

00550
32

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo académico.
NOMBRE: Mónica Beatriz Zepeda Pérez
FECHA: 13. June. 2003
FIRMA: [Signature]



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

TEMA DE TESIS

"COMPOSICIÓN QUÍMICA DE PARTICULAS FINAS DE LA ZONA SUROESTE DE LA CD. DE MÉXICO"

TESIS PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

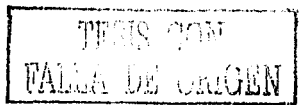
PRESENTA

Q. F. B. MÓNICA BEATRIZ ZEPEDA PÉREZ

TUTOR: DRA. TELMA GLORIA CASTRO ROMERO
JUNIO 2003



Ciencias Químicas





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS.....	4
RESUMEN	7
ABSTRACT	8
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	9
1.1 Antecedentes.....	9
1.2 Objetivos, motivación e hipótesis.....	11
CAPÍTULO 2. AEROSOLÉS URBANOS.....	13
2.1 La atmósfera.....	13
2.2 Aerosoles.....	13
2.2.1 Origen, procesos de formación y procesos de remoción.....	13
2.2.2 Características físicas y químicas de las partículas.....	15
2.2.3 Cambio climático y aerosoles.....	18
2.2.4 Efectos de los aerosoles en la salud.....	20
2.3 Carbón negro y carbón orgánico en aerosoles.....	21
2.3.1 Carbón orgánico.....	21
2.3.2 Carbón negro.....	22
2.3.2.1 Formación.....	23
CAPÍTULO 3. MUESTREO Y MÉTODOS ANALÍTICOS.....	24
3.1 Características del estudio.....	24
3.2 Características del sitio de muestreo y obtención de las muestras.....	25
3.3 Descripción del equipo.....	26
3.3.1 Impactador de partículas de distribución uniforme (MOUDI).....	26
3.4 Análisis de las muestras y técnicas analíticas.....	28
3.4.1 Análisis gravimétrico y acondicionamiento de filtros.....	29
3.4.2 Cromatografía.....	30
3.4.2.1 Cromatografía líquida de alta resolución.....	32



3.4.3 Analizador de gases generados por combustión de muestras sólidas (EGA, Evolved Gas Analyzer).....	34
3.4.3.1 Características generales.....	34

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 38

4.1 Análisis gravimétrico.....	38
4.1.1 Distribución anual y por tamaño	38
4.2 Análisis de iones.....	41
4.1.1 Distribución anual y por tamaño	41
4.1.2 Balance iónico.....	47
4.1.2.1 Relación amonio total/sulfato total	49
4.3 Contenido de carbón	53
4.3.1 Distribución anual y por tamaño de carbón total (CT), carbón orgánico (CO) y carbón negro (CN)	53
4.3.2 Relaciones carbón orgánico/carbón total y carbón negro/carbón total.....	57
4.3.3 Contenido de carbón total, sulfatos, nitratos, potasio y amonio.....	62
4.3.4 Comparación con otros estudios.....	65
4.4 Error experimental.....	66
4.4.1 Análisis gravimétrico.....	67
4.4.1 Análisis de iones	67
4.4.4 Análisis de carbón (EGA).....	68
4.4.4.1 Factor de recuperación.....	70

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES..... 71

5.1 Conclusiones.....	71
5.2 Recomendaciones	73

BIBLIOGRAFÍA 75

APÉNDICE A. SISTEMA EGA 80

A.1 Manual de uso.....	80
A.2 Integración e interpretación de los termogramas	85
A.3 Calibración del equipo.....	93
A.3.1 Calibración de temperatura	93
A.3.2 Calibración de CO ₂	96
A.3.2.1 Calibración con soluciones.....	96
A.3.2.2 Calibración con el gas de referencia.....	101

APÉNDICE B. LAWRENCE BERKELEY NATIONAL LABORATORY..... 106

B.1 Diferencias entre termogramas entre filtros de aluminio y filtros de cuarzo.	106
---	-----



B.2 Análisis de las muestras de la Ciudad de México..... 108

APÉNDICE C..... 113

C.1 Gráficas de iones..... 113
C.1.1) Gráficas de distribución de Tamaño, comportamiento mensual 113
C.1.2) Relación amonio total (TA)/sulfato total (ST), comportamiento mensual 115

C.2 Gráficas de carbón 117
C.2.1) Gráficas de distribución de tamaño de carbón total, carbón orgánico y carbón negro, por mes de estudio 117
C.2.2) Gráficas de Carbón Total, Carbón Orgánico y Carbón Negro, por día de estudio 119
C.2.3) Relaciones mensuales carbón orgánico/carbón total y carbón negro/carbón total 130
C.2.4) Relación Carbón Orgánico/Carbón Negro Mensual 133

APÉNDICE D ANÁLISIS ESTADÍSTICO 136

D.1 Descripción de parámetros estadísticos utilizados 136

D.2 Valores estadísticos de los datos experimentales..... 137
Octubre del 2000 138
Noviembre del 2000 139
Diciembre del 2000 140
Enero del 2001 141
Febrero del 2001 142
Marzo del 2001 143
Abril del 2001 144
Mayo del 2001 145
Junio del 2001 146
Agosto del 2001 147
Octubre del 2001 148



Agradecimientos

Esta tesis no fue hecha solo a base de mediciones y análisis de resultados, sino del cariño y apoyo que me brindaron las personas que me rodearon (a la distancia!) formando parte importante de este trabajo, y creo sinceramente que esos dos factores me impulsaron para terminar. Por eso quiero agradecer a cada una de esas personas que me ayudaron de una manera o de otra.

A la Dra. Telma Castro, por su paciencia y apoyo durante la realización de este trabajo.

A la Dra. Mireya Moya, por su asesoría en la parte de análisis de iones.

A la Dra. Amparo Martínez, por el apoyo brindado.

A mi familia, en especial a mi mamá por ese apoyo incondicional que siempre me ha brindado. A mi tío Toño, gracias por estar siempre presente. A mis hermanas, Guille y Abi, gracias por toda su ayuda.

To Dr. Tihomir Novakov, Dr. Tom Kirchstetter and Dr. Craig Corrigan, thank you for your support and for sharing your knowledge with me, but most important thank you for your help (and the infinite patience) to solve the problems that I had during this work.

Al Lic. Carlos Contreras, por su apoyo con el equipo de cómputo durante el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Darrel Baumgardner y la Dra. Graciela Raga, gracias por el apoyo académico.



Al Maestro en Ingeniería Armando Báez, a la Química Maria del Carmen Torres y al Dr. Hugo Padilla por el análisis químico por cromatografía líquida (HPLC).

A los Doctores Alicia Oliver y Luis Rodríguez por el análisis de PIXE.

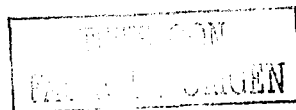
A la Dirección General de Estudios de Posgrado por haberme concedido la beca para la estancia de investigación en el Lawrence Berkeley National Laboratory.

Al Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM.

A mis amigos.

To Sasha, thank you for your support and patience and for showing me the meaning of happiness

I love you.



Resumen

Estudios recientes han mostrado que los aerosoles juegan un papel importante en el problema de la contaminación que afecta la atmósfera de la Ciudad de México. Sin embargo, la caracterización química de la materia particulada se ha hecho principalmente en aerosoles iguales o menores a $10\ \mu\text{m}$, por lo que en este estudio se pretende ampliar el conocimiento de las características de las partículas finas, así como determinar si la fase particulada de la atmósfera de la Ciudad de México tiene un comportamiento estacional.

Durante el periodo de octubre 2000 a octubre 2001, en Ciudad Universitaria al sur de la Ciudad de México se colectaron muestras de aerosoles para estudiar su composición por periodos de 24 horas, por cinco días consecutivos de cada mes. Se utilizaron impactadores de partículas de deposición uniforme (por sus siglas en inglés MOUDI, Micro Orifice Uniform Deposit Impactor).

Se determinaron los iones amonio, sulfato, potasio y nitrato (NH_4^+ , SO_4^{2-} , K^+ y NO_3^-), utilizando la técnica de cromatografía de iones, encontrándose un aumento en la concentración del SO_4^{2-} en abril y junio. Las composiciones de los carbones negro y orgánico presentes en la muestra fueron obtenidas, mediante la técnica termográfica EGA (Evolved Gas Analyzer), presentando la mayor concentración de carbón negro en aerosoles menores a un micrómetro de diámetro en todos los meses.

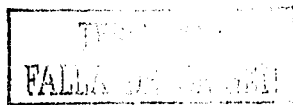


Abstract

Recent studies have shown that aerosols play an important role in the pollution problem that affects the atmosphere of Mexico City. However, previous studies have addressed mostly the chemical characterization of particles smaller than 10 μm . This study attempts to increase the knowledge of the characteristics of fine particles, and to determine whether Mexico City aerosols exhibit a seasonal dependence.

Aerosol composition was measured from October 2000 to October 2001. The measurements took place, at Ciudad Universitaria, South of Mexico City. The samples were collected by Micro Orifice Uniform Deposit Impactors (MOUDI). The MOUDI was operated for 24 hours during five days per each month.

Ammonium, sulfate, potassium and nitrate (NH_4^+ , SO_4^{2-} , K^+ and NO_3^-) were determined by HPLC, and a strong increase in SO_4^{2-} was showed during April and June of 2001. Carbonaceous composition of the aerosol was determined by EGA (Evolved Gas Analyzer) the highest concentration of black carbon appeared in particles smaller than 1 μm in all months.



Capítulo 1. Introducción

1.1 Antecedentes

La Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), además de ser una de las áreas urbanas más grandes del mundo (superficie aproximada de 3,230 km²), se ha caracterizado por la gran cantidad y variedad de contaminantes presentes en el aire, el suelo y el agua, esto se debe al aumento de población, industrias y vehículos automotores, así como a la gran demanda de servicios. En ella viven 18 millones de habitantes que utilizan un parque vehicular de 3.2 millones (50 % tienen más de 10 años de antigüedad). Hay 35,000 industrias (grandes, medianas y pequeñas) y se queman 44 millones de litros de combustible fósil por día.

En el inventario de emisiones de 1998 [PROAIRE, 2002] se reporta que 2.7 millones de toneladas de contaminantes son emitidos anualmente a la atmósfera de la ZMCM, de los cuales el 77 % son debidos al transporte, el 8 % a la industria y el 15 % a procesos naturales.

Los contaminantes generados en las ciudades pueden ser gases de emisiones primarias (bióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos, etc.), productos de transformaciones químicas (ozono, aldehídos, etc.) y materia particulada (PM). En particular los gases emitidos por plantas eléctricas son compuestos principalmente conformados por sulfatos los cuales en presencia de agua forman ácido sulfúrico en la atmósfera, y este a su vez se condensa para formar partículas de aerosol, además de ser el responsable de la llamada lluvia ácida [Turco, 1997].

Uno de los factores que han tenido un impacto en la salud de los habitantes de la ZMCM es la presencia de partículas en el aire [Edgerton et al., 1999]. Estimaciones recientes de emisiones de aerosoles con diámetros menores a 10

μm (PM_{10}) y con diámetros menores a $2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) en la ZMCM [IMADA, 1998] indican tasas de emisión de 7,032 ton/año y 4,568 ton/año, respectivamente.

En las últimas décadas se han realizado diversos estudios en cuanto a la caracterización química de los contaminantes en las grandes zonas urbanas. La mayoría de los gases que son emitidos a la atmósfera están identificados, sin embargo, la contaminación del aire no está conformada solamente por gases sino también por aerosoles. Estudios relacionados comparan las propiedades físicas y químicas de la materia particulada en diversas ciudades con el fin de determinar su origen y de alguna manera controlar sus emisiones para evitar un mayor daño al ambiente y a la salud [Gray et al., 1986; Hildemann et al., 1991].

En general en las grandes ciudades, las fuentes principales de partículas suspendidas provienen de: procesos de combustión, procesos industriales, formación fotoquímica de aerosoles con contenidos de nitratos y sulfatos. Como ya se mencionó uno de los problemas más grandes en la Ciudad de México, es precisamente la contaminación del aire, ya que la ciudad reúne una cantidad elevada de fuentes naturales y antropogénicas de contaminantes, áreas erosionadas, basura, defecación al aire libre, fábricas, industrias químicas, automóviles, etc.

En la Ciudad de México la composición y cantidad de materia particulada han sido objeto de algunos estudios [Aldape et al., 1991; Miranda et al., 2000; Chow et al., 2002; Vega et al., 2002]. Desafortunadamente, el número de estudios que caracterizan la naturaleza, composición y formación de este tipo de contaminante es limitado. Hasta el momento, la Ciudad de México no tiene con una regulación adecuada en cuanto a la fracción fina de los aerosoles ($\text{PM}_{2.5}$). La Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) de la ciudad cuenta con mediciones de aerosoles con diámetros menores de $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) desde 1995,



con resolución horaria. Ello ha permitido establecer ciertos patrones diarios de concentración de PM_{10} en diversos lugares de la ciudad y en las distintas temporadas estacionales (secas-frías, secas-calientes, lluvias). Sin embargo, no mide de manera cotidiana las concentraciones de $PM_{2.5}$. En el año 2002 se llevó a cabo una campaña piloto para medir en diferentes lugares de la ciudad dichas concentraciones, con la finalidad de establecer la norma oficial para $PM_{2.5}$ la cual esta próxima a ser publicada. Algunas mediciones ambientales tomadas durante el estudio IMADA-AVER llevado a cabo en 1997 en la Cd. de México [Edgerton et al., 1999, Chow et al., 2002] excedieron los estándares mexicanos y los de la EPA (Environment Protection Agency de Estados Unidos) para PM_{10} (24 horas promedio) y el estándar de la EPA para $PM_{2.5}$ en varios sitios de medición.

Otros estudios realizados para la ZMCM se han concentrado en la caracterización de PST y PM_{10} . Se reporta que las partículas de menor diámetro estaban conformadas principalmente por azufre, bromo, carbono y plomo, este último debido a la gasolina usada en esa época. [Aldape et al., 1991; Miranda et al., 1992; Aldape et al., 1993; Miranda et al., 1994]

1.2 Objetivos, motivación e hipótesis

El objetivo general de este estudio es ampliar la información sobre la composición de los aerosoles presentes en la atmósfera de la ZMCM, tanto en su parte orgánica como en la inorgánica.

Durante la década pasada se midieron las concentraciones de materia particulada en la ZMCM, sin embargo, estos estudios se hicieron por periodos cortos de tiempo en diferentes lugares. El primer objetivo de esta investigación fue hacer un estudio del comportamiento anual de las concentraciones de los aerosoles considerando su tamaño y aportar elementos a los tomadores de decisiones para establecer la norma de $PM_{2.5}$. La motivación para la realización

de este trabajo fue que existe un número limitado de estudios sobre para la fracción fina de la materia particulada.

La hipótesis que se plantea en esta investigación es que la mayor concentración de especies químicas se encuentra en los aerosoles ($< 1\mu\text{m}$), debido a sus procesos de formación que aunado al gran consumo de combustibles fósiles y a la mala combustión de los mismos en procesos industriales y por automotores dan como resultado concentraciones altas de la fracción fina de la materia particulada. Asimismo se pretende establecer que existe una dependencia estacional de la concentración de los aerosoles presentes en la ZMCM.

El estudio aquí presentado contiene resultados de un año de muestreo por periodos de cinco días de cada mes, determinándose las concentraciones de carbón negro, carbón orgánico y los iones sulfato (SO_4^{2-}), potasio (K^+), amonio (NH_4^+) y nitrato (NO_3^-) de partículas submicrométricas, en función del tamaño de partícula. Sin embargo, una caracterización química completa de los aerosoles incluiría además de lo anterior, la determinación mas amplia de compuestos inorgánicos como lo son los iones cloruro (Cl^-), magnesio (Mg^{2+}), etc., y un análisis elemental.



Capítulo 2. Aerosoles Urbanos

2.1 La atmósfera

La atmósfera de la tierra está compuesta por gases, que son promotores de varios procesos que ocurren en ella. La combinación de estos gases, los cambios en temperatura y presión dan como resultado un sistema dinámico, en el cual ocurren procesos químicos, físicos y biológicos. Debido a estos procesos la atmósfera ha ido modificándose, dando lugar a diferentes compuestos como bióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, formaldehído etc.

La atmósfera no se ha modificado solamente por las especies químicas formadas en ella en forma natural; el hombre, a través de sus actividades ha producido otras (bisulfuro de carbono, sulfuro carbonílico, clorofluorocarbono, etc.) y, dependiendo de su concentración, pueden afectar o no el equilibrio del sistema que constituye la atmósfera. Cuando se afecta este equilibrio, las especies químicas se convierten en *contaminantes* [Turco, 1997].

Los gases no son las únicas especies que existen en la atmósfera, el producto de las reacciones físico-químicas que ocurren en ella, dan como resultado la formación de aerosoles.

2.2 Aerosoles

2.2.1 Origen, procesos de formación y procesos de remoción.

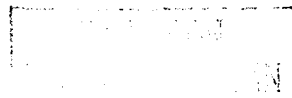
Los aerosoles son partículas sólidas y/o líquidas suspendidas en una masa de aire que se emiten en forma directa a la atmósfera o formados mediante diferentes procesos fisicoquímicos [Jacobson, 2002].

Dependiendo de su origen, los aerosoles se clasifican en primarios y secundarios [Seinfeld y Pandis, 1998]. Los *primarios* los constituyen la materia particulada emitida directamente a la atmósfera y que generalmente provienen de fuentes naturales y por procesos de combustión, por ejemplo; el polvo que se desprende en la erosión, las emisiones de ceniza volcánica, la quema de combustibles fósiles, etc. Los *aerosoles secundarios* se forman en la atmósfera a través de la conversión gas-partícula (procesos de nucleación y coagulación).

Entender los procesos de formación de los aerosoles secundarios es de gran importancia, pues la mayoría de los contaminantes emitidos a la atmósfera por actividades del hombre son precursores de este tipo de aerosoles. Los procesos que están involucrados en su formación son: *nucleación* y *coagulación*. La *nucleación* es la condensación de especies con baja presión de vapor para formar una nueva partícula, se consideran dos clases: *nucleación homogénea* que ocurre cuando los gases forman la partícula sin ayuda de una superficie existente y *nucleación heterogénea* cuando los gases forman el aerosol en una superficie previa a la partícula [Jacobson, 2002; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000]. La coagulación por su parte se lleva a cabo cuando dos partículas chocan y se quedan adheridas una a la otra (coalescencia). Este proceso afecta principalmente a las partículas más pequeñas.

El tamaño de las partículas depende de su origen y de procesos físico-químicos como la condensación y la evaporación. La condensación (cambio de estado que ocurre cuando una sustancia pasa del estado de vapor a líquido) y la evaporación (cambio de estado que ocurre cuando una sustancia pasa de líquido a vapor) ocurren después de un proceso de nucleación [Jacobson, 2002].

En zonas urbanas, el proceso de coagulación es el que domina el crecimiento de las partículas, debido a que existe mayor concentración de partículas finas. Sin



embargo, para el estudio de los aerosoles no solamente es importante el proceso de su formación y composición, sino también el tiempo de residencia del aerosol en la atmósfera, así como los mecanismos de remoción del aerosol, como son: *sedimentación, precipitación seca y húmeda (lluvia)*.

La *sedimentación* es el proceso por medio del cual las partículas se depositan en una superficie por su propio peso y es muy lento para partículas pequeñas. Aerosoles con diámetro aerodinámico menor que 5 micrómetros permanecen en el aire varios años antes de caer a la superficie [Seinfeld y Pandis, 1998].

Los aerosoles son removidos por precipitación seca cuando son acarreados por difusión molecular, difusión turbulenta o advección hacia una superficie. Otro proceso mediante el cual los aerosoles son removidos es la lluvia, ya que al introducirse éstos en las gotas de lluvia, caen a la superficie.

2.2.2 Características físicas y químicas de las partículas

El estudiar las propiedades físicas y químicas de las partículas permite entender su comportamiento en la atmósfera. Algunas características que comúnmente se utilizan en todos los campos de estudio relacionados con los aerosoles son: el diámetro y la composición de partículas.

El conocer estas características permite entender procesos tales como: interacción con la radiación solar, formación de nubes, velocidad de sedimentación, etc. El tamaño de las partículas fluctúa de decenas de ángstroms a centenas de micrómetros. Sin embargo, no todas las partículas que conforman el aerosol poseen la misma forma, para facilitar el estudio de los aerosoles se hace la suposición de las partículas de aerosol poseen forma esférica. Para el estudio de este tipo de partículas se han definido dos tipos de diámetro [Seinfeld y Pandis, 1998]:

- i) **Diámetro de Stokes (D_s).** Se refiere al diámetro de una esfera que posee la misma velocidad de caída y densidad como la partícula del aerosol. Para una partícula esférica el diámetro de Stokes es igual al diámetro geométrico (D_g).
- ii) **Diámetro aerodinámico.** Es el diámetro de una esfera de densidad unitaria ($\rho = 1 \text{ gcm}^{-3}$) que posee la misma velocidad terminal de la partícula.

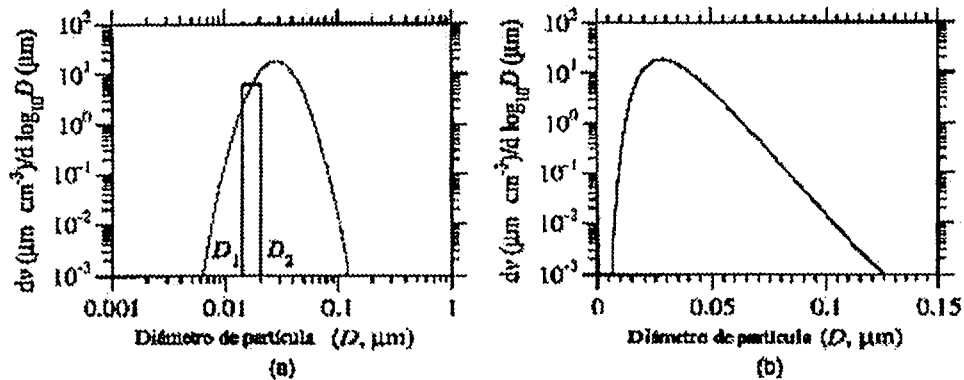


Figura 2.1 Distribución normal de volumen. a) En escala logarítmica. b) En escala lineal [Tomado de Jacobson, 2002]

Otro parámetro importante para el estudio de los aerosoles es la distribución de tamaño, que indica la variación de concentración con respecto al tamaño de la partícula. Esta se divide en modos, los cuales representan una región en el espectro de tamaño, que pueden ser descritos gráficamente con una distribución logarítmica normal (Figura 2.1), en donde cada curva representa un modo. Existen diferentes modos, que se describen a continuación:



Modo de nucleación (diámetro aerodinámico desde 0.005 a 0.1 micrómetros [Seinfeld y Pandis, 1998]): contiene partículas de reciente emisión o formadas por procesos de nucleación directamente de la fase gaseosa. Solamente pocos gases, tales como el ácido sulfúrico, agua y algunos gases orgánicos, se condensan en las partículas [Jacobson, 2002].

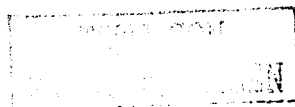
Modo de acumulación (diámetro aerodinámico desde 0.1 a 2.5 micrómetros [Seinfeld y Pandis, 1998]): el crecimiento de las partículas y el proceso de coagulación hacen que los aerosoles se presenten en este modo, a su vez se subdivide en dos, con diámetros aerodinámicos cercanos a 0.2 micrómetros y 0.5 a 0.7 micrómetros. Cabe mencionar que las partículas finas no crecen más de un micrómetro de diámetro aerodinámico [Jacobson, 2002].

Modo grueso (diámetro aerodinámico mayor que 2.5 micrómetros [Seinfeld y Pandis, 1998]): este modo está formado por partículas mayores que 2 micrómetros de diámetro aerodinámico. El origen de este modo está en las emisiones biogénicas, como los aerosoles formados en el mar, las emisiones volcánicas, etc. [Jacobson, 2002].

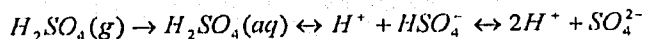
El origen del aerosol se puede establecer con el tamaño de las partículas de aerosol y su composición [Seinfeld y Pandis, 1998]. De acuerdo con las fuentes de las partículas de aerosol, estas pueden ser producidas por actividades del hombre (antropogénicas) o de origen natural.

Algunos de los componentes químicos de mayor importancia en los aerosoles desde el punto de vista de concentración son: el ácido sulfúrico, el ácido nítrico y el amonio, cuyas características más importantes son las siguientes:

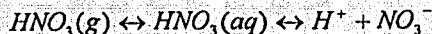
Ácido sulfúrico: en fase gas se condensa debido a su bajo punto de saturación de presión de vapor, una vez que esto pasa no se vuelve a volatilizar. A la par



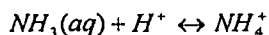
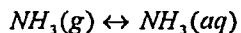
de este proceso de condensación, las moléculas de agua hidratan al ácido [Jacobson, 2002]. Una vez hidratado, el ácido sulfúrico se disocia:



Ácido nítrico: en fase gas se forma mediante la oxidación del dióxido de nitrógeno [Jacobson, 2002]. El ácido nítrico generalmente no se encuentra en los aerosoles primarios.



Amoniaco y amonio: el amoniaco ($NH_3(g)$) es emitido por procesos biológicos en los seres vivos, por el uso de fertilizantes y por el océano. Cuando el amoniaco se disuelve en agua, este se "protona" con el ión hidrógeno para formar el ión amonio [Jacobson, 2002].



2.2.3 Cambio climático y aerosoles

El clima mundial está siendo severamente afectado. La sequía, las inundaciones y los ciclones han aumentado su intensidad en comparación con años anteriores. Asimismo se ha observado el aumento de la temperatura del planeta [Turco, 1997]. Una de las causas más importantes de dicho cambio son las actividades humanas que conducen a emisiones altas de contaminantes a la atmósfera.

Los efectos que tienen las partículas sobre el clima son diversos y dependen de su composición y tamaño. Los principales efectos de los aerosoles con respecto

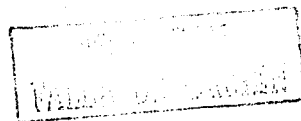
al cambio climático se relacionan con su interacción con la radiación solar, en donde los aerosoles mediante los procesos de absorción, dispersión y/o formación de nubes afectan la temperatura del planeta, ya que la atmósfera de la Tierra mantiene su equilibrio térmico mediante los intercambios de la energía incidente y la energía irradiada. Los aerosoles pueden alterar este equilibrio mediante ciertos procesos basados en principios físicos como:

Dispersión. Ocurre cuando la radiación incidente es difundida por los aerosoles presentes en la atmósfera. En la dispersión no hay absorción permanente de energía y es función de la longitud de onda y del tamaño de las partículas. Cuando sucede este proceso la temperatura en la Tierra tiende a disminuir.

Absorción. Se lleva a cabo cuando los aerosoles absorben la energía, provocando el aumento de la temperatura superficial.

Formación de nubes. Los aerosoles actúan como núcleos de condensación de gotas de agua y cristales de hielo, así las características de las nubes también dependerán de las propiedades físicas y químicas de las partículas.

Por otro lado, los aerosoles emitidos al ambiente no solamente afectan la región donde son producidos, sino que también provocan cambios en otras zonas del planeta debido, a que dichos contaminantes son transportados a través de la atmósfera por corrientes de aire. Estos aerosoles, en otras regiones del planeta, interaccionan con la radiación solar y pueden contribuir al cambio climático global [Charlson et al., 1992; Pueschel, 1995].



2.2.4 Efectos de los aerosoles en la salud

Los contaminantes tienen diversos efectos en la salud, dependiendo de la manera en la cual entran al cuerpo humano. Algunos factores importantes que modifican esos efectos son el tiempo de exposición a los contaminantes, así como la naturaleza química del compuesto. El aire contaminado, es inhalado y este material tóxico llega al torrente sanguíneo y lo utiliza como medio de transporte hasta ser filtrados por los riñones o el hígado, si no es así es asimilado por los tejidos y causan daño [Lighty et al., 2000].

Existen compuestos solubles en agua que pueden ser absorbidos a través de la pared intestinal, como lo son moléculas policíclicas, sulfatos, nitratos y algunos metales como el mercurio y el plomo [Turco, 1997], especialmente se ha demostrado que los hidrocarburos aromáticos policíclicos que están adsorbidos a las aeropartículas son mutagénicas [Villalobos-Pietrini et al., 1995; 1999] y cancerígenas [Lewtas, 1988; 1990].

Gran número de las partículas presentes en el aire se depositan continuamente en varias partes del sistema respiratorio. La profundidad en la penetración en las diferentes partes que conforman el sistema respiratorio depende del tamaño de las partículas [Seinfeld y Pandis, 1998; Rivin, 1993].

Las partículas cuyo diámetro es menor a 10 micrómetros ingresan a los pulmones, partículas mayores a este tamaño son capturadas en los conductos nasales, boca y garganta. Partículas de diámetro menor a 10 μm se depositan en los bronquios y pulmones. Partículas de tamaño menor a 1 micrómetro fluyen fácilmente hacia los alvéolos donde pueden ser difundidos hacia el torrente sanguíneo [Turco, 1997].



2.3 Carbón negro y carbón orgánico en aerosoles

La fracción de carbono de la materia particulada está conformada por carbón negro y una variedad de compuestos orgánicos (carbón orgánico). La fracción orgánica se refiere solamente al contenido de carbón en la masa del aerosol, los otros compuestos como nitrógeno, hidrógeno u oxígeno no se toman en cuenta en este caso. Otros tipos de compuestos que contienen carbón que se pueden encontrar adsorbidos en las partículas (en pequeñas cantidades) son los carbonatos y el dióxido de carbono [Seinfeld y Pandis, 1998].

El estudio de la composición y del contenido de carbón que conforman los aerosoles es importante para establecer normas, determinar su origen, así como para alimentar a los modelos de aerosoles y poder hacer predicción de su comportamiento en el tiempo y espacio [Novakov et al., 2000].

2.3.1 Carbón orgánico

El carbón orgánico se emite directamente a la atmósfera (carbón orgánico primario) o se forma *in situ* por condensación de hidrocarburos oxidados mediante procesos fotoquímicos (carbón orgánico secundario). Las fuentes de carbón orgánico se encuentran en procesos incompletos de combustión, emisiones de industrias y biogénicas, incluyendo la conversión fotoquímica de los gases a especies de baja presión de vapor.

Una de las características importantes del carbón orgánico es su índice de refracción parecido a los sulfatos, que reflejan la radiación solar aumentando el albedo planetario [Kondratyev, 1999].



2.3.2 Carbón negro

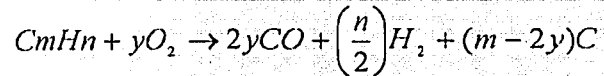
La mayoría de las partículas producidas durante los procesos de combustión, están conformadas principalmente por compuestos orgánicos y carbón negro [Goldberg, 1985]. El carbono negro presente en la atmósfera está directamente relacionado con las partículas o con el producto de las reacciones químicas de gases emitidos por actividades del hombre o por fuentes naturales. El hecho de que los aerosoles producidos por procesos de combustión estén conformados en su mayoría por compuestos de carbono, les confiere las mismas propiedades ópticas de éste, ya que posee gran capacidad de absorción de la radiación solar, con un coeficiente de extinción de 10 m^{-1} , a una longitud de onda de 515 nm [Chow et al., 1993]. Asimismo tiene participación en el proceso de formación de nubes actuando como núcleo de condensación. La fracción carbónica de los aerosoles, es precursora de varios contaminantes ambientales que causan mucho daño a la salud del ser humano, como son los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Durante la combustión de materiales orgánicos se producen diferentes formas de carbón negro. Una de ellas está constituida por las partículas más pequeñas producidas por condensación de gases y su diámetro varía de 10-20 nm. La segunda forma posee diámetros entre 10-100 μm , el carbón negro se produce cuando gotas del material orgánico pasan por el proceso de carbonización, producido principalmente por quema de combustibles fósiles. La tercera forma de carbón negro puede medir de centenas de micrómetros a fracciones de metro, este tipo de carbón negro usualmente mantiene la estructura de la cual proviene (plantas, árboles o partes de animales). La cuarta forma se reconoce como "microgel de carbón", formado por entidades microscópicas en las cuales partículas esferoidales de carbón con dimensiones coloidales son introducidas en materiales orgánicos [Goldberg, 1985].



2.3.2.1 Formación

La ecuación que representa la formación de carbón negro es la siguiente [Goldberg, 1985]:



Donde: m tiene que estar en exceso con relación al parámetro y para que la reacción se lleve a cabo. Se ha observado que las partículas no se forman si la relación $C/O = 1$, solamente se lleva a cabo cuando dicha relación es cercana a 0.5, es decir depende de las concentraciones de oxígeno y carbono presentes en el ambiente.

El carbón negro se encuentra distribuido en el planeta y se puede encontrar en las rocas, en la atmósfera, en la lluvia y también en los glaciares [Goldberg, 1985]. Incluso se ha encontrado carbón negro en los pulmones de los seres humanos por la inhalación de aerosoles [Lighty et al., 2000].

Edgerton et al. (1999) reportan que el 50 % de la masa de $PM_{2.5}$ de la Ciudad de México corresponde a carbono total (orgánico + negro). La caracterización de dichas partículas $<2.5 \mu m$ se hace muy necesaria, tanto para los estudios de fisicoquímica atmosférica como para los efectos que tienen las partículas sobre la salud.



Capítulo 3. Muestreo y Métodos analíticos

3.1 Características del estudio

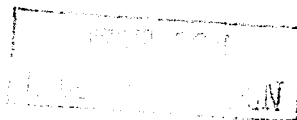
En el periodo comprendido entre noviembre del 2000 y octubre del 2001, se llevaron a cabo diferentes campañas de mediciones de partículas en Ciudad Universitaria en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera, al suroeste de la Ciudad de México. Se midieron concentraciones ambientales de partículas con diámetros aerodinámicos entre 10 y 0.18 μm , con periodos de 24 horas durante 5 días de cada mes. Específicamente los días muestreados en cada mes fueron, 25-28 de octubre, 22-26 de noviembre y 16-20 de diciembre del 2000, 17-21 de enero, 21-25 de febrero, 29 marzo-3 abril, 25-29 de abril, 24-28 de mayo, 27 de junio -1 de julio, 22- 26 de agosto y 3-7 de octubre del 2001. El sitio de muestreo se seleccionó por tener datos históricos de diferentes campañas de mediciones de parámetros meteorológicos, contaminantes atmosféricos, radiación solar, propiedades ópticas como coeficientes de extinción, espesor óptico y, además de contar con una instalación *ad hoc* que permite obtener las muestras de las partículas presentes en la atmósfera, evitando la influencia del suelo (ver descripción detallada mas adelante).

En las campañas se utilizaron dos impactadores de cascada de ocho etapas (MOUDI, por sus siglas en inglés Micro Orifice Uniform Deposit Impactor. Marca MSP, modelo 100) para obtener las muestras de las partículas en substratos. Las muestras se sometieron a diferentes análisis, esto es:

- Masa e iones (nitrato, sulfato, potasio y amonio)
- Carbón orgánico y carbón negro (también conocido como hollín)

Por otro lado, también se consideraron para este estudio:

- Concentraciones de gases (CO , NO_x , O_3 y SO_2) en las estaciones de la Red Automática de Monitoreo Ambiental de Pedregal (PED) y Santa Ursula (SU)
- Datos meteorológicos y radiación solar (Observatorio Nacional de Radiación, Instituto de Geofísica)



Se utilizaron dos diferentes técnicas para caracterizar las partículas. Para los iones, la cromatografía de líquidos; para el carbón el *Analizador de gases generados por combustión* (EGA, por sus siglas en inglés para Evolved Gas Analyzer).

