos X se puede obtener información sobre la muestra irradiada. La información se estudia usando programas de cómputo, y finalmente se hace un tratamiento estadístico para obtener las concentraciones promedio de los elementos detectados en la atmósfera de la ZMCM.

Este trabajo se organizó en cinco capítulos. A continuación se describe brevemente el contenido de cada uno de ellos.

En el primer capítulo de este trabajo se caracterizan los aerosoles atmosféricos, explicando los procesos de formación, características, influencia y efectos de los mismos sobre la salud, el medio ambiente y materiales.

En el segundo capítulo se describe la técnica utilizada en el análisis, es decir los fundamentos y principios físicos de PIXE. También se presenta el arreglo experimental empleado en ella. Además se explica como obtener la curva de sensibilidad, la cual es esencial para el análisis.

En el tercer capítulo se explican las características de las unidades que permitieron coleccionar las muestras y de los lugares en donde se colocaron estas unidades. También se señalan las características de los filtros empleados para la colección de muestras. Otro aspecto importante en este capítulo son las consideraciones geométricas que se hicieron respecto al portamuestras colocado en la cámara de análisis.

En el capítulo cuatro se presentan los resultados obtenidos para los tres lugares de monitoreo, y se hace una comparación cualitativa y cuantitativa de estos resultados.

Finalmente en el capítulo cinco se presentan las conclusiones de este trabajo, señalando algunas consideraciones que podrían contribuir a disminuir el grave problema de contaminación en la ZMCM.

## CAPITULO I

### ASPECTOS GENERALES DE LOS AEROSOLES ATMOSFERICOS

#### 1.1. Definición de aerosol atmosférico

El término aerosol fué creado en analogía a hidrosol, que se usa para describir partículas dispersas dentro de un líquido [1], en tanto que el término aerosol se usa para designar a las partículas sólidas o líquidas suspendidas en la atmósfera, y sólo se puede aplicar a partículas inferiores a 50  $\mu\text{m}$ , aunque las dimensiones más comunes se extienden de 0.1  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$  de diámetro [2].

Podría darse una definición alternativa en términos de propiedades físicas de partículas, pero ella genera nuevas preguntas. Estas propiedades de partículas requieren que el número de Reynolds,  $R_{ei}$  ( $R_{ei} = d_g q_i R_i / \mu_g$ , donde  $d_g$  denota la densidad del gas,  $q_i$  el promedio de la dirección de la velocidad de la partícula,  $R_i$  el radio de la partícula y  $\mu_g$  la viscosidad) sea menor que la unidad y que la razón superficie a volumen sea mucho más grande que 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Frecuentemente, el radio de la partícula no está bien definido debido a su no esfericidad, y esta definición operacional en términos de alguna clase de radio equivalente (por ejemplo, diámetro equivalente aerodinámico, esfera ópticamente equivalente, radio equivalente de movilidad eléctrica, u otros) es enteramente dependiente del método de medida. Además algunas de las propiedades de los aerosoles son directamente atribuibles a su no esfericidad. Similarmente, la definición de la razón superficie a volumen es muy restrictiva porque ésta elimina a partículas mayores de 10  $\mu\text{m}$ , y tales partículas pueden permanecer suspendidas por extensos períodos de tiempo, además de constituir un muy importante tipo de aerosoles. También surge la pregunta de cómo definir la superficie para partículas porosas o para un grupo de moléculas. Debido a estas dificultades en la formulación de una definición en términos de propiedades físicas de partículas, se usará el término aerosol para designar a las partículas sólidas o líquidas suspendidas en la atmósfera y cuyo tamaño no exceda 50  $\mu\text{m}$  de diámetro [1].

Algunas veces se emplea terminología popular tal como polvo, neblina, humo, bruma, etc., para hacer referencia a las partículas suspendidas en la atmósfera, pero el término aerosol es más general y engloba todas estas emisiones.

## 1.2. Procesos de formación de los aerosoles

Los procesos de formación de los aerosoles generalmente dependen del tamaño de los mismos; las partículas gruesas o núcleos gigantes tienen un origen distinto al de las partículas finas.

La mayor parte de las partículas menores de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro se forman a través del proceso de conversión gas-partícula; las partículas más grandes que 1  $\mu\text{m}$  están formadas directamente por procesos mecánicos (es decir, polvo de viento, emisiones antropogénicas, gotas de sal de mar producidas por rompimiento de burbujas, fragmentos de plantas, etc.). La relación entre el proceso de producción y el espectro de aerosoles resultantes se observa esquemáticamente en la figura 1.1.

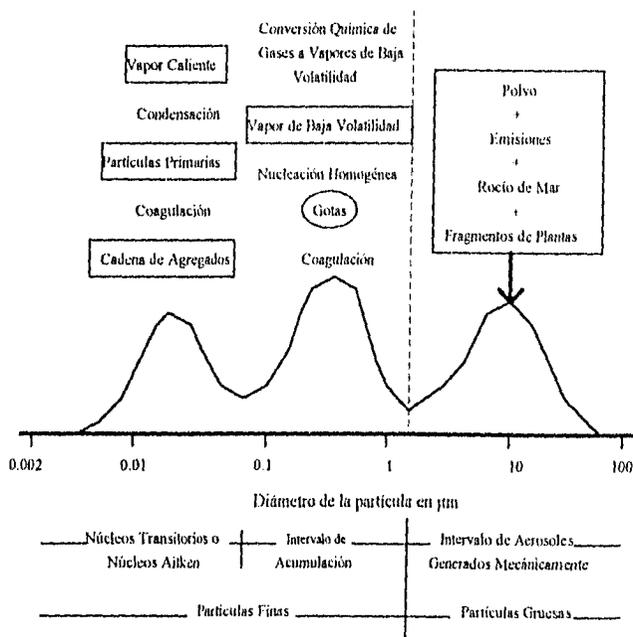


Figura 1.1. Representación esquemática de la distribución de aerosoles

Las partículas finas están constituidas por dos tipos de población: los núcleos transitorios o intervalo de núcleos Aitken y el intervalo de acumulación. Los núcleos transitorios tienen una residencia temporal relativamente corta debido a la reactividad

química y a la movilidad física de las partículas; además, estos materiales serán finalmente incorporados a partículas en el intervalo de  $0.1 \mu\text{m}$  a  $1.0 \mu\text{m}$ , es decir, a partículas en el intervalo de acumulación [3].

Los núcleos Aitken o núcleos transitorios son tan pequeños que su composición es desconocida; para ser estudiados se requiere de un contador basado en la expansión rápida de una cámara que contiene aire saturado. La expansión produce un congelamiento adiabático hasta que los núcleos Aitken actúan como núcleos de condensación. Las gotitas formadas de esta manera crecen instantáneamente hasta alcanzar un tamaño visible. Las partículas en el intervalo de acumulación o núcleos grandes se colectan por medio de precipitación térmica y electrostática, por medio de filtros y usando un colector de cubierta deslizante.

Las partículas mayores de  $1 \mu\text{m}$  (partículas gruesas o núcleos gigantes) pueden colectarse por medio de filtros en cascada, que permiten separar las fracciones fina y gruesa. También son de utilidad los filtros de tela para coleccionar estas partículas gruesas [4]. Estas partículas incluyen: ceniza fina, polvo de cemento, carbón pulverizado, algunos tipos de polen, etc. En la figura 1.2 aparecen clasificados de acuerdo a su tamaño algunos aerosoles.

El tamaño del aerosol juega un papel importante, pues de éste depende su velocidad, tiempo de permanencia en la atmósfera y por supuesto sus efectos. Por tal motivo se hace especial énfasis en los procesos de formación de acuerdo a su tamaño.

En general las partículas finas se forman mediante procesos químicos, en tanto que las partículas gruesas se forman mediante procesos físicos [5].

Los procesos físicos se refieren a la fragmentación de grandes partículas, incluyendo evolución de polvos provenientes de minas de carbón y polvos del suelo seco. También muchos aerosoles se originan de fuentes naturales, tales como rocío de mar, viento de polvo mineral y ceniza volcánica. Sin embargo, una gran variedad de actividades humanas provoca que materiales desintegrados sean incorporados a la atmósfera.

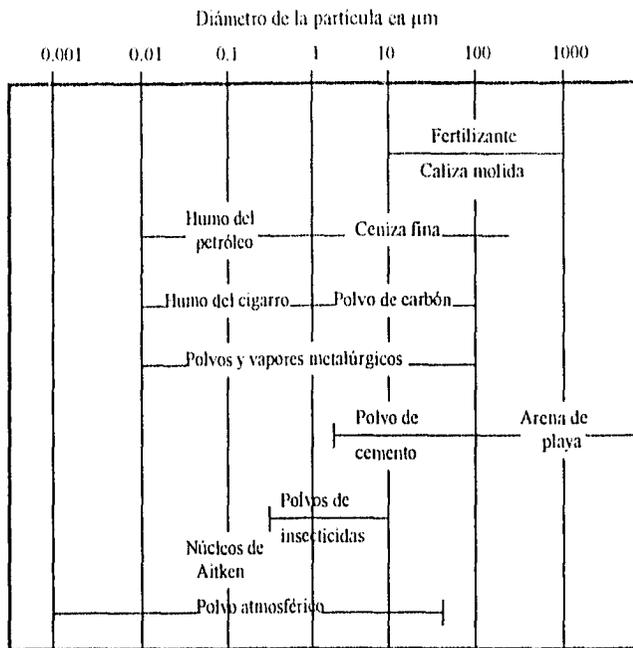


Figura 1.2. Clasificación de los diferentes aerosoles de acuerdo a su tamaño

Los procesos químicos que producen las partículas son procesos de combustión; por ejemplo, combustible quemado en plantas energéticas, incineradoras, hornos domésticos, estufas, motores de combustión interna, incendios en bosques o quema de hierba, etc. Las partículas de fuentes de combustión tienden a estar en un intervalo abajo de  $1 \mu\text{m}$ . Son partículas muy pequeñas, pero muy importantes debido a que son las que se transportan hasta los alveólos pulmonares.

Dentro de estos procesos químicos de formación puede hablarse de partículas orgánicas y partículas inorgánicas. Las primeras están constituidas principalmente por óxidos metálicos, las segundas por compuestos de nitrógeno, aceites lubricantes y algunos polímeros.

### 1.3. Características de los Aerosoles

Los aerosoles tienen características variables, dependiendo de su origen y distribución. Por ello conviene hacer una clasificación con base en su fuente característica, reflejada en la composición del aerosol y en su distribución característica, donde la estructura atmosférica es el factor que la regula.

Si consideramos su fuente característica se distinguen dos tipos de aerosoles: Naturales y Producidos por el Hombre, los cuales a su vez tienen una subclasificación que a continuación se enlista:

#### Naturales

- Residuos de rocío del mar.
- Viento de polvo mineral.
- Emisiones volcánicas.
- Materiales biogénicos: partículas emitidas directamente y partículas emitidas por condensación de componentes orgánicos volátiles emitidos por plantas y árboles o por de productos de reacciones entre gases.
- Humo de incendios de bosques.
- Conversión natural de gas a partícula.

#### Producidos por el Hombre

- Emisiones de partículas directamente antropogénicas
- Productos de conversión de gases antropogénicos.

Todos estos aerosoles tienen una residencia temporal en la atmósfera de días o semanas y durante este tiempo ocurren muchos procesos químicos y modificaciones físicas que cambian continuamente la composición y el tamaño de la partícula. Las pequeñas partículas están sujetas a procesos de difusión; incluso pueden coagularse dando origen a partículas más grandes. También pueden sedimentarse o depositarse (figura 1.3). De esta manera los aerosoles que inicialmente eran partículas aisladas de una fuente específica (por ejemplo, hollín, sal de mar o polvo mineral) pueden haber sido cubiertas con los productos de reacciones de gas [3].

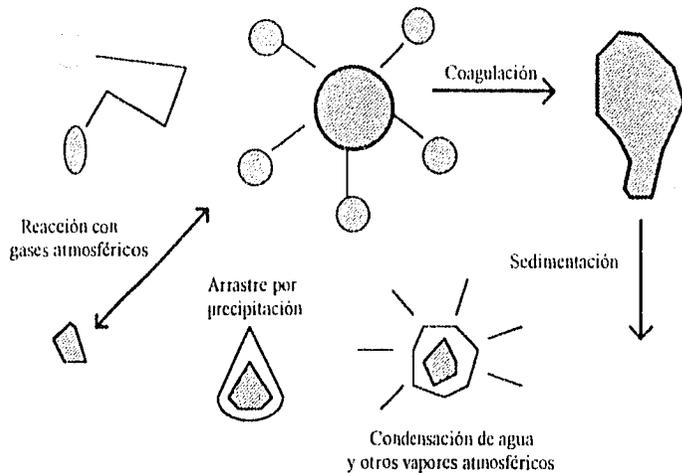


Figura 1.3. Procesos que las partículas sufren en la atmósfera.

En general, las partículas arrastradas por el aire varían su tamaño desde 0.001  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ , con la mayor parte en el intervalo de 0.1  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ . Las partículas con un tamaño menor de 0.1  $\mu\text{m}$  muestran un comportamiento similar al de las moléculas y están caracterizadas por grandes movimientos aleatorios causados por colisiones con moléculas de gas. Las partículas mayores de 1  $\mu\text{m}$ , pero menores que 20  $\mu\text{m}$ , tienden a seguir el movimiento del gas por el que son llevadas. Las partículas mayores que 20  $\mu\text{m}$  poseen velocidades de asentamiento significativas, por lo cual el aire las arrastra durante períodos relativamente cortos [6].

Si consideramos su distribución característica, encontramos también dos tipos: aerosoles troposféricos de fondo y aerosoles estratosféricos:

- Aerosoles troposféricos de fondo: residuos de aerosoles en locaciones remotas, incluyendo los aerosoles producidos continuamente en grandes áreas, tales como los océanos.
- Aerosoles estratosféricos: principalmente emisiones volcánicas.

Los aerosoles estratosféricos recibieron una considerable atención durante las dos décadas pasadas. La importancia del azufre en la química de los aerosoles estratosféricos ha sido firmemente establecida debido a la presencia de azufre en forma de dióxido de azufre en la atmósfera; además, se ha identificado que la principal fuente emisora son los volcanes. En contraste, los sulfatos de aerosoles en la tropósfera se han incrementado principalmente a las actividades humanas [7]. Resulta paradójico que probablemente se conocen mejor la composición, características físicas y variabilidad espacial y temporal de los aerosoles estratosféricos que de los aerosoles troposféricos. Las propiedades de los aerosoles troposféricos son mucho más variables debido a la diversidad, amplia distribución de fuentes y corta residencia temporal. En la figura 1.4 se observa la residencia temporal como función del radio de la partícula y la altitud en la atmósfera. En general, la residencia temporal y los efectos físicos de los aerosoles dependen del tamaño de la partícula.

Los efectos combinados de generación, conversión, transporte y procesos de transferencia sobre las características de los aerosoles son más evidentes en las variaciones geográficas de la concentración de las partículas Aitken sobre los océanos. Como se mencionó anteriormente, el proceso de combustión es la mayor fuente en la producción de partículas Aitken.

