



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE AEROSOLES ATMOSFERICOS EN TRES ZONAS
DE LA CIUDAD DE MEXICO UTILIZANDO PIXE

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

ALBERTO ANTONIO ESPINOSA GUZMAN



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

MEXICO, D. F.

2004





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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES Y ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA

ANEXO II

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Espinosa Guzmán

Alberto Antonio

FECHA: 05/01/09

FIRMA: 

Jurado asignado:

Presidente LETICIA MA. DE LOS A. GONZALEZ ARREDONDO

Vocal JOSEFINA ELIZALDE TORRES

Secretario JAVIER MIRANDA MARTIN DEL CAMPO

1er. Suplente RODOLFO TORRES BARRERA

2do. Suplente MARCELO FRANCISCO LUGO LICONA

IFUNAM (Instituto de Física, Ciudad Universitaria)

JAVIER MIRANDA MARTÍN DEL CAMPO



ALBERTO ANTONIO ESPINOSA GUZMÁN



AGRADECIMIENTOS

A MI ABUELITA RAQUEL.

In memoriam

Abuelita, hoy estoy sentado en el patio de la casa,
donde no hace mucho tú estabas a mí lado.
Me acuerdo cuando platicábamos a la hora de la comida,
y con un buen trago de mezcal empezamos a platicar.

Ahora sigo sentado en el mismo lugar, como antes,
recordando todas esas historias que me contabas
y que ahora solo se escuchan por el zaguán, en la sala y en el patio,
para después quede todo en silencio otra vez.

Raquel, tú te escondiste
un día de marzo, junto con el atardecer
pero, en vez de ocultarte riendo, estabas triste.
Y tú gemelo corazón de esas tardes
extintas se ha aburrido de no encontrarse, por el
inevitable paso del tiempo.

Por eso el día de hoy, una mención al cariño y a la
sabiduría que con tanta dedicación entregaste a
tu familia.

Siempre estás a mi lado y yo te lo agradezco.
Cuando la cólera me muerde, o cuando estoy triste
untado con el bálsamo de la tristeza como para morirme
apareces distante, intocable, junto a mí
Me miras como un niño y se me olvida todo
Y ya sólo te quiero alegre, dolorosamente.

Con todo Mi Amor para mi Muchito...
por los sueños que sabemos que se van a realizar.

A mi madre, por el cariño y la esperanza
que con tanta paciencia me ha brindado.

A mi padre, por sus sacrificios y consejos
que con tanto ahínco me ha enseñado.

Por que sólo quién tiene hijos entiende que el deber de los Padres no acaba jamás,
y que el amor de Padre y Madre no se cansa de entregar jamás.

Para mi tía Tere, por todo su cariño y su
apoyo incondicional que ha entregando hacia
la familia.

Para Viridiana (Nacheltli)

Tantos años, tantas palabras
Tanto amor entre nosotros.
¿Es que hacemos las cosas sólo para recordarlas?
Por que sucede que hasta la esperanza es memoria
Y que el deseo es el recuerdo de lo que ha de venir.
Por que sobre tu piel llevas todavía la piel de mi deseo,
y mi cuerpo está envuelto de ti, igual que de sal y de olor.

Para mis hermanos José Luis, Rafael, Ricardo y Oscar,
por que en el fondo somos distintos el uno del otro,
gracias por su comprensión y paciencia

A Raúl y Ángel por compartir las experiencias
y las aventuras que han hecho que los lazos de
amistad se fortalezcan día con día.

Para el Dr. Javier Miranda, por soportarme todo este tiempo y sus innumerables recomendaciones, y por sobre todo por brindarme su confianza y amistad.

Al profesor José María García Saiz,
por apoyarme tan desinteresadamente
y por darme una oportunidad de
continuar adelante.

A los profesores:

Leticia María de los Ángeles González Arredondo
Josefina Elizalde Torres
Marcelo Francisco Lugo Licona
Rodolfo Torres Barrera

Por su interés de mejorar este trabajo.

Al personal del laboratorio acelerador Peletrón, del Instituto de Física, UNAM.

Sr. Karim López Guzmán
Sr. Francisco J. Jaimes Beristain.

Al personal del Laboratorio de Van de Graaff (0.7 MeV)
Sr. Melitón Galindo González.

Al proyecto CONSERVA del Gobierno del Distrito Federal, dentro del programa
“Caracterización Elemental y Morfología de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en al Ciudad de México”, por su
financiamiento para la realización de este trabajo.

A la Fundación México-EUA para la Ciencia, A.C. (FUMEC), dentro del proyecto
“Evaluación de la relación Composición-Toxicidad de las PM_{10} y $PM_{2.5}$ en tres zonas de la
Ciudad de México” por su apoyo para realizar la investigación

A mis sobrinos Erica, Manuel, Salvador,
Ian, Darien, Alaine, por recordarme todo los
días con sus risas que estoy vivo.

Para María Luisa y José Luis, por que
siempre se cuenta con ustedes.

Para todas las chiquitillas que siempre se encuentran
en momento oportuno de la plática y la convivencia.

A toda la banda por compartir momentos inolvidables,
al tres veces heroico H.H.H. escuadrón de la muerte por
escucharme cuando más me hacía falta, a la banda coreana
por sus inalcanzables vuelos, a la banda de Comitán por
lo sencillito, la banda Winzip por su bravura, a la banda
de Economía por estar siempre en lucha, a la guerrilla urbana
por sus historias ciudadinas, y a toda la banda de la zona
del terror (¿ó del amor?), a todos ellos dedicarles unas palabras:
por que dicen que la vida es solo un instante, por eso hay que reír,
hay que llorar, hay bailar, hay que emborracharse, por que solo
es un tiempo, y ese tiempo es hoy.

Desde el nacimiento hasta la muerte,
de lunes a lunes, de la mañana a la
anochecer, todas la actividades están
rutinizadas y prefabricadas.

¿Cómo puede un hombre preso en esa
red de actividades rutinarias recordar
que es hombre, un individuo único al
que sólo le ha sido una única oportunidad
de vivir.

Ahhh... por cierto una mención muy especial, para todas aquellas personas que creyeron
que no lograría.

Capítulo 3	
Desarrollo Experimental	40
3.1.- Unidad de Filtros Apilados SFU-500	40
4.1.2.- Filtros de policarbonato.	42
3.2.- Diseño del experimento.	44
4.2.1.- Sitios de muestreo.	44
3.3.- Procedimiento y tratamiento de las muestras.	46
3.3.1.- Medición de la masa de los filtros.	46
3.3.2.- Almacenamiento y transporte del filtro.	47
3.3.3.- Colección de muestras.	49
3.3.4.- Devolución de los portafiltros expuestos.	49
3.3.5.- Descarga de los portafiltros.	49
3.4.- Análisis Elemental.	50
3.4.1.- Arreglo experimental para el análisis en el laboratorio.	50
3.4.2.- Sistema de detección	51
3.4.3.- Detector de Ge de alta pureza	51
3.4.4.- Preamplificador	51
3.4.5.- Amplificador	52
3.4.6.- Analizador Multicanal	52
Capítulo 4	
Resultados y Discusión.	
4.1.- Análisis Gravimétrico.	54
4.2.- Análisis de Varianza.	58
4.3.- Análisis de Cúmulos.	62
Conclusiones.	68
Apéndice A	70
Apéndice B	73
Bibliografía	77

TITULO

ESTUDIO DE AEROSOLES ATMOSFÉRICOS
EN TRES ZONAS DE LA CIUDAD DE MÉXICO
UTILIZANDO PIXE.

HIPÓTESIS:

Mediante un análisis elemental con la técnica nuclear de PIXE, se pueden cuantificar contaminantes en su estado elemental, para poder determinar sus fuentes emisoras y posibles contribuciones de los aerosoles atmosféricos a la contaminación ambiental, en tres sitios diferentes de la Ciudad de México

Definiciones.

Para el siguiente estudio sistemático de partículas, es necesario considerar el uso apropiado de las definiciones de varios tipos de aerosoles [1].

➤ Aerosol.

Se define como la suspensión de un líquido fino o de partículas sólidas en un gas, o un sistema gaseoso. En este caso el sistema es la atmósfera, por lo cual se les denomina aerosoles atmosféricos [1].

➤ Humo

Son aerosoles formados en su mayoría por reacciones de fase gaseosa molecular y por la condensación de productos de combustión, que son generalmente materiales de origen orgánico; están constituidos por gotas con diámetros entre 0.5 μm y 10 μm [1].

➤ Polvo

Son partículas dispersadas por corrientes de aire; su procedencia es la fragmentación de materiales sólidos, tanto orgánicos como inorgánicos, debido a procesos mecánicos. El diámetro de estas partículas (generalmente sólidos de forma irregular) es aproximadamente 100 μm [1].

➤ Neblina

Es un aerosol de partículas en estado líquido originado a partir del corte mecánico de una masa líquida. Por ejemplo, la nebulización. El tamaño de partícula está en el intervalo de 2 μm a 50 μm [1].

➤ Niebla

Es un aerosol formado por la condensación de vapor de agua en una atmósfera con humedades relativas altas. El tamaño de partícula es mayor que 1 μm [1].

➤ Smog

Se le llama al aerosol derivado de la combinación de humo (smoke) y niebla (fog); se emplea comúnmente para nombrar una mezcla de contaminantes atmosféricos [1].

➤ Bruma

Es un aerosol submicrométrico de partículas higroscópicas de vapor de agua en humedades relativas bajas [1].

➤ Acumulación.

Es un término empleado para partículas en la atmósfera, cuyo tamaño se encuentra entre $0.1 \mu\text{m}$ y $2.5 \mu\text{m}$. Son generalmente esféricas y presentan superficies líquidas. Se forman a partir de la condensación y coagulación de partículas más pequeñas que se derivan de precursores gaseosos [1].

➤ Aitken.

Son partículas formadas por procesos de combustión, procesos mecánicos y conversión química de precursores gaseosos. El tamaño de estas partículas es menor que $0.1 \mu\text{m}$ [1].

INTRODUCCIÓN.

La Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), es una de las áreas urbanas más grandes del mundo, con una población de 20 millones de habitantes, aunada a su situación geográfica, (una cuenca cerrada con una altitud de 2240 m sobre el nivel de mar), con un porcentaje significativo de industria en el país, y el excesivo parque vehicular, han originado uno de sus problemas más grandes: la contaminación ambiental.

Se llama contaminación ambiental a la alteración de las propiedades tanto físicas como químicas de cualquier sistema natural (agua, aire y suelo) debida a la presencia de sustancias químicas ajenas a él y que influyen de manera perjudicial sobre los seres vivos que lo habitan.

Para una comprensión adecuada del problema, se requiere estudiar apropiadamente los contaminantes atmosféricos. Entre los principales contaminantes se hallan los aerosoles atmosféricos, que tienen efectos sobre la salud y la visibilidad, causan lluvia ácida y dañan los edificios o monumentos.

En la actualidad existe la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA), que hace mediciones cotidianas de la concentración de la contaminación en la ZMCM. Sin embargo, los contaminantes que estudia dicha red se limitan principalmente gases, y en el caso de las partículas suspendidas (aerosoles atmosféricos) se refiere únicamente a la concentración de masa presente en el aire. Sólo en los últimos años se han intentado un análisis más fino en partículas con tamaños menores o iguales que $15 \mu\text{m}$ (PM_{15}), aunque sumamente limitado. Por ello, se ha visto la necesidad de realizar análisis de partículas suspendidas de dimensiones próximas a las respirables, usando técnicas basadas en aceleradores de partículas, como en el caso de la Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE), que se utiliza ampliamente para efectuar análisis elemental de los aerosoles. Sin embargo, para la aplicación de esta técnica ha sido indispensable el desarrollo de métodos de colección de muestras.

Para la realización de esta tesis se utilizaron equipos construidos en el IFUNAM (Instituto de Física de la UNAM, con la participación de los estudiantes de la Facultad de Química) para la captación de partículas suspendidas menores que $15 \mu\text{m}$ (PM_{15}), debido a que este tipo de equipos resultan demasiados costosos y difíciles de conseguir en el país [30].

En este estudio también se realizó la comparación de dicho equipo con equipos que cuentan con certificado US-EPA, para obtener información válida que permita asegurar el buen funcionamiento de este equipo.

Entre los dispositivos más usados se encuentra la Unidad de Filtros Apilados (SFU por sus siglas en inglés), la cual permite coleccionar muestras separadas en dos tamaños de partículas. Así pues, se obtienen muestras en dos fracciones: la gruesa (con diámetro aerodinámico medio entre 2.5 μm y 15 μm) y la fina (con diámetros aerodinámicos medios menores que 2.5 μm). Sin embargo, la distribución real de las dimensiones de las partículas depende del sitio de muestreo, puesto que las fuentes emisoras, condiciones meteorológicas o procesos de transporte son característicos del sitio.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en un estudio comparativo proveniente de tres sitios de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), durante el verano al otoño del 2001, para establecer correlaciones entre los contenidos de aerosoles presentes en las muestras con diámetros menores de PM_{15} . Además, es fundamental conseguir información de estos contaminantes, debida a que estas partículas son capaces de penetrar en el tracto respiratorio humano.

La información obtenida con base en este estudio permitirá realizar un análisis cuantitativo y cualitativo por medio de la técnica PIXE (Emisión de Rayos X Inducido por Protones) de la colecta de muestras, que ofrece mayor información acerca de los aerosoles atmosféricos, para conocer las fuentes emisoras y los daños que ocasiona a los seres humanos.

Se plantea como hipótesis de este trabajo, el que se tengan distintas concentraciones elementales en cada uno de los sitios estudiados, como consecuencia de las diferentes fuentes que contribuyen a la contaminación.

CAPITULO 1

1.1.- Aerosoles atmosféricos.

El origen de los aerosoles atmosféricos es diverso, se producen a partir de gases emitidos y las moléculas de vapor, que pueden reaccionar químicamente en la fase gaseosa y pueden absorberse formando una partícula o una gota, la cual a su vez puede reaccionar ó ser transportada a la estratosfera. Estas partículas emitidas pueden coagularse con otras, crecer por la absorción con otras moléculas de vapor o ser removidas por la incorporación de ellas en gotas. También existen aerosoles de origen mecánico, marino y producido por tormentas de polvo.

Los aerosoles poseen un complicado carácter químico, además de propiedades físicas complejas y varían ampliamente dependiendo de su origen y tamaño. El término de aerosoles se utiliza para partículas inferiores de 50 μm . El interés en ellos radica en los efectos que pueden causar en el clima o bien desde el punto de vista tóxico y / o mutagénico, las consecuencias que pueden causar en la salud de los seres vivos del ecosistema.

1.2.- Propiedades generales de los aerosoles

Los aerosoles atmosféricos tienen diversos orígenes. Las emisoras se pueden dividir en naturales y antropogénicas, es decir, humanas.

• Contaminantes naturales

Estos contaminantes son aquéllos que están presentes en la tierra por su misma naturaleza; éstos incluyen a los ocasionados por el proceso de erosión, actividad volcánica e incendios forestales naturales. Esto comprende a todos aquéllos derivados de estos procesos como el polvo, cenizas y gases volcánicos, ozono producido por descargas eléctricas, humo, gases y cenizas flotantes de incendios forestales, gases y olores producto de la descomposición natural, así como ésteres y terpenos de la vegetación.

Los contaminantes naturales se clasifican en función de las fuentes que los emiten:

- a) Polvo mineral levantado por el viento.
- b) Aerosoles producto de origen volcánico (que incluye la emisión directa de partículas y los productos derivados de las reacciones subsecuentes entre los gases emitidos).

- c) Partículas emitidas y producidas a partir de la condensación de compuestos orgánicos volátiles producidos por plantas y árboles llamados materiales biogénicos.
- d) Humo provocado por la combustión de la materia orgánica.
- e) Conversión natural de gas a partículas.

- **Contaminantes Antropogénicos.**

(Contaminantes originados por el hombre)

Son todos aquellos contaminantes creados por el hombre, también llamados artificiales. Las fuentes antropogénicas comprenden las industrias, los automóviles, los incineradores domésticos, la quema intencional de campos y bosques, etc. Estos son los principales factores de la contaminación del aire urbano. Cubren un gran sector de actividades o procesos físicos y químicos, y a su vez, se clasifican en función de sus fuentes de emisión.

- a) Emisión de partículas antropogénicas como hollín, polvo de caminos, etc.
- b) Productos de la conversión de gases antropogénicos.

La mayoría de los aerosoles antropogénicos producen efectos negativos tanto en la salud de los seres vivos, como en los procesos atmosféricos (cambio de clima, formación de nubes, etc.)

Mientras que los aerosoles de origen natural, a pesar de que generalmente se producen en mayores cantidades, ocasionan menos daño. Deben mencionarse como casos excepcionales los aerosoles producidos por la colisión con el meteorito de Chicxulub, Yucatán; que aceleró la extinción de los dinosaurios, al originar un enfriamiento global. Igualmente, los emitidos por volcanes.

Son muchas y diferentes las sustancias químicas vertidas a la atmósfera, siendo prácticamente imposible el estudio individualizado de todas y cada una de ellas. Es por ello que se hace necesaria una clasificación de las mismas.

Los contaminantes del aire, adicionalmente, se pueden clasificar en función de la ubicación de sus fuentes de producción:

Fuentes móviles.

Estos contaminantes son el producto de aquellos transportes en circulación, por medio de la combustión, (por ejemplo, vehículos que levantan polvo), etc [2].

Fuentes estacionarias.

Son todos aquellos contaminantes producidos plantas químicas, refinerías de petróleo, termoeléctricas, fundidoras, lugares donde se incineran desperdicios [2].

También se pueden identificar por su origen:

- **Contaminantes primarios.**

Son las sustancias vertidas directamente a la atmósfera desde las fuentes. Su naturaleza y composición, como se han indicado, son muy variadas, si bien se pueden agruparse por su estado físico, como serían partículas sólidas y líquidas o sustancias gaseosas [2].

- **Contaminantes secundarios**

Los contaminantes secundarios no se vierten directamente a la atmósfera desde focos emisores, sino que se forman en el seno de la misma a través de los procesos químicos o fotoquímicos que sufren los contaminantes primarios [2].

Además se deben tomar en cuenta las condiciones meteorológicas que afectan al transporte y transformación de los contaminantes como son:

- Presión Atmosférica
- Temperatura
- Humedad relativa y precipitación
- Radiación solar incidente y reflejada por la tierra
- Viento (velocidad y dirección)
- Estabilidad atmosférica

Todas estas condiciones hacen muy variable y compleja la medición de contaminantes en el aire, debido a que se encuentra relacionadas entre ellas. Por ejemplo, un incremento de la velocidad del viento puede favorecer la volatilización de ciertos líquidos y diluir la concentración de contaminantes vaporizados.

Por otro lado, la estabilidad atmosférica referente a movimientos verticales del aire produce una disminución en la concentración de los contaminantes atmosféricos.

