



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*Análisis Elemental de Aerosoles Atmosféricos en un
Sitio de la Zona Norte de la Ciudad de México
Mediante PIXE.*

T E S I S

*Que para obtener el título de
Ingeniero Químico*

Presenta

Oscar Sajid Galindo Torres

México, D. F.

2004





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

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

NOMBRE: Oscar Sajid Galindo Torres

FECHA: 13-Febrero-2004

FIRMA: *Galindo*

Jurado Asignado:

Presidente	Prof. Josefina Elizalde Torres
Vocal	Prof. Rodolfo Torres Barrera
Secretario	Prof. Javier Miranda Martín del Campo
1 ^{er} Suplente	Prof. Juana Judith Chávez Espín
2 ^o Suplente	Prof. Alfonso Durán Moreno

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Física Experimental, Instituto de Física, UNAM

Javier Miranda

Asesor del Tema
Javier Miranda Martín del Campo

Galindo

Sustentante
Oscar Sajid Galindo Torres



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

A mis Padres

A mi madre: a la que admiro tanto por defender su mundo y sus creencias, por su fuerza, su independencia, su lucha, por no dejarse vencer y hacer de las caldas un simple tropiezo; porque a pesar de ser diferentes hemos encontrado el camino que nos une pero sobre todo, gracias por tu apoyo incondicional y por el ejemplo de vida que me has dado.

A mi padre: porque a pesar de no estar siempre estuviste y te lo agradezco, por pensar en tus hijos antes que en ti, por demostrarme que vale la pena sacrificarse por los que quieres, por estar con nosotros en las buenas, pero principalmente en las malas; gracias por todo.

A mi familia

A mi hermana: que compartimos mucho más que la sangre; compartimos la vida ardua y los obstáculos, compartimos la amistad y la humildad que nos dio la necesidad; y compartimos nuestro orgullo y nuestra herencia.

A Samantha: por la esperanza que representas, porque eres la inspiración y el encarnamiento de tantos sueños forjados y la dicha de poderte brindar las cosas que la vida nos negó.

A mi tía Norma y a mis primos: por ser una familia tan unida y por traer la alegría a las famosas fiestas navideñas de los Torres.

A mi abuelita y a mi tío Fernando.

A los amigos

A Claudia: por el amor de la amistad de una mujer y ternura de una compañera en las buenas y en las malas.

*"Duda del sol radiante,
del rayo y su fulgor,
duda de fe constante,
más nunca de mi amor"*

A Rene, Tavo, Filipo, Ernesto y Gabriel: por haberlos conocido y compartido su amistad, porque su recuerdo aún está conmigo, porque aunque su paso por la vida fue fugaz dejaron una marca en mi que jamás se borrará.

A los que me quedan: por compartir los buenos momentos y porque las penas con alcohol son menos.

A los que vendrán: bienvenidos.

*"Tantos mundos, tantos siglos
tanto espacio... y coincidir"*

ÍNDICE

Capítulo 1	
1. Introducción	1
1.1. Planteamiento del problema	2
1.2. Objetivo	3
1.3. Hipótesis	3
Capítulo 2	
2. Antecedentes	4
2.1. Atmósfera	5
2.1.1. Composición y estado físico	6
2.2. Contaminación del aire	8
2.2.1. Clasificación de los contaminantes del aire	9
2.2.2. Contaminantes en partículas	11
2.2.2.1. Tamaño de las partículas	11
2.2.2.2. Sedimentación de las partículas	13
2.2.2.3. Formación de las partículas	14
2.2.3. Efectos de la contaminación del aire	15
2.2.3.1. Efectos en los ecosistemas	15
2.2.3.2. Efectos en materiales y servicios	17
2.2.3.3. Efectos en la salud	18
2.3. Equipos de muestreo	20
2.3.1. Equipo de muestreo de alto volumen	21
2.3.2. Equipo de muestreo Dicótomo	21
2.3.3. Equipo de muestreo de aire Partisol®	22
2.3.4. MOUDI	22
2.3.5. Unidad de filtros apilados	22
2.4. Selección de los filtros	24
2.5. Análisis instrumental	26
2.5.1. Análisis por activación con neutrones	27
2.5.2. Fluorescencia de rayos X	27
2.5.3. Espectroscopía por absorción atómica	29
2.5.4. Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente	30
2.5.5. Análisis por haces de iones	31
2.5.5.1. Emisión de rayos X inducidos por partículas	33
Capítulo 3	
3. Desarrollo experimental	37
3.1. Equipo de muestreo	38
3.2. Ubicación de las unidades	38

3.3. Selección y preparación de los filtros	40
3.3.1. Medición de la masa de los filtros	40
3.3.2. Almacenamiento y transporte del portafiltros	41
3.3.3. Recolección de la muestra	42
3.3.4. Devolución del portafiltros expuesto	42
3.3.5. Descarga de los portafiltros	42
3.4. Análisis Elemental de los filtros expuestos	42
3.4.1. Montaje de las muestras	43
3.4.2. Dispositivo experimental para el análisis elemental	43
3.4.3. Calibración del sistema de detección de rayos X	44
3.4.4. Análisis de los filtros	47
3.4.5. Cálculo de las concentraciones elementales	47
3.4.6. Incertidumbres experimentales	47
Capítulo 4	
4. Resultados	49
4.1. Presentación de resultados	50
4.1.1. Masa gravimétrica	50
4.1.2. Análisis elemental con PIXE	50
4.2. Análisis de resultados	52
Capítulo 5	
5. Conclusiones	63
Capítulo 6	
6. Referencias	67
Apéndices	
Apéndice A	
Terminología	72
Apéndice B	
Normas Oficiales Mexicanas	73
Normas Mexicanas	76
Apéndice C	
Medidas tomadas para mitigar la contaminación del aire	77
Apéndice D	
Efectos en la salud de los principales contaminantes del aire	78
Apéndice E	
Análisis de cúmulos	81

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La contaminación atmosférica se encuentra entre los problemas más serios que enfrenta nuestro mundo moderno. En la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) la contaminación atmosférica se incrementaba, a finales de los años 80's, a un ritmo muy preocupante. Es en esa época que, con la puesta en marcha del tratado de libre comercio para América del Norte, se pusieron en marcha una serie de medidas para combatirla, siendo el día de hoy, una de las prioridades más urgentes, ya que afecta tanto la calidad de vida de sus más de 15 millones de habitantes como el ecosistema donde se encuentra localizada.

Ya para finales de los años 80's, la ZMVM estaba experimentando lo que en otras ciudades había ocurrido cuando sus habitantes y las industrias localizadas en ella se adaptan a nuevas leyes y normas ambientales, esto es, el abatimiento de los contaminantes más fáciles de controlar provocó que los contaminantes más pertinaces destacaran. De igual manera, la complejidad del problema hacía imposible que tanto los científicos como los encargados de la toma de decisiones pudieran predecir con precisión los efectos de las nuevas políticas de control utilizando únicamente las herramientas disponibles hasta ese momento.

Las autoridades mexicanas optaron por una propuesta de colaboración con los Estados Unidos de América (EUA) que sugería buscar una herramienta de vanguardia que permitiera analizar el efecto real asociado con cada una de las acciones puestas en marcha, individual o simultáneamente. Fue así como comenzó el apoyo para el desarrollo conjunto entre científicos de EUA y México del Estudio Global de la Calidad del Aire en la Ciudad de México (EGCA)[1].

A la fecha las acciones tomadas para establecer normas de calidad más estrictas e implantar medidas de control no han mostrado la efectividad esperada. Evidentemente, el problema es más extenso y complejo, por lo que las soluciones a largo plazo son más difíciles de definir que lo imaginado originalmente por científicos, investigadores y autoridades.

Cada vez es más evidente que cualquier solución real y permanente requiere combinar un entendimiento más completo de la intrincada dinámica del problema con un enfoque más informado e integral.

El campo del manejo de la calidad del aire es relativamente nuevo. El conocimiento que se tiene es limitado y únicamente algunas naciones altamente industrializadas tienen experiencia en enfrentar los problemas asociados a la gestión y a encontrar

soluciones. Al igual que otras ciudades, en la ZMVM se deben evaluar y seleccionar estrategias de control con una alta probabilidad de éxito lo cual, sin una metodología específica para hacerlo, podría llevar décadas. Las autoridades deben saber que no pueden someter a un periodo largo de prueba y error la calidad de vida en la Ciudad.

Es debido a lo anteriormente expuesto y gracias al financiamiento de la Fundación México-Estados Unidos para la Ciencia A. C. (FUMEC) que se llevó a cabo el proyecto que ha servido de base para desarrollar esta tesis.

1.2. OBJETIVO

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo primordial determinar los elementos principales, así como su concentración, presentes en muestras recolectadas de aerosoles atmosféricos en especial de aquella materia particulada (PM) con un diámetro entre $15\ \mu\text{m}$ (PM_{15}) y $2.5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$), por considerarse la principal causa de enfermedades respiratorias, debido a que son capaces de penetrar al tracto respiratorio hasta los pulmones y alojarse en los alvéolos. Aunado a esto se tratará de establecer el posible origen de las emisiones de dichos elementos, con la finalidad de ayudar a la creación de normatividad orientada a regular las emisiones de estos materiales.

1.3. HIPÓTESIS

Debido a que en la zona norte de la Ciudad de México se agrupa la mayor parte de la industria de la ZMVM, se espera obtener una alta concentración de aquellos elementos antropogénicos producto de las propias actividades industriales como serían el cobre, zinc y/o plomo, o de la quema de combustibles fósiles tales como el azufre, vanadio y/o níquel, en las muestras recolectadas en esta zona. Se espera encontrar, también, un contenido importante de elementos asociados al polvo del suelo.

ANTECEDENTES

2. ANTECEDENTES

2.1. ATMÓSFERA

La atmósfera es una masa gaseosa que forma la capa externa que envuelve a la Tierra. Por su composición, la atmósfera permite que se desarrollen los procesos biológicos; por ello es un componente vital del ambiente humano. Transmite y altera la energía solar que controla nuestro clima; actúa como escudo protector contra la radiación penetrante, como los rayos ultravioleta del Sol. Sus gases suministran las materias primas para la vida misma; sin ellas no podríamos existir.

La atmósfera no es homogénea y pueden reconocerse en ella varias capas o estratos que se diferencian entre sí mediante diferentes características, entre las que sobresalen su comportamiento térmico, densidad y composición.

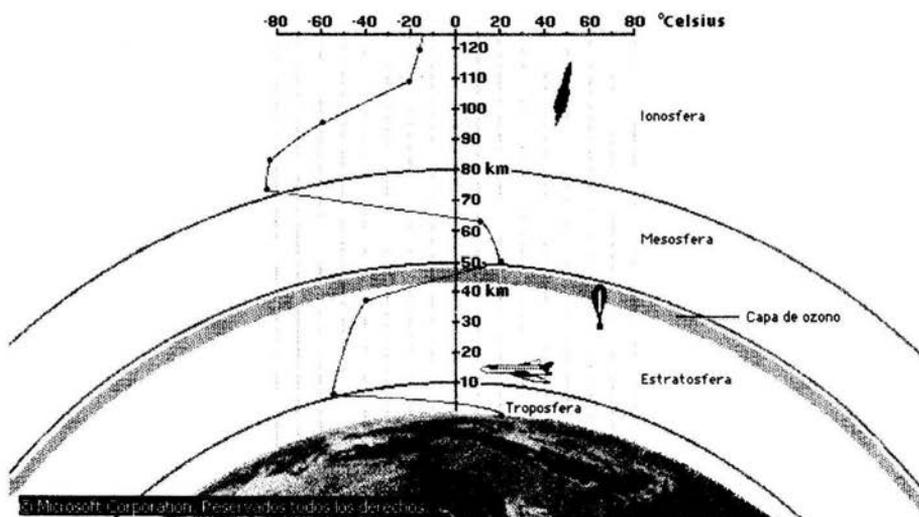


Figura 2-1.- Distribución típica de la temperatura en las diferentes capas de la atmósfera. Fuente: Encarta 2001.

En la Troposfera, también llamada biosfera, se encuentra casi el 80% de la masa total atmosférica; sólo en ella se dan las variaciones climáticas y la vida terrestre. El límite superior es la tropopausa. La temperatura del aire troposférico desciende uniformemente con la altitud hasta llegar a la tropopausa, pues la fuente principal de calor es la radiación solar que se absorbe en el suelo. La composición de la troposfera es casi constante, salvo en lo concerniente al contenido en vapor de agua y en partículas sólidas; se comprende, por ejemplo, que la troposfera inferior de las grandes áreas industriales y urbanas esté empobrecida de oxígeno y enriquecida de

anhídrido carbónico. La troposfera contiene casi todo el vapor de agua, las nubes y las tormentas de la atmósfera. Los vientos tienden a ser más fuertes en la tropopausa, que es donde se dan las corrientes de chorro. Éste es el nivel en el que los aviones vuelan.

La Estratosfera se encuentra sobre la tropopausa. La baja estratosfera tiene una temperatura promedio de $-56\text{ }^{\circ}\text{C}$, hasta los 30 km de altitud, después la temperatura aumenta y alcanza un máximo aproximadamente a los 55 km, en la llamada estratopausa, en donde la temperatura es similar a la del aire en el nivel del suelo. Esta calidez se debe a la absorción de radiación ultravioleta del Sol por el oxígeno (O_2) y el ozono (O_3). Casi todo el ozono del planeta se encuentra en la estratosfera, en donde puede exceder 5 ppm. Por consiguiente, el aire de la estratosfera es letal para los seres humanos; sin embargo, paradójicamente, el alto contenido de ozono es vital para el hombre, pues lo protege de los rayos ultravioleta.

La Mesosfera se extiende desde la estratopausa, a 55 km aproximadamente, hasta otro mínimo de temperatura a los 80 km, la mesopausa. La mesosfera es una región ventosa y turbulenta; normalmente contiene muy poco vapor de agua para permitir la formación de nubes. Sobre la mesopausa la temperatura disminuye de forma indefinida a medida que se asciende hacia la termosfera, que es la zona alta caliente.

Gracias a las investigaciones sobre la propagación y la reflexión de las ondas de radio, sabemos que a partir de los 80 km, la radiación ultravioleta, los rayos X y la lluvia de electrones procedente del Sol ionizan varias capas de la atmósfera, con lo que se convierten en conductoras de electricidad. Estas capas reflejan de vuelta a la Tierra ciertas frecuencias de ondas de radio. Debido a la concentración relativamente elevada de iones en la atmósfera por encima de los 80 km, esta capa, que se extiende hasta los 640 km, recibe el nombre de ionosfera. También se la conoce como termosfera, a causa de las altas temperaturas (en torno a los 400 km se alcanzan unos $1,200\text{ }^{\circ}\text{C}$). La región que hay más allá de la ionosfera recibe el nombre de exosfera y se extiende hasta los 9,600 km, lo que constituye el límite exterior de la atmósfera.

2.1.1. Composición y Estado Físico

La atmósfera es una mezcla de gases, está compuesta de aire seco y vapor de agua, además de numerosas partículas en suspensión, unas sólidas y otras líquidas.

El aire, principal componente de la atmósfera, es uno de los factores determinantes de la vida en la tierra. Diariamente todos los organismos dependemos de este cóctel de gases, nuestros pulmones filtran alrededor de 10,000 litros de aire atmosférico al día[2]. El aire puro es una mezcla gaseosa compuesta principalmente por 78% de nitrógeno, 21% de oxígeno y 1% de diferentes compuestos tales como el argón, el

dióxido de carbono y el ozono. La tabla 2-1 muestra los constituyentes principales del aire seco.

Tabla 2-1.- Composición del aire seco en la atmósfera baja.

Gases	Fórmulas	Concentración (% en volumen)	Peso molecular (g/mol)	Función ambiental
<i>Gases activos</i>				
Nitrógeno	N ₂	78.09	28.0	Inerte como N ₂ indispensable para la vida como N
Oxígeno	O ₂	20.95	32.0	Indispensable para la vida; químicamente activo
Hidrógeno	H ₂	5.0 x 10 ⁻⁵	2.0	Importante en la química atmosférica
<i>Gases inertes</i>				
Argón	Ar	0.93	39.9	Inerte
Neón	Ne	1.8 x 10 ⁻³	20.2	Inerte
Helio	He	5.2 x 10 ⁻⁴	4.0	Inerte; escapa de la corteza terrestre
Criptón	Kr	1.0 x 10 ⁻⁴	83.7	Inerte
Xenón	Xe	8.0 x 10 ⁻⁶	131.3	Inerte
Radón	Rn	6.0 x 10 ⁻¹⁸	222.0	Radioactivo; variable con la altitud y el tiempo porque se desintegra
<i>Gases variables</i>				
Dióxido de carbono	CO ₂	3.6 x 10 ⁻²	44.0	Indispensable para la vida; óptimamente activo
Ozono	O ₃	1.0 x 10 ⁻⁶	48.0	Tóxico, óptica y químicamente activo

Otros constituyentes presentes en cantidades muy pequeñas son dióxido de azufre (SO₂), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x) y diversos contaminantes.

Fuente: R. J. List, *Smithsonian Meteorological tables*, Smithsonian Institution, 1951 [4]

El aire seco tiene una composición tan constante que podemos tratarlo como un solo gas cuyo peso molecular es de 28.964 g/gmol. En el intervalo de temperaturas y presiones que se observa en la naturaleza, el aire seco obedece la ecuación que gobierna un gas perfecto, es decir, $PV = nRT$, o, expresado de manera un poco diferente[3],

$$P = R\rho T \quad (2.1)$$

En donde P = presión (pascal)
 ρ = densidad (kg/m³)
 T = temperatura absoluta (K)
 R = constante de los gases para aire seco (287.0 J/kg·K)

La ecuación de estado (2.1) es una de las leyes que gobiernan el comportamiento de la atmósfera.

En la atmósfera puede haber agua en forma de gas (vapor), sólido o líquido. El vapor de agua está presente siempre, y su presión parcial puede llegar hasta 40 mbar, equivalente a 4% en volumen. El agua precipitable es el agua líquida, equivalente al vapor de agua presente en una columna cualquiera de la atmósfera. En la práctica, casi todo el vapor de agua está en los 5 km más bajos.

Las partículas más pequeñas dentro de la atmósfera forman un aerosol, esto es, partículas de tamaño coloidal en un gas, pues no pueden precipitarse con rapidez. Las partículas detectables más pequeñas tienen un radio de 10^{-1} a 10^{-3} μm . Las partículas de cierto tamaño reflejan la luz solar de manera difusa formando las condiciones de visibilidad reducida que se conocen como bruma, neblina o niebla. Muchas partículas atmosféricas de hecho son líquidas, pues promueven la condensación del vapor de agua y se disuelven.

Sin el aerosol, las nubes, la lluvia y la nieve no se podrían formar. Pero el exceso de partículas, provenientes del humo de las chimeneas, el escape de los automóviles o la tierra suelta, reduce la visibilidad y pueden causar problemas de salud. La mayor parte de la contaminación del aire es de este tipo.

2.2. CONTAMINACIÓN DEL AIRE

La contaminación del aire se define como la presencia en la atmósfera de uno o más elementos, en cantidad suficiente para causar cualquier cambio en el equilibrio de estos componentes, alterando sus propiedades físicas y químicas.

Los contaminantes del aire son sustancias que, cuando están presentes en la atmósfera, afectan de manera adversa la salud de humanos, animales, plantas o vida microbiana; dañan materiales o interfieren con el disfrute de la vida y el uso de propiedades.

Las acciones necesarias para remediar la contaminación del aire consisten, principalmente, en la capacidad que tengamos para entender el problema. Por ello, se ha clasificado a los contaminantes del aire, por su fuente de origen, en dos grupos: los provenientes de fuentes naturales y los originados por el hombre. Esta distinción entre fuentes naturales o humanas es útil porque sugiere hacia dónde se debe dirigir la atención cuando se intenta atemperar o controlar el problema.

2.2.1. Clasificación de los Contaminantes del Aire

Los contaminantes del aire se pueden clasificar en dos grandes categorías:

- 1) Los Naturales, y
- 2) Los creados por el hombre (antropogénicos).

Las fuentes naturales de contaminantes del aire incluyen:

- Polvo arrastrado por el viento
- Cenizas y gases volcánicos
- Ozono producido por las descargas eléctricas y presente en la capa de ozono
- Ésteres y terpenos de la vegetación
- Humo, gases y ceniza flotante de los incendios forestales
- Pólenes y otros aéreoalergenos
- Aerosoles marinos (rocío marino)
- Gases y olores producto de la descomposición natural
- Radiactividad natural

Estas fuentes constituyen la contaminación de fondo y son la parte del problema de contaminación sobre la cual las actividades de control tienen poco o ningún efecto.

Las fuentes de contaminación creadas por el hombre cubren un amplio espectro de actividades físicas y químicas y son los principales factores de la contaminación del aire urbano. Los contaminantes del aire en la ZMVM provienen de más de 3 millones de vehículos, los desechos de más de 18 millones de habitantes y la fabricación de un sinnúmero de productos requeridos en la vida diaria. En conjunto, en la ZMVM se emiten alrededor de 1.4×10^6 toneladas de contaminantes al año[5]. Los cinco tipos principales de contaminantes del aire son las partículas, el monóxido de carbono, los hidrocarburos, los óxidos de nitrógeno y los óxidos de azufre.

En la tabla 2-2 aparece un resumen de las emisiones producidas por fuentes estacionarias en la ZMVM en el año de 1998, mientras que en la tabla 2-3 se muestra el resumen de las emisiones producidas por fuentes móviles para el mismo año.

Los contaminantes del aire también se pueden clasificar según su origen y estado de la materia:

- 1) Origen.
 - a) Primario: si es emitido directamente del proceso a la atmósfera.
 - b) Secundario: si es formado en la atmósfera, como resultado de una reacción química.