3. 2 Características del sitio de muestreo y obtención de las muestras:

El sistema de muestreo se instaló en el techo del Centro de Ciencias de la Atmósfera, situado en la Ciudad Universitaria (19° 19' 50" latitud norte, 99° 11' 03" longitud oeste y 2280 m sobre el nivel del mar). Este sistema consta de una chimenea con un diámetro de 15 cm, altura de 15 metros (arriba del nivel de la superficie) y extractor de aire colocado en el extremo inferior que mantiene un flujo de 90 L/min. El impactador de partículas de distribución uniforme (MOUDI) se conecta a la chimenea a través una manguera de silicón conductivo (Conductive Silicone Tubing, 0.44" de diámetro interno, TSI) lo que evita la acumulación de estática y minimiza la pérdida de partículas por efectos de pared (Fig. 3.1). En cada una de las etapas se utilizan filtros y dependiendo del análisis posterior estos pueden ser de aluminio (47 mm, MSP), y cuarzo (37 mm, Whatman).

Se utilizaron dos equipos MOUDI simultáneamente durante la campaña y se usaron filtros de aluminio porque son los más adecuados para el análisis de carbón usando la técnica termográfica EGA [Marple, et al., 1991, Kirchstetter, et al. 2001].

En la zona suroeste del Valle de México (donde está ubicada Ciudad Universitaria) se han encontrado altas concentraciones de contaminantes debido principalmente a las condiciones meteorológicas del Valle de México [PROAIRE, 1998].



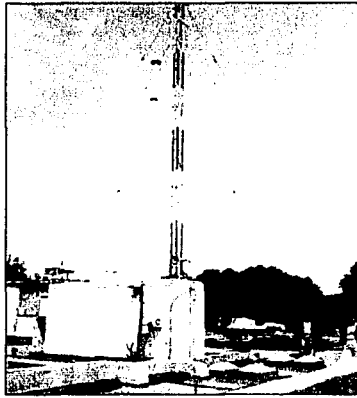
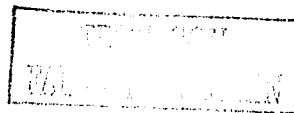


Figura 3.1 Sitio de muestreo (CCA-UNAM)

3.3 Descripción del equipo

3.3.1 Impactador de partículas de distribución uniforme (MOUDI)

El MOUDI tiene 8 etapas (Fig. 3.2) y en cada una de ellas hay una placa de impacto, en la que se colocan los filtros sujetándolos con un anillo, además cada placa se fija mediante imanes, que impide su movimiento. En las etapas las partículas se separan de acuerdo con su diámetro aerodinámico, cada etapa posee una placa con orificios de un mismo diámetro, que permiten seleccionar las partículas por tamaños. Los diámetros de las etapas son 10, 5.6, 3.1, 1.8, 1.0, 0.56, 0.32 y 0.18 μm



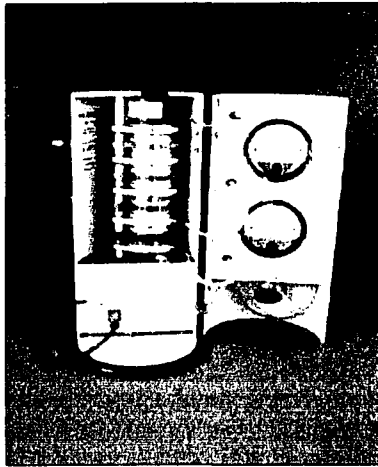


Figura 3.2 Impactor de partículas de distribución uniforme (MOUDI)
 [Marple et al. 1991].

Además el MOUDI posee la característica particular de que cada etapa tiene una fase de rotación y una fase estacionaria (Fig. 3.3), que da como resultado que las partículas se depositen uniformemente en los filtros.

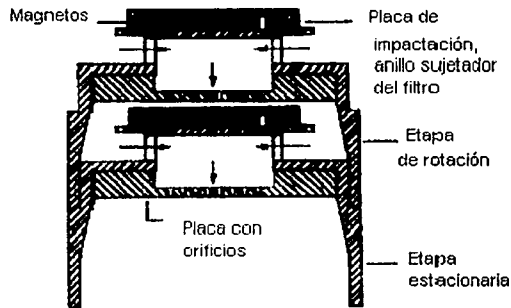
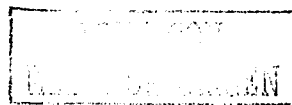


Figura 3.3 Diámetros aerodinámicos (MOUDI)
 [Marple et al. 1991].



El principio de funcionamiento en el cual se basa este equipo (Marple et al., 1991) es el siguiente: el aire que contiene cierta cantidad de partículas es succionado con la ayuda de una bomba de vacío lo que provoca que el aire penetre al MOUDI y fluya (30 L/min) a través de todas las etapas del impactador. Las partículas más grandes son colectadas en la etapa superior, mientras que las más pequeñas continúan su curso en la corriente de aire. De esta manera las partículas se separan en las distintas etapas del impactador de acuerdo con su diámetro aerodinámico. (Fig. 3.4)

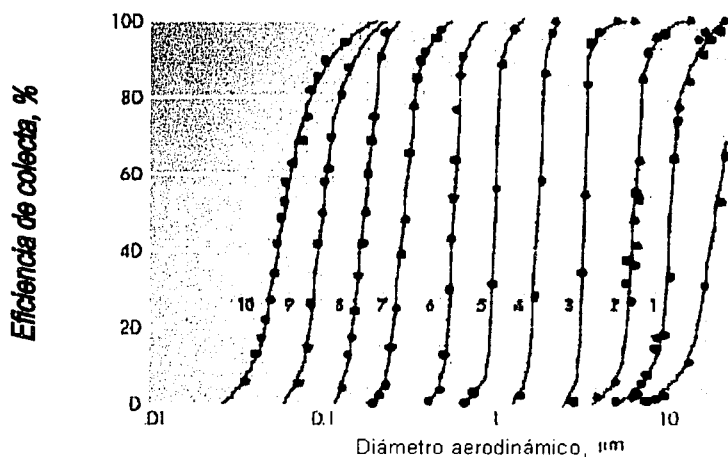


Figura 3.4 Diámetros aerodinámicos [Marple et al. 1991].

3.4 Análisis de las muestras y técnicas analíticas

Los filtros se analizan utilizando diferentes técnicas: para determinar el contenido de carbono total en las muestras se usan los filtros de aluminio y

cuarzo con la técnica termográfica EGA; los filtros de aluminio también se utilizan en la técnica de Cromatografía de Iones.

3.4.1 Análisis gravimétrico y acondicionamiento de filtros

El análisis gravimétrico se lleva a cabo pesando los filtros en una balanza analítica (Marca Sartorius RC 210 S, Modelo MC1, sensibilidad 0.01 mg) antes de ser colocados en el impactador de partículas y después de haber realizado el muestreo. Lo que permite obtener la masa total de las partículas colectadas.

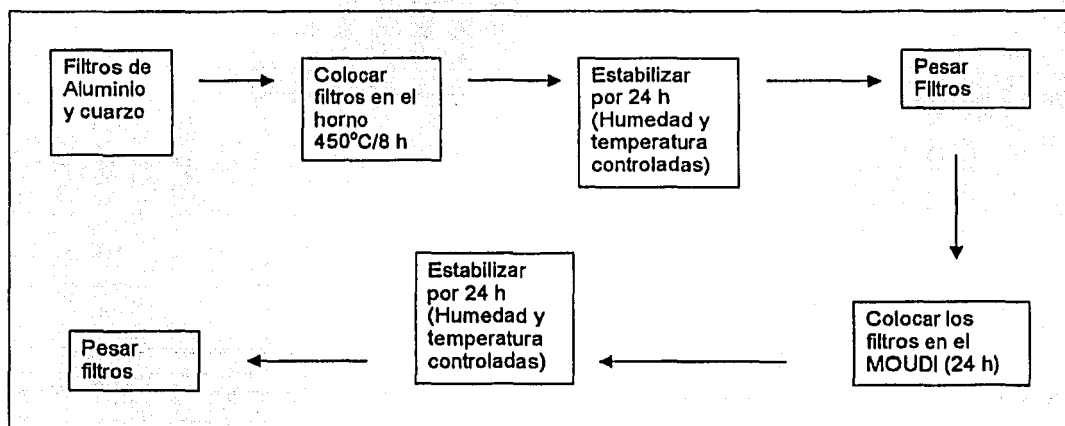


Figura 3.5 Análisis gravimétrico

La Figura 3.5 muestra un diagrama que representa el proceso a la que se someten los filtros. Los filtros se queman con el fin de eliminar residuos de materia orgánica, esto se hace introduciendo los filtros en una mufla, dejándolos ahí por un lapso de 8 horas a 450 °C. Posteriormente los filtros se estabilizan durante 24 horas en un área con condiciones de humedad y temperatura

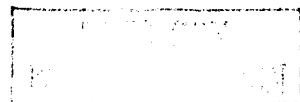
controladas, con el fin de no afectar el funcionamiento de la balanza analítica (20 - 40 % de humedad y 10 -30 °C). Ya estabilizados se pesan y se guardan en el refrigerador hasta el momento de ser usados.

Cada vez que se obtienen las muestras en los filtros se colocan en cajas *petri* de plástico desechable y se sellan con "*parafilm*", esto es con el fin de evitar que se pierdan los compuestos volátiles. Posteriormente se llevan los filtros a estabilizar (siguiendo el mismo procedimiento mencionado anteriormente) y se pesan. Terminado el proceso de pesado se colocan en cajas *petri* y se sellan para evitar pérdida de muestra y se refrigeran hasta el momento del análisis.

3.4.2 Cromatografía

Cromatografía es una técnica analítica, que realiza la separación de una mezcla de compuestos mediante un proceso en el cual los componentes de la mezcla migran a través del sistema a diferentes velocidades. Esta técnica puede ser usada en muestras que se encuentren en estado líquido o gaseoso [Harris, 1992]. La separación se basa principalmente en una adsorción selectiva, así como otros factores tales como solubilidad y enlaces químicos. Se obtiene distribuyendo los componentes de la mezcla en dos fases:

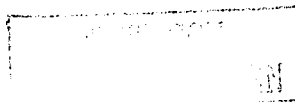
- *Fase móvil*: generalmente es un líquido o un gas
- *Fase estacionaria*: partículas sólidas recubiertas con una sustancia, se localizan en una columna donde se lleva a cabo el proceso de separación. Generalmente es un tubo de metal o vidrio. Las columnas pueden ser:
 - *Empacadas*: en el interior de esta columna se encuentra la fase estacionaria.
 - *Abiertas*: las paredes de esta columna están cubiertas con la fase estacionaria.



La separación de la mezcla dependerá del hecho de que sus componentes se distribuyen en diferentes proporciones entre la fase móvil y la fase estacionaria. El componente que tenga la menor solubilidad y menor afinidad con la fase estacionaria, pasara a través de la columna más rápidamente.

De acuerdo con el material que constituya las fases estacionaria y móvil, la cromatografía se puede dividir en:

- *Cromatografía de gases:* la fase móvil de esta técnica generalmente es un gas inerte, y la fase estacionaria, habitualmente es un líquido adsorbido en la superficie porosa de un material inerte.
- *Cromatografía de líquidos:* en este caso la fase móvil es un líquido de baja viscosidad que fluye a través de la fase estacionaria. Existen varias técnicas de cromatografía de líquidos, entre ellas las de interés para este trabajo son:
 - o *Cromatografía de intercambio iónico:* en este tipo de cromatografía aniones o cationes se unen covalentemente a la fase estacionaria. Los iones del soluto, de carga opuesta a los de la fase estacionaria son atraídos por esta última mediante una fuerza electrostática. Existen dos métodos para realizar la cromatografía de intercambio iónico, el método supresor y el no supresor. En el método supresor, después de que el eluyente (fase móvil) ha pasado a través de la columna, las sustancias iónicas que lo constituyen (a excepción de los iones de la muestra) son eliminadas mediante un dispositivo. Por este método la electroconductividad del eluyente puede disminuir en gran medida, lo que incrementa la sensibilidad del análisis de los iones de interés.



- *Exclusión molecular* : en esta técnica no hay interacción de la fase estacionaria y los compuestos de la muestra. La fase móvil pasa a través de un gel poroso. Dependiendo del diámetro de los poros, las moléculas más grandes de la muestra serán excluidas a partir de cierto tamaño y eluirán rápidamente, mientras que las moléculas muy pequeñas permearán todo el volumen poroso y eluirán juntas al final del cromatograma. En cambio, las moléculas de tamaño intermedio, permearán una fracción del volumen poroso proporcional a su tamaño, por lo que viajarán a diferentes velocidades en la columna y podrán ser separadas.

3.4.2.1 Cromatografía líquida de alta resolución

Los iones inorgánicos potasio (K^+), amonio (NH_4^+), sulfatos (SO_4^{2-}) y nitratos (NO_3^-) se determinaron por cromatografía líquida (HPLC, por sus siglas en inglés, High-Performance Liquid Chromatography) de intercambio iónico [Báez et al., 1997, Landsberger y Creatchman, 1999; Padilla et al., 2000].

El proceso que sigue este método analítico es el siguiente:

1. Preparación de la muestra: se elabora una solución con la fase móvil y la muestra.
2. Inyección: se inyecta la solución al equipo, y esta es transportada por la fase móvil a través del sistema mediante la ayuda de una bomba.
3. Separación: mientras que la fase móvil fluye a través de la columna, los componentes de la muestra se irán reteniendo en el intercambiador iónico, dependiendo de su carga y tamaño.
4. Detección: un conductímetro analiza el efluente (flujo que sale de la columna), generando una señal proporcional a la conductividad de éste. Cuando los iones de la muestra eluyen, la conductividad del efluente



aumenta de manera proporcional a la concentración de los analitos. Estas variaciones son detectadas por el conductímetro que se encuentra conectado a una computadora, la cual procesa y analiza los resultados (Fig. 3. 8).

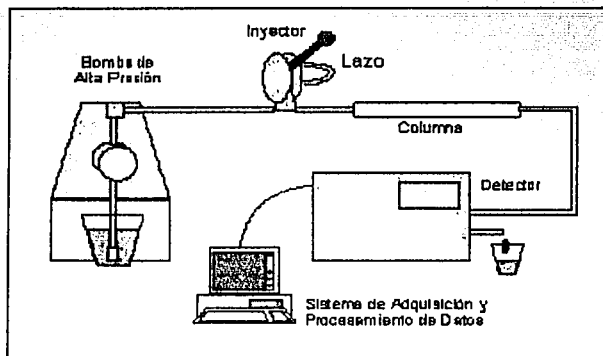
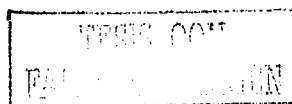


Figura 3.8 Sistema de análisis de iones.

Para el análisis de iones se utilizó un cromatógrafo Perkin-Elmer. Para los sulfatos y nitratos se utilizó la técnica de cromatografía iónica no-supresora con las siguientes condiciones analíticas: volumen de inyección de 100 μl , flujo de 2 ml min^{-1} , columna Hamilton PRP-X100 y fase móvil de ácido ftálico 2 mmolar: 10 % acetona. Mientras que el potasio y el amonio se analizaron por cromatografía iónica supresora con las siguientes condiciones: volumen de inyección de 50 μl , flujo de 2 ml min^{-1} , columna Hamilton PRP-X200, módulo supresor Alltech 335SPCS, y fase móvil de HNO_3 4mmolar en 7:3 (agua: metanol).¹

¹ El análisis de iones lo realizaron en el Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM, el M. en I. Armando Báez, la Química María del Carmen Torres B. y el Dr. Hugo Padilla G.



3.4.3 Analizador de gases generados por combustión de muestras sólidas (EGA, Evolved Gas Analyzer)

EGA es una técnica que determina la cantidad de carbono (orgánico e inorgánico) presente en la muestra. En términos generales, lo que hace es promover la oxidación del material en un horno con exceso de O_2 a temperaturas controladas. Posteriormente, se determina con un analizador de bióxido de carbono, la cantidad de gas que se desprende en dicha oxidación [Ellis et al., 1982; 1984].

3.4.3.1 Características generales

El principio en que se basa la técnica EGA es la existencia de diferentes temperaturas de combustión, volatilización y/o descomposición de los elementos que conforman la muestra. Al promover la oxidación del carbón presente en las partículas por medio de un calentamiento gradual, se forma CO_2 . Las cantidades de carbón orgánico e inorgánico se determinan a través de la cantidad de bióxido de carbono producido a ciertas temperaturas características de ambos tipos de carbón [Ellis et al., 1982].

El sistema EGA, esquematizado en la Figura 3.9, lo controla una computadora mediante un programa diseñado en ambiente Lab-View [NIC, 1998] y consta de dos hornos; en uno la temperatura puede ser modificada desde el programa, y en el otro la temperatura se fija a $850\text{ }^\circ\text{C}$. Los dos hornos están unidos por un tubo de cuarzo que contiene un lecho de dióxido de manganeso (MnO_2) el cual actúa como catalizador, favoreciendo la oxidación completa del carbón. A su vez los hornos están conectados a un analizador de CO_2 .



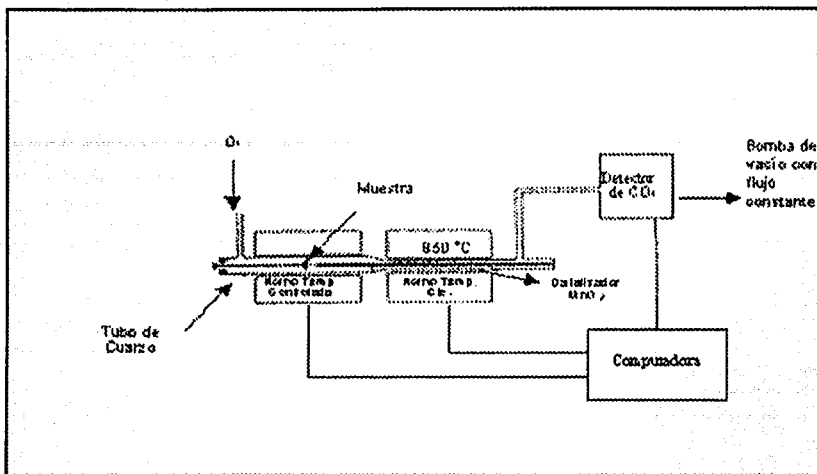
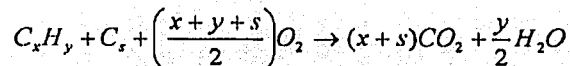


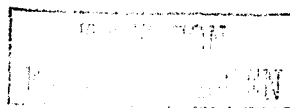
Figura 3.9 Diagrama del EGA

El CO₂ que se desprende de este proceso es acarreado al analizador ayudado por una bomba de vacío a flujo constante. En el sistema se hace pasar oxígeno, el cual promueve la oxidación total de la muestra (ambiente oxidante), o bien nitrógeno (ambiente neutro). Los análisis realizados en este trabajo, se llevaron a cabo bajo un ambiente oxidante (O₂).

La reacción que se lleva a cabo en el horno es la siguiente:



donde:



C_xH_y Es el compuesto orgánico

C_s Es el compuesto con carbón inorgánico

El bióxido de carbono se mide con un analizador (LI-COR, modelo LI-6252), que basa su funcionamiento en la diferencia de absorción de radiación en el infrarrojo entre dos celdas (referencia y muestra). La celda de referencia utiliza una concentración conocida de CO_2 y en la celda de muestra se encuentra el gas de concentración desconocida. La radiación infrarroja es transmitida a través de las dos celdas y el resultado de esto es proporcional a la concentración del gas generado por la muestra.

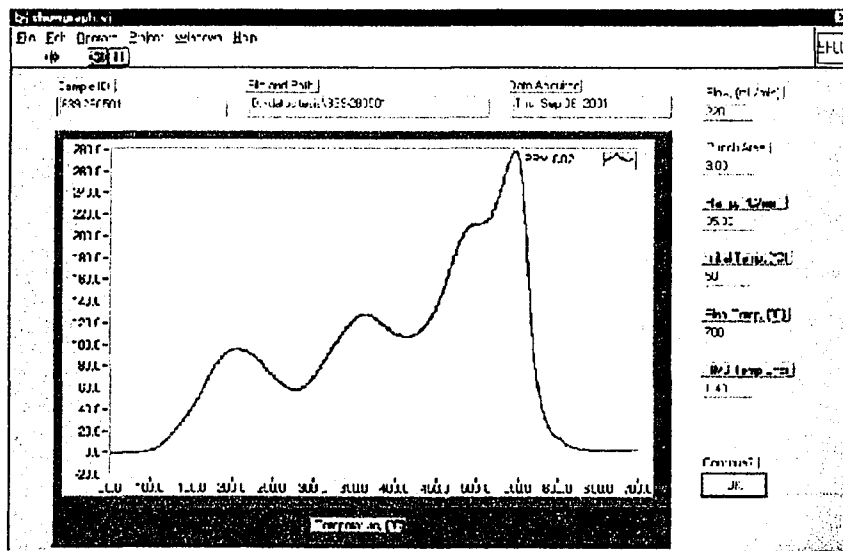
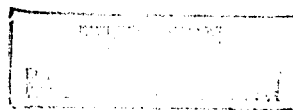


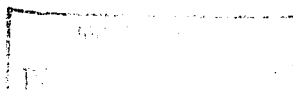
Figura 3.10 Termograma



El análisis de la muestra da lugar a un termograma (Fig. 3.10) con el cual se obtiene el contenido (en partes por millón) de CO₂ en función de la temperatura. El termograma es una huella digital de cada muestra analizada proporciona ciertos picos característicos en función de las temperaturas de volatilización y descomposición de los elementos que la componen. El área bajo la curva del termograma indica la cantidad de carbón presente en el filtro.

Las condiciones de trabajo del sistema EGA: rampa de temperatura 50 -700 °C, 35 °C / min, flujo del oxígeno (marca PRAXAIR, 2.6 grado cero) 220 mL / min. Los límites de detección mínimo y máximo son 5.0 ± 0.5 y 150.0 ± 0.5 µg de carbón, respectivamente. Para la calibración del analizador de CO₂ se utilizó un gas de calibración marca PRAXAIR de concentración 27.9 ppm

Los resultados de los análisis se presentan en el siguiente capítulo y en el apéndice A, se da una descripción más detallada del EGA.



Capítulo 4. Resultados y Discusión

En este capítulo se presenta el análisis de los datos obtenidos durante el desarrollo del trabajo experimental. Los resultados se presentan de acuerdo al método analítico empleado: 1) Análisis gravimétrico, 2) Análisis de iones y 3) Contenido de carbón.

4.1 Análisis gravimétrico

4.1.1 Distribución anual y por tamaño

El análisis gravimétrico permite establecer las concentraciones de la materia particulada, asimismo se obtienen las concentraciones por tamaño de partícula. Las gráficas de la Figura 4.1 muestran el comportamiento anual de PM_{10} y $PM_{3.2}$, observándose que en marzo y abril del 2001 se presentó la mayor concentración de masa durante el estudio. Marzo se encuentra en la estación seca y presenta cielos despejados, lo que favorece la formación de aerosoles por procesos fotoquímicos [Castro et al., 2002]. Durante abril se obtuvieron altas concentraciones de SO_4^{2-} debido a la influencia del volcán Popocatepetl, que provoca el aumento en la concentración de partículas.

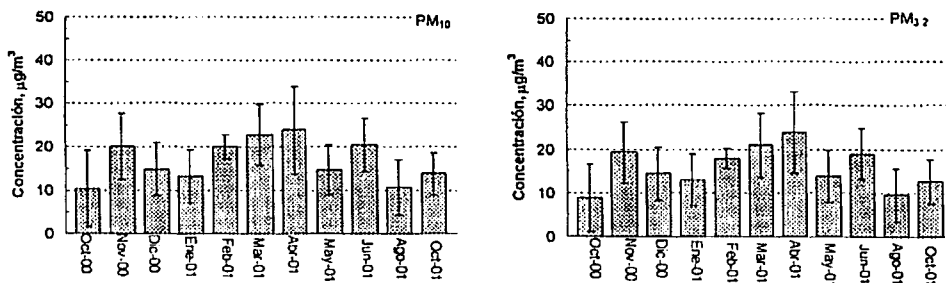
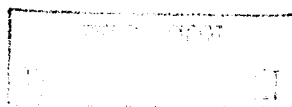


Figura 4.1 Distribución de la concentración de partículas PM_{10} y $PM_{3.2}$ durante el estudio. La barra indica la dispersión de los 5 días

Por otra parte se encontró que las partículas finas determinan el comportamiento de las partículas gruesas, esto apoya la hipótesis de que en la Ciudad de México se encontrarían en mayor proporción las partículas menores de $1 \mu\text{m}$.

Al observar la distribución de la masa con respecto al diámetro aerodinámico de partícula (Fig. 4.2), se puede distinguir que la mayor concentración de masa se localiza en el modo de 0.32 micrómetros en la mayoría de los meses, siendo las excepciones octubre del 2000 y agosto del 2001 (Fig. 4.3), donde se presentaron las mayores concentraciones en el rango de 0.18 micrómetros y en abril en la etapa de 0.56 micrómetros. Estos meses tuvieron humedad relativa alta, en abril las emisiones del volcán favorecieron la formación de aerosoles por procesos heterogéneos, cuyos productos se concentraron en el modo de 0.56 micrómetros, no así durante octubre y agosto [Jacobson, 2002].

El análisis gravimétrico muestra que las partículas finas están presentes en mayor concentración. Estas pueden formar núcleos de condensación de nubes (CCN) y posteriormente afectar el desarrollo de nubes y con ello la precipitación pluvial local [Kondratyev, 1999].



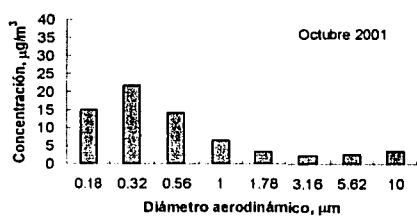
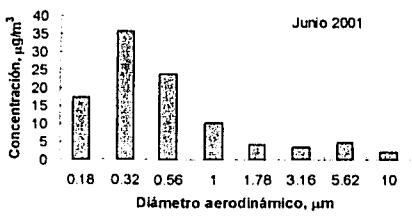
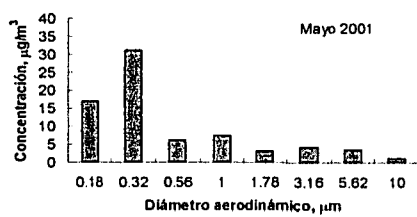
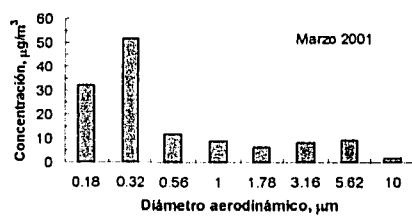
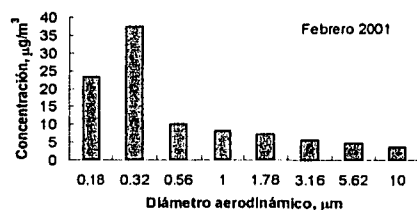
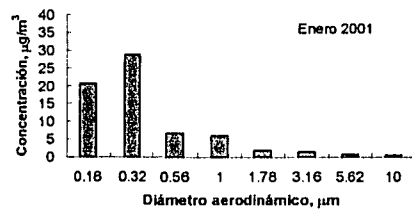
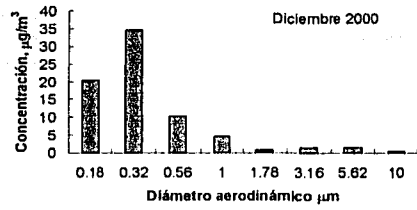
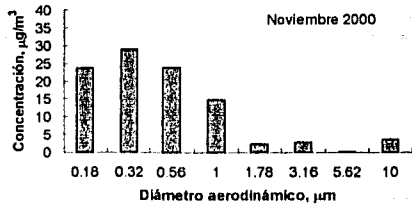


Figura 4.2 Distribución de la concentración en relación al diámetro aerodinámico

TRUSS CON
FALLA DE VIBRACION

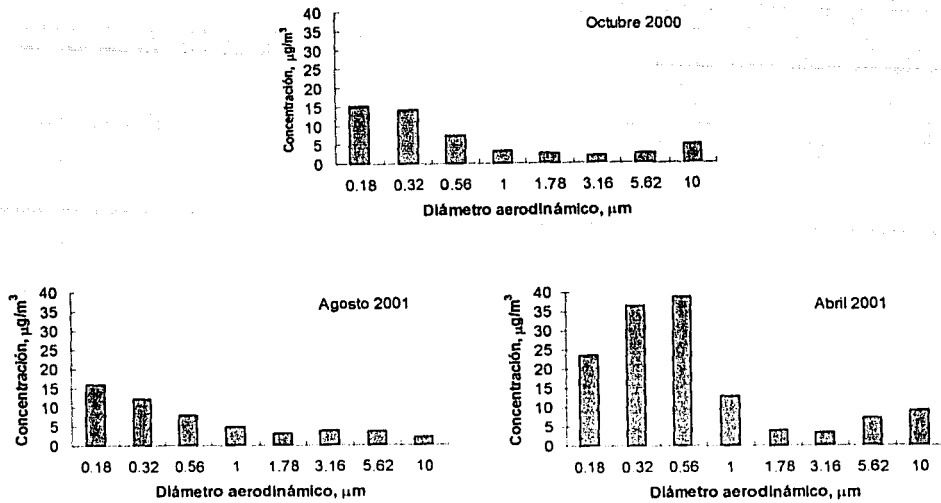


Figura 4.3 Distribución de la concentración con relación al diámetro aerodinámico.

4.2 Análisis de iones

4.1.1 Distribución anual y por tamaño

La distribución anual de los iones por tamaño de partículas se muestran en las Figuras 4.4 (A y B), donde se observa que los iones amonio y potasio presentan una distribución monomodal a lo largo del periodo de estudio, mientras que el sulfato y el nitrato exhiben una distribución bimodal. En el apéndice C se encuentran las gráficas de distribución de tamaño de manera mensual.

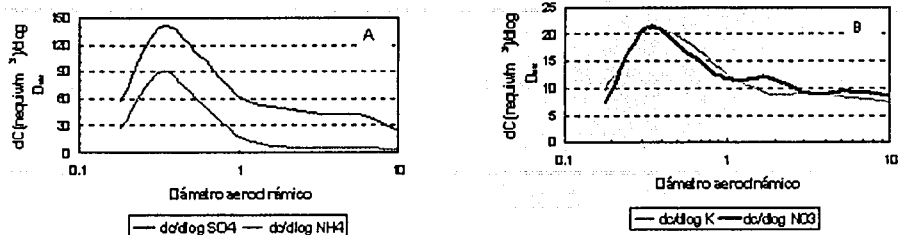


Figura 4.4 Distribución de iones anual por tamaño de partícula. A) amonio y sulfato; B) nitrato y potasio

La distribución promedio de los iones en los filtros de los diferentes meses de estudio se muestra en la Figuras 4.5 y 4.6. En la Figura 4.5 se presenta la distribución de diciembre del 2000, enero, febrero y marzo del 2001, observándose que predominan las concentraciones de amonio y sulfato, siendo en el modo de 0.32 micrómetros donde se encuentra la mayor concentración de iones.

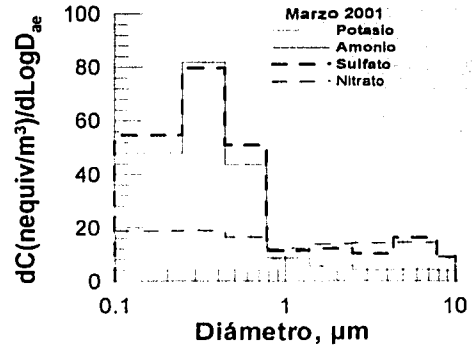
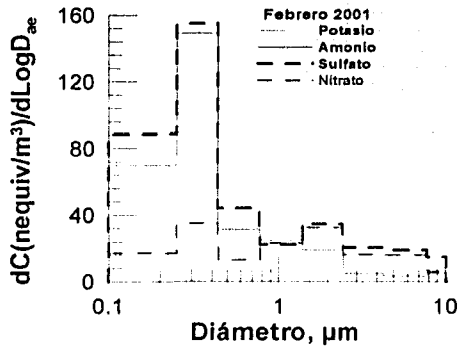
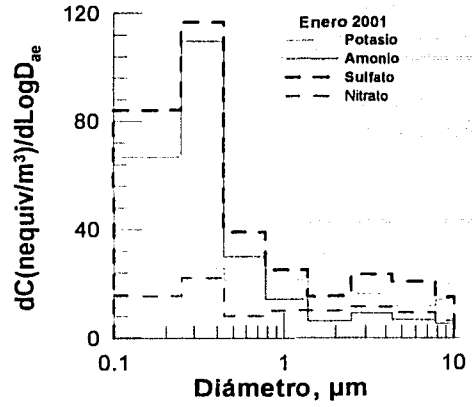
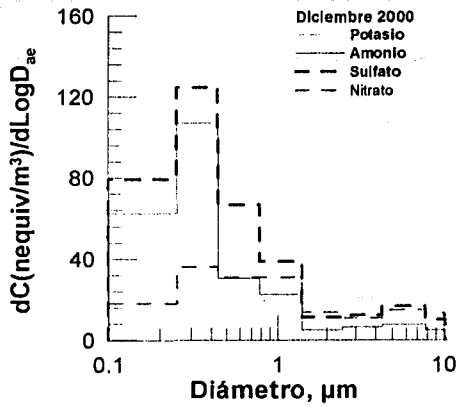


Figura 4.5 Distribución promedio de iones durante enero, febrero y marzo del 2001 y diciembre del 2000.

En la figura 4.6 se muestra la distribución promedio de los iones de abril, junio, agosto y octubre del 2001, observándose claramente que abril y junio presentan mayores cantidades de sulfato en todas las etapas, en comparación con las



demás especies iónicas. El sulfato en los aerosoles proviene principalmente de la quema de combustibles fósiles, sin embargo las concentraciones encontradas en estos meses no se explica solamente con el proceso de combustión.

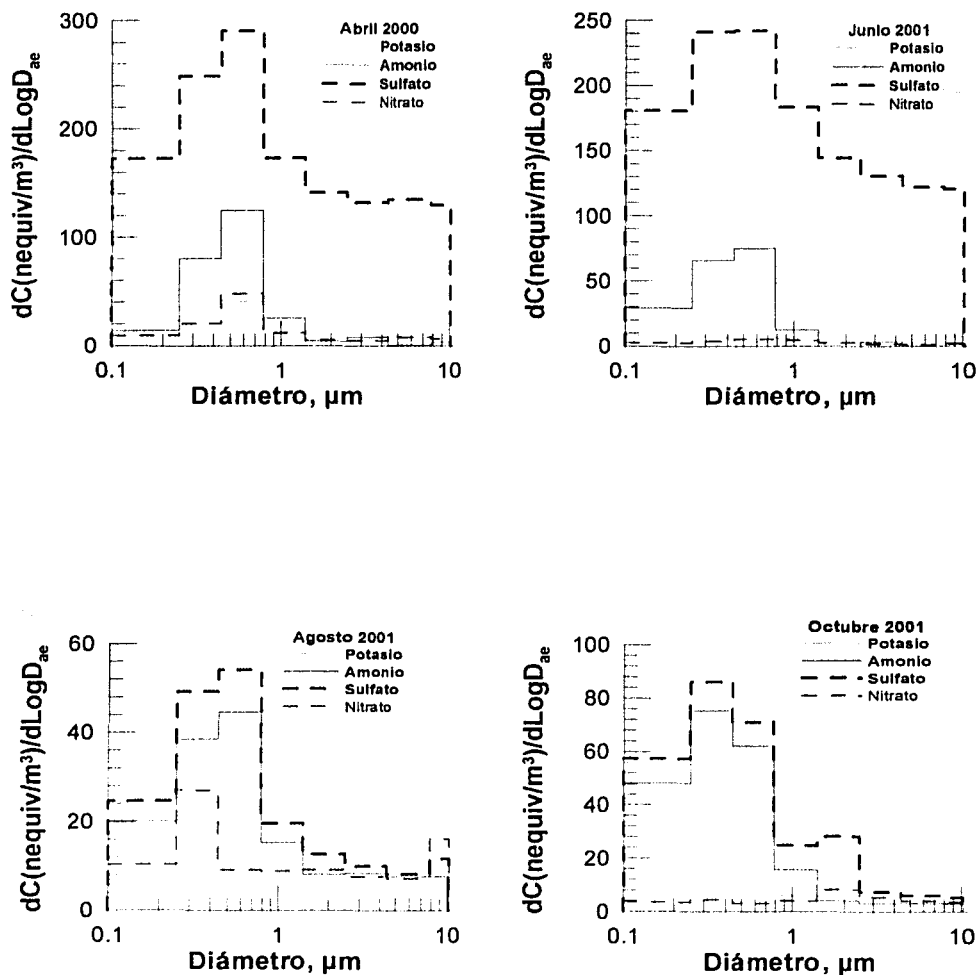


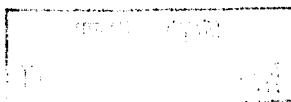
Figura 4.6 Distribución promedio de iones durante abril, junio, agosto y octubre del 2001.