Como se indicó antes, son muy variadas las sustancias químicas vertidas a la atmósfera y la descripción detallada de todas las fuentes es irreal. No obstante, los seis principales contaminantes, según la NAAQS (National Ambient Air Quality Standard, Environmental Protection Agency [EPA], E.U.A), son:

1. Pb
2. SO₂
3. CO
4. Óxidos de Nitrógeno (NO_x)
5. Hidrocarburos excepto metano (HEM)
6. Partículas (aerosoles)

1.2.1.- Tamaño de Partículas

El tamaño de las partículas de un aerosol es vital para todos los aspectos de los aerosoles atmosféricos. Está regulado por procesos físicos, su límite superior depende de la fuerza de la gravedad y el inferior de los procesos de coagulación.

El tamaño de las partículas se expresa regularmente en función del radio de Stokes. El radio de Stokes se define como el de una esfera que tenga la misma velocidad de caída e igual densidad que la partícula. Cabe señalar que se ha observado que la forma de las partículas sólidas de la atmósfera varía considerablemente, desde las casi esféricas hasta las muy irregulares.

El tamaño de partículas se puede agrupar en términos del diámetro aerodinámico medio (DAM), como se denomina al diámetro de partícula que divida en dos partes iguales un listado de partículas, ordenando todos sus diámetros del menor al mayor [1]. También se agrupa a la comparación con esferas perfectas del mismo tamaño, con la misma velocidad de sedimentación [3].

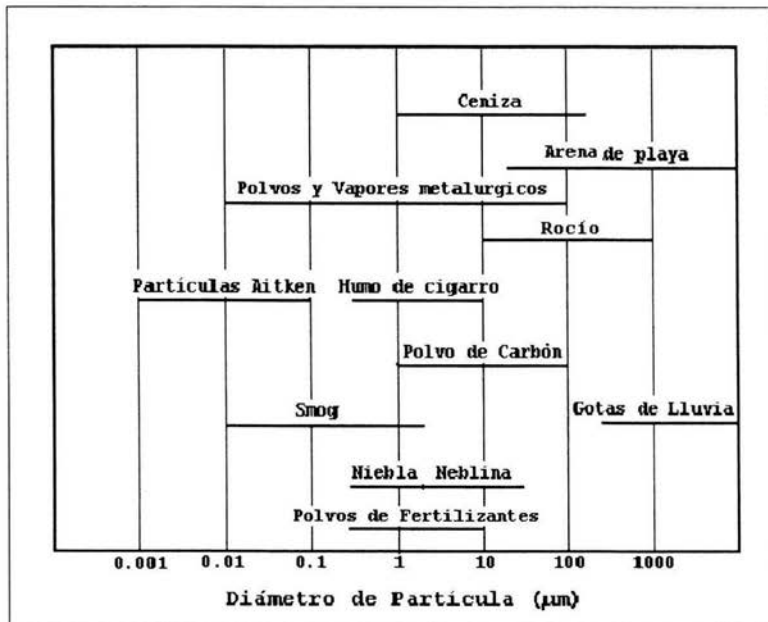


Figura 1.1. Tamaños de aerosoles atmosféricos. [4].

De hecho, el diámetro de las partículas es su propiedad más importante. Cualitativamente, las partículas individuales se clasifican como **gruesas** y **finas**, dependiendo de que sus diámetros sean mayores o menores que $2.5 \mu\text{m}$, respectivamente.

Tabla 1.2.1.- Clasificación de partículas [2].

Denominación	Composición
Núcleos de Aitken	Diámetro $< 10^{-1} \mu\text{m}$
Partículas medias	$10^{-1} \mu\text{m} < \text{diámetro} < 10 \mu\text{m}$
Partículas sedimentables	Diámetro $> 10 \mu\text{m}$
Polvos	Partículas de origen mineral o materia sólida dispersada por el viento.
Humos industriales	Partículas sólidas o líquidas, por volatilización de metales, con oxidación o no por el aire o vapores.
Humo de Combustión	Constituidos por partículas de carbón e hidrocarburos no quemados y cenizas volantes.

La distribución de los tamaños de partículas tiene algunas características atribuibles a procesos de transformación que son de carácter físico y químico. Se sabe que la naturaleza de la distribución del tamaño de las partículas de los aerosoles atmosféricos es bimodal.

La eficiencia de estos procesos depende del tamaño de la partícula. De este modo, un aerosol específico está sujeto a un gran número de conversiones y remociones que son función del tamaño de partícula, así como de su composición química.

1.2.1.2.- Índices de calidad del aire de materia particulada.

Cuando se monitorea la calidad del aire, la medida más común en relación a la concentración de partículas suspendidas es el índice **PM**, el cual corresponde a la materia particulada que está presente en un volumen dado. Ya que la materia involucrada no es usualmente homogénea, no se pueden asignar masas molares y, por tanto, las concentraciones se dan en términos de masa de partículas, en lugar de número de moles. Las unidades usuales son microgramos de materia particulada por cada metro cúbico de aire ($\mu\text{m} / \text{m}^3$). Debido a que las partículas más pequeñas son más nocivas sobre la salud humana, como se verá más adelante, usualmente se recogen y se notifican las que tienen un diámetro específico o menor. Este diámetro umbral, en μm , se designa como subíndice en el símbolo PM. En los últimos años, los organismos gubernamentales de muchos países (incluyendo a México) están regulando los valores PM_{10} , es decir, la concentración total de partículas con tamaño menor que $10 \mu\text{m}$, que corresponde a todo el intervalo de partículas finas más las más pequeñas del intervalo de gruesas, y que se conocen como partículas inhalables. Un valor típico de PM_{10} en un núcleo urbano es de $30 \mu\text{m} / \text{m}^3$. En la actualidad, los legisladores utilizan el índice $\text{PM}_{2.5}$, que incluye todas y sólo las partículas finas, que también se conocen como partículas respirables. El nuevo término ultrafino se aplica a las partículas con diámetros muy pequeños, usualmente menores que $0.05 \mu\text{m}$ (50 nm), si bien no existe acuerdo entre los científicos sobre un valor concreto a considerar. En el pasado, en lugar del índice PM, se consideraba el **total de partículas suspendidas**, de forma abreviada TPS, que corresponde a la concentración de todas las partículas en el aire [5].

1.2.1.3.- Tiempo de residencia.

Según sus tamaños, las partículas tienen un tiempo de residencia que varía de segundos a meses. El tiempo de residencia en el aire depende de la velocidad de sedimentación, que a su vez es función del tamaño y densidad de las partículas, así como de la turbulencia del aire.

Para partículas en el intervalo de 0.1 μm y 10 μm de radio, el tiempo de residencia en la troposfera es de aproximadamente una semana; a diferencia del correspondiente a las partículas que se encuentran en la estratosfera, donde su tiempo varía de meses a años. La variación del tiempo de residencia con la altitud es una consecuencia de diversos factores, principalmente la distribución del vapor de agua (que afecta a los procesos de remoción y conversión) y de la distribución vertical de un número de reactivos importantes que se producen fotoquímicamente (siendo el ozono y radical (OH^\cdot) los más importantes).

En la tabla 1 se presenta la velocidad de sedimentación para esferas perfectas suspendidas en aire a una temperatura de 20° C [2].

Tabla 1.2.2.- Tiempo de residencia de partículas [6].

Diámetro de partícula (μm)	Velocidad de sedimentación (mm/s)
0.1	8.4 E-4
0.5	1.0 E-2
1.0	3.5 E-2
5.0	7.8 E-1
10	3.0
50	72
100	250

1.3.- Efectos sobre la salud.

Los efectos de los aerosoles casi siempre dependen de su composición, concentración y tamaño e influyen de manera significativa en el ciclo hidrológico, calentamiento global, efecto invernadero, etc.

Sin embargo, el efecto que más nos interesa es su acción contra la salud de los seres vivos. Muchos estudios epidemiológicos han mostrado asociaciones significativas en los niveles de partículas atmosféricas y enfermedades del ser humano; así como diversos síntomas respiratorios, agravamientos de afecciones respiratorias, cambios en el funcionamiento pulmonar y cardiovascular e incluso la mortalidad.

En el ser humano, los daños que pueden causar los aerosoles atmosféricos están en función de la probabilidad de que penetren en el sistema respiratorio. Esto resulta una constante muy clara, debido a que el ser humano inhala por medio de su sistema respiratorio, aproximadamente 75000 L de aire por día, con lo cual podemos evidenciar la presencia de muchos contaminantes particulados dañinos para su salud.

Generalmente las partículas con un diámetro medio (DAM), menor que 10 μm son las que penetran al tracto respiratorio.

Hay diferentes razones generales que explican por qué las partículas finas son más dañinas para la salud humana. Debido a que las partículas finas tardan más tiempo en sedimentar, y la exposición a ellas por vía de inhalación aumenta. También las partículas finas, al ser inhaladas, viajan a los pulmones (debido a lo cual se denominan respirables) y pueden adsorberse sobre la superficie de las células y, en consecuencia, afectar a nuestra salud [5].

Cuando se inhalan partículas con tamaños mayores que 5 μm , éstas quedan detenidas y depositadas en la nariz y garganta. El sistema respiratorio desde la nariz a través de la región traquea-bronquios está recubierto por una capa de mucosa en movimiento de unos pelillos finos, los cilios. Las partículas grandes depositadas en la mucosa son transportadas fuera del sistema respiratorio hasta la garganta, desde donde son tragadas por la saliva. Las que penetran a los pulmones frecuentemente no van más allá de los bronquios y pronto son expulsadas por la acción ciliar.

Las partículas provenientes de la quema de los combustibles fósiles suelen tener tamaños en el intervalo 0.5-5 μm y están dentro del intervalo que se pudiera denominar respirable. La mayoría de ellas se depositan en los bronquios y son retiradas por los cilios en unas dos horas. Algunas llegan a los alvéolos, como ocurre con las de tamaños inferiores a 0.5 μm , y el tiempo de residencia es mucho mayor; de aquí que sean elevados los potenciales efectos dañinos a la salud humana [5].

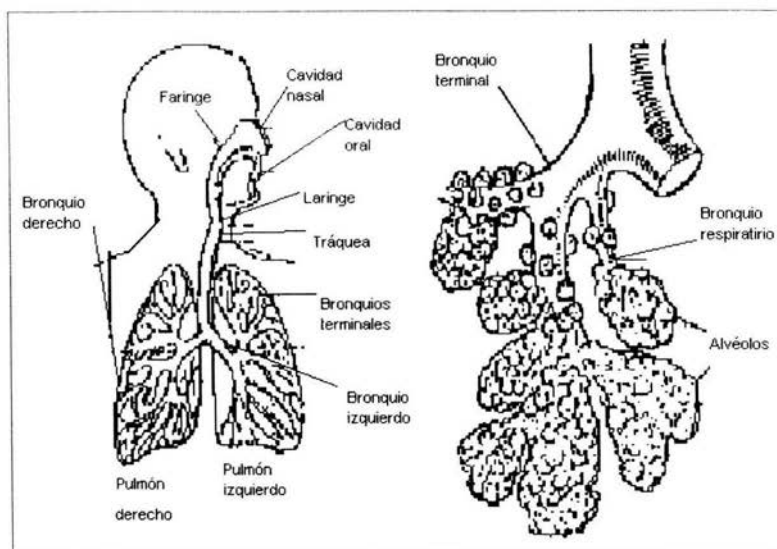


Figura 1.2.- Diagrama del tracto respiratorio humano [2]

Una propiedad de las partículas a considerar es su composición química, muy variable de una de otra y que fundamentalmente depende de su origen. Las mayores fuentes naturales incluyen el polvo levantado de la tierra por los vientos, las emisiones biogénicas, la espuma marina pulverizada y las erupciones volcánicas. El polvo terrestre es mayoritariamente de tamaño superior a $2\ \mu\text{m}$ y está constituido principalmente por los elementos de la corteza: Si, Al, Fe, Na, Ca, Mg, K. Los incendios forestales producen también cantidades significativas de partículas, la mayoría en el intervalo de partículas respirables entre 0.1 a $1\ \mu\text{m}$, constituidas primordialmente por carbono elemental y diversas sustancias orgánicas y minerales. Las actividades humanas contribuyen también considerablemente a la contaminación por partículas. Dentro de las actividades industriales, las industrias cementeras, las siderúrgicas y los combustibles tienen una alta contribución de contaminantes [2].

La contaminación del aire puede acompañar o agravar padecimientos respiratorios tales como la bronquitis crónica, enfisema pulmonar, asma bronquial y cáncer pulmonar. Entre los efectos secundarios podemos citar la reducción de la visibilidad, ocasionada por su capacidad de disipar y absorber la luz. Este fenómeno está en función de la cantidad de partículas finas (menores que $2.5 \mu\text{m}$). También el efecto estético adverso que provoca en inmuebles y edificios, produciendo incluso su deterioro, por el daño que producen a los materiales [7].

1.4.- Equipos de Muestreo.

En la actualidad la ingeniería se ha orientado ampliamente a cumplir los intereses de la sociedad. Esta responsabilidad se ha dirigido también hacia la protección de la salud humana y del medio ambiente.

A partir de este interés desarrollado en los últimos años por tratar de estudiar, conocer, medir, evaluar y regular los contaminantes atmosféricos, especialmente en las grandes ciudades, se han diseñado diferentes tipos de equipos para el monitoreo de ciertos contaminantes. Se toman como factores fundamentales para su construcción el tipo de contaminante a medir, el lugar de medición y el aspecto económico.

Los equipos de muestreo tratan de responder a las inquietudes de la investigación para llevar a cabo análisis tanto elemental, químico o biológico de los contaminantes. Según sus diferentes principios de operación, consisten en la combinación de diversos accesorios como bombas de vacío, recipientes, bolsas y/o filtros de colecta y/o admisión, portafiltros, reguladores de flujo, considerando también sus materiales y dimensiones.

1.4.1.- Clasificación de Equipos de Muestreo.

El primer paso en el análisis de las propiedades físicas y químicas del material particulado, es su colecta. Durante ella se deben considerar varios parámetros, como es la concentración, tipo de material, la temperatura y la humedad, por mencionar sólo algunos, para obtener una buena eficiencia de colecta, que la muestra no pierda su depósito o que se vea alterado por procesos subsecuentes.

La característica principal del equipo de muestreo radica en la eficiencia de sus curvas de colecta. Estas curvas presentan las concentraciones de diferentes tamaños de partícula a cierto flujo o a diferentes flujos de vacío. En la siguiente tabla se señalan los diferentes intervalos de tamaño de partícula que los equipos manejan con buena eficiencia, sin importar el uso que va a darse a dicha colecta.

Tabla 1.4.1. Intervalo de tamaño de partícula que colectan los equipos de muestreo con la alta eficiencia [8].

Método de colecta	Intervalo de Tamaño de Partícula (μm)
Filtros	Mayor que 0.003
Colectores <ul style="list-style-type: none"> ▪ Centrifugados ▪ Gravitacionales 	Mayor que 10 De 0.1 a 10
Impactores <ul style="list-style-type: none"> ▪ De presión atmosférica ▪ De baja presión 	Mayor que 0.5 Mayor que 0.05
Precipitadores <ul style="list-style-type: none"> ▪ Electrostáticos ▪ Térmicos 	De 0.05 a 5 De 0.005 a 5

Existen muchos tipos de equipos para la colecta de ciertos aerosoles de tipo industrial, es decir, provenientes de algún proceso productivo. Sin embargo, los que interesan a este estudio son los equipos empleados para la medición y análisis de las partículas atmosféricas.

Para el caso de partículas con DAM menores de 10 μm o también llamadas PM_{10} , y menores, la capacidad de colecta de estas partículas se vuelve muy sensible con respecto a la cantidad de materia que se desea adsorber, debido a muchos factores como la velocidad de viento, temperatura y presión. Para poder instalar un buen equipo es necesario tomar en cuenta varios factores, como la eficiente captura selectiva del tamaño de las partículas a medir, que se logra a partir de un cierto principio de operación seleccionado en función de su cantidad y tamaño. Y el filtro de colecta, el cual incluye a sus diversos accesorios.

Al seleccionar el tamaño de entrada de cualquier filtro o equipo de muestreo se deben conocer los siguientes términos.

El diámetro aerodinámico (DAM) al que el 50% de las partículas colectadas penetran el tamaño de poro del filtro, se le llama punto de corte a 50% (d_{50}) [9]. Mientras que al tamaño al cual se colecta el 100% de las partículas con un radio aerodinámico menor al punto de corte y 0% de partículas con un radio aerodinámico mayor al punto de corte se le denomina pendiente (*slope*) [10].

1.4.2.- Equipos para Muestreo de Partículas.

Existen diversos tipos de equipos, entre los que se pueden citar los impactores, los ciclones y los de filtración selectiva. A continuación, se describen los principios de cada uno de ellos.

❖ Impactores

El principio de un impactor consiste en chorros surtidores circulares o rectangulares, colocados arriba de un plato de incrustación o de impacto. Las dimensiones de un equipo impactor se seleccionan a partir del punto de corte al cual las partículas menores que éste se dirigirán y se depositan contra el plato. Las partículas que no adquieren el suficiente impulso para ser impactadas, no son retenidas. Entonces, seguirán hasta la siguiente etapa del equipo, hasta que la velocidad sea la suficiente alta para que, de acuerdo a su tamaño, pueda ser impactada o retenida en el disco [11].

La teoría de los impactores está muy estudiada y las curvas de eficiencia teóricas de estos equipos poseen un comportamiento muy parecido al experimental.

Sin embargo, para mantener esta alta eficiencia, las partículas deben quedar adheridas al plato, ya que las partículas pueden entrar y después rebotar, disminuyendo considerablemente la eficiencia. Por eso, para cierto tipo de impactores se requiere engrasar estas superficies [10]. Los equipos impactores generalmente operan entre 24 h ó 72 h.

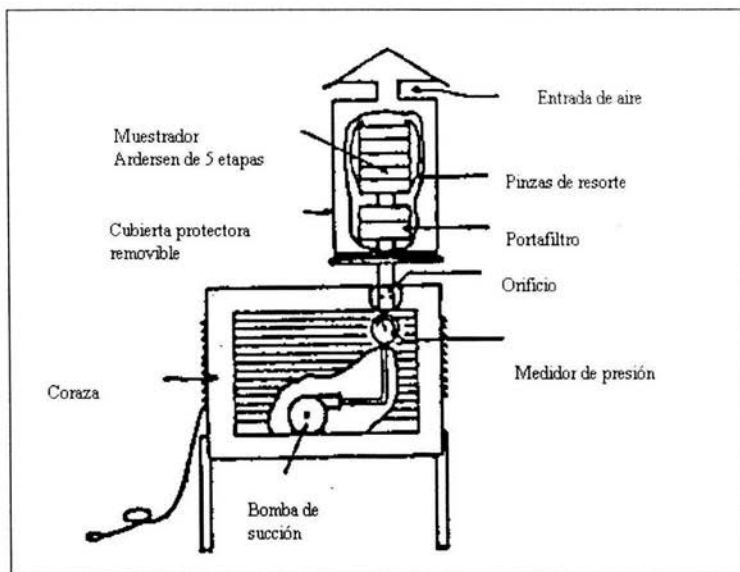


Figura 1.3.- Esquema del impactador de cascada Andersen modificado [11].