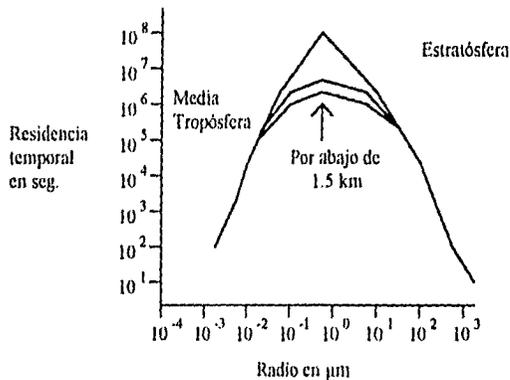


Figura 1.4. Residencia temporal de los aerosoles en función de su radio.

## **1.4. Otros contaminantes**

En este trabajo se estudian solamente los aerosoles sólidos. Existen también contaminantes que se encuentran en fase gaseosa, o aerosoles líquidos. A continuación se mencionan dos ejemplos de estos contaminantes.

### **1.4.1. Lluvia ácida**

Como se mencionó anteriormente, las partículas en la atmósfera interactúan unas con otras y con los gases presentes en la atmósfera, es decir, estas partículas actúan como catalizadores. Una de las reacciones que se producen en las partículas de óxidos de azufre y nitrógeno es su transformación en ácidos, a través de la unión con partículas de agua. Los ácidos sulfúrico y nítrico son los responsables de la lluvia ácida, que tiene efectos terribles tanto en seres vivos como en monumentos y construcciones. En la siguiente sección se describen los efectos de los aerosoles.

La lluvia ácida es un aerosol líquido, y aunque en este trabajo sólo se estudian los aerosoles sólidos, conviene mencionarlo, pues es un tipo de contaminante muy importante, además de ser producto de los aerosoles.

### **1.4.2. Ozono**

Otro tipo de contaminantes son los que se encuentran en fase gaseosa, un ejemplo es el ozono que se forma mediante una reacción fotoquímica. Los compuestos precursores son los óxidos de nitrógeno, especialmente el dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) generado por los motores de combustión interna, como los de los vehículos automotores. Este último se une con el oxígeno del aire ( $\text{O}_2$ ) en presencia de luz ultravioleta y se genera el ozono ( $\text{O}_3$ ). El ozono es esencialmente antropogénico y produce efectos fitotóxicos.

El ozono causa afecciones en la salud humana irritando las mucosas, además afecta directamente la pared celular de los vegetales y penetra en la hoja durante el intercambio gaseoso, es decir, durante la respiración de las hojas. Este compuesto también tiene efectos nocivos en los animales.

## 1.5. Influencia y efectos de los aerosoles

Los efectos de los aerosoles generalmente dependen de su tamaño y composición, influyen en el ciclo hidrológico, afectan vegetación y animales. Sin embargo, los que más nos preocupan son aquellos que afectan la salud pública. En la práctica, la asociación entre efectos y concentraciones contaminantes no está bien definida debido al inmenso número de variables que intervienen; asimismo, la carencia de criterios adecuados se suma al problema de toma de decisiones acerca de los niveles aceptables de concentración de algunos aerosoles [8].

### 1.5.1. Efectos sobre la salud

El hombre, al vivir en comunidades urbanizadas, por lo general expone sólo áreas limitadas de la piel a la atmósfera; pero cada día inhala aproximadamente 7500 litros de aire, de tal manera que sus pulmones y sistema respiratorio están en contacto con la atmósfera y tienen la potencialidad de retener cualquier sustancia nociva que pueda estar contenida en ese aire.

El aire se introduce en la nariz, donde el vello fino filtra la mayor parte de las partículas que miden más de 10  $\mu\text{m}$  de diámetro; el aire se calienta y humedece, y entonces se filtra, a través de la tráquea, hacia el interior de los conductos bronquiales, los cuales subdividen la corriente del aire al introducirlo en los pulmones, donde hay una multiplicidad de sacos de aire (alvéolos pulmonares); es en esta sección del pulmón donde el oxígeno y los aerosoles se pueden absorber y transferir a la corriente sanguínea (figura 1.5).

Algunas partículas y gases, como el dióxido de azufre gaseoso son fácilmente solubles; se puede absorber en las paredes húmedas del sistema superior respiratorio. Las partículas finas y la gotas pequeñas (dentro del intervalo de 0.1  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$  de diámetro), junto con algunos gases absorbidos sobre éstas, pueden ser acarreados hacia el interior y depositarse sobre la superficie del pulmón. Los peligros de algunas partículas pequeñas tales como sílice y asbestos, las cuales son comunes en minas, excavaciones y algunas plantas industriales, son bien conocidos; conducen a enfermedades laborales específicas tales como silicosis o asbestosis, y se necesita tener mucho cuidado para proteger a los trabajadores de este tipo de industrias [7]. Aunque

las técnicas para este cuidado están establecidas, varios factores, psicológicos o económicos, por ejemplo, pueden conducir a su abandono.

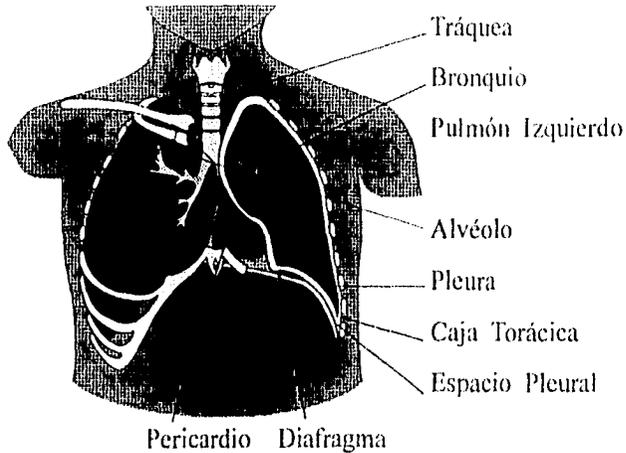


Figura 1.5. Sistema respiratorio humano.

El plomo es el metal pesado más generalizado que existe en la atmósfera y, además de unas cuantas industrias asociadas con el plomo, este metal procede de los escapes de automóviles. El plomo que originan los automóviles se asocia exclusivamente con partículas dentro del intervalo de lo respirable [9]; esto es, con un tamaño predominante de partículas de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro o menos, las cuales pueden alcanzar más fácilmente la región inferior del pulmón (los alvéolos), donde el plomo se encuentra disponible para el intercambio dentro de la corriente sanguínea. Se ha demostrado en forma experimental que al menos el 20 % del plomo inhalado se puede absorber. Los efectos agudos de envenenamiento por plomo en humanos incluyen irritabilidad, parálisis de nervios motores, anemia, abortos y defectos en el sistema nervioso de niños, que incluyen el retraso mental, parálisis cerebral y atrofia del nervio óptico. Los efectos agudos se observan por lo general como resultado de la ingestión del plomo.

A continuación en la tabla 1.1 aparecen elementos que se han detectado en la atmósfera de la ZMCM, así como sus efectos [10].

Tabla 1.1. Elementos encontrados en la Ciudad de México y sus efectos al sobrepasar la norma establecida.

Origen	Elemento	Norma (Promedios)	Efectos al sobrepasar la norma
Suelo	Aluminio	10 mg/m <sup>3</sup> PST* de óxido (en 24 hr)	Irrita mucosas
	Silicio	No establecida	Silicosis
	Potasio	No establecida	Irritación
	Calcio	5 mg/m <sup>3</sup> de óxido (en 24 hr)	Daño al tracto respiratorio superior
	Titanio	15mg/m <sup>3</sup> PST de óxido	Irritación
	Manganeso	5 mg/m <sup>3</sup> (en 24 hr)	Desórdenes en aparato reproductor
	Fierro Estroncio Zirconio	No establecida No establecida 5 mg/m <sup>3</sup>	No es dañino Irritación Irritación de ojos y piel
Combustibles	Azufre	Depende del compuesto	Irritación de mucosas y tracto respiratorio superior
	Vanadio	1 mg/m <sup>3</sup>	Irritación de ojos y piel
	Cromo	1 mg/m <sup>3</sup> PST (en 24 hr)	Cancerígeno, daño a hígado, riñón y estómago
	Niquel	1 mg/m <sup>3</sup>	Cancerígeno, irritante
Fundidoras	Cobre	100 µg/m <sup>3</sup>	Irritación
	Zinc	No especificada	Irritación de pulmón, dolor de pecho
Gasolina	Bromo	0.1 µg/m <sup>3</sup> (en 24 hr)	Fuerte daño a mucosas, tracto respiratorio superior, ojos y piel; edema pulmonar, de laringe y bronquios
	Plomo	1.5 µg/m <sup>3</sup> PST (en 24 hr)	Daño neurológico

\* PST = Partículas Suspensas Totales

### **1.5.2. Efectos sobre la vegetación**

Los daños causados a las plantas por los aerosoles, ocurren por lo general en la estructura de la hoja, ya que ésta contiene los mecanismos de construcción de toda la planta. Una hoja se puede dividir en tres regiones. La epidermis forma una capa protectora en el exterior. El mesófilo es la sección central de la hoja, y contiene dos capas, denominadas la empalizada y el parénquima esponjoso. Además, una red de venas atraviesa toda la hoja desde su base o pedúnculo. Las venas suministran el sistema de transporte de agua y otros productos químicos que se transfieren a otras partes de las plantas. Los gases y vapores entran y salen de la estructura de la hoja a través de los estomas, que son aberturas desde la epidermis hasta el mesófilo [5].

Los efectos tóxicos de algunos aerosoles, en particular el dióxido de azufre, sobre las plantas, han sido observados y reconocidos durante largo tiempo. En algunos casos la destrucción de la vegetación ha continuado con la erosión del suelo, lo cual ha evitado su recuperación. Las plantas pueden ser afectadas en diferente grado. A los niveles más bajos, por ejemplo, debajo del umbral, no hay efectos tales como daño visible, efectos crónicos acumulativos, efectos genéticos o aun cambios graduales en la composición de la comunidad vegetal.

Las partículas sólidas no son muy tóxicas para las plantas, ya que se depositan sobre la superficie cerosa y dura de las hojas; es ahí donde se deben disolver entonces, en la humedad depositada, para penetrar en el interior de la planta a través de los estomas o a través de secciones dañadas de la superficie de la hoja. Los aerosoles sólidos pueden entrar en la cadena alimenticia si sus acarreadores vegetales son consumidos por animales.

### **1.5.3. Efectos sobre los animales**

Ya se mencionó la posibilidad de que los animales consuman los aerosoles almacenados en las plantas, este efecto indirecto tiende a ocurrir cerca de fundiciones que procesan minerales no ferrosos, fundiciones de aluminio y hornos para lingotes, y cerca de fábricas como las que elaboran fertilizante de fosfato, desde donde los fluoruros se emiten y concentran en los pastos de los campos circundantes.

Los compuestos de plomo que proceden de los gases de escape de los automóviles se depositan cerca de las carreteras, aunque las concentraciones encontradas en la vegetación son mucho más pequeñas que aquéllas cerca de las fundiciones, y hasta ahora se han medido como concentraciones por debajo del umbral aceptado para ocasionar toxicidad en animales.

La fluorosis es el problema más propagado que afecta a los rumiantes; se ha señalado el origen de los compuestos de flúor, principalmente el ácido fluorhídrico que proviene de la elaboración de fertilizantes, fundidoras de aluminio y hornos para lingotes.

#### 1.5.4. Efectos sobre la visibilidad y los materiales

Las partículas en suspensión en la atmósfera reducen el de alcance visual al dispersar y absorber la luz. La visibilidad se altera por las partículas que se forman en la atmósfera por las reacciones en la fase gaseosa. Aunque no son visibles, el dióxido de azufre, el vapor de agua y el ozono en grandes cantidades cambian las características de absorción y transmisión de la atmósfera [11]. La reducción de la visibilidad no sólo resulta desagradable para el individuo, sino que puede sufrir fuertes efectos psicológicos. Además se presentan algunos peligros que afectan la seguridad.

Los aerosoles de ácido sulfúrico y otros sulfatos constituyen del 5 al 20 por ciento de las partículas en suspensión en el aire urbano; contribuyen significativamente a la reducción de la visibilidad. Las investigaciones indican que mucha de la neblina atmosférica se debe a la formación de varios aerosoles resultantes de las reacciones fotoquímicas entre el  $\text{SO}_2$ , las partículas, los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos presentes en la atmósfera. En las mediciones de laboratorio, las mezclas  $\text{NO}_2$  y los hidrocarburos más comunes forman pocos o ningún aerosol cuando se les irradia. Sin embargo, tiene lugar una considerable formación de aerosoles cuando las mezclas de olefinas,  $\text{NO}_2$  y  $\text{SO}_2$  son irradiadas por la luz solar. Uno de los principales productos de estas complejas reacciones fotoquímicas son las gotitas de niebla del ácido sulfúrico, que dispersan la luz. Las mediciones indican que una importante fracción del sulfato presente en el aire urbano tiene un tamaño efectivo de menos de  $2 \mu\text{m}$ , con el pico de distribución del tamaño alrededor de  $0.2 \mu\text{m}$  a  $0.9 \mu\text{m}$ . Como la longitud de onda del intervalo visible del espectro electromagnético varía aproximadamente de  $0.4 \mu\text{m}$  a  $0.8$

$\mu\text{m}$ , la presencia de aerosoles de este tipo puede causar una pronunciada reducción de la visibilidad [6].

Los aerosoles también tienen un efecto deteriorante sobre los materiales: piedra, pinturas, vidrio teñido, materiales de fibras y otros. El efecto de ensuciamiento por partículas es obvio en ciudades industriales donde los edificios de piedras levemente coloreadas y ladrillos pronto adquieren el característico color negro. La erosión de la mampostería sobre algunos edificios de gran valor arquitectónico e histórico es realmente muy seria. Algunas de las grandes catedrales en Europa, notablemente la catedral de Colonia, que está construida de arenisca, está mostrando signos de rápido deterioro. La Acrópolis en Atenas se ha desmoronado más en los últimos cuarenta años que durante los 2500 previos. Las ventanas de cristal teñido también sufren muchísimo debido a los aerosoles. Otras consecuencias son el deterioro más rápido de la ropa, cortinas y madera, la corrosión de metales y el ensuciamiento y ruptura consecuente de obras de pintura [8].

## CAPITULO II

### TECNICAS DE ANALISIS

Al hacer un análisis multielemental de muestras de aerosoles pueden utilizarse distintas técnicas, por ejemplo: Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE), Análisis por Dispersión Elástica de Protones (PESA), Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Energía (EDXRF), además de Cromatografía de Iones (IC) [12]. En este trabajo se utilizó la técnica PIXE para el análisis de las muestras. A continuación se explican sus fundamentos físicos.