Tabla 2-2.- Emisiones totales por giro industrial en la ZMVM

Giros	Emisiones (ton/año)				
	PM ₁₀	SO ₂	CO	NO _x	HC
Generación de energía eléctrica	138	16	1,111	9,540	48
Industria de consumo alimenticio	515	1,103	400	924	416
Industria del vestido	379	2,262	463	1,316	386
Industria química	415	2,299	2,422	1,335	6,305
Madera y derivados	216	2,295	527	1,066	1,002
Mineral metálica	249	714	893	513	291
Mineral no metálica	504	1,698	653	4,570	765
Productos de consumo varios	73	261	78	129	873
Productos de impresión	46	173	67	145	3,723
Productos de vida larga	140	302	821	2,128	2,654
Productos de vida media	120	86	473	624	1,457
Productos metálicos	175	774	1,137	4,432	3,024
Productos vegetales y animales	61	287	36	109	12
Otros	62	172	132	157	3,024
Total	3,093	12,442	9,213	26,988	23,980
Porcentaje	4.1 %	16.4 %	12.2 %	35.6 %	31.7 %

Fuente: Inventario de emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México, GDF 1998 [5]

Tabla 2-3.- Emisiones totales de fuentes móviles en la ZMVM

Tipo de vehículo	Emisiones (ton/año)				
	PM ₁₀	SO ₂	CO	NO _x	HC
Autos particulares	463	1,321	481,161	30,824	48,854
Taxis	188	535	115,200	10,366	13,733
Combis	7	20	14,665	667	1,395
Microbuses	42	119	155,175	6,819	14,148
Pick up	40	114	51,058	3,913	5,035
Camiones de carga a gasolina	84	240	216,865	15,297	18,683
Vehículos a diesel < 3 ton	133	24	249	150	168
Tractocamiones a diesel	1,933	353	16,214	22,081	7,389
Autobuses a diesel	867	158	6,846	8,596	2,850
Vehículos a diesel > 3 ton	805	147	6,752	9,194	3,077
Camiones de carga a gas L. P.	16	15	298	308	215
Motocicletas	22	62	22,575	214	4,704
Total	4,600	3,108	1,087,058	108,429	120,251
Porcentaje	0.4 %	0.2 %	82.1 %	8.2 %	9.1 %

Fuente: Inventario de emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México, GDF 1998 [5]

2) Estado de la materia

- a) Gaseoso: gases verdaderos como, por ejemplo, óxidos de nitrógeno, ozono, monóxido de carbono, etc.; o vapores de gasolina, disolventes de pinturas, etc. Los contaminantes gaseosos se pueden clasificar en orgánicos como

hidrocarburos, y compuestos alifáticos oxigenados o inorgánicos como gases de azufre o nitrógeno, óxidos de carbono, halógenos y haluros, cianuros, compuestos de amonio, productos fotoquímicos como el ozono, etc.

- b) Partículas: sólidos o líquidos finamente divididos; sólidos como, por ejemplo, polvo, emanaciones, humo; y líquidos como gotitas, vapores, nieblas y aerosoles.

2.2.2. Contaminantes en partículas

Las partículas se pueden definir como materia sólida o líquida cuyo diámetro efectivo es mayor que el de una molécula, pero menor a aproximadamente 1000 μm . Las partículas que se dispersan en un medio gaseoso se conocen en conjunto como *aerosoles*, para el caso de estudio de esta tesis el medio gaseoso, donde se encuentran dispersas las partículas, es la atmósfera, por lo que se les denomina *aerosoles atmosféricos*. Los términos *humo*, *bruma*, *niebla* y *polvo* se utilizan, por lo general, para describir tipos particulares de aerosoles, dependiendo del tamaño, forma y comportamiento característico de las partículas dispersas. Los aerosoles son bastante difíciles de clasificar en términos de sus propiedades fundamentales, como la velocidad de sedimentación, su actividad óptica, la capacidad para absorber cargas eléctricas, el tamaño y la estructura de la partícula, la razón superficie/volumen, su reactividad y su acción fisiológica. En general, el tamaño de partícula y la velocidad de sedimentación han sido las propiedades más características para muchos propósitos.

2.2.2.1. Tamaño de las partículas

El aire contiene muchas partículas que varían considerablemente en tamaño. Para muchas situaciones es importante encontrar una manera conveniente de expresar el tamaño de las partículas. La figura 2-2 presenta un diagrama que cubre la gama de tamaños de partícula de importancia en el tema de contaminación ambiental.

En pocos casos las partículas de una mezcla o suspensión son de tamaño uniforme o de forma esférica. La descripción analítica de mezclas de partículas es difícil, en especial para aquellas sólidas, donde difieren bastante en cuanto a tamaño y forma. Es más fácil caracterizar las partículas pequeñas en el aire. La forma irregular definida por la longitud, la anchura y la altura de la partícula, se relaciona normalmente por medios matemáticos con un diámetro equivalente. Otros métodos se basan en factores de forma, que comparan la superficie de la partícula o su velocidad de sedimentación con la de una esfera equivalente. Un ejemplo de esto es la esfericidad $\Psi[3]$, que es un

índice relativo de la redondez de una partícula con forma irregular y es adimensional, de modo que

$$\frac{A_p}{V_p} = \frac{1.5}{\Psi d_p} \quad (2.2)$$

En donde A_p = área de la partícula
 V_p = volumen de la partícula
 d_p = diámetro de la partícula.

Para una esfera $\Psi = 1$, en tanto que para partículas no esféricas es siempre menor que la unidad.

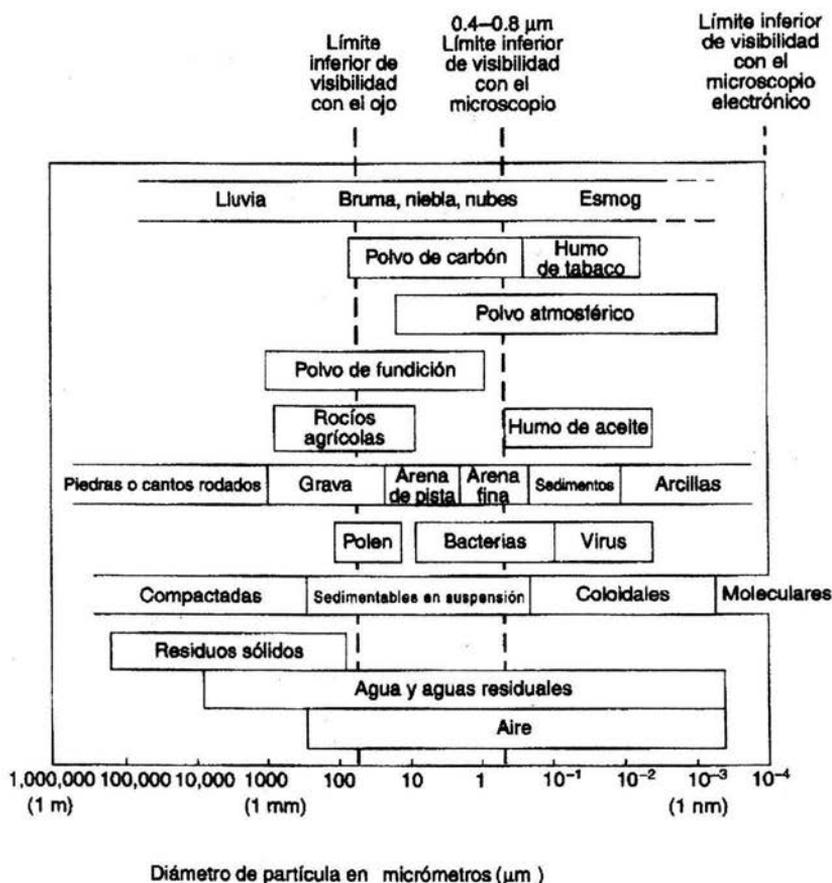


Figura 2-2.- Intervalos típicos de tamaños de partícula. Fuente: Henry (1999) [3]

La distribución de tamaños de las partículas esféricas o equivalentes en general no se pueden expresar por medio de un solo parámetro o función, como, por ejemplo, el diámetro de partícula promedio. En cambio, la clasificación puede depender de la forma efectiva de medir el diámetro de las partículas. Los métodos varían desde la observación del material, en el caso de partículas burdas, hasta el conteo con microscopio cuando las partículas son pequeñas. En cualquier caso se clasifican en intervalos de tamaño arbitrarios que pueden ser, por ejemplo, tamaños de tamiz o tamaño del poro de un filtro. Sin embargo, en muchas circunstancias conviene más utilizar el *diámetro aerodinámico*, que es el diámetro de una partícula con densidad unitaria (1 g/cm^3) y que tiene la misma velocidad terminal de sedimentación[6]. El empleo del diámetro aerodinámico permite la comparación directa del comportamiento dinámico de las partículas, que en realidad tienen formas, densidades y tamaños diferentes.

2.2.2.2. Sedimentación de las partículas

Siempre que existe un movimiento relativo entre una partícula y el fluido que la rodea, éste ejercerá un arrastre sobre la primera. La fuerza de arrastre ejercida sobre la partícula está dada por[3]:

$$F_D = \frac{C_D A_p \rho u^2}{2} \quad (2.3)$$

En donde F_D = Fuerza de fricción que se opone a la sedimentación de la partícula
 C_D = Coeficiente de arrastre
 ρ = Densidad del fluido
 u = Velocidad de sedimentación de la partícula

Por acción de la gravedad una partícula que cae se acelera hasta que la resistencia al avance por fricción del fluido equilibra la aceleración gravitatoria, después de lo cual continúa cayendo a una velocidad constante que se conoce como la *velocidad de sedimentación terminal* o de *asentamiento libre* u_t , expresada por la ecuación 2.4[6].

$$u_t = K_1 \sqrt{\frac{4g(\rho_p - \rho) d_p}{3C_D \rho}} \quad (2.4)$$

En donde $K_1 = 0.8430 \cdot \log\left(\frac{\Psi}{0.0651}\right)$
 ρ_p = Densidad de la partícula

Experimentalmente se ha encontrado que el coeficiente de arrastre C_D es una función del número de Reynolds Re [3]:

$$C_D = \frac{b}{Re^n} \quad (2.5)$$

en donde los valores de b y n son los que se indican en la siguiente tabla:

Tabla 2-4.– Valores de b y n para determinar el coeficiente de arrastre C_D , en función del tipo de flujo [3].

Flujo	Re	b	n	Comentarios
Laminar	< 2	24	1	Predomina la resistencia al avance por fricción
Intermedio	2 – 500	18.5	0.6	La resistencia al avance por fricción y por forma son importantes
Turbulento	500 – 200,000	0.44	0	Predomina la resistencia al avance por forma

Como la sedimentación de las partículas es función de su masa, para propósitos prácticos, se puede considerar que las partículas mayores a 100 μm se pueden excluir de la categoría de dispersiones, porque se asientan muy rápidamente. También, las partículas del orden de 1 μm o menos se asientan con tal lentitud, que se pueden considerar como suspensiones permanentes.

2.2.2.3. Formación de las partículas

A pesar de las posibles ventajas de los esquemas de clasificación científica, el empleo de los términos descriptivos populares, como humo, polvo, niebla y bruma, que se basan esencialmente en el modo de formación, parecen ser un método de clasificación satisfactorio y conveniente.

El polvo se forma por la pulverización o desintegración mecánica de la materia sólida en partículas de menor tamaño, debido a procesos como molienda, trituración o perforación. El tamaño de las partículas de polvo varía desde un límite inferior de aproximadamente 1 μm hasta 200 μm o más. Generalmente, las partículas de polvo tienen forma irregular; el tamaño de la partícula se refiere a una dimensión promedio para una partícula determinada. Como ejemplos comunes se tiene la ceniza volátil, los polvos de rocas y la harina.

El humo implica cierto grado de densidad óptica y es producto característico de la combustión de materia orgánica, como madera, carbón y tabaco. Las partículas de humo son muy finas y su tamaño varía desde menos de 0.01 μm hasta 1 μm . Por lo general, tienen forma esférica, si su composición es líquida o alquitranada, e irregular, si su composición es sólida. Debido a su tamaño muy fino de partícula, el humo puede

permanecer en suspensión durante largo tiempo y mostrar movimiento browniano activo.

Las emanaciones se forman por procesos como sublimación, condensación o combustión y, en general a temperaturas relativamente elevadas. Su tamaño de partícula varía desde menos de $0.1 \mu\text{m}$ hasta $1 \mu\text{m}$. En forma similar al humo, las emanaciones se asientan muy lentamente y muestran un fuerte movimiento browniano.

Las nieblas o neblinas se forman usualmente por la condensación del agua u otros vapores sobre núcleos adecuados, lo cual produce la suspensión de pequeñas gotas líquidas, o por la atomización de los líquidos. Por lo general el tamaño de las partículas de las nieblas o neblinas naturales varía entre $2 \mu\text{m}$ y $200 \mu\text{m}$. una clasificación más adecuada para las gotas mayores de $200 \mu\text{m}$ sería llovizna o lluvia. En la figura 2-3 aparecen varias propiedades importantes de los aerosoles, que dependen del tamaño de partícula.

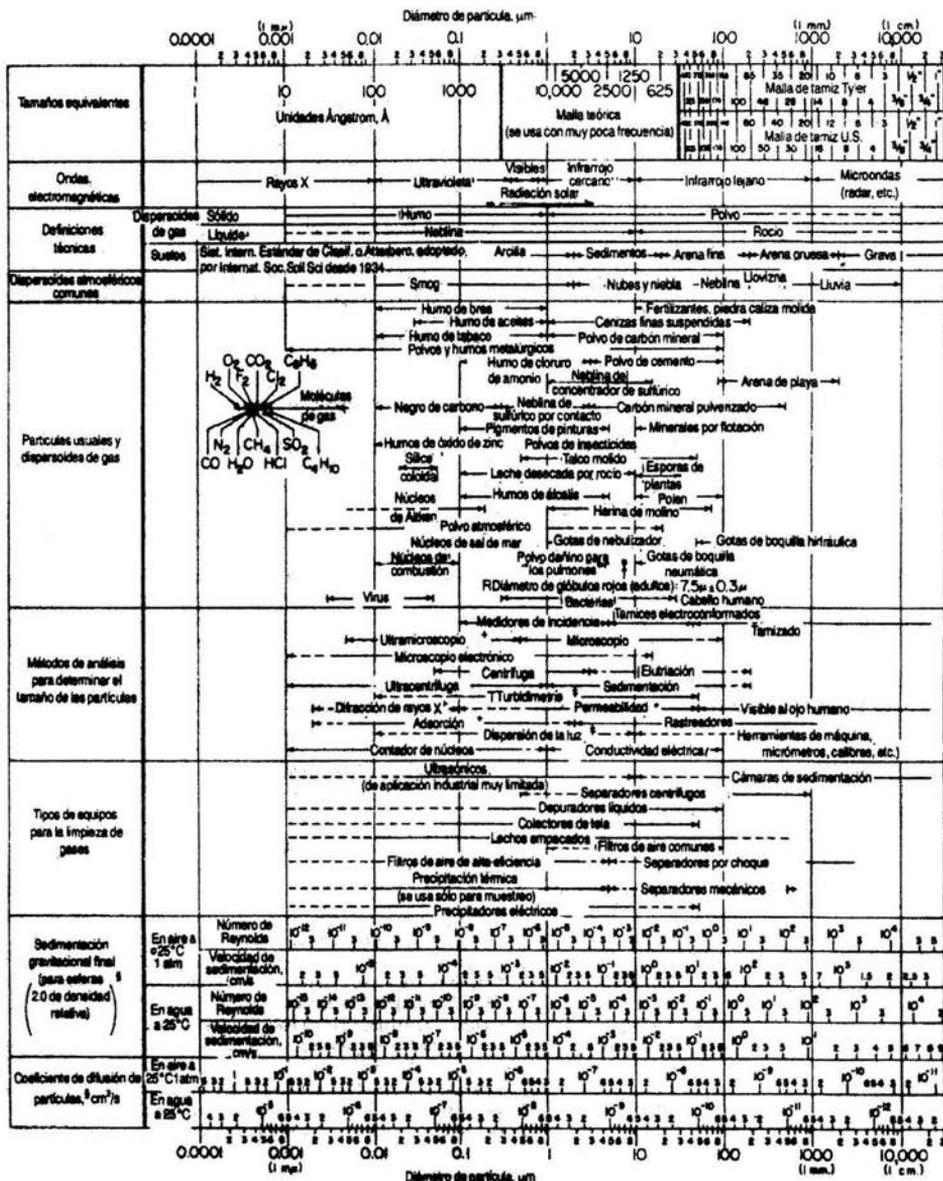
2.2.3. Efectos de la contaminación del aire

La contaminación del aire por la presencia local de gases era objetable a causa de su olor, su sabor, o sus obvios efectos corrosivos o químicos. Hace sólo unas cuantas décadas era claramente visible la suciedad causada por el hollín y el humo en casi todos los centros urbanos. En la actualidad estas graves molestias sensoriales se presentan en pocos casos. No obstante, persisten efectos sutiles en la salud, como la irritación de ojos o nariz o dificultades para respirar. Uno de los efectos locales más evidentes de las partículas en la atmósfera es la reducción de la visibilidad. Los daños a la vegetación por exposición crónica a contaminantes atmosféricos puede ser uno de los síntomas precursores más evidentes que permiten identificar la contaminación crónica del aire. Por el objetivo de esta tesis la siguiente sección se enfoca, principalmente, a los efectos provocados por materia particulada en el aire.

2.2.3.1. Efectos en el ecosistema

Las partículas y otros contaminantes del aire son causantes de la alteración de los elementos típicos del suelo y propiedades fisicoquímicas del agua. Intervienen significativamente en la formación del fenómeno de lluvia ácida, su impacto en la biosfera es determinado por el grado de toxicidad y contenido orgánico de las mismas.

Las partículas reflejan y absorben parte de la energía solar, lo cual provoca un decremento de la temperatura en algunas regiones del planeta.



2.2.3.2. Efectos en materiales y servicios

Las partículas actúan como catalizadores sobre superficies metálicas, favoreciendo su oxidación. Además pueden adsorber gases como los óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno, los cuales reaccionan con la humedad del entorno y forman partículas de ácido sulfúrico o nítrico. Estos ácidos corroen los materiales de construcción de edificios y monumentos, los cuales constituyen el patrimonio histórico de la humanidad.

Debido a la gran área superficial de las partículas pequeñas de los aerosoles y como resultado de la adsorción de las moléculas de gases o de otras propiedades semejantes, que pueden facilitar las reacciones químicas, los aerosoles muestran una actividad superficial alta. Muchas sustancias que en su estado masivo se oxidan lentamente, se oxidarán en forma rápida o, incluso, pueden estallar, al dispersarse en el aire como partículas finas. Por ejemplo, el estallido del polvo es, a menudo, producto de una oxidación o combustión inestable de las partículas de combustible, causada por sus superficies específicas relativamente grandes. Los fenómenos catalíticos y de adsorción también son muy importantes para el análisis y la comprensión de los problemas de contaminación por partículas. La conversión del dióxido de azufre en ácido sulfúrico corrosivo, auxiliada por la acción catalítica de las partículas de óxido de hierro, demuestra la naturaleza catalítica de cierto tipo de partículas existentes en la atmósfera.

Las partículas muy pequeñas de los aerosoles (de $0.001\mu\text{m}$ a $0.1\mu\text{m}$) pueden actuar como núcleos de condensación, para facilitar la condensación del vapor de agua y, en consecuencia, promover la formación de nieblas y neblinas cercanas a la superficie terrestre, imposibilitando actividades como el transporte de materiales o el traslado de personas en caminos donde se presenta dicho fenómeno.

Otro efecto notable es la disminución en la visibilidad. Esta se define como la distancia en la cual un objeto puede ser percibido contra el cielo como horizonte sin una distinción exacta de sus detalles. El deterioro de la visibilidad atmosférica, es decir, la reducción del campo visual a través de una atmósfera contaminada, es producto de la dispersión de los rayos del Sol, debida a las partículas suspendidas en el aire. En regiones donde la concentración de partículas fluctúa alrededor de $20\mu\text{g}/\text{m}^3$, la visibilidad media es de 50 km a 60 km. Por el contrario, las áreas urbanas donde la concentración de partículas excede los $100\mu\text{g}/\text{m}^3$, la visibilidad promedio se reduce a 8 km ó 10 km. Cuando se produce el smog fotoquímico, las partículas duplican su concentración y la visibilidad se reduce a 5 km ó 7 km. La reducción de la visibilidad es una de las pruebas más evidentes del aumento de contaminación por partículas. En la Ciudad de México la visibilidad promedio en Enero de 1937 era de

10 km a 15 km y al principio de la década de los años 70's disminuyó a entre 2 km y 4 km[8]. La reducción de la visibilidad crea varios problemas, los más importantes son los efectos adversos sobre la aviación, las carreteras, las operaciones portuarias y el turismo.

2.2.3.3. Efectos en la salud

El riesgo a la salud por partículas lo constituyen su concentración en el aire y el tiempo de exposición; sin embargo, el tamaño es la característica física más importante para determinar su toxicidad y efectos en la salud humana. Las partículas se introducen en el cuerpo por el sistema respiratorio (figura 2-4). Su parte superior está integrada por la cavidad nasal, la tráquea y el árbol bronquial, que en cada pulmón es la ramificación de la tráquea en tubos cada vez más pequeños. Este sistema básicamente funciona como una vía para que el aire llegue a los pulmones. El sistema respiratorio inferior se compone de los bronquiolos, extremos muy pequeños (aproximadamente 0.05 cm de diámetro) de los tubos bronquiales, y los alvéolos, racimos de pequeños sacos de aire en el extremo de cada bronquiolo y que tienen el tamaño aproximado de una cabeza de alfiler. En un pulmón sano hay varios cientos de millones de alvéolos, los cuales proporcionan un área superficial próxima a 56 m².

Los pulmones están en contacto directo con el medio externo a través del aire inspirado durante cada ciclo respiratorio. Diariamente el árbol bronquial está expuesto a 10,000 litros de aire contaminado[2], el cual contiene microorganismos, polvos y químicos peligrosos. Estas sustancias tóxicas que se inhalan, así como el humo del cigarro, son las principales causas de las enfermedades respiratorias.

Las partículas mayores a 10 µm son retenidas básicamente en las vías respiratorias superiores y eliminadas en su mayor parte por el sistema de limpieza natural del tracto respiratorio, por lo que no son consideradas significativamente dañinas para la salud; sin embargo, la exposición continua a altas concentraciones puede causar irritación de garganta y mucosas.

Por su parte, las PM₁₀ (fracción respirable) no son retenidas en las vías respiratorias superiores, cerca de un tercio penetra hasta los pulmones. Su efecto depende de su composición química, pueden producir irritación de las vías respiratorias, agravar el asma y favorecer las enfermedades cardiovasculares. Se relacionan con la enfermedad de los pulmones negros en mineros, silicosis y asbestosis. En el corto plazo la contaminación por PM₁₀ puede causar el deterioro de la función respiratoria. En el largo plazo se asocia con el desarrollo de enfermedades crónicas, el cáncer o la muerte prematura.

De acuerdo con estudios realizados en México, se estima que el riesgo de morir prematuramente se incrementa en un 2% por cada incremento de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10} [2]. Las partículas pueden atraer y transportar sustancias químicas peligrosas como, por ejemplo, el dióxido de azufre. La combinación de partículas suspendidas y óxidos de azufre tienen un efecto en la salud sinérgico.