❖ Ciclones

Los ciclones utilizan impulsores para surtir un movimiento circular al flujo de aire entrante. Este aire entra en un tubo cilíndrico orientado perpendicularmente con respecto a los impulsores, lo cual proporciona una fuerza centrífuga a las partículas del flujo de aire, haciendo que se muevan alrededor del tubo y se adhieran en éste. Se suelen agregar cierto tipo de grasas o aceites para que exista mayor adherencia. Estas partículas se colectan en una tolva. Los ciclones necesitan poco mantenimiento y generalmente tienen una mucha mayor capacidad de la tolva. Sin embargo, presentan poca eficiencia en partículas menores que $10\ \mu\text{m}$ [12]. Se han desarrollado ciclones con diámetros pequeños y eficiencia de colecta en este tamaño de partícula [9].

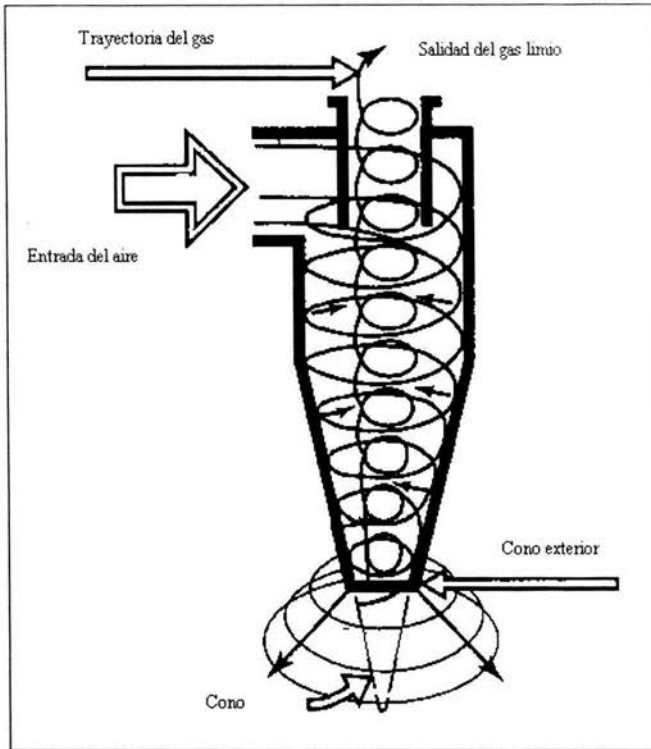


Figura 1.4.- Movimiento de un gas dentro de un equipo tipo ciclón [9].

❖ Filtración selectiva

La filtración selectiva consiste en la colecta efectiva de partículas retenidas mediante el tamaño uniforme de poro de filtros de policarbonato, Teflón o cuarzo, haciendo el depósito de las partículas con menor tamaño que el punto de corte en otro filtro de menor tamaño de poro. Un examen microscópico muestra que las partículas son colectadas por intercepción o impacto en los poros del filtro [10]. Un tamaño de poro de filtro de $8\ \mu\text{m}$, colecta partículas por intercepción o incrustación para procurar obtener el punto de corte de 50%, para partículas de $2\ \mu\text{m}$ a $3\ \mu\text{m}$ a un flujo de operación de 10 L/min.

Los equipos de separación colectiva poseen altas eficiencias, tanto en partículas gruesas como finas, además de que su operación es fácil. Se utilizan generalmente para la colecta de aerosoles, tanto de espacios interiores como exteriores; también se han utilizado para estudios de laboratorio y aplicaciones sanitarias.

De acuerdo al flujo de absorción que manejan estos equipos de monitoreo, se clasifican como equipos de alto, medio y bajo volumen, según los intervalos mostrados en la tabla .

Tabla 1.4.2.- Clasificación de equipos de colecta en función del flujo de absorción [10].

Equipos	Intervalo de Flujo de Absorción (L/min)
Alto volumen	Aproximadamente de 1000
Medio volumen	Aproximadamente de 100
Bajo volumen	De 6 a 20
Muy bajo volumen	Menores que 5

Para los equipos desarrollados en los últimos años para la toma de mediciones de aerosoles atmosféricos, sólo se hará la referencia a la bibliografía [10].

1.4.2.1.- Características fundamentales de los filtros para la colecta de muestras.

➤ **Eficiencia de colecta de partículas**

Un filtro debe ser capaz de contener al menos el 99% de las partículas que se han acumuladas en él. Esto también depende del flujo de entrada y tamaño de partícula.

➤ **Estabilidad mecánica en el equipo.**

Los filtros deben de estar bien conectados o sellados en los diferentes portafiltros del equipo, así como bien fijos para eliminar fugas. Los filtros no deben ser quebradizos.

➤ Estabilidad Química

Los filtros no deben reaccionar con ningún posible depósito, incluso cuando se mezcla con fuertes solventes de extracción, no deben absorber gases en la colecta. En el caso de colecta de gases, la eficiencia de su colecta deberá ser del 99%.

➤ Estabilidad a la Temperatura

Los filtros no deberán cambiar en sus propiedades principales como la porosidad, o su estructura por la diferencia de temperaturas, tanto como el ambiente como a los niveles de la temperatura de operación de los equipos de muestreo.

➤ Concentraciones en blanco.

Los filtros no deben tener variables considerables en sus componentes químicos, cuando son analizados; por esta razón se deben hacer mediciones a los filtros antes de usarse.

➤ Capacidad de carga y resistencia al flujo

Los filtros deben soportar el paso de grandes cantidades de flujo de aire a través de ellos, así como contener un depósito considerable de material a analizar.

➤ Bajo costo y disponibilidad

Los filtros deben fabricarse consistentemente y lo suficientemente disponibles a costos razonables. Estos costos varían según el material, tamaño y la cantidad a comprar.

Tabla 2.4.3.-Los filtros comúnmente usados en análisis de partículas [10]

Tipo de Filtro	Tamaño de Filtro	Características Físicas	Características Químicas	Compatibilidad para Métodos de Análisis
Filtro de Teflón de membrana anillada	25 mm 37 mm 47 mm	-La membrana se estira entre el polimetilpentano y el anillo -Superficie blanca casi transparente -Difusión mínima a la luz transmitida -No puede ser seccionado exactamente. - 1.0,2.0,3.0,5.0,10 μm de tamaño de poro. -Derretimientos $\sim 60^\circ\text{C}$ -Alta resistencia al flujo	-Generalmente bajos niveles en blanco, pero varias partes contaminadas se han encontrado con material a base de carbón, es inadecuado para el análisis del carbón. -Inerte a la adsorción de gases. -Baja higroscopicidad -Bajo peso en blanco	Gravimétrico, OA, XRF, PIXE, INAA, ICP/AES, ICP/MS, IC, AC.
Membrana de Teflón	47 mm	-Membrana montada en un forro grueso de polipropileno -Superficie opaca blanca, difunde la luz transmitida. -Altas eficiencias en la colección de partículas. -Derretimiento $\sim 60^\circ\text{C}$ -Alta resistencia al flujo.	-Es inadecuado para el análisis de carbón. -Inerte a la adsorción de gases. -Baja higroscopicidad -Alto peso en blanco. -Se obtiene un fondo de más alto nivel para XRF y PIXE debido a un filtro más grueso.	Gravimétrico, XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, ACP/MS, IC, AC.
Membrana de Nylon	25 mm 37 mm 47 mm	-Membrana fina de nylon puro. -Superficie blanca opaca, difunde la luz transmitida. -Derretimiento $\sim 60^\circ\text{C}$. -Alta resistencia al flujo.	-Alta eficiencia a la colecta de HNO_3 -Bajos niveles de adsorción para NO , NO_2 , SO_2 . -Baja higroscopicidad -Bajo peso en blanco	IC, AC.

Membrana de Plata	25 mm 37 mm	<ul style="list-style-type: none"> -La membrana es uniforme de plata metálica. -La superficie es blanca-grisácea, difunde la luz transmitida. -Derretimiento ~350°C. -Alta resistencia al flujo 	<ul style="list-style-type: none"> -Resistencia al ataque químico de todos los líquidos. -Pasiva adsorción de vapores orgánicos. -Baja higroscopicidad -Alto peso en blanco 	Gravimétrico, XRD, carbono elemental.
Membrana de ésteres de celulosa	37 mm 47 mm	<ul style="list-style-type: none"> -La membrana de celulosa es una mezcla de nitratos, ésteres y acetato de celulosa. -Superficie blanco-opaca, difunde la luz transmitida. -0.025, 0.05, 0.1, 0.22, 0.30, 0.45, 0.65, 0.80, 1.2, 3.0, 5.0 y 8.0 µm de tamaño de poro. -Derretimiento ~70°C. -alta resistencia al flujo. 	<ul style="list-style-type: none"> -Alta higroscopicidad -Contenido de ceniza insignificante. -Disuelve muchos solventes orgánicos. -Bajo peso en blanco 	Gravimétrico, OM, TEM, SEM, XRD.
Membrana de Cloruro de Polivinilo	47 mm	<ul style="list-style-type: none"> -Membrana de nitrato de celulosa. -superficie blanco-opaca, difunde la luz transmitida. -0.2, 0.6, 0.8, 2.0, y 5.0 µm de tamaño de poro. -Derretimiento ~50°C. -Alta resistencia al flujo 	<ul style="list-style-type: none"> -Disuelve algunos solventes orgánicos. -Alta higroscopicidad -Bajo peso en blanco 	XRD

Policarbonato	47 mm	<ul style="list-style-type: none"> -Superficie de policarbonato a través de agujeros capilares. -Utilizado para la clasificación de tamaño de partícula. -Superficie gris-claro, casi transparente. -Difusión mínima a la luz transmitida. -Eficiencias bajas para colección de partículas, <70% para algunos tamaños más grandes de poro. -Conserva la carga estática. -0.1, 0.3, 0.4, 0.6, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 8.0, 10.0 y 12.0 µm tamaños uniformes de poro. -Derretimiento ~60°C. -Resistencia moderada al flujo. 	<ul style="list-style-type: none"> -Niveles bajos en blanco, inapropiado para análisis de carbón. -Baja higroscopicidad -Bajo peso en blanco 	Gravimétrico, OA, OM, SEM, XRF, PIXE.
Fibra-cuarzo Puro.	25 mm 37 mm 47 mm 20.3-25.4 cm	<ul style="list-style-type: none"> -Fibras de cuarzo puro -Superficie blanco-opaca difunde la luz transmitida. -Alta eficiencia en colección de partículas. -Los bordes suaves y fibrales forman escamas en la mayoría de los sostenedores del filtro. -Derretimiento >900°C -Resistencia moderada al flujo. 	<ul style="list-style-type: none"> -Contiene grandes y variadas cantidades de Al y Si alguna partes contienen otros metales. -Pasiva adsorción de vapores orgánicos y poca adsorción de HNO₃, NO₂ Y SO₂ -Baja higroscopicidad 	ICP/AES, ICP//MS, IC, AC, T, TOR, TMO, TOT, OA,

Mezcla de Fibra-Cuarzo	20.3-25.4 cm	<ul style="list-style-type: none"> -Fibras de cuarzo (SiO₂) con ~5%, contiene borosilicate. -Superficie blanca-opaca, difunde la luz transmitida. -Alta eficiencia de colección de partículas. -Llega a ser frágil cuando esta caliente. -Derretimiento ~500°C -Baja resistencia al flujo. 	<ul style="list-style-type: none"> -Contiene grandes y variadas cantidades de Al y Si, algunas veces contiene otros metales. - Pasiva adsorción de vapores orgánicos y poca adsorción de HNO₃, NO₂ Y SO₂ .Baja higroscopicidad 	Gravimétrico, XRF, PIXE, AA, ICP/AES, ACP/MS, T, TOT, TMO, AC.
Fibra de Celulosa	25 mm 37 mm 47 mm	<ul style="list-style-type: none"> -Está hecha de fibra de celulosa a menudo llamado "fibra de pael" - Superficie blanca-opaca, difunde la luz transmitida. - Alta eficiencia de colección de partículas -Alta resistencia mecánica. -Se quema a altas temperaturas (~500°C), depende también de la naturaleza de las partículas en depósito. -Baja resistencia al flujo. 	<ul style="list-style-type: none"> -Alta pureza, bajos niveles de blanco, inadecuado para el análisis de carbón. -Adsorción de gases especialmente de vapor de agua. -Es más apropiado para la adsorción de gases como: HNO₃, NO₂, NH₃ y NO₂, cuando está impregnado en los productos reactivos. -Alta higroscopicidad -Alto peso en blanco 	Gravimétrico, XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, ACP/MS, IC, AC.
Teflón recubierto	37 mm 47 mm	<ul style="list-style-type: none"> Esfera gruesa de cristal de borosilicato con una fibra de teflón en la superficie. -La fibra de vidrio que soporta al teflón es brillante. -Alta eficiencia de colecta de partículas -Derretimiento del vidrio es 500°C y del teflón es de 60°C. -Baja resistencia al flujo. 	<ul style="list-style-type: none"> -Niveles bajos para los iones (el contenido del forro de cristal y de carbón, hace menos conveniente el análisis elemental y de carbón. -Inerte a la adsorción de HNO₃, NO₂ y SO₂ -Baja higroscopicidad -Alto peso en blanco. 	Gravimétrico, IC, AC.

Fibra de Vidrio	20.3*25.4 cm	-Fibra de vidrio de borosilicato - Superficie blanca-opaca, difunde la luz transmitida. - Alta eficiencia de colecta de partículas -Derretimiento 500°C -Baja resistencia al flujo	Alto niveles de blanco -Adsorción de HNO ₃ , NO ₂ , SO ₂ y vapores orgánicos. -Baja higroscopicidad -Alto peso en blanco.	Gravimétrico, OA, XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, IC, AC.
-----------------	-----------------	--	---	--

AAS = Espectrometría de Absorción Atómica

AC = Calorimetría Automática

IC = Cromatografía de Iones

ICP/AES = Plasma Acoplado Inductivamente con Espectrometría de Emisión Atómica

ICP/MS = Plasma Acoplado Inductivamente con Espectrometría de Masas

INAA = Análisis Instrumental por Activación de Neutrones

OA = Absorción Óptica

OM = Microscopía Óptica

PIXE = Emisión de Rayos X Inducida por Partículas

SEM = Microscopía Electrónica de barrido.

T = Análisis Térmico de Carbón.

TOT = Análisis de Carbono Total

XRD = Difracción de Rayos X

XRF = Fluorescencia de Rayos X

1.5.-NORMATIVIDAD

La contaminación atmosférica es un fenómeno que responde a múltiples factores, lo que hace compleja una gestión exitosa de la política ambiental. Además del amplio espectro de mecanismos económicos, institucionales, normativos y regulatorios, capaces de llevar a la práctica estas posibilidades, cada una de ellas encierra distintas opciones tecnológicas, con un determinado costo-beneficio y un impacto social y económico diferente. [13] De manera global, las alternativas de acción de una política de gestión de la calidad de aire pueden abarcar:

- El mejoramiento de los combustibles empleados.
- La racionalización y reestructuración del transporte urbano.
- La modernización de las tecnologías de producción.
- La instalación de sistemas de control de emisiones vehiculares e industriales.
- El rescate de áreas ecológicas sensibles o deterioradas.
- El manejo conveniente de los desechos sólidos.
- Educación, comunicación y participación ciudadana.

Todas estas alternativas se consideran en los diferentes sectores actividades causantes de la contaminación y se aplican en función de su pertinencia tecnológica, económica e impacto en la reducción de emisiones.

En los términos que establece la Constitución, la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, la SEMARNAT y la Secretaría de Salud, se aplican esfuerzos para frenar el crecimiento de la contaminación, buscando que cada quién contribuya de acuerdo con sus propias emisiones y su grado de peligrosidad.

El criterio para la publicación de procedimientos de medición a través de Normas Oficiales Mexicanas (NOM), Normas Mexicanas (NMX), que se refieren a las técnicas empleadas y en casos específicos se acepta acudir a normas internacionales, como las publicadas por la EPA (Agencia de Protección del Ambiente, de Estados Unidos de Norteamérica), para atender situaciones o problemas aún no referidos en la normatividad actual. Así, tenemos por ejemplo que, para la determinación de las partículas suspendidas en la atmósfera, se aplicará el método referido en la norma NTE-CCAM-002/88; aunque existe el método equivalente aplicado por la EPA en EPA-EQNO1277-026. [13]

LEGISLACIÓN.

De acuerdo con la Ley General del Equilibrio Ecológico para la Protección al Ambiente (LGEEPA,1995), todas las emisiones de contaminantes en la atmósfera, deben ser reducidas o controladas. Para lo cual, la SEMARNAT, en coordinación con la Secretaría de Salud, expide normas que establecen los niveles máximos permisibles de emisión por contaminante y por fuente y, además, podrán requerir la instalación de equipos de control de emisiones a quienes realicen actividades contaminantes en zonas conurbanas ubicadas en dos o más entidades federativas y cuando se trate de bienes o zonas de jurisdicción federal. Además, la SEMARNAT expide los procedimientos certificados para la medición de las emisiones de contaminantes en la atmósfera. [14]

Las emisiones de olores, gases y partículas (sólidas y líquidas), generadas por fuentes fijas no deberán exceder los límites permisibles de emisión e inmisión de contaminantes y de fuentes de contaminación establecidos en las normas oficiales mexicanas. Dichas normas de emisión se establecen en: existentes, nuevas o localizadas en zonas críticas.

De acuerdo con el Art. 17 del reglamento de LGEEPA, los responsables de las fuentes fijas están obligados a:

- I. Emplear equipos y sistemas de control.
- II. Integrar un inventario de emisiones
- III. Instalar plataformas y puertos de muestreo.
- IV. Medir sus emisiones contaminantes a la atmósfera.
- V. En ciertos casos, realizar muestreos perimetrales.
- VI. Llevar bitácora de equipos de procesos y control.

Todas las fuentes fijas de jurisdicción federal que emitan o puedan emitir olores, gases o partículas sólidas o líquidas a la atmósfera requieren de **licencia de funcionamiento** expedida por la SEMARNAT, de vigencia indefinida.

En la licencia de funcionamiento se especifica: la periodicidad con la que debe presentarse el inventario de emisiones, la periodicidad para realizar la evaluación de sus emisiones y monitoreo perimetral, las medidas y acciones que deben realizarse en caso de una contingencia y el equipo requerido para prevenir y controlar la contaminación de la atmósfera.

La secretaria podrá fijar en la licencia de funcionamiento los niveles máximos de emisión específicos para fuentes fijas cuyos procesos particulares no pueden encuadrarse dentro de los comprendidos por las normas oficiales mexicanas.

1.5.1.- Normas de emisión.

Tabla 2.5.1. Normas de emisión de Partículas suspendidas. [14]

Norma de emisión	Establece
NOM-024-SSA1-1993	Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto a partículas suspendidas totales (PST). Valor permisible para la concentración de partículas suspendidas totales en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.
NOM-025-SSA1-1993	Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto a partículas menores que 10 μm (PM_{10}) y 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$). Valor permisible para la concentración de partículas de 10 μm (PM_{10}) y 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.
NOM-CCAT-006-ECOL/1993	Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas provenientes de fuentes fijas.