La técnica de Emisión de Rayos X Inducida por Partículas, PIXE, fue introducida en 1970 por S.A.E. Johansson [13]; desde entonces su uso se ha extendido y encontrado aplicación en muchas disciplinas, pero en la investigación de elementos de trazas atmosféricas, particularmente el análisis de aerosoles atmosféricos ha sido siempre el mayor campo de aplicación.

El método PIXE es generalmente no destructivo. Durante el proceso analítico la muestra solo está sujeta a un moderado calor, equivalente a la pérdida de energía del haz incidente en la misma, además PIXE tiene una capacidad multielemental de análisis, es decir, puede reconocer un gran número de elementos simultáneamente y proporciona resultados confiables [14].

#### II.1. Fundamentos físicos de PIXE

El nombre de emisión de rayos X inducida por partículas se refiere a una combinación de procesos en donde se emiten rayos X característicos como consecuencia del evento de colisión ion-átomo. En otras palabras un haz de partículas pesadas con carga eléctrica, tales como protones, se hace incidir sobre un blanco, lo que provoca un estado de excitación en los átomos del mismo y posteriormente se emiten fotones de rayos X que son capturados por un detector. En la figura 2.1 se observa el proceso físico fundamental.

La correspondencia única entre el número atómico de los elementos excitados por el bombardeo de partículas y las energías de los rayos X característicos que se emiten hace que el método de PIXE sea muy usado en el análisis de aerosoles.

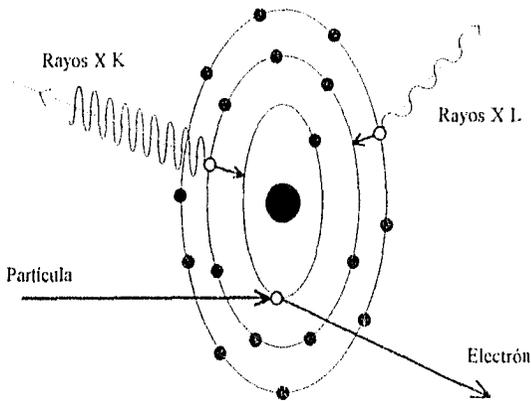


Figura 2.1. Proceso físico fundamental de PIXE.

En la técnica ocurren fenómenos importantes tales como ionización de los átomos y la consecuente producción de rayos X, además también hay parámetros importantes como: sección eficaz de ionización, sección eficaz de producción de rayos X, y un aspecto muy importante es la calibración del sistema.

### II.1.1. Ionización

Cuando una partícula cargada penetra en un material, ocurre primero una interacción con las capas electrónicas de los átomos que componen el material. Así, al pasar esta partícula cargada por la vecindad de los electrones, ellos experimentan un impulso debido a la fuerza coulombiana. Dependiendo de la cercanía entre las dos partículas el impulso puede ser suficiente para que un electrón se eleve a una capa superior del átomo, dejándolo en un estado excitado; o puede ocurrir que el electrón salga expulsado del átomo, a este último fenómeno se le conoce como ionización.

La partícula cargada que ha interactuado con el electrón seguirá viajando por el material, pero habrá disminuido su energía debido a que ha transmitido una parte de ella al electrón.

### 11.1.2. Rayos X característicos

Los fotones de rayos X característicos se originan cuando mediante el proceso de excitación electrones de capas internas son expulsados del átomo creando una vacancia. Como en los electrones orbitales hay una tendencia natural a acomodarse y dejar al átomo en su nivel más bajo de energía o estado base, los electrones de niveles superiores llenarán las vacantes creadas en un intervalo de nanosegundos o menos. La energía liberada en la transición del estado excitado al estado base se traduce en fotones conocidos como rayos X característicos. Si un electrón que inicialmente se encuentra en una capa externa con una energía  $E_r$ , ocupa una vacante en una capa interna con una energía  $E_s$ , se emite un fotón característico de energía  $E_{rs} = E_r - E_s$ .

Puede ocurrir que el fotón emitido sea absorbido por otro electrón del mismo átomo, en cuyo caso este último electrón será emitido como consecuencia de un efecto fotoeléctrico interno. A este proceso de conversión de rayos X en fotoelectrones se le conoce como efecto Auger [15].

El electrón que llena la vacante puede provenir de diferentes subcapas, la única restricción son las reglas de selección en transiciones atómicas, si la vacante se crea en la capa K del átomo, entonces se libera un fotón X K característico cuando la vacante se ocupa. La probabilidad de transición de cada línea hace que aparezca una cierta cantidad de líneas K, de líneas L, etc. La línea K más intensa será la línea  $K_{\alpha}$  y la siguiente es la  $K_{\beta}$ . Cada una de estas líneas puede a su vez estar compuesta por cierto número de transiciones, que se reconocen por un subíndice (1, 2, ...), de tal manera que existen las líneas  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ;  $K_{\beta 1}$ ,  $K_{\beta 2}$ , etc. En la figura 2.2 se señalan las transiciones atómicas correspondientes a las líneas más importantes para el análisis con PIXE. La máxima energía que se puede producir de un fotón de la serie K, es cuando la vacante es ocupada por un electrón libre o no enlazado y la correspondiente energía del fotón es entonces simplemente la energía de enlace de la capa K. Las vacantes creadas en las capas más externas debido al electrón caído en la capa K, se llenarán subsecuentemente y se emitirán los rayos X característicos de las series L, M, N, etc.

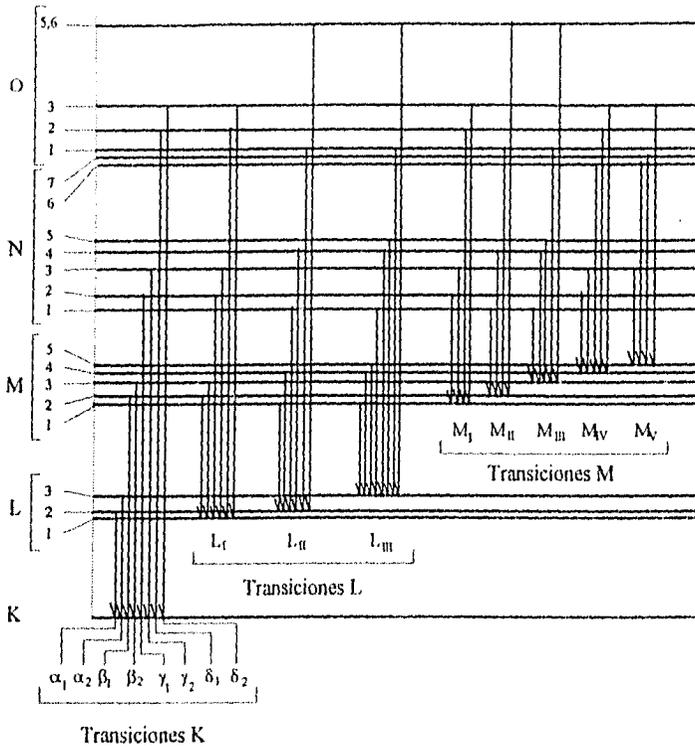


Figura 2.2. Principales transiciones atómicas para el análisis con PIXE.

Los rayos X K son los más significativos debido a que la energía de los rayos X de la serie K es la más grande, la energía de estos rayos X K regularmente aumenta con el número atómico de los elementos y esto también ocurre para los rayos X L. Las líneas  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  para los elementos de litio a uranio cubren el intervalo de energías de 0.1 keV a 110 keV, mientras que el intervalo de energía para las líneas  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$  y  $L_{\gamma}$  para elementos del zinc al uranio es entre 1 keV y 21.5 keV. Las líneas K y L son generalmente las más usadas para detectar los elementos presentes en la muestra [16].

Los rayos X característicos emitidos de la muestra irán superponiéndose sobre un continuo originando un espectro compuesto de líneas de rayos X característicos.

El principal parámetro analítico "concentración mínima detectable" se determina básicamente por el cociente de intensidad entre las líneas características y el fondo continuo. Las condiciones óptimas de medidas en PIXE pueden determinarse con base en cálculos que toman en cuenta los datos de sección eficaz de las respectivas componentes en consideración.

### 11.1.3. Sección eficaz de ionización

El proceso de producción de rayos X está en gran medida relacionado con la sección eficaz de producción de vacantes, es decir, la ionización.

Definiremos la sección eficaz de ionización  $\sigma_i$  como la probabilidad de que ocurran las correspondientes ionizaciones en los átomos por la interacción con los iones incidentes.

Utilizando razonamientos semiclásicos o cuánticos y correcciones relativistas puede obtenerse la expresión analítica para la sección eficaz de ionización y posteriormente obtener una expresión para la sección de producción de rayos X. Los cuatro modelos teóricos para calcular la sección eficaz de ionización son los siguientes:

- Aproximación de Onda Plana de Born (*PWBA*).
- Aproximación Semiclásica (*SCA*).
- Aproximación de Encuentro Binario (*BEA*).
- Aproximación de Onda Plana de Born con correcciones por pérdida de energía, correcciones por efectos relativistas del electrón a expulsar, desviación coulombiana del proyectil, y perturbación de estados estacionarios del electrón (*ECPSSR*).

A continuación se explica brevemente las consideraciones hechas para elaborar los cuatro modelos teóricos. Para mayor detalle se pueden consultar las referencias [17,18].

## Aproximación de Onda Plana de Born

En esta aproximación se considera al proceso de ionización de tal manera que el ion incidente transfiere al átomo una fracción de su energía, dejándolo en un estado final que consiste en una vacante interna del átomo más un electrón con energía cinética finita dentro del continuo.

Para que la teoría *PWBA* sea válida se requiere que el proyectil actúe como una carga puntual y considerar a las funciones de estado inicial y final de la partícula incidente como ondas planas. En la *PWBA* no se toma en cuenta la desviación del proyectil debido a la interacción con el núcleo y esta es una de las causas por las cuales existe una desviación con respecto a los resultados experimentales. Además una limitación de esta teoría es que sus predicciones son adecuadas solo para altas energías, pues para bajas energías sus predicciones son mayores que los datos experimentales.

## Aproximación Semiclásica

Este modelo fue propuesto por Bang y Hansteen y pretende explicar la ionización de capas internas tomando en cuenta la deflexión coulombiana del proyectil por el núcleo. En esta teoría se recurre al parámetro de impacto entre el proyectil y el núcleo y la interacción del proyectil con los electrones por medio de perturbaciones; además, se usa una descripción clásica de la colisión para determinar la probabilidad de expulsar a un electrón de la capa *S* del átomo con una energía  $E_f$ .

Cuando la energía del proyectil es grande, la sección de ionización total calculada con la SCA suponiendo la trayectoria recta del proyectil coincide con *PWBA*.

## Aproximación de Encuentro Binario

Usando los conceptos clásicos de la teoría de colisiones, García propuso este modelo para explicar la ionización de las capas atómicas internas. La aplicación de los conceptos clásicos se efectúa suponiendo que la interacción ocurre sólo entre ion-electrón. La ionización se explica como una colisión clásica entre una partícula incidente contra un electrón libre usando el sistema de laboratorio. Como el electrón se encuentra ligado al núcleo en este modelo el papel del núcleo consiste en establecer la distribución

de momentos del electrón antes de la colisión, es por esto que esta aproximación se llama de encuentro binario (BEA).

### Aproximación *ECPSR*

Este modelo ha dado los mejores resultados en la predicción de secciones eficaces de ionización de capas internas, además de que no tiene que recurrirse a los cálculos complicados de la *SCA*. Esta teoría se debe a Brandt y Lapicki y consiste en la incorporación de correcciones en la *PWBA*, debidos a los efectos de deflexión coulombiana del proyectil (*C*), al aumento por la presencia del proyectil en la energía de ligadura del electrón expulsado, estudiada con la teoría de estados estacionarios perturbados (*PSS*), a la pérdida de energía del proyectil durante la colisión debido a la interacción con el núcleo atómico (*E*), y por último los efectos relativistas de los electrones (*R*).

De las cuatro teorías mencionadas anteriormente, la aproximación *ECPSR* es el modelo teórico más adecuado para calcular la sección eficaz de ionización, pues es el que más se acerca a los resultados experimentales.

La cantidad que finalmente se utiliza es la Sección Eficaz de Producción de Rayos *X*, que es una magnitud física que depende de varios factores, como son el proyectil, su energía de incidencia, y el átomo en particular. Para líneas *K* se relaciona con la probabilidad de ionizar el átomo, o sección eficaz de ionización, a través de la ecuación

$$\sigma_{X,i} = \sigma_{I,K} \omega_K P_i, \quad (2.1)$$

donde  $\sigma_{X,i}$  es la sección eficaz de producción de rayos *X* *K*,  $\sigma_{I,K}$  es la sección eficaz de ionización,  $\omega_K$  es la producción de fluorescencia en la capa *K* (*fluorescence yield*) y  $P_i$  es la intensidad relativa de todas las posibles transiciones que producen radiación en la línea *i*. La producción de fluorescencia (que en adelante sólo se denominará fluorescencia), es el cociente del número total de fotones *X* emitidos entre el número total de vacantes en la capa *K*. Para la capa *L* (y capas superiores) las expresiones son más complicadas, puesto que además de las transiciones radiativas de electrones procedentes de capas más altas, se puede dar el caso de transiciones no radiativas entre las subcapas *L*<sub>1</sub>, *L*<sub>2</sub> y *L*<sub>3</sub>. Así, si se crea una

vacante en la subcapa L<sub>1</sub>, ésta puede llenarse con un electrón de la subcapa L<sub>2</sub>, dejando a su vez una vacante que se ocupa con otro electrón de la subcapa L<sub>3</sub>. El efecto neto es un hueco en L<sub>3</sub>. A estas transiciones no radiativas se les conoce como *transiciones Coster-Kronig*. En estos casos es preciso conocer las secciones de ionización y las fluorescencias para cada subcapa. De esta manera, se tiene para la sección de producción de las líneas L más comunes en el análisis PIXE:

$$\sigma_{X,L_a} = (\sigma_{L_1} f_{13} + \sigma_{L_1} f_{12} f_{23} + \sigma_{L_2} f_{23} + \sigma_{L_3}) \omega_3 F_{3a} ; \quad (2.2)$$

$$\sigma_{X,L_\beta} = \sigma_{L_1} \omega_1 F_{1\beta} + (\sigma_{L_1} f_{12} + \sigma_{L_2}) \omega_2 F_{2\beta} + (\sigma_{L_1} f_{13} + \sigma_{L_1} f_{12} f_{23} + \sigma_{L_2} f_{23} + \sigma_{L_3}) \omega_3 F_{3\beta} ; \quad (2.3)$$

$$\sigma_{X,L_\gamma} = \sigma_{L_1} \omega_1 F_{1\gamma} + (\sigma_{L_1} f_{12} + \sigma_{L_2}) \omega_2 F_{2\gamma} ; \quad (2.4)$$

$$\sigma_{X,L_x} = (\sigma_{L_1} f_{13} + \sigma_{L_1} f_{12} f_{23} + \sigma_{L_2} f_{23} + \sigma_{L_3}) \omega_3 F_{3x} , \quad (2.5)$$

donde las  $\sigma_{L_i}$  son las secciones de ionización de las subcapas *i*;  $\omega_i$  son las fluorescencias,  $f_{ij}$  es la probabilidad de una transición Coster-Kronig de la capa *j* a la *i*,  $F_{iX}$  es la probabilidad de que ocurra una transición radiativa, tomada como la fracción de rayos X originados por una vacante en la subcapa L<sub>*i*</sub> y que contribuya a la línea L<sub>*X*</sub>.