La presencia de sulfato en abril y junio se explica por la actividad volcánica que ocurrió durante esos meses y que fue corroborada con los datos del Centro Nacional de Prevención de Desastres (CENAPRED), lo cuales muestran que en abril y junio, hubo actividad importante del volcán Popocatepetl, además de que la dirección del viento presentó una tendencia hacia la zona Noroeste de la Ciudad de México.

También se observó un cambio en la distribución de las partículas con relación al diámetro aerodinámico, ya que en abril y junio se presentan las mayores concentraciones de sulfato en el modo 0.56 micrómetros. Durante agosto, las mayores concentraciones de amonio y sulfato fueron observadas en las partículas con diámetro aerodinámico de 0.32 y 0.56 micrómetros. Esto refuerza la teoría de que el sulfato proviene de la oxidación de dióxido de azufre en agua, formando partículas más grandes (modo de acumulación) en comparación con aquellas partículas que se forman mediante la condensación en fase gas [Seinfeld y Pandis, 1998]. El amonio, como ya se explicó en el capítulo 2, se forma mediante la combinación del ión hidrógeno con el amoniaco, que se emite por el metabolismo de bacterias, animales y humanos [Jacobson, 2002].

La figura 4.7 presenta la concentración de SO_2 , medida en la estación Pedregal de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) cercana al sitio de muestreo. También se observa la concentración de sulfato y valores de humedad relativa medidos en el Centro de Ciencias de la Atmósfera. Se observa que durante los meses de abril, junio y agosto el promedio de la humedad relativa en 24 horas fue de 70-80 %, mientras que para el resto de los meses del estudio fue de 30-50 %. El SO_2 , presentó un incremento en su concentración durante los meses de Abril y Junio.



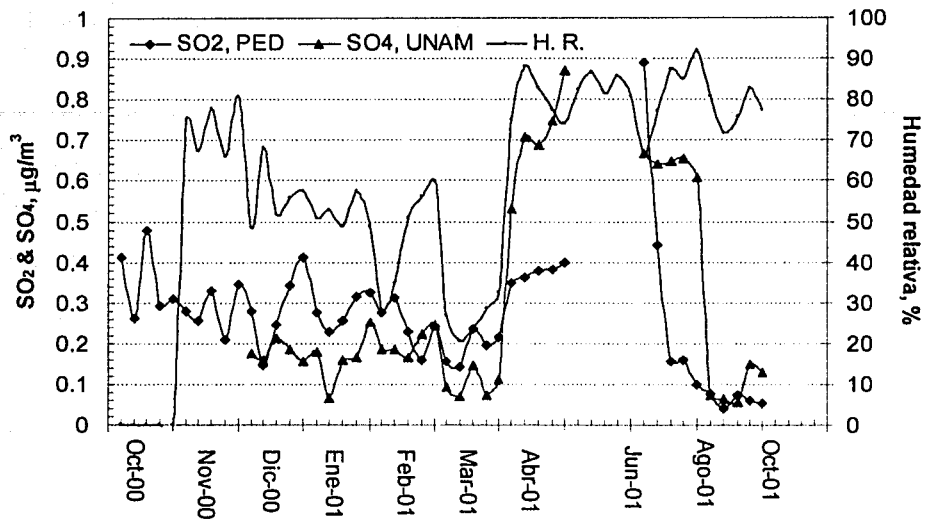
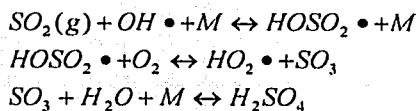


Figura 4.7 Distribución anual de sulfato y dióxido de azufre

El aumento en la concentración de dióxido de azufre en la atmósfera y el incremento en la humedad relativa, favorecen la formación de sulfatos [Seinfeld y Pandis, 1998, Jacobson, 2002], lo que se refleja en las concentraciones de SO_4^{2-} en abril y junio (Fig. 4.6).

De acuerdo con la teoría, la reacción de formación del ácido sulfúrico es:



4.1.2 Balance iónico

En las figuras 4.8 y 4.9 se presenta la relación de la suma de cationes (amonio y potasio) y la suma de aniones (sulfato y nitrato). La figura 4.8 muestra el balance iónico anual, donde se observan dos tendencias durante el periodo de estudio, una que corresponde a los datos de abril y junio, que presentan deficiencia de cationes, y la otra para el resto de los meses estudiados.

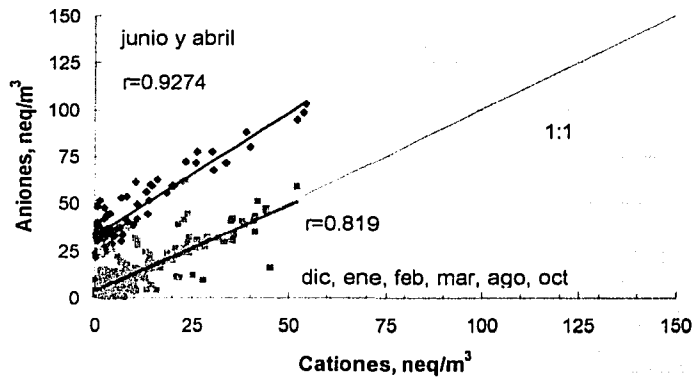
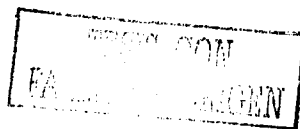


Figura 4.8 Balance iónico anual



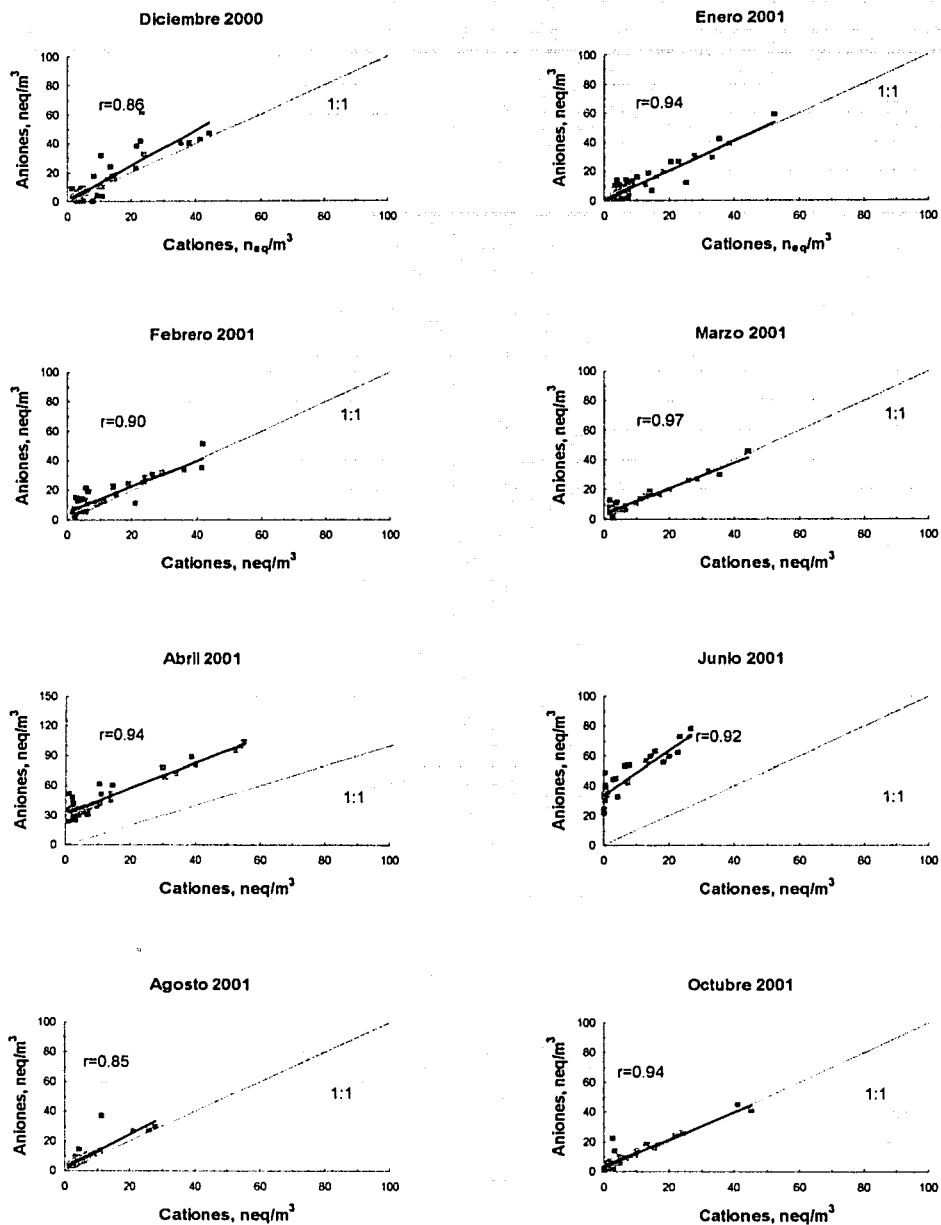
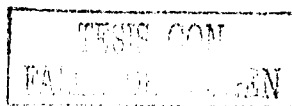


Figura 4.9 Balance iónico por mes



La figura 4.9 muestra el balance iónico de cada mes del estudio, donde se observa que la relación cationes/aniones es casi igual a uno en la mayoría de los meses, siendo abril y junio los que presentan la mayor deficiencia de cationes y también los que muestran la concentración de sulfato más elevada.

El balance iónico no cuenta con los datos de otros iones que generalmente se determinan en este tipo de estudio como lo son el cloruro y el sodio soluble (estos iones no se determinaron debido a que no se contaba con la técnica adecuada ni con los recursos financieros).

La deficiencia de cationes en los aerosoles se refleja en la acidez del ambiente, que tiene como consecuencia daños a la salud, corrosión de metales, deterioro de construcciones, contaminación de agua, etc.

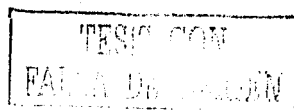
4.1.2.1 Relación amonio total/sulfato total

En esta sección se analizará la electroneutralidad de los iones que fueron determinados en abril y junio. El balance de electroneutralidad se expresa así [Moya et al., 2003]:

$$\sum v_a n_a - v_c n_c = 0$$

donde v es la carga del ión y n el número de moles. Los subíndices a y c representan los aniones y cationes respectivamente, substituyendo en la ecuación anterior los aniones y cationes que se midieron:

$$\frac{SO_4^{2-} * 2}{96} + \frac{NO_3^-}{62} = \frac{NH_4^+}{18} + \frac{K^+}{39}$$



Esta ecuación es válida asumiendo un medio neutro, el amonio y el potasio son suficientes para neutralizar al sulfato y nitrato presente en el ambiente, y no hay otra forma de sulfato (tal como bisulfato o letovicita). Durante abril y junio el amonio y el sulfato fueron las especies iónicas dominantes.

Dos observaciones que son útiles en el análisis del sistema que se está estudiando son [Seinfeld y Pandis, 1998]:

1. El ácido sulfúrico posee una presión de vapor muy baja.
2. El $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sólido o acuoso es la forma preferida del sulfato

Basado en lo anterior se pueden presentar dos situaciones [Seinfeld, 1998]:

- I. Ambiente deficiente de amonio: el amonio será insuficiente para neutralizar el sulfato presente en el sistema, por lo tanto el sulfato existirá como bisulfato.
- II. Ambiente rico en amonio: el sulfato será neutralizado completamente por el amonio y el exceso de éste reaccionará con el nitrato, formando nitrato de amonio.

De acuerdo con los aspectos teóricos, si la relación molar de amonio total (AT) / sulfato total (ST) es menor de 2, el ambiente será deficiente de amonio. Por el contrario, si la relación AT / ST es mayor a dos, el ambiente será rico en amonio.

Para rangos más específicos cuando que la relación AT / ST es:

- 1) Igual o menor a 0.5, las partículas de aerosol existen en su mayoría como ácido sulfúrico en solución.
- 2) Entre 0.5 y 1.25, la especie dominante es el bisulfato de amonio (NH_4HSO_4)
- 3) Entre 1.25 y 1.5, como NH_4HSO_4 y letovicita $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ o una solución con los iones correspondientes, coexistiendo en el sistema.

- 4) Igual a 1.5 el aerosol existirá exclusivamente como letovicita $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.
- 5) Mayor que 1.5 ó igual a 2, el aerosol se presentará como sulfato de amonio.
- 6) Mayor que 2, el amonio neutraliza completamente al sulfato.

En la figura 4.10-A se muestra la relación sulfato amonio de todos los meses del estudio con excepción de abril y junio. La relación AT/ST está representada por la pendiente m , que tiene un valor de 1.84 lo cual indica que el sulfato está prácticamente neutralizado por el amonio. En el presente análisis se hicieron dos suposiciones importantes: 1) la cantidad de ácido sulfúrico en la fase gas no es significativa, ésta es una suposición razonable, pues el ácido sulfúrico posee una presión de vapor baja. 2) el amoniaco, si existe, se convierte totalmente en amonio. Asimismo es necesario realizar mediciones de ácidos orgánicos y especies crustales, como calcio y magnesio, para tener una mejor caracterización de los aerosoles. Sin embargo, en este estudio para el caso de abril y junio no se consideraron las especies solubles en agua de calcio y magnesio, ya que su contribución es pequeña en las partículas finas, como ha sido reportado en estudios anteriores para la Ciudad de México [Chow et al., 2002]

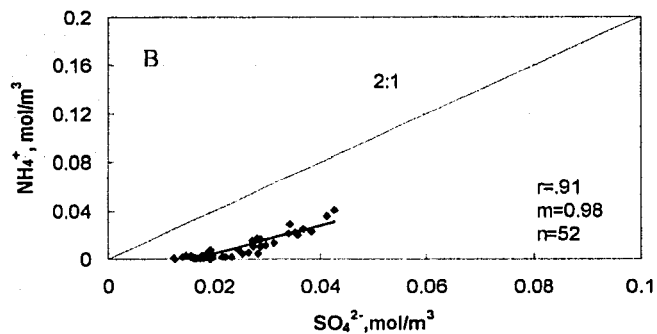
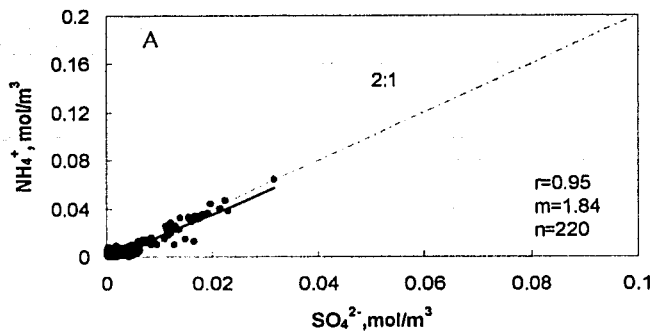
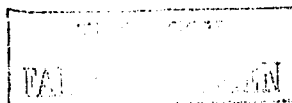


Figura 4.10 Relación Amonio Total (AT)/Sulfato total (ST), A) todos los meses, excepto abril y junio, 2001; B) abril y junio

Para abril y junio (Figura 4.10-B) el valor de la pendiente es 0.98, lo cual indicaría que las partículas se encuentran en su mayoría en forma de bisulfato. Sin embargo se puede observar que un porcentaje de la relación AT/ST, está cercano a 0.5, lo cual mostraría la presencia de ácido sulfúrico en solución. Ver el apéndice C, para el análisis mensual.



4.3 Contenido de carbón

4.3.1 Distribución anual y por tamaño de carbón total (CT), carbón orgánico (CO) y carbón negro (CN).

Se muestra en la figura 4.11 la distribución anual por tamaño del carbón total, carbón orgánico y carbón negro. Se observa una distribución monomodal de las partículas.

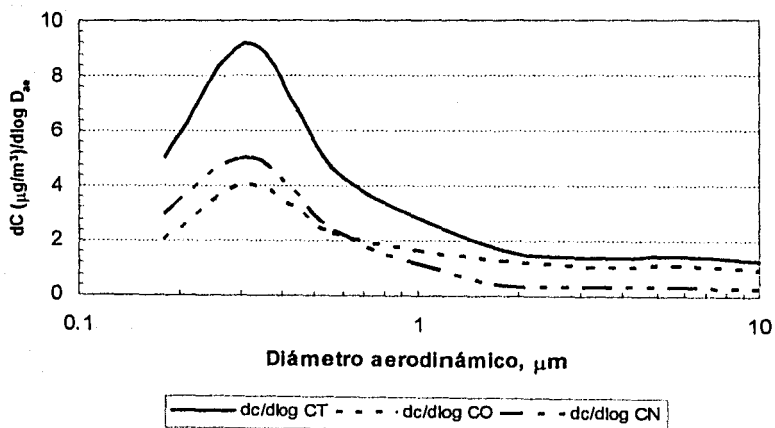
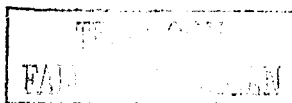


Figura 4.11 Distribución por tamaño durante el periodo de estudio de carbón total (CT), carbón negro (CN) y carbón orgánico (CO).

La distribución anual del contenido de carbón total, carbón orgánico y carbón negro en las muestras analizadas en el EGA, se presenta en las figuras 4.11, 4.12 y 4.13, respectivamente. Cabe mencionar que en el apéndice C se



encuentran las graficas que muestran el comportamiento por día de cada mes del estudio.

La figura 4.12 presenta el comportamiento del carbón total a lo largo del estudio realizado. La etapa con mayor cantidad de carbón total es la correspondiente a 0.32 micrómetros, en la mayoría de los meses, sin embargo para octubre de ambos años, la etapa con mayor concentración de carbón total es la de 0.18 micrómetros.

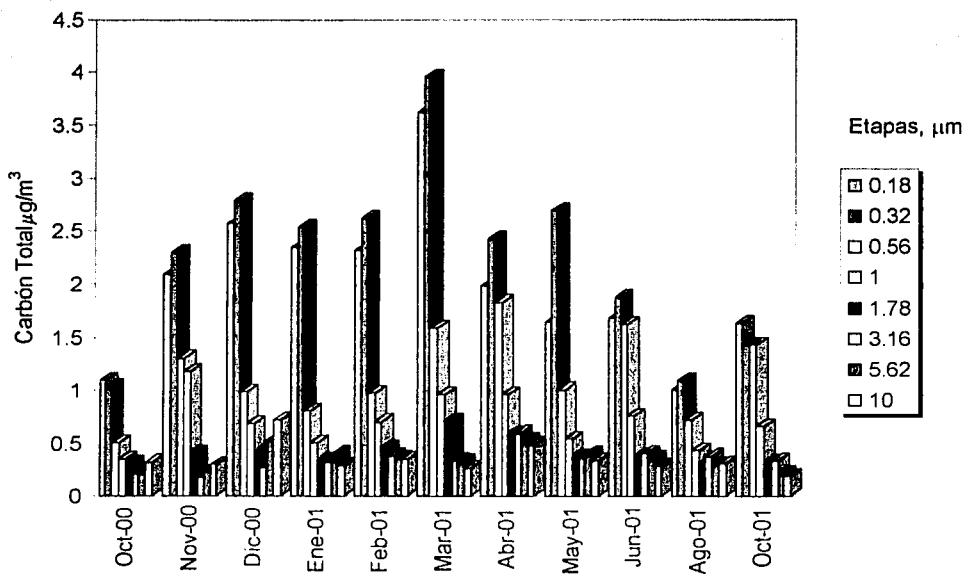


Figura 4.12 Comportamiento anual del carbón total por etapas que representan el tamaño de partícula en μm

Durante el periodo de estudio se observa que el carbón total está presente principalmente en las partículas finas. Sin embargo, una característica que se

puede observar es que durante los meses de diciembre a mayo hay una concentración promedio de $2.5 \mu\text{m}/\text{m}^3$, con excepción del mes de marzo.

La concentración de carbón orgánico se muestra en la figura 4.13, nuevamente se encuentra que la mayoría de los meses presentan la mayor concentración en la etapa de 0.32 micrómetros, a excepción de octubre del 2001, donde esta se presenta en la etapa de $0.56 \mu\text{m}$. Al igual que con el carbón total, marzo presenta la mayor concentración.

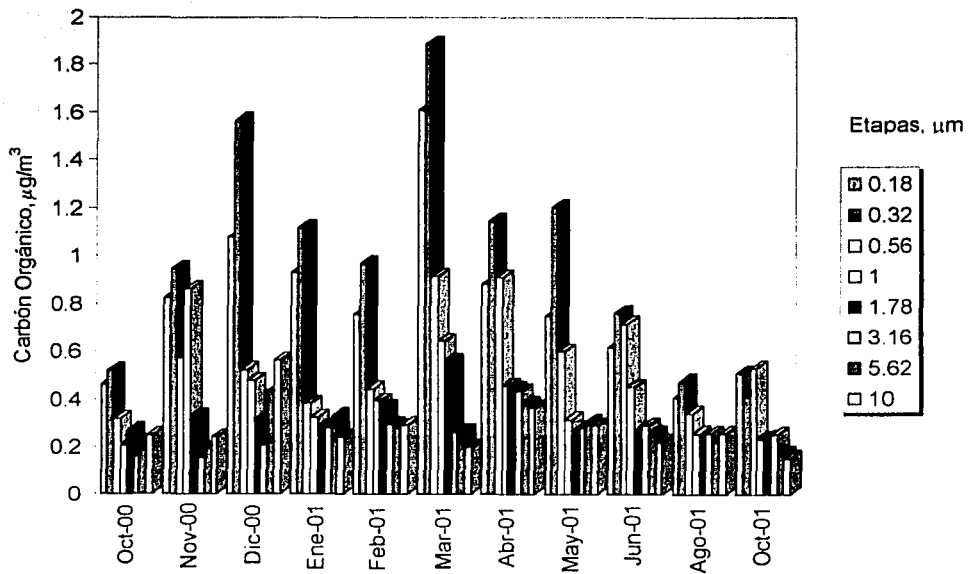


Figura 4.13 Comportamiento anual del carbón orgánico por etapas que representan el tamaño de partícula en μm

La figura 4.14 exhibe el comportamiento del carbón negro a lo largo del estudio. Las mayores concentraciones se presentan en las partículas con diámetro aerodinámico de 0.32 micrómetros, a excepción de octubre y diciembre del 2000 y octubre del 2001 que tuvieron las mayores concentraciones en el modo de 0.18 μm . Sin embargo, la diferencia entre la concentración para el modo de 0.18 μm y 0.32 μm es mínima, para octubre del los valores son 0.63 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y 0.57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente, lo que equivale a un 10%.

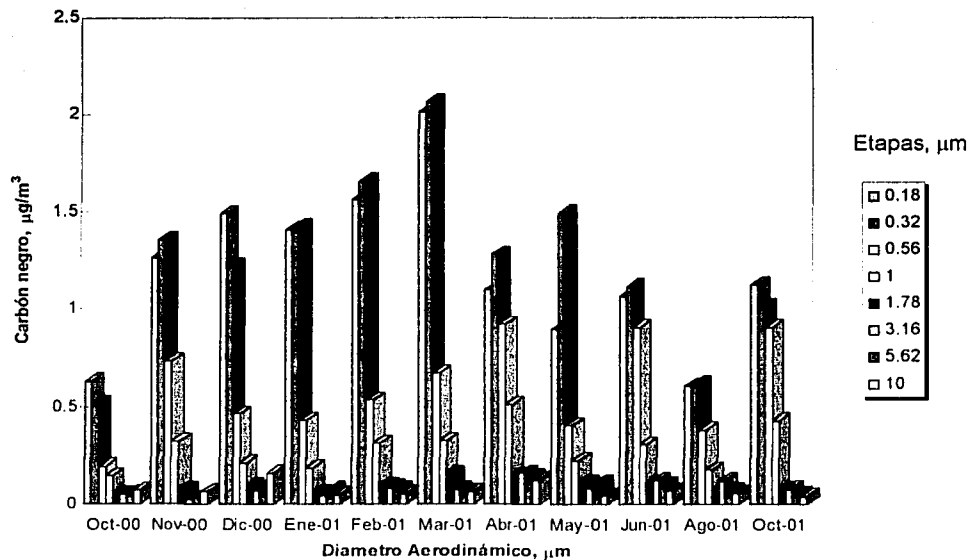


Figura 4.14 Comportamiento anual del carbón negro por etapas que representan el tamaño de partícula en μm

4.3.2 Relaciones carbón orgánico/carbón total y carbón negro/carbón total

Al observar las figuras 4.15, 4.16 y 4.17 es posible analizar de una manera más clara la relación que existe entre el carbón orgánico y el carbón negro con respecto al carbón total.

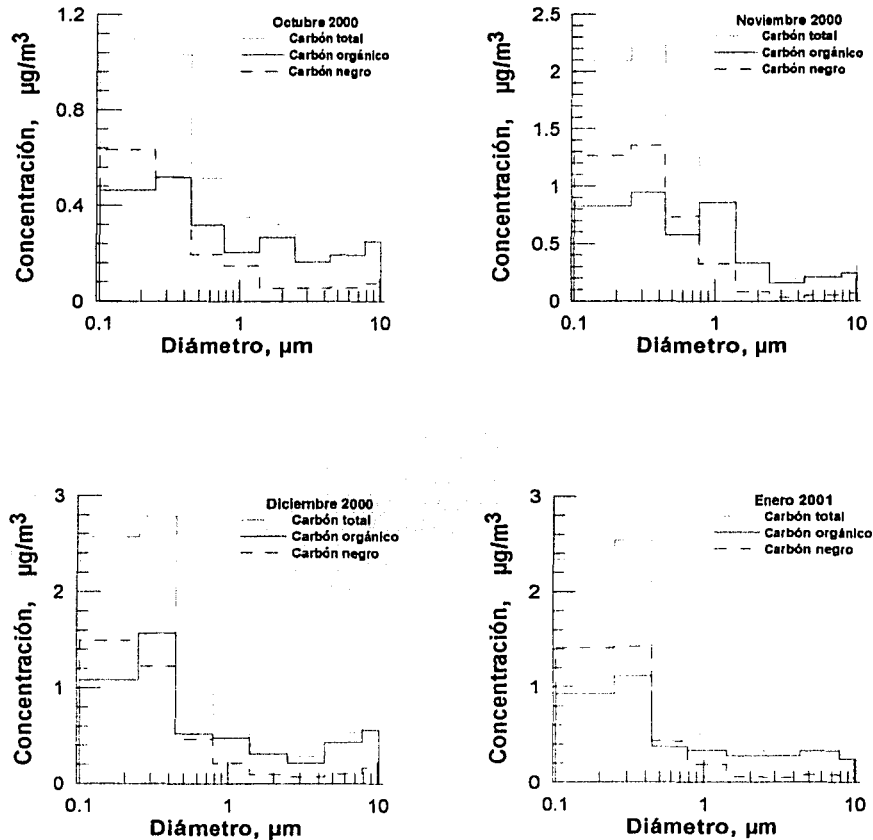


Figura 4.15 Comportamiento mensual de carbón total, carbón orgánico y carbón negro, para octubre, noviembre, diciembre del 2000 y enero del 2001.



El carbón negro domina las etapas cuyo diámetro aerodinámico es menor a un micrómetro. Para partículas mayores la relación se invierte, el carbón orgánico es el que domina en las partículas mayores de un micrómetro.

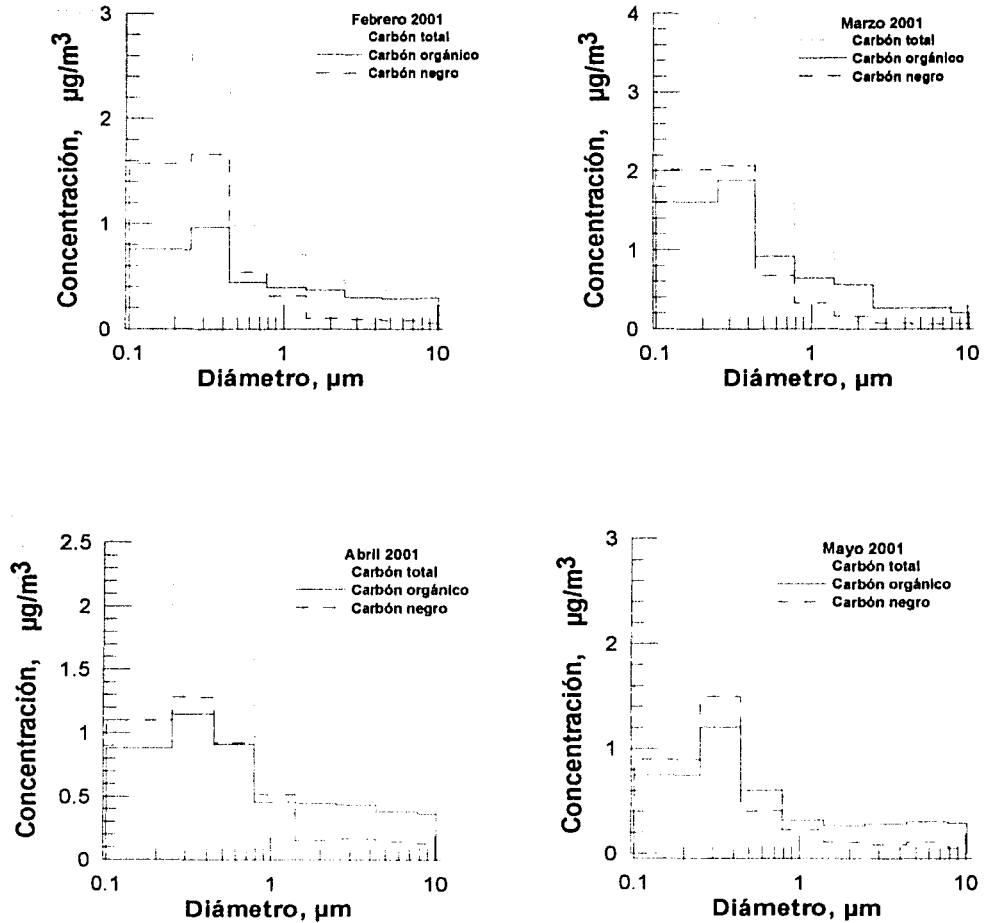


Figura 4.16 Comportamiento mensual de carbón total, carbón orgánico y carbón negro, para febrero, marzo, abril y mayo del 2001.



Todos los meses que forman parte del estudio presentan el comportamiento antes mencionado lo que destaca la necesidad de enfocar el estudio a las partículas más pequeñas. Lighty et al. (2000), muestran que el carbón negro tiene efectos dañinos para la salud como daño al sistema respiratorio.

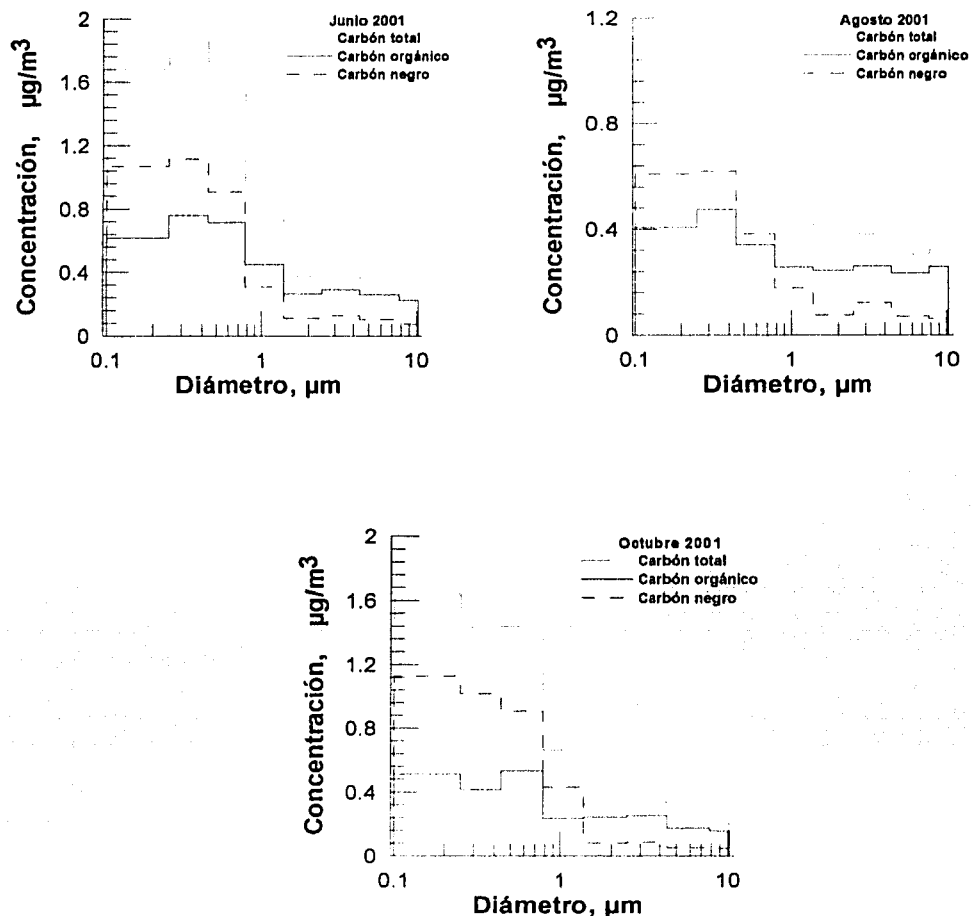


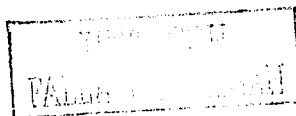
Figura 4.17 Comportamiento mensual de carbón total, carbón orgánico y carbón negro, para junio, agosto y octubre del 2001

La figura 4.18 presenta las gráficas del comportamiento de las relaciones carbón orgánico/carbón total y carbón negro/ carbón total a lo largo del estudio (el

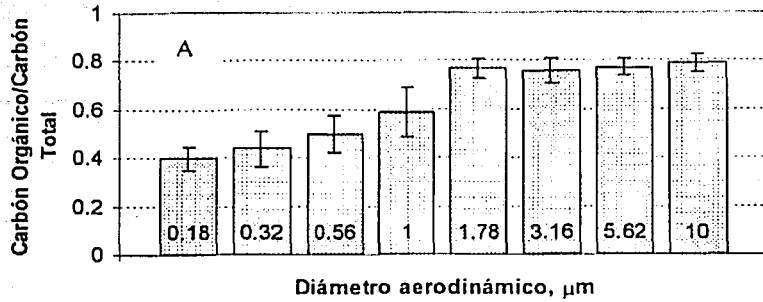


apéndice C contiene las gráficas con el comportamiento mensual de estas relaciones). Las gráficas muestran que el carbón orgánico domina las partículas mayores a un micrómetro y el carbón negro se encuentra principalmente en el rango submicrométrico.