Tabla 2.5.2.- Normas de emisión para fuentes fijas. [14]

Norma de Emisión	Instalación afectada	Contaminantes regulados
NOM-039-ECOL-1993	Planta de cemento	Partículas.
NOM-PA-005-93	Combustión en carboeléctricas	Partículas, NO, SO y CO.
NOM-085-ECOL-1994	Sistemas de combustión indirecta operados con combustibles líquidos y gaseosos.	Partículas, opacidad, SO ₂ , NO _x , CO.
NOM-043-ECOL-1993	Cualquier equipo de proceso con emisiones potenciales de partículas sólidas.	Partículas.
Norma para combustible		
Monitoreo ambiental	Fecha de expedición	¿Qué establece?
NOM-085-ECOL-1993	02/Dic/94	Contaminación atmosférica para fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones que establece máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales.
NOM-097-ECOL-1993	01/Feb/96	Establece los límites máximos permisibles de emisión a la atmósfera de material particulado.

Tabla 2.5.3. Norma de emisión de fuentes móviles. [14]

Monitoreo ambiental	Fecha de expedición	Comentario
NOM-044-ECOL-1993	22/oct/93	Establece los niveles máximos permisibles de emisión de partículas suspendidas totales provenientes de motores que utilizan diesel como combustible.
Norma oficial mexicana referente al monitoreo ambiental		
Monitoreo ambiental	Fecha de expedición	Comentario
NOM-035-ECOL_1993	18/oct/93	Establece los métodos de medición para determinar la concentración de partículas suspendidas totales en el aire ambiente y el procedimiento para la calibración de los equipos de medición.

CAPITULO 2

2.-ANÁLISIS ELEMENTAL DE AEROSOLES.

Hasta finales de la década de los sesenta, los métodos de análisis predominantes para evaluar el material particulado y los contaminantes gaseosos presentes en la atmósfera lo constituían la titulación, la colorimetría, la polarografía y la difracción de rayos X.

2.1.-Definición de Análisis Elemental.

En el análisis elemental de aerosoles atmosféricos, se refiere a la medición del contenido de los elementos y sus posibles contribuciones al total de la masa medida.

2.2.-Técnicas existentes.

Los avances de la Física nuclear desde los años de 1930 están muy ligados al desarrollo de los aceleradores de partículas. Estos instrumentos permiten obtener haces de partículas con una masa determinada y energía bien definida. Conforme se tuvo conocimiento de las propiedades del núcleo, fue necesario construir aceleradores que proporcionaran mayores energías a las partículas. Así pues, los diversos grupos de investigación se dedicaron a la búsqueda de aplicaciones de estos aceleradores, y poco a poco fueron apareciendo técnicas analíticas de diversos tipos, siempre basadas en los aceleradores.

De este modo, surgieron métodos como la espectrometría por retrodispersión de Rutherford (conocida como RBS, por sus siglas en inglés), el análisis con reacciones nucleares (NRA), la emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE), el análisis por detección de retrocesos elásticos (ERDA), el análisis por dispersión elástica de protones (PESA), y la emisión de rayos gamma inducida por partículas (PIGE) [15].

Existen otras técnicas que no se basan en los aceleradores de Partículas, pero se emplean para el estudio de los aerosoles atmosféricos como son: análisis instrumental por activación de neutrones (INAA), fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopia de emisión atómica (AES), espectroscopia de absorción atómica (AAS), espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (ICP).

En la figura 3.1 se muestra esquemáticamente el principio de cada una de las técnicas basadas en haces iónicas, teniendo en común dos cosas: siempre incide un haz de iones, y del blanco emerge algún tipo de radiación, que al ser distinto en cada caso, caracterizan a la técnica.

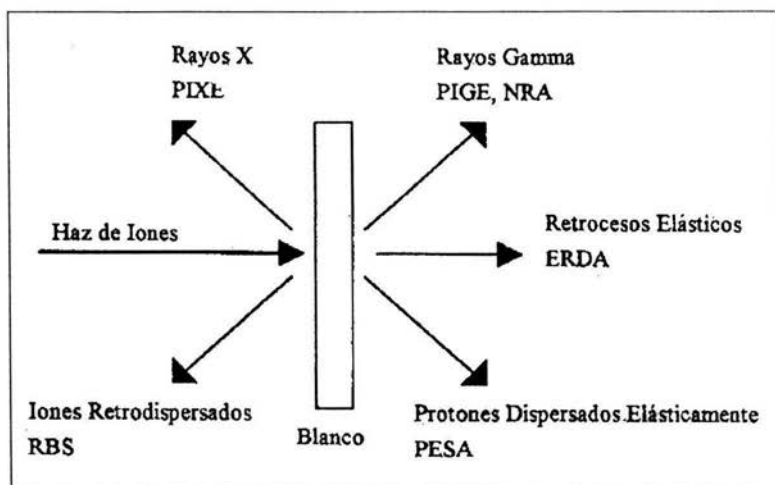


Figura 2.1.-Radiaciones emitidas por un blanco en cada una de las técnicas analíticas de origen nuclear.

2.3.- Comparación entre las técnicas de análisis de aerosoles.

Para llevar a cabo el análisis de aerosoles atmosféricos es necesario obtener muestras representativas, las cuales no deben modificar la dinámica del aerosol, ni cambiar el estado tanto físico como químico de cada una de las partículas. Por eso resulta acertado proporcionar el muestreo isocinético, es decir, la succión de la muestra debe realizarse con la misma velocidad a lo largo de todo monitoreo. Esta observación resulta necesaria debido a que en la actualidad existen técnicas analíticas con gran sensibilidad para el estudio de las partículas, mismos que se han orientado consistentemente a obtener información cada vez mejor y más precisa acerca de la composición química de los aerosoles, en particular de los antropogénicos.

Los métodos analíticos mencionados también presentan una propiedad común: entre la información que proporciona, está el contenido de los elementos químicos presentes en la muestra analizada. Según sea la técnica, se obtendrán datos sobre distintos elementos. Por ejemplo, RBS es buena para conocer composición por elementos ligeros (como C, N y O); NRA es útil para analizar elementos muy ligeros (Li, Be, B, C, N, O, F); PIXE se usa para estudiar elementos más pesados que el Na (desde Mg hasta U, simultáneamente); ERDA mide contenidos de H y He; PESA la presencia de H; PIGE, también para elementos ligeros, al igual que NRA.

Hay que tomar en cuenta, sin embargo, que no tienen datos sobre el estado químico de los elementos (es decir, qué compuestos forman), sino sólo sobre la concentración de los elementos.

También estas técnicas pueden dividirse, según el trato que le dan a la muestra, en destructivas y no destructivas [16].

Técnicas NO destructivas

Dentro de estas técnicas, las utilizadas para estudiar la composición de los aerosoles son:

- Fluorescencia de rayos X (XRF)
- Análisis Instrumental por Activación con Neutrones. (INAA).
- Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE).

Técnicas destructivas

Estas técnicas se caracterizan por que su análisis comienza con la dilución de la muestra, contenida en filtros ó sustratos inorgánicos y orgánicos. Generalmente son empleados en estudios para determinar elementos como As, Ba, Cd, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V y Zn.

- Espectroscopia de Emisión Atómica (AES)
- Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS)
- Espectroscopia de Emisión con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP)

Existen otras técnicas para el estudio de aerosoles; sin embargo muchas de ellas son específicas para un compuesto o ciertos tipos de aerosoles. Por ejemplo, la espectroscopia de Masas (ICP-MS) y la dilución de isótopos (ID) son utilizados para la determinación de metales como Cd, Cu, Mn y Pb.

2.4.- Espectrometría PIXE

Es una técnica de origen nuclear basada en el uso de aceleradores de partículas. El nombre PIXE proviene del inglés Particle Induced X-ray Emission (Emisión de rayos X inducida por partículas). Se refiere a un proceso combinado en el que se generan rayos X como resultado de colisiones entre las partículas cargadas que bombardean a los átomos de una muestra.

Con PIXE es posible realizar análisis multielemental (para números atómicos, Z , mayores que 12), obteniendo como resultado las concentraciones absolutas de la muestra que se desea analizar; cuenta con la ventaja de tener una alta sensibilidad, por lo que pueden determinarse trazas elementales con una muestra pequeña; además la preparación de las muestras es fácil y rápida.

Puede combinarse con otras técnicas nucleares para detectar elementos más ligeros y tiene la característica de no ser destructiva. Durante el proceso analítico las muestras son sometidas a una transferencia de calor moderada equivalente a la pérdida de la energía del haz en la muestra; esta energía no ocasiona modificaciones apreciables al estado y composición de la muestra.

La espectrometría PIXE se ha aplicado a campos muy diversos como lo son la ciencia de materiales, arqueología, geología, medicina e investigaciones ambientales, entre otros. A continuación se presentan los fundamentos básicos de la espectrometría PIXE y se describe el procedimiento del análisis cuantitativo.

2.4.1.- Fundamentos básicos de la espectrometría PIXE

PIXE se basa en la ionización de las capas internas de un átomo (o blanco), originada por la incidencia de una partícula (también llamada proyectil), en este caso cargada positivamente. El ion incidente tiene energía suficiente como para arrancar un electrón de una capa muy interna del átomo.

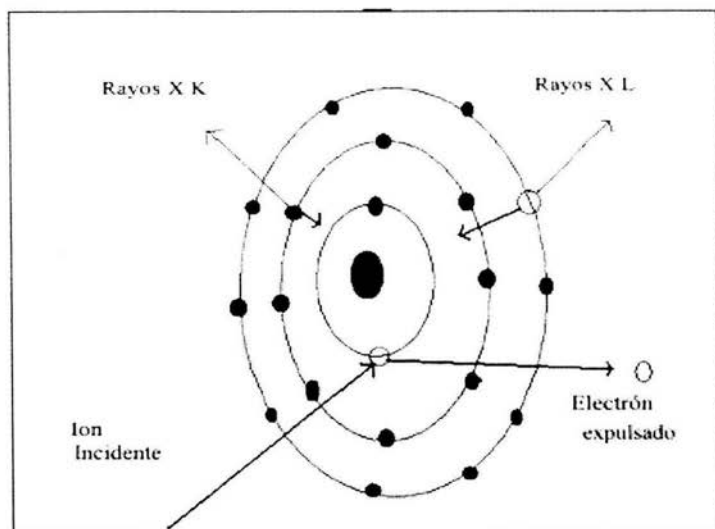


Figura 2.2.- Representación del principio físico de PIXE [17].

Como consecuencia de la salida del electrón, se tendrá un ion en un estado de excitación muy alto con un nivel vacío y muchos otros niveles ocupados. A medida que los electrones se reacomodan en el átomo, se pueden emitir líneas de rayos X, dependiendo del nivel al que corresponde dichos electrones. La energía del fotón de rayos X emitido es característica del elemento en cuestión; de este modo la medición de dicha energía proporciona información directa del elemento tratado.

Un átomo se caracteriza por tener cuatro números cuánticos que se pueden definir como:

- n = número cuántico principal
- l = número cuántico azimutal
- m = número cuántico magnético
- s = número cuántico del espín

El número cuántico n ($n = 1, 2, 3, \dots$) puede tomar cualquier valor positivo diferente de cero, en tanto que l ($l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$) puede ser cero y no puede ser mayor que $n-1$.

Es costumbre designar los valores de l por letras:

Valor de l	0	1	2	3	4	5
Letra correspondiente	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>

Por lo tanto, las combinaciones posibles de los valores de n y l desde $n = 1$ hasta $n = 4$ son:

Valor de n	1	2	3		4					
Valor de l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
Notación	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f

La notación de la tercera línea es la que se emplea comúnmente para la combinación particular de valores n y l ; el número corresponde al valor de n y la letra a la designación de valor de l .

Retomando el caso el átomo de la figura 2.2 y suponiendo que el electrón expulsado corresponde a la capa 1s (capa K); si un electrón de la capa L ($n=2$) brinca a la capa K, a la radiación emitida se denomina línea K_{α} . De manera similar, si un electrón de la capa M ($n=3$) brinca a la capa K, se emite una línea K_{β} . Como hay más de un nivel tanto en la capa L como en la capa M, habrá más de una línea K_{α} y más de una línea de K_{β} obedeciendo siempre las reglas que definen las transiciones permitidas.

Las líneas L se originan cuando electrones de las capas M, N, ... brincan a la capa L. Las líneas M aparecen cuando caen electrones de los niveles N, O, ... en el nivel M. La figura 2.3 muestra los niveles de energía adecuados para una emisión de rayos X.

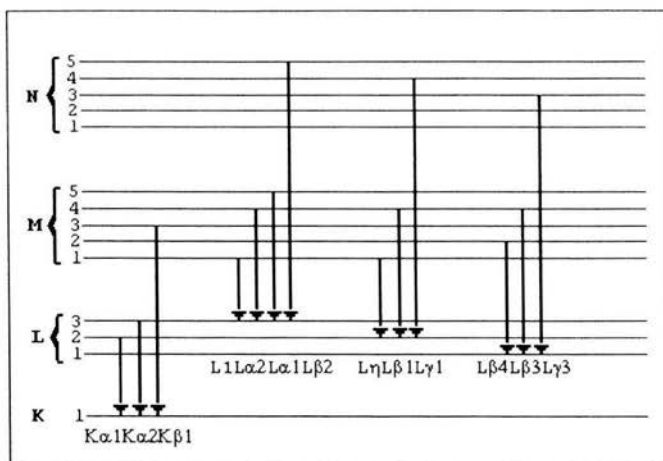


Figura 2.3 Transiciones atómicas para el análisis de PIXE [17]

Se define sección eficaz de producción de rayos X por inducción de partículas a la probabilidad de producir los fotones de rayos X de una línea en particular. Es una magnitud física que depende del proyectil, su energía de incidencia y el átomo en particular. Para las líneas K relaciona con la probabilidad de ionizar el átomo, o *sección eficaz de ionización*, a través de la ecuación:

$$\sigma_{xi} = \sigma_{i,k} \omega_k P_i \quad (2.1)$$

donde:

σ_{xi} = Sección eficaz de producción de rayos X

$\sigma_{i,k}$ = Sección eficaz de ionización

ω_k = Producción de fluorescencia o fluorescencia

P_i = Intensidad relativa de todas las posibles transiciones que producen radiación en la línea i.

Así mismo:

$$\omega_k = \frac{\text{Número total de fotones } X \text{ emitidos}}{\text{Número total de vacantes en la capa } k} \quad (2.2)$$

Para la producción de los rayos X las capas L, es necesario tomar en cuentas las transiciones no radiactivas entre las subcapas L₁, L₂, y L₃, llamadas transiciones Coster-Kronig. Estas transiciones dificultan la obtención de la expresión de $\sigma_{x,Li}$, ya que será necesario conocer las secciones de ionización y las fluorescencia para cada **subcapa**. [17]. A pesar de la complicación antes mencionada, es posible definir una fluorescencia promedio de la capa L, ω_L y la intensidad relativa de la radiación emitida en el subnivel i, de este modo se obtiene una ecuación análoga a la obtenida para la capa K:

$$\sigma_{x,Li} = \sigma_{i,L} \omega_L P_i \quad (3.3)$$

La sección eficaz de ionización no es una magnitud fácil de obtener, por lo que se han desarrollado varios modelos teóricos para calcularla [18].

2.5.- Instrumentación para PIXE

La instrumentación (dispositivos) puede representarse con la figura 4.6. De acuerdo al esquema, se produce un haz de partículas con energía de incidencia E₀, colimado por un sistema electro-óptico, proveniente de un acelerador electrostático. Se bombardea la muestra con un ángulo de incidencia θ_i con respecto a la normal a la superficie de la muestra. La muestra está compuesta por elementos k= 1,2,...n, con correspondiente número atómico Z_k y una concentración relativa dada por C(Z_k). El número de partículas incidentes para una cierta concentración acumulada se determina con un integrador de corriente.

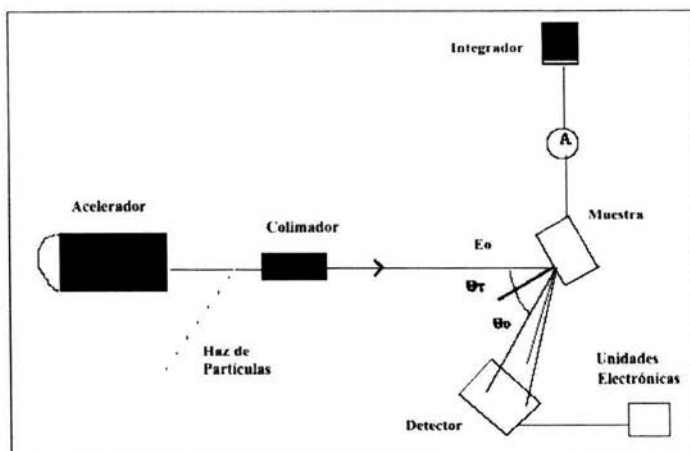


Figura 2.4. Representación esquemática del dispositivo empleado en PIXE.

Los rayos X característicos provenientes de la muestra tienen una energía $E_i(Z)$, excitados con la sección eficaz $\sigma_x(E_0)$ son registrados mediante un detector de estado sólido, del tipo Si(Li) o LEGe de alta pureza. El detector situado a un ángulo θ_0 absorbe la emisión con un ángulo sólido de $\Omega/4\pi$ y la señal en el detector se procesa con unidades electrónicas (FIGURA 2.5), específicamente un preamplificador, un amplificador, un analizador multicanal y una computadora que almacena la información.

El transporte del haz que bombardea la muestra y la detección de rayos X tiene lugar en un sistema de vacío producido por bombas turbomoleculares y mecánicas. La señal captada en el detector y procesada en el analizador multicanal constituirá el espectro de rayos X como consecuencia de la superposición de los picos. Este espectro estará constituido de líneas X con intensidad variable $Y(Z)$.

Finalmente, el espectro resultante se estudia con ayuda del programa de cómputo AXIL, que más adelante se explica.

Además de los rayos X producidos debido a las transiciones en los espectros, aparece una radiación de fondo. En particular, para PIXE estos rayos X característicos, son captados mediante el detector, (por ejemplo de tipo LEGe, marca Canberra, modelo 2026, con resolución de 150 eV a 5.9 keV).

La señal eléctrica producida por el detector la procesa su preamplificador adjunto, y un amplificador. Éste a su vez envía la señal hacia el analizador multicanal, el cual está compuesto por una tarjeta Oxford insertada en una computadora personal. La colección de los espectros de rayos X se logra mediante el programa PCA3 marca Oxford, con el cual es posible almacenarlos en el formato adecuado para su posterior deconvolución.

El haz de protones atraviesa el blanco e incide en una caja de Faraday para medir la corriente de dicho haz, lo cual servirá para determinar el número de iones incidentes sobre el blanco. Para ello la corriente se digitaliza y se integra electrónicamente.