Como puede verse de las ecs. 2.2-2.4, se requiere de un conocimiento de las secciones de ionización de cada subcapa, separadamente, para poder calcular la sección de producción de rayos X de cada una de las líneas L. Sin embargo, en ocasiones se puede definir una fluorescencia promedio, y utilizar una intensidad relativa de la línea *i*, en analogía con el caso de la capa K, y resultará entonces:

$$\sigma_{X,L_i} = \sigma_{L,L} \bar{\omega}_L P_i , \quad (2.6)$$

ecuación donde  $\sigma_{L,L}$  es la sección de ionización total de la capa L,  $\bar{\omega}_L$  es la fluorescencia promedio, y  $P_i$  es la intensidad relativa. El uso de esta ecuación se ve limitado porque  $P_i$  depende de la energía de incidencia del proyectil.

## 11.2. Instrumental de PIXE

La presentación esquemática de los elementos que integran el dispositivo experimental empleado en la técnica PIXE, así como la notación de algunos parámetros físicos básicos se observa en la figura 2.3. De acuerdo al esquema, PIXE puede ser descrito como sigue: un haz de partículas de energía  $E_0$ , colimado por un delicado sistema electro-óptico, proveniente de un acelerador tipo Van de Graaff [19] bombardea la muestra con un ángulo de incidencia  $\theta_i$  con respecto a la normal a la superficie de la muestra. La muestra está compuesta de elementos  $k=1\dots n$ , con su correspondiente número atómico  $Z_k$  y una concentración relativa dada por  $C(Z_k)$ . El número de partículas incidentes para una cierta dosis acumulada es determinado por un integrador de corriente, debe tenerse especial cuidado con los efectos de los electrones secundarios emitidos de la muestra y de los elementos de la cámara.

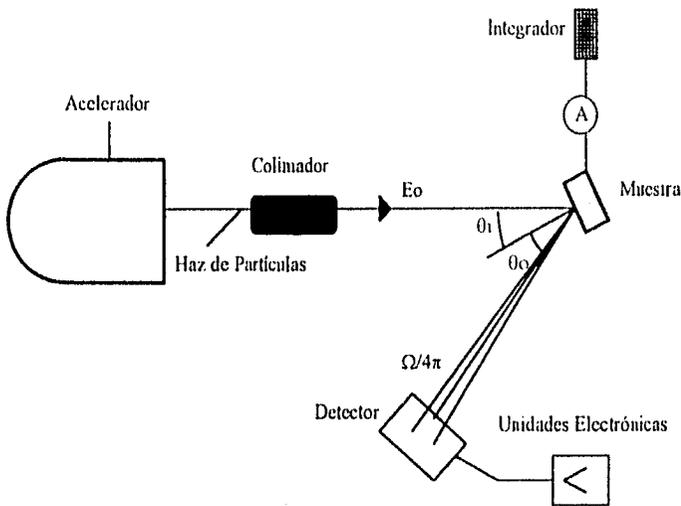


Figura 2.3. Presentación esquemática del dispositivo empleado en PIXE.

Los rayos X característicos, provenientes de la muestra con energía  $E_i(Z)$ , excitados con la sección eficaz  $\sigma_x(E_0)$  son registrados mediante un detector de Si(Li). El detector situado a un ángulo  $\theta_o$  absorbe la emisión con un ángulo sólido de  $\Omega/4\pi$  y la

señal en el detector es procesada por unidades electrónicas, en la figura 2.4 se muestra un esquema de tal arreglo, el cual está conformado de un preamplificador, un amplificador, un analizador multicanal y una computadora que almacena la información.

El transporte del haz que bombardea la muestra y la detección de los rayos X tiene lugar en un sistema de vacío producido por bombas de difusión y mecánicas. La señal captada en el detector y procesada en el analizador multicanal construirá el espectro de rayos X como consecuencia de la superposición de los picos, este espectro estará constituido de líneas X con intensidad variable  $Y(Z)$ . Por último, el espectro resultante se estudia con ayuda del programa de computadora AXIL [19] (en el capítulo III se explica con detalle este aspecto). En la figura 2.5 se observa un espectro típico obtenido por PIXE para los aerosoles atmosféricos.

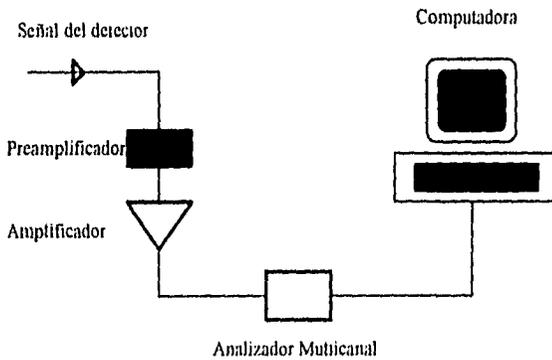


Figura 2.4. Arreglo de las unidades electrónicas para el análisis con PIXE.

Además de los rayos X producidos debido a las transiciones, en los espectros aparece una radiación de fondo y en general los picos característicos están superpuestos a dicho fondo. Las fuentes productoras de radiación de frenado son tres: radiación de frenado (Bremsstrahlung) de electrones secundarios, radiación de frenado de los proyectiles y dispersión Compton de rayos  $\gamma$  producidos en excitación de estados nucleares [17].

Los picos en el espectro PIXE presentan una forma aproximadamente gaussiana, esto se debe a las fluctuaciones en energía del detector, estas fluctuaciones determinan la resolución del sistema detector (ancho del pico) [21].

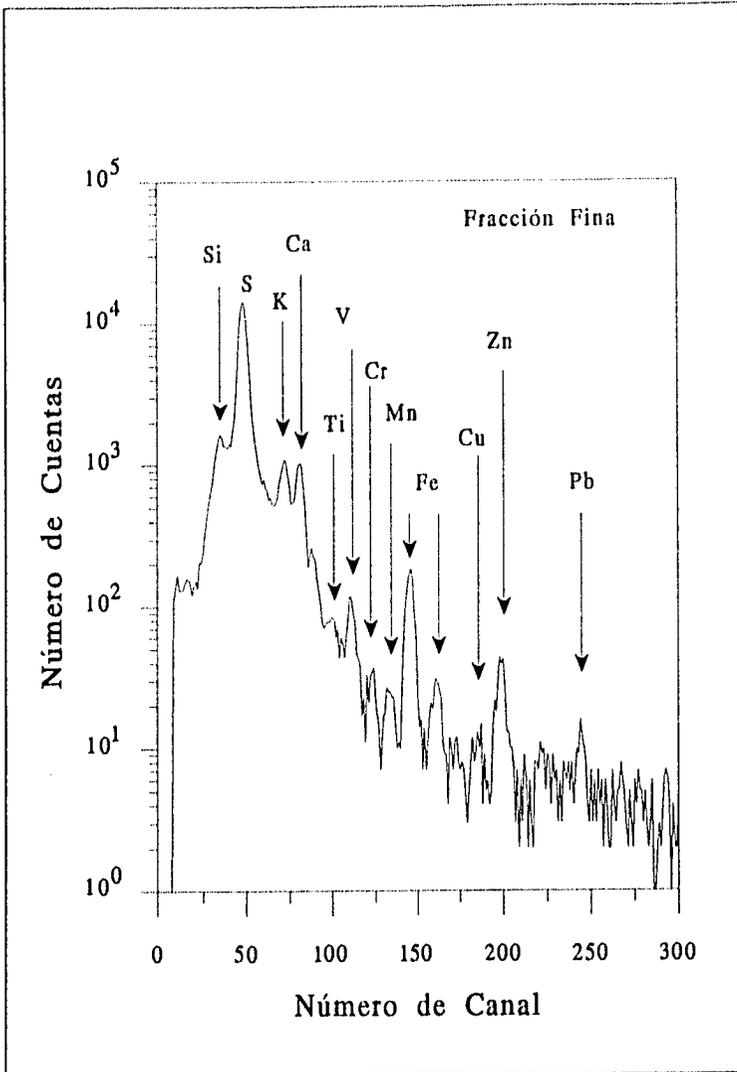


Figura 2.5. Espectro típico de PIXE para un aerosol atmosférico.

### 11.3. Calibración del sistema

El objetivo principal de la técnica PIXE es la determinación de concentraciones elementales de los constituyentes de la muestra en investigación, para llegar a este resultado es necesario la calibración del sistema, la cual consiste en la determinación de una curva de sensibilidad, esta curva se construye determinando la sensibilidad de patrones de elementos químicos. A continuación se describe la ecuación fundamental para blanco delgado y se explica como calcular la sensibilidad para las muestras patrones.

La sensibilidad es un factor que se calcula utilizando muestras patrones, en la siguiente sección se explica este aspecto.

#### 11.3.1. Ecuación para blanco delgado

Al realizar un análisis con PIXE se pueden utilizar tres tipos de blancos según su espesor: delgado, intermedio y grueso. Esta distinción se hace en virtud de que la sección eficaz de ionización puede considerarse constante para blanco delgado; además, la atenuación de rayos X que viajan hacia la superficie a partir del interior del blanco puede considerarse despreciable. En contraparte, para blanco grueso la atenuación es considerable, al igual que la pérdida de energía [16].

Para un blanco uniforme homogéneo, ignorando la pérdida de energía de los protones bombardeados y la absorción de los rayos X en la muestra, la producción de rayos X en cada pico puede calcularse usando la formula [16]:

$$Y(Z) = \varepsilon \sigma_X(E_0) \rho t Q = K(Z) \rho t Q \quad (2.7)$$

donde  $\varepsilon$  denota la eficiencia absoluta del detector,  $\sigma_X(E_0)$  es la sección eficaz de producción de rayos X como función de la energía del proyectil,  $\rho$  y  $t$  son la densidad y el espesor de la muestra respectivamente, y  $Q$  es la carga acumulada en  $\mu\text{C}$ , esta carga es determinada mediante el integrador de corriente. En la otra parte de la igualdad tenemos el factor  $K(Z)$ , que es igual al producto entre  $\varepsilon$  y  $\sigma_X(E_0)$ , y recibe el nombre de sensibilidad, este factor es una forma de caracterizar el dispositivo experimental del análisis. Además este factor puede evaluarse para cada elemento de interés.

Conociendo el factor  $K(Z)$ , se puede construir la curva de sensibilidad antes mencionada, en la figura 2.6 se ilustra una gráfica típica de la curva de sensibilidad. Para conocer tal factor se procede como sigue: se considera un patrón cuya composición es conocida, los patrones son muestras delgadas en los que la composición química elemental está certificada por el fabricante. Cuando la muestra se irradia con protones, la cantidad de rayos X detectados para el patrón ( $Y_p$ ) es obtenida usando el programa AXIL. [20]. Así de la ecuación 2.7:

$$K(Z) = \frac{Y_p}{\rho \cdot t \cdot Q} \quad (2.8)$$

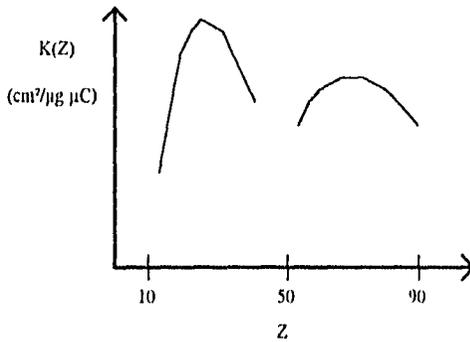


Figura 2.6. Gráfica cualitativa del factor de sensibilidad en función de número atómico.

En una muestra patrón la cantidad  $pt$  está dada como una densidad superficial, es decir en  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ . Con esto es posible determinar el factor  $K(Z)$  para cada muestra patrón y posteriormente construir la curva de sensibilidad.

## CAPITULO III

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de este trabajo consistió de dos aspectos fundamentales: el primero, la colección de muestras en los tres lugares y el segundo, el uso de la técnica PIXE para su análisis. Posteriormente se usó el programa AXIL para interpretar los espectros obtenidos y finalmente obtener las concentraciones de cada elemento.

#### III.1. Colección de Muestras

Para estudiar las características de los aerosoles presentes en la ZMCM se escogieron tres áreas de la misma. La elección de los lugares se hizo considerando que se sospecha de un elevado nivel de contaminación en ellos, los tres lugares están señalados en la figura 3.1, estos son: Ciudad Universitaria, Naucalpan y Ecatepec. Las características de estos tres lugares se describen en la tabla 3.1

Tabla 3.1 Características de los lugares de monitoreo

Sitio	Latitud	Longitud	Altitud aprox. s.n.m. (m)	Intensidad de Tránsito	Distancia a la industria (km)	Otras caracteris- ticas
Cd. Universitaria	19° 18' N	99° 10' W	2 300	Medio	2	Zona escolar
Naucalpan	19° 24' N	99° 16' W	2 500	Bajo	5	Zona residencial
Ecatepec	19° 33' N	99° 2' W	2 300	Alto	2	Zona residencial

El monitoreo se realizó en un período continuo de 3 meses una vez por semana durante 6 horas; las muestras fueron colectadas directamente del ambiente mediante una bomba que succiona aire. Las partículas sólidas se depositaron en dos tipos de filtros y la distinción de éstos se debe al tamaño de poro de los mismos. En lo siguiente se explica el funcionamiento de las unidades de monitoreo y las características de los filtros.

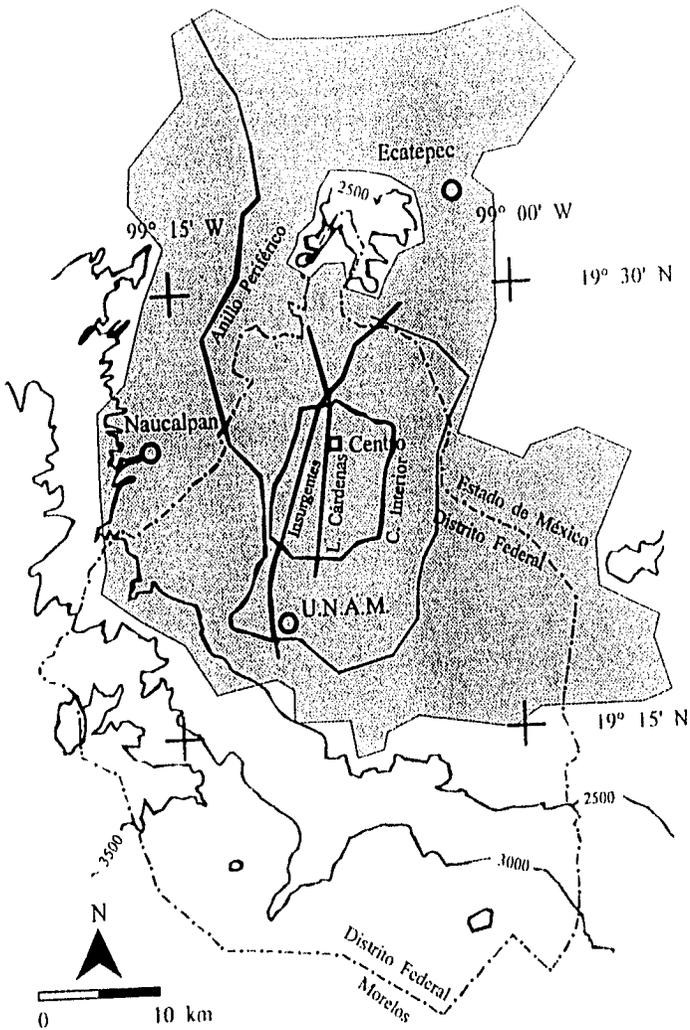


Figura 3.1. Mapa de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), mostrando los sitios de monitoreo, la mancha urbana, las principales avenidas y curvas de nivel.