Durante noviembre, diciembre y enero, se muestra una distribución de tamaño de tipo bimodal, las concentraciones mayores se localizan en el intervalo de 0.18 y 0.32 μm , se presenta otro pico de menor intensidad en el rango de 3.2 y 5.2 μm de diámetro aerodinámico. El carbón total representa el 75% (en promedio) de la masa de las partículas finas. En general la distribución de carbón negro en áreas contaminadas es de tipo bimodal con picos en 0.05 y 0.12 μm y 0.5 a 1.0 μm de diámetro aerodinámico [Nunes et al., 1993]. En este tipo de ambiente el 75% de la masa total del carbón negro domina el primer modo. Estos resultados de la distribución de tamaño coinciden con mediciones hechas en diferentes partes de Estados Unidos de América [Wolf et al., 1982].



Carbón Orgánico/Carbón Total Anual



Carbón Negro/Carbón Total Anual

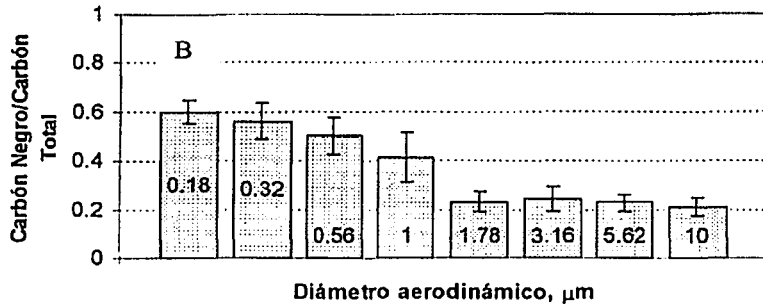


Figura 4.18 Relación A) carbón orgánico/carbón total y B) carbón negro/carbón total a lo largo del estudio

El carbón orgánico se emite directamente a la atmósfera o se forma mediante procesos de condensación de gases (aerosol secundario). Mientras que el carbón negro se produce solamente por procesos de combustión [Seinfeld y Pandis, 1998]. Estos procesos generan aerosoles primarios, cuyo tamaño se concentra en el modo de acumulación. Por lo anterior se puede concluir que el

carbón negro es el principal componente de las partículas pequeñas en comparación con el contenido de carbón orgánico.

4.3.3 Contenido de carbón total, sulfatos, nitratos, potasio y amonio.

Las figuras 4.19 y 4.20 presentan el comportamiento de los compuestos analizados durante los meses de estudio, diciembre del 2000 y enero, febrero, marzo, abril, junio, agosto y octubre del 2001.

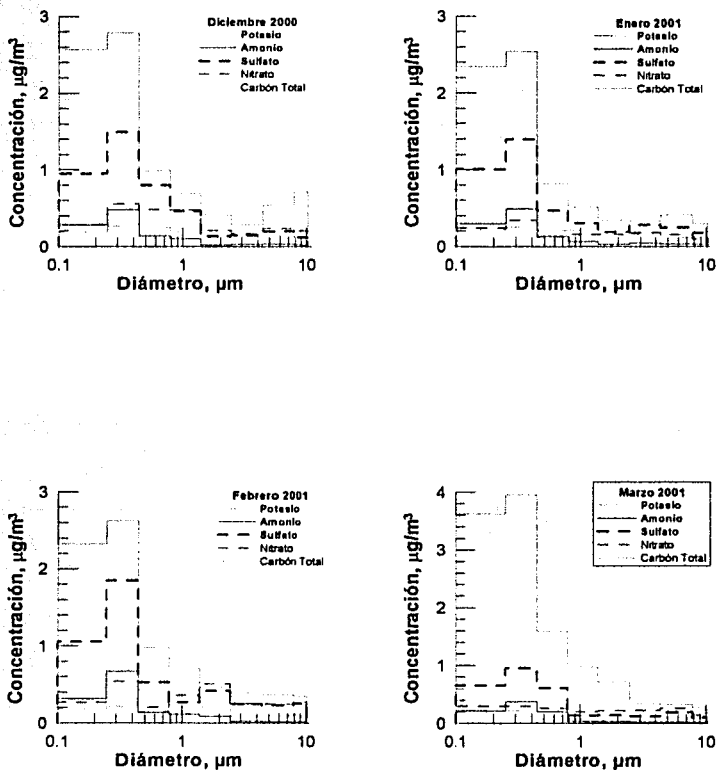


Figura 4.19 Distribución de la concentración de aerosoles con respecto al diámetro de partícula de carbón total, sulfato, nitrato y potasio, durante diciembre del 2000, enero, febrero y marzo del 2001



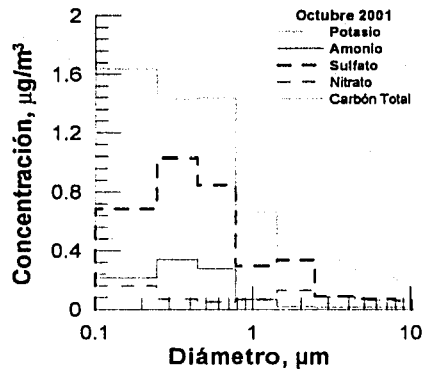
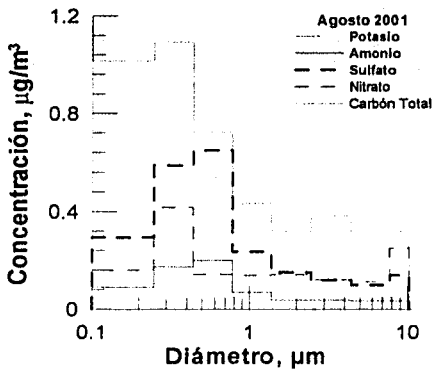
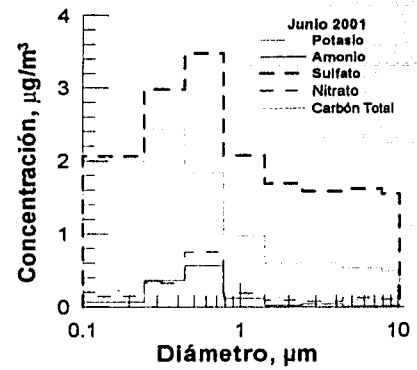
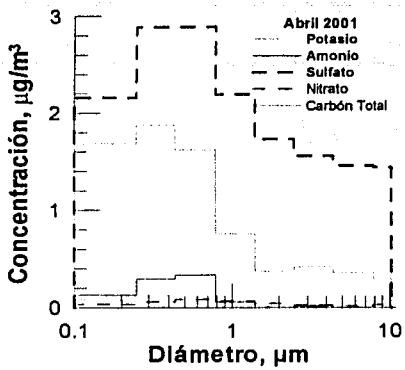
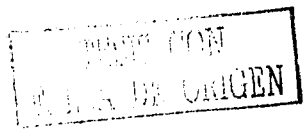


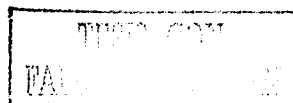
Figura 4.20 Distribución de la concentración de aerosoles con respecto al diámetro de partícula de carbón total, sulfato, nitrato y potasio, durante abril, junio, agosto y octubre del 2001

Se observa que el comportamiento es el mismo a lo largo de año, el carbón total es el compuesto que presenta la mayor concentración, con excepción de abril y junio del 2001, en los cuales el sulfato es el analito con mayor concentración.



Por otra parte se observa que las menores concentraciones de partículas a lo largo del estudio se presentaron en los meses de agosto y octubre, que forman parte de la estación húmeda.

Al hacer una comparación de los resultados (febrero y marzo) de este trabajo para partículas $PM_{2.5}$ con los obtenidos en la campaña del IMADA se encuentra que para el sitio Pedregal (localizado a una distancia aproximada de 4 km del sitio experimental CCA), la concentración promedio de sulfato, nitrato, amonio, potasio y carbón total fue de 4.53, 1.16, 1.96, 0.16 y $10.50 \mu\text{m}/\text{m}^3$, respectivamente. Mientras que para el sitio CCA se encontraron 3.49, 1.40, 1.49, 0.90 y $9.30 \mu\text{m}/\text{m}^3$ para las mismas especies. En general se nota que en ambos estudios los resultados presentan concentraciones del mismo orden, con la excepción del potasio que es más alto en el sitio CCA. Dado que el potasio es un marcador de quema de biomasa [Seinfeld y Pandis, 1998], el valor obtenido puede deberse a que durante febrero y marzo en la zona sur de la Ciudad de México hay una quema importante de biomasa, debido a que es la época en que se preparan las tierras para la siembra. O bien este valor del potasio puede deberse a las características del sitio de muestreo. Los incineradores de las facultades de Medicina y Veterinaria cercanos al lugar donde se obtuvieron las muestras de las partículas de aerosol, pueden influir en los resultados. Para estudios futuros será necesario buscar el origen del potasio en Ciudad Universitaria, así como conocer la composición de las emisiones de los incineradores. También es importante establecer la influencia que tiene la estación de autobuses cercana al Centro de Ciencias de la Atmósfera en la composición de las partículas de aerosol.



4.3.4 Comparación con otros estudios

La tabla 4.1 muestra la comparación de los datos de carbón en PM_{2.5} obtenidos con otros estudios del mismo tipo. Se observa que las concentraciones son comparables con los demás trabajos, sin embargo, cabe mencionar que la obtención de muestras así como el método experimental empleado en cada estudio es diferente.

Tabla 4.1 Comparación con otros estudios.

Lugar	CT(*), µg/m ³	CN(*), µg/m ³	CO(*), µg/m ³	SO ₄ ²⁻ /CT	K/CT	CO/CT	Diámetro de partícula	REFERENCIA
Ciudad Universitaria, Ciudad de México	9.9±4	4.6±2	5.4±2.3	0.6±0.2	0.1±0.05	0.5	< 3.2 µm	Este trabajo
Toronto, Canadá	6-44	2-12	-	-	-	-	< 10 µm	Pimenta and Wood, 1980.
Nagoya, Japón	13-65	5-34	7-34	-	-	0.6	<10 µm	Kadowaki, 1990.
Sapporo, Japón	4-14	2-8	-	0.5 ±0.1	-	-	<8.0 µm	Ohta and Okita, 1984.
París, Francia	21	4.6	16.4	-	-	0.8	<10 µm	Brémond, et al., 1989.
Estarreja, Portugal	27.7	15.9 ±14	11.8 ±6.8	0.5	0.03	0.4	<10 µm	Nunes et al, 1993.
26 Ciudades, E.U.A.	10.3	3.8	6.6	1.0	-	0.6	<10 µm	Shah et al., 1982.

(***)** Carbón total (CT), carbón orgánico (CO), carbón negro (CN)

Como se mencionó anteriormente el potasio es un marcador de la quema de biomasa y el sulfato de la quema de combustibles fósiles. La tabla 4.1 presenta datos de otros estudios para las relaciones K⁺/CT y SO₄²⁻/CT, donde se observa que los marcadores de emisiones antropogénicas son más altos que los valores de quema de biomasa, como era de esperarse para un área urbana.

4.4 Error experimental

Cuando se realiza un trabajo experimental, los resultados obtenidos poseen cierto margen de error, por lo que se tiene que hacer un análisis de error.

En algunos casos el fabricante del equipo que se utiliza provee el límite de detección, lo que sirve como guía para discernir si el resultado de la medición es confiable o no, sin embargo el error de una medición no solo es establecido por el equipo, sino también por las condiciones que rodean al equipo (presión, temperatura), los reactivos que se ocupan para la calibración, así como la persona que utiliza el equipo. Al error de la medición también se le conoce como incertidumbre [Harris, 1992].

Si el valor de la medición es afectado por varias variables, la incertidumbre se puede expresar de la manera siguiente:

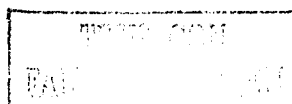
$$\sigma_a = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2}$$

Donde:

σ_a = Incertidumbre de la medición

$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ = Incertidumbre de las variables

A continuación se presenta el análisis de incertidumbre de las técnicas utilizadas.



4.4.1 Análisis gravimétrico

Los factores que contribuyen a la incertidumbre del análisis gravimétrico se presentan en la tabla 4.2

Tabla 4.2 Fuentes de error en el Análisis Gravimétrico.

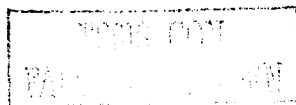
Fuentes de error	
% Error sistemático	
<i>Calibración de balanza</i>	1.0 -2.0
<i>Temperatura</i>	5-10
<i>Humedad</i>	¿?
% Error aleatorio	
<i>Procedimiento</i>	10-20
<i>Pérdida de partículas</i>	2.0

4.4.1 Análisis de iones

Los factores que contribuyen a la incertidumbre del análisis de iones se presentan en la tabla 4.3. Para el análisis de iones se ocupó la técnica de HPLC (High Performance Liquid Chromatography).

Tabla 4.3 Fuentes de error en el análisis de iones [Perkin Elmer, 1998; LCD, 1989; Padilla et al, 2000].

Fuentes de error	
% Error sistemático	
<i>Calibración del equipo</i>	5 -10
<i>Columnas</i>	1-3
% Error aleatorio	
<i>Procedimiento</i>	10 - 15



4.4.4 Análisis de carbón (EGA)

Los factores que contribuyen a la incertidumbre de la medición del analizador de evolución de gases (EGA) se presentan en la tabla 4.4 [Peralta, 2001]. Para el cálculo de la incertidumbre del EGA se utilizó la siguiente relación,

$$EGA_{\text{incertidumbre}} = \sqrt{\sigma_{\text{int}}^2 + \sigma_{\text{ana}}^2 + \sigma_{\text{corte}}^2}$$

Donde:

σ_{int} = Desviación estándar integración

σ_{ana} = Desviación estándar analizador

σ_{corte} = Desviación estándar corte de filtros a la mitad

$$EGA_{\text{incertidumbre}} = \sqrt{16^2 + 5^2 + 5^2} = 17.49$$

El valor de la desviación estándar del método de integración se obtuvo al repetir cada integración quince veces, para cinco termogramas diferentes. El del analizador es el reportado por el fabricante del equipo y el valor del corte del filtro se obtuvo partiendo a la mitad 15 filtros (con valor conocido del contenido de carbón), que posteriormente se analizaron en el sistema.

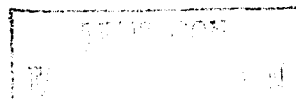


Tabla 4.4 Fuentes de error en el análisis del EGA [Peralta, 2001].

Fuentes de error	
% Error sistemático	
Gas de calibración	1.0-1.5
Calibración del Analizador CO ₂	1.0-2.0
Factor de recuperación	¿?
% Error aleatorio	
<i>Procedimiento</i>	10 -20
Método de integración	5 -10
Corte de filtros a la mitad	5 -10

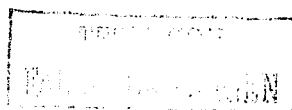
El error producido por el analizador del CO₂ depende a su vez de varios factores, como lo son presión, humedad y gases de calibración.

Para calcular el valor del error en el método de integración así como el factor de recuperación, se utilizaron los datos de los análisis realizados en las instalaciones del *Lawrence Berkeley National Laboratory*, con el fin de comparar los resultados del sistema EGA del laboratorio de Física de Aerosoles (UNAM), con los del laboratorio de Berkeley (*Apéndice B*).

Los filtros de mayo fueron cortados a la mitad, una se analizó en el EGA de la UNAM y la otra mitad en el laboratorio de Berkeley, con la finalidad de hacer una comparación del contenido de carbón determinado por los dos sistemas.

Cuando la integración de un termograma la hacen dos o más personas, se alcanza una variabilidad de un 10 -15 %, al comparar los resultados obtenidos.

Ver el apéndice D, para un análisis estadístico más completo de los datos.



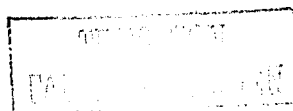
4.4.4.1 Factor de recuperación

Se ha destinado un segmento especial a este tema dentro de este capítulo, ya que durante el desarrollo de este trabajo, ha sido un factor determinante en cuanto al valor de los datos presentados.

Al comparar los datos de los filtros analizados en los dos laboratorios (Berkeley vs. UNAM) se encontró que había una relación de 2.7 a 3, es decir la cantidad de carbón total hallada en los filtros analizados en el EGA de la UNAM era 3 veces más grande que la del carbón encontrado en los filtros analizados en Berkeley. Entonces se decidió hacer la calibración de los equipos de la UNAM (EGA_U) y de Berkeley (EGA_B). Durante la estancia en ese laboratorio se elaboraron varias muestras de concentración conocida y el análisis de las muestras en EGA_B condujo a los valores esperados en un 97 %.

Al realizar la calibración del equipo en el EGA_U, se obtuvo un factor de recuperación de 2.8 (apéndice B), por lo que se cambió el valor dentro del programa. *Hasta este momento no se ha podido establecer la causa de la diferencia en la medición de los dos equipos.*

En el siguiente capítulo se expondrán las conclusiones a las que se llegó con los datos anteriormente expuestos.



Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones.

5.1 Conclusiones

Los aerosoles estudiados durante este trabajo permitieron concluir que la concentración y la composición de ellos, puede ser afectada por cambios estacionales, así como por otros factores naturales y antropogénicos.

Anteriormente se han realizado otros trabajos referentes a la composición de los aerosoles en la Ciudad de México por periodos de tiempo cortos (1 a 2 semanas), que han servido para caracterizar algunas propiedades de los aerosoles. Durante el estudio IMADA-AVER llevado a cabo en 1997 en la Cd. de México [Edgerton et al., 1999, Chow et al., 2002] se encontró que las concentraciones de partículas $\leq 10 \mu\text{m}$ excedieron los estándares mexicanos para PM_{10} (24 horas promedio) y el estándar de la EPA para $\text{PM}_{2.5}$ en varios sitios de medición. Chow et al. (2002) encontraron, para un periodo de 15 días que el 50 % de las partículas PM_{10} están conformadas por partículas $\text{PM}_{2.5}$. Este resultado esta de acuerdo con el obtenido en el presente trabajo, donde el 62 % de las PM_{10} , son menores que 2.5 micrómetros.

En el mismo estudio se comenta que las especies más abundantes en $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} fueron carbono orgánico, carbón negro, sulfato, nitrato y amonio. Lo cual también esta de acuerdo con los resultados obtenidos en nuestro trabajo para un periodo de un año. Un resultado importante de nuestro trabajo fue que la componente mayor en las partículas finas, es el carbón (aproximadamente el 50 % pertenecen a $\text{PM}_{2.5}$), lo cual concuerda con los valores encontrados en el estudio IMADA-AVER. El alto contenido de carbón en las partículas finas es un hecho importante por sus consecuencias en el clima local, regional o global.



El presente estudio es el primero en su género que se realiza en la Ciudad de México por un periodo de un año. Los resultados del estudio permitieron observar que las condiciones meteorológicas influyen en el comportamiento y composición de las partículas. El clima en la Ciudad de México tiene la característica que durante el año se presentan una época de lluvia y una de secas, los resultados más importantes de este estudio con respecto a estas dos épocas fueron:

- Las concentraciones de los iones (sulfato, nitrato, amonio, potasio), carbón orgánico y carbón negro fueron más pequeñas durante la época de lluvia.
- El sulfato cambió del modo de $0.32 \mu\text{m}$ en la época seca a 0.56 en la época de lluvia. Este cambio puede ser el resultado de reacciones heterogéneas en fase acuosa (oxidación de SO_2).
- La distribución de los iones, carbón orgánico y carbón negro es relativamente constante durante el año de estudio.

Por otra parte la actividad volcánica que se presentó en abril y junio, tuvo una repercusión importante en la composición de las partículas:

- Gran incremento en la concentración de sulfato.
- El amonio fue insuficiente para neutralizar el sulfato.
- Presentan carácter ácido

En general:

- En los meses sin actividad volcánica la concentración de carbón total constituye el 50 % de las partículas finas, dejando establecido que el carbón negro domina el modo submicrométrico de las partículas. Lo que permite corroborar que la principal fuente de partículas en la Ciudad de México es la quema de combustibles fósiles, que es la fuente del carbón negro y el sulfato.

- A lo largo del estudio las concentraciones en el modo 0.32 fueron las mayores.

Por otro lado, el aceptar que se presenta un error sistemático en el factor de recuperación del EGA, no invalida los datos que se muestran en este estudio, ya que este aspecto se consideró en cuenta en el análisis de los resultados. Como se puede ver al comparar los resultados con los de otros autores (Tabla 4.1). Sin embargo, una forma de validar los datos obtenidos es estimar las relaciones entre carbón orgánico / carbón total, (CO/CT) y carbón negro / carbón total (CN/CT) que deben ser menores a la unidad.

5.2 Recomendaciones

Es importante el continuar con el estudio de la composición de las partículas en la Ciudad de México. Como se observó en el capítulo 4, la mayor concentración de las partículas se sitúa en el tamaño submicrométrico, y es precisamente las partículas de este tamaño las que causan mayor daño a la salud del ser humano [Lighty et al., 2000].

En cuanto a la colecta de partículas, se sugiere establecer diferentes sistemas de muestreo y compararlos con el fin de determinar cual es más eficiente.

Con respecto al EGA, se sugiere realizar más estudios comparando los equipos de México y el equipo que se encuentra en el laboratorio de Berkeley. Además de probar otro detector de CO₂, debido a que se ha visto que el analizador marca LICOR tiene algunos problemas en presencia de humedad.

Se recomienda que se realicen más estudios como este en diferentes zonas de la Ciudad de México y con una resolución temporal de pocas horas para tratar

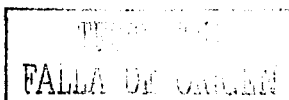


de encontrar el origen de las partículas. Durante la mañana las emisiones de materia particulada son principalmente emisiones primarias, mientras que al medio día o en la tarde, pueden ser de origen secundario por que se lleva a cabo la conversión de gas-partícula.



BIBLIOGRAFÍA

- Aldape, F., J. Flores M., R. V. Díaz, J. Miranda, T. A. Cahill y L. Saravia, Seasonal study of the composition of atmospheric aerosols in Mexico City, *I. J. PIXE* **1** 355-371, 1991.
- Aldape, F., J. Flores, R. V. Díaz y D. Crumpton, Temporal variations in elemental concentrations of atmospheric aerosols in Mexico City, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* **B75**, 304-307, 1993
- Baez, A. P., H.G. Padilla, J. Cervantes, D. Pereyra y R. Belmont, Rainwater chemistry at the eastern flanks of Sierra Madre Oriental, Veracruz, México. *J. Geophys. Res.* **102**, 23329-23336, 1997.
- Bevington, P. R. y D. K. Robinson, *Data reduction and error analysis for the physical sciences*, 2nd ed. WCB/McGraw Hill, Boston, 1992.
- Bremont, M. P., H. Cachier y P. Buat -Menard, Particulate carbon in the Paris region atmosphere, *Envir. Technol. Lett.* **10**, 339-346, 1989.
- Castro, T., D. Baumgardner, L. Alfonso y G. Raga, Estudio preliminar de núcleos de condensación de nubes en la atmósfera de la Ciudad de México, 2^a reunión de Ciencias de la Tierra, Puerto Vallarta, Jalisco, México. *GEOS* **20**, 275, 2000.
- CENAPRED (Centro Nacional de Prevención de Desastres) [en línea] México (D.F.): UNAM, Septiembre, 2002, Disponible en World Wide Web: www.cenapred.unam.mx/mvolcan.html.
- Charlson, R. J., S. E. Schwartz, J. M. Hales, R. D. Cess, J. A. Jr. Coakley, J. E. Hansen y D. F. Hoffman, Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science* **255**, 234-430.
- Chow, C. J., J. G. Watson, S. A. Edgerton y E. Vega, Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City during winter 1997, *Sci. Total Environ.* **287**, 177-201, 2002.
- Chow, C. J., G. J. Watson, C. L. Pritchett, R. W. Pierson, A. C. Frazier y G. R. Purcell, The dry thermal/optical reflectance carbon analysis system:



- description, evaluation and applications in U.S. air quality studies, *Atmos. Environ.* **27A**, 1185-1201, 1993.
- Edgerton, S. A., J. Arriaga, J. Archuleta, X. Bian, J. Bossert, J. Chow, R. Coulter, C. Doran, P. Doskey, S. Elliot, J. Fast, J. Gaffney, F. Guzman, J. Hubbe, J. Lee, E. Malone, N. Marley, L. McNair, W. Neff, E. Ortiz, R. Petty, M. Ruiz, W. Shaw, G. Sosa, E. Vega, J. Watson, C. Whiteman y S. Zhong, Particulate air pollution in Mexico City. A collaborative research project. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **49**, 1221-1229, 1999.
- Ellis, E. C. y T. Novakov, Application of thermal analysis to the characterization of organic aerosols, *Sci. Total Environ.* **23**, 227-238, 1982.
- Ellis, E. C., T. Novakov y M.D. Zeldin, Thermal characterization of organic aerosols, *Sci. Total Environ.* **36**, 261-270, 1984.
- Finlayson-Pitts, J. B. y J. N. Pitts, *Chemistry of the upper and lower atmosphere. theory, experiments and applications*, Academic Press, San Diego, 2000.
- Goldberg, E. D., *Black carbon in the environment, properties and distribution*, John Wiley & Sons, Nueva York, 1985.
- Gray, H. A. y R. G. Cass, Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles, *Environ. Sci. Technol.* **20**, 580-589, 1986
- Harris, C. D., *Análisis químico cuantitativo*, Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1992.
- Hildemann, M. L., G. R. Markowsky, y G. R. Cass, Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.* **25**, 744-759, 1991.
- IMADA, Investigación Sobre Materia Particulada y Deterioro Atmosférico: Informe Final. Proyecto DOB-7238, Instituto Mexicano del Petróleo, 1997.
- Jacobson, Z. M., *Atmospheric pollution. History, science and regulation*. Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
- Kadowaki, S., Characterization of carbonaceous aerosols in the Nagoya urban area. Elemental and organic carbon concentrations and the origin of organic



- aerosols. *Envir. Sci. Technol.* **24**, 556-561, 1990.
- Kirchstetter, T. W., C. E. Corrigan y T. Novakov, Laboratory and field investigation of the adsorption of gaseous organic compounds onto quartz filters, *Atmos. Environ.* **35**, 1663-1671, 2001.
- Kondratyev, K. Y., *Climatic Effects of Aerosols and Clouds*, Praxis Publishing, London, 1999.
- Landsberger, S. y M. Creachman, *Elemental analysis of airborne particles. advances in environmental, industrial and process control technologies. Volume 1*, Gordon and Breach Science Publications, Nueva York, 1999.
- LDC Analytical, *ConductoMonitor III, Conductivity detector, Operator's manual*. Manual number 870078, revision C, E.U.A. , 1989.
- Lighty S. A., J. M. Veranth y A. F. Sarofim, Combustion aerosols: factors governing their size and composition and implications to human health. *Air Waste Manage. Assoc.* **50**, 1565-1618, 2000.
- Lewtas, J., Genotoxicity of complex mixtures-strategies for the identification and comparative assessment of airborne mutagens and carcinogens from combustion sources, *Fundam. Appl. Toxicol.* **10**, 571-589, 1998.
- Lewtas, J., Experimental evidence for the carcinogenicity of air pollutants. In: Air pollution and human cancer. Ed. Tomatis, L., Springer-Verlag, Berlin, pp. 49-61, 1990.
- Marple, V. A., K. L. Rubow y S. M. Behm, A microorifice uniform deposit impactor (MOUDI): description, calibration and use, *Aerosol Sci. Technol.* **14**, 434-446, 1991.
- Miranda, J., I. Crespo y M. A. Morales, Absolute principal component analysis of atmospheric aerosols in Mexico City, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **7**, 1-5, 2000.
- Miranda, J., J. R. Morales, T. A. Cahill, F. Aldape y J. M. Flores, A study of elemental contents in atmospheric aerosols in Mexico City, *Atmosfera* **5**, 95-108, 1992.
- Miranda, J., T. A. Cahill, J. R. Morales, F. Aldape, J. M. Flores y R. V. Diaz, Determination of elemental concentrations in atmospheric aerosols in Mexico



- City using proton induced X-ray emission, proton elastic scattering and laser absorption, *Atmos. Environ.* **24** 2299 - 2306, 1994
- Moya, M., T. Castro, M. Zepeda, y A. Baez, Characterization of size-differentiated inorganic composition of aerosols in Mexico City, *Atmos. Environ.* (in press), 2002.
- NIC (National Instruments Corporation), *LabView User Manual*, Part Number 32099B-01, January Ed., 1998.
- Novakov, T., M. O. Andreae, R. Gabriel, T. W. Kirchstetter, O. L. Mayol-Bracero y V. Ramanathan, Origin of carbonaceous aerosols over the tropical Indian Ocean: Biomass burning or fossil fuels? *Geophys. Res. Lett.* **27**, 4061-4064, 2000.
- Nunes, V. T. y A. P. Casimiro, Carbonaceous aerosols in industrial and coastal atmospheres, *Atmos. Environ.*, **27A**, 1339-1346, 1993.
- Otha S. y T. Okita, Measurements of particulate carbon in urban and marine Japanese areas, *Atmos. Environ.* **18**, 2439-2445, 1984.
- Padilla, H. G., R. Belmont, M. B. Torres y A. P. Báez, Hurricanes Pauline and Nora rainwater chemical composition, *Can. J. Earth Sci.* **37**, 569-578, 2000.
- Peralta, R. O., *Determinación de carbón negro a partir de monóxido de carbono en la Ciudad de México*, Tesis de Maestría, Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2001.
- Perkin Elmer, *Isocratic and binary LC pump Model 250*. Operator's Manual, Norwalk, 1998.
- Pimenta, J. y G. R. Wood, Determination of free and total carbon in suspended airparticulate matter on glass filters. *Envir. Sci. Technol.*, **14**, 556-561, 1980.
- PROAIRE, Programa para mejorar la calidad del aire de la ZMVM 2002-2010, Capítulo 5, Secretaria del Medio Ambiente del Distrito Federal, 2002. http://www.sma.df.gob.mx/publicaciones/aire/proaire/08_cap05_01.pdf
- Pueschel, R. F., *Atmospheric aerosols in Composition, chemistry and climate of the atmosphere, Chapter 5*, Ed. Hanwant B. Singh, Nueva York, 1995.
- Rivin, D., *Health effects of carbon black en Black carbon. Chapter 14* Ed. Jean-



- Baptiste Donnet, Roop Chand Bansal y Meng-Jiao Wang, Marcel Dekker, Nueva York, 1993.
- Seinfeld, H. J. y Pandis N. S., *Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change*, Wiley, Nueva York, 1998.
- Sha, J. J., R. L. Johnson, E. K. Heyerdahl y J.J. Huntzicker, Carbonaceous aerosol at urban and rural sites in the United States, *JAPCA* **36**,254
- Turco, R. P., *Earth under siege, from air pollution to global change*, Oxford University Press, Nueva York, 1997.
- Vega, E., E. Reyes, G. Sánchez, E. Ortiz, M. Ruiz, J. Chow, J. Watson y S. Edgerton, Basic statistics of PM_{2.5} and PM₁₀ in the atmosphere of Mexico City, *Sci. Total Environ.* **287**, 167-176, 2002.
- Villalobos-Pietrini R., S. Blanco y S. Gomez-Arroyo, Mutagenicity assesment of airborne particles in Mexico City, *Atmos. Environ.* **29**, 517-524, 1995.
- Villalobos-Pietrini R., S. Blanco y S. Gomez-Arroyo, Direct and indirect acting mutagens of airborne particles from south-western Mexico City, *Toxicol. Environ. Chemis.* **70**, 103-113, 1999.
- Zepeda, M., T. Castro y M. Moya, Particle size distribution of carbon in the atmosphere of Mexico City. Será presentado en European Aerosol Conference, Madrid, August 31st –September 5th, 2003.



APÉNDICE A. Sistema EGA

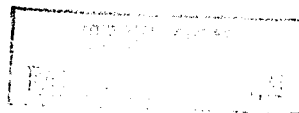
Este apéndice contiene una descripción del funcionamiento del sistema EGA. Se elaboró con la finalidad de tener un manual, para facilitar el uso del sistema a futuros usuarios dado que no existía un antecedente del mismo.

El programa que controla al sistema, a través de una computadora, está elaborado en el ambiente Lab-View [NIC, 1998] donde todos los comandos se muestran en inglés y dado que se pretendió hacer un manual, los comandos, se presentarán en el mismo idioma.

A.1 Manual de uso

En los siguientes párrafos se enlistan los pasos a seguir para iniciar el análisis de las muestras en el sistema EGA:

- 1) Seleccionar el ícono del programa EGA en la pantalla de la computadora.
- 2) En la pantalla aparecerá un aviso en donde se pedirá encender la caja de control y abrir la válvula de oxígeno. Se debe encender el analizador de CO_2 de forma manual. Después de haber efectuado el procedimiento anterior, oprimir el botón de OK y saldrá la siguiente pantalla, donde se muestra el menú principal del programa (Fig. A.1).



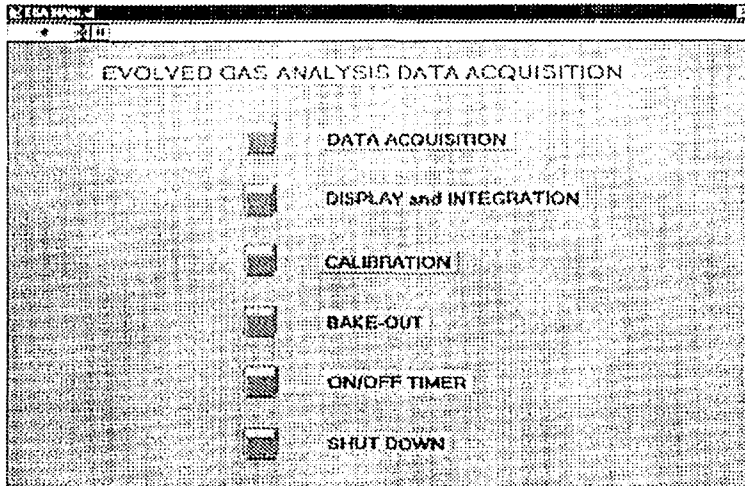
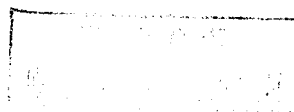


Figura A.1 Pantalla del menú principal del EGA

3) Seleccionar la opción de **CALIBRATION**, en donde aparecerá la pantalla de la Figura A.2. El siguiente paso es asignar la rampa de temperatura a utilizar. Esto se hace oprimiendo el menú de la opción **Change to** que desplegará una serie de opciones. Elegir la que mejor se ajuste al análisis.