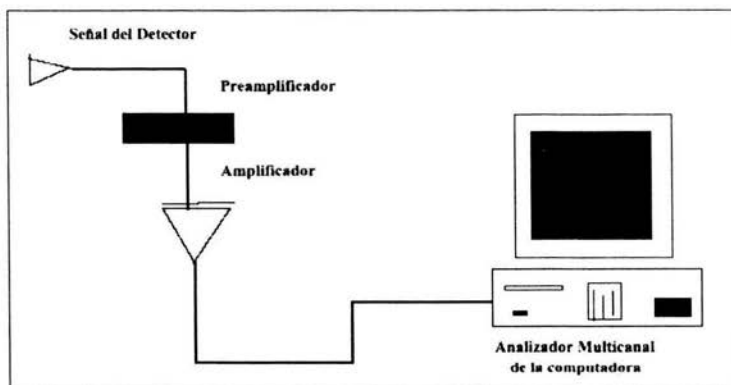


Figura 2.5. Arreglo de unidades electrónicas para el análisis con PIXE

La cámara de irradiación está construida en acero inoxidable y se encuentra al alto vacío, hecho mediante una bomba turbomolecular, trabajando a una presión típica de 10^{-5} torr. Entre el vacío de la cámara y el detector de rayos X hay una ventana de Mylar de $12 \pm (2) \mu\text{m}$ de espesor. Las muestras se montan en una regleta de aluminio, que permite colocar hasta 6 muestras por turno, y deslizable verticalmente. El diámetro del haz puede variar entre 1 mm y 5 mm, según el tipo estudio deseado (normalmente 5 mm para los filtros obtenidos con el SFU) [18].

Con la finalidad de efectuar el análisis elemental, se siguen los procedimientos descritos enseguida.

2.5.1.- Montaje de Muestras

Los filtros a analizar se montan en marcos de transparencia plásticos (marca Geppe, Ámsterdam, Holanda), los cuales constan de dos partes, una negra y una blanca. La cara del filtro con el depósito se instala hacia la parte negra del marco. Después se coloca en el marco una etiqueta con el mismo número de identificación del filtro, y además con una clasificación de color particular de acuerdo al sitio muestreado. Los marcos preparados se almacenan en carros porta-transparencias, para conducirlos al laboratorio donde se hacen los análisis.

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

2.5.2.- Calibración del sistema de detección de rayos X.

El sistema de detección de rayos X se calibra mediante la irradiación con un haz de protones (con energías típicas de entre 2.0 MeV y 2.5 MeV) de patrones elementales en forma de película delgada marca MicroMatter (Deer Harbor, WA, EUA). Las películas son de un espesor aproximado de $(50 \pm 5 \%) \mu\text{g}/\text{cm}^2$, depositadas sobre Mylar de $3.5 \mu\text{m}$ de espesor o Nuclepore (para el caso de Na, Cl, KI, CaF_2 , ScF_3). Los componentes de las películas son: Al, SiO, GaP, CuS, NaCl, KI, CaF_2 , ScF_3 , Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Bi, CsBr, Au, Pb y TlCl. Con estos patrones se obtienen curvas de respuesta del sistema de detección (en unidades de número de fotones de rayos X de un pico particular por cada microcoulomb del haz de iones y por cada $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ del elemento en cuestión, como función de su número atómico). Los últimos cuatro se usan para una curva basada en líneas L alrededor del Pb, mientras que el resto se refiere a una curva de líneas K.

La figura 3.6, muestra una curva de sensibilidad típica para estas últimas líneas. Para obtener una curva de sensibilidad apropiada es conveniente tomar tres espectros por elementos y se calcula la media.

Un espectro característico de un filtro expuesto a las partículas, se muestra en la figura 3.7.

En este trabajo se usó un haz de protones de 2.2 MeV, con el detector a 90° de la dirección del haz, y la normal a la superficie del blanco ésta a 45° con el mismo haz.

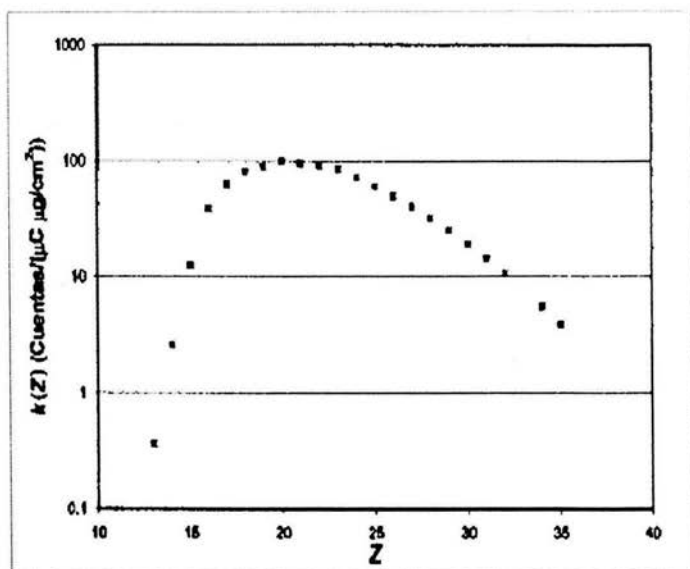


Figura 2.6. Curva de respuesta típica del sistema de detección de rayos X, en función del número atómico, para líneas K.

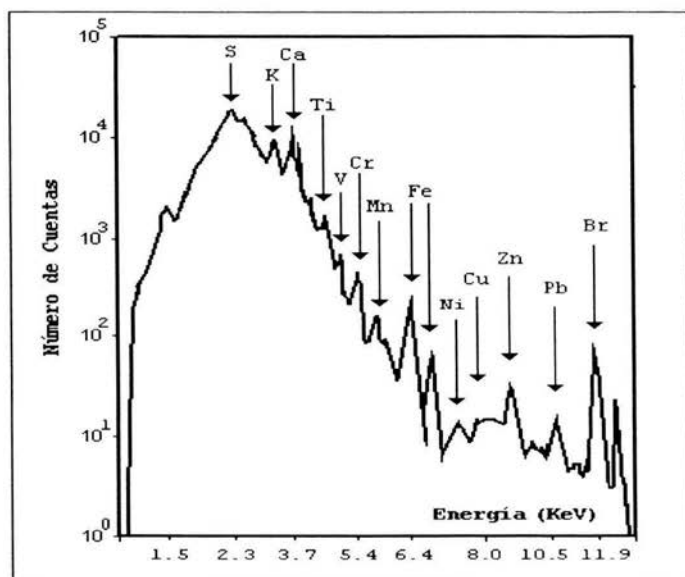


Figura 2.7. Espectro característico de PIXE, de un filtro conteniendo aerosoles atmosféricos.

2.5.3.- Programa Axil

Los espectros colectados se analizan mediante el programa de cómputo QXAS/AXIL, desarrollado por el Organismo Internacional de Energía Atómica [19].

Con él se obtiene la deconvolución de los espectros de rayos X por dispersión de energía obtenidos por medio de (PIXE). Esto se logra al obtener el área bajo la curva para cada pico del espectro, (de fondo continuo de rayos X y de forma aproximadamente gaussiana, visto en la figura del espectro), representando en número de cuentas, en una localización particular de energía para cada elemento. Es decir, permite establecer el fondo del espectro para que el área bajo cada pico sea sólo la que corresponde al elemento en cuestión. También es posible seleccionar una región en particular para determinar sólo los posibles elementos identificados en la muestra.

Además, permite hacer un ajuste de la radiación de fondo de rayos X, mediante la resta de un espectro de un filtro sin exponer o blanco, de tal modo que se obtenga una corrección.

CAPITULO 3

3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describen los dispositivos experimentales empleados durante el muestreo de los aerosoles atmosféricos. Se analiza el sistema utilizado para recolectar los elementos que componen a los aerosoles (sistema de unidad de filtros apilados, SFU); se describe la manera en la que se preparan los filtros antes y después de la exposición y por último, se estudia la forma de analizarlos, para lo cual se utiliza el acelerador Peletrón y las técnicas de origen nuclear.

3.1.- Unidad de Filtros Apilados SFU-500

Las unidades empleadas para la colección de muestras de aerosoles atmosféricos fueron proporcionadas y diseñadas por la Universidad de California en Davis, y se denominan SFU-500, Unidad de Filtros Apilados serie 500 [20]. Las características principales de estos equipos son su fácil manejo, transportación y la relación entre eficiencia y bajo costo.

El SFU ha sido usado desde 1976, en la U.C. de Davis y avalado por la EPA (*Environmental Protection Agency, E.U.A.*); además es también recomendado por el organismo Internacional de Energía Atómica para el análisis elemental de aerosoles mediante técnicas basadas en aceleradores de partícula (OIEA, 1995).

Este equipo es un colector de volumen bajo, cuyo principio consiste en la filtración selectiva, es decir, en la colecta de partículas en dos fracciones, por medio de las características de poro en los filtros de policarbonato [21].

Tal unidad está integrada por:

- 1.-Un portafiltros que contiene dos filtros: el primero captura partículas entre $2.5\ \mu\text{m}$ y $15\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{15}\text{-PM}_{2.5}$), el segundo partículas menores que $2.5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$).
- 2.-Una bomba que permite que circule el aire a través del filtro aproximadamente a 10 L/min.
- 3.-Una boquilla en la que se elimina partículas mayores de $15\ \mu\text{m}$; además, esta boquilla tiene una cubierta que impide el paso de partículas muy grandes o insectos.

4.-Un reloj de regulación semanal, que también se puede suplir por otro que registra el tiempo (en minutos) a partir del momento en que se encendió la unidad (Horómetro).

5.-Un rotámetro

6.-Un ventilador

7.-Interruptor.

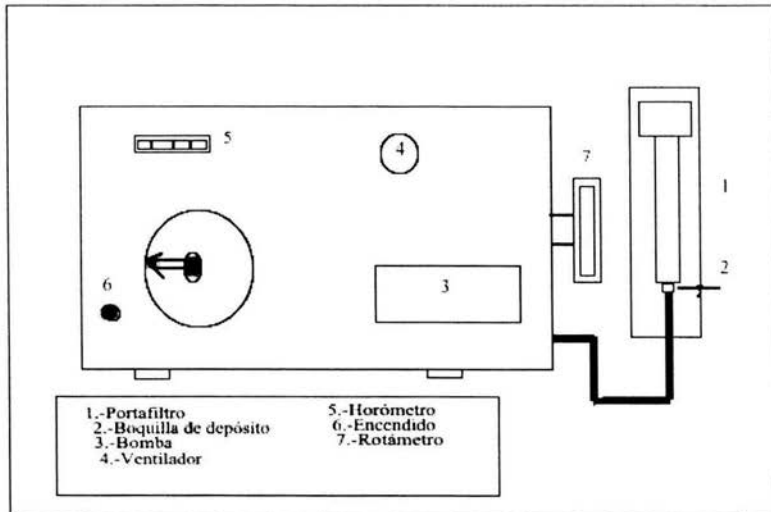


Figura 3.1. Esquema de una Unidad de Filtros Apilados (SFU).

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

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

El SFU consiste en dos filtros colocados en serie, los cuales absorben aire por medio de una bomba, su forma de colección, a través de su boquilla de depósito, asemeja el tracto respiratorio humano.

Las bombas utilizadas para estos equipos deben ser seleccionadas según sus características de tamaño, alta eficiencia y duración de colecta a flujos bajos, lo cual las hace ideales para aplicaciones en periodos de monitoreos largos.

El flujo de aire bombeado se ajusta mediante un rotámetro, el cual es un aparato que permite regular el flujo de aire a través del equipo. Mientras que el tiempo de operación se conoce mediante un reloj que indica el tiempo durante el cual estuvo funcionando la unidad, conocido como horómetro. Con esto es posible calcular el volumen total del aire que ingresó a través de los filtros.

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

3.1.2.- Filtros de Policarbonato

Es importante que los aerosoles sean colectados de manera eficiente; por tal motivo recientemente se han sido diseñado varios tipos de filtros especiales para hacer análisis con PIXE. Este es el caso de los filtros de policarbonato (Nuclepore). Para poder determinar que tipo de filtros a escoger se toman en cuenta las siguientes acciones: el haz de protones que bombardea la muestra generalmente no causa daños en ella, la atenuación de rayos X y la pérdida de energía del ion son tan pequeños que no introducen ningún error significativo y puede utilizarse la aproximación de blanco delgado.

Los filtros de policarbonato están hechos con diferente tamaño de poro y se usan para separar los aerosoles en tamaños diversos [22]. El diseño toma en cuenta la distribución del tamaño de los aerosoles. Los aerosoles de interés en este trabajo son los que tienen un comportamiento de la distribución bimodal. En la figura 4.2 se muestra esta característica.

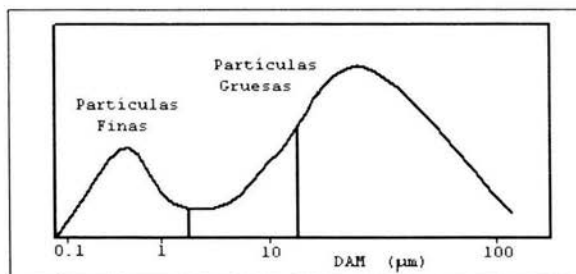


Figura 3.2. Distribución típica de aerosoles [23].

Las partículas gruesas o formadas mecánicamente con un diámetro promedio de 15 μm , son principalmente de origen natural y consiste típicamente de polvo levantado por el viento. Las partículas finas son principalmente antropogénicas. Estas dos distribuciones tienen diferentes efectos, razón por la cual conviene separar las dos fracciones. Las partículas finas penetran en el pulmón, en tanto las partículas gruesas se introducen en la nariz y garganta. Las propiedades de los filtros se presentan en la tabla siguiente:

Tabla 3.1.- Propiedades de los filtros utilizados

Especificación	Fracción Gruesa	Fracción Fina
Diámetro	47 mm	25 mm
Tamaño de poro	8 μm	0.4 μm
Material del filtro	Policarbonato	Policarbonato
Espesor	2.5 μm	2.5 μm
Marca y Modelo	Nuclepore 111114	Nuclepore 110607

El principio del sistema consiste en bombear aire a un flujo de 10 L/min, a través de un portafiltros, construido a su vez de dos portafiltros de policarbonato (modelos 420200 de 25 mm y 420400 de 47 mm, marca Nuclepore de C.C., Pleassanton, CA, U.S.A.). En dicho portafiltros se colocan dos filtros secuencialmente, uno de diámetro 47 mm, con poro de 8 μm y un segundo de 25 mm de diámetro con poro de 0.4 μm . La velocidad de 10 L/min, se determina a partir del punto de corte del poro de 8 μm .

El portafiltros se conecta a la boquilla que selecciona el tamaño de las partículas para que solo penetren aquéllas cuyo Diámetro Aerodinámico Medio (DAM) sea menor que $15\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{1.5}$). La boquilla de depósito, puede variar en su diseño (longitud y diámetro), en función del tamaño de partículas que se desee capturar.

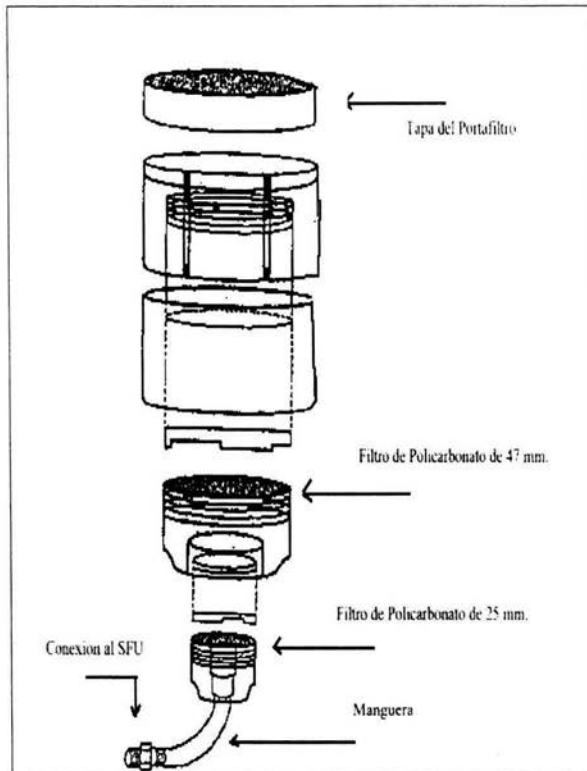


Figura 3.3.- Se ilustra, cómo los filtros son colocados en los portafiltros antes mencionados [24].

3.2.- Diseño del Experimento

3.2.1.- Sitios de Muestreo

El desarrollo experimental de este trabajo consistió de dos aspectos fundamentales: el primero, la colección de muestras en los tres lugares y segundo, el uso de la técnica PIXE para su análisis. Posteriormente se usó el programa AXIL [19], para interpretar los espectros obtenidos y finalmente obtener las concentraciones de cada elemento.

Para poder determinar la ubicación del sitio de muestreo, es necesario seguir una metodología de colecta de los filtros a exponer. Para llevar la colecta de muestras se deben tomar en cuenta varios aspectos, como la ubicación de las unidades, el tipo de filtros adecuados para el análisis con PIXE, la medición de las masas de los filtros, su almacenamiento y transporte, la colecta propiamente dicha y la descarga de los portafiltras.

La situación de la unidad de filtros apilados (SFU) debe cumplir con ciertas especificaciones para efectuar un buen muestreo. Entre ellas se puede citar que dicha unidad debe colocarse a una altura sobre el suelo entre 2 m y 15 m, debe protegerse de preferencia de la exposición directa a la luz solar y a la lluvia, no debe haber árboles a una distancia al menos de 1.5 m.

Para esto se puede utilizar mangueras que no reduzca demasiado el flujo de aire, como, por ejemplo, las elaboradas de neopreno. La unidad de SFU funciona con corriente alterna, 120/60 Hz.

Al seleccionar el sitio de muestreo, y para efectuar un correcto monitoreo, se le asigna una clave de cuatro caracteres, para la identificación posterior de los filtros expuestos en ese lugar.

Para estudiar las características de los aerosoles presentes en la ZMCM se escogieron tres áreas de la misma. La elección de los lugares se hizo considerando que se sospecha de un elevado nivel de contaminación en ellos, los tres lugares señalados son: Ciudad Universitaria (Instituto de Física (UNAM), zona sur), el edificio sede del Programa Universitario de Estudios Sobre la Ciudad (Centro Histórico de la Ciudad de México, zona centro), la estación de la RAMA en La Villa (zona norte).

Las características de estos tres lugares se describen en la siguiente tabla:

Tabla 3.2. Características de los lugares de monitoreo

Sitio	Latitud	Longitud	Altitud Aprox. (m)	Intensidad de Transito	Distancia ala Industria (km)	Otras característ icas
C.U.	19°18'N	99°10'W	2300	Medio	2	Zona escolar
Centro	19°24'N	99°16'W	2400	Alto	8	Congestio namiento vehicular
RAMA	19°30'N	99°8'W	2300	Medio	5	Zona resid.