### III.1.1. Unidades de Monitoreo

Las unidades empleadas para la colección de los aerosoles atmosféricos fueron proporcionadas por la Universidad de California y se denominan *SFU-500*, Unidad de Filtros Apilados serie 500 [22]. Estas pueden entenderse como un sistema de filtración de partículas. Tal unidad esta integrada por:

- Un portafiltros que contiene dos filtros; el primero captura partículas entre 2.5  $\mu\text{m}$  y 15  $\mu\text{m}$ , el segundo captura partículas menores que 2.5  $\mu\text{m}$ .
- Una bomba que permite que circule el aire a través del filtro aproximadamente a 10 L/min.
- Una boquilla en la que se eliminan partículas mayores que 15  $\mu\text{m}$ ; además, esta boquilla tiene una cubierta que impide el paso de partículas muy grandes.
- Un reloj de regulación semanal, que también se puede suplir por otro que registra el tiempo (en minutos) a partir del momento en que se encendió la unidad.
- Un medidor de flujo.
- Dos pequeños ventiladores para mantener el sistema frío y un protector solar (localizados en la parte exterior).

En la figura 3.2 se observa un esquema de las unidades empleadas para el monitoreo.

Es recomendable que al emplear las unidades se tenga un sitio apropiado para la toma de muestras. El lugar debe tener las siguientes características:

- Lejos de fuentes locales como estacionamientos, chimeneas, avenidas principales, etc.;
- Localizado en donde exista equipo de monitoreo meteorológico y de otros contaminantes;
- Fácil acceso todo el año;
- Razonablemente seguro;
- En el lugar debe haber una alimentación de energía eléctrica (120 V, 60 Hz, y no menos de 600 W).

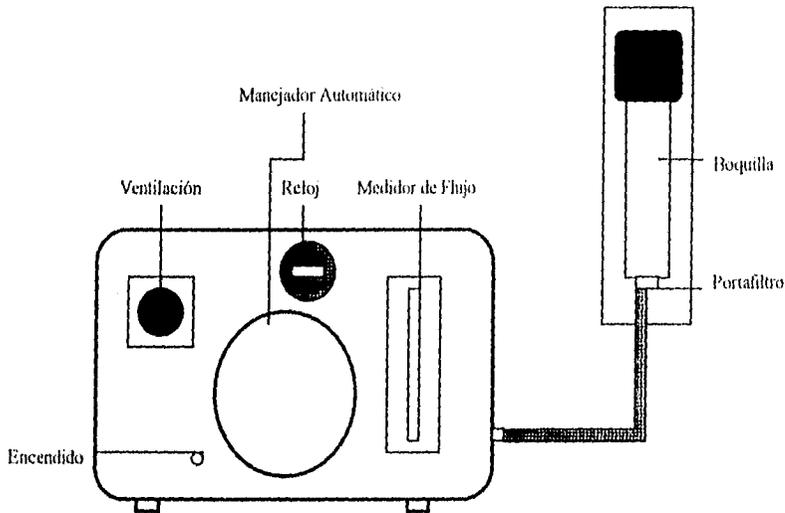
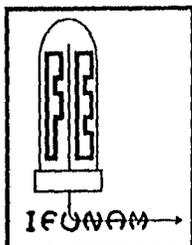


Figura 3.2. Representación esquemática de las unidades de monitoreo.

Se deben proporcionar además los siguientes datos: características geográficas del lugar (latitud, longitud, altitud sobre el nivel del mar), descripción del terreno y nombre del operador [22].

Las unidades *SFU* se colocaron en el piso y la boquilla aproximadamente a dos metros de altura; esto se hizo para evitar que en los filtros se depositara en su mayoría el polvo del suelo debido a la turbulencia en el aire en las cercanías del piso. Además, se consideró una altura representativa respecto a la que cotidianamente respiramos.

Para almacenar los datos de la fecha y hora en los que se tomaban muestras se utilizaron hojas de registro en las que se señalaron las características referentes al portafiltro y a la unidad de monitoreo. En la figura 3.3 se muestra la hoja de registro que se utilizó. Se hizo un promedio de flujo inicial y final, y multiplicando por el tiempo transcurrido durante el muestreo se obtuvo el volumen bombeado por las unidades *SFU*.



**INSTITUTO DE FISICA**  
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
 DEPARTAMENTO DE FISICA EXPERIMENTAL  
 Apartado Postal 20-364  
 México, D.F. 01000  
 TEL: (5) 622-5005; 622-5029  
 FAX: (5) 622-5009

**HOJA DE REGISTRO**  
**RED DE MONITOREO DE AEROSOL FINOS**

**Localización**

Sitio: \_\_\_\_\_ Nombre de Sitio: \_\_\_\_\_  
 Filtro: \_\_\_\_\_ Fecha de carga en IFUNAM: \_\_\_\_\_

**Fecha y Hora de Cambios de Portafiltro**

Desde: Día: \_\_\_\_\_ Hora: \_\_\_\_\_ Hasta: Día: \_\_\_\_\_ Hora: \_\_\_\_\_

**Lectura del Medidor**

Inicio: \_\_\_\_\_ min *(La última cifra en el medidor son décimas de minuto)*  
 Final: \_\_\_\_\_ min  
 Tiempo Transcurrido: \_\_\_\_\_ min

**Flujo**

Flujo inicial: \_\_\_\_\_ litros/min  
 Flujo final: \_\_\_\_\_ litros/min  
*(El flujo inicial deben ser 10 litros/min, marcados por la parte superior de la esferita)*

**Condiciones del día en que se toma la muestra**

- Condición de la caja de la unidad**  
 Seca     Húmeda     Hielo     Nieve  
**Condición del tiempo**  
 Normal     Lluvia     Polvo     Neblina     Nieve  
**Cielo**  
 Despejado     Medio nublado     Nublado  
**Visibilidad**  
 Limpio     Humo     Bruma     Polvo  
**Viento**  
 Quieto     Brisa     Viento intenso

**Comentarios del operador**

Figura 3.3. Hoja de registro de aerosoles atmosféricos.

### III.1.2. Filtros de Teflon y Nuclepore

Es importante que los aerosoles sean colectados de manera eficiente, por tal motivo recientemente han sido diseñados varios tipos de filtros especiales para hacer análisis con PIXE. Este es el caso de los filtros de policarbonato (Nuclepore fabricado por *Costar Scientific Corporation* en Cambridge, MA) y Teflon (fabricado por *Gelman Sciences*, en Ann Arbor, Michigan) El haz de protones que bombardea la muestra generalmente no causa daños en ella. Otra ventaja es que la atenuación de rayos X y la pérdida de energía del ion son tan pequeños que no introducen ningún error significativo y puede utilizarse la aproximación de blanco delgado.

Los filtros de Teflon y policarbonato están hechos con diferente tamaño de poro y se usan para separar los aerosoles en tamaños diversos [23]. El diseño toma en cuenta la distribución del tamaño de los aerosoles. En la figura 1.1 del capítulo I se encuentra una representación de ésta, que es trimodal, el primer máximo corresponde a los aerosoles cuyo diámetro es muy pequeño, en tanto que los dos siguientes corresponden a partículas gruesas y finas. Los aerosoles de interés en este trabajo son estos últimos, en este caso la distribución es bimodal. En la figura 3.4 se observa esta característica. Las partículas gruesas o formadas mecánicamente con un diámetro promedio de  $20\ \mu\text{m}$ , son principalmente de origen natural y consisten típicamente de polvo levantado por el viento. Las partículas finas son principalmente antropogénicas. Estas dos distribuciones tienen diferentes efectos, y esta es una razón por la cual conviene separar las dos fracciones. Las partículas finas penetran en el pulmón, en tanto que las partículas gruesas se introducen en la nariz y garganta. Un diseño natural es por lo tanto introducir un tamaño de poro de  $3\ \mu\text{m}$  de diámetro para los filtros de Teflon y  $8\ \mu\text{m}$  para los filtros de Nuclepore. En los filtros de Teflon se depositan en su mayoría partículas de  $2.5\ \mu\text{m}$  o menores, los filtros de policarbonato capturan partículas entre  $2.5\ \mu\text{m}$  y  $15\ \mu\text{m}$ .

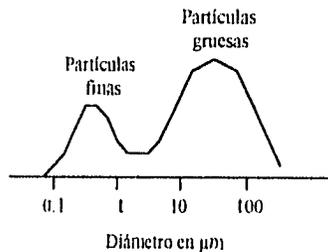


Figura 3.4 Distribución típica de aerosoles atmosféricos

Los filtros son colocados en el portafiltros antes mencionado. En la figura 3.5 se ilustra el mismo.

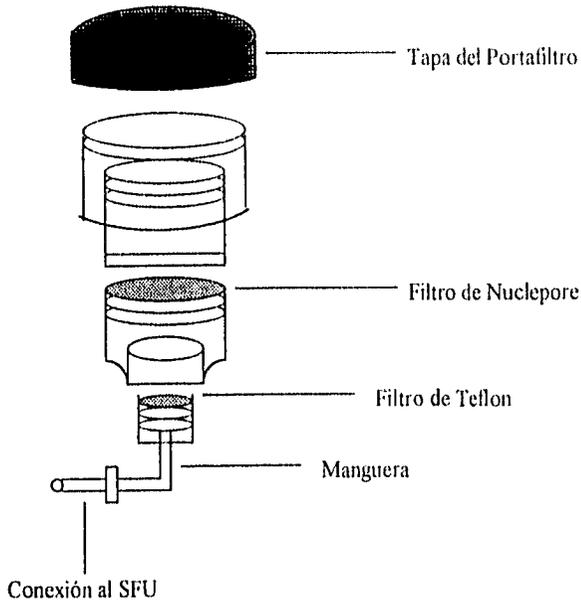


Figura 3.5 Esquema del portafiltros

### Preparación de los filtros

Cuando se trabaja con filtros de Teflon y Nuclepore resulta difícil su manejo, pues se acumula en ellos carga estática. Antes de que los filtros sean pesados y posteriormente se depositen partículas, son expuestos a una fuente de  $^{241}\text{Am}$  para reducir esta carga estática. Los filtros son pesados antes y después de que se depositen los aerosoles; esto es con la finalidad de conocer la concentración de la masa gravimétrica para ambas fracciones, que se calcula mediante la siguiente relación:

$$MG = \frac{m_f - m_i}{V} \quad (3.1)$$

donde  $m_f$  y  $m_i$  son las masas antes y después de que se depositen las partículas sobre los filtros respectivamente, y  $V$  es el volumen de aire bombeado a través de los filtros; en el capítulo IV se encuentran los resultados correspondientes. Las masas de los filtros fueron obtenidas utilizando una balanza analítica marca OHAUS, modelo GA200D (Sensibilidad 0.01 mg, resolución 0.01 mg). A cada filtro se le asignó una etiqueta característica, señalando el lugar y fecha de exposición.

La incertidumbre en la masa gravimétrica se calculó a partir de la relación [24]:

$$\delta MG = \sqrt{\left(\frac{\partial MG}{\partial m_f}\right)^2 \delta m_f^2 + \left(\frac{\partial MG}{\partial m_i}\right)^2 \delta m_i^2 + \left(\frac{\partial MG}{\partial V}\right)^2 \delta V^2}$$

### III.2. Arreglo Experimental para el Análisis

El análisis de las muestras fue realizado en el acelerador Van de Graaff de 5.5 MV del IFUNAM, con ayuda del personal del Departamento de Física Experimental de este laboratorio. Este análisis se lleva a cabo en una cámara especial (figura 3.6). La cámara está provista de un portamuestras con capacidad para 7 muestras, diseñado así con la finalidad de agilizar el análisis, pues cada vez que el portamuestras se introduce a la cámara debe hacerse vacío en la misma. También dentro de la cámara se encuentra el detector de Si(Li), que opera en conjunto con un sistema electrónico para finalmente obtener el espectro de rayos X característicos. En lo que sigue se explica las consideraciones hechas respecto al portamuestras y el funcionamiento del sistema de detección.

El detector de Si(Li) es parte fundamental en el análisis. Para obtener una información confiable es necesario conocer la sensibilidad en función del número atómico de los elementos en la muestra, la cual a su vez es función de la eficiencia del detector [25].

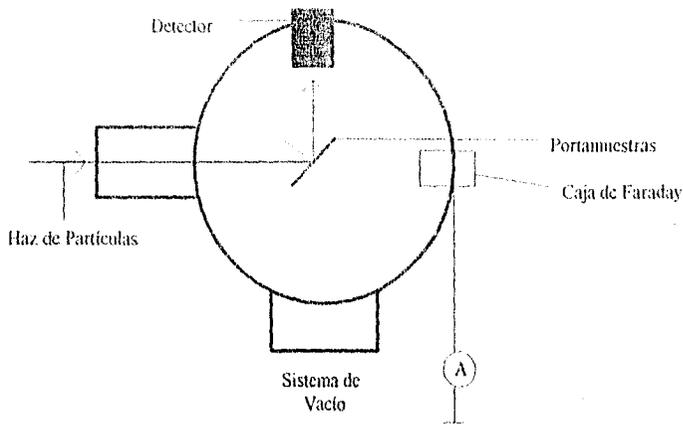


Figura 3.6. Cámara de irradiación para el análisis con PIXE.

Las condiciones experimentales en las que se realizó el análisis fueron las siguientes:

- Energía del haz de protones: 2.2 MeV
- Campo Magnético: 0.343 T
- Corriente del haz: 2 nA

### III.2.1. Portamuestras

El portamuestras colocado en el interior de la cámara de irradiación se va cambiando de posición de manera que el haz incida en cada muestra. Cuando este dispositivo no es totalmente recto o perfectamente vertical, el ángulo sólido  $\Omega/4\pi$  con el que el detector absorbe la emisión de rayos X no es constante, y se tiene por lo tanto que los espectros correspondientes a posiciones distintas en el portamuestras son inconsistentes, aún para una misma muestra. Al realizar este análisis se presentó este problema; por tal motivo se hizo una corrección en la que se tomó como referencia una posición en particular.