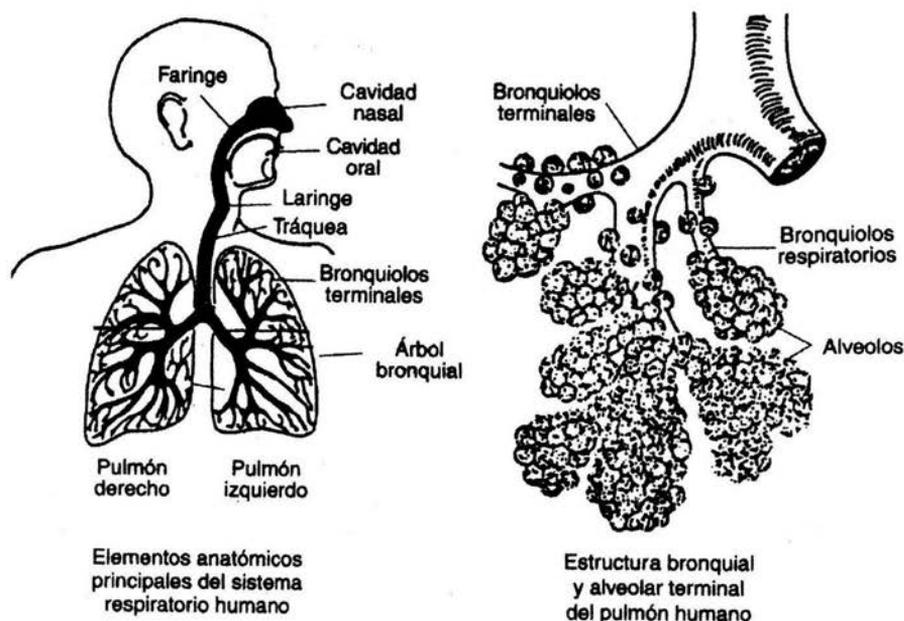


Figura 2-4.- Sistema respiratorio humano. Fuente: Perkins (1974). [9]

El riesgo asociado con las partículas que se depositan en los pulmones es mayor en comparación con las depositadas en la garganta. Los estudios recientes demuestran que las $\text{PM}_{2.5}$ tienen la capacidad de ingresar a los alvéolos o al torrente sanguíneo, incrementando el riesgo de padecer enfermedades crónicas cardiovasculares y muerte prematura.

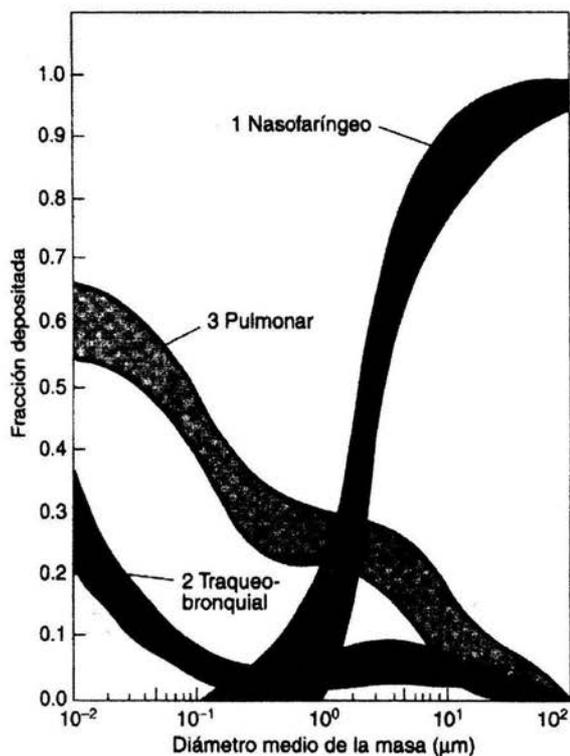


Figura 2-5.—Depósito aerodinámico por tamaño de partículas en el conducto respiratorio (nasofaríngeo: regiones de la nariz y la garganta; traqueo-bronquial: tubos que conducen a los pulmones; pulmonar: regiones pulmonares).
Fuente: *Air Quality Criteria for Particulate Matter*.
 Publicación AP 49, Washington, D. C. (1960).
 National Air Pollution Control Administration.

El sistema respiratorio superior humano (nasofaríngeo) es muy eficiente para filtrar las partículas grandes del aire que respiramos. No obstante, las partículas menores de 5 µm penetran hasta los pulmones y se depositan en los alvéolos. La figura 2-5 muestra las fracciones de partículas de diversos tamaños que se depositan en el sistema respiratorio, establecida por medio de un modelo aerodinámico. El interés en el estudio de las PM₁₀ en lugar de sólo las partículas en suspensión totales (PST) se da como respuesta al mayor reconocimiento de que las partículas menores de 10 µm son un mejor indicador de los efectos potenciales de la contaminación del aire con materia particulada (particulados) en la salud. Por ejemplo las partículas de humo de cigarro, que miden menos de 1 µm, entran y se depositan en los alvéolos.

2.3. EQUIPOS DE MUESTREO

Históricamente, la medición de partículas en el aire se había concentrado en la determinación de la concentración de las partículas suspendidas totales (PST), sin la exigencia de seleccionarlas por su tamaño. Sin embargo, desde que los investigadores

comenzaron a enfocarse en los efectos que en la salud ocasionaban las partículas pequeñas se llegó a la necesidad de coleccionar muestras de partículas en diferentes intervalos según su tamaño. Los equipos de muestreo pueden adaptarse con entradas selectivas que excluyan a las partículas con diámetro aerodinámico mayor al deseado y permitan pasar a las partículas de interés. Esto hace posible coleccionar diferentes tipos de partículas entre las que destacan las PST, PM_{10} y $PM_{2.5}$. Estas entradas selectivas se diseñan con un punto de corte específico al 50% (D_{50}), el cual se define como el diámetro aerodinámico de la partícula al cual 50% de las partículas pasan a través de la entrada y el otro 50% se rechaza. El punto de corte D_{50} es exacto únicamente para velocidades de flujo determinadas y por consiguiente, el grado al cual el flujo de aire a través del equipo pueda regularse es una característica importante de diseño del instrumento.

2.3.1. Equipo de muestreo de Alto Volumen

El equipo de muestreo de alto volumen (Hi-Vol) se emplea para la determinación gravimétrica de PST o PM_{10} en el aire. Este equipo obtiene su nombre por el hecho de aspirar grandes volúmenes de aire que hace pasar a través de un filtro sobre el cual las partículas son retenidas. El equipo consta de una cubierta protectora, un ventilador con motor eléctrico de alta velocidad, un portafiltros y un controlador de flujo. El equipo generalmente es empleado para determinar los aerosoles totales cargados en el aire, haciendo pasar el aire a través de un filtro por un periodo de 24 horas. El filtro a usarse se pesa antes y después de la exposición; antes de pesarlo, el filtro se debe acondicionar por algunas horas en una cámara humidificadora. El rotámetro, calibrado con un medidor de flujo certificado, determina el volumen total de aire que paso a través del filtro; este volumen se corrige de acuerdo con las condiciones atmosféricas estándar y se usa junto con los datos gravimétricos para determinar la concentración de partículas en el aire. Cuando este equipo se emplea para determinar PM_{10} , se le adapta un selector del tamaño de entrada, que hace pasar el aire a través de cámaras de impacto que eliminan a las partículas más grandes. La eficiencia de la separación depende críticamente del flujo de entrada.

2.3.2. Equipo de muestreo Dicótomo

El equipo de muestreo dicótomo (dichotomous) fue el primer equipo empleado para determinar partículas en la fracción respirable (PM_{10}). Como su nombre sugiere, este equipo separa las partículas por su tamaño en dos fracciones: fracción gruesa, para partículas entre $2.5 \mu m$ y $10 \mu m$, y fracción fina, para aquellas menores que $2.5 \mu m$; pero antes de separarla, la muestra pasa por un dispositivo de entrada selectiva que remueve a las partículas mayores que $10 \mu m$. El filtro empleado para la colección de muestras en este equipo puede analizarse para determinar la composición química de

las partículas colectadas. A este equipo se le considera de bajo volumen, ya que opera a muy bajo flujo de entrada de aire. Así, si esto hace que la fracción de partículas colectadas para el análisis sea muy pequeña, esto también permite el uso de materiales para los filtros tales como el Teflón, el cual, de emplearse a flujos más elevados, se saturaría rápidamente o se dañaría.

2.3.3. Equipo de muestreo de aire Partisol®

El equipo de muestreo de aire Partisol es un equipo de bajo volumen controlado por un microprocesador, el cual mide y registra el flujo de entrada y parámetros meteorológicos, como son la temperatura y presión ambientales. El equipo también puede ajustarse con entradas selectivas de tipo ciclón para PM_{10} o $PM_{2.5}$, según convenga. Este sistema microelectrónico provee al usuario de un menú programable que tiene la capacidad de diagnosticar y almacenar datos. Sin embargo, para el análisis gravimétrico, el filtro ha de ser acondicionado y prepesado de manera convencional. El análisis químico del contenido del filtro después de la recolección puede hacerse mediante diversas técnicas analíticas diferentes.

2.3.4. MOUDI

El MOUDI (Impactor de Micro-Orificio con Deposito Uniforme) es un impactor multietapa en cascada (más de 12 etapas). Cada etapa tiene un punto de corte D_{50} que van de un intervalo de diámetro aerodinámico de $0.056 \mu m$ a $18 \mu m$. Este equipo colecta partículas en intervalos de tamaño discreto, haciendo pasar los aerosoles a través de una serie de etapas de impacto. Las altas velocidades del flujo en cada etapa subsecuente aseguran la recolección de partículas más pequeñas que aquéllas colectadas en la etapa previa. La impactación, fuera de la recolección de las partículas, depende de la inercia de las partículas. El flujo en este equipo se debe determinar con gran exactitud y baja incertidumbre. El MOUDI permite la recolección simultánea de fracciones en los diferentes intervalos de tamaño de los aerosoles que incluyen a las PST, PM_{10} y $PM_{2.5}$. De esta forma, los datos de masa y composición química se pueden obtener para los tres intervalos de aerosoles de una misma muestra, y la suma de todas las etapas de recolección del MOUDI es una medida real de las PST[10].

2.3.5. Unidad de filtros apilados

La unidad de filtros apilados (SFU) hace pasar el aire secuencialmente a través de una pila de filtros con poros de diferente tamaño, para recolectar partículas con diferentes dimensiones. La porosidad del filtro determina el tamaño de la partícula recolectada. La SFU del diseño de Davis[11] es un ejemplo de este tipo de equipo y

fue el que se empleó para la colección de muestras en este estudio. La SFU ha sido usada desde 1976, en la Universidad de California de Davis y está avalada por la EPA (*Environmental Protection Agency, E.U.A.*). Además es también recomendada por el Organismo Internacional de Energía Atómica para el estudio de aerosoles atmosféricos mediante técnicas basadas en aceleradores de partículas[12].

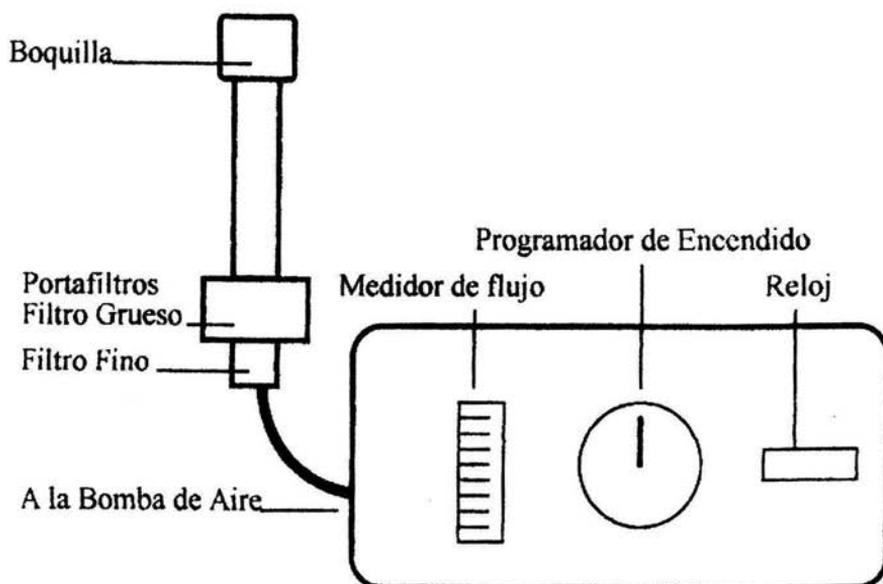


Figura 2-6.- Esquema de una Unidad de Filtros Apilados (SFU) [13]

Este equipo se considera como un equipo de bajo volumen, el aire bombeado al equipo mediante una bomba de vacío pasa a través de un portafiltros donde se encuentran colocados secuencialmente dos filtros, el primero de ellos tiene un diámetro de 47 mm con un poro de $8 \mu\text{m}$, el segundo de 25 mm de diámetro con poro de $0.4 \mu\text{m}$. El portafiltros se conecta a una boquilla que selecciona el tamaño de las partículas, para que sólo penetren aquellas cuyo diámetro aerodinámico sea menor que $15 \mu\text{m}$ (PM_{15}). El tamaño de poro del primer filtro permite que sólo lo atraviesen las partículas con diámetro aerodinámico menor que $2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) obteniendo, de esta manera, muestra en ambos filtros. Cada una de ellas corresponde a dos diferentes fracciones, que suelen denominarse fracción gruesa, depositada en el primer filtro, y fracción fina en el segundo.

El flujo de aire bombeado al equipo se mide con un rotámetro, mientras que el tiempo de operación se conoce mediante un reloj que indica el período durante el cual estuvo funcionando la unidad. Así, es posible calcular el volumen total de aire que atravesó los filtros.

2.4. SELECCIÓN DE LOS FILTROS

La elección de los filtros para los equipos de muestreo depende del tipo de equipo, la técnica analítica a emplear para el análisis de las muestras, y de las características del filtro. Los filtros comúnmente presentan diferente eficiencia en la recolección de partículas, diferente estabilidad térmica y/o mecánica, varía la concentración de impurezas en los blancos, diferente resistencia al flujo del aire y diferente capacidad de carga. Todas estas características determinarán el costo y la disponibilidad del filtro.

Las características de los tipos de filtros comúnmente usados en la recolección de muestras para partículas y su análisis posterior han sido resumidos en la tabla 2-5.

El tipo de filtro ideal tendrá una alta eficiencia para la recolección de partículas, bajos niveles de impurezas, baja resistencia al flujo, baja tendencia higroscópica y un costo razonable.

Tabla 2-5.- Características de los tipos de filtros empleados para recolección de partículas y posterior análisis.

Tipo de Filtro	Tamaño del filtro	Características		Métodos analíticos*
		Químicas	Físicas	
Membrana de Teflón circular	25 mm	<ul style="list-style-type: none"> · Bajos niveles de contaminantes en los blancos · Bajo peso de los blancos · Baja tendencia higroscópica · Inerte a la absorción de gases 	<ul style="list-style-type: none"> · Membrana delgada · Alta eficiencia en la recolección de partículas · Funde a 60 °C · No puede seccionarse con precisión · Disponible en múltiples tamaños de poro 	Gravimetría, XRF, PIXE, NAA, AAS, ICP-MS
	37 mm			
	47 mm			
Membrana de Teflón con soporte de polipropileno	47 mm	<ul style="list-style-type: none"> · Bajos niveles de contaminantes en los blancos · Bajo peso de los blancos · Inerte a la absorción de gases · Altos niveles de fondo para PIXE y XRF · Baja tendencia higroscópica 	<ul style="list-style-type: none"> · Membrana delgada · Alta eficiencia en la recolección de partículas · Funde a 60 °C · Alta resistencia al flujo 	Gravimetría, XRF, PIXE, NAA, AAS, ICP-MS

Tipo de Filtro	Tamaño del filtro	Características		Métodos analíticos*
		Químicas	Físicas	
Membrana de plata	25 mm 37 mm	<ul style="list-style-type: none"> · Resistente a ataques químicos · Adsorción pasiva de vapores orgánicos · Alto peso de los blancos · Baja tendencia higroscópica 	<ul style="list-style-type: none"> · Membrana delgada · Alta resistencia al flujo · Funde a 350 °C 	Gravimetría
Membrana de ésteres de celulosa (nitrato de celulosa mezclado con ésteres y acetato de celulosa)	37 mm 47 mm	<ul style="list-style-type: none"> · Se disuelve con varios solventes orgánicos · Contenido de ceniza despreciable · Higroscópico · Bajo peso de los blancos 	<ul style="list-style-type: none"> · Membrana delgada · Disponible en múltiples tamaños de poro · Alta resistencia al flujo · Funde a 70 °C 	Gravimetría, TEM SEM
Membrana de policarbonato	25 mm 47 mm	<ul style="list-style-type: none"> · Bajos niveles de contaminantes en los blancos · Bajo peso de los blancos · Baja tendencia higroscópica 	<ul style="list-style-type: none"> · Plano, superficie delgada con capilares rectos · Disponible en múltiples tamaños de poro · Usado para clasificación por tamaño de partículas · Baja eficiencia en la recolección de partículas para algunos tamaños de poro · Retiene cargas estáticas · Resistencia al flujo moderada · Funde a 60 °C 	Gravimetría, XRF, PIXE y SEM
Filtro de cuarzo puro	25 mm 37 mm 47 mm 203 x 254 (mm x mm)	<ul style="list-style-type: none"> · Contiene grandes cantidades variables de Al y Si · Bajos niveles de contaminantes en los blancos para iones · Absorción pasiva de vapores orgánicos · Poca absorción de HNO₃ · Baja tendencia higroscópica 	<ul style="list-style-type: none"> · Los bordes del filtro forman escamas en los portafiltros · Alta eficiencia en la recolección de partículas · Moderada resistencia al flujo · Funde a más de 900 °C 	ICP-MS

Tipo de Filtro	Tamaño del filtro (mm x mm)	Características		Métodos analíticos*
		Químicas	Físicas	
Filtro de cuarzo (5% de borosilicatos)	203 x 254 (mm x mm)	<ul style="list-style-type: none"> · Contiene grandes cantidades variables de Na, Al y Si además de niveles variables de otros metales · Adsorción pasiva de vapores orgánicos · Poca adsorción de HNO₃ · Alto peso de los blancos · Baja tendencia higroscópica 	<ul style="list-style-type: none"> · Alta eficiencia en la recolección de partículas · Baja resistencia al flujo · Se vuelve quebradizo al calentarse · Puede fundir a 500 °C 	Gravimetría, XRF, PIXE, AAS, ICP-MS
Fibra de vidrio (fibra de vidrio de borosilicato)	203 x 254 (mm x mm)	<ul style="list-style-type: none"> · Bajos niveles de contaminantes en los blancos · Bajo peso de los blancos · Baja tendencia higroscópica · Adsorbe HNO₃ y vapores orgánicos 	<ul style="list-style-type: none"> · Baja resistencia al flujo · Alta eficiencia en la recolección de partículas · Funde a 500 °C 	Gravimetría, XRF, PIXE, NAA, AAS
Fibra de celulosa (papel filtro)	25 mm 37 mm 47 mm	<ul style="list-style-type: none"> · Bajos niveles de contaminantes en los blancos (alta pureza) · Alto peso de los blancos · Higroscópico · Adsorbe gases, principalmente vapor de agua 	<ul style="list-style-type: none"> · Alta resistencia mecánica · Baja eficiencia en la recolección de partículas · Resistencia al flujo variable · Arde a 150 °C 	Gravimetría, XRF, PIXE, NAA, AAS, ICP-MS

*Las abreviaturas empleadas se definen en el apéndice A; Fuente: Chow, J. C. 1995 [14]

Los portafiltros están construidos principalmente de policarbonato, polipropileno, aluminio, acero inoxidable o Teflón. Los filtros son sujetos en su lugar mediante *pantallas* (Soporte base) y/o silicón o anillos. Grandes piezas de papel filtro se utilizan normalmente en los equipos de muestreo de alto volumen.

2.5. ANÁLISIS INSTRUMENTAL

Las muestras de aerosoles retenidas en los filtros, cualesquiera de ellas ya sean PST, PM₁₀, PM_{2.5} o fracciones fina o gruesa, se pueden examinar para obtener su composición elemental por una gran variedad de métodos instrumentales. Entre las técnicas comúnmente empleadas para el análisis de aerosoles atmosféricos destacan las siguientes:

- Análisis por activación con neutrones (NAA)
- Fluorescencia de rayos X (XRF)
- Espectroscopía por absorción atómica (AAS)
- Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)
- Análisis por haces de iones (IBA)

Estos métodos generalmente proveen datos acerca de la composición elemental de la materia particulada. Las técnicas analíticas difieren en términos de sensibilidad, requerimientos para la preparación de la muestra y costos de análisis.

2.5.1. Análisis por activación con neutrones

El análisis por activación con neutrones (NAA) involucra el bombardeo de una muestra y un patrón estándar con un gran flujo térmico de neutrones en un reactor nuclear o en un acelerador de partículas. Los elementos en la muestra se transforman en isótopos radiactivos que emiten radiación gamma y beta. Los rayos gamma son los que comúnmente se monitorean debido a que sus energías son discretas y son características del isótopo que los emite. La intensidad de la radiación gamma es proporcional a la cantidad de elementos presentes. El NAA es un método multi-elemental simultáneo que no requiere una preparación significativa de la muestra. Es muy sensible, presenta bajos límites de detección para la mayoría de los elementos; sin embargo, no cuantifica elementos como el silicio, níquel, cobalto y plomo. El análisis mediante NAA se puede emplear en muestras colectadas con equipos como el Hi-Vol, el dicótomo y el Partisol. La figura 2-7 muestra un espectro típico obtenido de un análisis por activación con neutrones.

2.5.2. Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X (XRF) es un método muy poderoso y comparativamente barato para el análisis elemental de aerosoles colectados sobre filtros. La muestra obtenida en el filtro es irradiada con un haz de rayos X. Esta radiación primaria actúa recíprocamente con los elementos en la muestra, excitando a sus electrones para producir vacantes en las capas atómicas internas. Es así que, cuando el electrón regresa a su estado base debe liberar la energía ganada y lo hace emitiendo radiación secundaria como rayos X característicos. La longitud de onda detectada indica qué elementos están presentes, y la cantidad está determinada por la intensidad de los rayos X en cada longitud de onda característica.

La fluorescencia de rayos X puede usarse para determinar todos los elementos con número atómico entre 11 (sodio) y 92 (uranio).