Los muestreos se iniciaron el 20 junio de 2001, y debieron continuar por un lapso de tres meses, en días alternados (el cambio de muestra se realiza cada tercer día); las muestras se colectan por un lapso de 24 h, comenzando a las 8:00 h, simultáneamente en los tres sitios. Las muestras fueron colectadas directamente del ambiente mediante una bomba que contiene la unidad SFU, que succiona aire. Las partículas sólidas se depositan en dos tipos de filtros y su distinción se debe al tamaño de poro de los mismos.

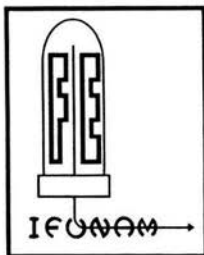
3.3.-Procedimiento y Tratamiento de las Muestras.

3.3.1.-Medición de la masa de los filtros

Para esta etapa se emplea una electrobalanza Ohaus, modelo 200GD, con resolución de 10 μg . La balanza se debió haber encendido al menos una media hora antes de comenzar a medir las masas. Cada seis meses se efectúa una calibración de la balanza, según el método propuesto por el fabricante. Para ello se utilizan dos pesas de clase 1 de 10 g y 30 g. los filtros se extraen de la caja en la cual vienen empacadas por el fabricante utilizando pinzas metálicas. Debe señalarse que la cara brillante del filtro es donde se depositarán las partículas. Cada filtro, antes de introducirse en la balanza, se expone a una irradiación con partículas alfa emitidas por un irradiador de ^{210}Po , con una rejilla de policarbonato entre el filtro y la fuente. Esto se hace para eliminar la carga electrostática en los filtros. Después se introduce el filtro en la electrobalanza, se cierran las puertas de ésta, y se aguarda alrededor de 1 min hasta que se estabiliza la lectura. Una vez medida la masa del filtro, se anota en la bitácora y se monta el filtro dentro de la sección adecuada del portafiltros. Debe tenerse el cuidado de colocar un soporte de polipropileno (25 mm de diámetro) debajo del filtro que contendrá la fracción fina, para lograr que el depósito sobre él sea uniforme. Dependiendo del estudio específico del que se trate, cada uno de los filtros tiene una clave que lo identifica, al igual que otra para los portafiltros. Por cada caja de filtros usada se guarda uno limpio, en la misma caja, como referencia (“blanco”). Éstos se utilizan para tener información de filtros solamente expuestos en el lugar de muestreo, es decir, sin que absorban flujos de aire, utilizados como referencia del lugar; son los llamados blancos de campo.

3.3.2.- Almacenamiento y transporte del portafiltros.

El portafiltros tiene una tapa que impide la exposición directa del filtro al exterior. Los portafiltros cargados se guardan en cajas de plásticos selladas herméticamente. Al guardar el filtro, es necesario incluir la **hoja de registro** de los filtros (figura 4.4.). En la hoja se escribe también el nombre del sitio donde se expondrán los filtros, incluyendo su clave. Dependiendo del sitio donde se tome la muestra, probablemente existe una persona encargada de recibir el portafiltros para llevarlo al sitio e instalarlo. En la bitácora del laboratorio se anota la fecha y hora de entrega por parte del responsable, junto con la clave del portafiltros y la clave del sitio.



INSTITUTO DE FISICA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
DEPARTAMENTO DE FISICA EXPERIMENTAL
Apartado Postal 20-364
México, D.F. 01000
TEL (55)5622-5005; 5622-5029
FAX: (55)5 622-5009

HOJA DE REGISTRO
RED DE MONITOREO DE AEROSOLES FINOS

Localización

Sitio: _____ Nombre de Sitio: _____
Filtro: _____ Fecha de carga en
IFUNAM: _____

Fecha y Hora de Cambios de Portafiltros

Desde: Día: _____ Hora: _____ Hasta: Día _____
Hora: _____

Lectura del Medidor

Inicio: _____ min (La última cifra en el medidor son décimas de minuto)

Final: _____ min

Tiempo Transcurrido: _____ min

Flujo

Flujo inicial: _____ litros/min

Flujo final: _____ litros/min

(El flujo inicial deben ser 10 L/min, marcados por la parte superior de la esfera)

Condiciones del día en que se toma la muestra

Condición de la caja de la unidad

Seca Húmeda Hielo Nieve

Condición del tiempo

Normal Lluvia Polvo Neblina Nieve

Cielo

Despejado Medio nublado Nublado

Visibilidad

Limpio Humo Bruma Polvo

Viento

Quieto Brisa Viento intenso

Comentarios del operador

Operador _____

Figura 3.4. Hoja de registro para un portafiltros

3.3.3.-Colección de la Muestras

El operador de la unidad debe extraer el portafiltros, retirar cuidadosamente la tapa, y conectarlo a la parte inferior de la boquilla, sujetándolo con una banda de hule. Debe anotar la hora de inicio del muestreo en la hoja de registro y escribir también la lectura inicial del reloj del SFU. Entonces, se enciende la unidad y se ajusta el flujo mediante la válvula del rotámetro, hasta que se tenga la lectura de 10 L/min. Este flujo se escribe en la hoja de registro.

Además, se toma nota de la situación meteorológica del inicio, así como de cualquier situación peculiar. También se escribe el nombre del operador. Al terminarse el período de muestreo, el operador debe verificar cuál es el flujo en el rotámetro y anotarlo en la hoja de registro. Después, se apaga la unidad, se retira el portafiltros, colocando su tapa e introduciendo en su caja protectora. Se anota la hora final del muestreo y cualquier situación anómala.

3.3.4.- Devolución de los portafiltros expuesto.

Una vez que se han expuesto los filtros, se devuelven al Instituto de Física, donde se revisa que la hoja de registro contenga todos los datos necesarios. En la bitácora del laboratorio se registra la fecha y hora de recepción, así como el nombre de las personas que entregan y reciben.

3.3.5.- Descarga de los portafiltros

Los filtros expuestos se retiran en un lapso no mayor a tres días desde su devolución. Para ello, se extraen del portafiltros, comenzando por la fracción fina, cuya masa se mide en la electrobalanza sin exponerlo a la radiación alfa de la fuente de ^{210}Po . Después de medir su masa se almacena el filtro en una caja Petri limpia, debidamente etiquetada (con el número del filtro y la etiqueta del color correspondiente al sitio de muestreo). A continuación se retira el filtro con la fracción gruesa y se mide su masa, sin exponerlo a la radiación alfa de la fuente de ^{210}Po . Igualmente, se guarda en una caja Petri limpia, con su etiqueta. Las cajas con los filtros se almacenan en una gaveta limpia, para proceder a su análisis en el acelerador Peletrón.

3.4.- Análisis Elemental

3.4.1.-Arreglo Experimental para el Análisis en el laboratorio

El análisis de las muestras fue realizado con el acelerador Peletrón del IFUNAM, con ayuda del personal del Departamento de Física Experimental de este laboratorio. Este análisis se lleva a cabo en una cámara especial (figura 4.5). La cámara está provista de un portamuestras con capacidad para 7 muestras, diseñado así con la finalidad de agilizar el análisis, pues cada vez que el portamuestras se introduce a la cámara debe hacerse vacío en la misma. También dentro de la cámara se encuentra el detector Ge de alta pureza, que opera en conjunto con un sistema electrónico para finalmente obtener el espectro de rayos X característicos. En lo que sigue se explica las consideraciones hechas respecto a portamuestras del sistema de detección [25].

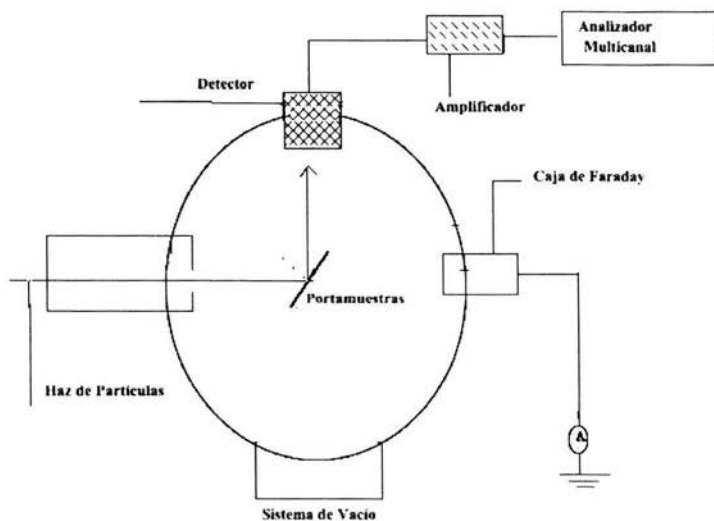


Figura 3.5. Cámara de irradiación para el análisis con PIXE.

El detector de Ge es parte fundamental en el análisis; sus características se mencionan en la sección 3.4.2.1. Para obtener información confiable es necesario conocer la sensibilidad en función del número atómico de los elementos en la muestra, la cual a su vez es función de la eficiencia del detector.

El portamuestras utilizado tiene lugar para cargar seis muestras a la vez, lo que permite agilizar el análisis de los filtros.

3.4.2.- Sistema de Detección.

El análisis de un espectro de energía de los rayos X que incide sobre un detector de radiación depende fundamentalmente de la posibilidad de amplificar y dar forma a los pulsos que provienen del detector. Para ello se asocia un serie de circuitos electrónicos que permiten dar esas formas y amplificaciones a las señales producidas en el detector.

El sistema de detección está compuesto por un detector de estado sólido, un preamplificador, un amplificador, un analizador multicanal y una computadora.

3.4.2.1.- Detector de Ge de alta pureza.

Una pastilla detectora de Ge consta de una tableta de semiconductor intrínseco i colocada entre dos obleas delgadas de semiconductores extrínsecos: una tipo p (exceso de huecos) y otra de tipo n (exceso de electrones). Este arreglo se conoce como diodo $p-i-n$, y para operarlo como detector de rayos X se requiere la aplicación de un voltaje de polarización inverso [25]

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

3.4.2.2.- Preamplificador

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

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

3.4.2.3.- Amplificador

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

3.4.2.4.- Analizador Multicanal (MCA)

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

En este trabajo se usó un haz de protones de 2.2 MeV, con una corriente aproximada de 5 nA y una carga de $\sim 200 \mu\text{C}$ acumulados, con el detector a 90° de la dirección del haz, y la normal a la superficie del blanco está a 45° con el mismo haz.

CAPITULO 4

Resultados y Discusión.

Los resultados obtenidos en este estudio fueron divididos de acuerdo con los siguientes puntos obtenidos.

- Análisis Gravimétrico.
- Cálculo de Concentraciones elementales.
- Análisis de Varianza
- Análisis de Cúmulos

4.1.- Análisis Gravimétrico

Mediante resultados de colecta de muestras a partir de análisis gravimétricos podemos obtener la concentración en PM_{10} y $PM_{2.5}$ para cada una de las zonas en estudio.

(Para este estudio se utilizaron unas boquillas que permitieran un estudio de PM_{15} - $PM_{2.5}$ y $PM_{2.5}$). Esto se logra a partir de los datos de: Volumen absorbido (V_{abs}) obtenidos con la diferencia de los flujos tanto inicial (F_i) y final (F_f) debidamente corregidos mediante las gráficas de calibración de cada uno de los equipos, durante cierto tiempo de monitoreo (T), generalmente de 24 horas, como ya se explicó. Con la diferencia de masa del filtro anterior (M_i) y posterior (M_f) al muestreo, mediante las ecuaciones:

$$\text{Diferencia de Masas} \quad M_t = M_f - M_i \quad (4.1)$$

$$\text{Flujo promedio corregido} \quad F_{pc} = (F_f - F_i) / 2 \quad (4.2)$$

$$\text{Volumen absorbido} \quad V_{abs} = F_{pc} / T \quad (4.3)$$

$$\text{Concentración} \quad C = M_t / V_{abs} \quad (4.4)$$

Los resultados de estas mediciones están en las tablas 4.1.2.2. y 4.1.2.3, junto con los datos de concentraciones elementales.

4.1.1.- Cálculo de Concentraciones Elementales

En términos generales, los espectros de rayos X por dispersión de energía tienen picos aproximadamente Gaussianos correspondientes a cada una de las líneas de emisión características de cada átomo, que componen a cada muestra estudiada.

Estos picos se encuentran superpuestos con un fondo continuo de radiación. Para obtener la cantidad o intensidad de los rayos X registrados en cada línea de emisión presentes en el espectro, se debe proceder a sustraer el fondo de radiación e integrar el número de cuentas de cada pico, es decir, las áreas de cada pico de rayos X, con sus respectivas incertidumbres.

Esto lo efectúa el programa de computo QXAS/AXIL [19], desarrollado por el Organismo Internacional de Energía Atómica. Con él se obtienen las áreas de cada pico de rayos X, con sus respectivas incertidumbres, por medio del método de mínimos cuadrados no lineales, una función continua al fondo de radiación y funciones aproximadamente gaussianas a los picos. Las áreas se convierten entonces en contenidos elementales (en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, del elemento) usando la carga integrada y la curva de respuesta del sistema de detección. Aquí mismo se incluye el volumen bombeado durante la toma de la muestra para calcular el contenido por cada metro cúbico de aire, considerando el área total del filtro. La siguiente expresión relaciona todas estas variables:

$$C_i = \frac{N_{x,i} A}{K Q V} \quad (4.5)$$

donde C_i es la concentración del elemento i , $N_{x,i}$ es el número de fotones en el pico de rayos X del elemento i , A es el área del filtro, K es la respuesta del detector para ese elemento, Q es la carga total incidente y V es el volumen bombeado.

Para el caso de las muestras que contienen los elementos Titanio y Vanadio, con números atómicos 22 y 23 respectivamente, es necesario hacer una corrección para obtener el número de fotones $N_{x,i}$, debido a que en los espectros obtenidos se traslapan los picos de la K_{α} del Vanadio y la K_{β} del Titanio, mediante la siguiente ecuación:

$$N_{v,ka} = N_{v,ka,Medido} - 0.1427N_{Ti,K\alpha} \quad (4.6)$$

En que $N_{v,K\alpha}$ es el número real de fotones de la línea K_{α} de V captados por el detector, $N_{v,K\alpha,Medido}$ es el número de fotones en el pico dentro del espectro correspondiente a la energía de la de V y $N_{Ti,K\alpha}$ es el número de fotones registrados para la línea K_{α} de Ti. El factor 0.1427 proviene del cociente K_{β}/K_{α} para Ti.

Para facilitar el trabajo se usa una hoja de cálculo del programa de Microsoft Excel.

Para esta parte del trabajo experimental se contó con filtros expuestos en las tres zonas en estudio (Norte, Centro y Sur).

El análisis de un filtro de fracción fina se muestra en la tabla 4.1.2.1., donde sus símbolos siguen la nomenclatura utilizada en la ecuación 4.5.

Tabla 4.1.1.1.- Resultados del Análisis elemental de un Filtro (25-ZN-10, Espectro 6122841)

Número Atómico	Q	K	$N_{x,i}$	C.filtro ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Área (cm^2)	Masa (μg)	Volumen (m^3)	Conc. ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	Incertidum. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
15	250	17.61	3500	0.7948	15.90	12.6405	26.75	0.4726	5.09E-05
16	250	48.86	50498	4.3106	15.90	68.5568	26.75	2.5632	5.09E-04
17	250	78.08		0	15.90	0	26.75	0	
18	250	110.86	8587	0.3098	15.90	4.9275	26.75	0.1842	4.67E-06
19	250	143.87	7904	0.2197	15.90	3.4950	26.75	0.1307	2.43E-06
20	250	117.50		0	15.90	0	26.75	0	
21	250	112.43	1076	0.0383	15.90	0.6088	26.75	0.0228	2.8E-07
22	250	85.12	4921.5	0.0348	15.90	0.5539	26.75	0.0207	3.42E-06
23	250	90.99	745	0.0328	15.90	0.5209	26.75	0.0195	2.85E-07
24	250	77.54	297	0.0153	15.90	0.2437	26.75	0.0091	1.46E-07
25	250	59.80	14672	0.9813	15.90	5.6074	26.75	0.5835	3.87E-05
26	250	50.45		0	15.90	0	26.75	0	
27	250	43.39	284	0.0262	15.90	0.4164	26.75	0.0156	4.46E-07
28	250	31.96		0	15.90	0	26.75	0	
29	250	25.55	37	0.0058	15.90	0.0921	26.75	0.0034	1.61E-07
30	250	17.43		0	15.90	0	26.75	0	
31	250	14.62		0	15.90	0	26.75	0	
32	250	6.48		0	15.90	0	26.75	0	
33	250	4.99	21	0.0168	15.90	0.2678	26.75	0.0100	2.40E-06

Incertidumbres Experimentales

Los cálculos de las concentraciones requieren una evaluación de la incertidumbre típica combinada. Para este caso, las cantidades de entrada son independientes, es decir, no existe alguna correlación entre ellas.

Así, la incertidumbre típica combinada se obtiene mediante la combinación de las incertidumbres típicas de las cantidades originales y alguna relación funcional entre ellas, de la cual se obtiene una nueva cantidad.

La incertidumbre típica de y , donde y es la estimación del mensurado Y , y por tanto el resultado de una medición, se obtiene al combinar apropiadamente las incertidumbres típicas de las estimaciones de entrada x_1, x_2, \dots, x_n . Donde la incertidumbre típica se denota por $U_c(y)$. De tal forma se obtiene la siguiente ecuación conocida como Ley de la Propagación de la Incertidumbre [26].

$$U_c(y) = \left[\sum \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 * U^2(X_i) \right]^{1/2} \quad (4.7)$$

En la cual f es la función y cada una de las x_{is} , es una incertidumbre típica evaluada.

Los datos obtenidos para el periodo de Junio a Septiembre del 2001, corresponden a las tres zonas donde se llevó a cabo el monitoreo, y son las siguientes:

Para las partículas finas o $PM_{2.5}$, se registraron las concentraciones mostradas en la tabla 4.1.2.2 y para la fracción gruesa (PM_{15} - $PM_{2.5}$), se tiene en la tabla 4.1.2.3. Ambas tablas contienen las concentraciones promedio medidas en cada sitio.

Tabla 4.1.2.2.- Concentraciones Elementales para la fracción fina (PM_{2.5}), durante un muestreo de 24 horas.

Elemento	Zona Sur	Zona centro	Zona Norte
Muestras	31	37	20
Masa (µg/m ³)	5.2 (0.4) ^a	7.2 (0.4)	33^c (3)
S	287 ^b (22)	353 (33)	459 (60)
Cl	0.9 (0.3)	13 (7)	5.4 (1)
K	38 (39)	90 (22)	76 (7)
Ca	57 (5)	82 (6)	103 (9)
Ti	4.7 (0.4)	5.8 (0.4)	7.2 (0.7)
V	1.6 (0.3)	2.4 (0.4)	3.7 (0.7)
Cr	1.9 (0.1)	3.1 (0.2)	2.8 (0.3)
Mn	2.4 (0.4)	4.7 (0.7)	5.3 (0.9)
Fe	53 (5)	72 (6)	91 (8)
Ni	0.4 (0.1)	0.5 (0.1)	0.8 (0.1)
Cu	3.1 (0.3)	11 (1)	7.6 (0.8)
Zn	17 (3)	70 (8)	69 (8)
Se	0.5 (0.1)	1.1 (0.3)	0.6 (0.1)
Pb	9.2 (1.1)	24 (3)	22 (5)

Tabla 4.1.2.3.- Concentraciones Elementales para fracción gruesa (PM₁₅-PM_{2.5}), durante un muestreo de 24 horas.