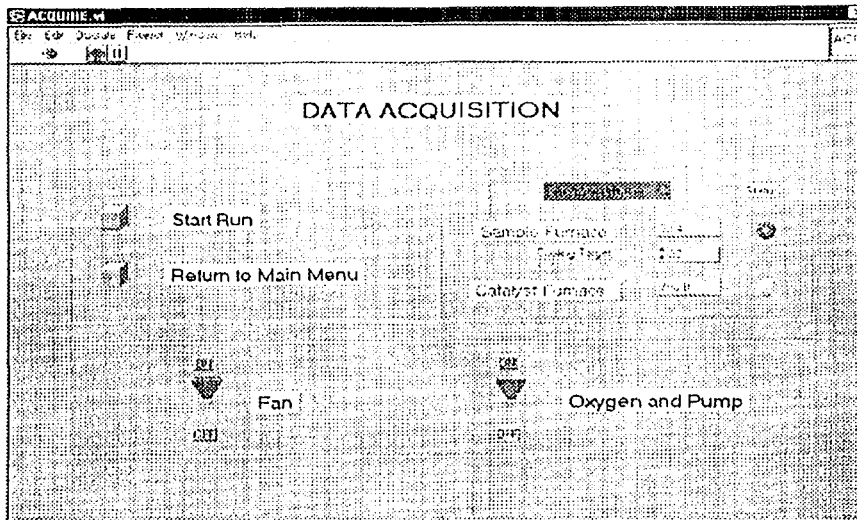


Figura A.3 Pantalla del menú de adquisición de datos del EGA

En esta pantalla, activar el comando **Fan** (ventilador), **Oxygen and Pump** (Oxígeno y bomba), esto se efectúa oprimiendo los interruptores que se encuentran en la pantalla. Esto dará comienzo al proceso de análisis. Cuando ambos hornos llegan a la temperatura adecuada, la computadora dará una señal.

6) Presionar el botón de **Start run**, esto hará que se despliegue una pantalla en donde se pedirá que se introduzca la muestra, introducir la muestra en el horno y presionar el botón de **OK**, a lo cual seguirá otra pantalla (Fig. A.4), en donde se registrarán los datos de la corrida como lo son el nombre que se le asignará a la corrida, el archivo donde se guardaran los datos y el tamaño del corte (**Punch Area**), este último se refiere al área del filtro en centímetros cuadrados.



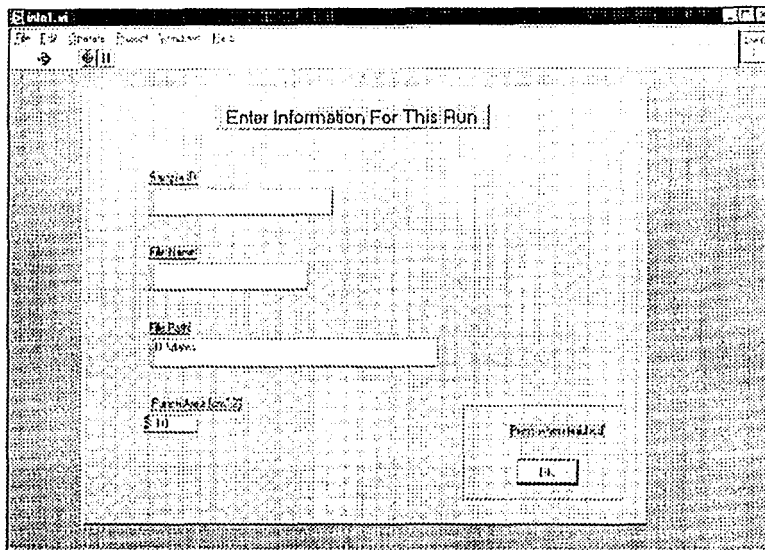
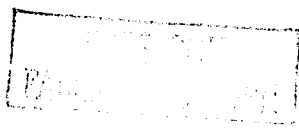


Figura A.4 Pantalla de información de corrida

Al introducir los datos en la pantalla y aceptarlos, se desplegará otra con los parámetros de temperatura que se van a utilizar, si son correctos se aceptan y se volverá a desplegar la pantalla de los datos.

En caso de que alguno de los parámetros de temperatura no sean los correctos, se pide detener el análisis, se regresa al menú principal y se actualizan los datos con el comando de calibración.

Si los parámetros son correctos, oprimir el botón de OK y el equipo empezará a analizar la muestra. Cuando el equipo termina de realizar el análisis, la



computadora emite una señal, y despliega el termograma. En ese momento presionar el botón de aceptar (OK). Lo que hará que se despliegue nuevamente la pantalla de la figura número A.3 entonces realizar el mismo procedimiento a partir del inciso 6.

A.2 Integración e interpretación de los termogramas

Cada termograma es una huella digital de la muestra analizada, de acuerdo con temperatura de volatilización de los compuestos de carbón contenidos, así como del proceso de combustión de estos, el análisis dará como resultado una serie de picos característicos, los cuales indican, dependiendo de la temperatura y de la posición de cada pico, el tipo de carbón (orgánico y/o inorgánico) que posee la muestra.

En el termograma de la Figura A.5 se muestran de manera general, los diferentes picos que pueden aparecer en un termograma. Generalmente se distinguen 4 picos principales los cuales se especifican mediante las letras α , β , γ y δ , cada pico corresponde a una especie distinta de carbón, de tal manera que cada pico corresponde a la descomposición y volatilización de:

- α . Compuestos orgánicos de cadena corta (peso molecular bajo)
- β . Compuestos orgánicos de cadena larga (peso molecular alto)
- γ . Compuestos orgánicos de peso molecular alto + carbón negro
- δ . Carbón negro



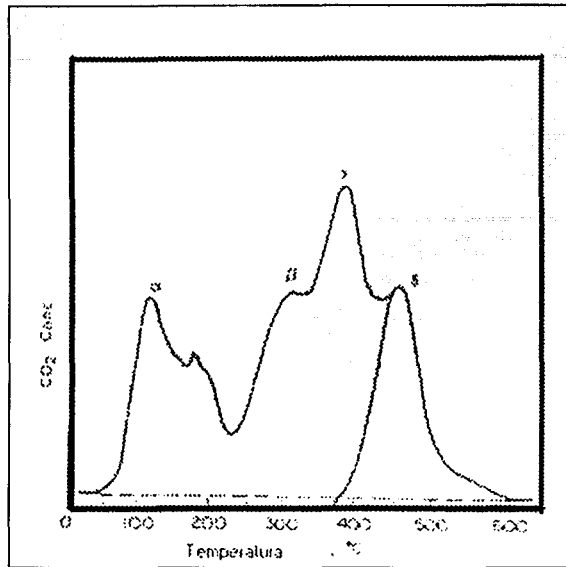


Figura A.5 Interpretación de los picos de un Termograma [Ellis y Novakov, 1982].

- 1) Para iniciar la integración del termograma, se tiene que acceder a la opción de "display & integration" (Mostrar e integrar) del menú principal. Al seleccionar el comando y se desplegará la siguiente pantalla (Figura A.6). En ella se selecciona el nombre del archivo que se va a integrar.

Cabe mencionar que los archivos ya integrados aparecen con el símbolo & al principio del nombre del archivo.



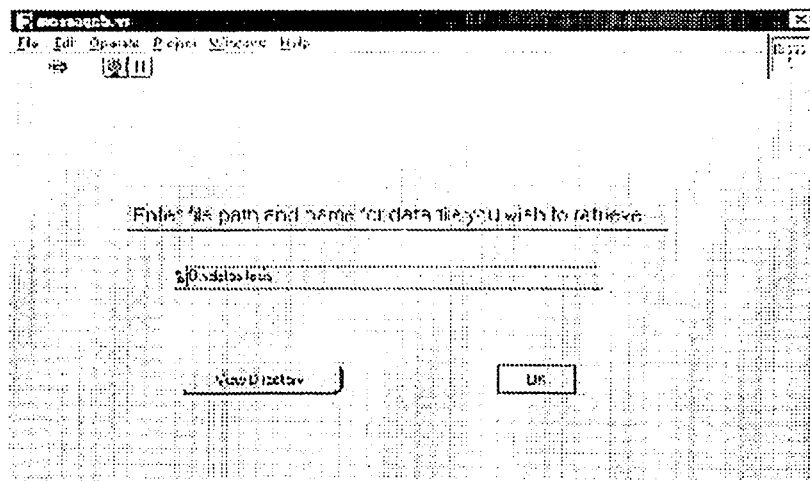


Figura A.6 Pantalla de calibración

2) Al seleccionar el archivo a integrar, se desplegará la pantalla, en donde se muestra el termograma. En esta pantalla existen varias instrucciones importantes con las que el usuario tiene que estar familiarizado y que son:

- A. Base Line 1 (Línea basal 1)
- B. Base Line 2 (Línea basal 2)
- C. Low (Línea baja)
- D. High (Línea alta)
- E. Total Carbon (Carbón Total)
- F. Carbón 2
- G. Carbón 3
- H. Cursor para movimientos finos
- I. Intervalo de temperatura



El siguiente paso es establecer la línea base, con los límites de integración, esto se hace seleccionando las dos líneas que aparecen en la pantalla. Seleccionar la línea marcada como "low" y correrla hasta el punto mínimo donde inicia e integra (lado izquierdo). Realizar el mismo procedimiento con "high". Oprimir Baseline1. (Figura A.7)

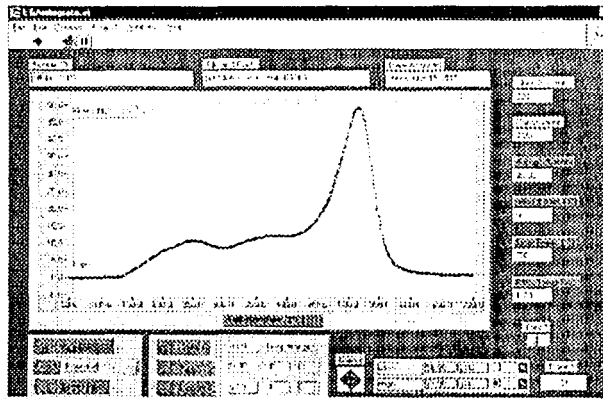
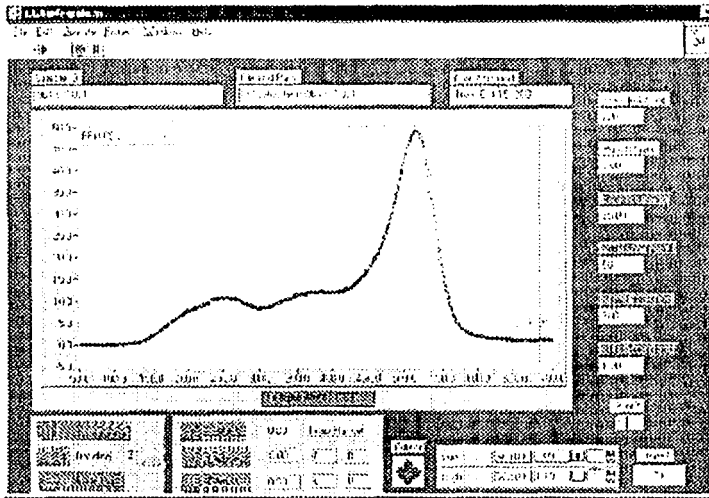


Figura A.7 Estableciendo Baseline 1

- 3) Realizar la misma operación estableciendo el baseline 2, el valor máximo dentro de los límites de integración. Esta vez posicionar las líneas del lado derecho del termograma, "high" en el punto máximo y "low" en el punto mínimo. Oprimir Baseline 2. (Figura A.8)





3.10 Estableciendo Baseline 2

Figura A.8 Estableciendo Baseline 2

- 4) Mediante el procedimiento anterior se estableció el área de integración del termograma, para determinar el carbono total obtenido, esto se hace colocando el límite inferior de la integración "low" en el punto mínimo y el límite superior de integración "high" en el punto máximo. Oprimir *Total Carbon*. Al realizar el procedimiento anterior, en la ventana correspondiente aparecerá el valor de microgramos de carbón total de la muestra (Figura A.9).

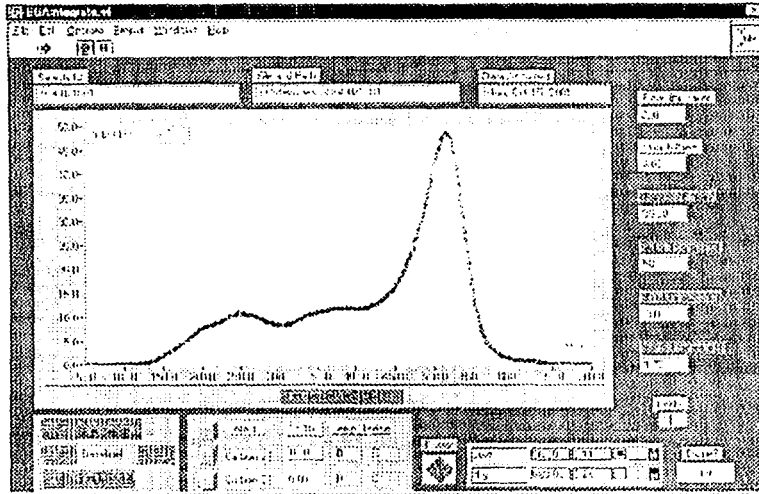


Figura A.9 Determinando carbón total

Para determinar el contenido de carbono negro y carbono orgánico que contiene la muestra, se tienen que tomar en cuenta dos factores, la forma del termograma (los picos), y la temperatura en donde se encuentran dichos picos. Lo cual indicará a que tipo de carbón pertenece el área que se esta integrando. Es necesario familiarizarse con los intervalos de temperatura y la forma de los termogramas. (Ellis et al., 1982).

Asimismo al integrar, el operador puede hacerlo de dos maneras diferentes. 1) Tomando en cuenta los picos, suponer que en los valles de las curvas se lleva a cabo la transición de los diferentes tipos de carbón y de esta manera cada pico contendrá un tipo de carbón diferente. Sin embargo en algunas ocasiones es difícil visualizar los diferentes picos que conforman el termograma, por lo cual se supone que los picos poseen una forma gaussiana, es decir son simétricos y 2) Integrar la mitad del pico, multiplicando el resultado por dos, lo que dará como resultado el carbono contenido en el pico que se esta integrando.

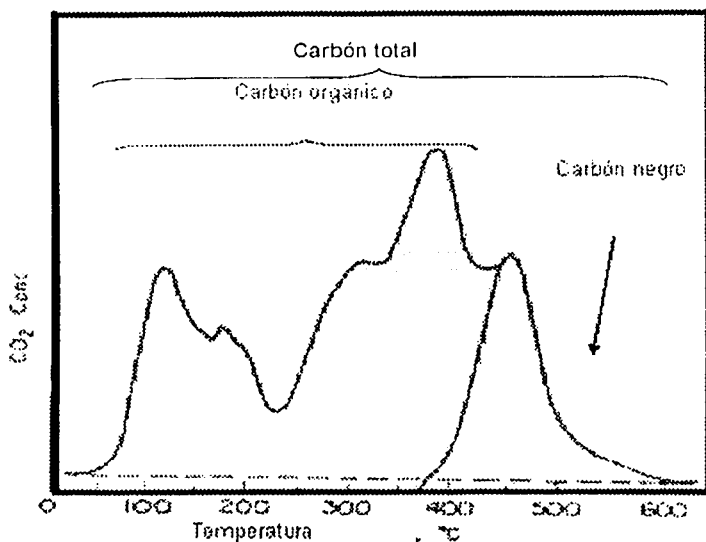


Figura A.12 Integración del termograma del EGA

A.3 Calibración del equipo

Si el EGA es usado continuamente, la calibración del equipo se debe realizar al menos cada 6 meses. Los parámetros que se modifican con este tipo de procedimiento son la temperatura y el porcentaje de recuperación de CO_2 .

A.3.1 Calibración de temperatura

Las rampas de temperatura son importantes pues de ellas va a depender la manera en la cual los compuestos se irán descomponiendo al ir incrementando la temperatura. Rampas muy pequeñas pueden ser útiles cuando se tratan de muestras cuyos elementos poseen temperaturas de volatilización distantes entre



sí, sin embargo como se trata de muestras cuyos componentes son diversos, dichas rampas pueden resultar engañosas. En este caso, es preferible usar rampas más grandes, de este modo se podrá distinguir de una manera más confiable el carbón inorgánico del orgánico y no de una forma tan puntual, sin embargo los picos serán más fáciles de caracterizar.

Para establecer dichos parámetros de temperatura es necesario calibrar el equipo. Esto se hace mediante el comando de calibración del menú principal.

Los pasos a seguir para la utilización del equipo, previa calibración de parámetros, son:

- 1) Seleccionar el ícono del programa EGA en la pantalla de la computadora.
- 2) En la pantalla aparecerá un aviso en donde se pedirá encender la caja de control y abrir la válvula de oxígeno. Además se debe de encender el analizador de CO₂ de forma manual. Después de haber efectuado el procedimiento anterior, oprimir el botón de OK, y saldrá el menú principal del programa (Figura A.1).
- 3) Seleccionar la opción de calibración (Calibration), la pantalla se muestra en la Figura A.13. Posteriormente seleccionar el optimizar la rampa (Optimize Rama)



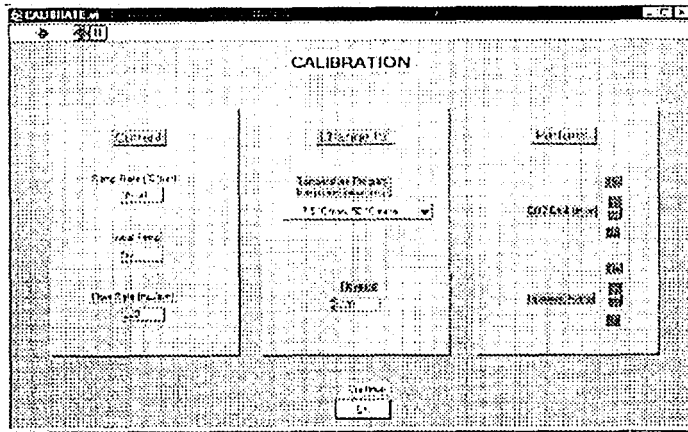


Figura A.13 Pantalla de calibración

A partir de esto se desplegará una pantalla, en donde se verá como el comportamiento del proceso de calentamiento en el horno, que debe ser lineal, al final, se obtendrán ciertos coeficientes (pertenecientes a la ecuación de una recta) que servirán para corregir los valores de temperatura de las tasas de calentamiento (real a la teórica). Estos valores se encuentran en archivos determinados, cada rampa de calentamiento posee una ecuación y valores especificados por el programa de cómputo. En caso de que la diferencia entre los valores (real y teórico) sea muy grande lo conveniente es modificar los valores de los coeficientes de dicha rampa.

Se debe de realizar un cierto número de corridas para establecer el intervalo y la rampa de temperaturas adecuadas, con el fin de obtener las mejores condiciones para la realización del análisis.

A.3.2 Calibración de CO₂

Además de establecer los parámetros de temperatura dentro del análisis, es necesario saber la cantidad de CO₂ que está siendo medido por el equipo y esto se hace de dos maneras. Se puede calibrar el equipo con soluciones preparadas con diferentes compuestos o mediante el uso de gases de calibración.

A.3.2.1 Calibración con soluciones

Este procedimiento se realiza preparando soluciones de concentración conocida de compuestos de carbono de naturaleza orgánica e inorgánica. Dichas soluciones se depositan en filtros similares a los usados para la obtención de las muestras. Posteriormente se realiza el análisis del filtro, en el cual se tiene una alícuota de la solución preparada, por tanto se conoce el contenido de carbón presente en el filtro.

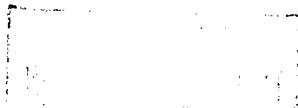
El procedimiento para realizar este tipo de calibración es el siguiente:

1) Cálculos y preparación de soluciones

Para preparar soluciones de concentración de carbón conocidas, como se desea determinar carbono inorgánico y orgánico, es recomendable hacerlo con soluciones de sustancias que contengan ambos tipos de carbón. Las soluciones se prepararon con reactivos NIST.

A continuación se mencionan los datos necesarios para la calibración por soluciones:

1) Peso molecular del compuesto



- 2) Gramos de carbón contenido en una *solución* del compuesto
- 3) Peso total del compuesto para preparar la solución
- 4) Volumen final de la solución

Ejemplo:

Sustancia $C_8H_5O_4K$ (Biftalato de potasio)

Peso molecular: 204 g/mol

Gramos de carbón contenido en un mol: 96 g/mol

Cantidad de $C_8H_5O_4K$ pesada: 0.0520 g

Volumen en donde se disolverá el $C_8H_5O_4K$: 100 mL

Alícuota de la solución que se analizará: 100 μ L

1. Se calcula la concentración de la solución preparada (concentración real)

$$0.00052 \text{ g/mL} = 0.52 \mu\text{g}/\mu\text{L}$$

2. Se calcula la fracción de carbono contenida en un mol:

$$F_c = \frac{PMC}{PMc}$$

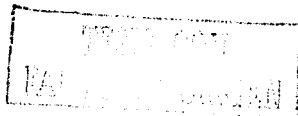
Donde:

F_c = Fracción de carbón

PMC = Peso del carbón contenido en el compuesto

PMc = Peso molecular del compuesto

En el caso del ejemplo del $C_8H_5O_4K$, se tiene que:



$$F_c = \frac{96}{204} = 0.4705$$

Suponiendo que la solución preparada tiene una concentración de $0.52 \mu\text{g}/\mu\text{L}$, y se toma una alícuota de $100\mu\text{L}$

Para obtener la masa total del compuesto en la alícuota que se utilice, se multiplica la concentración de la solución por el volumen de dicha alícuota.

Masa total del compuesto: $0.52 \mu\text{g} / \mu\text{L} (100\mu\text{L}) = 52 \mu\text{g}$

Para obtener el contenido de carbón en la alícuota que se va a analizar, se multiplica la concentración de la solución por la fracción de carbón del compuesto.

$$C_t = 52 \mu\text{g} \times 0.4705 = 24.46 \mu\text{gC} \approx 24.5 \mu\text{gC}$$

Lo que da la cantidad teórica, que se analizará.

- 5) Siguiendo con el procedimiento se necesitan acondicionar los filtros que se ocuparán como depósitos de las soluciones, esto se hace mediante el uso de la mufla, se introducen estos filtros en la mufla y se queman durante 8 horas a 450°C , con el fin de eliminar residuos de carbón.
- 6) Se deposita la alícuota en los filtros y se deja secar por un lapso de media hora.

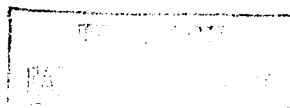
- 7) Se analiza el filtro con el mismo método que se utiliza para los filtros con las muestras de aerosol. En este caso lo único que varía es el tamaño de corte "punch size", el cual se asignará de acuerdo con el tamaño del filtro usado.
- 8) Se integra la gráfica y se obtiene la cantidad de carbono total.
- 9) La fracción de recuperación se calcula (F_c), dividiendo la cantidad obtenida por el análisis entre la cantidad teórica.

$$F_c = \frac{\mu\text{gCMEGA}}{\mu\text{gCl}}$$

Continuando con el ejemplo supóngase que la integración del termograma da un valor de 24.3, entonces.

$$F_c = \frac{24.3 \mu\text{gCMEGA}}{24.5 \mu\text{gCl}} = 0.9918 \approx 1.00$$

Después de esto, se regresa al menú principal y se accesa al comando de calibración, en donde se elige la función de efectuar la calibración de CO_2 , a continuación se desplegará una pantalla (Figura A.14) en donde se mostrarán dos opciones para dicha calibración, por gas estándar "Gas Standard" o por recuperación de muestra, en este caso se elige la última.



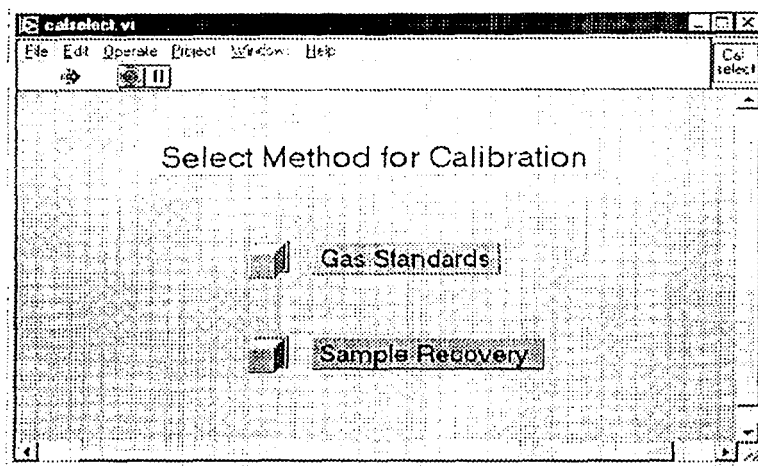
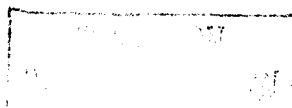


Figura A.14 Pantalla de calibración de CO₂

Posteriormente se abrirá otra ventana (Figura A.15) en donde se puede modificar el valor, en el caso del ejemplo el valor será uno. Al presionar el botón de aceptar, se abrirá otra pequeña ventana en donde se preguntará si se desea reemplazar (replace) el valor. Entonces aceptar.



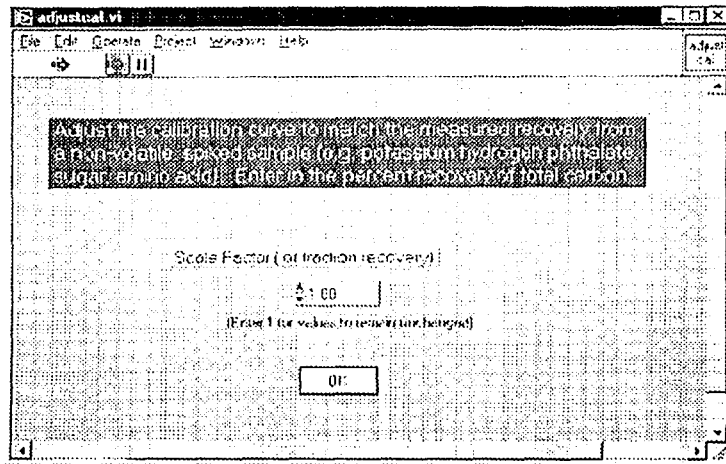


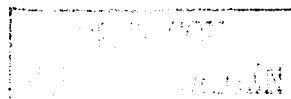
Figura A.15 Pantalla de ajuste de la fracción de recuperación.

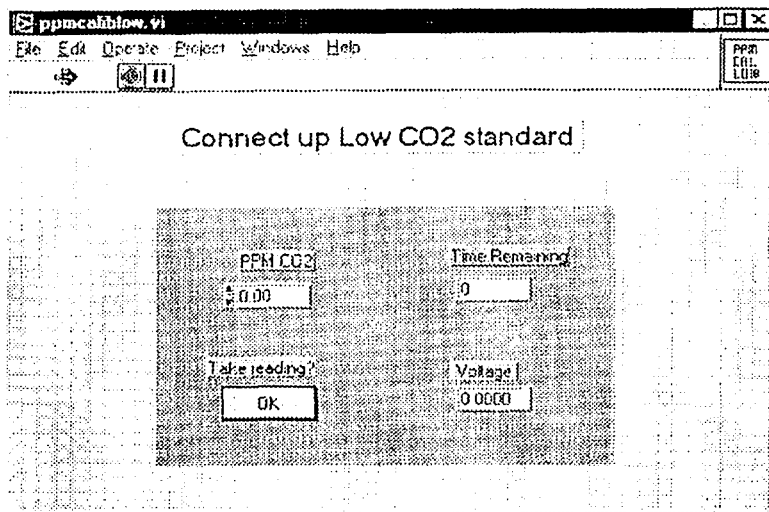
A.3.2.2 Calibración con el gas de referencia

Esta calibración se debe de llevar a cabo solamente si el analizador de CO₂ sufre alguna alteración.

El procedimiento es el siguiente:

- 1) Iniciar el programa
- 2) Accesar al comando de calibración, elegir la función de efectuar la calibración de CO₂, a continuación se desplegara la pantalla de la Figura A.14; elegir la opción de calibración por gas de referencia "Gas Standard". Lo que desplegará la pantalla de la Figura A.16.





A.16 Pantalla de calibración por gases. Gas con baja concentración de CO₂

- 3) Purgar el sistema en frío, esto se hace pasando el gas acarreador (oxígeno) por todo el sistema, mediante el uso de la bomba, para ello se pone en manual la bomba y la válvula de oxígeno. Esto se debe hacer por espacio de 1 a 3 minutos y de esta manera se elimina el CO₂ que estuviera dentro del sistema .
- 4) Se vuelven a colocar los interruptores de la bomba y del oxígeno en modo automático.
- 5) Proporcionar los valores en partes por millón de CO₂ del gas acarreador; Posteriormente oprimir el botón de tomar lectura.
- 6) Al terminar el proceso se vuelve a purgar el sistema usando el gas de referencia (CO₂ de concentración conocida). Esto también se hace por un



lapso de 1 a 3 minutos, colocando los interruptores de la bomba y de la válvula de manera manual.

- 7) Se colocan los interruptores de manera automática.
- 8) En el monitor de la computadora estará otra pantalla (Figura A.17) en donde se deberá introducir el valor de la concentración de CO₂, posteriormente se oprime el botón de tomar lectura.

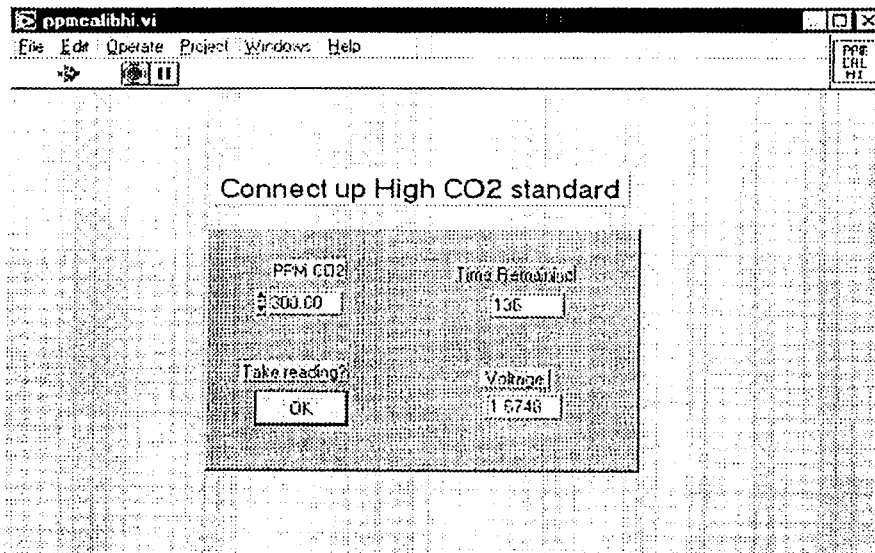


Figura A.17 Pantalla de calibración por gases. Gas con alta concentración de CO₂

- 9) Al terminar de efectuar el procedimiento, se desplegará otra pantalla (Figura A.18), con los nuevos valores de la calibración en donde el programa pregunta si se desean guardar los resultados.



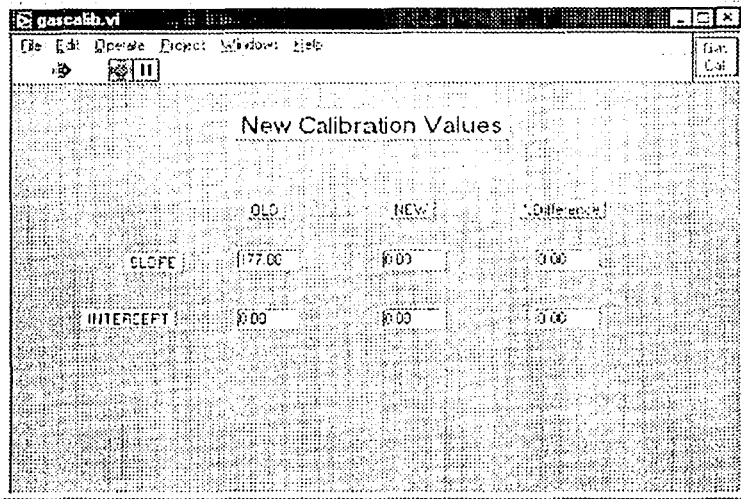


Figura A.18 Pantalla de Calibración por Gases. Nuevos valores

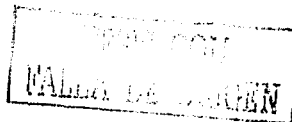
A.4 Soluciones probables

Al utilizar el equipo por primera vez verificar que todos las partes que lo conforman funcionen correctamente. Algunos de los factores que se deben de verificar al iniciar el análisis y los problemas probables que estos puedan provocar son:

1. Verificar si no hay muestra dentro del equipo. *Aún cuando se realice el "bake out" existirá un remanente de muestra que podría modificar los valores del análisis.*
2. Abrir correctamente la válvula de oxígeno. *Si no se hace correctamente el flujo que pasará por el equipo no será el suficiente para ayudar a la completa oxidación de la misma.*
3. Observar si la presión de oxígeno es la correcta. Verificar el distribuidor del tanque, así como los flujómetros del equipo. *Este punto tiene correlación con el punto anterior, aún cuando el equipo controla el flujo de oxígeno, si la*

presión de este gas al salir del tanque no es la correcta, no se podrá realizar correctamente el análisis.

4. Al iniciar el bake-out o cualquier análisis, verificar que el tubo de cuarzo este correctamente cerrado por el termopar. *De lo contrario habrá sobrecalentamiento del horno (el tubo de cuarzo se torna rojo).*
5. Antes de iniciar cada análisis se debe de observar el valor que muestra el analizador de CO₂, cuando éste valor sea menor que uno, continuar con el análisis. *Si esto no se realiza, la concentración de CO₂ marcará un valor base a partir del cual se establecerá el valor de cero, lo que dará por resultado un termograma con valores negativos.*
6. Realizar el mantenimiento constante del analizador de CO₂, al menos cada 6 meses si el equipo es usado continuamente. *Esto también puede provocar errores en los termogramas, como lo son valores negativos o valores sin sentido.*



APÉNDICE B. Lawrence Berkeley National Laboratory

Durante la estancia en el Laboratorio Nacional Lawrence Berkeley, en Berkeley California, se realizaron varios proyectos, siendo el principal y el motivo de la estancia, el realizar una comparación entre el equipo EGA instalado el Centro de Ciencias de la Atmósfera, en la UNAM., y el EGA en los Estados Unidos de América.

Los proyectos y los resultados de los mismos fueron los siguientes:

B.1 Diferencias entre termogramas entre filtros de aluminio y filtros de cuarzo.

Objetivo: Conocer si el sustrato tiene alguna influencia en el termograma del EGA.

Procedimiento:

Se prepararon los filtros como se menciona en el capítulo 2, en el apartado de análisis gravimétrico y acondicionamiento de filtros.

Posteriormente se prepararon diversas soluciones de diferentes compuestos, con concentración de carbón conocida y se agrego una alícuota de igual magnitud a un filtro de aluminio y a un filtro de cuarzo y se analizaron en el EGA.

Los compuestos que se ocuparon para las soluciones que se prepararon fueron, glucosa, diftalato de potasio, ácido laurico, ácido oxálico y ácido laurico.



Resultado:

Se anexa como ejemplo el termograma del ácido láurico (Fig. B.1), se observa que la forma es la misma, sin embargo existe un corrimiento en el termograma. Este comportamiento se repitió a lo largo del proyecto en cada solución.

Una explicación a este fenómeno es que el filtro de cuarzo forme cierto tipo de enlaces con el analito, de tal manera que impidan que la muestra se desprenda del filtro. Otra explicación podría ser que el solvente que se ocupó para preparar la solución, es el que forma los enlaces.