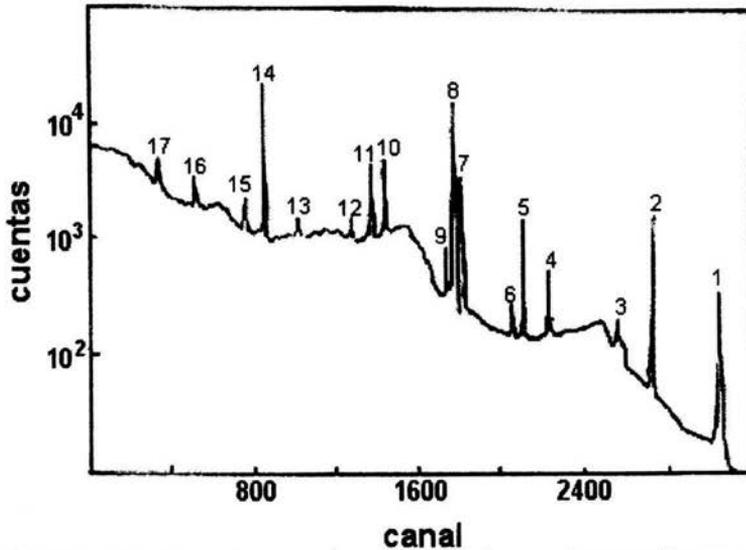


Figura 2-7.- Espectro de rayos gamma de una muestra geológica activada por neutrones, se obtuvo con un sistema HPGe después de 15 minutos de terminar la irradiación; (1) 3084 keV ^{49}Ca ; (2) 2754 keV ^{24}Na ; (3) 2573 keV-SE de ^{49}Ca ; (4) 2243 keV-SE de ^{24}Na ; (5) 2113 keV ^{56}Mn ; (6) 2062 keV-DE de ^{49}Ca ; (7) 1811 keV ^{55}Mn ; (8) 1779 keV ^{28}Al ; (9) 1732 keV-DE de ^{24}Na ; (10) 1434 keV ^{27}Mn ; (11) 1369 keV ^{24}Na ; (12) 1268 keV-SE de ^{28}Al ; (13); 1014 keV ^{27}Mn ; (14) 846 keV $^{56}\text{Mn}+^{27}\text{Mn}$; (15) 757 keV-DE ^{28}Al ; (16) 511 keV- β ; (17) 320 keV ^{51}Ti .

En una modificación a la técnica XRF, llamada análisis con dispersión por longitud de onda, los rayos-X se usan para excitar las muestras y un espectrómetro de cristal se emplea para dispersar y analizar los rayos X secundarios característicos según su longitud de onda. Un detector semiconductor convierte la energía de los rayos X secundarios incidentes en un pulso eléctrico cuya amplitud es proporcional a esa energía. La resolución del detector semiconductor se ajusta lo suficiente como para separar las líneas de rayos X producidas por elementos de números atómicos adyacentes. De esta manera, el instrumento es capaz de realizar un análisis multi-elemental simultáneo para una muestra típica de un aerosol[15].

La técnica XRF es una prueba no destructiva y requiere de una mínima preparación de la muestra. El filtro (muestra) puede introducirse directamente en el instrumento para el análisis. Aunque la tecnología es relativamente barata, los límites de detección son normalmente más altos que otras técnicas de análisis. Los límites de detección dependen del tipo de filtro usado y de la corrección en la concentración con los filtros *blancos*. Como resultado de los altos límites de detección de la XRF, comúnmente se emplean como equipos de muestreo, el Partisol y el dicótomo, con filtros de Teflón. La figura 2-8 muestra un espectro típico obtenido por fluorescencia de rayos-X.

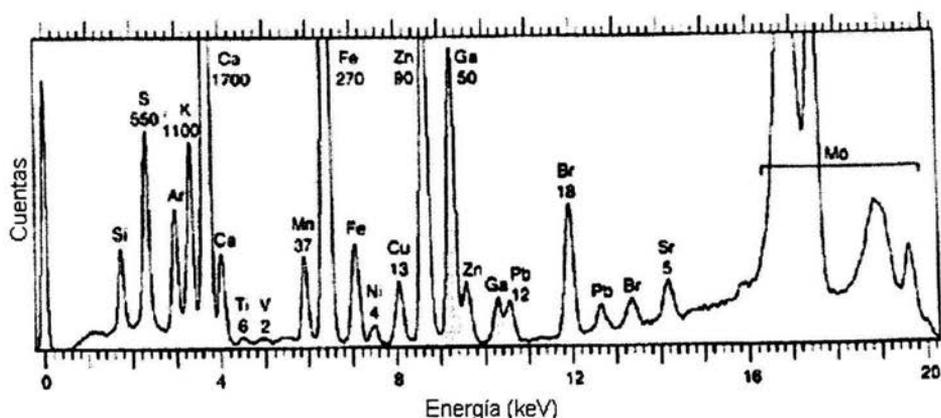


Figura 2-8.— Espectro de fluorescencia de rayos-X para una muestra de agua de lluvia. Las concentraciones están en $\mu\text{g/nivel}$. El Ga fue adicionado como una referencia interna.

2.5.3. Espectroscopía por absorción atómica

La espectroscopía por absorción atómica (AAS) es una técnica analítica habitual de laboratorio, en la cual trazas de compuestos en solución se detectan en su forma elemental en una flama. Existen dos técnicas principales de AAS; la espectroscopía por absorción atómica de flama (FAAS) y la espectroscopía por absorción atómica en horno de grafito (GFAAS). Ambas técnicas se basan en principios similares para determinar elementos en solución. Sin embargo, difieren en el método usado para introducir la muestra al instrumento. En FAAS, la muestra en solución se atomiza con un nebulizador, el líquido se divide en un fino aerosol. El aerosol, el oxidante y el combustible se mezclan y sólo una neblina muy fina, que contiene aproximadamente el 5% de la muestra inicial, alcanza la flama. En GFAAS se requiere menor volumen de la muestra, ésta se inyecta a través de un orificio central, en cada extremo del horno se encuentra una ventana para el haz de luz donde la muestra completa se confina por unos cuantos segundos.

Desde la introducción de la muestra en solución al instrumento, la solución se vaporiza, por la flama o el horno, y la traza del compuesto a detectar se disocia de su enlace químico a su forma elemental. Una lámpara de cátodo hueco provee radiación de una energía característica para el compuesto. La longitud de onda de la radiación emitida debe ser igual a la longitud de onda absorbida por el elemento a determinar. La cantidad de energía absorbida por el elemento se relaciona con su concentración. Dado que cada elemento absorbe la luz a una longitud de onda característica, el análisis para cada elemento requiere de una fuente de luz diferente, por ello,

actualmente se fabrican lámparas con más de un elemento en el cátodo para poder así, determinar más de un elemento a la vez.

Normalmente se usan equipos de muestreo de alto-volumen cuando se planea emplear AAS. Ambas técnicas son destructivas y requieren que la muestra se extraiga o se digiera antes de introducirla en el sistema como una solución.

La figura 2-9 muestra un espectro típico obtenido por espectroscopía por absorción atómica.

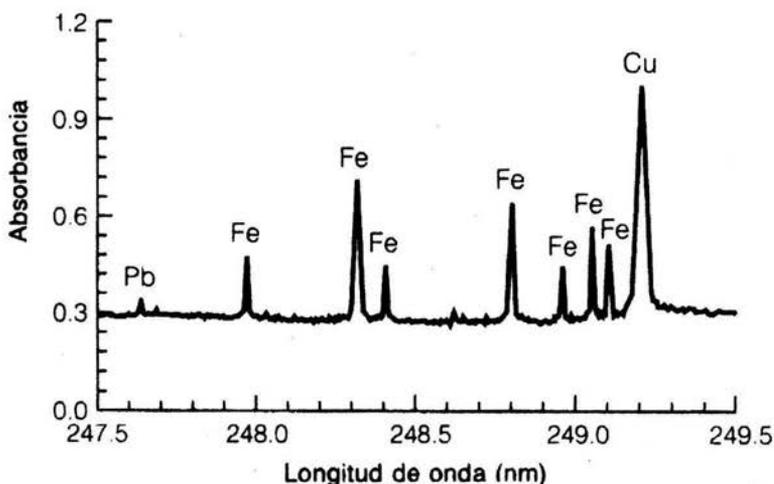


Figura 2-9.- Espectro de absorción atómica de bronce disuelto en HNO₃ en un horno de grafito.

2.5.4. Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es un tipo de flama que alcanza temperaturas mucho más altas que las de las flamas de combustión ordinarias, y es útil para la espectroscopía de emisión. La técnica involucra el uso de una antorcha de plasma de argón para generar los iones elementales y así lograr la separación e identificación por espectrometría de masas (MS). La muestra, en solución, se introduce con un nebulizador ultrasónico, que oscila a una frecuencia cercana a 1 MHz. Esto crea un aerosol muy fino, que es transportado por una corriente de argón a lo largo de una zona caliente, donde se vaporiza el solvente. El analito llega a la flama de plasma como una fina nube seca donde se vaporiza y se analiza. Más de 60 elementos se pueden determinar simultáneamente, incluyendo sus isótopos. Su alta temperatura y gran estabilidad eliminan muchas interferencias y fuentes de error que

se tienen con las flamas ordinarias. Este espectrómetro de masa normalmente tiene una capacidad mínima de resolución de 1 unidad de masa atómica en una anchura de pico al 5% de la altura de dicho pico, y puede determinar isótopos de los elementos. Es sumamente sensible, lo cual dificulta la limpieza del equipo antes de analizar otra muestra. Para esta técnica, la muestra tiene que ser extraída y digerida antes de introducirla en el instrumento en forma de solución. La figura 2-10 muestra un espectro típico obtenido por ICP-MS.

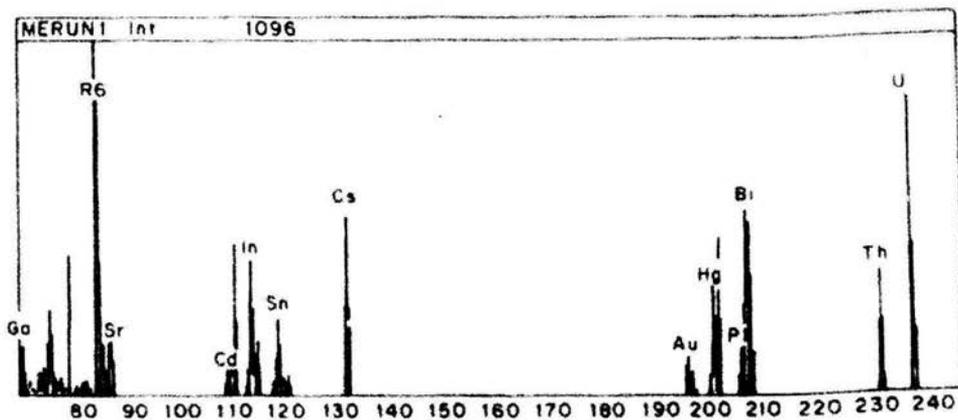


Figura 2-10.- Espectro de masas ICP-MS de una solución que contiene 14 elementos (10 µg/l); el espectro fue colectado durante una vaporización simple de 30 µl de solución.

2.5.5. Análisis por haces de iones

Cuando un ion ligero, como un protón o helio, que proviene de un acelerador de partículas interactúa con un átomo de la muestra, pueden ocurrir varios procesos de reacción. Algunos de estos procesos se muestran esquemáticamente en la figura 2-11. Si el haz de iones rápidos que entra proveniente de un acelerador interactúa con la nube de electrones de un átomo en la muestra produciendo una ionización (eyección de electrones) con la subsecuente emisión de fotones, usualmente un fotón de rayos X característico del átomo objetivo golpeado, el proceso se llama *emisión de rayos X inducida por partículas* (PIXE). Si ocurren interacciones inelásticas con el núcleo del átomo objetivo que puedan dispersar el haz de iones entrante, produciendo rayos gamma, a este proceso se le denomina *emisión de rayos gamma inducida por partículas* (PIGE). En cambio, si el haz entrante interactúa con los núcleos produciendo otras partículas ligeras, el proceso se conoce como *análisis por reacciones nucleares* (NRA). En el caso de interacciones elásticas con el núcleo del átomo objetivo que puedan dispersar el haz de iones entrante, en forma similar al que

sucede con las bolas en un juego de billar, el proceso se llama *retrodispersión de Rutherford* (RBS), si el haz de iones es dispersado hacia atrás, o *dispersión elástica de partículas* (PESA) si el haz de iones pega fuera del núcleo y se dispersa hacia adelante. La interacción de los iones con los átomos objetivo puede romper los enlaces químicos, producir luz o radiación ultravioleta, o arrojar átomos de la superficie misma. Además, si el objetivo tiene su propia estructura cristalina, puede incluso encauzar el haz de iones entrante a lo largo de las filas ordenadas de átomos en el blanco.

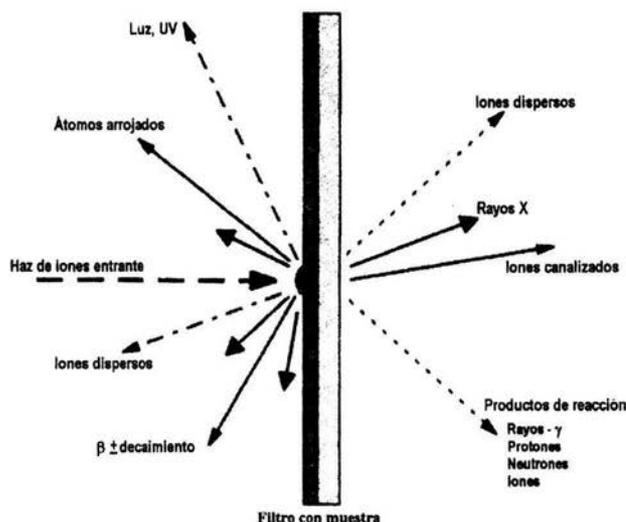


Figura 2-11.- Diagrama de las posibles interacciones de un haz de iones con una muestra de aerosol en un filtro [17]

El resultado de todos estos procesos es que el ion pierde energía en el material objetivo y se generan productos, los cuales, al ser detectados, pueden proporcionar información valiosa acerca de la composición elemental del objetivo con una sensibilidad muy alta. Estos procesos son la esencia de las técnicas de análisis basadas en aceleradores de partículas [16, 17].

Las técnicas de análisis basadas en aceleradores de partículas son ideales para el análisis elemental de aerosoles. Estas técnicas son rápidas, no-destructivas, no requieren preparación de la muestra y pueden analizar microgramos de muestras sobre un filtro usando únicamente algunos minutos el acelerador de partículas para determinar todos los elementos posibles, simultáneamente. El intervalo de los elementos posibles de determinar con estas técnicas cubre la mayoría de la tabla

periódica, incluyendo el hidrógeno, con una sensibilidad más que suficiente. Dado que las técnicas son tan rápidas, es posible analizar cientos de muestras en un solo día para una amplia gama de elementos.

Han sido cuatro las técnicas de análisis por haces de iones comúnmente empleadas para la caracterización de aerosoles, y se usan a menudo simultáneamente para cubrir el intervalo más amplio posible para el análisis elemental. Estas técnicas son:

1. PIXE *emisión de rayos X inducida por partículas*, empleada para el análisis de elementos del aluminio al uranio en concentraciones de unos cuantos ng/m^3 en adelante.
2. PIGE *emisión de rayos gamma inducida por partículas*, empleada para el análisis de elementos ligeros tales como el Li, B, F, Na, Mg, Al y Si en concentraciones superiores a 50 ng/m^3 .
3. PESA *análisis por dispersión elástica de partículas*, empleada para el análisis de hidrógeno a todos los niveles hasta unos 20 ng/m^3 .
4. RBS *retrodispersión de Rutherford*, empleada para el análisis de elementos muy ligeros como el carbón, nitrógeno, y oxígeno en concentraciones superiores a unos pocos cientos de ng/m^3 .

En el caso particular de este trabajo de tesis, el análisis de las muestras de aerosoles recolectadas se realizó utilizando PIXE, por lo que a continuación se explica esta técnica analítica.

2.5.5.1. Emisión de rayos X inducida por partículas

La emisión de rayos X inducida por partículas o PIXE se volvió popular como una herramienta analítica en los laboratorios de física nuclear a mediados de los años 70's. PIXE es un método de análisis por haces de iones (IBA) empleado para análisis elemental.

El fenómeno físico en el cual se basa PIXE[18, 19] es la ionización o creación de vacantes en las capas de electrones internas de un átomo que se bombardea con haces de iones energéticos (por ejemplo, protones de alta energía) producidos por un acelerador de partículas. Estas vacantes en las capas internas del átomo son cubiertas por electrones de las capas externas, dando como resultado la emisión de rayos X característicos (Figura 2-12).

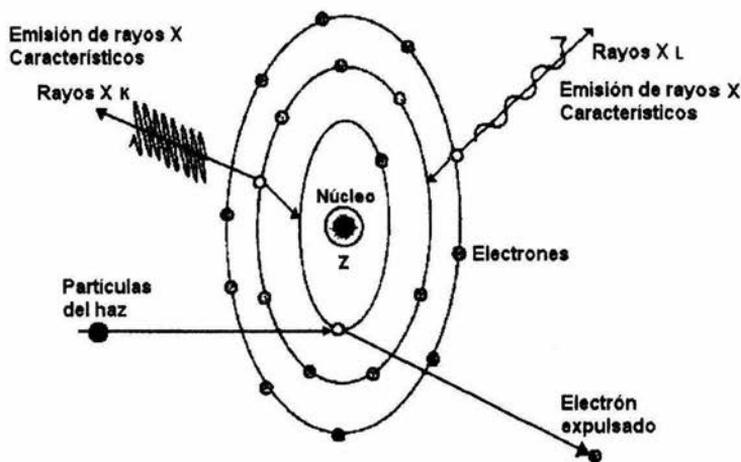


Figura 2-12.- Representación atómica de la emisión de rayos X

Un átomo puede considerarse como un núcleo con carga positiva y electrones que se encuentran distribuidos en capas alrededor del núcleo. Cuando el haz de partículas incide y penetra en un material, se llevan a cabo diversos efectos o fenómenos con sus átomos. Uno de éstos es la expulsión de los electrones de las capas internas del átomo, dejando al átomo ionizado y excitado. Para regresar al estado estable del átomo, los electrones de las capas externas tienden a ocupar el lugar de los electrones expulsados, emitiéndose como consecuencia un conjunto de rayos X característicos del átomo en cuestión (Figura 2-13), los cuales son captados por un detector. Este fenómeno es la base de la técnica PIXE. A partir del conjunto de rayos X característicos producidos y sus intensidades es posible llevar a cabo un análisis cualitativo y cuantitativo del material irradiado, dado que los rayos X emitidos por un átomo en particular son como una *huella digital* que lo identifica.

La radiación captada por el detector se transforma en pulsos eléctricos que son procesados por un amplificador, el cual envía la señal hacia una computadora personal, que mediante un programa específico genera un espectro que contiene la información necesaria sobre el análisis de la muestra. El espectro se obtiene de graficar el número de fotones de rayos X como función de su energía. La energía de los rayos X o posición del pico en el espectro determina el elemento presente en la muestra, y el número de cuentas en ese pico especifica la cantidad del elemento en la muestra.

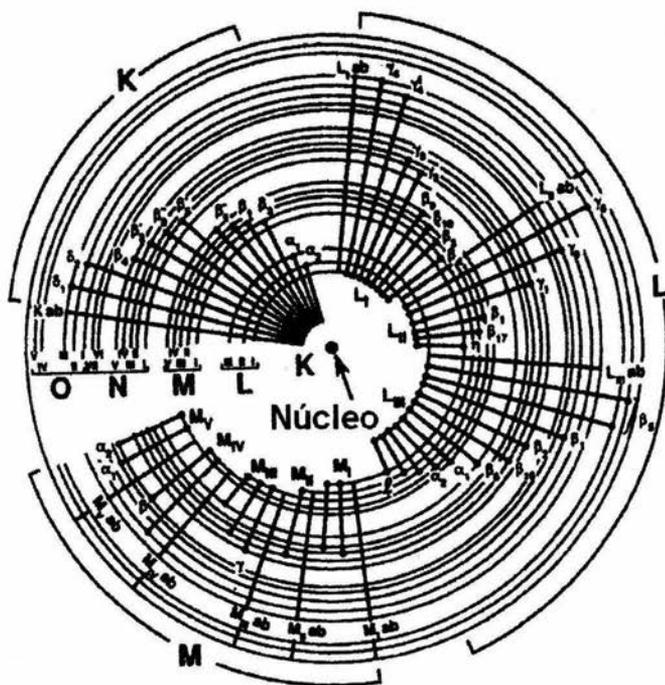


Figura 2-13.- Niveles de energía atómicos y transiciones atómicas que dan origen a rayos X

La figura 2-14 muestra un espectro típico obtenido del análisis de aerosoles recolectados en dos sitios, de diferentes, mediante PIXE. El número de picos y el número de elementos presentes en los espectros variaran dependiendo de las características de la zona donde se hayan recolectado las muestras.

Cada uno de estos picos no identifican únicamente a un elemento presente en la muestra sino que además se les puede asociar con una fuente emisora particular. Por ejemplo, el Aluminio (Al), Silicio (Si), Calcio (Ca) y Titanio (Ti) se asocian al polvo levantado por el viento, el azufre (S), vanadio (V) y níquel (Ni) con la quema de combustibles fósiles, el cloro (Cl) con el rocío marino, el potasio (K) con el humo y la quema de madera, el cromo (Cr), manganeso (Mn), Hierro (Fe), cobre (Cu), y zinc (Zn) con procesos industriales, y el plomo (Pb) y bromo (Br) con vehículos automotores.