Para obtener el factor de corrección geométrico correspondiente a cada posición se procedió como sigue: se colocó una muestra patrón en cada una de las 7 posiciones en el portamuestras (en este caso se usó el patrón de Fe), y usando la ecuación 2.8 se obtuvo la sensibilidad  $K(Fe)$  para cada posición. En la figura 3.7 se observa la gráfica de

sensibilidad del patrón de Fe en función de la posición en el portamuestras. El factor  $K(Fe)$ , es decir, la sensibilidad del Fe, debería ser aproximadamente el mismo independientemente de la posición, y en la gráfica se observan notables variaciones en este factor. Para corregir esto se tomó como referencia la sensibilidad obtenida en la posición 2 del portamuestras. Así, el factor de corrección correspondiente a cada posición resultó ser:

$$f_{ci} = \frac{K_2(Fe)}{K_i(Fe)} \quad (3.2)$$

en donde  $f_{ci}$  es el factor de corrección correspondiente a la posición  $i$ ,  $K_2(Fe)$  y  $K_i(Fe)$  son las sensibilidades del Fe en las posiciones 2 e  $i$ , respectivamente. El factor de corrección se aplicó a cada muestra para obtener las concentraciones de los elementos, dependiendo de su posición en el portamuestras. En la tabla 3.2 se encuentra el factor de corrección asociado a cada posición.

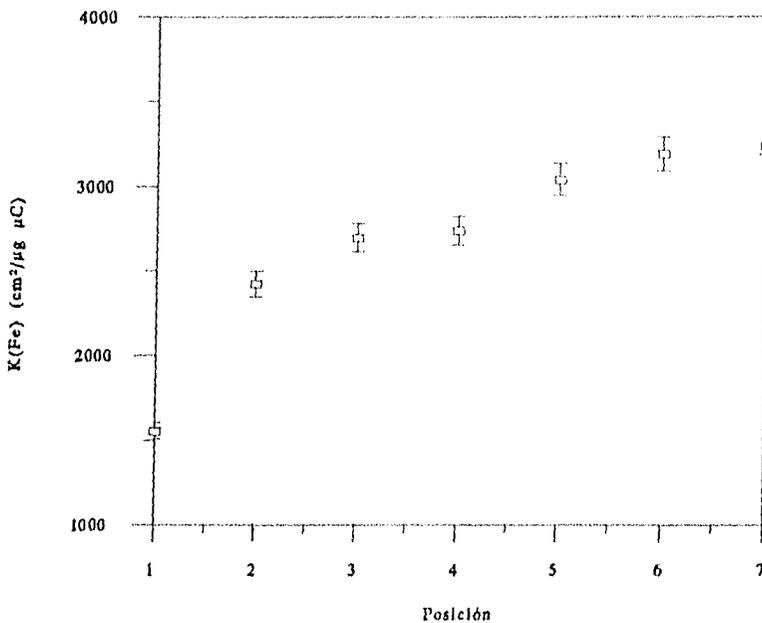


Figura 3.7. Sensibilidad del Fe para distintas posiciones en el portamuestras.

Tabla 3.2. Factor de corrección por la posición en el portamuestras

Posición	$f_{ci}$
1	$1.5 \pm 0.068$
2	$1.0 \pm 0.044$
3	$0.89 \pm 0.039$
4	$0.88 \pm 0.039$
5	$0.80 \pm 0.035$
6	$0.76 \pm 0.033$
7	$0.75 \pm 0.025$

### III.2.2. Sistema de Detección

El análisis de un espectro de energía de los rayos X que inciden sobre un detector de radiación depende fundamentalmente de la posibilidad de amplificar y dar forma a los pulsos que provienen del detector. Para ello se asocia a éste una serie de circuitos electrónicos que permiten dar esas formas y ampliificaciones a las señales producidas en el detector. Tales circuitos constituyen lo que se conoce como sistema de detección.

El sistema de detección está compuesto por un detector de estado sólido, un preamplificador, un amplificador, un analizador multicanal y una computadora. En lo siguiente se describen brevemente cada uno de estos componentes [26].

#### Detector de Si(Li)

Una pastilla detectora de Si (Li) consta de una tableta de semiconductor intrínseco *i* colocada entre dos obleas delgadas de semiconductores extrínsecos: una de tipo *p* (exceso de huecos) y otra de tipo *n* (exceso de electrones). Este arreglo se conoce como diodo *p-i-n*, y para operarlo como detector de rayos X se requiere la aplicación de un voltaje de polarización inverso.

Cuando un fotón de rayos X es absorbido en la región activa del detector, la energía que éste deposita se emplea en la creación de una pareja electrón-hueco. El campo eléctrico suministrado por el voltaje de polarización induce una corriente de portadores que es en teoría proporcional a la energía del fotón incidente.

### **Preamplificador**

La tarea de este dispositivo consiste en recoger la señal (pulso o voltaje) del detector y aumentar su amplitud hasta un tamaño procesable por el amplificador. La señal de voltaje en el preamplificador mantiene la proporcionalidad de la energía depositada en el detector.

Otra de las funciones de un preamplificador es proporcionar al detector los voltajes de polarización inversa necesarios para su funcionamiento. En general esta función se lleva a cabo a través de una resistencia de carga conectada al circuito principal del preamplificador.

### **Amplificador**

El amplificador toma la señal del preamplificador y la aumenta de manera que su tamaño sea accesible a los dispositivos siguientes. Además de aumentarla le proporciona una cierta forma, con la finalidad de evitar el apilamiento que consiste en la suma de dos pulsos si el tiempo que los separa es demasiado corto. También se desea mejorar el cociente señal-ruido y se ha encontrado que el amplificador más adecuado para ello es el de forma gaussiana.

### **Analizador Multicanal (MCA)**

El analizador multicanal recibe las señales de diferentes amplitudes provenientes del amplificador, las clasifica según su amplitud, y acumula el número de pulsos de una cierta altura. De este modo registra el espectro de energía de la radiación incidente. El MCA puede ser considerado como una sucesión de SCA (Analizador Monocanal), el cual produce un pulso de altura constante cuando recibe uno que cae dentro de un intervalo de amplitud específica.

### III.3. El programa AXIL

Cuando se tiene un espectro obtenido mediante la técnica PIXE se necesita calcular el número de rayos X característicos de cada elemento (ec. 2.8). Para esto se emplea un programa de cómputo llamado AXIL, el cual permite obtener el área bajo cada pico en el espectro. Cuando tenemos un espectro observamos un fondo continuo de rayos X y una serie de picos superpuestos, cuya forma es aproximadamente gaussiana como se muestra en la figura 3.8, donde  $N$  es el número de cuentas de rayos X y  $E$  es la energía de los rayos X. Para obtener el área de cada pico se irradian filtros limpios de Teflon y Nuclepore y antes de hacer el ajuste con el programa AXIL se restó el fondo debido a estos filtros limpios respectivamente. El programa permite establecer el fondo del espectro para que el área bajo cada pico sea sólo la que corresponde al elemento en cuestión. También es posible seleccionar una región de interés, que está relacionada con los elementos que sospechamos se encuentran en la muestra. De esta manera es posible obtener el número de rayos X característicos correspondientes a cada elemento.

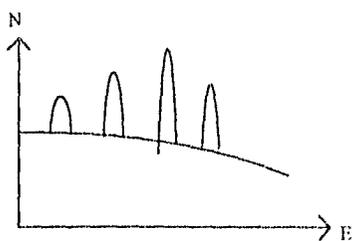


Figura 3.8. Representación esquemática de un espectro usando PIXE.

Los picos en el espectro corresponden a rayos X K o rayos X L dependiendo del elemento; a su vez, los rayos X K pueden ser  $K_{\alpha}$  o  $K_{\beta}$ . El pico correspondiente a  $K_{\beta}$  de un elemento se encuentra junto al pico  $K_{\alpha}$  del mismo elemento. En algunas ocasiones ocurre que debido a la cercanía entre las energías correspondientes a la  $K_{\beta}$  de un elemento y la energía  $K_{\alpha}$  del siguiente, hay un traslape en los picos. Para solucionar este problema se hace una corrección en los elementos en los que ocurre este traslape. En el capítulo IV se trata este aspecto.

### III.4. Concentración

Para obtener la cantidad que finalmente interesa, es decir, la concentración de cada elemento, se considera solamente el área bajo la curva de los picos  $K_{\alpha}$  para los elementos Al- Zn, y  $L_{\alpha}$  para el Pb. La concentración de cada elemento se obtiene mediante la siguiente relación:

$$C = \frac{C_F A}{V} \quad (3.3)$$

donde  $C_F$  es concentración por unidad de área de un elemento particular, más adelante se encuentra la expresión explícita para  $C_F$ ,  $A$  es el área del filtro y  $V$  es el volumen de aire bombeado a través del filtro. La cantidad  $C_F$  está dada por la expresión:

$$C_F = \frac{Y_M}{K_a(Z)Q_M} \quad (3.4)$$

donde  $Y_M$  es el área bajo el pico del elemento en cuestión,  $K_a(Z)$  es la sensibilidad también de ese elemento, el subíndice  $a$  del factor de sensibilidad se refiere a un ajuste que se hizo usando cuadrados mínimos. Finalmente,  $Q_M$  es la carga con que se irradió la muestra. Usando la ec. 3.3 se obtuvo la concentración para cada elemento en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para los tres sitios de la ZMCM donde se recolectaron las muestras.

Las incertidumbres en las concentraciones se obtienen a partir de la siguiente relación [24]:

$$\mu_C^2(C) = \mu_A^2(C) + \mu_B^2(C) \quad (3.5)$$

donde  $\mu_C(C)$  es la incertidumbre combinada de la concentración, que se calcula sumando las incertidumbres de tipo  $A$  y  $B$ , respectivamente. En lo siguiente se explica cómo se obtienen  $\mu_A(C)$  y  $\mu_B(C)$ .

Para calcular la incertidumbre tipo A:

$$\mu_A = \frac{\sigma}{n} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}}}{n} \quad (3.6)$$

donde  $C_i$  es la concentración de un elemento para una muestra en particular,  $\bar{C}$  es la concentración promedio en la muestra para ese elemento y  $n$  es el número de muestras.

Para calcular la incertidumbre tipo B:

$$\mu_B = \frac{1}{n} \sqrt{(\delta C_1)^2 + (\delta C_2)^2 + \dots + (\delta C_n)^2} \quad (3.7)$$

donde  $\delta C_1$  hasta  $\delta C_n$  son las incertidumbres de las concentraciones de cada elemento para las  $n$  muestras. Cada una de estas  $\delta C_i$  se calcula a partir de:

$$\delta C = \sqrt{\left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)^2 \delta A^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial C_F}\right)^2 \delta C_F^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial V}\right)^2 \delta V^2} \quad (3.8)$$

la incertidumbre  $\delta C_F$  es decir la incertidumbre correspondiente a la concentración por unidad de área se calcula de manera análoga usando la ecuación 3.4. Las incertidumbres  $\delta A$ , y  $\delta V$  corresponden respectivamente al área del filtro, y al volumen bombeado a través de los filtros.

De esta manera se calcularon las concentraciones y sus correspondientes incertidumbres. En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos.

## CAPITULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para ambas fracciones: fina y gruesa; es decir las concentraciones en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para cada elemento químico encontrado mediante el análisis en los filtros de Teflon y Nuclepore.

En primer lugar se presenta la curva de sensibilidad experimental y el ajuste correspondiente a la misma. Posteriormente se exponen las concentraciones encontradas en cada zona y finalmente se hace una comparación entre estos resultados.

#### IV. 1. Curva de Sensibilidad

La curva de sensibilidad es un aspecto muy importante en el análisis, pues es una forma de caracterizar el dispositivo experimental. Como se expuso en el capítulo II el factor de sensibilidad está relacionado con la eficiencia del detector y con la sección eficaz de producción de rayos X a partir de la ec. 2.7.

A partir de la ecuación 2.8 se calculó el factor de sensibilidad para los siguientes patrones: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Sr, Cd, I, Tl, Pb y Bi. Para los patrones Al-Se se consideraron las líneas  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  para calcular  $K(Z)$ , las líneas  $L_{\alpha}$  se usaron para los patrones restantes. Además se efectuó la corrección mencionada en el capítulo III debida a la posición en el portamuestras. En la figura 4.1 se presenta la curva de sensibilidad experimental y ajustada. Este ajuste se hizo utilizando cuadrados mínimos.

#### IV. 2. Concentraciones

A partir de este momento se denotarán como fracción fina y gruesa a las partículas encontradas en los filtros de Teflon y Nuclepore, respectivamente. Usando el programa AXIL se calculó el área bajo el pico de cada elemento en cada espectro individual. A partir de las ecuaciones 3.3 y 3.4, aplicando el factor de corrección dependiendo de la posición de la muestra en el portamuestras y considerando el factor de sensibilidad para cada elemento, se calculó la concentración en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para las

fracciones fina y gruesa en los tres sitios de recolección de muestras. A continuación se exponen estos resultados.

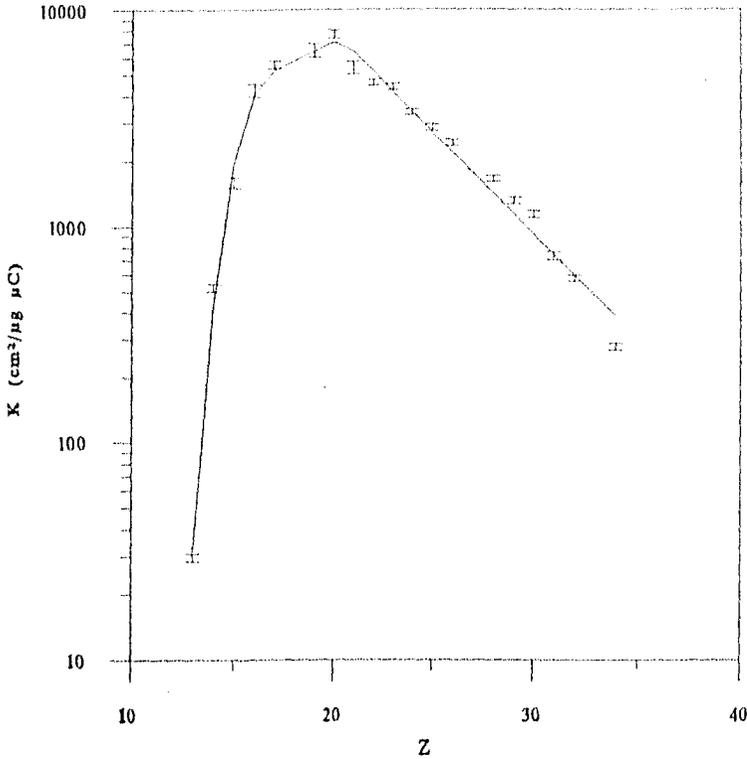


Figura 4.1. Curva de sensibilidad experimental y ajuste de la misma en función del número atómico.