Elemento	Zona Sur	Zona centro	Zona Norte
Muestras	35	35	21
Masa (µg/m ³)	8.4 (2.7) ^a	11.4 (0.6)	42 (4)
Si	255 (44)	327 (54)	319 (59)
S	53 ^b (5)	179 (26)	176 (65)
Cl	37 (5)	189 (31)	131 (62)
K	40 (4)	170^c (28)	106 (29)
Ca	239 (19)	491 (45)	560 (100)
Ti	12.8 (0.9)	18 (1)	26 (3)
V	2.1 (0.4)	2.6 (0.6)	3.4 (0.4)
Cr	3.8 (0.4)	5.2 (0.5)	6.5 (0.7)
Mn	4.1 (0.3)	7.8 (0.7)	13 (4)
Fe	119 (10)	192 (15)	266 (349)
Ni	0.3 (0.1)	2.0 (0.3)	1.6 (0.4)
Cu	1.6 (0.2)	6.1 (0.6)	6.6 (1.9)
Zn	8.4 (0.9)	75 (13)	45 (12)
Pb	ND	6.7 (0.6)	14 (5)

¹ El número entre paréntesis (a) indica la incertidumbre tipo A.

² Las cantidades indicadas con tipo de letra *cursiva* (b), representan las concentraciones más bajas encontradas en los sitios de muestreo.

³ Las cantidades indicadas con tipo de letra **negrita** (c), representan las concentraciones más altas encontradas en los sitios de muestreo

4.2.- Análisis de Varianza.

En la mayoría de los experimentos se estudia el efecto de una o más variables independientes sobre una respuesta. Las variables independientes controladas en un experimento reciben el nombre de *factores*, y el nivel de intensidad de un factor se denomina nivel del factor.

Comenzaremos con un estudio de procedimiento conocido como *análisis de varianza*. Como el nombre lo indica, el procedimiento de análisis de varianza consiste en analizar la variación que hay en un conjunto de respuestas y asignar porciones de esta variación a cada conjunto de variables independientes. Esto implica que las variables de respuesta cambian como consecuencia de la variación de un conjunto de variables independientes, algunas de valor conocido. El objetivo del análisis de varianza consiste en localizar las variables independientes importantes y determinar cómo afectan la respuesta [27] [28].

A continuación se muestran como ejemplo, los resultados obtenidos para la prueba de análisis de varianza, donde sólo se tomaron los datos de concentración de las masas de la fracción fina ($PM_{2.5}$), por ser estos en los que se observan mayor diferencias con respecto a los demás sitios de muestreo. La descripción del procedimiento y las ecuaciones se encuentran en el apéndice A.

Planteamiento del problema.

Se utilizó un método de recolección para partículas suspendidas en tres zonas de la Ciudad de México y al final de un periodo específico a las muestras se les aplicó un estudio para poder determinar su concentración. Como resultado de la variabilidad de los sitios experimentales (debido a muestreos inconclusos, fallas eléctricas, etc.), la cantidad de muestras varió de una zona a otra. Los datos que se muestran en tabla 4.1.2.2. Proporcionan suficiente evidencia para concluir que los promedios de concentraciones que se obtienen en las tres zonas de muestreo son diferentes.

Uno de los objetivos de una prueba estadística es el de probar una hipótesis relacionada con los valores de uno o más parámetros poblacionales.

A continuación se debe plantear la hipótesis nula y hipótesis alterna, la verificación de la hipótesis alterna, se consigue demostrando (con los datos de la muestra como evidencia) que la hipótesis contraria de la hipótesis alterna, llamada hipótesis nula, es falsa.

Para nuestro estudio se denotara la hipótesis nula como H_0 , donde nos planteara la hipótesis de que las concentraciones promedio de los tres sitios son iguales, contra la hipótesis alterna que nos dice las concentraciones promedio son diferentes en los tres sitios de muestreo.

$$H_0: \mu_{zs} = \mu_{zc} = \mu_{zn}$$

$$H_1: \mu_{zs} \neq \mu_{zc} \neq \mu_{zn}$$

donde μ es la media del sitio. Los valores observados de las cantidades que se requieren para calcular el valor estadístico F se muestran en la siguiente tabla: (La descripción del procedimiento y las ecuaciones se encuentran en el apéndice A.). El número final F es el importante, pues señala si las hipótesis son correctas o no.

Los valores que se requieren para calcular el valor del estadístico F son: en la primera columna muestra la corrección de la media; la segunda muestra la sumas de los cuadrados de las desviaciones; la tercera columna muestra la suma de cuadrados del tratamiento; la siguiente columna contiene información sobre la suma de los cuadrados medios del error; la quinta y sexta columnas muestran el valor de los cuadrados medios para el tratamiento y el error, respectivamente. Por lo general, la séptima columna muestra un valor calculado de F.

Tabla 4.2.1.- Ejemplo de resultados obtenidos de la prueba de análisis de varianza para la fracción fina ($PM_{2.5}$), en la concentración de masa.

CM	SS total	SST	SSE	MST	MSE	F
1684.75	392.77	968.60	1108.92	484.30	123.21	39.31

El nivel de significancia alcanzado está determinado por el valor $p = P(F)$. Si se emplea la tabla 7 del apéndice III de la referencia [27], con tres grados de libertad en el numerador y 90 grados de libertad en el denominador, se observa un valor de 3.11. Por consiguiente, si se escoge $\alpha = 0.05$, se rechaza la hipótesis nula y es posible concluir que hay suficiente evidencia para afirmar que se obtiene diferencia de promedios de concentraciones con cada uno de las tres zonas en estudio.

Tabla 4.2.2.-Tabla Andeva de resultados

F.V.	SST	g.l.	MST	Fc	α	Ft	Criterio	Decisión
Factor	968.604	2	484.602	39.31	0.05	3.11	FC>Ft	Ho se rechaza
Error	1108.923	90	123.21					
Total	2077.527	92						

Los cálculos para análisis de varianza normalmente se presentan en una tabla de análisis de varianza (andeva ó anova). La tabla para el diseño del problema anterior que permite comparar las μ medias de tratamiento, se muestra en la tabla 4.2.2.

La primera columna muestra la fuente de variación; la segunda muestra la suma de los cuadrados de las desviaciones; la tercera columna muestra los grados de libertad; la siguiente columna contiene información sobre la suma de los cuadrados medios y del error; la quinta y sexta columnas muestran el valor de F de tablas y el valor de significancia, respectivamente. Por lo general, la séptima columna muestra un valor calculado de F, en el cual se comparan MST y MSE. Se advierte que los grados de libertad y las sumas de los cuadrados se suman a los totales respectivos.

En la tabla 4.2.3 se muestran los resultados de análisis de varianza para cada uno de los sitios de muestreo.

Tabla 4.2.3.- Tabla de resultados de análisis de varianza para los sitios de muestreo, para concentraciones de masa.

Zona	Sur	Centro	Norte
Masa (μm^3)	5.2	7.2	33

Donde se observa que la zona Norte es la de mayor concentración. Al aplicar esta técnica estadística a las concentraciones elementales, se encuentran diferencias, de acuerdo a lo mostrado en las tablas 4.1.2.2 y 4.1.2.3.

Conclusión.

La prueba de análisis de varianza indica que hay evidencia suficiente para que exista diferencia de promedio de concentraciones en los tres sitios.

4.3.- Análisis de Cúmulos.

4.3.1.- Dendrogramas.

Un método de análisis multivariado que ofrece facilidad en la identificación entre los elementos detectados en un estudio de aerosoles atmosféricos (y aplicables a otras áreas, como la arqueología), es el análisis de cúmulos (CA). Existe una diversidad de técnicas que pueden caer dentro de esta clasificación, aunque una de las más usadas es el cálculo y dibujo de *dendrogramas* o árboles jerárquicos, que contienen la información acerca de correlaciones entre elementos o grupos de ellos. Así, de una manera gráfica, es posible agrupar a los elementos de acuerdo a sus orígenes, fuentes emisoras, o asociando factores que influyen en la concentración de determinada elementos en el receptor. En esta sección se describe brevemente un método para el trazado de dendrogramas.

4.3.2.- Cálculo de dendrogramas.

Para trazar un dendrograma que incluya un cierto número de elementos, es necesario partir de una matriz de concentraciones, desde la cual se calcula la matriz de correlación R. Estas correlaciones se conocen como las *r de Pearson*. En dicha matriz deben identificarse los valores más altos, para identificar los grupos presentes en el análisis. Una vez que se han reconocido los grupos, debe utilizarse la siguiente ecuación para calcular la correlación entre dos grupos:

$$h_{s,t} = \frac{\sum_{i=1}^{n+m} r_i}{\sqrt{n + 2 \sum_{j=1}^n r_j} * \sqrt{m + 2 \sum_{k=1}^m r_k}} \quad (4.8)$$

en donde, $h_{s,t}$ es la correlación entre los grupos s y t, n (m) es el número de elementos en los grupos s(t), la suma sobre j(k) incluye las correlaciones de todos los elementos del grupo s(t), mientras que la suma sobre i incluye sólo las correlaciones entre todos los elementos del grupo s con todo los elementos del grupo t. Para efectuar el cálculo debe procederse desde los grupos (o elementos) más correlacionados hasta los menos correlacionados.

A este método de cálculo de las correlaciones se le conoce como *promedio ponderado entre pares de grupos*. Debe observarse que se ha utilizado el número de elementos de cada grupo como un peso en el cálculo de las distancias. Existen otros métodos para agrupar a los elementos, como son el de *ligadura simple* (se usa la correlación más alta entre los elementos del grupo), la *ligadura completa* (se utiliza la correlación más pequeña que haya entre los elementos del grupo), y el *promedio no ponderado entre pares de grupos* (como el método descrito por la ecuación (4.8), pero sin pensar en el número de elementos en el grupo).

Los resultados obtenidos a partir del análisis de cúmulos se ejemplifican en las figuras 4.1 a 4.3, para cada una de las sitios de muestreo. Sólo se tomaron los valores de la fracción fina ($PM_{2.5}$), debido a que en estos aerosoles se encuentran las diferencias más significativas.

Para saber con más detalle acerca del procedimiento para elaborar un dendrograma, revisar el Apéndice B. [29]

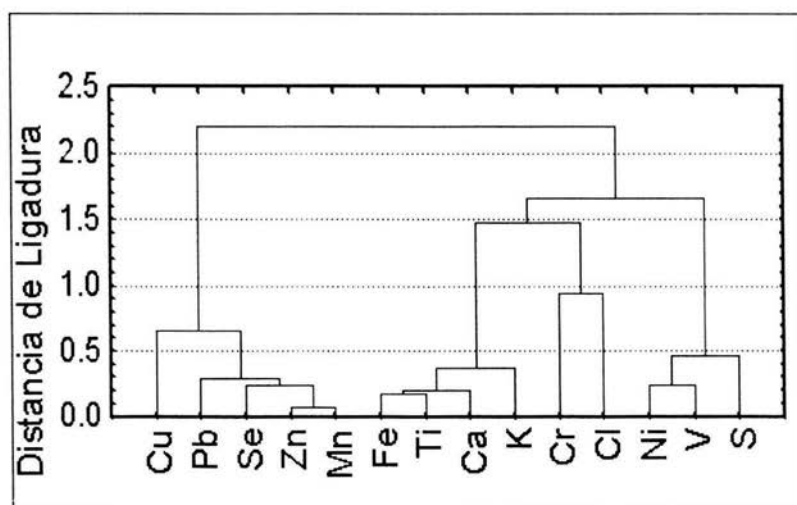


Figura 4.1 Dendrograma de la fracción fina de aerosoles colectada en la zona sur de la Ciudad de México, utilizando la correlación de r-Pearson y el método de Ward.

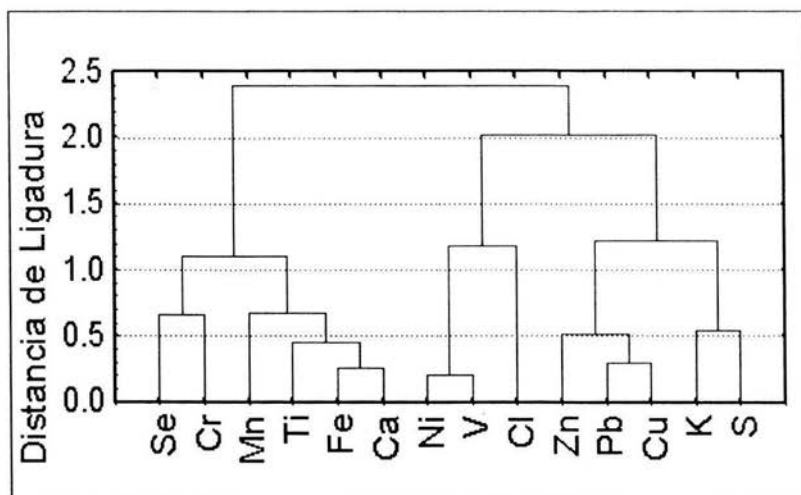


Figura 4.2 Dendrograma de la fracción fina de aerosoles colectada en la zona centro de la Ciudad de México, utilizando la correlación de r-Pearson y el método de Ward

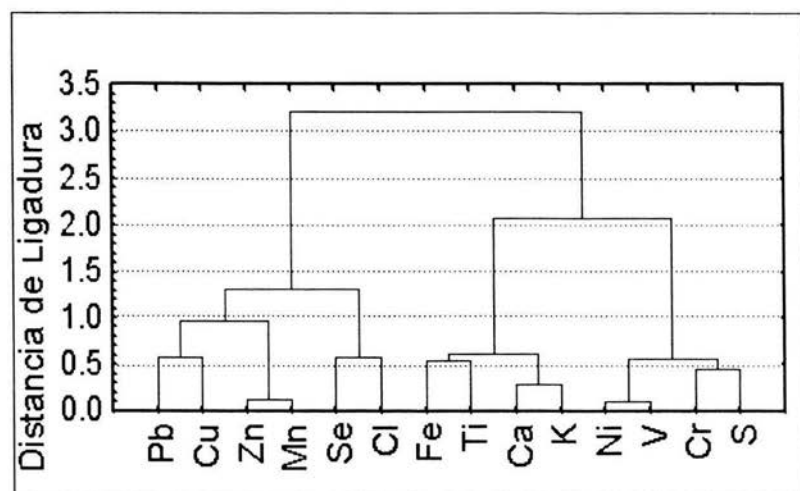


Figura 4.3 Dendrograma de la fracción fina de aerosoles colectada en la zona norte de la Ciudad de México, utilizando la correlación de r-Pearson y el método de Ward

En cuanto a la discusión que se puede obtener a partir de los anteriores resultados, se pueden citar las siguientes observaciones:

Como se explicó más arriba, se efectuaron las mediciones de las masas de los filtros previos a su exposición y posterior a ella. Como ejemplo de los resultados obtenidos, la tabla 4.1.2 muestra las masas de las partículas en la fracción fina para las tres zonas. Para este caso, el promedio de la masa medida para las muestras válidas, un total de 31 muestras en la zona sur con un promedio de $5.2 (0.4) \mu\text{g}/\text{m}^3$, de 37 muestras en la zona centro con una media de $7.2 (0.4) \mu\text{g}/\text{m}^3$, y 20 para la zona norte con un valor de $33 (3) \mu\text{g}/\text{m}^3$, donde el número entre paréntesis representa la incertidumbre tipo A.

En lo que respecta al Análisis de Varianza se llevó a cabo con un nivel de significancia al 95%. El método fue utilizado para determinar si las medias de las concentraciones se pueden considerar como iguales. Como se puede observar, las concentraciones totales en la zona norte son mayores en comparación con las de los otros sitios, debido a la proximidad de las fuentes industriales. Con respecto a la zona sur, se demuestra que las concentraciones son perceptiblemente más bajas en casi todos los elementos, a excepción del Ni, Cu y Se. Además, la zona centro presenta un contenido mayor de Cl, K, Cu y Se, mientras que las muestras del sitio norte contienen cantidades más altas de S, Ca, Ti, V, Fe y Ni.

Los elementos S, V y Ni se asocian con la quema de combustibles, así que es razonable tener concentraciones más altas de esos elementos en el norte, debido a la cercanías con la industria. Así, es posible asegurar que el sitio del sur está más limpio.

Ahora, una vez, identificados los elementos, se reconocen los grupos por medio de un análisis de cúmulos. Los elementos forman grupos, como se muestra en las figuras 4.1 a 4.3, ahí el análisis de cúmulos utiliza la correlación r Pearson y el método de Ward, que fue aplicado para la fracción fina. Aparecen varios grupos dentro del dendrograma, donde se correlacionan los elementos tales como: S, V y Ni (producido por la quema de combustibles) K, Ca, Ti y Fe (por el levantamiento del polvo); Mn, Cu, Se, y Pb (debido a la industria); Cl y Cr (no identificados, aunque probablemente sean también de origen industrial).

También es necesario seguir adecuadamente los pasos para llevar la colecta de partículas atmosféricas, debido a que cada etapa puede representar la acumulación de cierto error experimental.

Por otro lado, se obtuvieron concentraciones de partículas $PM_{2.5}$ y $PM_{15-PM_{2.5}}$, así como las concentraciones de elementos más pesados que el Al, mediante la técnica de PIXE, para las regiones en estudio. Esto dio como resultado altas concentraciones de S, principalmente en la fracción fina, ocasionadas principalmente por fuentes antropogénicas, que puede ser ocasionada por las cercanías a la industria en las mediaciones de la ciudad, o bien por las emisiones del volcán Popocátépetl. En este caso, se tendrían aerosoles secundarios, por la reacción del SO_2 volcánico con otros gases o partículas.

También existe la presencia en considerables concentraciones de Fe, tanto en la partícula fina y gruesa, debida en su mayoría a fuentes naturales como el suelo y en menor medida a fuentes antropogénicas, como pueden ser plantas de acero, y por el uso de aceites combustibles.

Los valores de concentración de Ca y K, presentes en la fracción gruesa principalmente, también son debidos al suelo presente en el sitio de monitoreo.

Se encuentra además la presencia en la fracción fina de elementos como el V, lo cual representa un factor inequívoco de la gran cantidad de combustible utilizado (como combustóleo, cuyo uso, por otro lado, está prohibido por los reglamentos) en ciertos procesos industriales de la ciudad y fuentes móviles.