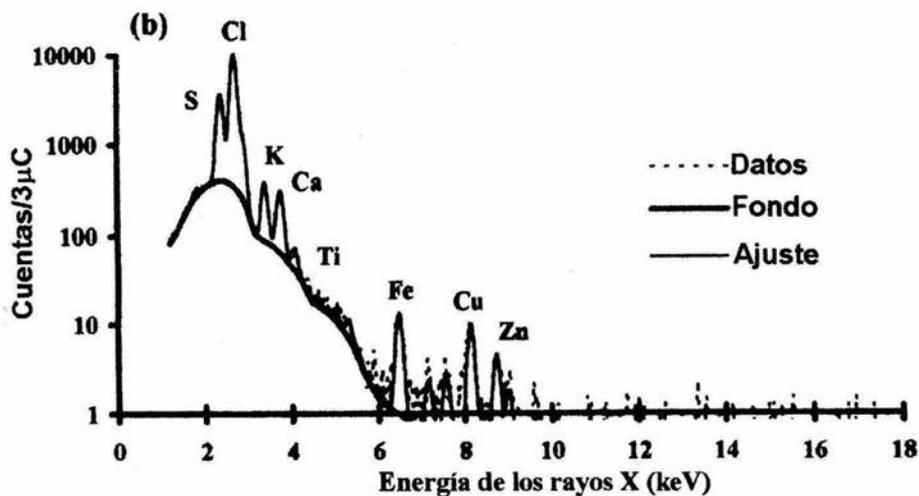
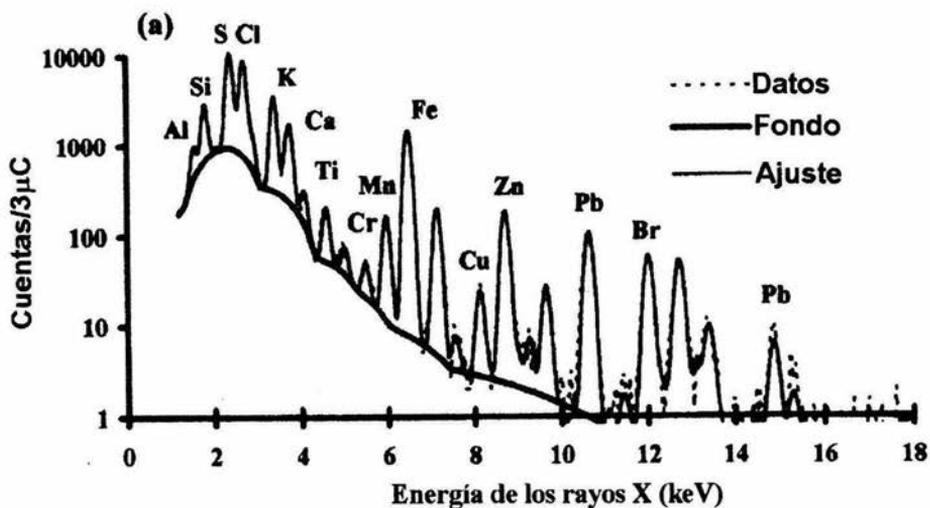


Figura 2-14.- Espectro típico de PIXE obtenido de bombardear con protones de 2.6 MeV de energía filtros de Teflón con muestras de aerosoles de (a) Mascot, una zona urbana en Sydney, Australia y (b) Cape Grim una remota estación global básica, en Tasmania, Australia. Fuente: Landsberger & Creatchman. [17]

La técnica de análisis PIXE se considera rápida, no destructiva y muy sensitiva.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. EQUIPO DE MUESTREO

El equipo empleado para la recolección de las muestras de aerosoles atmosféricos es la llamada *unidad de filtros apilados* (SFU, por las siglas en inglés de *Stacked Filter Unit*) del diseño de Davis[11]. Un diagrama del dispositivo se aprecia en la figura 2-6. Ahí se observa que el aire bombeado a un flujo de 10 L/min, pasa a través de un portafiltros constituido por dos piezas de policarbonato (modelos 420200 de 25 mm y 420400 de 47 mm, marca Nuclepore de Costar Corp., Pleasanton, CA, EUA). En dicho portafiltros se colocan dos filtros secuencialmente, el primero con un diámetro de 47 mm, con poro de 8 μm y un segundo de 25 mm de diámetro con poro de 0.4 μm . El portafiltros se conecta a una boquilla que selecciona el tamaño de las partículas para que sólo penetren aquellas cuyo diámetro aerodinámico sea menor que 15 μm (PM_{15}). El tamaño del poro del primer filtro permite que sólo lo atraviesen, al flujo ya mencionado, las partículas con diámetro aerodinámico menor que 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$). Estas últimas se depositan en el segundo filtro. A la fracción de las partículas depositadas en el primer filtro se le llama gruesa, y a la segunda, fina.

El flujo de aire bombeado, establecido de 10 L/min, se mide con un rotámetro previamente calibrado con un medidor de flujo digital certificado marca Cole-Parmer, mientras que el tiempo de operación, programado a 24 h, se conoce mediante un reloj que indica el tiempo real durante el cual estuvo funcionando la unidad. De esta manera es posible calcular el volumen total de aire que atravesó los filtros. La SFU funciona con corriente alterna, 120 V/60 Hz.

3.2. UBICACIÓN DE LAS UNIDADES

La Unidad de Filtros Apilados está diseñada para recolectar la muestra a una altura sobre el suelo entre 2 m y 15 m. Debe, de preferencia, protegerse de la exposición directa a la luz solar y de la lluvia. No debe haber árboles alrededor a una distancia menor a 5 m, ni paredes en una distancia de al menos 1.5 m. Al seleccionar el sitio de muestreo, se le dará un nombre, una clave y se le asignará un color a los filtros expuestos en ese lugar para su identificación posterior.

Considerando lo anterior y gracias a las facilidades otorgadas por las autoridades del lugar, los equipos se instalaron en la azotea del edificio de la Unidad de Investigación Interdisciplinaria en Ciencias de la Salud y la Educación (UIICSE) ubicado dentro de la Facultad de Estudios Superiores (FES) perteneciente a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) campus Iztacala.



Figura 3-1. – Representación esquemática de la ubicación del sitio de muestreo.

Este lugar se encuentra emplazado en la zona norte de la ZMVM, específicamente en el municipio de Tlalnepantla, Estado de México (Figura 3-1), por lo que a los filtros recolectados en este lugar se les asigna la siguiente clave de identificación:

ZN-25MIF-01 (en rojo) Para el primer filtro (número 01) de 25 mm de diámetro.

ZN-47MIF-01 (en rojo) Para el primer filtro (número 01) de 47 mm de diámetro.

Tabla 3-1.- Ubicación geográfica del sitio de muestreo.

Sitio	Latitud	Longitud	Altitud
Iztacala	19° 24' N	99° 11' W	2,240 msnm

3.3. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DE LOS FILTROS

Para la selección de los filtros utilizados, se valió del criterio descrito en la sección 2.4. Selección de los filtros. La tabla 3-2 muestra las propiedades de los filtros utilizados en la recolección de los aerosoles atmosféricos.

Tabla 3-2. - Propiedades de los filtros utilizados

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

3.3.1. Medición de la masa de los filtros

Los filtros a utilizar en la recolección de las muestras de aerosoles han de ser pesados previo a su exposición. Para esta etapa se emplea una electrobalanza Ohaus, modelo 200GD, con resolución de 10 μg . La balanza se debe encender una 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 emplean dos pesas clase 1, de 10 g y 30 g. Los filtros se extraen de la caja en la cual vienen empacados por el fabricante utilizando unas pinzas metálicas para tomarlos por una orilla. Debe señalarse que la cara brillante del filtro es donde se depositarán las partículas, por lo que se deberá por un especial cuidado en que esta cara del filtro no tenga contacto con objeto alguno. Cada filtro antes de introducirse en la balanza, se expone a una irradiación con partículas alfa emitidas por un irradiador de ^{210}Po . Esto se hace para eliminar la carga electrostática en los filtros. Después se introduce el filtro en la balanza, se cierran sus puertas, y se aguarda alrededor de 1 minuto 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 de 25 mm de diámetro debajo del filtro del mismo diámetro para lograr que el depósito de la fracción fina sobre él sea uniforme. Por cada caja de filtros usada se guardará uno limpio, en la misma caja, como referencia, a este filtro se le denomina blanco.

La bitácora deberá contener la clave del filtro, la masa inicial del filtro antes de la exposición, así como el espacio correspondiente a la masa final que se llenará después de pesar el filtro tras haber sido expuesto, la fecha de carga del filtro en el portafiltros, y la fecha de muestreo.

3.3.2. Almacenamiento y transporte del portafiltros

El portafiltros tiene una tapa que impide la exposición directa del filtro con el exterior. Los portafiltros cargados se guardan en cajas de plástico selladas herméticamente. Al guardar el portafiltros es necesario incluir una hoja de registro (figura 3-2) la cual se llenara con los datos pertinentes de preferencia en el día y lugar de monitoreo.



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

HOJA DE REGISTRO RED DE MONITOREO DE AEROSOLES FINOS

Localización

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

Fecha y Hora de Cambios de Portafiltro

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

Lectura del Medidor

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

Flujo

Flujo inicial: _____ litros/min
Flujo final: _____ litros/min
(El flujo inicial deben ser 10 litros/min, marcados por la parte superior de la 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 3-2. - Hoja de registro para un portafiltros [13].

3.3.3. Recolección de la muestra

En el lugar de monitoreo se extrae el portafiltros de la caja, se retira cuidadosamente la tapa, y se conecta a la parte inferior de la boquilla sujetándolo con una banda de hule. Se debe anotar la hora de inicio del muestreo en la hoja de registro y escribir también la lectura inicial del reloj de la SFU. Entonces se enciende la unidad para ajustar 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 como flujo inicial. Además se toma nota de la situación meteorológica y de cualquier situación peculiar. Al concluirse el tiempo de muestreo, se debe verificar cuál es el flujo en el rotámetro y anotarlo en la hoja de registro como flujo final. Después, se apaga la unidad, se retira el portafiltros, colocando su tapa e introduciéndolo en su caja protectora, se anota la lectura final del reloj de la SFU y cualquier situación anómala.

El periodo de muestreo abarcó de enero a julio de 2002, incluyendo así, un periodo seco-frío, uno seco-caliente y uno de lluvias, para advertir diferencias. Las muestras se recolectarán durante 24 h, comenzando a las 8:00 h del día previsto. Habrá un periodo de dos días entre cada toma de muestras.

3.3.4. Devolución del portafiltros expuesto

Una vez que se han expuesto los filtros, se llevan de vuelta al Instituto de Física, en donde se revisa que la hoja de registro contenga todos los datos necesarios y se anexa en la carpeta adecuada.

3.3.5. Descarga de los portafiltros

Los filtros expuestos se extraen del portafiltros comenzando por la fracción fina, cuya masa se mide en la electrobalanza cuidando de no exponer la cara con muestra al contacto con algún objeto. Después de medir su masa se almacena el filtro en una caja de Petri limpia, debidamente rotulada con la clave 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 cuidando de no exponer la cara con muestra al contacto con algún objeto. Igualmente, se guarda en una caja de Petri limpia con su etiqueta. Las cajas de Petri con los filtros se guardan en una gaveta limpia, para su posterior análisis en el acelerador de partículas.

3.4. ANÁLISIS ELEMENTAL DE LOS FILTROS EXPUESTOS

El análisis elemental de los filtros expuestos se realiza utilizando la técnica de emisión de rayos X inducidos por partículas (PIXE)[18]. Para ello se siguen los procedimientos descritos enseguida.

3.4.1. Montaje de las muestras

Los filtros a analizar se montan en marcos plásticos para transparencias (marca Geppe, Ámsterdam, Holanda), los cuales constan de dos partes separables, una negra y una blanca. La cara del filtro con el depósito se coloca hacia la parte negra del marco y sobre él se coloca la parte blanca para fijarlo. Después se coloca en el marco una etiqueta con la misma clave y color de identificación del filtro. Los marcos preparados se almacenan en carros portatransparencias, para conducirlos al laboratorio donde se realizará el análisis.

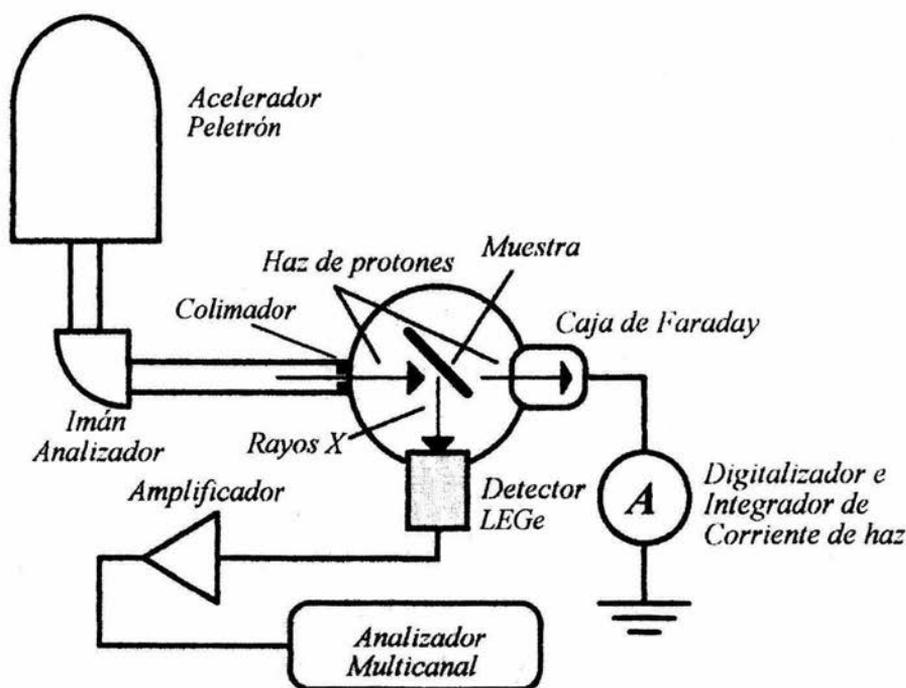


Figura 3-3. - Esquema del dispositivo experimental para análisis con PIXE de muestras de aerosoles atmosféricos [13]

3.4.2. Dispositivo experimental para el análisis elemental

El dispositivo experimental se encuentra esquematizado en la figura 3-3. Aquí, se observa que el acelerador de partículas, peatrón de 3 MV, produce un haz de protones, cuya energía se selecciona mediante el electroimán analizador. El haz incide sobre el blanco, causando las diferentes interacciones para la emisión de los rayos X

característicos, los cuales se captan con un detector del tipo LEGe (marca Canberra, con resolución de 150 eV a 5.9 keV). La señal eléctrica producida por el detector la procesa su preamplificador adjunto, y un amplificador (marca Canberra modelo 2026) que envía la señal hacia el analizador multicanal, el cual es una tarjeta *Oxford Tennelec* modelo PCA3, insertada en una computadora personal. La colección de los espectros de rayos X se logra mediante el programa PCA3, con el cual es posible almacenarlos en el formato *.SPT para su posterior análisis. El haz de protones atraviesa el blanco e incide en una caja de Faraday donde se mide la corriente de dicho haz, lo que servirá para determinar el número de iones incidentes sobre el blanco. Para ello la corriente se digitaliza y se integra electrónicamente.

La cámara de irradiación está construida en acero inoxidable y se encuentra al alto vacío, hecho mediante una bomba turbomolecular, trabajando a una presión típica de 10^{-5} torr (1 torr = 1 mmHg). Entre el vacío de la cámara y el detector de rayos X hay una ventana de Mylar de 12 ± 2 μm de espesor. Las muestras se montan en una regleta de aluminio, que permite colocar hasta 5 muestras por turno, y se desplaza verticalmente. El diámetro del haz se ajusta mediante el colimador y puede variar desde 1 mm hasta 5 mm. Para los filtros con muestra obtenidos con el SFU se ajusta, normalmente, a 5 mm.

3.4.3. 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 energía de 2.2 MeV, de patrones elementales en forma de película delgada, con un espesor aproximado de $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \pm 5\%$, marca MicroMatter (Deer Harbor, WA, EUA), de los siguientes compuestos y/o elementos: NaCl, KI, CaF_2 y ScF_2 , depositadas sobre Nuclepore; y Al, SiO, GaP, CuS, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, CdSe, CsBr, Au, TiCl, Pb y Bi, depositadas sobre Mylar de $3.5 \mu\text{m}$ de espesor. Con estos patrones se obtienen curvas de respuesta del sistema de detección. Los cuatro últimos patrones se usan para trazar una curva basada en líneas *L* alrededor del Pb, mientras que el resto se refieren al trazo de una curva de líneas *K*. En la figura 3-4 se muestra una curva de sensibilidad típica para líneas *K*, mientras que en la figura 3-5 se muestra para líneas *L*. Para obtener una curva de sensibilidad apropiada es conveniente tomar tres espectros por elemento y se calcula la media.

Los espectros colectados se analizan mediante el programa de cómputo AXIL® desarrollado en Bélgica (Antwerp) y distribuido por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA). Con él se obtienen las áreas de cada pico de rayos X, con sus respectivas incertidumbres.

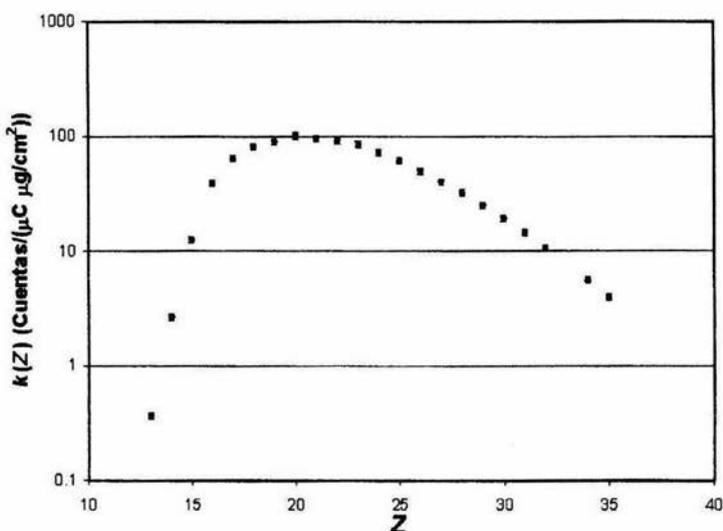


Figura 3-4. – Curva de respuesta típica del sistema de detección de rayos X ($k(Z)$), en función del número atómico (Z), para líneas K. Se usó un haz de protones de 2.2 MeV, con el detector a 90° de la dirección del haz, y la normal a la superficie del blanco está a 45° con el mismo haz.

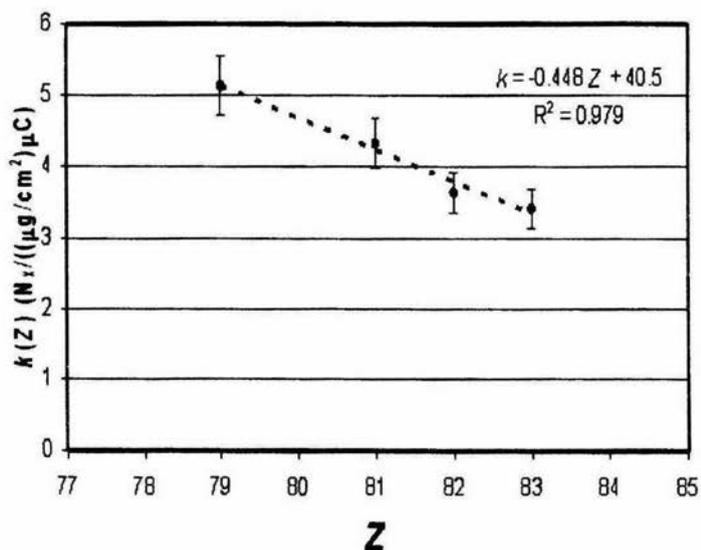


Figura 3-5. – Curva de respuesta típica del sistema de detección de rayos X ($k(Z)$), en función del número atómico (Z), para líneas L. Se usó un haz de protones de 2.2 MeV, con el detector a 90° de la dirección del haz, y la normal a la superficie del blanco está a 45° con el mismo haz.

El procedimiento realizado para calibrar el sistema de detección de rayos X, se sigue también para establecer los límites mínimos de detección. Para determinar los límites mínimos de detección para el intervalo de elementos medidos, se debe considerar el fondo detectado bajo cada pico elemental del espectro típico. Los límites de detección mínimos para líneas K con PIXE se muestran en la figura 3-6. Esta gráfica se construye utilizando la siguiente expresión:

$$C_m(z) = \frac{N_{x,m}(z)}{Q \cdot k(z)} = \frac{3\sqrt{N_{B,z}}}{Q \cdot k(z)} \quad (3.1)$$

donde:

- C_m = es la concentración mínima del elemento con número atómico Z
- $N_{x,m}$ = es el número mínimo de fotones en el pico de rayos X del elemento con número atómico Z
- $N_{B,z}$ = es el fondo en el pico de rayos X del elemento con número atómico Z
- Q = es la carga total incidente
- k = es la respuesta del detector para el elemento con número atómico Z

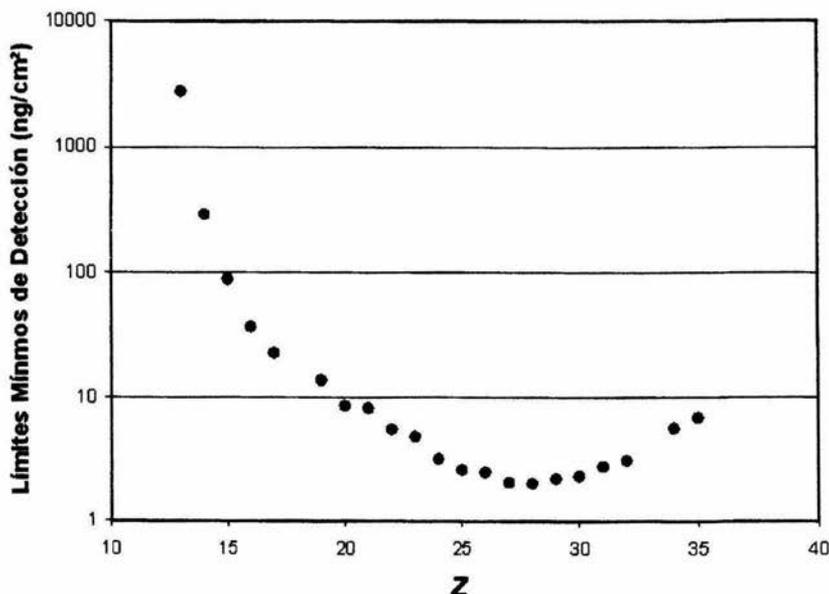


Figura 3-6. – Límites mínimos de detección típicos de PIXE para líneas K. El cálculo se hizo suponiendo un diámetro de haz de 5 mm, protones de 2.2 MeV, una corriente del haz de 15 nA y una carga integrada total de 5 μC para el espectro de cada filtro.

3.4.4. Análisis de los filtros

Los filtros montados en los marcos pueden entonces analizarse. Primero se analiza un filtro limpio (blanco), con la finalidad de hallar contaminantes en el material y determinar la forma de la radiación de fondo. A continuación se irradia el resto de los filtros con muestra, colectando los espectros y guardándolos en un disco flexible de 3½". La energía del haz de protones es la misma que la usada para obtener la curva de respuesta del detector. Debe anotarse en la bitácora la clave del filtro y la carga acumulada, así como el nombre del archivo del o los espectros colectados para ese filtro. Debe vigilarse que las corrientes de haz no excedan los 5 nA, pues se corre el riesgo de quemar los filtros.

3.4.5. Cálculo de las concentraciones elementales

Los espectros colectados se analizan e integran con el programa AXIL®, dando las áreas de los picos de rayos X de todos los elementos encontrados. 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[13]:

$$C_z = \frac{N_{x,z} A}{Q \cdot k_z V} \quad (3.2)$$

donde:

C_z = es la concentración del elemento con número atómico Z

$N_{x,z}$ = es el número de fotones en el pico de rayos X del elemento con número atómico Z

A = es el área del filtro

Q = es la carga total incidente

k = es la respuesta del detector para el elemento con número atómico Z

V = es el volumen bombeado

3.4.6. Incertidumbres experimentales

La incertidumbre de una medida es un parámetro asociado con el resultado de esa medida, que caracteriza la dispersión de los valores que se podrían atribuir razonablemente al mensurando.