#### IV. 2.1. Concentraciones en la fracción fina

A partir del análisis efectuado se detectó la presencia de 15 elementos para la fracción fina. En la tabla 4.1 se presentan las concentraciones promedio (media) en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  encontradas en los tres lugares: Ciudad Universitaria, Naucalpan y Ecatepec.

Usando la relación 3.1 se calculó la masa gravimétrica para la fracción fina; estos resultados también se presentan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Concentraciones promedio para la fracción fina de los aerosoles y masa gravimétrica ( $\mu\text{g} / \text{m}^3$ ).

Elemento	C. Universitaria	Naucalpan	Ecatepec
MG	72 $\pm$ 7	59 $\pm$ 6	50 $\pm$ 6
Al	3.0 $\pm$ 0.42	0.17 $\pm$ 0.054	0.91 $\pm$ 0.19
Si	1.8 $\pm$ 0.15	2.0 $\pm$ 0.17	1.9 $\pm$ 0.17
P	0.22 $\pm$ 0.023	0.16 $\pm$ 0.019	0.18 $\pm$ 0.020
S	3.5 $\pm$ 0.30	2.6 $\pm$ 0.28	2.7 $\pm$ 0.34
Cl	0.14 $\pm$ 0.014	0.11 $\pm$ 0.012	0.13 $\pm$ 0.014
K	0.45 $\pm$ 0.039	0.41 $\pm$ 0.039	0.39 $\pm$ 0.038
Ca	0.33 $\pm$ 0.026	0.46 $\pm$ 0.033	0.41 $\pm$ 0.015
Ti	0.031 $\pm$ 0.0032	0.03 $\pm$ 0.0033	0.026 $\pm$ 0.0031
V	0.037 $\pm$ 0.0054	0.038 $\pm$ 0.0053	0.032 $\pm$ 0.0054
Cr	0.013 $\pm$ 0.0021	0.011 $\pm$ 0.0019	0.0078 $\pm$ 0.00091
Mn	0.0076 $\pm$ 0.0016	0.014 $\pm$ 0.0025	0.0079 $\pm$ 0.00062
Fe	0.35 $\pm$ 0.021	0.37 $\pm$ 0.027	0.24 $\pm$ 0.019
Cu	0.017 $\pm$ 0.0041	0.021 $\pm$ 0.0049	0.012 $\pm$ 0.0093
Zn	0.090 $\pm$ 0.012	0.13 $\pm$ 0.018	0.098 $\pm$ 0.013
Pb	0.12 $\pm$ 0.012	0.25 $\pm$ 0.059	0.097 $\pm$ 0.029

En la tabla 4.1 aparecen las concentraciones de los elementos que se detectaron por lo menos en un 50 % de las muestras en cada sitio, es decir en algunas muestras correspondientes a la fracción fina se encontraron concentraciones de elementos, pero no se indican en la tabla 4.1 pues esta concentración no fué significativa.

Con la información obtenida acerca de las constituyentes elementales de las partículas suspendidas depositadas en los filtros de Teflon se pueden estimar concentraciones debidas a las partículas provenientes del suelo, sulfatos de amonio y potasio que no proviene del suelo (KNS). La concentración correspondiente al suelo se evalúa a partir de los elementos originados en él (Al, Si, Ca, Ti, y Fe), la relación que se utiliza es la siguiente [27]:

$$\begin{aligned} \text{Suelo} = & 2.20\text{Al} + 2.49\text{Si} + 1.63\text{Ca} \\ & + 1.94\text{Ti} + 2.38\text{Fe} \end{aligned} \quad (4.1)$$

donde Al, Si, Ca, Ti, y Fe son las concentraciones de los elementos, respectivamente. La fórmula se obtiene a través de los óxidos formados y de la corteza terrestre. La concentración de potasio que no proviene del suelo y relacionado con el humo se puede conocer mediante la siguiente fórmula:

$$\text{KNS} = \text{K} - 0.52\text{Fe} \quad (4.2)$$

en la cual K y Fe son las concentraciones elementales. El factor 0.52 proviene de la fracción de la corteza terrestre. Los sulfatos de amonio se evalúan a partir de la relación:

$$\text{Sulfato} = 4.125\text{S} \quad (4.3)$$

en donde S representa la concentración de azufre; esta ecuación se obtiene de la fracción de sulfato de amonio a la masa de azufre en el compuesto. A continuación se presenta la tabla con las concentraciones descritas anteriormente.

Tabla 4.2. Concentraciones debidas a las partículas provenientes del suelo, sulfatos de amonio y potasio que no proviene del suelo en  $\mu\text{g} / \text{m}^3$ .

	Suelo	KNS	Sulfato
<b>C. Universitaria</b>	13 ± 1.0	0.27 ± 0.040	14 ± 1.2
<b>Naucaipan</b>	7.0 ± 0.45	0.22 ± 0.041	11 ± 1.2
<b>Ecatepec</b>	8.0 ± 0.64	0.27 ± 0.039	11 ± 1.4

Se observa que el valor de la masa gravimétrica presentado en la tabla 4.1 para cada sitio es mayor que la suma de las contribuciones debidas a las partículas provenientes del suelo, sulfatos de amonio y potasio no proveniente del suelo, lo cual resulta lógico, pues esto significa que la masa restante se debe a los otros elementos encontrados, así como a los elementos que no se pueden detectar mediante la técnica PIXE como nitratos y compuestos orgánicos.

En general los aerosoles intervienen en procesos físicos y químicos con la atmósfera, dando origen a otras partículas y compuestos, como es el caso de la lluvia ácida. La lluvia ácida ocasiona daños principalmente a monumentos y construcciones. El ozono formado a partir de óxidos de nitrógeno presentes en la atmósfera daña la vegetación. Sin embargo, resultan de mayor importancia los aerosoles que ocasionan daños a la salud. Más adelante se discute este aspecto y se comparan las concentraciones elementales en los tres sitios de la ZMCM.

#### IV.2.2. Concentraciones en la fracción gruesa

De la misma forma que para los elementos correspondientes a la fracción fina se obtuvo un promedio de la masa gravimétrica y la concentración de cada elemento para la fracción gruesa. Se detectó la presencia de 11 elementos, en la tabla 4.3 se presentan estos resultados.

Tabla 4.3. Concentraciones promedio para la fracción gruesa de los aerosoles y masa gravimétrica ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Elemento	C. Universitaria	Naucalpan	Ecatepec
MG	79 $\pm$ 4.5	150 $\pm$ 5.3	130 $\pm$ 5.7
Si	11 $\pm$ 0.86	17 $\pm$ 1.5	15 $\pm$ 1.2
S	1.1 $\pm$ 0.12	1.0 $\pm$ 0.96	1.1 $\pm$ 0.12
Cl	0.88 $\pm$ 0.061	0.89 $\pm$ 0.068	1.2 $\pm$ 0.087
K	0.91 $\pm$ 0.086	1.4 $\pm$ 0.15	1.4 $\pm$ 0.14
Ca	5.2 $\pm$ 0.32	6.5 $\pm$ 0.49	6.8 $\pm$ 0.45
Ti	0.30 $\pm$ 0.028	0.31 $\pm$ 0.026	0.33 $\pm$ 0.017
V	0.042 $\pm$ 0.0069	0.037 $\pm$ 0.0067	0.033 $\pm$ 0.0059
Cr	0.073 $\pm$ 0.010	0.068 $\pm$ 0.010	0.062 $\pm$ 0.0095
Mn	0.066 $\pm$ 0.010	0.074 $\pm$ 0.012	0.075 $\pm$ 0.011
Fe	3.1 $\pm$ 0.20	3.6 $\pm$ 0.27	3.4 $\pm$ 0.22
Zn	0.092 $\pm$ 0.02	0.12 $\pm$ 0.025	0.10 $\pm$ 0.022

Con respecto a las incertidumbres obtenidas en las tablas 4.1 y 4.3, se observa que estas oscilan entre el 5 % y el 15 % de la concentración promedio, aunque en

algunos casos como Pb y Mn que presentan concentraciones muy bajas, la incertidumbre es muy grande.

#### IV. 3. Comparación entre los aerosoles atmosféricos de las tres áreas

La finalidad de este trabajo es comparar cuantitativamente las concentraciones de elementos encontrados para ambas fracciones en las tres áreas: Ciudad Universitaria, Naucalpan y Ecatepec. En las figuras 4.2 y 4.3 se presentan gráficas de barras correspondientes a las concentraciones fina y gruesa, respectivamente, para las tres zonas.

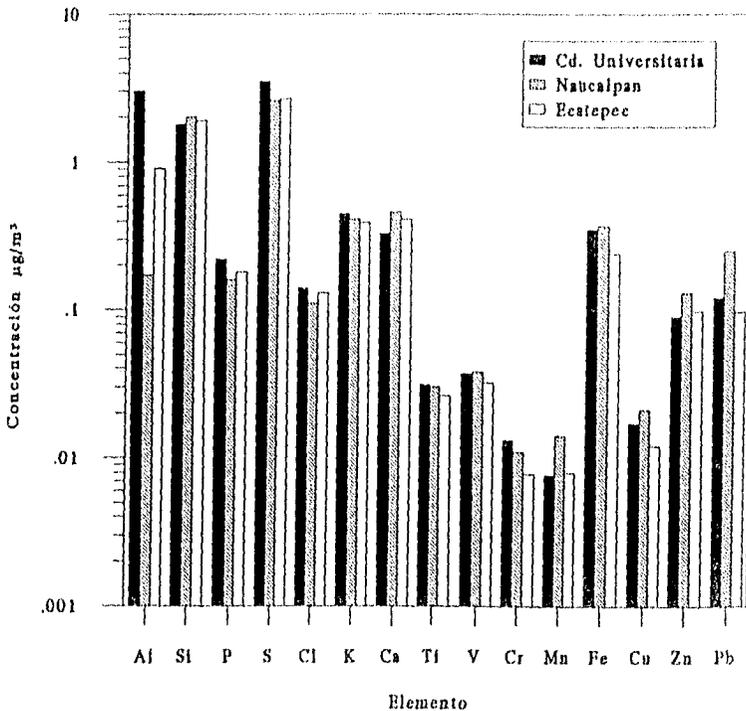


Figura 4.2. Concentraciones promedio correspondientes a la fracción fina en las tres áreas de la ZMCM.

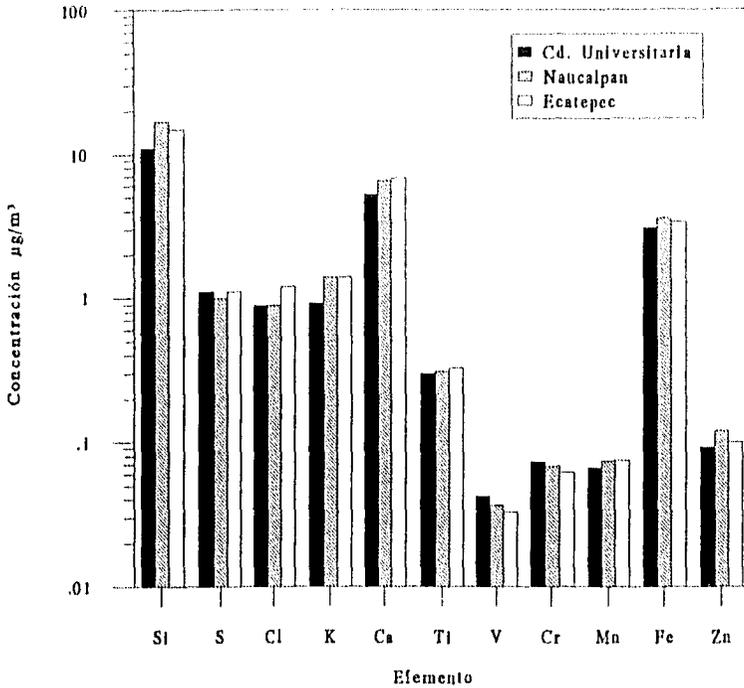


Figura 4.3. Concentraciones promedio correspondientes a la fracción gruesa en las tres áreas de la ZMCM.

En el capítulo I (tabla 1.1) se señalan algunos elementos y sus efectos al sobrepasar la norma establecida; además estos elementos están agrupados de acuerdo a su origen. Como se observa en esta tabla las normas se establecen en un periodo de 24 horas; el estudio realizado en este trabajo consistió en la colección de muestras en periodos de 6 horas, por tal motivo la comparación no es del todo equivalente.

De forma análoga que en la tabla 1.1 para la fracción fina se agruparon las concentraciones de elementos provenientes del suelo, además de evaluar la contribución debida al mismo.

A continuación se hace una breve comparación cuantitativa de las concentraciones promedio en los tres lugares, mencionando los elementos que se detectaron por medio del análisis y que coinciden con los que se encuentran en la tabla 1.1.

### **Aluminio**

Este elemento solamente se detectó en la fracción fina, lo que significa que en su mayoría estas partículas pueden penetrar en el tracto respiratorio, además de causar irritación en las mucosas cuando la concentración excede la norma establecida. De la figura 4.2 se observa que Ciudad Universitaria fue el lugar en el que se encontró la mayor concentración, siguiéndole Ecatepec y finalmente Naucalpan. Debe señalarse sin embargo que la concentración promedio obtenida para este elemento resultó alta debido a que en uno de los días que se tomaron las muestras la concentración que se detectó fue muy alta, pues en lo que respecta a los otros días en que se colectaron las muestras la concentración fue similar a la encontrada en Naucalpan y Ecatepec.

### **Silicio**

Como se observa en la tabla 1.1 la presencia de Silicio no causa afecciones a la salud. En realidad este elemento es abundante en el suelo, lo que se ve reflejado en la alta concentración en la fracción gruesa, aunque también se detectó Silicio en la fracción fina. Para ambas fracciones hubo mayor concentración en Naucalpan, posteriormente en Ecatepec y finalmente en Ciudad Universitaria.

### **Azufre**

Este elemento se detectó en ambas fracciones. Con respecto a la fracción fina la mayor concentración se detectó en Ciudad Universitaria, en tanto que la concentración en Naucalpan y Ecatepec fue casi la misma. Para la fracción gruesa se encontraron concentraciones muy similares para los tres lugares. El Azufre se encuentra en el grupo de los combustibles. Los efectos de este elemento sobre la salud son irritación de mucosas y tracto respiratorio superior.

### **Potasio**

Este elemento se encuentra agrupado junto con los elementos provenientes del suelo, por tal motivo se obtuvo una concentración mayor para la fracción gruesa, aunque también se detectó en la fracción fina. Las concentraciones fueron

aproximadamente constantes en los tres sitios. La presencia de este elemento en la atmósfera causa irritación, aunque la norma no ha sido establecida.

### **Calcio**

El Calcio es un elemento que causa daño al tracto respiratorio superior, fue encontrado en ambas fracciones, siendo la mayor concentración en Naucalpan y la menor en Ciudad Universitaria, con respecto a la fracción fina. Para la fracción gruesa la concentración más alta se detectó en Ecatepec y la más baja se encontró en Ciudad Universitaria.