CONCLUSIONES

Uno de los contaminantes que requieren mayores esfuerzos en su investigación son los aerosoles atmosféricos, los cuales producen efectos nocivos en la salud humana, lluvia ácida, daño a edificios y monumentos, además de falta de visibilidad. Dentro de sus dimensiones más perjudiciales, son las de 10 μm , también, también llamadas PM_{10} , debido a que son capaces de penetrar el tracto respiratorio humano, formando su depósito.

Existen diferencias fundamentales en las propiedades de los aerosoles producidos por las diversas fuentes. En general, los aerosoles naturales tienen dimensiones mayores que 2.5 μm , mientras que los antropogénicos son finos, es decir, presentan tamaños menores al ya mencionado. Además las características químicas son distintas, por lo común, para cada fuente, hecho que de alguna manera funciona como distintivo. Hay elementos químicos que aparecen típicamente en las emisiones de algunas fuentes y que no aparecen en otras. Como ejemplo pueden citar algunos elementos que son nocivos para la salud humana, la flora y la fauna (como el V, Cr, Zn, Pb), o que afectan la visibilidad (como el S).

En base a los resultados obtenidos pueden presentarse las siguientes conclusiones:

- 1.- La concentración en masa en la zona Norte es mayor que en los otros sitios de muestreo.
- 2.- Existen diferencias significativas de las concentraciones elementales para la zona Sur de $\text{PM}_{2.5}$, también se encontró una mayor concentración de elementos antropogénicos en las zonas Norte y Centro. Por ejemplo; las contribuciones por quema de combustibles tales como: (S, V, Ni), por parte de las industrias son: (Cu, Zn, Pb) y las contribuciones que son características del tipo de suelo de la zona (K, Ca, Ti, Fe).
- 3.- También se encontró un alto contenido de Se en la zona Centro de la Ciudad, acompañado de un fondo continuo de humo, debido a los congestionamientos vehiculares que se propician en este sitio, por otra parte, los vientos dominantes que caracterizan al Valle de México, parece arrastrar los aerosoles de la zona Norte hacia el Centro Histórico.

4.- Además, se reconocen los grupos de contaminantes por medio del método de análisis de cúmulos, donde se correlacionan los elementos por sus fuentes de emisión como: quema de combustibles, emisión de contaminantes por parte de la industria y levantamiento de polvo.

Por tal motivo es necesario continuar con los estudios para poder identificar puntualmente las posibles fuentes de emisión de donde provienen los aerosoles. Además, con base en estas investigaciones, los resultados obtenidos darán información para identificar los posibles daños a la salud humana.

Por otra parte, una vez que se ha medido un conjunto de concentraciones elementales en los aerosoles atmosféricos, existen varios métodos para la interpretación de los resultados, algunos de ellos basados en la estadística multivariada.

Por ejemplo, considerando que ciertos elementos se esperan en sólo uno o dos tipos de fuentes emisoras, es posible tratar de "reconstruir" la contribución de esas fuentes, suponiendo que sus emisiones tienen ciertas características químicas, es decir, sólo aparecen como determinados compuestos. Así pues, se pueden combinar las concentraciones de Al, Si, K, Ca, Ti y Fe para evaluar una contribución de polvo de suelo, suponiendo que estos elementos se observan como óxidos en dicho polvo. O bien, el caso de K, que puede ser un trazador tanto de polvo como de humo.

Cuando se trata de hacer predicciones sobre las concentraciones de los contaminantes atmosféricos, es posible hacerlo de dos maneras. En la primera se considera una fuente emisora, y se predice cómo se dispersan sus productos hacia otros lugares. Estos se llaman los *modelos de dispersión*. Por otro lado, también es posible medir los contaminantes que llegan un sitio de muestreo, procedentes de varias fuentes, y tratar de explicar cuáles y como contribuyen dichas fuentes a la contaminación. A estos últimos se les llama *modelos de receptor*. Muy frecuentemente, estos modelos hacen uso de la *estadística multivariada*.

En la tabla 4.2.3 de análisis de varianza se da una comparación de las concentraciones promedio medidas en tres sitios de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, utilizando PIXE sobre las muestras de aerosoles finos, es decir, menores que $2.5 \mu\text{m}$, y sobre la fracción gruesa menores que $10 \mu\text{m}$, en el segundo semestre de 2001. Las cantidades mostradas ahí, junto con una técnica estadística llamada *análisis de varianza*, permiten establecer que las concentraciones de los elementos no son iguales. Así queda corroborada la hipótesis inicial.

Dadas las características de composición de los aerosoles atmosféricos, y la información que puede obtenerse con las técnicas analíticas basadas en el acelerador Peletrón, se ha encontrado que su aplicación en el estudio de los aerosoles tienen grandes ventajas. Por consiguiente, se han aplicado ampliamente en la determinación de contenidos elementales de las partículas suspendidas.

Puesto que las técnicas analíticas son rápidas y permiten obtener datos sobre cerca de 15 elementos en un lapso de 5 ó 10 minutos por muestra, es posible realizar estudios que abarquen muestreos en largos periodos, es decir, contando con gran número de muestras.

A partir de los párrafos anteriores es posible comprender, aunque de una forma sencilla, la utilidad que tienen las técnicas de origen nuclear en el estudio de los aerosoles atmosféricos. Puesto que permite análisis multielementales en corto tiempo, y con buena sensibilidad, es posible plantear el establecimiento de redes de monitoreo en gran escala, no sólo dentro de las ciudades, sino también en regiones remotas. A pesar de que originalmente la instrumentación tiene un costo elevado, a la larga éste se amortiza por el bajo precio que representan los análisis rápidos. La búsqueda de soluciones a los problemas ya existentes en el aspecto de aerosoles atmosféricos, al igual que la prevención de otros futuros, requiere del dominio de técnicas analíticas de este tipo, las cuales, además, se conocen como y manejan en nuestro país desde hace un largo tiempo.

Este trabajo fue desarrollado con el propósito de mostrar lo peligroso que pueden ser los aerosoles atmosféricos, no sólo para el hombre sino para el ambiente en general, El conocer las contribuciones de las fuentes es útil, desde luego, porque a identificarlas es factible buscar la reducción de sus emisiones, al igual que evitar que aparezcan nuevas fuentes sin regulación alguna. Desde luego, esto debe llevar a cabo a una mejora de calidad de aire.

A partir de la investigación realizada es posible comprender, aunque de una forma sencilla, la utilidad que tienen las técnicas de origen nuclear en el estudio de los aerosoles atmosféricos. Ya que a partir de estas técnicas se pueden realizar análisis multielementales en corto tiempo, y con una buena sensibilidad.

La importancia de estos estudio arroja resultados importantes acerca de los aerosoles atmosféricos debido a que estos contribuyen en gran medida al deterioro de monumentos, edificios, y con grandes consecuencias para la salud humana.

APENDICE A

Análisis de Varianza

Un análisis de varianza sirve para detectar una diferencia en un conjunto de más de dos medias poblacionales. La elección aleatoria de muestras independientes de k poblaciones se conoce como *diseño de un factor*. Los datos de un diseño de un factor pueden corresponder a los datos obtenidos de un diseño experimental completamente aleatorizado o de muestras independientes tomadas de diversas poblaciones existentes.

Hay que suponer muestras aleatorias independientes de k poblaciones normales con medias $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_k$, respectivamente, y varianza σ^2 . Se darán por hecho que todas las poblaciones poseen la misma varianza. Con el fin de no perder generalidad, se establece que los tamaños de las muestras son diferentes y se representará con n_i , para $i = 1, 2, \dots, k$, el número de observaciones en la muestra tomada de la i -ésima población. El número total de observaciones del experimento será igual a $n = n_1 + n_2 + \dots + n_k$.

En el caso de más de dos muestras, la variación total de las mediciones de la respuesta respecto a las medias se calcula mediante la siguiente expresión:

$$SStotal = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{n_i} (Y_{ij} - \bar{Y})^2 \quad (A.1)$$

$$SStotal = \underbrace{n_i \sum_{i=1}^n (\bar{Y}_i - \bar{Y})^2}_{SST} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{n_i} (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2}_{SSE} \quad (A.2)$$

Donde \bar{Y}_i es el promedio de las observaciones en la i -ésima muestra, para $i = 1, 2, \dots, k$, en otras palabras:

$$SStotal = SST + SSE \quad (A.3)$$

Donde:

$$SS_{total} = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} Y_{ij}^2 - CM \quad (A.4)$$

$$CM = \frac{(\text{total de todas observaciones})^2}{n} = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} Y_{ij} \right)^2 = n\bar{Y}^2$$

(CM es corrección de la media) (A.5)

$$SST = \sum_{i=1}^k \frac{Y_i^2}{n_i} - CM \quad (A.6)$$

$$SSE = SS_{total} - SST \quad (A.7)$$

SSE es la suma ponderada de los cuadrados para las k muestras y es igual a:

$$SSE = \sum_{i=1}^k (n_i - 1) S_i^2 \quad (A.8)$$

donde

$$S_i^2 = \frac{1}{n_i - 1} \sum_{j=1}^{n_i} \left(Y_{ij} - \bar{Y}_i \right)^2 \quad (A.9)$$

Como cada uno de los valores S_i^2 proporciona un estimador insesgado para $\sigma^2 = \sigma^2$ con $n_i - 1$ grados de libertad, la siguiente expresión proporciona un estimador insesgado de σ^2 basado en $(n_1 + n_2 + \dots + n_k - k) = n - k$ grados de libertad.

$$S^2 = MSE = \frac{SSE}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1) + \dots + (n_k - 1)} = \frac{SSE}{n - k} \quad (A.10)$$

El cuadrado medio para los tratamientos posee $(k - n)$ grados de libertad, es decir, uno menos que el número de medias. Este cuadrado es igual a:

$$MST = \frac{SST}{k - 1} \quad (A.11)$$

Para probar la hipótesis nula:

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

Frente a la hipótesis alternativa que indica que por lo menos una de las desigualdades no se cumple, se compara MST con MSE, utilizando el estadístico F en $v_1 = k-1$ y $v_2 = n - k$ grados de libertad en el numerador, respectivamente. La hipótesis nula se rechaza si:

$$F = \frac{MST}{MSE} > F_\alpha \quad (A.12)$$

donde F_α es el valor crítico de F para una prueba de nivel α .

APENDICE B

Análisis de Cúmulos.

Medida de las distancias.

El método de árbol por grupos o dendrogramas utiliza las distancias entre los objetos para formar los grupos. Estas distancias se pueden basar en una sola dimensión o amortiguador múltiple. La manera más directa de computar distancias entre los objetos en un espacio multidimensional, es por medio de distancias euclidianas. Si se tiene un espacio bidimensional o tridimensional, entonces esta medida es la distancia geométrica real entre los objetos en el espacio (es decir, como si estuviera medido con una regla).

Hay varias formas de determinar las distancias entre un grupo de variables.

Distancia Euclidiana

Este es probablemente el tipo más común de distancia elegido. Es simplemente la distancia geométrica en el espacio multidimensional.

Se representa por:

$$dist(x, y) = \left[\sum_i (x_i - y_i)^2 \right]^{1/2} \quad (B.1)$$

Distancia Euclidiana cuadrada

Uno puede desear ajustar la distancia euclidiana estándar para poner peso progresivamente sobre los objetos que se encuentran separados.

Se representa por:

$$dist(x, y) = \sum_i (x_i - y_i)^2 \quad (B.2)$$

Distancia Manhattan

Esta distancia es simplemente la diferencia media a través de dimensiones. En la mayoría de los casos, esta medida de la distancia rinde los resultados similares a la distancia euclidiana simple

Se determina a través de:

$$dist(x, y) = \sum_i |x_i - y_i| \quad (B.3)$$

Distancia de Chebychev

Esta medida de la distancia puede ser apropiada en casos cuando uno desea definir dos objetos como diferentes, si son diferentes en cualesquiera de las dimensiones.

Se calcula con:

$$dist(x, y) = \text{Máximo}|x_i - y_i| \quad (B.4)$$

Distancia de potencia

A veces uno puede desear aumentar o disminuir el peso progresivo que son las dimensiones puestas en las cuales los objetos respectivos son muy diferentes. Esto se puede lograr vía la distancia de potencia: que es:

$$dist(x, y) = \left(\sum_i |x_i - y_i|^p \right)^{\frac{1}{r}} \quad (B.5)$$

donde r y p son parámetros definidos por el usuario.

Algunos cálculos pueden demostrar cómo es el comportamiento de la medida. El parámetro p controla el peso progresivo que se pone en diferentes dimensiones individuales, r es el parámetro que controla el peso progresivo que se pone en diferencias más grandes entre los objetos. Si r y p son iguales a 2, dará como resultado que esta distancia es igual método euclidiano.

Porcentaje de desacuerdo

Esta medida se utiliza si los datos para las dimensiones incluidas en el análisis son de naturaleza categórica.

Se representa por:

$$dist(x, y) = (\text{Número de } x_i \neq y_i) / i \quad (\text{B.6})$$

Método de Ward.

Este método es distinto del resto de los otros, porque utiliza un análisis del acercamiento entre los grupos. Este método procura reducir al mínimo la suma de los cuadrados de cualquier grupo o grupos (hipotéticos) que se pueden formar en cada paso. Consultar la referencia [29] para los detalles del método. En general, se considera este método como muy eficiente. Para este estudio en particular se utilizó el método de Ward.

Bibliografía

- [1] Reist, Parker C.
Aerosol Science Technology (Mc Graw Hill, Nueva York, 1993)
- [2] Collin Baird
Química Ambiental (Reverté, Barcelona, 2001).
- [3] Masters M. Gilbert
Introduction to Environmental Engineering and Science
(Prentice Hall, Nueva York, 1991)
- [4] Paredes G., Rosario
Tesis de licenciatura
(Facultad de Ciencias, UNAM, México, 1996)
- [5] Figueruelo E. Juan., Martín Mamo Dávila
Química Física del Medio Ambiente (Reverté México, 2001)
- [6] Hocken B. Martin
Handbook of Chemical Technology and pollution control
(Academic Press, Nueva York , 1998)
- [7] Miranda J, Gallardo M.L, Grimaldi D.M., Ruvalcaba-Sil, J.L., Ontalba Salamanca MA.
Pollution effects on stone baches of the Eagle Warriors Precinct at the Major Temple, Mexico city. Nucl. Instr. And Meth B, 150 (1999) 611-615.
- [8] Sten Arthur
Air Pollution Vol I-VII (Academic Press, Nueva York, 1986)
- [9] Bounicore, Anthony
Air Pollution Engineering Manual
(Van Nostrand Reinhold, Nueva York, 1992)
- [10] Chow Judith C.
Journal of the Air and Waste Management Association
Vol. 95 (1995) 320-382.

- [11] Bravo, A.H. , Sosa, E.R. , Torres, J.R.
Los criterios y metodologías para medir la calidad del aire.
“La contaminación Atmosférica en México, sus causas y efectos en la salud.”
(Comisión Nacional de los Derechos Humanos, México, 1992)
- [12] Perry H. Robert
El manual del Ingeniero Químico (Mc Graw Hill, México 1992)
- [13] Serrano Rivero, Octavio, Ponciano Rodríguez Guadalupe
La situación Ambiental en México (PUMA- UNAM, México 1996)
- [14] Jiménez Cisneros, Blanca E.
La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnologías apropiadas.
(Limusa, México, 2001)
- [15] Feldman L.C., Mayer J.W.
Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis
(North Holland, Nueva York, 1986)
- [16] Spurny Kwetoslav R.
Analytical Chemistry of Aerosols
(Lewis Publishers, Nueva York, 1999)
- [17] Miranda Javier
Técnicas Analíticas de Origen Nuclear, Un curso introductorio.
(Instituto de Física, UNAM, México, 1996)
- [18] Miranda Javier
Studies of Atmospheric Aerosols in large urban areas using PIXE: an Overview. Nucl. Instr. And Meth B, 109 (1996), 439-44.
- [19] Miranda J, Zironi E, Michaelian K.
Notas del Primer Curso Regional sobre Aplicaciones de los Aceleradores de Partículas.
(IFUNAM, México, 1993).
- [20] Cahill A. Thomas.
Manual on Aerosol Analysis Via Stacked Filter Units. Air Quality Group, Crocker Nuclear Laboratory University of California , Davis, CA 95616 (E.U.A., 1979)

[21] Cahill a. Thomas, Eldred A. Robert, Feeney Patrick, Beveridge Peter, Kent L. Wilkinson.

The Stacked Filter Unit revisited. University of California, Davis, 1979.

[22] Johanson S.A.E., Campbell J.L.

PIXE : A Novel Technique for Elemental Analysis

(John Wiley and Sons, Chichester, 1988) : 200-203.

[23] Godish Thad

Indoor Air Pollution Control

(Lewis Plublishers, Nueva York, 1989)

[24] López Suárez Alejandra

Análisis de Aerosoles Atmosféricos en el Suroeste de la Ciudad de México

Utilizando Técnicas de Origen Nuclear. (Facultad de Ciencias, UNAM,

México, 1996).

[25] Miranda J., Rodríguez L., O.G. de Lucio.

A New Beam Line for Characteristic X-Ray Experiments at the Pelletron Accelerator.

Rev. Mex. Fís., vol 46 (2000) 365-372.

[26] Miranda Javier.

Evaluación de Incertidumbres en los Datos Experimentales.

(IFUNAM, México, 2001)

[27] Dennis D. Wackerly, William Mendenhall III.

Estadística Matemática con Aplicaciones.

(Thomson, Nueva York, 2002)

[28] Taro Yamane

Estadística

(Harper and Row Latinoamericana, New York, E.U.A., 1979)

[29] Ward J. H.

Hierachical grouping to optimize an objective function.

Journal of the American Statistical Association, 58 (1963) 236.

[30] Barrera López Valter Armando

Tesis de Licenciatura

(Facultad de Química, UNAM, México, 2002)

REFERENCIAS ADICIONALES

Bird, J. R., Williams Jamie S.

Ion Beams for Materials Analysis (Academic Press, San Diego, 1989).

Keith Lawrence H., Walker Mary M.

Handbook of Air Toxics, sampling, analysis and properties
(Lewis publishers, New York, 1995)

Warner Meter

Análisis de los contaminantes del aire
(Paraninfo, Barcelona, 1981).

Corbitt A. Robert.

Standard Handbook Enviromental Engineering
(Mc Graw Hill, New York, 1990)

Bezezkin Viktor, Drugov Yuri

Gas Cromotography in air pollution analysis
(Elsevier, Amsterdam, 1991).

Lodge Jr. James.

Methods of air sam, New York, 1989)

Heck Ronald, Farrauto Robert

Catalutic air pollution control, comercial technology
(Van Nostrand Reinhold, New York, 1995)

Hopke Phillip.

Receptor modeling for air quality Management.
(Elsevier, Amsterdam, 1991)

Schoor Jerald.

Enviromental Modeling. Fate and Transport of pollutats in Water, air and
soil. (John Wiley, Nueva York, 2001)

Sitios de internet recomendados:

Environmental Protection Agency (EPA)

<http://www.epa.gov>

UNESCO

<http://www.unesceh.org/>

Secretaría del Mar y Recursos Naturales

<http://www.semarnat.gob.mx>

Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal.

<http://www.sma.df.gob.mx>