La evaluación tipo A es el método de evaluación de la incertidumbre por medio del análisis estadístico de una serie de observaciones[20].

En la mayor parte de los casos, la mejor estimación del valor esperado μ_q de una cantidad q , y para la cual se han hecho n mediciones independientes q_k es la media aritmética o promedio \bar{q} :

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n q_k \quad (3.3)$$

Las observaciones individuales q_k difieren en valor debido a variaciones aleatorias. La varianza experimental de las observaciones, que es un estimador de la varianza σ^2 de la distribución de probabilidad de q es:

$$s^2(q_k) = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2 \quad (3.4)$$

Esta cantidad, junto con su raíz cuadrada positiva $s(q_k)$ (conocida como la desviación típica experimental), caracterizan la variabilidad de los valores observados q_k , es decir, su dispersión alrededor de la media \bar{q} . Por otro lado, la mejor estimación de la varianza de la media, $\sigma^2(\bar{q}) = \sigma^2/n$, es

$$s^2(\bar{q}) = \frac{s^2(q_k)}{n} \quad (3.5)$$

La varianza experimental de la media, junto con su raíz cuadrada positiva, $s(\bar{q})$, denominada la desviación típica experimental de la media, cuantifican qué tan bien \bar{q} estima el valor esperado de q , y se puede utilizar como una medida de la incertidumbre de \bar{q} . En otras palabras, la evaluación tipo A de la incertidumbre típica de un conjunto de medidas x_k , tal como se definió previamente, se logra con la ecuación:

$$u(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (3.6)$$

RESULTADOS

4. RESULTADOS

4.1. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

Se tienen resultados en dos aspectos: la medición de la masa gravimétrica de partículas recolectadas en los diferentes filtros y el análisis elemental mediante PIXE.

4.1.1. Masa gravimétrica

Como se explicó en la sección 3.3, se efectuaron las mediciones de las masas de los filtros previas a su exposición y posteriormente a ella. La diferencia de estas dos mediciones representa la masa de la muestra, la cual se emplea, junto con el volumen de aire bombeado, para obtener las concentraciones de masa promedio en 24 h. Esto se obtiene con la ecuación 4.1.

$$C_m = \frac{m_f - m_0}{F(t_f - t_0)} \quad (4.1)$$

En donde C_m es la concentración de masa promedio, m_0 es la masa del filtro previo a su exposición, m_f es la masa del filtro posterior a su exposición, F es el flujo de aire promedio, t_f es la lectura final del reloj de la SFU y t_0 es la lectura inicial del reloj de la SFU. La tabla 4-1 presenta las concentraciones de masa promedio medidas para cada fracción.

Tabla 4-1.- Concentraciones de masa promedio en 24 h ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

PM _{2.5}	PM ₁₅ -PM _{2.5}	PM ₁₅
10.9 (1.2)*	21.6 (1.9)	32.5 (2.5)

*El número entre paréntesis representa la incertidumbre tipo A.

4.1.2. Análisis elemental con PIXE

Los análisis con PIXE permitieron identificar la presencia de 14 elementos en la fracción fina (S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se y Pb), mientras que para la fracción gruesa se encontraron también 14 elementos presentes (Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn y Pb). Debe mencionarse que las elevadas concentraciones de S en la fracción fina producen muchos rayos X de este elemento en el detector, por lo cual se enmascaró la información correspondiente al Si y Al. La tabla 4-2 resume las concentraciones promedio medidas para cada elemento y fracción estudiada y la figura 4-1 esquematiza los resultados obtenidos para las concentraciones medias de cada uno de los elementos encontrados en la fracciones fina y gruesa.

Tabla 4-2.- Concentraciones elementales medias en 24 h (ng/m³) para las diferentes fracciones.

Elemento	Fracción Fina	Fracción Gruesa
Si	---	655.4 (90.9) [*]
S	759.6 (60.5) [*]	347.8 (48.2)
Cl	17.3 (3.9)	109.7 (15.2)
K	99.3 (8.0)	355.5 (49.3)
Ca	164.3 (11.9)	641.7 (89.0)
Ti	11.7 (0.8)	33.8 (4.7)
V	10.9 (1.9)	22.1 (3.1)
Cr	2.9 (0.2)	4.8 (0.7)
Mn	8.2 (0.8)	9.9 (1.4)
Fe	140.7 (9.8)	308.3 (42.8)
Ni	1.4 (0.2)	3.7 (0.5)
Cu	5.4 (1.6)	3.1 (0.4)
Zn	79.1 (8.8)	62.0 (8.6)
Se	3.6 (0.4)	---
Pb	30.0 (4.6)	10.0 (1.4)
Muestras	54	54

^{*} Los números entre paréntesis indican la incertidumbre tipo A.

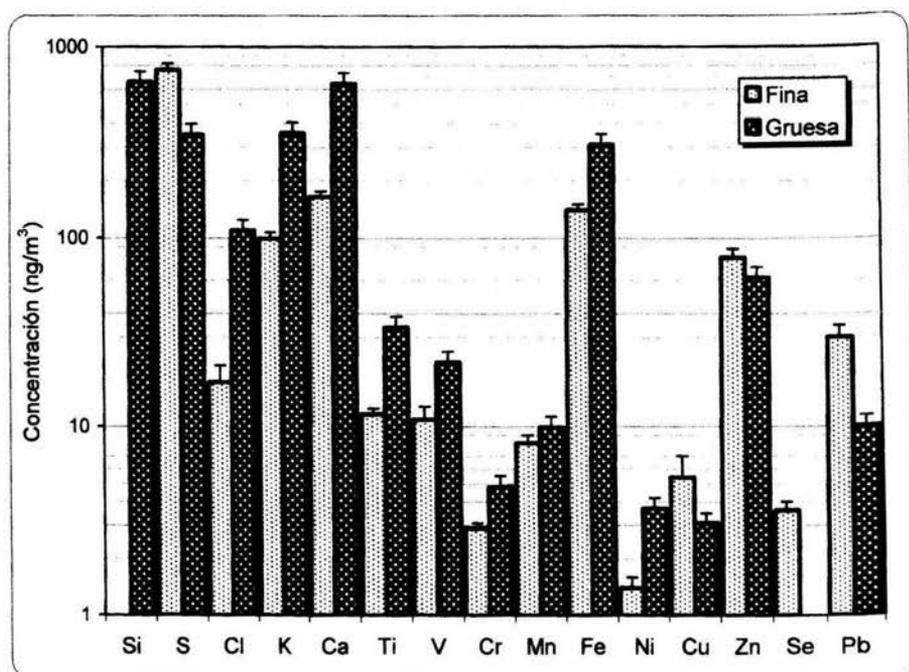


Figura 4-1.- Concentración media (ng/m³) para cada elemento, en las diferentes fracciones.

4.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Dentro de los elementos presentes en las diferentes fracciones de las muestras obtenidas, cabe destacar dos que sobresalen por su concentración con respecto al resto de los elementos analizados, es el caso del calcio, en la fracción gruesa, y del azufre en la fracción fina. Cabe mencionar que las elevadas concentraciones de S en la fracción fina eran de esperarse, en congruencia con la cercanía a las actividades industriales. La figura 4-2 muestra el comportamiento de las concentraciones elementales para la fracción gruesa, mientras que para la fracción fina se presenta en la figura 4-3.

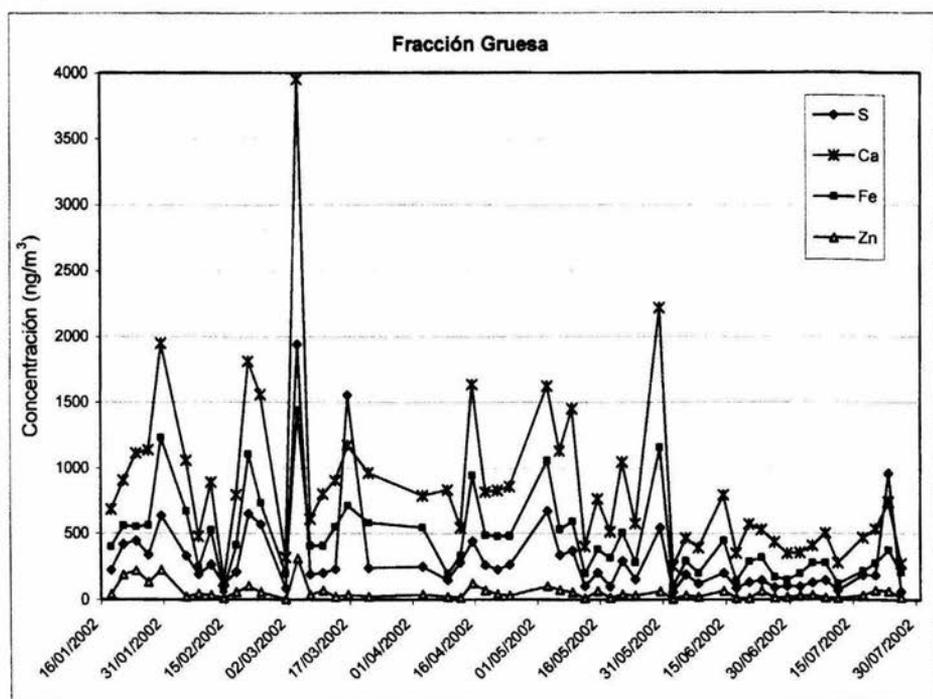


Figura 4-2.- Concentración elemental para la fracción gruesa, como función de la fecha de recolección de la muestra.

Es notable, en ambos casos, un episodio el día 4 de marzo en el que se presentan máximos en las concentraciones, principalmente, de los elementos antes señalados. Es de apreciar además, que en las concentraciones, existe una leve tendencia a disminuir en la temporada de lluvias, esto es, aproximadamente a partir de la segunda quincena de junio.

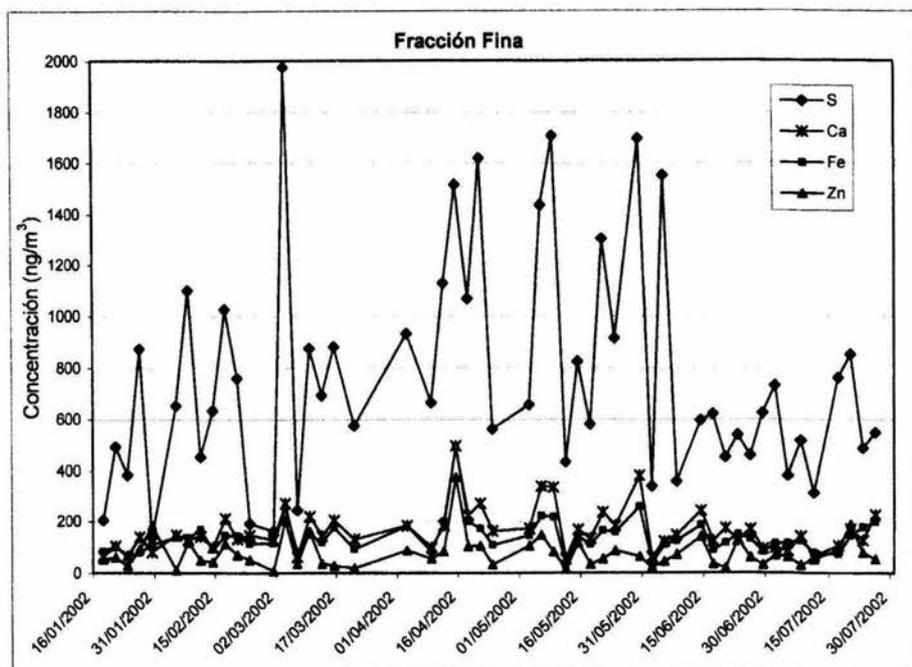


Figura 4-3.- Concentración elemental para la fracción fina, como función de la fecha de recolección de la muestra.

Para poder determinar el por qué de las elevadas concentraciones de Ca y S en las muestras, se debe determinar el posible origen de dichas emisiones, lo cual no es tarea fácil. Para ello se pueden utilizar una gran cantidad de análisis estadísticos; uno de ellos es una técnica sencilla que consiste en el cálculo de una matriz de correlaciones que nos permita identificar a aquellos elementos que presenten una correlación alta, partiendo de la premisa de que una correlación elevada establece un origen común para dichos elementos. La tabla 4-3 muestra la matriz de correlaciones para las concentraciones de los elementos encontrados en el análisis de la fracción gruesa, mientras que la tabla 4-4 la presenta para la fracción fina. En estudios previos[10, 17, 21], se han encontrado elementos correlacionados que provienen de una fuente en común. Las fuentes de origen y los elementos propios de ellas se describen a continuación:

- i. Suelo: Los aerosoles propios del suelo están compuestos principalmente por óxidos de aluminio, potasio, silicio, titanio, calcio y hierro. Muchos otros elementos están presentes pero en cantidades más pequeñas, como el manganeso. Los aerosoles provenientes del suelo se generan principalmente por el viento y por los vehículos que al circular por las calles levantan el polvo.

Tabla 4-3.- Matriz de correlaciones de los elementos encontrados en el análisis de la fracción gruesa.

Gruesa	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
S	1.00												
Cl	0.80	1.00											
K	0.73	0.31	1.00										
Ca	0.80	0.69	0.36	1.00									
Ti	0.66	0.51	0.40	0.89	1.00								
V	0.72	0.66	0.16	0.79	0.52	1.00							
Cr	0.69	0.62	0.25	0.74	0.54	0.79	1.00						
Mn	0.75	0.63	0.37	0.93	0.89	0.67	0.70	1.00					
Fe	0.73	0.59	0.41	0.93	0.96	0.59	0.61	0.93	1.00				
Ni	0.71	0.65	0.18	0.76	0.46	0.97	0.78	0.63	0.55	1.00			
Cu	0.45	0.52	0.16	0.47	0.45	0.43	0.35	0.46	0.48	0.37	1.00		
Zn	0.64	0.63	0.20	0.76	0.65	0.65	0.57	0.73	0.71	0.59	0.48	1.00	
Pb	0.50	0.34	0.24	0.56	0.51	0.51	0.47	0.61	0.53	0.49	0.38	0.59	1.00

Se marcan los valores mayores que 0.5 lo que indica una correlación significativa.

No se muestra la parte superior de la matriz porque es simétrica.

Tabla 4-4.- Matriz de correlaciones de los elementos encontrados en el análisis de la fracción fina.

Fina	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Se	Pb
S	1.00													
Cl	0.08	1.00												
K	0.79	0.05	1.00											
Ca	0.75	0.17	0.85	1.00										
Ti	0.62	0.24	0.80	0.92	1.00									
V	0.69	0.16	0.49	0.51	0.36	1.00								
Cr	0.29	-0.10	0.41	0.34	0.31	0.00	1.00							
Mn	0.49	0.39	0.42	0.59	0.54	0.46	0.34	1.00						
Fe	0.63	0.20	0.71	0.90	0.88	0.42	0.34	0.76	1.00					
Ni	0.67	0.08	0.44	0.43	0.29	0.95	-0.03	0.41	0.33	1.00				
Cu	0.09	0.84	-0.01	0.11	0.17	0.07	-0.04	0.30	0.11	0.00	1.00			
Zn	0.46	0.51	0.43	0.61	0.55	0.44	0.26	0.73	0.73	0.33	0.32	1.00		
Se	0.25	-0.20	0.17	0.29	0.25	-0.07	0.37	0.15	0.37	-0.13	-0.06	0.26	1.00	
Pb	0.40	0.46	0.41	0.46	0.50	0.11	0.51	0.55	0.56	0.04	0.52	0.55	0.47	1.00

Se marcan los valores mayores que 0.5 lo que indica una correlación significativa.

No se muestra la parte superior de la matriz porque es simétrica.

- ii. Industria: La industria y algunos pequeños negocios locales, generan productos de combustión que contienen metales pesados (V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn y Pb) y sulfatos (S) por la quema de carbón, también producen carbono elemental u hollín y compuestos orgánicos (no detectados mediante PIXE). El combustible industrial es rico en S, V y Ni.

- iii. Vehículos automotores: Los vehículos automotores son el principal contribuyente de la contaminación del aire por partículas finas en las zonas urbanas. Estos vehículos usan gasolinas que contribuyen con productos de la combustión a la contaminación con Pb, Fe, Zn y Cu.

Como era de esperarse, los elementos típicos del suelo (Ca, Ti y Fe), de la industria (S, V, Ni) y los provenientes de vehículos automotores (Pb, Fe, Zn) presentan una buena correlación entre ellos. Se puede observar que el S además de tener buena correlación con elementos propios de la industria, también la tiene con elementos típicos del suelo. Esto abre la posibilidad de explicar las altas concentraciones de este elemento y del Ca en las muestras, dado que en la zona se llevaban a cabo dos obras de infraestructura: una de ellas, la construcción del edificio de la unidad de biomedicina dentro de la FES Iztacala, y la segunda, a escasos 800 m del lugar de monitoreo, el embovedamiento del Río de los Remedios para la construcción del viaducto metropolitano por parte del municipio de Tlalnepantla. Esto implica el manejo de grandes cantidades de cemento (CaO 65%, SiO_2 20%, Al_2O_3 5%, Fe_2O_3 5%, MgO 5%) y de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Aunado a esto, se prevé la posibilidad de que las emanaciones del Volcán Popocatepetl contribuyan al incremento en la concentración de S [22, 21]; por desgracia no se cuenta con la información necesaria para tratar de establecer una correlación que corrobore este hecho.

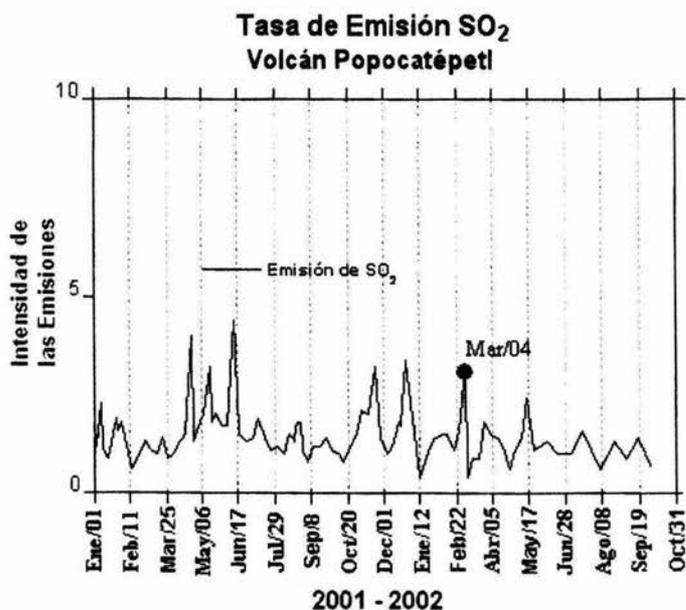


Figura 4-4.- Tasa de emisión de SO_2 del volcán Popocatepetl. Fuente: Instituto de Geofísica, UNAM

La figura 4-4 muestra las emisiones de SO_2 que ha presentado el volcán Popocatepetl en un periodo de dos años; en ella se resalta el episodio del 4 de marzo de 2002 que coincide con el hecho registrado en este estudio. Sin embargo, la información acerca de los vientos durante esos días es insuficiente para asegurar la influencia de estas emisiones para producir aerosoles secundarios.

Con la finalidad de dar mayor confiabilidad a los datos obtenidos en este estudio es que se realiza su comparación con datos de PM_{10} proporcionados por la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) de la ZMVM, que fueron obtenidos en la estación de Tlalnepantla muy cercana al sitio de muestreo. En la figura 4-5 se muestra el comportamiento temporal del Ca comparado con los valores de PM_{10} de la RAMA, donde puede observarse que la similitud que existe entre los datos es notable, validando de alguna manera las mediciones de concentraciones elementales obtenidas en este estudio. Es de notar que el episodio ocurrido el 4 de marzo también fue registrado por la RAMA.

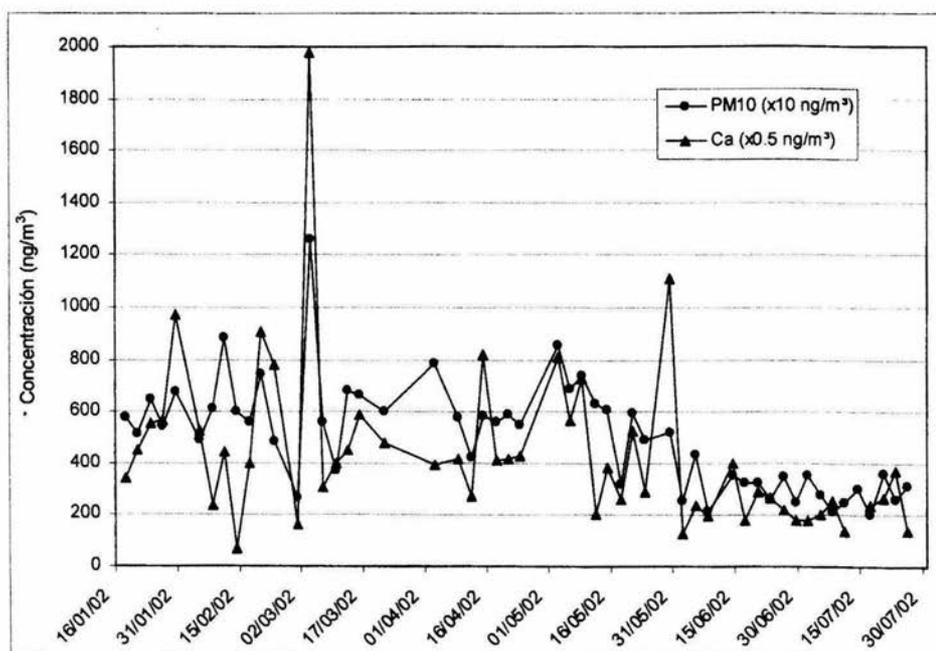


Figura 4-5.- Comportamiento temporal de las concentraciones promedio de PM_{10} (según datos de la RAMA en la estación Tlalnepantla), comparado con las concentraciones obtenidas de Ca en la fracción gruesa.

Para entender un poco más el comportamiento de las partículas en este sitio de muestreo, tratándolo de asociar con una fuente, se puede observar la figura 4-6, que se construyó con los datos provistos también por la RAMA, en cuanto a las concentraciones de PM_{10} como función de la dirección del viento, en la estación de Tlalnepantla. Ahí se aprecia claramente que las contribuciones más importantes al aumento de PM_{10} en el episodio detectado el 4 de marzo de 2002, y por tanto de los elementos medidos, se asocian con vientos provenientes del noroeste.