### **Titanio**

Las concentraciones de Titanio fueron muy bajas para ambas fracciones, el daño que ocasiona al sobrepasar la norma es irritación. Este también se encuentra en el grupo de los elementos provenientes del suelo.

### **Vanadio**

El Vanadio es un elemento que se encuentra en el grupo de los combustibles, los efectos del mismo al sobrepasar la norma son irritación de ojos y piel. Las concentraciones encontradas fueron muy similares para la fracción fina en los tres lugares, en tanto que para la fracción gruesa en el área de Ciudad Universitaria se encontró que la concentración fué un poco mayor que en los otros sitios.

### **Cromo**

Este elemento se encuentra en el grupo de los combustibles, sus efectos sobre la salud son graves, es cancerígeno y ocasiona daños al hígado, riñón y estómago. Se detectó Cromo en las dos fracciones, siendo la máxima concentración en Ciudad Universitaria y la mínima en Ecatepec para ambas fracciones.

### **Manganeso**

La presencia de este elemento en el aire ocasiona daños al aparato reproductor. Se detectó Manganeso en las fracciones fina y gruesa, las concentraciones fueron muy similares para la fracción gruesa, en tanto que para la fracción fina se detectó un valor relativamente alto en Naucalpan. Debe tenerse en cuenta que las incertidumbres obtenidas para este elemento son muy altas, particularmente en Ecatepec.

### **Fierro**

El Hierro pertenece a los elementos provenientes del suelo, lo cual se refleja en las altas concentraciones encontradas en la fracción gruesa en los tres sitios, es decir casi todas las partículas de fierro tienen un tamaño mayor que 8  $\mu\text{m}$ . Este elemento no es dañino, por lo tanto la presencia del mismo no causa preocupación.

### **Cobre**

Este elemento se encuentra en el grupo de las fundidoras, la afección que causa sobre la salud es irritación, pero por fortuna las concentraciones encontradas de Cobre son relativamente bajas, además de encontrarse solamente en la fracción fina.

### **Zinc**

También este elemento se encuentra en el grupo de las fundidoras. Si bien es cierto que la norma aun no ha sido establecida, la presencia de este elemento es preocupante, pues los efectos del Zinc son graves: irritación de pulmón y dolor de pecho. El lugar en donde se encontró la mayor concentración de este elemento fue en Naucalpan, siguiéndole Ecatepec y finalmente la Ciudad Universitaria, para las dos fracciones.

### **Plomo**

Con respecto a este elemento es sabido de sus graves efectos en la salud como daño neurológico; generalmente se encuentra en la gasolina, aunque hace aproximadamente cuatro años se estableció en los nuevos automóviles el uso de gasolina sin plomo; sin embargo el problema persiste. A través del análisis se detectó Plomo solamente en la fracción fina, siendo la mayor contribución en Naucalpan, y la menor en Ecatepec. Este resultado es preocupante, pues esto significa que todas estas partículas son introducidas en el aparato respiratorio y posteriormente se incorporarán a la corriente sanguínea.

En 1990 se realizó en la Ciudad de México un análisis de aerosoles atmosféricos empleando el mismo sistema de monitoreo y también empleando la técnica PIXE [28]. El sitio de muestreo fué en el Museo Tecnológico de la misma Ciudad, la concentración promedio de plomo encontrada fué de 0.56  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , lo que indica una considerable disminución con respecto a los resultados obtenidos en esta investigación.

Con lo descrito anteriormente se presenta a continuación una la tabla 4.4 en donde se agrupan los elementos encontrados en los aerosoles atmosféricos en función de su origen.

Tabla 4.4. Elementos encontrados y su origen.

Origen	Elementos
Suelo	Al, Si, K, Ca, Ti, Mn y Fe
Combustibles	S, V y Cr
Fundidoras	Cu y Zn
Gasolina	Pb

Como se explicó anteriormente, en la ZMCM las partículas suspendidas tienen una componente importante que proviene de aerosoles producidos por el hombre, de procesos de combustión y metalurgia, así como de las emisiones por parte de automóviles. También es significativa la componente de suelo, es decir, aerosoles producidos de forma natural.

Las concentraciones elementales encontradas en los tres lugares son diferentes en algunos aspectos, esto se debe a que en el caso de Naucalpan, por ejemplo, aunque la industria no se encuentra muy cerca del lugar de monitoreo, sí se caracteriza por ser una zona industrial. En Ecatepec predomina el tráfico vehicular, en tanto que en Ciudad Universitaria que es una zona escolar y residencial, se observa la mayor contribución en la componente de suelo, siendo esta componente similar para Naucalpan y Ecatepec. La componente de sulfato también es máxima en Ciudad Universitaria y como se observa en la tabla 4.4 este elemento se encuentra en el grupo de los combustibles.

Debido a que no había suficiente información estadística no se elaboraron matrices de correlación para cada sitio [29,30].

Los resultados obtenidos en esta investigación son útiles, porque reflejan el grave problema de contaminación existente en la ZMCM. Proporcionan información tanto de la composición elemental como la concentración de las partículas suspendidas

en la atmósfera. Se puede resaltar aquí la importancia de usar la técnica PIXE en este análisis, pues permitió detectar hasta 15 elementos simultáneamente [31].

Desde 1990 el problema de la contaminación ha causado un gran impacto, tanto en la comunidad científica como en la población, pues los medios de comunicación diariamente informan sobre el "*Índice Metropolitano de la Calidad del Aire*" (IMECA). Aproximadamente desde esta fecha se estableció el programa "*Hoy no circula*", además de añadir a los nuevos autos de fábrica un convertidor catalítico, cuya función es convertir  $O_2$ , CO y NO en  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  y  $H_2O$ . Se realizaron también por parte de las autoridades monitoreos en diversos lugares de la Ciudad de México, obteniendo las partículas suspendidas totales PST. También se usa otro aparato que es un colector de cascada Andersen 2000, donde se obtiene únicamente la fracción de partículas respirables (ó PM10); este colector simula el aparato respiratorio humano y colecta partículas de 0.1  $\mu m$  a 10  $\mu m$  de diámetro. Ninguno de estos dispositivos proporciona información acerca de los constituyentes elementales de los aerosoles atmosféricos, como lo hace la técnica empleada en el presente trabajo de investigación.

## CAPITULO V

### CONCLUSIONES

En el presente capítulo se hará un resumen de los resultados obtenidos para las tres regiones de la ZMCM:

1. En general todos los elementos de la fracción gruesa presentaron una concentración similar para las tres zonas. Con respecto a las concentraciones encontradas en la fracción fina el único elemento para el que hubo una diferencia significativa entre los tres lugares fué el Al.

2. El elemento más abundante en los aerosoles finos fué el S, en tanto que para los aerosoles gruesos los elementos más abundantes fueron Si y Ca. Estos elementos se encuentran en la componente de suelo, y esta componente tiene un valor máximo en Ciudad Universitaria.

3. El único elemento para el que las concentraciones se comportaron de la misma manera para ambas fracciones fué el Si y se encontró la mayor concentración en Naucalpan y la menor en Ciudad Universitaria.

4. La concentración del S que se detectó en la fracción fina resultó ser casi constante para los tres sitios con respecto al caso de la fracción gruesa. Sin embargo, para este elemento se reportó un valor máximo en Ciudad Universitaria para la fracción fina perteneciendo el mismo al grupo de los combustibles.

5. Ciudad Universitaria fué el lugar en donde se encontró la mayor concentración de V para la fracción gruesa y esto es motivo de preocupación, pues este elemento ocasiona irritación de ojos y piel.

6. De los elementos detectados resulta preocupante la presencia de Zn y Pb en el área de Naucalpan, y de S en las tres regiones. Los tres elementos citados provienen de lundidoras y combustibles, es decir, son de origen antropogénico.

7. Los elementos menos abundantes tanto en aerosoles finos como gruesos fueron los siguientes: Cr, Mn y Cu. Estos resultados proporcionan un poco de tranquilidad, pues las afecciones que causan tales elementos son graves.

8. Debido a que los períodos de monitoreo no corresponden a los períodos en los que se estipula una norma establecida que son de 24 horas, no es posible darse cuenta con fineza de los daños que las partículas suspendidas causan a la salud.

9. Una contribución muy importante de este trabajo, en cuanto a metodología se refiere fué realizar la corrección geométrica del ángulo sólido con el que el detector absorbe la emisión de rayos X.

De los resultados obtenidos, en términos generales se puede decir que PIXE es una herramienta muy útil en la detección y análisis de contaminantes elementales, con número atómico mayor o igual que 13. Por medio de esta técnica fué posible detectar hasta 15 elementos simultáneamente, además de no dañar las muestras.

Se pueden utilizar otras técnicas para detectar los otros elementos presentes cuyo número atómico sea menor que 13, ejemplos de estas técnicas son: *LIPM* (Método de Disco Integrador de Láser), que sirve para detectar el carbón elemental o; *PESA* (Dispersión Elástica de Protones), que se usa para determinar la concentración de hidrógeno, etc. Sin embargo PIXE es una técnica muy útil pues proporciona información de un gran número de elementos.

Son múltiples los factores que contribuyen en la contaminación del aire de la ZMCM. Uno de ellos es que la Ciudad de México se encuentra en una cuenca. Intervienen también los factores meteorológicos, como viento y precipitación. Otro factor importante son las emisiones por parte de los vehículos, a causa de una regulación inadecuada, pues gran parte de los vehículos se encuentran en mal estado.

Si bien es cierto que la implantación del programa "*Hoy no circula*", y del convertidor catalítico, así como la creación de nuevas áreas verdes, han contribuido a combatir el problema de la contaminación, no son medidas suficientes para abatir este problema, debido a que la ZMCM sigue teniendo un crecimiento desmedido. La aplicación gradual de medidas anticontaminantes, de forma individual o colectiva, puede

reducir el riesgo de vivir en un lugar en donde se han rebasado los criterios racionales de la calidad del aire. Es básico dar a la comunidad educación para fomentar el respeto al ambiente; además son necesarias medidas drásticas en el uso de combustibles usados en fábricas y automóviles.

Aunque en este trabajo sólo se estudió un tipo de contaminantes; las partículas suspendidas, se dió un panorama general que refleja el gran problema que padece el aire de la ZMCM, y por supuesto sus habitantes

## REFERENCIAS

- [1] W.H. Marlow, en W.H. Marlow ed., *Topics in Currents Physics* 16 (Berlin, 1980).
- [2] A.P. Avy, *Les Aerosols*, (Paris, 6 a edición 1956).
- [3] J.M. Próspero, R.J. Charlson, V. Mohnen, R. Jaenicke, A.C. Delany, J. Moyers, W. Zoller, y K. Rahn, *Reviews of Geophysics and Space Physics* 21, (1983) 1607-1629.
- [4] F. Businger, *An Introduction to the Atmospheric Physics*, International Geophysic, Series. 5 ( Academic Press, Nueva York, 1963) 84-88.
- [5] S.E. Manahan, *Enviromental Chemistry*, (Lewis, Florida Estados Unidos, 1994).
- [6] K. Wark, C.F. Warner, *Contaminación del aire: Origen y Control*, (Limusa Noriega, México, 1990).
- [7] J. Langer, H. Rodhe, P.J. Crutzen y P. Zimmermann, *Nature*, 359 (1992), 712-716.
- [8] W. Strauss, S.I. Mainwaring, *Contaminación del aire: Causas, Efectos y Soluciones*, (Trillas, México, 1988).
- [9] I. Rosas, R. Belmont y E. Jauregui, *Atmósfera*, (1995) 157-168.
- [10] J. Miranda, F. Aldape y M.J. Flores, *Ciencia y Desarrollo*, XIX (1994) 42-43.
- [11] T.A. Cahill, R. Morales y J. Miranda, *Atmospheric Enviroment*, 30, No. 5 (1996) 747-749.

- [12] Z. Nejedlý, J.L. Campbell, W.J. Teesdale, J.R. Brook, H.A. Wiebe, R.M. Hoff, J.F. Dlouhy, T.F. Dann, T.F., *Nuclear Instruments and Methods*, B **103** (1995), 473-476.
- [13] J.M. Pacyna y B. Ottar, *Control and Fate of Atmospheric Trace Metals* (1989) 259-301.
- [14] J.Miranda, *Nuclear Instruments and Methods* B 109/110 (1996) 439-444.
- [15] A. Beiser, *Conceptos de Física Moderna* (Mc Graw Hill, México 1979).
- [16] E. Koltay, en J. Gomes Ferreira y M.T. Ramos., eds. *X-Ray Spectroscopy in Atomic and Solid State Physics*, Series B: Physics 187 (Plenum, Nueva York, 1988).
- [17] J. Miranda, Tesis Doctoral, (Facultad de Ciencias, U.N.A.M., México, 1988).
- [18] L. Rodríguez, Tesis Doctoral, (Facultad de Ciencias, U.N.A.M., México, 1994).
- [19] J. Miranda, E. Zironi y K. Michaelian, eds., *Notas del Primer Curso Regional Sobre Aplicaciones de los Aceleradores de Partículas* (IFUNAM, México, 1993).
- [20] C.M. Romo-Kroger, J.R. Morales, M.I. Dinator y F. Llona, *Atmospheric Environment*, **28**, (1994) 473-516.
- [21] T.B. Johansson, *Nuclear Instruments and Methods*, 137 (1976) 473-516.
- [22] Air Quality Group, Crocker Nuclear Laboratory, *SFU Manual* (University of California, Davis, 1987).
- [23] S.A.E. Johansson y J.L. Campbell, *PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis* (John Wiley and Sons, Chichester, 1988), 200-223.
- [24] B.N. Taylor y C.E. Kuyatt, Technical Note 1297 (NIST, Gouthersburg, 1994).

- [25] L. Rodríguez-Fernández, J. Miranda, y A. Oliver, *Journal of X-Ray Science and Technology*, (1994) 221-246.
- [26] J. Miranda, *Técnicas Analíticas de Origen Nuclear: Un curso introductorio*, (1996).
- [27] J. Miranda, T.A. Cahill, F. Aldape, J. Flores, R.V. Díaz y Morales J.R., *Atmospheric Environment*, 28, No.14 (1994) 2299-2306.
- [28] J. Miranda, J.R. Morales, T.A. Cahill, F. Aldape y M.J. Flores, *Atmósfera*. 5 (1992), 95-108.
- [29] A. López, Tesis de Licenciatura, (Facultad de Ciencias, U.N.A.M., México, 1996).
- [30] I. Crespo, Tesis de Licenciatura, (Facultad de Química, U.N.A.M., México, 1996).
- [31] Miranda, J., Andrade, E., Crespo, I., González S., Gonzalez-Castillo, J.A., López-Suárez, A., Morales, M.A., Pablo, B., and Paredes-Gutiérrez, R., *Memorias de la III Conf. on Urban Climatology* (Essen, Alemania, 10-14 de junio de 1996).