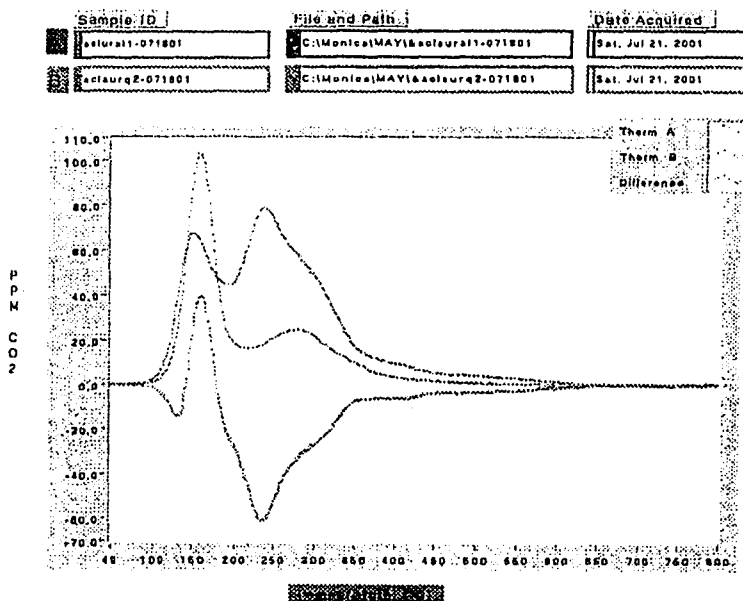


Figura B.1 Termograma Acido Laurico

IMPRESION
VALLEY DE GUATEMALA

B.2 Análisis de las muestras de la Ciudad de México

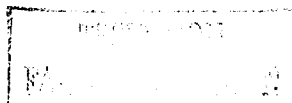
Objetivo: Validar la técnica usada en la Ciudad de México y mejorar el procedimiento de la misma.

Procedimiento:

El procedimiento para la obtención de las muestras se presenta en el capítulo dos.

Resultados:

Los resultados de este proyecto se representan en la Figura B.2, donde la ordenada al origen representa el valor de la relación entre el carbón total obtenido en Berkeley y el carbón total obtenido en México, lo cual da un factor de 2.6, que indica que el EGA mexicano sobrestima la concentración de carbón en la muestra. Esto se comprobó al realizar la calibración, como se mencionó en el capítulo 4 en el apartado de factor de recuperación.



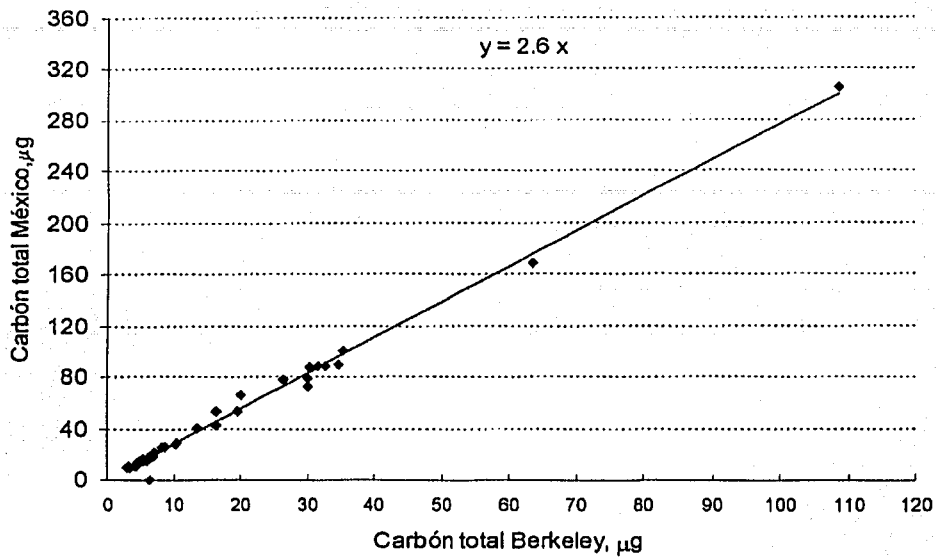


Figura B.2 Relación carbón total Berkeley vs. carbón total México.

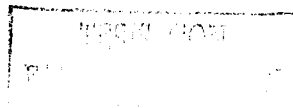


Tabla B.2 MEGA/EGA Cantidad de carbón total en la campaña de muestreo 2001

Archivo	Berkeley EGA C total, µg	México MEGA C total, µg	Relación MEGA/EGA
800-240501	3.34	10.10	3.02
801-240501	5.00	14.50	2.90
802-240501	5.31	16.54	3.11
803-240501	5.44	15.35	2.82
804-240501	19.50	53.53	2.75
805-240501	16.40	53.52	3.26
806-240501	108.64	305.37	2.81
807-240501	30.31	87.45	2.89
808-250501	4.52	12.56	2.78
809-250501	6.46	No hay análisis	No hay análisis
810-250501	3.22	10.50	3.26
811-250501	6.59	19.49	2.96
812-250501	7.15	21.67	3.03
813-250501	16.27	42.36	2.60
814-250501	32.75	89.00	2.72
815-250501	30.04	78.83	2.62
816-260501	4.57	13.73	3.00
817-260501	6.84	18.40	2.69
821-260501	10.48	29.15	2.78
822-260501	31.52	88.53	2.81
823-260501	26.41	77.49	2.93
824-270501	3.02	9.63	3.19
825-270501	4.31	10.92	2.53
826-270501	6.64	17.83	2.69
827-270501	5.91	15.44	2.61
828-270501	8.63	25.94	3.01
829-270501	13.56	40.42	2.98
830-270501	34.76	90.22	2.60
831-270501	29.98	72.59	2.42
832-280501	8.10	25.20	3.11
833-280501	5.25	14.70	2.80
834-280501	5.42	16.53	3.05
835-280501	5.13	16.01	3.12
836-280501	10.25	28.07	2.74
837-280501	19.91	66.48	3.34
838-280501	63.73	168.76	2.65
839-280501	35.55	100.89	2.84
Número de datos	37	36	36
Promedio	17.84	49.02	3.77
Desviación estándar	20.47	56.99	0.22
Máximo	108.64	305.37	3.34
Mínimo	3.02	9.63	2.42

Para encontrar la solución a este problema se realizaron calibraciones, a continuación se presentan los datos de los resultados obtenidos:

Datos:

Biftalato de potasio $C_8H_5O_4K$

NIST reference number 84k

Peso molecular: 204 g/mol

Gramos de carbón contenido en un mol: 96 g/mol

Cantidad de $C_8H_5O_4K$ pesada: 0.0542 g

Volumen en donde se disolvió el $C_8H_5O_4K$: 50 mL

Alícuota de la solución que se analizó: 50 μ L

Cantidad teórica de carbón: 25.50 μ g

Sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$

NIST reference number 8542

Peso molecular: 342 g/mol

Gramos de carbón contenido en un mol: 144 g/mol

Cantidad de $C_{12}H_{22}O_{11}$ pesada: 0.0767 g

Volumen en donde se disolvió la $C_{12}H_{22}O_{11}$: 50 mL

Alícuota de la solución que se analizó: 50 μ L

Cantidad teórica de carbón: 32.3 μ g

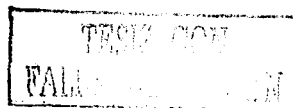
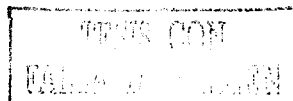


Tabla B.3 Resultados de la calibración

Análisis	Sacarosa Teórica (S_T), μg	Sacarosa EGA (S_{EGA}), μg	$S_{\text{EGA}}/$ S_T	Biftalato Teórico (B_T), μg	Biftalato EGA (B_{EGA}), μg	B_{EGA} $/ B_T$
1	32.35	92.53	2.86	25.50	82.22	3.22
2	32.35	91.89	2.84	25.50	78.61	3.08
3	32.35	100.3	3.1	25.50	76.11	2.98
4	32.35	88.4	2.73	25.50	70.1	3.1
5	32.35	94.51	2.92	25.50	75.74	2.97
Promedio			2.89			3.07
Desviación Estándar			0.14			0.10

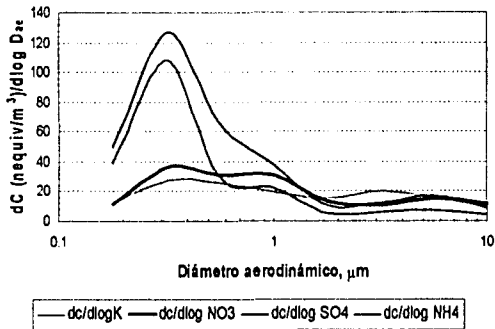


Apéndice C.

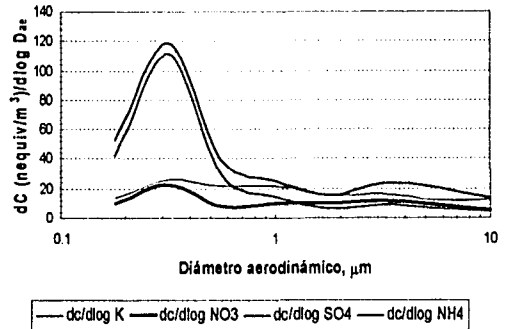
C.1 Gráficas de iones

C.1.1) Gráficas de distribución de Tamaño, comportamiento mensual.

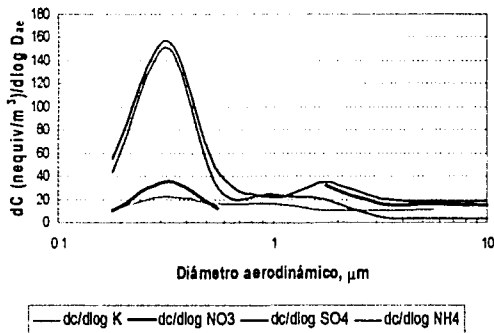
Distribución de tamaño
 K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+
Diciembre 2000



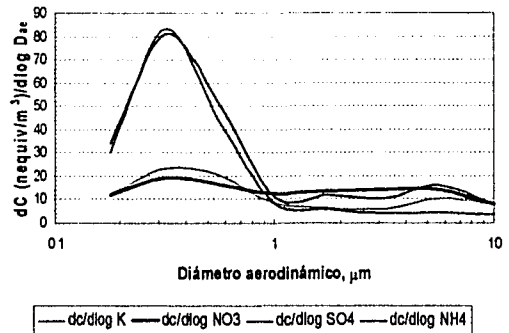
Distribución de tamaño
 K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+
Enero 2001



Distribución de tamaño
 K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+
Febrero 2001

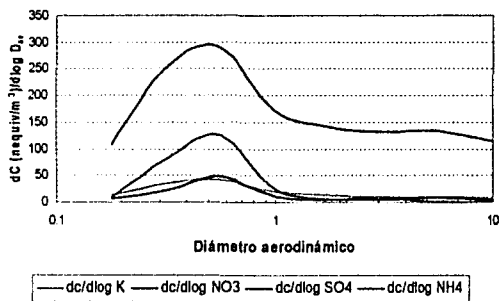


Distribución de tamaño
 K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+
Marzo 2001

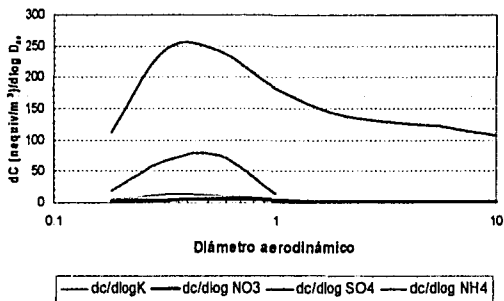


TESIS CON
FALLA DE CALIDAD

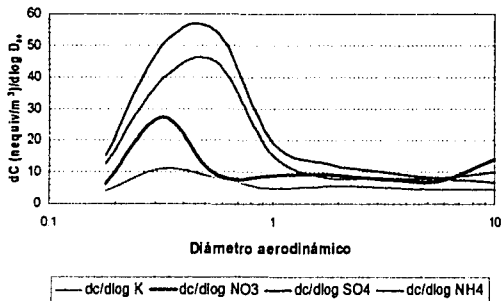
Distribución de tamaño
 K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+
 Abril 2001



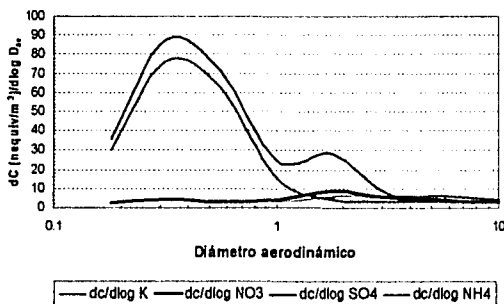
Distribución de tamaño
 K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+
 Junio 2001



Distribución de tamaño
 K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+
 Agosto 2001



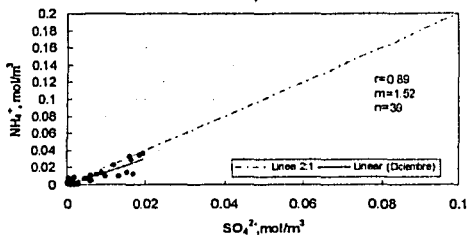
Distribución de tamaño
 K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+
 Octubre 2001



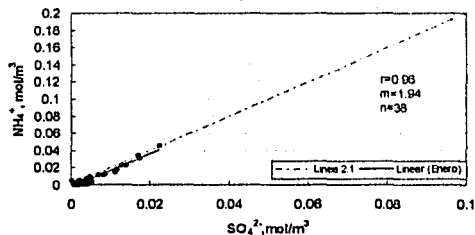
INSTITUTO
 PALMA DE ORO

C.1.2) Relación amonio total (TA)/sulfato total (ST), comportamiento mensual.

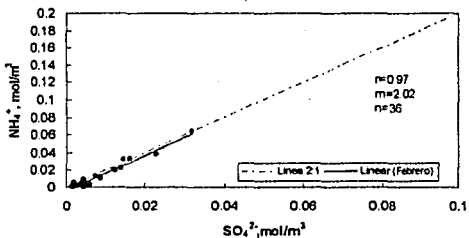
Relación Amonio Total/Sulfato Total
Diciembre, 2000.



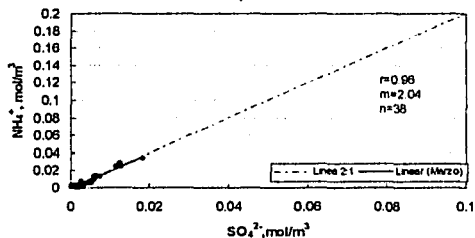
Relación Amonio Total/Sulfato Total
Enero, 2001.



Relación Amonio Total/Sulfato Total
Febrero, 2001.

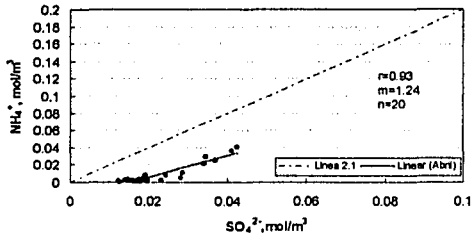


Relación Amonio Total/Sulfato Total
Marzo, 2001.

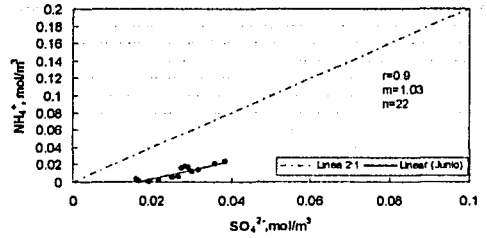


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

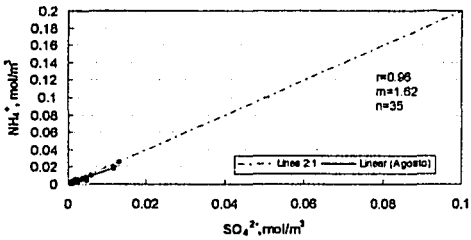
Relación Amonio Total/Sulfato Total
Abril, 2001.



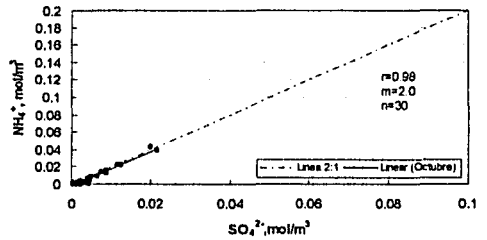
Relación Amonio Total/Sulfato Total
Junio, 2001.



Relación Amonio Total/Sulfato Total
Agosto, 2001



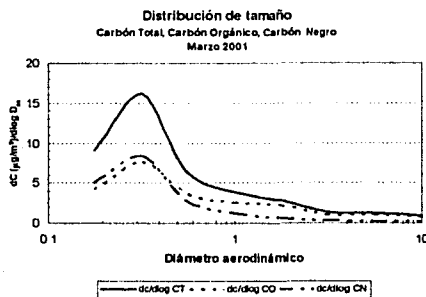
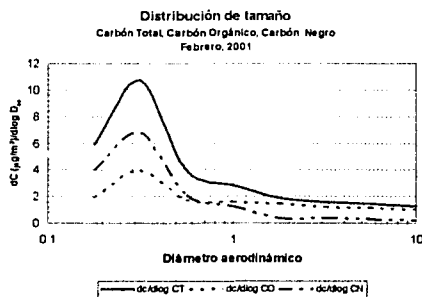
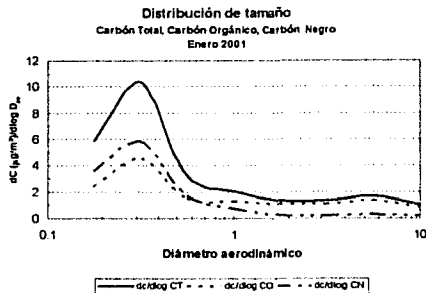
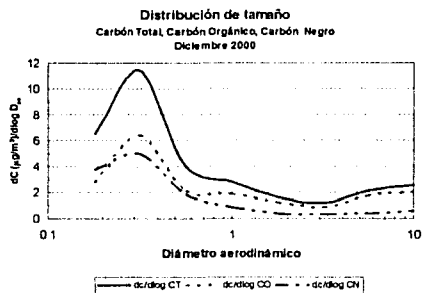
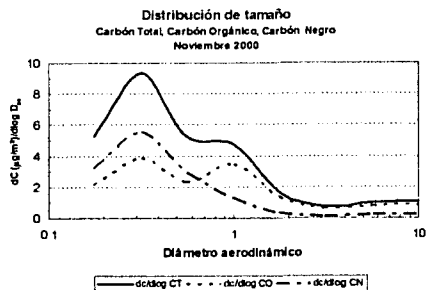
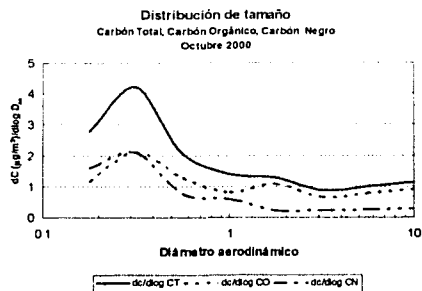
Relación Amonio Total/Sulfato Total
Octubre, 2001.



ENTRENAMIENTO
 FALLA DE CALIDAD

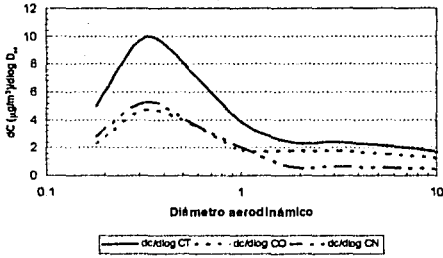
C.2 Gráficas de carbón

C.2.2) Gráficas de distribución de tamaño de carbón total, carbón orgánico y carbón negro, por mes de estudio.

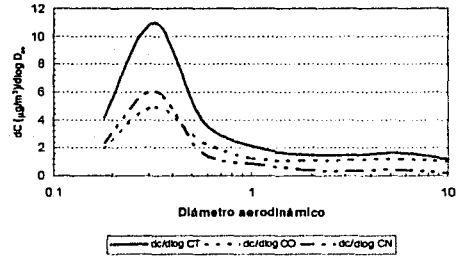


TRIPLO COPY
FALLA DE COPIADO

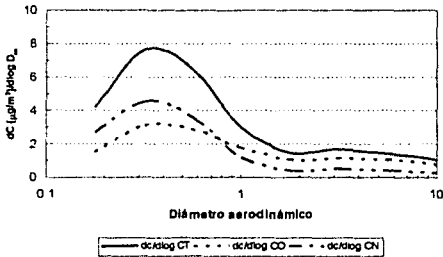
Distribución de tamaño
 Carbón Total, Carbón Orgánico, Carbón Negro
 Abril, 2001



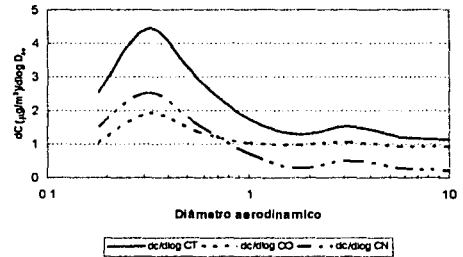
Distribución de tamaño
 Carbón Total, Carbón Orgánico, Carbón Negro
 Mayo, 2001



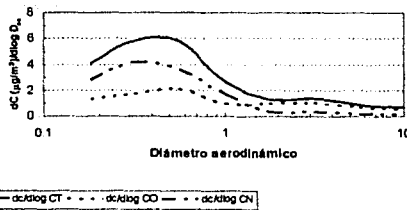
Distribución de tamaño
 Carbón Total, Carbón Orgánico, Carbón Negro
 Junio 2001



Distribución de tamaño
 Carbón Total, Carbón Orgánico, Carbón Negro
 Agosto 2001



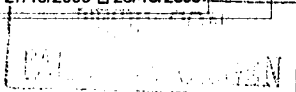
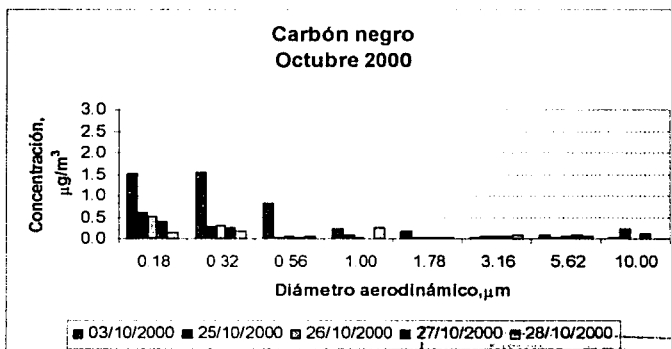
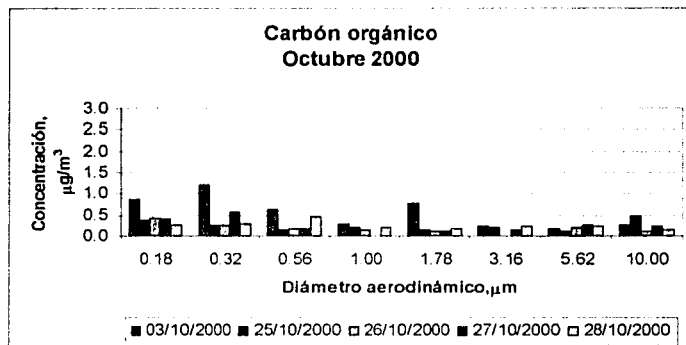
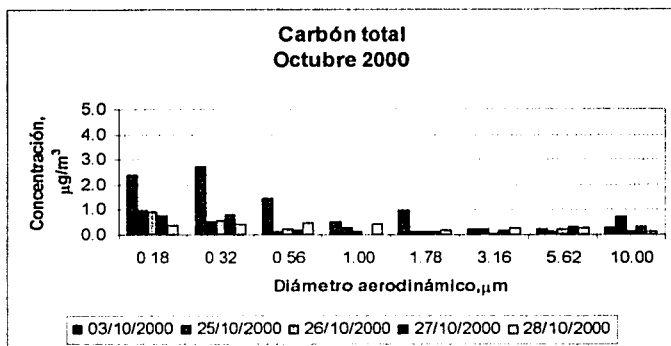
Distribución de tamaño
 Carbón Total, Carbón Orgánico, Carbón Negro
 Octubre 2001

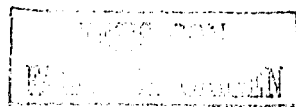
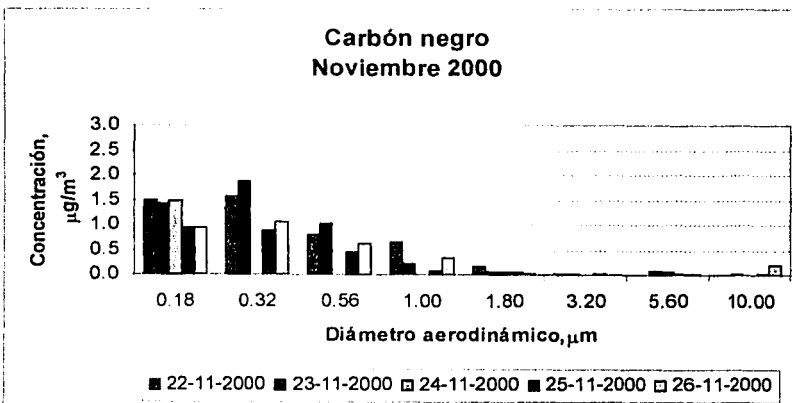
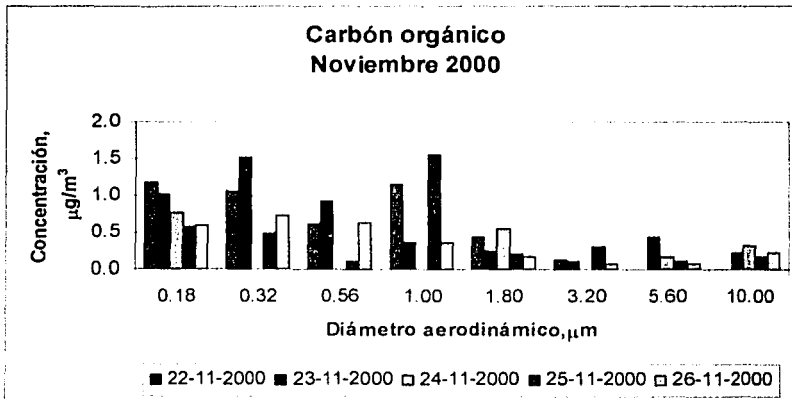
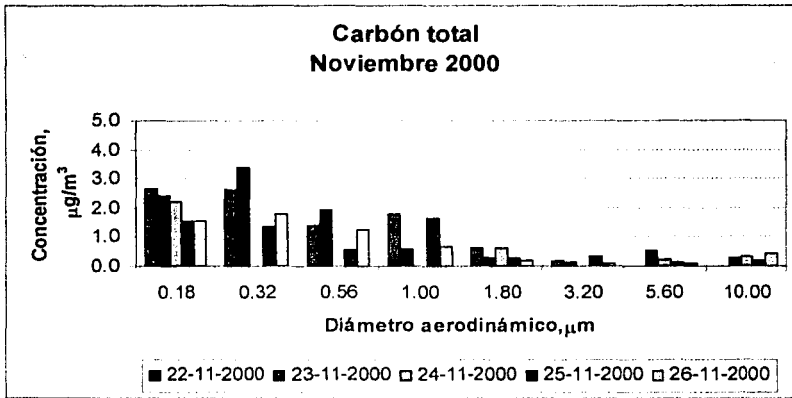


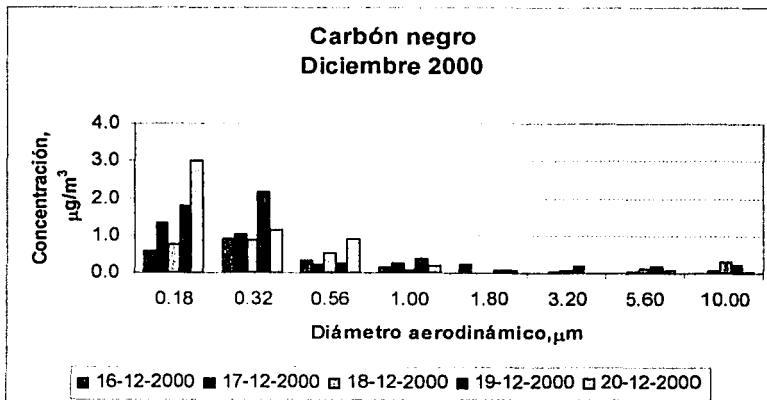
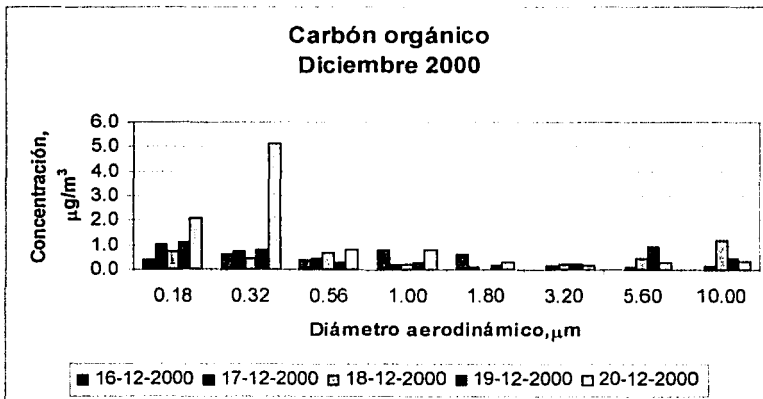
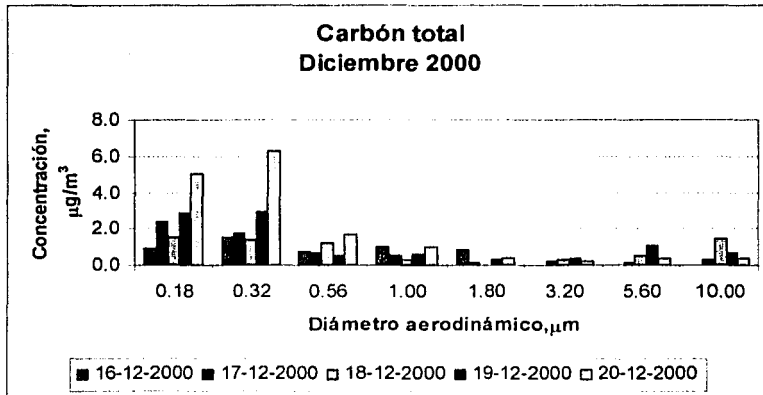
TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

C.2.2) Gráficas de Carbón Total, Carbón Orgánico y Carbón Negro, por día de estudio.

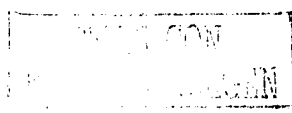
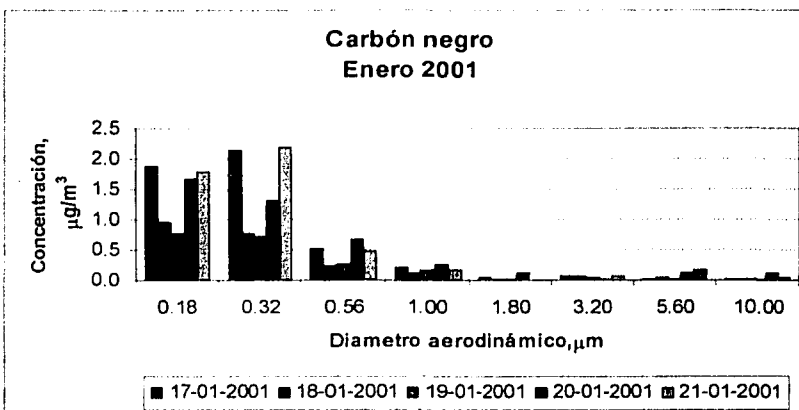
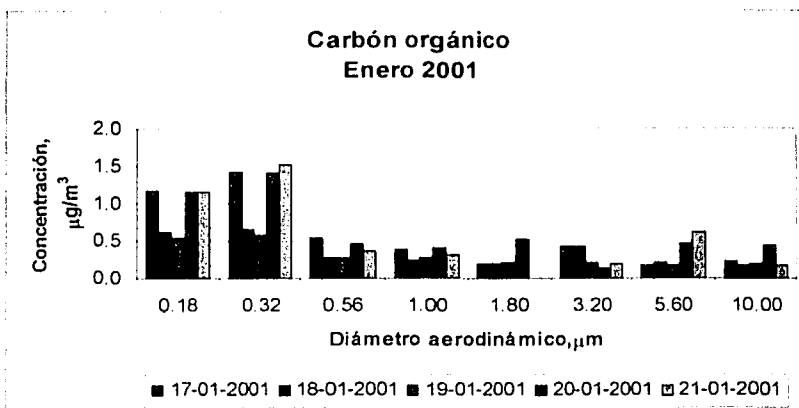
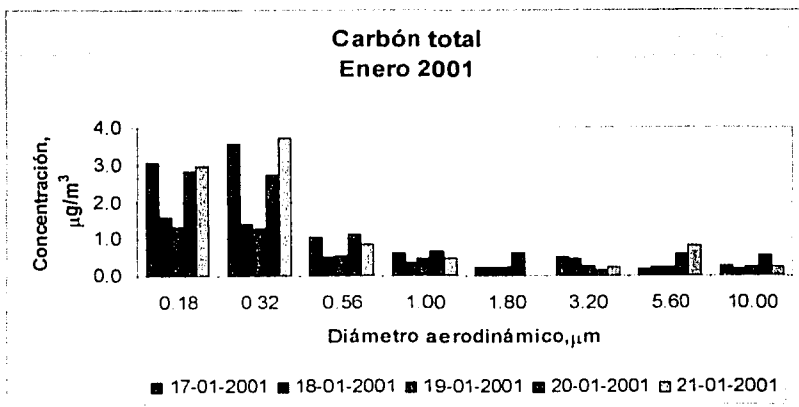
Nota. Cuando no se presenta valor en estas gráficas, significa que no se realizó el análisis de ese filtro.