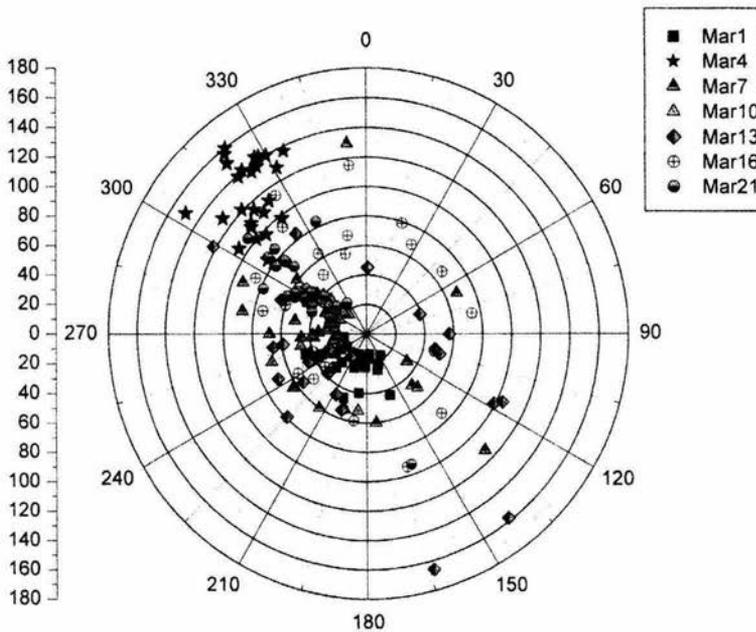


Figura 4-6.- Concentraciones de PM_{10} (en ng/m^3) en la estación Tlalnepantla de la RAMA, como función de la dirección del viento, para los días de muestreo en el mes de marzo de 2002.

Para continuar con la suposición sobre la influencia que las emisiones del volcán Popocatepetl, pudieran tener en la concentración de S en la ZMVM, se debe tener en cuenta que la información sobre velocidad y dirección del viento, proporcionada por la RAMA, es para el viento superficial (debajo de los 3,000 m), y que los vientos superiores (por arriba de los 5,800 m) se comportan de diferente manera, haciendo posible que los materiales arrojados por el volcán lleguen a la ZMVM, recordando que el cráter del volcán Popocatepetl se encuentra a 5,452 msnm y que son, entonces, los vientos superiores los encargados de transportar dichos materiales.

Los patrones de viento juegan un papel preponderante en la distribución de cenizas y gases de volcanes que, como el Popocatepetl, arrojan materiales a la atmósfera de manera continua. Tanto más sopla el viento y tanto más alta sea la columna, tanto más lejos llegarán los productos piroclásticos. La figura 4-7 muestra en forma esquemática las direcciones preferenciales de los vientos a diferentes elevaciones por encima del cráter del Popocatepetl, de acuerdo con la época del año, de aquí se vislumbra que la ZMVM experimentaría la llegada de materiales arrojados por el volcán durante una erupción en los meses de junio a septiembre, independientemente del tamaño de la erupción o de octubre a marzo si se trata de una columna subpliniana a pliniana.

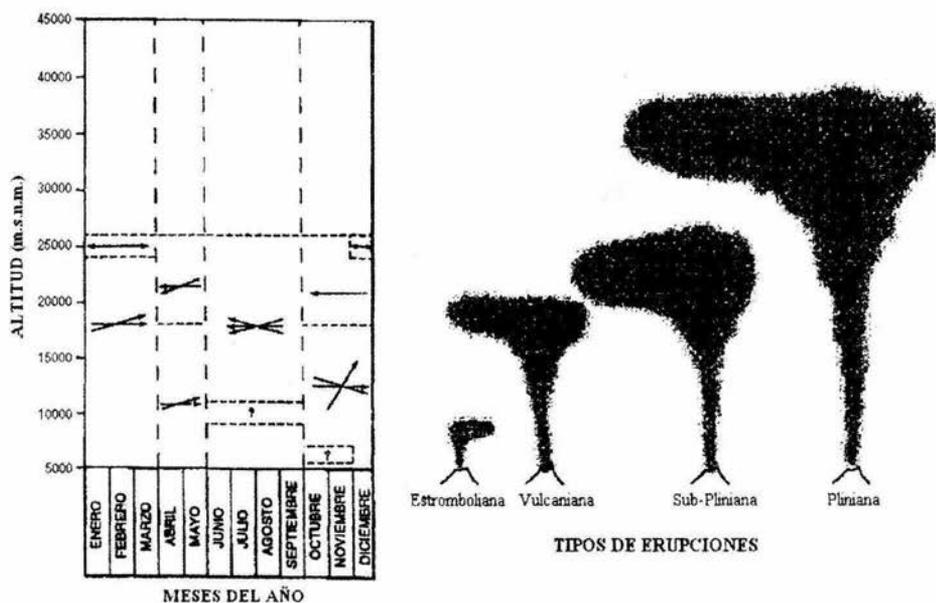


Figura 4-7.- Tendencias generales de los vientos dominantes en el Valle de México, con respecto a la altitud y a la época del año (indicados con flechas). Los datos de vientos comprenden hasta aproximadamente 26,300 msnm (línea punteada horizontal). Los signos de interrogación indican niveles altamente variables. Los dibujos de la derecha esquematizan columnas eruptivas de diferentes tipos de acuerdo con el índice de explosividad.

Fuente: Delgado (1995) [23]

Otro de los métodos para determinar el posible origen de las emisiones consiste en realizar un análisis estadístico multivariado al conjunto de concentraciones elementales medidas en cada filtro. Para ello, se aplica la técnica de análisis de cúmulos [Apéndice E] a todo el conjunto de datos obtenidos, agregando como variable los datos de concentraciones de PM_{10} medidos por la RAMA en la estación

Tlalnepantla. El resultado se puede observar en el dendrograma de la figura 4-8. Para ello se usó el método de asociación de Ward[24], basado en la correlación r de Pearson. En esta figura se aprecian agrupamientos entre los elementos asociados al suelo (Fe, Ca, Ti, K), con agregados de S en la fracción fina o Mn en la fracción gruesa. Además, hay un grupo de combustibles que incluyen al V y al Ni en ambas fracciones. En la fracción fina, Se, Pb y Cr forman un grupo de probable origen industrial. Además, Zn y Mn finos conforman otro grupo, probablemente debido a combustión de desechos, situación observada en estudios previos[21].

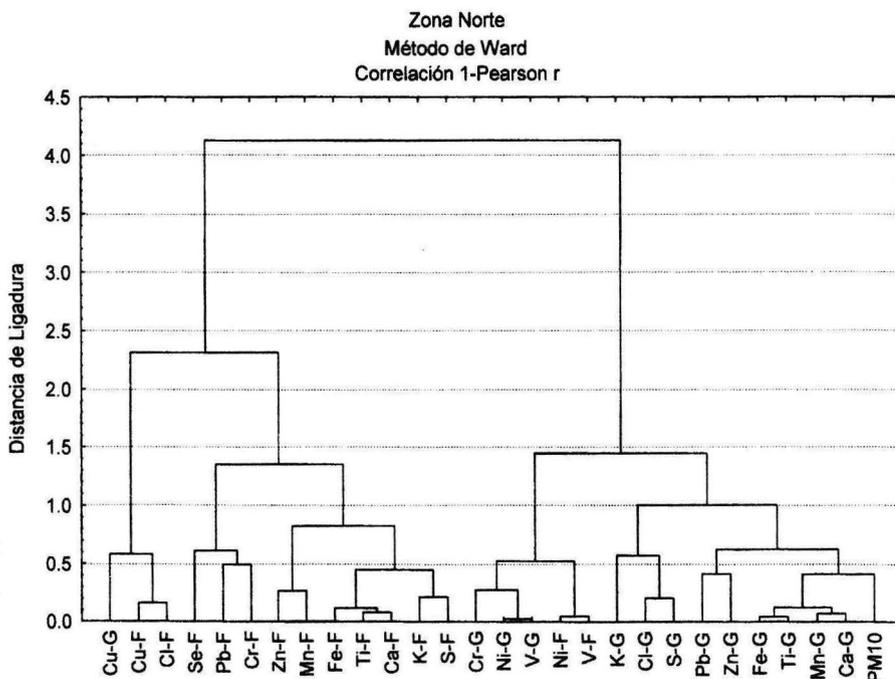


Figura 4-8.- Dendrograma para el conjunto de datos obtenidos, más los datos para PM_{10} proporcionados por la RAMA.

Finalmente, el Cu, tanto grueso como fino, forma un grupo aparte con el Cl fino, mientras que S, Cl y K gruesos, o Pb y Zn gruesos, parecen formar cúmulos de origen antropogénico. Es de notar, además, que existe una buena correlación de PM_{10} medida por la RAMA con la porción de la fracción gruesa debida a suelo (Ca, Ti, Mn, Fe). Esto indica que, probablemente, la mayor contribución a PM_{10} se debe al polvo del suelo. Por ello, puede intentarse, además, una identificación del origen de las

partículas del suelo, usando los perfiles de composición medidos por Vega[25]. Por ejemplo, para la fracción gruesa, puede construirse la tabla 4-5, que relaciona las concentraciones de los elementos propios del suelo, en diferentes tipos de suelo que pudiesen influir en la contaminación de la ZMVM.

Tabla 4-5- Concentraciones de K, Ca y Ti, relativas a Fe, para diferentes tipos de suelo en la ZMVM[25], correspondientes a PM₁₀.

Cociente	Pavimento	No Pavimento	Agrícola	Lago seco	Relleno	Asfalto	Cemento	Grava	Tezontle
K/Fe	0.31	0.39	0.12	1.04	0.22	0.26	0.57	0.23	0.23
	0.06*	0.07	0.02	0.20	0.05	0.06	0.19	0.08	0.05
Ca/Fe	1.49	2.94	0.41	2.48	0.67	1.29	59.8	26.5	1.79
	0.22	0.49	0.07	0.41	0.09	0.21	9.28	4.43	0.30
Ti/Fe	0.091	0.090	0.114	0.104	0.107	0.155	0.038	0.029	0.075
	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.08	0.01	0.01

*El segundo renglón de cada cociente indica la incertidumbre en el cociente de concentraciones.

Por otro lado, la tabla 4-6 da los resultados promedio para la zona estudiada en este trabajo, para las relaciones de K, Ca y Ti con respecto a Fe. En esta comparación se puede considerar que, aparentemente, la contribución fundamental en esta zona está dada por calles no pavimentadas.

Tabla 4-6- Concentraciones de K, Ca y Ti, relativas a Fe, en la fracción gruesa para la zona de muestreo.

Sitio	K/Fe	Ca/Fe	Ti/Fe
Iztacala	0.39 (0.06)*	1.93 (0.06)	0.120 (0.005)

*El número entre paréntesis indica la incertidumbre en el cociente de concentraciones.

Como en el caso de la fracción gruesa, es posible aquí hacer una evaluación de las concentraciones de K, Ca, Ti y Fe, a partir de los datos de Vega[25], para PM_{2.5} (ver tabla 4-8). La tabla 4-7 da los resultados promedio de la fracción fina, para las relaciones de K, Ca y Ti con respecto a Fe.

Tabla 4-7- Concentraciones de K, Ca y Ti, relativas a Fe, en la fracción fina para la zona de muestreo.

Sitio	K/Fe	Ca/Fe	Ti/Fe
Iztacala	0.73 (0.04)*	1.18 (0.04)	0.080 (0.002)

*El número entre paréntesis indica la incertidumbre en el cociente de concentraciones.

Usando los datos de la tabla 4-8, es posible identificar como contribuyente principal al suelo de pavimentos, haciendo la aclaración de que el cociente K/Fe no es útil en este caso, porque para el elemento K existe una contribución por humo.

Tabla 4-8- Concentraciones de K, Ca y Ti, relativas a Fe, para diferentes tipos de suelo en la ZMVM[25], correspondientes a PM_{2.5}.

Cociente	Pavimento	No Pavimento	Agrícola	Lago seco	Relleno	Asfalto	Cemento	Grava	Tezontle
K/Fe	0.25	0.31	0.08	0.92	0.17	0.22	0.71	0.15	0.17
	0.03*	0.03	0.01	0.11	0.02	0.02	0.24	0.04	0.02
Ca/Fe	1.28	2.44	0.27	2.28	0.53	1.82	89.1	17.9	1.05
	0.14	0.24	0.03	0.24	0.06	0.16	10.08	1.67	0.11
Ti/Fe	0.080	0.069	0.116	0.076	0.106	0.133	0.000	0.006	0.075
	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.00	0.00	0.02

*El segundo renglón de cada cociente indica la incertidumbre en el cociente de concentraciones.

En base a la información anterior, es posible calcular la contribución total del suelo a la masa de los aerosoles, esto se hace aplicando la siguiente ecuación [17, 26, 27]:

$$Suelo = 2.20Al + 2.49Si + 1.63Ca + 1.94Ti + 2.38Fe \quad (4.2)$$

Donde *suelo* denota la concentración de aerosoles derivados del suelo, asumiendo que los elementos están presentes como óxidos.

También es posible calcular la componente del K que no se debe al suelo para la fracción fina, es decir, la debida al humo, con la siguiente ecuación [17, 26, 27]:

$$NSK = K - 0.25Fe \quad (4.3)$$

donde *NSK* representa la concentración de K no debida al suelo (humo) para la fracción fina. El factor 0.25 que multiplica a la concentración de Fe proviene de la tabla 4-8, para el pavimento.

Además se puede calcular la concentración debida a sulfatos con la ecuación (4.4)[17, 26, 27], considerando que el S entra a la atmósfera como SO₂ y se transforma a ácido sulfúrico (H₂SO₄), el cual es neutralizado con amoníaco para formar disulfato de amonio NH₄HSO₄ o sulfato de amonio (NH₄)₂SO₄ dependiendo del grado de neutralización. La conversión dependerá de la cantidad de amoníaco y vapor de agua en el aire.

$$Sulfato = 3.594S \quad (4.4)$$

donde *sulfato* es la concentración de este compuesto, suponiendo que el S esta presente como NH₄HSO₄ por estar en una zona industrial[17], el factor 3.594 es el cociente del peso molecular y atómico (NH₄HSO₄/S).

Los resultados de los cálculos anteriores se presentan en la tabla 4-9, donde se observa que existe una deficiencia de masa con respecto a la masa gravimétrica después de sumar todas las contribuciones del análisis mediante PIXE, esto se debe a que existen, en la determinación de la masa total de los aerosoles, componentes que no son analizables mediante esta técnica, como son los nitratos, los compuestos orgánicos, el carbón elemental y otros elementos ligeros.

Tabla 4-9- Concentraciones del suelo, NSK y sulfato para las diferentes fracciones ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Elemento	Fracción Gruesa			Fracción Fina			
	Suelo	Sulfato	Elementos	Suelo	NSK	Sulfato	Elementos
Conc.	4.2 (0.2) ^a	1.1 (0.2)	0.42 (0.08)	0.6 (0.0)	0.06 (0.01)	2.7 (0.2)	0.16 (0.02)
% de la masa total ^b	19.6 %	5.3 %	2.0 %	5.7 %	0.6 %	25.0 %	1.5 %
	27 %			32 %			

^aEl número entre paréntesis indica la incertidumbre tipo A.

^b Se refiere a la concentración de masa promedio (tabla 4-1)

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

La zona norte de la ZMVM representa la región con mayor riesgo para la salud de la población por la exposición a la contaminación por partículas suspendidas[28]. Sin embargo, las medidas tomadas por distintos grupos para mitigar el problema de la contaminación del aire[29] han dado resultados. Muestra de ello es el hecho de que en los años 2001 y 2002 se tienen las concentraciones mínimas de PM₁₀ registradas desde 1990[28]. Esta disminución también se hace notable, en el contenido elemental encontrado en las muestras de partículas analizadas, al compararlas con estudios previos realizados cerca de la zona de monitoreo en años anteriores. La comparación con estos estudios se muestran en la tabla 5-1.

Tabla 5-1.– Comparación entre las concentraciones elementales de elementos representativos, para diferentes estudios en la zona norte de la ZMVM. Valores en µg/m³.

Elemento	1991 ^a		1994 ^b		2002 ^c	
	Fina	Gruesa	Fina	Gruesa	Fina	Gruesa
S	1.99 (0.55)	2.87 (0.25)	2.70 (0.34)	1.10 (0.10)	0.76 (0.06)	0.35 (0.05)
Ca	0.31 (0.06)	6.40 (0.60)	0.41 (0.03)	6.80 (0.37)	0.16 (0.01)	0.64 (0.09)
V	0.060 (0.012)	0.088 (0.019)	0.032 (0.005)	0.033 (0.005)	0.011 (0.002)	0.022 (0.003)
Zn	0.62 (0.13)	1.74 (0.33)	0.10 (0.01)	0.10 (0.02)	0.079 (0.009)	0.062 (0.009)
Pb	0.42 (0.05)	0.80 (0.08)	0.10 (0.01)	ND*	0.003 (0.005)	0.001 (0.001)

^afebrero, 6 h promedio[26]; ^benero-abril, 6 h promedio[27]; ^cenero-julio, 24 h promedio [este trabajo].

ND No Detectado

Aquí se aprecia que las concentraciones de S en esta zona siguen siendo notables en congruencia con la cercanía a las actividades industriales, además, es de notar que aunque las concentraciones de Pb han disminuido, aún se encuentra presente este elemento en el aire, a pesar de haber sido eliminado de la gasolina.

Se observa que una posible fuente que contribuye de manera importante a la concentración de PM₁₅ determinada, es la del suelo, particularmente el suelo no pavimentado, por lo que la contribución antropogénica no parece ser muy importante en PM₁₅. Caso contrario el de PM_{2.5}, donde se observa que la mayor contribución es por sulfatos de posible origen industrial, además, hay un grupo de combustibles que incluyen al V y al Ni en ambas fracciones. En la fracción fina, Se, Pb y Cr forman un grupo de probable origen industrial.

Las condiciones meteorológicas de la ZMVM son un factor determinante en la concentración de los contaminantes atmosféricos. Es el caso de los vientos superficiales, que durante el periodo de muestreo, se mostraron dominantes los vientos provenientes del noroeste, los cuales se presume, llevarían los contaminantes generados en esta zona hacia el centro de la Ciudad de México. Otro factor importante

son las lluvias; el periodo de muestreo abarcó tres periodos climáticos diferentes: el seco-frío, el seco-caliente y el de lluvias, considerados de noviembre a febrero, de marzo a mayo y de junio a octubre, respectivamente. Este estudio revela que las concentraciones más elevadas de partículas en el aire se dan en los periodos secos, mostrando una leve tendencia a disminuir en la temporada de lluvias.

La NOM-025-SSA1-1993[Apéndice B] establece como límite de exposición aguda $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 24 horas para PM_{10} , en el caso del presente estudio este límite no se rebasó en ninguna de las fechas de muestreo.

Para el caso de $\text{PM}_{2.5}$ existe un proyecto de norma oficial mexicana para proteger la salud de la población por exposición a $\text{PM}_{2.5}$. Esta norma tiene concordancia con la norma equivalente en vigor en los EUA. El límite de exposición aguda propuesto por la norma es de $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 24 horas. Además la Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal, a través del SIMAT, coordinó un proyecto para instalar una red de monitoreo de $\text{PM}_{2.5}$ con 8 estaciones automáticas, a fin de contar con información que conduzca a la prevención y control de este contaminante de gran importancia. La planeación del proyecto inició en 1999, a finales del primer semestre de 2003 la red de $\text{PM}_{2.5}$ quedó instalada e inició operaciones en el segundo semestre del mismo año. A la fecha de publicación de esta tesis la red de $\text{PM}_{2.5}$ quedó integrada por 8 estaciones remotas automáticas y 7 manuales de referencia en zonas densamente pobladas de la ZMVM.

Es sabido que las PM_{10} (fracción respirable) no son retenidas en las vías respiratorias superiores, que cerca de un tercio penetra hasta los pulmones y que su efecto depende de su composición química[Apéndice D], que pueden producir irritación de las vías respiratorias, agravar el asma y favorecer las enfermedades cardiovasculares, que en el corto plazo la contaminación por PM_{10} puede causar el deterioro de la función respiratoria y que en el largo plazo se asocia con el desarrollo de enfermedades crónicas, el cáncer o la muerte prematura. Por ello es necesario que el monitoreo de PM_{10} , y en especial de $\text{PM}_{2.5}$, en la ZMVM no se enfoque únicamente en la determinación de la masa gravimétrica de este contaminante, sino que también se les analice para conocer su composición elemental, lo mismo para el caso de la normatividad aplicada a estos contaminantes. Para tal efecto, lo expuesto en este trabajo puede ayudar a establecer una red de monitoreo de aerosoles con capacidades de análisis sensible y multielemental, a través de las técnicas basadas en aceleradores de partículas.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco la asistencia técnica de Karim López Guzmán y Francisco J. Jaimes Beristain, la colaboración de Valter Barrera, Alejandra Núñez, Rosa Montesinos, Andrés Leal, Jorge Meinguer y Alberto Espinosa.

En especial al Dr. Javier Miranda por permitirme formar parte de su equipo durante estos tres años, por la confianza que me brindó, por el tiempo dedicado, por la ayuda, el apoyo y el trabajo, que sin duda alguna se verá reflejado en esta tesis.

A la Fundación México-EUA para la Ciencia A. C. por el financiamiento otorgado al proyecto que sirvió de tema para elaborar esta tesis.

Al Instituto de Física, a la Facultad de Química y sobretodo a la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme abierto sus puertas.

A los profesores: Josefina Elizalde Torres, Rodolfo Torres Barrera, Juana Judith Chávez Espín y Alfonso Durán Moreno, por el interés y la gran contribución para mejorar esta tesis.

Y a todas aquellas personas que colaboraron de manera directa o indirecta en el desarrollo de esta tesis.