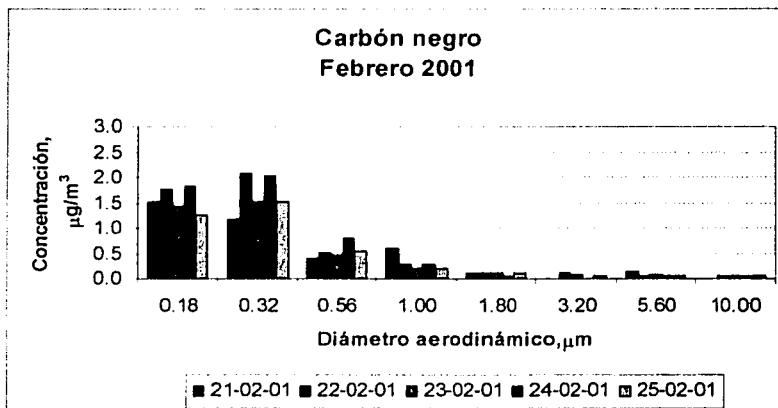
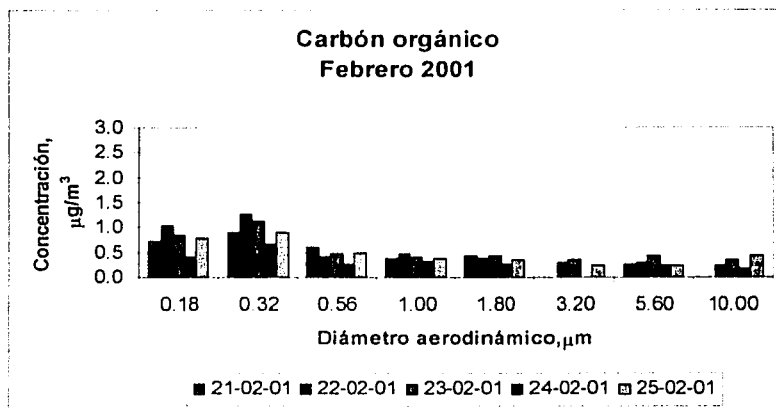
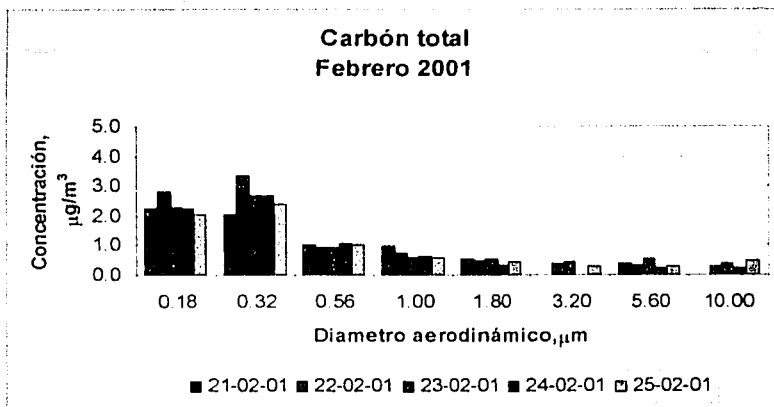


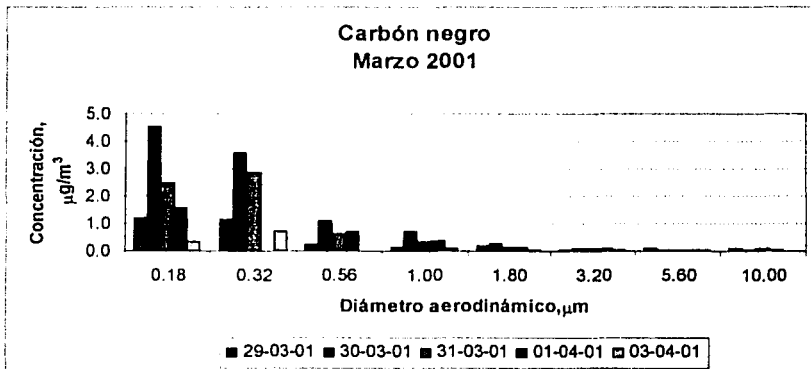
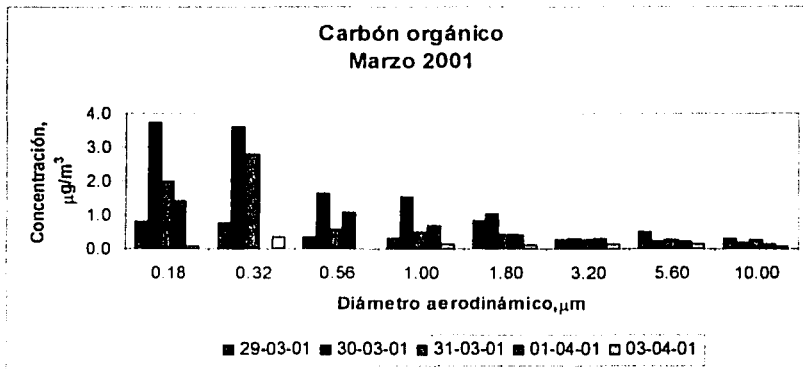
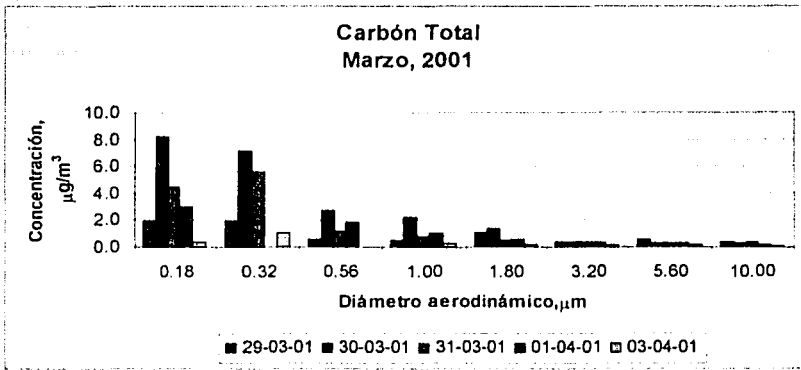


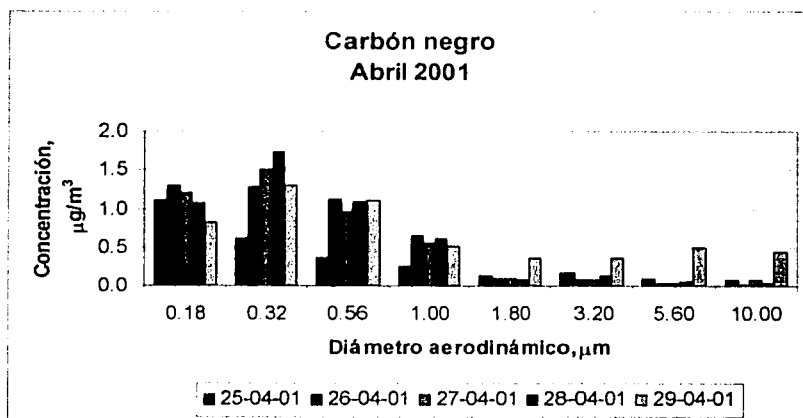
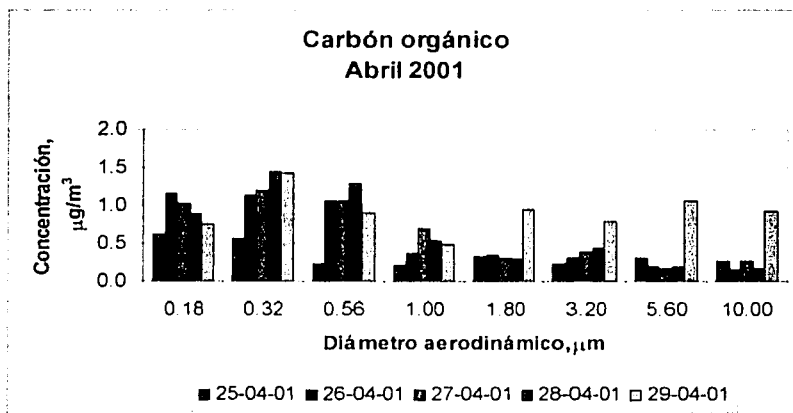
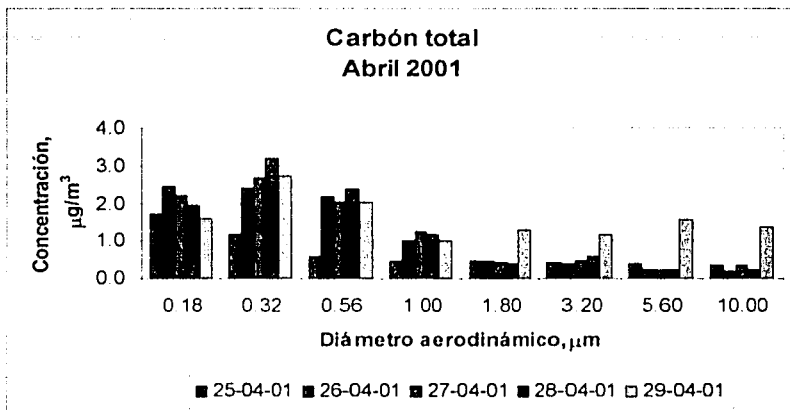


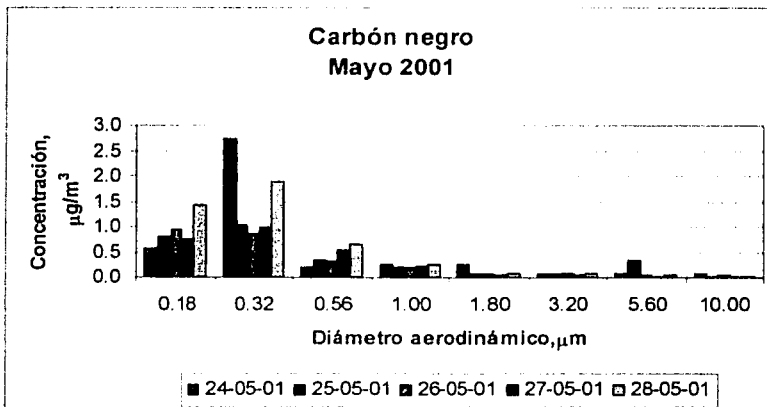
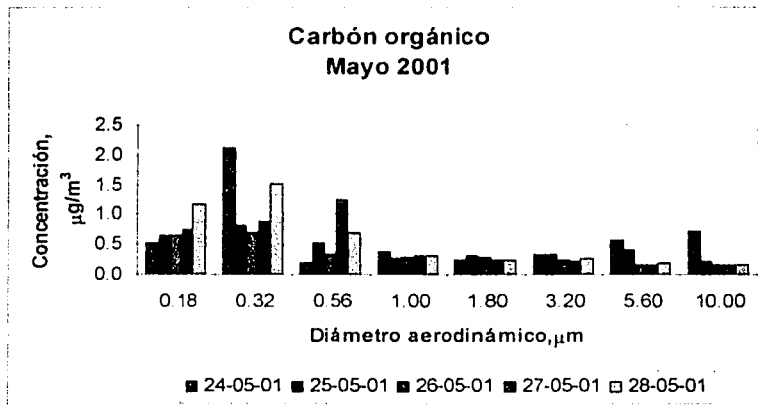
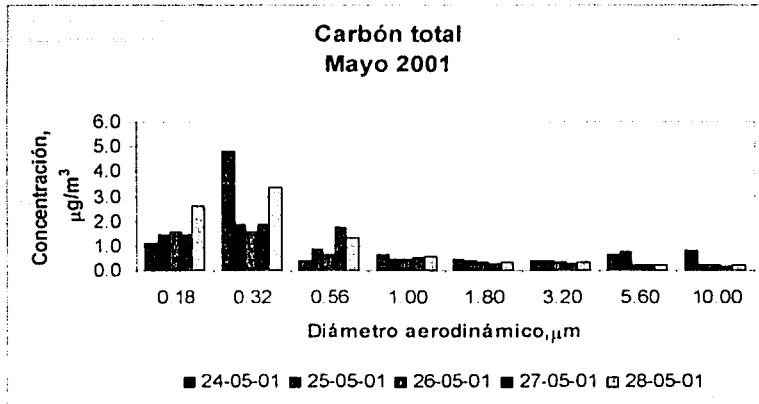
TRABAJO CON
VALORES DE REFERENCIA

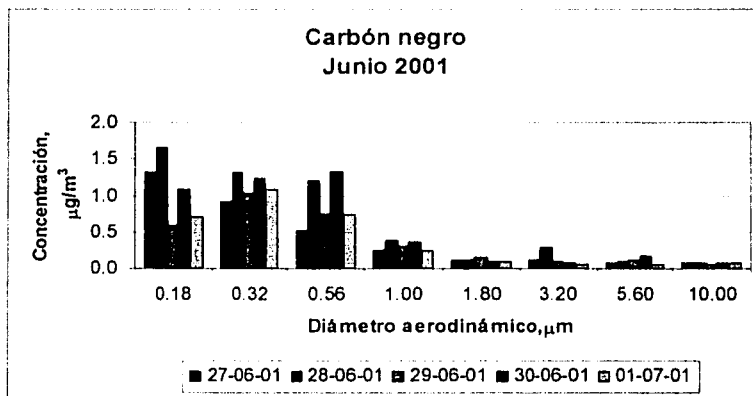
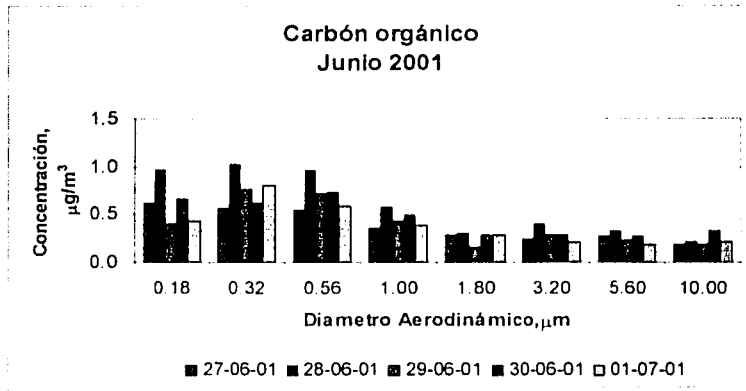
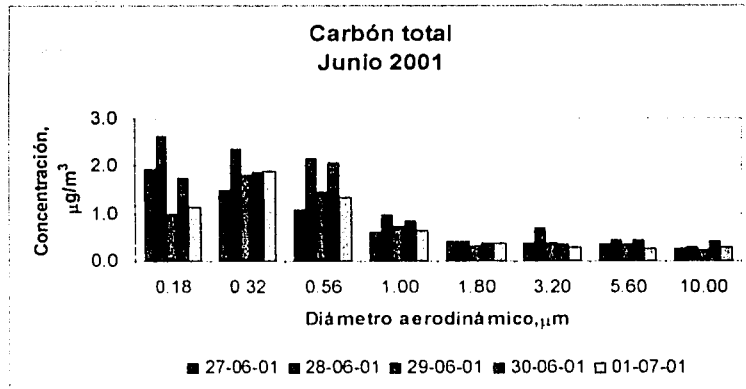




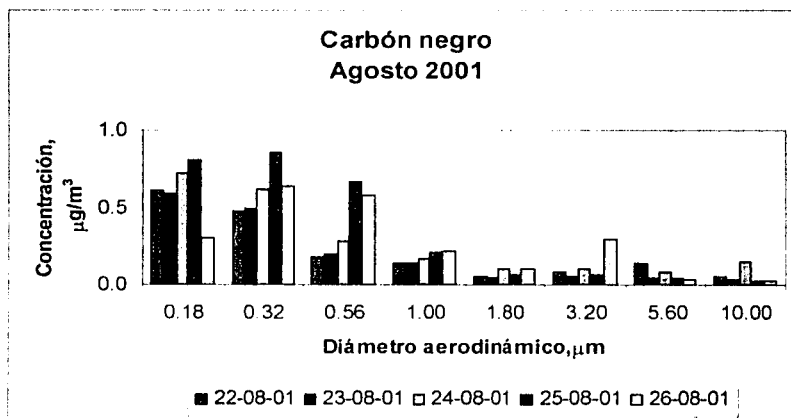
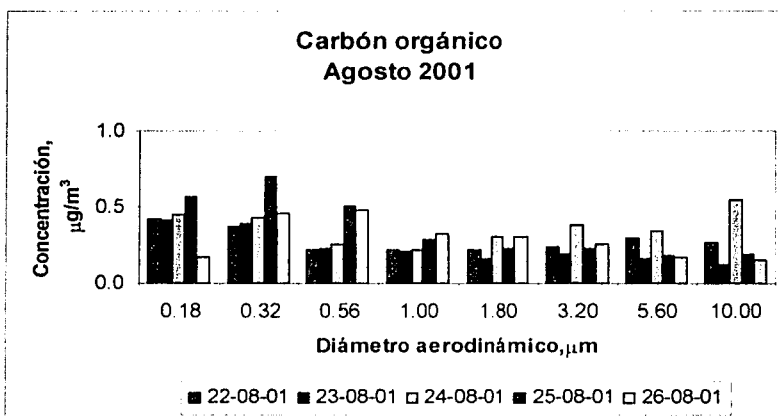
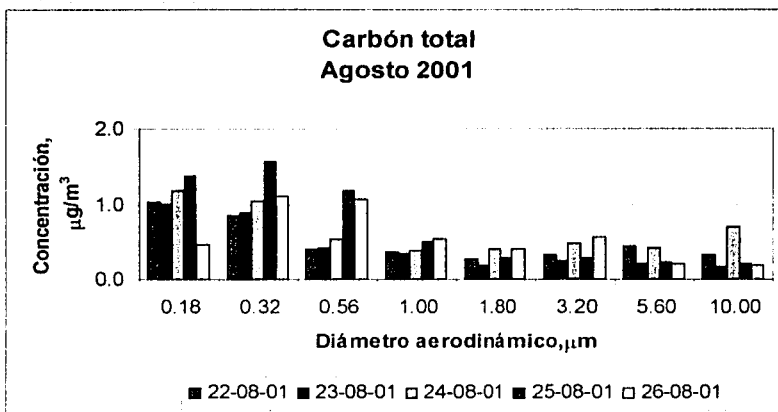


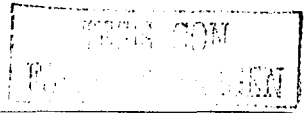
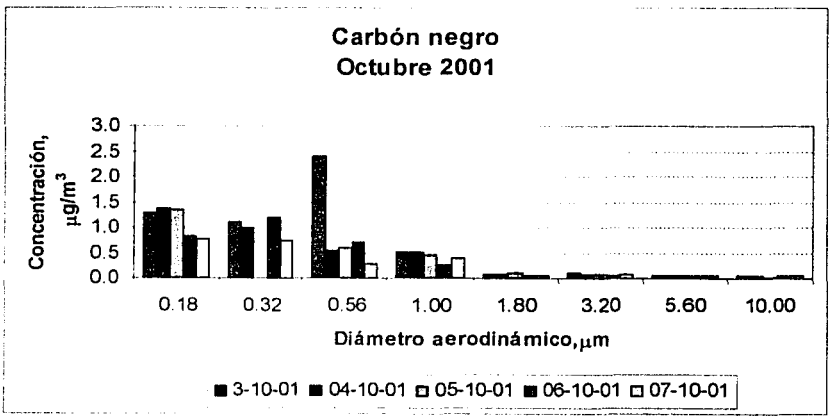
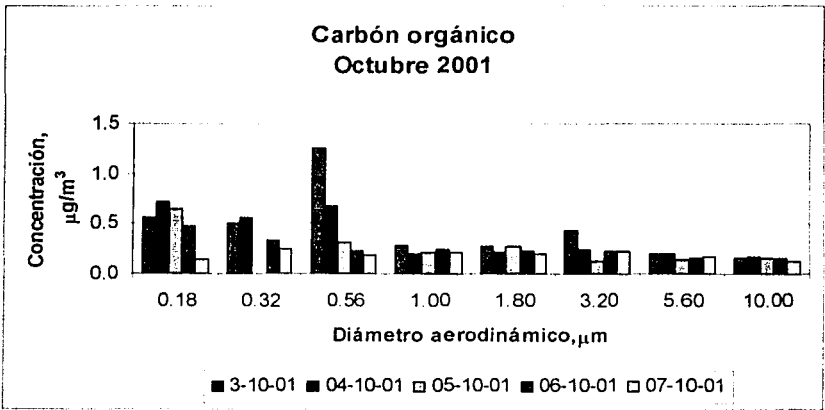
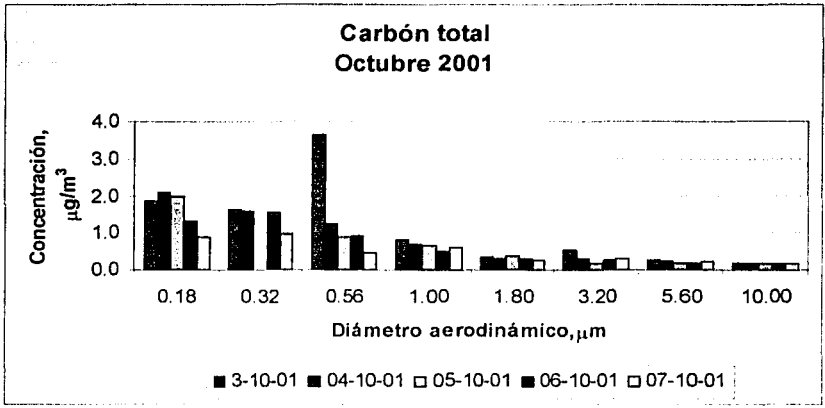




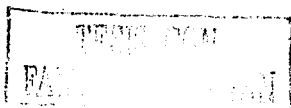
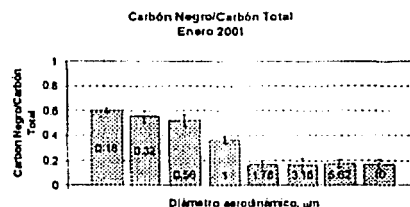
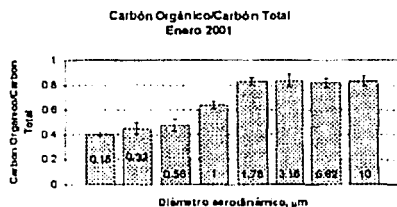
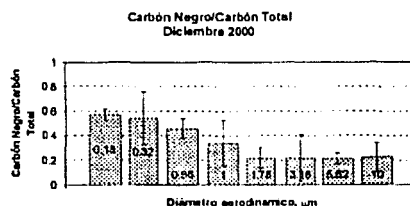
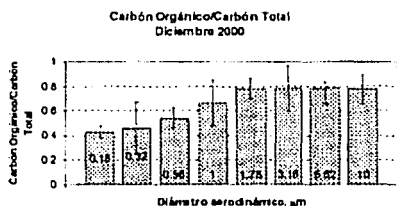
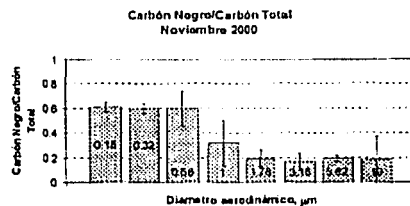
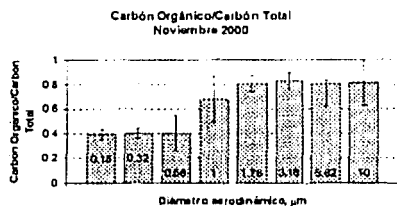
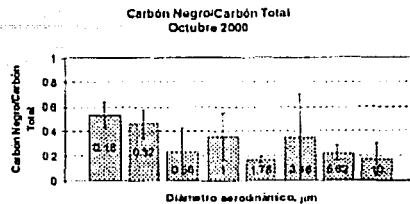
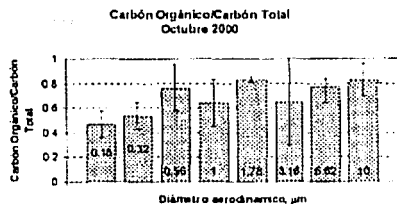


FALLA DE CORRIÉN

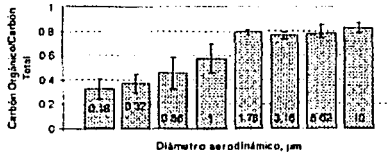




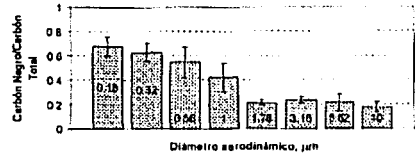
C.2.3) Relaciones mensuales carbón orgánico/carbón total y carbón negro/carbón total



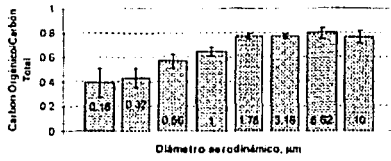
Carbón Orgánico/Carbón Total
Febrero 2001



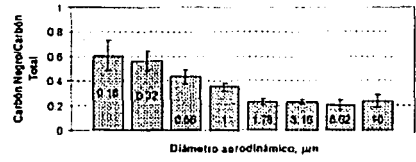
Carbón Negro/Carbón Total
Febrero 2001



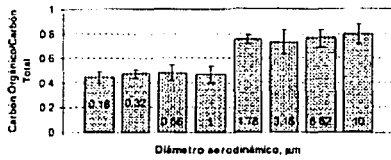
Carbón Orgánico/Carbón Total
Marzo 2001



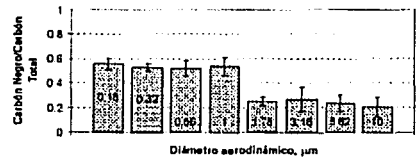
Carbón Negro/Carbón Total
Marzo 2001



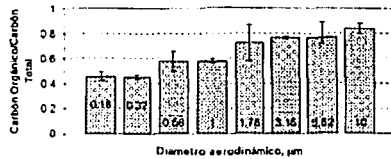
Carbón Orgánico/Carbón Total
Abril 2001



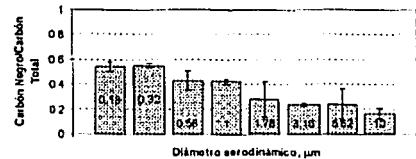
Carbón Negro/Carbón Total
Abril 2001



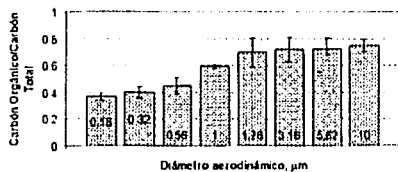
Carbón Orgánico/Carbón Total
Mayo 2001



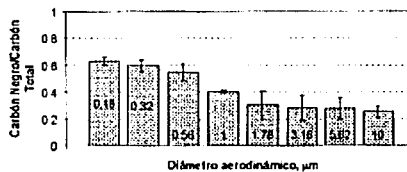
Carbón Negro/Carbón Total
Mayo 2001



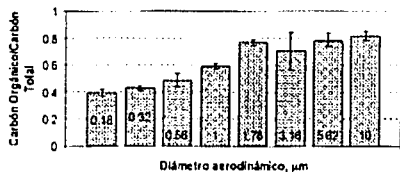
Carbón Orgánico/Carbón Total
Junio 2001



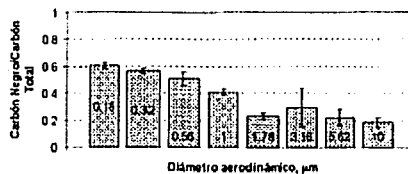
Carbón Negro/Carbón Total
Junio 2001



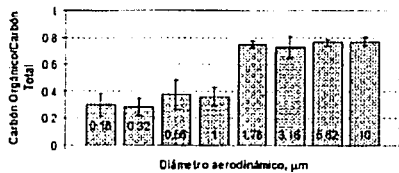
Carbón Orgánico/Carbón Total
Agosto 2001



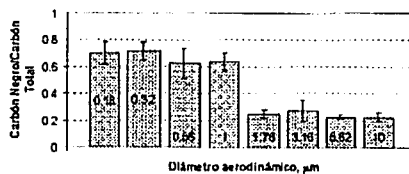
Carbón Negro/Carbón Total
Agosto 2001



Carbón Orgánico/Carbón Total
Octubre 2001



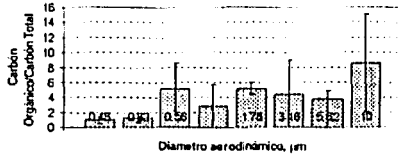
Carbón Negro/Carbón Total
Octubre 2001



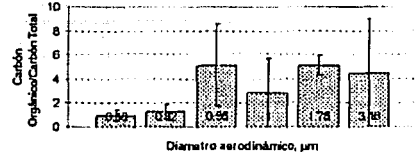
TESIS CON
VALORACION
FACULTAD DE CIENCIAS

C.2.4) Relación Carbón Orgánico/Carbón Negro Mensual.

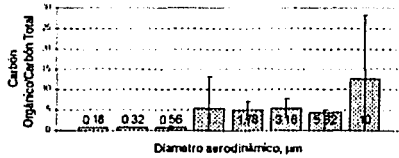
Carbón Orgánico/Carbón Negro
Octubre, 2000.



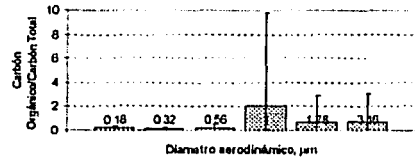
Carbón Orgánico/Carbón Negro
Octubre, 2000.



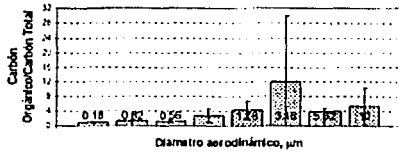
Carbón Orgánico/Carbón Negro
Noviembre, 2000.



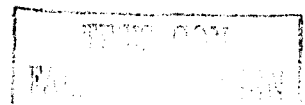
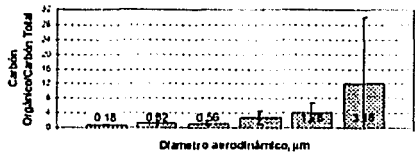
Carbón Orgánico/Carbón Negro
Noviembre, 2000.



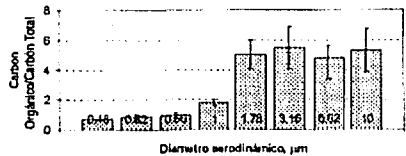
Carbón Orgánico/Carbón Negro
Diciembre, 2000.



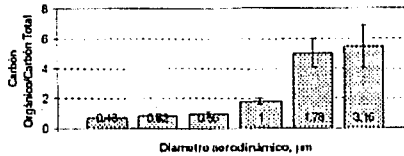
Carbón Orgánico/Carbón Negro
Diciembre, 2000.



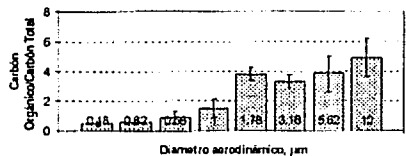
Carbón Orgánico/Carbón Negro
Enero, 2001.



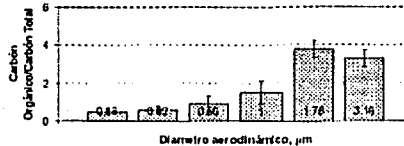
Carbón Orgánico/Carbón Negro
Enero, 2001.



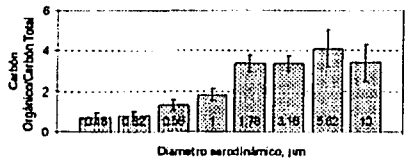
Carbón Orgánico/Carbón Negro
Febrero, 2001.



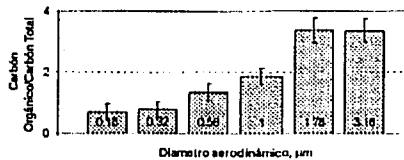
Carbón Orgánico/Carbón Negro
Febrero, 2001.



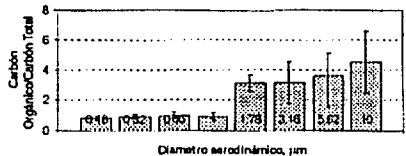
Carbón Orgánico/Carbón Negro
Marzo, 2001.



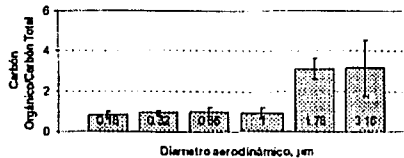
Carbón Orgánico/Carbón Negro
Marzo, 2001.



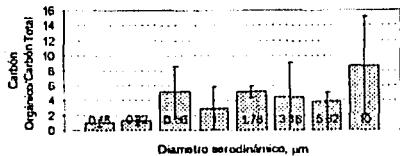
Carbón Orgánico/Carbón Negro
Abril, 2001.



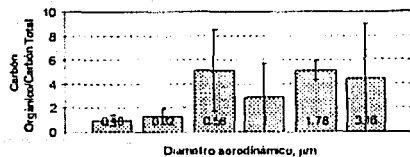
Carbón Orgánico/Carbón Negro
Abril, 2001.



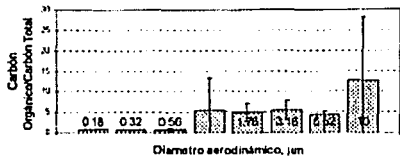
Carbón Orgánico/Carbón Negro
Octubre, 2000.



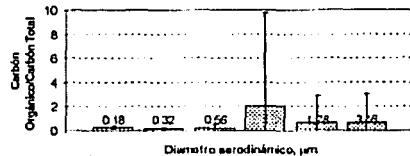
Carbón Orgánico/Carbón Negro
Octubre, 2000.



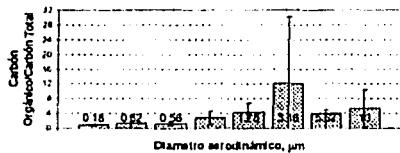
Carbón Orgánico/Carbón Negro
Noviembre, 2000.



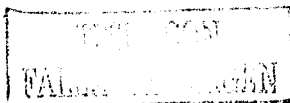
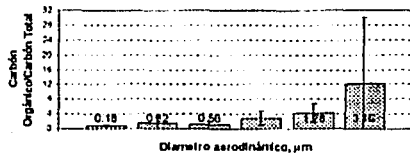
Carbón Orgánico/Carbón Negro
Noviembre, 2000.



Carbón Orgánico/Carbón Negro
Diciembre, 2000.



Carbón Orgánico/Carbón Negro
Diciembre, 2000.



APÉNDICE D Análisis Estadístico

D.1 Descripción de parámetros estadísticos utilizados

Promedio (\bar{X})

La media o promedio de una población se expresa como [Spiegel, 1991]:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{j=1}^N X_j}{N} = \frac{\sum X}{N}$$

Donde:

\bar{X} = promedio

N = numero de datos

X = valor de la variable

Desviación Estándar (S)

La desviación estándar se calcula de la siguiente manera [Spiegel, 1991]:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{N}}$$

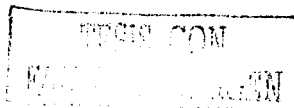
Donde

X = valor de la variable

N = numero de datos

S = desviación estándar

\bar{X} = media de la población



Intervalos de Confianza (I. C.)

Los intervalos de confianza se obtienen usando la siguiente fórmula [Spiegel, M. R., 1991]:

$$\bar{X} \pm t_c \frac{s}{\sqrt{N-1}}$$

S = desviación estándar

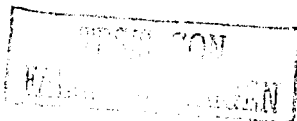
\bar{X} = media de la población

N = tamaño de la población

t_c = valores críticos o coeficientes de confianza

D.2 Valores estadísticos de los datos experimentales

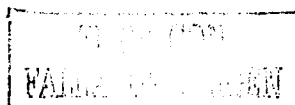
A continuación se presentaran los valores del análisis estadístico realizado a los datos obtenidos durante el estudio. Este análisis se realizó mensualmente, enfocándose en cada etapa del impactador de partículas (MOUDI).



Octubre del 2000.

Etapa MOUDI	Variable Estadística	Concentración (*)	CT(*)	CO(*)	CN(*)
0.18	Promedio	2.08	0.78	0.36	0.42
	Desviación Estándar	0.76	0.27	0.08	0.20
	± I. C. 95 %	0.81	0.28	0.08	0.21
	± I. C. 99 %	1.42	0.50	0.14	0.37
0.32	Promedio	1.45	0.61	0.35	0.26
	Desviación Estándar	0.35	0.16	0.15	0.06
	± I. C. 95 %	0.37	0.17	0.16	0.07
	± I. C. 99 %	0.65	0.30	0.28	0.12
0.66	Promedio	0.75	0.28	0.24	0.04
	Desviación Estándar	0.76	0.15	0.15	0.01
	± I. C. 95 %	0.81	0.16	0.16	0.01
	± I. C. 99 %	1.43	0.29	0.28	0.02
1	Promedio	1.04	0.30	0.18	0.12
	Desviación Estándar	1.15	0.14	0.03	0.12
	± I. C. 95 %	1.22	0.15	0.04	0.13
	± I. C. 99 %	2.15	0.27	0.06	0.22
1.78	Promedio	0.29	0.16	0.14	0.03
	Desviación Estándar	0.69	0.03	0.03	0.00
	± I. C. 95 %	0.74	0.03	0.03	0.00
	± I. C. 99 %	1.30	0.06	0.05	0.01
3.16	Promedio	0.46	0.26	0.20	0.06
	Desviación Estándar	0.19	0.05	0.04	0.02
	± I. C. 95 %	0.20	0.05	0.04	0.02
	± I. C. 99 %	0.35	0.09	0.07	0.03
5.62	Promedio	0.58	0.25	0.19	0.05
	Desviación Estándar	0.16	0.08	0.06	0.02
	± I. C. 95 %	0.17	0.09	0.07	0.03
	± I. C. 99 %	0.31	0.16	0.12	0.05
10	Promedio	1.22	0.32	0.25	0.07
	Desviación Estándar	1.23	0.24	0.15	0.09
	± I. C. 95 %	1.31	0.25	0.16	0.10
	± I. C. 99 %	2.31	0.44	0.28	0.17

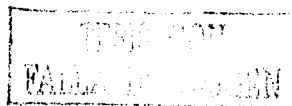
N = 5, $t_{95} = 2.13$, $t_{99} = 3.76$, el valor de los I. C. esta dado por: $t_c \frac{s}{\sqrt{N-1}}$ (*) Unidades $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para obtener los valores en μg multiplicar los valores por el factor 43.2 m^3



Noviembre del 2000.

Etapa MOUDI	Variable Estadística	Concentración (*)	CT(*)	CO(*)	CN(*)
0.18	Promedio	4.72	2.09	0.83	1.27
	Desviación Estándar	2.37	0.52	0.26	0.29
	± I. C. 95 %	2.52	0.56	0.28	0.30
	± I. C. 99 %	4.44	0.98	0.49	0.54
0.32	Promedio	5.79	2.30	0.95	1.35
	Desviación Estándar	2.70	0.91	0.45	0.46
	± I. C. 95 %	2.88	0.97	0.48	0.49
	± I. C. 99 %	5.07	1.70	0.84	0.87
0.56	Promedio	4.77	1.31	0.57	0.74
	Desviación Estándar	2.34	0.57	0.34	0.25
	± I. C. 95 %	2.49	0.61	0.36	0.26
	± I. C. 99 %	4.39	1.08	0.64	0.46
1	Promedio	2.96	1.18	0.86	0.33
	Desviación Estándar	1.90	0.63	0.60	0.24
	± I. C. 95 %	2.02	0.67	0.64	0.25
	± I. C. 99 %	3.56	1.18	1.12	0.44
1.78	Promedio	1.16	0.41	0.33	0.08
	Desviación Estándar	0.65	0.20	0.17	0.06
	Mediana	0.70	0.22	0.18	0.06
	± I. C. 95 %	1.23	0.38	0.31	0.10
	± I. C. 99 %	0.69	0.19	0.16	0.03
3.16	Promedio	0.63	0.11	0.10	0.01
	Desviación Estándar	0.67	0.11	0.11	0.01
	± I. C. 95 %	1.18	0.20	0.19	0.02
	± I. C. 99 %	0.35	0.25	0.20	0.05
5.62	Promedio	0.16	0.19	0.16	0.04
	Desviación Estándar	0.17	0.21	0.17	0.04
	± I. C. 95 %	0.31	0.37	0.30	0.07
	± I. C. 99 %	0.93	0.31	0.24	0.07
10	Promedio	0.68	0.09	0.06	0.08
	Desviación Estándar	0.73	0.10	0.07	0.09
	± I. C. 95 %	1.28	0.17	0.12	0.16
	± I. C. 99 %	4.72	2.09	0.83	1.27

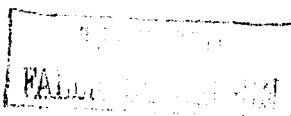
N = 5, $t_{.95} = 2.13$, $t_{.99} = 3.75$, el valor de los I. C. esta dado por: $t_c \frac{s}{\sqrt{N-1}}$ (*) Unidades $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para obtener los valores en μg multiplicar los valores por el factor 43.2 m^3



Diciembre del 2000.

Elapa MOUDI	Variable Estadística	Concentración (*)	CT(*)	CO(*)	CN(*)	NH ₄ *(*)	K*(*)	NO ₃ *(*)	SO ₄ ²⁻ (*)
0.18	Promedio	4.07	1.94	0.83	1.11	0.28	0.19	0.28	0.95
	Desviación Estándar	2.59	0.88	0.33	0.56	0.19	0.08	0.09	0.48
	± I. C. 95 %	2.76	0.93	0.35	0.60	0.20	0.08	0.10	0.51
	± I. C. 99 %	4.86	1.64	0.62	1.05	0.35	0.14	0.17	0.89
0.32	Promedio	6.90	1.92	0.67	1.25	0.48	0.27	0.56	1.49
	Desviación Estándar	2.93	0.70	0.14	0.61	0.15	0.15	0.28	0.26
	± I. C. 95 %	3.12	0.75	0.15	0.65	0.16	0.16	0.30	0.28
	± I. C. 99 %	5.48	1.32	0.26	1.15	0.28	0.28	0.53	0.49
0.66	Promedio	2.04	0.99	0.52	0.47	0.14	0.25	0.48	0.80
	Desviación Estándar	1.13	0.47	0.21	0.28	0.06	0.17	0.30	0.32
	± I. C. 95 %	1.20	0.50	0.22	0.30	0.06	0.18	0.32	0.35
	± I. C. 99 %	2.11	0.88	0.39	0.52	0.10	0.32	0.57	0.61
1	Promedio	0.93	0.69	0.48	0.21	0.10	0.19	0.48	0.46
	Desviación Estándar	0.52	0.30	0.31	0.11	0.09	0.13	0.71	0.65
	± I. C. 95 %	0.55	0.32	0.33	0.12	0.09	0.14	0.76	0.69
	± I. C. 99 %	0.97	0.57	0.58	0.21	0.17	0.24	1.34	1.21
1.78	Promedio	0.35	0.33	0.25	0.08	0.02	0.15	0.10	0.07
	Desviación Estándar	0.16	0.33	0.24	0.09	0.02	0.08	0.15	0.09
	Mediana	0.17	0.35	0.25	0.10	0.02	0.09	0.16	0.10
	± I. C. 95 %	0.31	0.61	0.45	0.17	0.03	0.15	0.28	0.18
3.16	± I. C. 99 %	0.23	0.29	0.21	0.07	0.03	0.20	0.17	0.15
	Promedio	0.68	0.08	0.03	0.08	0.02	0.18	0.06	0.11
	Desviación Estándar	0.73	0.09	0.03	0.08	0.02	0.19	0.07	0.11
	± I. C. 95 %	1.28	0.16	0.05	0.14	0.04	0.34	0.12	0.20
5.62	± I. C. 99 %	0.69	0.54	0.43	0.10	0.03	0.15	0.23	0.20
	Promedio	0.00	0.41	0.34	0.06	0.05	0.06	0.09	0.14
	Desviación Estándar	0.00	0.43	0.37	0.07	0.05	0.07	0.10	0.15
	± I. C. 95 %	0.00	0.76	0.65	0.12	0.09	0.12	0.17	0.26
10	± I. C. 99 %	0.23	0.72	0.56	0.16	0.02	0.12	0.20	0.12
	Promedio	0.00	0.56	0.46	0.12	0.02	0.14	0.11	0.07
	Desviación Estándar	0.00	0.60	0.49	0.13	0.02	0.15	0.12	0.08
	± I. C. 95 %	0.00	1.05	0.86	0.23	0.04	0.26	0.21	0.13

N = 5, t₉₅ = 2.13, t₉₉ = 3.75, el valor de los I. C. esta dado por: $t_r \frac{s}{\sqrt{N-1}}$ (*) Unidades µg/m³, para obtener los valores en µg multiplicar los valores por el factor 43.2 m³



Enero del 2001.

Etapa MOUDI	Variable Estadística	Concentración (*)	CT(*)	CO(*)	CN(*)	NH ₄ *(*)	K*(*)	NO ₃ *(*)	SO ₄ *(*)
0.18	Promedio	4.12	2.34	0.93	1.41	0.30	0.22	0.24	1.00
	Desviación Estándar	2.14	0.83	0.32	0.52	0.16	0.08	0.11	0.47
	± I. C. 95 %	2.28	0.89	0.34	0.55	0.17	0.08	0.12	0.50
	± I. C. 99 %	4.02	1.56	0.60	0.97	0.31	0.14	0.21	0.88
0.32	Promedio	5.74	2.54	1.12	1.42	0.49	0.25	0.34	1.39
	Desviación Estándar	3.01	1.15	0.46	0.72	0.23	0.11	0.32	0.55
	± I. C. 95 %	3.20	1.22	0.49	0.77	0.25	0.12	0.35	0.58
	± I. C. 99 %	5.64	2.15	0.85	1.35	0.44	0.21	0.61	1.03
0.56	Promedio	1.34	0.81	0.38	0.43	0.13	0.21	0.13	0.47
	Desviación Estándar	0.50	0.28	0.12	0.18	0.05	0.23	0.06	0.22
	± I. C. 95 %	0.53	0.30	0.13	0.19	0.06	0.25	0.06	0.23
	± I. C. 99 %	0.94	0.53	0.22	0.33	0.10	0.44	0.11	0.40
1	Promedio	1.20	0.51	0.32	0.19	0.06	0.21	0.15	0.30
	Desviación Estándar	0.64	0.13	0.07	0.05	0.04	0.11	0.06	0.15
	± I. C. 95 %	0.68	0.13	0.08	0.06	0.05	0.12	0.06	0.16
	± I. C. 99 %	1.20	0.24	0.14	0.10	0.08	0.21	0.10	0.28
1.78	Promedio	0.28	0.27	0.22	0.05	0.03	0.15	0.15	0.18
	Desviación Estándar	0.47	0.23	0.19	0.04	0.03	0.08	0.09	0.04
	Mediana	0.51	0.25	0.20	0.05	0.03	0.09	0.10	0.05
	± I. C. 95 %	0.89	0.43	0.35	0.08	0.05	0.16	0.18	0.08
3.16	± I. C. 99 %	0.28	0.33	0.28	0.05	0.04	0.16	0.18	0.28
	Promedio	0.19	0.15	0.14	0.02	0.02	0.11	0.12	0.16
	Desviación Estándar	0.21	0.16	0.14	0.02	0.02	0.12	0.12	0.17
	± I. C. 95 %	0.36	0.28	0.25	0.03	0.04	0.21	0.22	0.30
5.62	± I. C. 99 %	0.23	0.41	0.33	0.08	0.03	0.11	0.14	0.25
	Promedio	0.00	0.27	0.21	0.06	0.04	0.05	0.11	0.18
	Desviación Estándar	0.00	0.29	0.22	0.07	0.04	0.05	0.12	0.19
	± I. C. 95 %	0.00	0.50	0.39	0.12	0.07	0.09	0.20	0.33
10	± I. C. 99 %	0.08	0.29	0.24	0.05	0.02	0.14	0.10	0.18
	Promedio	0.27	0.15	0.12	0.03	0.02	0.06	0.06	0.10
	Desviación Estándar	0.28	0.16	0.12	0.04	0.02	0.06	0.07	0.11
	± I. C. 95 %	0.50	0.28	0.22	0.06	0.03	0.11	0.12	0.19
	± I. C. 99 %	4.12	2.34	0.93	1.41	0.30	0.22	0.24	1.00

N = 5, t₉₅ = 2.13, t₉₉ = 3.75, el valor de los I. C. esta dado por: $t_c \frac{s}{\sqrt{N-1}}$ (*) Unidades µg/m³, para obtener los valores en µg multiplicar los valores por el factor 43.2 m³

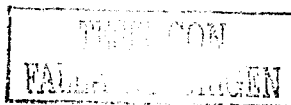
TESIS CON
FALLA DE CUMPLIR

Febrero del 2001.

Etapa MOUDI	Variable Estadística	Concentración (*)	CT(*)	CO(*)	CN(*)	NH ₄ *(*)	K*(*)	NO ₃ *(*)	SO ₄ ²⁻ (*)
0.18	Promedio	4.63	2.32	0.75	1.57	0.31	0.18	0.27	1.06
	Desviación Estándar	1.22	0.29	0.23	0.23	0.07	0.07	0.05	0.19
	± I. C. 95 %	1.30	0.31	0.25	0.25	0.08	0.08	0.05	0.20
	± I. C. 99 %	2.30	0.55	0.44	0.44	0.14	0.14	0.09	0.36
0.32	Promedio	7.45	2.63	0.97	1.66	0.67	0.22	0.54	1.85
	Desviación Estándar	0.96	0.48	0.24	0.38	0.30	0.09	0.49	0.78
	± I. C. 95 %	1.02	0.51	0.26	0.41	0.32	0.09	0.52	0.83
	± I. C. 99 %	1.80	0.90	0.46	0.71	0.56	0.16	0.92	1.46
0.66	Promedio	1.99	0.98	0.44	0.54	0.14	0.16	0.20	0.53
	Desviación Estándar	0.89	0.07	0.12	0.15	0.07	0.07	0.05	0.21
	± I. C. 95 %	0.95	0.07	0.13	0.16	0.08	0.07	0.06	0.23
	± I. C. 99 %	1.67	0.12	0.23	0.28	0.13	0.13	0.10	0.40
1	Promedio	1.62	0.71	0.39	0.31	0.11	0.16	2.87	0.26
	Desviación Estándar	0.33	0.17	0.05	0.17	0.14	0.11	5.61	0.11
	± I. C. 95 %	0.35	0.18	0.05	0.18	0.15	0.12	5.97	0.12
	± I. C. 99 %	0.61	0.32	0.09	0.32	0.27	0.21	10.51	0.21
1.78	Promedio	1.44	0.46	0.37	0.10	0.02	0.70	0.50	0.41
	Desviación Estándar	0.64	0.09	0.07	0.02	0.04	1.55	0.42	0.39
	Mediana	0.68	0.09	0.07	0.02	0.04	1.66	0.45	0.41
	± I. C. 95 %	1.20	0.16	0.13	0.04	0.07	2.91	0.79	0.73
3.16	± I. C. 99 %	1.16	0.23	0.18	0.05	0.02	0.10	0.25	0.24
	Promedio	0.59	0.22	0.17	0.05	0.01	0.04	0.14	0.12
	Desviación Estándar	0.63	0.23	0.18	0.06	0.01	0.04	0.15	0.13
	± I. C. 95 %	1.11	0.41	0.32	0.10	0.02	0.08	0.26	0.22
5.62	± I. C. 99 %	0.97	0.37	0.29	0.08	0.02	0.10	0.25	0.18
	Promedio	0.60	0.11	0.09	0.04	0.01	0.07	0.21	0.17
	Desviación Estándar	0.64	0.11	0.09	0.04	0.01	0.07	0.22	0.18
	± I. C. 95 %	1.12	0.20	0.16	0.07	0.01	0.12	0.39	0.31
10	± I. C. 99 %	0.74	0.28	0.23	0.05	0.02	0.12	0.27	0.25
	Promedio	0.30	0.19	0.17	0.03	0.02	0.05	0.18	0.18
	Desviación Estándar	0.32	0.20	0.18	0.03	0.02	0.05	0.19	0.19
	± I. C. 95 %	0.57	0.36	0.31	0.05	0.03	0.09	0.34	0.33

N = 6, t₉₅ = 2.13, t₉₉ = 3.76, el valor de los I. C. esta dado por: $t_c \frac{s}{\sqrt{N-1}}$ (*) Unidades µg/m³, para obtener los

valores en µg multiplicar los valores por el factor 43.2 m³



Marzo del 2001.

Etapa MOUDI	Variable Estadística	Concentración (*)	CT(*)	CO(*)	CN(*)	NH ₄ *(*)	K'(*)	NO ₂ *(*)	SO ₂ *(*)
0.18	Promedio	6.44	3.15	1.41	1.74	0.21	0.19	0.29	0.65
	Desviación Estándar	1.97	1.26	0.60	0.67	0.10	0.11	0.06	0.20
	± I. C. 95 %	2.09	1.34	0.64	0.71	0.11	0.11	0.07	0.21
	± I. C. 99 %	3.69	2.36	1.13	1.25	0.19	0.20	0.12	0.37
0.32	Promedio	10.32	2.88	1.31	1.57	0.37	0.22	0.29	0.95
	Desviación Estándar	6.11	2.44	1.32	1.13	0.13	0.11	0.08	0.29
	± I. C. 95 %	6.51	2.60	1.40	1.20	0.14	0.12	0.08	0.31
	± I. C. 99 %	11.46	4.58	2.47	2.11	0.25	0.21	0.15	0.54
0.56	Promedio	2.36	1.59	0.92	0.67	0.20	0.20	0.26	0.61
	Desviación Estándar	0.90	0.90	0.57	0.35	0.24	0.15	0.18	0.64
	± I. C. 95 %	0.96	0.96	0.60	0.37	0.25	0.16	0.19	0.68
	± I. C. 99 %	1.69	1.69	1.06	0.65	0.45	0.29	0.34	1.20
1	Promedio	1.76	0.97	0.64	0.33	0.04	0.08	0.19	0.14
	Desviación Estándar	0.45	0.76	0.53	0.23	0.01	0.10	0.06	0.06
	± I. C. 95 %	0.48	0.81	0.57	0.25	0.01	0.10	0.07	0.06
	± I. C. 99 %	0.85	1.43	1.00	0.43	0.03	0.18	0.12	0.11
1.78	Promedio	1.30	0.72	0.56	0.16	0.03	0.06	0.22	0.14
	Desviación Estándar	0.26	0.46	0.36	0.10	0.02	0.05	0.10	0.08
	± I. C. 95 %	0.28	0.49	0.39	0.10	0.02	0.05	0.11	0.08
3.16	± I. C. 99 %	0.49	0.86	0.68	0.18	0.04	0.09	0.19	0.14
	Promedio	1.62	0.34	0.26	0.08	0.02	0.06	0.22	0.12
	Desviación Estándar	0.73	0.09	0.07	0.02	0.01	0.04	0.13	0.11
5.62	± I. C. 95 %	0.78	0.10	0.08	0.02	0.01	0.04	0.14	0.12
	± I. C. 99 %	1.37	0.18	0.14	0.04	0.02	0.07	0.24	0.21
	Promedio	1.85	0.33	0.26	0.06	0.02	0.10	0.23	0.19
	Desviación Estándar	1.07	0.15	0.13	0.02	0.01	0.06	0.07	0.10
10	± I. C. 95 %	1.14	0.16	0.14	0.02	0.02	0.07	0.08	0.11
	± I. C. 99 %	2.01	0.28	0.25	0.03	0.03	0.12	0.14	0.20
	Promedio	0.62	0.27	0.20	0.07	0.02	0.09	0.14	0.11
	Desviación Estándar	0.48	0.12	0.08	0.04	0.01	0.04	0.09	0.09
10	± I. C. 95 %	0.51	0.13	0.09	0.04	0.02	0.05	0.10	0.09
	± I. C. 99 %	0.90	0.23	0.16	0.08	0.03	0.08	0.17	0.16

N = 5, $t_{95} = 2.13$, $t_{99} = 3.75$, el valor de los I. C. esta dado por: $t \cdot \frac{s}{\sqrt{N-1}}$ (*) Unidades $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para obtener los valores en μg multiplicar los valores por el factor 43.2 m^3



Abril del 2001.

Etapa MOUDI	Variable Estadística	Concentración (*)	CT(*)	CO(*)	CN(*)	NH ₄ *(*)	K*(*)	NO ₃ *(*)	SO ₄ ²⁻ (*)
0.18	Promedio	4.72	1.98	0.88	1.10	0.06	0.22	0.14	2.06
	Desviación Estándar	4.08	0.36	0.21	0.18	0.03	0.08	0.09	0.45
	± I. C. 95 %	4.35	0.38	0.23	0.19	0.04	0.08	0.10	0.48
	± I. C. 99 %	7.66	0.67	0.40	0.33	0.06	0.14	0.17	0.85
0.32	Promedio	7.27	2.43	1.15	1.28	0.36	0.35	0.32	2.98
	Desviación Estándar	2.83	0.76	0.36	0.42	0.17	0.13	0.23	0.70
	± I. C. 95 %	3.01	0.81	0.38	0.45	0.18	0.14	0.24	0.74
	± I. C. 99 %	5.30	1.43	0.68	0.79	0.32	0.25	0.42	1.31
0.56	Promedio	7.78	1.83	0.91	0.92	0.56	0.40	0.74	3.48
	Desviación Estándar	3.61	0.71	0.41	0.32	0.28	0.23	0.51	0.99
	± I. C. 95 %	3.85	0.76	0.43	0.34	0.30	0.25	0.55	1.05
	± I. C. 99 %	6.78	1.33	0.76	0.60	0.53	0.44	0.96	1.85
1	Promedio	2.59	0.97	0.45	0.51	0.11	0.19	0.18	2.07
	Desviación Estándar	1.08	0.30	0.18	0.16	0.06	0.04	0.11	0.46
	± I. C. 95 %	1.15	0.32	0.19	0.17	0.07	0.05	0.11	0.49
	± I. C. 99 %	2.02	0.57	0.34	0.29	0.12	0.08	0.20	0.86
1.78	Promedio	0.98	0.60	0.44	0.15	0.02	0.13	0.08	1.69
	Desviación Estándar	1.20	0.39	0.28	0.12	0.00	0.06	0.04	0.12
	Mediana	1.28	0.42	0.29	0.12	0.00	0.06	0.05	0.13
	± I. C. 95 %	2.25	0.73	0.52	0.22	0.01	0.11	0.08	0.22
3.16	± I. C. 99 %	0.69	0.60	0.43	0.17	0.04	0.08	0.07	1.58
	Promedio	1.43	0.32	0.22	0.12	0.02	0.04	0.09	0.45
	Desviación Estándar	1.52	0.34	0.23	0.12	0.02	0.04	0.09	0.48
	± I. C. 95 %	2.68	0.60	0.40	0.22	0.03	0.07	0.16	0.84
5.62	± I. C. 99 %	1.39	0.53	0.38	0.15	0.00	0.09	0.12	1.61
	Promedio	2.60	0.58	0.38	0.19	0.00	0.03	0.12	0.39
	Desviación Estándar	2.77	0.61	0.41	0.21	0.00	0.03	0.13	0.42
	± I. C. 95 %	4.88	1.08	0.72	0.36	0.00	0.05	0.22	0.74
10	± I. C. 99 %	1.71	0.49	0.36	0.13	0.01	0.10	0.10	1.55
	Promedio	3.11	0.49	0.32	0.17	0.01	0.03	0.13	0.36
	Desviación Estándar	3.31	0.53	0.34	0.19	0.01	0.04	0.14	0.38
	± I. C. 95 %	5.83	0.93	0.60	0.33	0.02	0.07	0.24	0.68

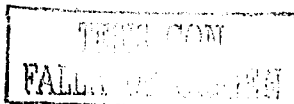
N = 5, t₉₅ = 2.13, t₉₉ = 3.76, el valor de los I. C. esta dado por: $t_c \frac{s}{\sqrt{N-1}}$ (*) Unidades µg/m³, para obtener los valores en µg multiplicar los valores por el factor 43.2 m³



Mayo del 2001.

Etapa MOUDI	Variable Estadística	Concentración (*)	CT(*)	CO(*)	CN(*)
0.18	Promedio	0.23	1.65	0.75	0.90
	Desviación Estándar	0.23	0.57	0.25	0.33
	± I. C. 95 %	0.24	0.60	0.27	0.35
	± I. C. 99 %	0.43	1.06	0.47	0.61
0.32	Promedio	0.69	2.16	0.98	1.18
	Desviación Estándar	0.71	0.84	0.37	0.48
	± I. C. 95 %	0.75	0.90	0.39	0.51
	± I. C. 99 %	1.33	1.58	0.69	0.90
0.56	Promedio	0.82	1.01	0.60	0.41
	Desviación Estándar	0.26	0.55	0.40	0.19
	± I. C. 95 %	0.28	0.59	0.43	0.20
	± I. C. 99 %	0.48	1.04	0.76	0.35
1	Promedio	0.59	0.54	0.31	0.23
	Desviación Estándar	0.42	0.07	0.05	0.03
	± I. C. 95 %	0.44	0.08	0.05	0.03
	± I. C. 99 %	0.78	0.14	0.09	0.05
1.78	Promedio	1.46	0.38	0.27	0.11
	Desviación Estándar	0.94	0.07	0.04	0.08
	Mediana	1.00	0.08	0.04	0.09
	± I. C. 95 %	1.75	0.13	0.07	0.16
3.16	± I. C. 99 %	1.23	0.37	0.28	0.09
	Promedio	0.62	0.06	0.05	0.01
	Desviación Estándar	0.66	0.07	0.05	0.01
	± I. C. 95 %	1.16	0.11	0.09	0.02
5.62	± I. C. 99 %	6.17	0.42	0.31	0.11
	Promedio	2.99	0.27	0.18	0.13
	Desviación Estándar	3.18	0.28	0.19	0.14
	± I. C. 95 %	5.60	0.50	0.34	0.24
10	± I. C. 99 %	3.34	0.34	0.29	0.05
	Promedio	1.99	0.25	0.24	0.02
	Desviación Estándar	2.12	0.27	0.25	0.02
	± I. C. 95 %	3.73	0.47	0.44	0.03

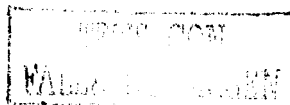
N = 5, $t_{95} = 2.13$, $t_{99} = 3.75$, el valor de los I. C. esta dado por: $t_c \frac{s}{\sqrt{N-1}}$ (*) Unidades $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para obtener los valores en μg multiplicar los valores por el factor 43.2 m^3



Junio del 2001.

Etapa MOUDI	Variable Estadística	Concentración (*)	CT(*)	CO(*)	CN(*)	NH ₄ (*)	K(*)	NO _x (*)	SO ₂ (*)
0.18	Promedio	3.49	1.68	0.62	1.07	0.13	0.08	0.03	2.16
	Desviación Estándar	1.35	0.66	0.23	0.44	0.10	0.03	0.01	0.75
	± I. C. 95 %	1.44	0.70	0.24	0.47	0.10	0.03	0.01	0.79
	± I. C. 99 %	2.54	1.23	0.43	0.82	0.18	0.05	0.01	1.40
0.32	Promedio	7.19	1.88	0.76	1.12	0.29	0.12	0.06	2.89
	Desviación Estándar	4.35	0.31	0.18	0.16	0.07	0.02	0.02	0.33
	± I. C. 95 %	4.64	0.33	0.19	0.17	0.07	0.02	0.02	0.35
	± I. C. 99 %	8.16	0.59	0.34	0.31	0.12	0.03	0.03	0.62
0.56	Promedio	4.78	1.62	0.71	0.91	0.27	0.11	0.08	2.89
	Desviación Estándar	2.45	0.47	0.16	0.34	0.17	0.05	0.05	0.70
	± I. C. 95 %	2.61	0.51	0.18	0.36	0.18	0.05	0.05	0.75
	± I. C. 99 %	4.60	0.89	0.31	0.64	0.32	0.09	0.09	1.31
1	Promedio	2.04	0.76	0.45	0.31	0.06	0.06	0.07	2.19
	Desviación Estándar	1.12	0.15	0.09	0.06	0.04	0.03	0.05	0.28
	± I. C. 95 %	1.20	0.16	0.09	0.07	0.05	0.03	0.05	0.30
	± I. C. 99 %	2.11	0.28	0.17	0.11	0.08	0.05	0.09	0.53
1.78	Promedio	0.88	0.37	0.26	0.11	0.00	0.02	0.03	1.73
	Desviación Estándar	0.45	0.04	0.06	0.02	0.00	0.00	0.03	0.29
	Mediana	0.47	0.04	0.06	0.03	0.00	0.00	0.03	0.31
	± I. C. 95 %	0.84	0.08	0.11	0.05	0.00	0.01	0.06	0.54
3.16	± I. C. 99 %	0.70	0.42	0.29	0.13	0.00	0.02	0.02	1.56
	Promedio	0.16	0.16	0.07	0.10	0.01	0.01	0.00	0.25
	Desviación Estándar	0.17	0.17	0.07	0.10	0.01	0.01	0.00	0.27
	± I. C. 95 %	0.31	0.30	0.13	0.18	0.01	0.02	0.01	0.47
5.62	± I. C. 99 %	0.98	0.36	0.26	0.10	0.00	0.02	0.02	1.46
	Promedio	0.50	0.08	0.05	0.05	0.00	0.00	0.01	0.25
	Desviación Estándar	0.53	0.08	0.05	0.05	0.00	0.00	0.01	0.26
	± I. C. 95 %	0.94	0.15	0.10	0.08	0.00	0.01	0.01	0.46
10	± I. C. 99 %	0.42	0.30	0.22	0.07	0.00	0.02	0.03	1.44
	Promedio	0.57	0.07	0.06	0.01	0.00	0.01	0.01	0.21
	Desviación Estándar	0.60	0.07	0.07	0.01	0.00	0.01	0.01	0.22
	± I. C. 95 %	1.06	0.13	0.12	0.02	0.00	0.02	0.01	0.39

N = 5, t₉₅ = 2.13, t₉₉ = 3.75, el valor de los I. C. esta dado por: $t_c \frac{s}{\sqrt{N-1}}$ (*) Unidades µg/m³, para obtener los valores en µg multiplicar los valores por el factor 43.2 m³

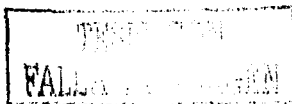


Agosto del 2001.

Etapa MOUDI	Variable Estadística	Concentración (*)	CT(*)	CO(*)	CN(*)	NH ₄ ²(*)	K'(*)	NO _x ²(*)	SO ₄ ²(*)
0.18	Promedio	3.16	1.02	0.41	0.61	0.09	0.06	0.16	0.29
	Desviación Estándar	3.14	0.34	0.15	0.19	0.04	0.05	0.05	0.12
	± I. C. 95 %	3.35	0.36	0.16	0.21	0.04	0.06	0.05	0.13
	± I. C. 99 %	5.89	0.63	0.28	0.36	0.07	0.10	0.09	0.22
0.32	Promedio	2.39	1.09	0.47	0.62	0.17	0.11	0.42	0.59
	Desviación Estándar	1.21	0.28	0.13	0.15	0.08	0.13	0.64	0.31
	± I. C. 95 %	1.28	0.30	0.14	0.16	0.09	0.14	0.68	0.33
	± I. C. 99 %	2.26	0.53	0.25	0.29	0.16	0.24	1.19	0.58
0.56	Promedio	1.56	0.72	0.34	0.38	0.20	0.08	0.14	0.65
	Desviación Estándar	1.52	0.37	0.14	0.23	0.18	0.04	0.05	0.52
	± I. C. 95 %	1.62	0.39	0.15	0.24	0.20	0.05	0.06	0.56
	± I. C. 99 %	2.86	0.69	0.27	0.42	0.34	0.08	0.10	0.98
1	Promedio	0.97	0.43	0.26	0.18	0.07	0.05	0.14	0.23
	Desviación Estándar	0.33	0.08	0.05	0.04	0.03	0.03	0.03	0.13
	± I. C. 95 %	0.36	0.09	0.05	0.04	0.03	0.04	0.03	0.14
	± I. C. 99 %	0.63	0.16	0.09	0.07	0.06	0.06	0.06	0.25
1.78	Promedio	0.60	0.32	0.24	0.08	0.04	0.05	0.14	0.15
	Desviación Estándar	0.42	0.09	0.06	0.03	0.01	0.03	0.07	0.05
	Mediana	0.45	0.10	0.07	0.03	0.01	0.03	0.07	0.05
	± I. C. 95 %	0.79	0.17	0.12	0.05	0.02	0.05	0.12	0.10
3.16	± I. C. 99 %	0.73	0.38	0.26	0.12	0.04	0.05	0.12	0.12
	Promedio	0.54	0.13	0.07	0.10	0.01	0.05	0.07	0.05
	Desviación Estándar	0.57	0.14	0.08	0.11	0.01	0.06	0.07	0.06
	± I. C. 95 %	1.01	0.24	0.13	0.19	0.02	0.10	0.13	0.10
5.62	± I. C. 99 %	0.69	0.30	0.23	0.07	0.03	0.04	0.11	0.10
	Promedio	0.52	0.12	0.08	0.04	0.02	0.01	0.05	0.02
	Desviación Estándar	0.55	0.13	0.09	0.05	0.02	0.01	0.06	0.02
	± I. C. 95 %	0.97	0.22	0.15	0.08	0.03	0.03	0.10	0.04
10	± I. C. 99 %	0.41	0.32	0.26	0.06	0.03	0.05	0.25	0.14
	Promedio	0.19	0.22	0.17	0.05	0.01	0.02	0.24	0.08
	Desviación Estándar	0.21	0.24	0.18	0.06	0.01	0.02	0.25	0.08
	± I. C. 95 %	0.36	0.42	0.32	0.10	0.02	0.04	0.44	0.15

N = 5, t₉₅ = 2.13, t₉₉ = 3.75, el valor de los I. C. esta dado por: $t_c \frac{s}{\sqrt{N-1}}$ (*) Unidades µg/m³, para obtener los

valores en µg multiplicar los valores por el factor 43.2 m³



Octubre del 2001.

Etapa MOUDI	Variable Estadística	Concentración (*)	CT(*)	CO(*)	CN(*)	NH ₄ *(*)	K'(*)	NO ₃ *(*)	SO ₄ ²⁻ (*)
0.18	Promedio	2.20	1.64	0.51	1.13	0.22	0.05	0.06	0.69
	Desviación Estándar	1.72	0.51	0.23	0.30	0.17	0.03	0.03	0.43
	± I. C. 95 %	1.83	0.54	0.24	0.32	0.18	0.03	0.03	0.46
	± I. C. 99 %	3.23	0.95	0.42	0.56	0.32	0.05	0.05	0.81
0.32	Promedio	3.11	1.14	0.33	0.81	0.34	0.06	0.07	1.03
	Desviación Estándar	1.74	0.69	0.23	0.48	0.22	0.01	0.03	0.62
	± I. C. 95 %	1.85	0.73	0.24	0.52	0.24	0.02	0.03	0.66
	± I. C. 99 %	3.25	1.29	0.42	0.91	0.42	0.03	0.06	1.17
0.56	Promedio	1.60	0.89	0.35	0.53	0.28	0.05	0.05	0.85
	Desviación Estándar	0.70	0.31	0.22	0.17	0.28	0.02	0.01	0.61
	± I. C. 95 %	0.74	0.33	0.24	0.19	0.30	0.02	0.01	0.65
	± I. C. 99 %	1.31	0.58	0.42	0.33	0.53	0.04	0.01	1.15
1	Promedio	0.73	0.66	0.23	0.43	0.07	0.06	0.06	0.30
	Desviación Estándar	0.29	0.11	0.04	0.10	0.10	0.02	0.02	0.22
	± I. C. 95 %	0.31	0.12	0.04	0.11	0.10	0.02	0.02	0.24
	± I. C. 99 %	0.54	0.21	0.07	0.19	0.18	0.04	0.03	0.42
1.78	Promedio	0.51	0.32	0.24	0.08	0.01	0.05	0.13	0.34
	Desviación Estándar	0.34	0.05	0.04	0.02	0.01	0.03	0.11	0.38
	Mediana	0.36	0.06	0.04	0.02	0.01	0.03	0.11	0.41
	± I. C. 95 %	0.63	0.10	0.07	0.04	0.02	0.05	0.20	0.72
3.16	± I. C. 99 %	0.36	0.34	0.25	0.08	0.01	0.04	0.08	0.09
	Promedio	0.25	0.12	0.11	0.01	0.01	0.02	0.05	0.05
	Desviación Estándar	0.27	0.13	0.12	0.02	0.01	0.02	0.05	0.05
	± I. C. 95 %	0.48	0.23	0.21	0.03	0.02	0.03	0.09	0.09
5.62	± I. C. 99 %	0.41	0.23	0.17	0.05	0.01	0.03	0.06	0.06
	Promedio	0.29	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	0.04	0.06
	Desviación Estándar	0.31	0.03	0.03	0.01	0.01	0.03	0.04	0.06
	± I. C. 95 %	0.55	0.06	0.05	0.01	0.02	0.05	0.07	0.10
10	± I. C. 99 %	0.62	0.20	0.15	0.05	0.01	0.03	0.05	0.05
	Promedio	0.66	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.04
	Desviación Estándar	0.70	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.04
	± I. C. 95 %	1.23	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.06	0.07

N = 5, $t_{95} = 2.13$, $t_{99} = 3.76$, el valor de los I. C. esta dado por: $t_c \frac{s}{\sqrt{N-1}}$ (*) Unidades $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para obtener los valores en μg multiplicar los valores por el factor 43.2 m^3