“Por mi raza hablará el espíritu”

REFERENCIAS

6. REFERENCIAS

- [1] IMP (1992); *Estudio Global de la Calidad del Aire*; Proyecto de Cooperación Trilateral; Instituto Mexicano del Petróleo, México.
- [2] TERRÉS-SPEZIALE, A. M., MÉNDEZ M. M., HERNÁNDEZ T. A., MARTÍNEZ M. E. (1996); *Contaminación Atmosférica e Infección Respiratoria en la Ciudad de México*; *Patología* 43 (3) 104-112.
- [3] HENRY, J. GLYNN, HEINKE, GARY W. (1999); *Ingeniería Ambiental*; Prentice Hall; Segunda Edición; México.
- [4] LIST, R. J. (1951); *Smithsonian Meteorological Tables*; Sixth Edition; The Smithsonian Institution, Washington D. C.
- [5] GDF (1998); *Inventario de Emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México*. México.
- [6] PERRY (1992); *Manual del Ingeniero Químico*; McGraw Hill; Sexta Edición; México.
- [7] LAPPLE, C. E. (1951); *Fluid and Particle Mechanics*; University of Delaware; Newark.
- [8] DEL PONT, LUIS MARCO (1984); *El Crimen de la contaminación*; Biblioteca de Ciencias Sociales y Humanidades, UAM-Azcapotzalco, Editorial Villcaña, México.
- [9] PERKINS, H. C. (1974); *Air Pollution*; McGraw Hill; New York.
- [10] ENVIRONMENT AUSTRALIA (2002); *Review of data on heavy metals in ambient air in Australia*; Technical Report No. 3; ISBN 0642547815; Australian Government.
- [11] CAHILL, T. A.; ELDERED, R. A., FEENEY, P. J., BEVERIDGE, P. J., WILKINSON, L. K. (1990); *The Stacking Filter Unit Revisited*; *Trans. AWMA*, 213-222.
- [12] OIEA (1995); *Final Report from the Advisory Committee Meeting on the Application of Accelerators for Atmospheric Aerosol Characterization*; Organismo Internacional de Energía Atómica; Viena, Austria.
- [13] MIRANDA, J. (1999); *Protocolo para Análisis Elemental de Aerosoles Atmosféricos Empleando Aceleradores de Partículas*. Instituto de Física; UNAM, México.
- [14] CHOW, J. C. (1995); *Measurement Methods to determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particle*; *J. Air and Waste Manage. Assoc.* 45, 320-382.

- [15] JAKLEVIC, J. M., LOO, B. W. AND GOULDING, F. S. (1977); *Photon-induced X-ray fluorescence analysis using energy dispersive detector and dichotomous sampler*. In "X-ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples". T.G. Dzubay, Ed., Ann Arbor Science, Michigan, 3-18.
- [16] CAHILL, T. A. (1992); *Particle induced x-ray emission in metals*. In "Materials Characterization Handbook," 9th Ed, Vol. 10, American Society for Metals, 102-108.
- [17] LANDSBERGER, S., CREATCHMAN, M. (1999); *Elemental Analysis of Airborne Particles*; Gordon & Breach Science Publishers, Amsterdam, Holland.
- [18] JOHANSSON, S. A. E. & CAMPBELL, J. L. (1998); *PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis*; John Wiley and Sons; New York.
- [19] COHEN, D. D. (1992); *Ion beam analysis techniques in aerosol analysis*. Clean air 26, 113-121.
- [20] MIRANDA, J. (2001); *Evaluación de la Incertidumbre en Datos Experimentales*. Instituto de Física; UNAM, México.
- [21] MIRANDA, J., CRESPO, I. Y MORALES, M. A. (2000); *Absolute Principal Component Analysis of Atmospheric Aerosols in Mexico City*. Environment Science & Pollution Research 7, 14-18.
- [22] MIRANDA, J., LÓPEZ-SUÁREZ, A., PAREDES-GUTIÉRREZ, R., GONZÁLEZ, S., DE LUCIO, O. G., ANDRADE, E., MORALES, J. R., ÁVILA-SOBARZO, M. J. (1998); *A Study of Atmospheric Aerosols from Five Sites in Mexico City Using PIXE*; Nucl. Instr. and Meth. 136-138, 970-974.
- [23] DELGADO, H., CARRASCO, G., CERVANTES, P., CORTÉS, R., MOLINERO, R. (1995); *Patrones de viento en la región del volcán Popocatepetl y Ciudad de México*; Volcán Popocatepetl, estudios realizados durante la crisis de 1994-1995; CENAPRED, UNAM; México.
- [24] WARD JR., J. H. (1963); *Hierarchical Grouping to Optimize an Objective Function*; Journal of the American Statistical Association Vol. 38 No. 301; 236-244.
- [25] VEGA, E., MUGICA, V., REYES, E., SÁNCHEZ, G., CHOW, J. C., WATSON, J. G., (2001); *Chemical Composition of Fugitive Dust Emitters in Mexico City*; Atmos. Environ. 35; 4033-4039
- [26] MIRANDA, J., CAHILL, T. A., MORALES, J. R. (1994); *Determination of Elemental Concentrations in Atmospheric Aerosols in Mexico City Using Proton Induced X-Ray Emission, Proton Elastic Scattering and Laser Absorption*; Atmospheric Environment 28; 2299-2306.

- [27] PAREDES-GUTIÉRREZ, R., LÓPEZ-SUÁREZ, A., MIRANDA, J., ANDRADE, E., GONZÁLES, J. A. (1997); *Comparative Study of Elemental Contents in Atmospheric Aerosols from Three Sites in Mexico City Using PIXE*; Rev. Int. Contam. Ambient. 13; 81-85.
- [28] SIMAT (2002); *Informe del Estado de la Calidad del Aire y Tendencias 2002, Zona Metropolitana del Valle de México*; Sistema de Monitoreo Atmosférico; Secretaría del Medio Ambiente; México.
- [29] RAGA, G. B., BAUMGARDNER, D., CASTRO, T., MARTÍNEZ-ARROYO, A., NAVARRO-GONZÁLEZ, R. (2001); *Mexico City Air Quality: A Qualitative Review of Gas and Aerosol Measurements (1960-2000)*; Atmospheric Environment 35; 4041-4058.

APÉNDICES

APÉNDICE A

TERMINOLOGÍA

AAS	Espectroscopía por Absorción Atómica (<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>).
D ₅₀	Punto de corte específico al 50%.
EGCA	Estudio Global de la Calidad del Aire.
EPA	Agencia para la Protección del Medio Ambiente (<i>Environment Protection Agency</i>).
FAAS	Espectroscopía por Absorción Atómica de Flama (<i>Flame Atomic Absorption Spectroscopy</i>).
FES	Facultad de Estudios Superiores.
FUMEC	Fundación México–EUA para la Ciencia A. C.
GDF	Gobierno del Distrito Federal.
GFAAS	Espectroscopía Absorción Atómica en Horno de Grafito (<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy</i>).
Hi-Vol	Alto Volumen (<i>High Volume</i>).
IBA	Análisis por Haces de Iones (<i>Ion Beam Analysis</i>).
ICP-MS	Espectrometría de Masas por Plasma Acoplado Inductivamente (<i>Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry</i>).
MOUDI	Impactor de Micro-Orificio con Deposito Uniforme (<i>Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor</i>).
msnm	Metros Sobre el Nivel del Mar.
NAA	Análisis por Activación con Neutrones (<i>Neutron Activation Analysis</i>).
NRA	Análisis por Reacciones Nucleares (<i>Nuclear Reaction Analysis</i>).
NSK	Potasio No Debido al Suelo (<i>Non-Soil Potassium</i>).
OIEA	Organismo Internacional de Energía Atómica.
PESA	Análisis por Dispersión Elástica de Partículas (<i>Particle Elastic Scattering Analysis</i>).
PIGE	Emisión de Rayos Gamma Inducida por Partículas (<i>Particle Induced Gamma-Ray Emission</i>).
PIXE	Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (<i>Particle Induced X-Ray Emission</i>).
PM	Materia Particulada (<i>Particulate Matter</i>).
PM _x	Materia Particulada de diámetro menor que $x \mu\text{m}$.
ppm	Partes Por Millón
PST	Partículas Suspendidas Totales.
RAMA	Red Automática de Monitoreo Atmosférico.
RBS	Retrodispersión de Rutherford (<i>Rutherford Backscattering</i>).
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i>).
SFU	Unidad de Filtros Apilados (<i>Stacked Filter Unit</i>).
SIMAT	Sistema de Monitoreo Atmosférico.
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión (<i>Transmission Electron Microscopy</i>).
UIICSE	Unidad de Investigación Interdisciplinaria en Ciencias de la Salud y la Educación.
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México.
XRF	Fluorescencia de Rayos X (<i>X-Ray Fluorescence</i>).
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México.

APÉNDICE B

NORMAS OFICIALES MEXICANAS

Emisión de Contaminantes a la Atmósfera

NOM-039-ECOL-1993, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de bióxido y trióxido de azufre y neblinas de ácido sulfúrico, en plantas productoras de ácido sulfúrico.

NOM-040-ECOL-1993, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas así como los requisitos de control de emisiones fugitivas, provenientes de las fuentes fijas dedicadas a la fabricación de cemento.

NOM-041-ECOL-1999, que establece los límites permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de los vehículos automotores en circulación que usan gasolina como combustible.

NOM-042-ECOL-1999, que establece los límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas suspendidas provenientes de escape de vehículos automotores nuevos en planta, así como de hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diesel de los mismos, con peso bruto vehicular que no exceda los 3856 kilogramos.

NOM-043-ECOL-1993, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas provenientes de fuentes fijas.

NOM-044-ECOL-1993, que establece los niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, partículas suspendidas totales y opacidad de humo provenientes del escape de motores nuevos que usan diesel como combustible y que se utilizarán para la propulsión de vehículos automotores con peso bruto vehicular mayor de 3,857 kilogramos.

NOM-045-ECOL-1996, que establece los niveles máximos permisibles de opacidad del humo proveniente del escape de vehículos automotores en circulación que usan diesel o mezclas que incluyan diesel como combustible.

NOM-046-ECOL-1993 que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de bióxido de azufre, neblinas de trióxido de azufre y ácido sulfúrico, provenientes de procesos de producción de ácido dodecibencensulfónico en fuentes fijas.

NOM-048-ECOL-1993, que establece los niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos, monóxido de carbono y humo provenientes del escape de las motocicletas en circulación que utilizan gasolina o mezcla de gasolina-aceite como combustible.

NOM-050-ECOL-1993, que establece los niveles máximos permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de los vehículos automotores en circulación que usan gas licuado de petróleo, gas natural u otros combustibles alternos como combustible.

NOM-051-ECOL-1993, que establece el nivel máximo permisible en peso de azufre, en el combustible líquido gasóleo industrial que se consume por las fuentes fijas en la zona metropolitana de la Ciudad de México.

NOM-075-ECOL-1995, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles provenientes del proceso de los separadores de agua-aceite de las refinerías de petróleo.

NORMA Oficial Mexicana NOM-076-ECOL-1995, Que establece los niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno provenientes del escape, así como de hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible, que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y otros combustibles alternos y que se utilizan para la propulsión de vehículos automotores, con peso bruto vehicular mayor de 3,857 kilogramos nuevos en planta.

NOM-085-ECOL-1994, Contaminación atmosférica - Fuentes fijas - Para fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, bióxido de azufre y óxidos de nitrógeno y los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento indirecto por combustión, así como los niveles máximos permisibles de emisión de bióxido de azufre en los equipos de calentamiento directo por combustión.

NOM-097-ECOL-1995, Que establece los límites máximos permisibles de emisión a la atmósfera de material particulado y óxidos de nitrógeno en los procesos de fabricación de vidrio en el país.

NOM-105-ECOL-1996, que establece los niveles máximos permisibles de emisiones a la atmósfera de partículas sólidas totales y compuestos de azufre reducido total proveniente de los procesos de recuperación de químicos de las plantas de fabricación de celulosa.

NOM-121-ECOL-1997, que establece los límites máximos permisibles de emisión a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles (COV's) provenientes de las operaciones de recubrimiento de carrocerías nuevas en planta de automóviles, unidades de uso múltiple, de pasajeros y utilitarios; carga y camiones ligeros, así como el método para calcular sus emisiones.

NOM-123-ECOL-1998, que establece el contenido máximo permisible de compuestos orgánicos volátiles (COV's), en la fabricación de pinturas de secado al aire base disolvente para uso doméstico y los procedimientos para la determinación del contenido de los mismos en pinturas y recubrimientos.

Equipo y Verificación de Contaminantes

NOM-049-ECOL-1993, que establece las características del equipo y el procedimiento de medición, para la verificación de los niveles de emisión de gases contaminantes, provenientes de las motocicletas en circulación que usan gasolina o mezcla de gasolina-aceite como combustible.

NOM-077-ECOL-1995, Que establece el procedimiento de medición para la verificación de los niveles de emisión de la opacidad del humo proveniente del escape de los vehículos automotores en circulación que usan diesel como combustible.

NOM-047-ECOL-1999, Que establece las características del equipo y el procedimiento de medición para la verificación de los límites de emisión de contaminantes, provenientes de los vehículos automotores en circulación que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural u otros combustibles alternos.

Especificaciones para Combustibles

NOM-086-ECOL-1994, Contaminación Atmosférica, Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles.

Estaciones de Servicio de Hidrocarburos

NOM-086-ECOL-1994, Contaminación Atmosférica, Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles.

Medición de Concentraciones

NOM-034-ECOL-1993, que establece los métodos de medición para determinar la concentración de monóxido de carbono en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición.

NORMA Oficial Mexicana NOM-035-ECOL-1993, que 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.

NOM-036-ECOL-1993, que establece los métodos de medición para determinar la concentración de ozono en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición.

NOM-037-ECOL-1993, que establece los métodos de medición para determinar la concentración de dióxido de nitrógeno en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición.

NOM-038-ECOL-1993, que establece los métodos de medición para determinar la concentración de dióxido de azufre en el aire ambiente y los procedimientos para la calibración de los equipos de medición.

Normas de protección a la salud de la población

NOM-020-SSA1-1993, Salud Ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al Ozono (O_3). Valor normado para la concentración de Ozono (O_3) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.

NOM-021-SSA1-1993, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al Monóxido de Carbono (CO). Valor permisible para la concentración de Monóxido de Carbono (CO) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.

NOM-022-SSA1-1993, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al Dióxido de Azufre (SO_2). Valor normado para la concentración de Dióxido de Azufre (SO_2) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.

NOM-023-SSA1-1993, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al Dióxido de Nitrógeno (NO_2). Valor normado para la concentración de Dióxido de Nitrógeno (NO_2) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.

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 (PST) 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 de 10 micras (PM₁₀). Valor permisible para la concentración de Partículas Menores de 10 micras (PM₁₀) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.

NOM-026-SSA1-1993, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al Plomo (Pb). Valor normado para la concentración de Plomo (Pb) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.

Tabla B-1.- Normas Oficiales Mexicanas sobre salud ambiental.

Contaminante NOM	Valores Límite Permisibles		
	Exposición Aguda		Exposición Crónica
	Concentración y tiempo promedio	Frecuencia máxima aceptable	Concentración y tiempo promedio
Ozono (O ₃)	0.11 ppm	1 vez al año en 3 años	-----
NOM-020-SSA1-1993 ^a	1 hora		-----
Monóxido de carbono (CO)	11 ppm	1 vez al año	-----
NOM-021-SSA1-1993	8 horas		-----
Bióxido de azufre (SO ₂)	0.13 ppm	1 vez al año	0.03 ppm
NOM-022-SSA1-1993 ^a	24 horas		promedio anual
Bióxido de nitrógeno (NO ₂)	0.21 ppm	1 vez al año	-----
NOM-023-SSA1-1993 ^a	1 hora		-----
Partículas suspendidas totales (PST)	260 µg/m ³	1 vez al año	75 µg/m ³
NOM-024-SSA1-1993 ^a	24 horas		promedio anual
Partículas menores que 10 µm (PM ₁₀)	150 µg/m ³	1 vez al año	50 µg/m ³
NOM-025-SSA1-1993 ^a	24 horas		promedio anual
Partículas menores que 2.5 µm (PM _{2.5})	65 µg/m ³	1 vez al año	15 µg/m ³
Proyecto de NOM	24 horas		promedio anual
Plomo (Pb)	-----	-----	1.5 µg/m ³
NOM-026-SSA1-1993 ^a	-----	-----	promedio 3 meses

^a Publicadas en el Diario Oficial de la Federación el 23 de diciembre de 1994.

NORMAS MEXICANAS

Depósito Atmosférico

NMX-AA-74-SCFI-1981, Norma mexicana que establece los métodos gravimétrico y turbidimétrico para la determinación del ion sulfato en aguas.

NMX-AA-79-SCFI-2001, Norma mexicana que determina los nitratos en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - Método de prueba.

NMX-AA-08-SCFI-2000, Norma mexicana que determina el pH en el agua - Método de prueba.

APÉNDICE C

MEDIDAS TOMADAS PARA MITIGAR LA CONTAMINACIÓN DEL AIRE[29]

- 1986 Introducción parcial de gas natural como combustible en plantas generadoras de energía y algunas industrias.
- 1986 La RAMA comienza a realizar mediciones para monitorear la calidad del aire.
- 1987 PEMEX inicia el programa para remover el plomo de la gasolina.
- 1988-1989 Un grupo no gubernamental de científicos ambientalistas inician el programa “Hoy no circula” en el que se le pide voluntariamente a los automovilistas no utilizar su vehículo.
- 1988-1989 Inicia un programa piloto para inspeccionar y mantener vehículos privados.
- 1990 El gobierno federal reconoce oficialmente que existe un problema en la calidad del aire de la Ciudad de México y lanza un plan cuyos componentes principales fueron: la introducción de gasolinas sin plomo y diesel con bajo contenido de SO₂; oxigenar los componentes de la gasolina; el control de las emisiones de SO₂ en las refinerías; el control de las emisiones gaseosas en las gasolineras; la aplicación del “Hoy no circula” obligatorio; el uso de gas L. P. en vehículos comerciales; el uso de gas natural en plantas de energía; y la verificación anual obligatoria de todos los vehículos registrados en la ciudad.
- 1991 Comenzó el reemplazo de los autobuses públicos más antiguos por microbuses de modelo reciente con convertidor catalítico.

APÉNDICE D

EFFECTOS EN LA SALUD DE LOS PRINCIPALES CONTAMINANTES DEL AIRE

Aluminio	Daña los tejidos de la membrana mucosa, ojos, piel y tracto respiratorio superior. Además puede producir aluminosis y después fibrosis pulmonar. Compuestos de este pueden producir pérdida de memoria, demencia y convulsiones. Su acumulación en el cerebro es causante de Alzheimer. VLU: 10 mg/m ³ de aire; sales solubles 2 mg/m ³ de aire; alquilos 2 mg/m ³ de aire; humos de soldadura 5 mg/m ³ de aire.
Silicio	Su inhalación puede producir daño al aparato respiratorio y resultar en silicosis, la cual es una enfermedad crónica de los pulmones
Fósforo	Es un agente muy reactivo y por esta razón se considera muy tóxico. Produce irritación en piel y tracto respiratorio. En concentraciones altas afecta al hígado, riñones, pulmones y al sistema nervioso. VLU: 0.1 mg/m ³ de aire.
Azufre	Es un agente altamente tóxico, junto con sus compuestos derivados puede causar una severa irritación tanto en los ojos, membranas mucosas, piel y tracto respiratorio. Además causa sofocación y otras enfermedades respiratorias.
Potasio	Al ser inhalado causa severas irritaciones en la piel, ojos y membranas mucosas.
Calcio	Daña los tejidos de la membrana mucosa, tracto respiratorio superior, ojos y piel. Su inhalación puede ser fatal o causante de convulsiones y daños pulmonares.
Escandio	Los trastornos se producen en el tracto respiratorio, hígado, riñones, sangre, piel y ojos además produce dolor de cabeza, fiebre, e irritación de garganta.
Titanio	Su inhalación puede causar irritación en el tracto respiratorio.
Vanadio	Produce efectos fisiológicos de severidad variada en el tracto respiratorio y gastrointestinal. Además inhibe la síntesis de colesterol.
Cromo	En su estado elemental no tiene una alta toxicidad pero sus compuestos pueden causar fibrosis pulmonar y neumoconiosis. VLU: para el polvo y vapor de cromo 0.5 mg/m ³ de aire.

- Manganeso** La Absorción por la piel, inhalación e ingestión produce neumonía. Además puede ser causante de envenenamiento del sistema nervioso central. VLU: humo 1 mg/m^3 de aire; metal y la mayoría de los compuestos 5 mg/m^3 de aire.
- Hierro** Produce pigmentación de los pulmones, sus óxidos derivados actúan como medios transportadores de carcinógenos y bióxido de azufre en zonas profundas de los pulmones. VLU: como vapor de óxido 5 mg/m^3 ; para sales solubles como hierro 1 mg/m^3 .
- Cobalto** Su inhalación puede causar mareo, dificultad respiratoria, así como ardor en la boca, garganta y pecho. VLU: 0.05 mg/m^3 de aire.
- Níquel** Se han reportado en ratones que la inhalación del níquel y sus compuestos pueden producir cáncer pulmonar y de seno. VLU: metal 1 mg/m^3 de aire; compuestos solubles como níquel 0.1 mg/m^3 de aire.
- Cobre** Sus vías principales de acceso al cuerpo humano es por inhalación de polvos y por absorción en la piel. VLU: humo 0.2 mg/m^3 ; polvo y niebla 1 mg/m^3 .
- Zinc** Su inhalación puede causar fatiga, garganta seca, escalofrío y disnea.
- Arsénico** Es absorbido en el cuerpo vía gastrointestinal y por inhalación, sus síntomas son fiebre trastornos gastrointestinales e irritación en el tracto respiratorio además de ulceración de las fosas nasales y dermatitis. VLU: estándar para la exposición de los trabajadores es de $10 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ de aire; compuestos arsénicos y solubles $200 \text{ } \mu\text{g/m}^3$.
- Selenio** Es un agente causante de irritación en ojos, piel y garganta ,además puede producir fiebre, disnea, disturbios visuales y bronquitis.
- Bromo** Causa irritación al tracto respiratorio, ojos, piel y membranas mucosas además de daño a tejidos. VLU: 0.1 ppm en el aire; 0.7 mg/m^3 .
- Plata** Emanaciones de plata causan irritación en los ojos, nariz y tracto respiratorio, este elemento se acumula en el cuerpo humano, sus compuestos respirables causan Argentosis. VLU: metal 0.1 mg/m^3 de aire; compuestos solubles como plata 0.01 mg/m^3 de aire.

- Cadmio** Es altamente venenoso y mortal en grandes cantidades, al ser inhalado también puede ser causante de náusea, vómito, dolor de cabeza y de estómago, choque muscular, congestión de pulmones y bronconeumonía, carcinógeno. VLU: 0.05 mg/m³ de aire.
- Mercurio** Emanaciones con altas concentraciones de este elemento o de sus compuestos pueden causar bronquitis, neumonitis, dolor de pecho, diarrea e insuficiencia respiratoria. VLU: metal, compuestos orgánicos e inorgánicos 0.05 mg/m³ de aire; compuestos de alquilo como mercurio 0.01 mg/m³ de aire.
- Plomo** Sus rutas de entrada son aire, agua y comida además es acumulable, sus efectos tóxicos incluyen la ataxia, vómito, dolor de cabeza, alucinaciones, convulsiones e incluso coma. Puede producir gastritis y deterioro del hígado. VLU: humos, polvos y compuestos inorgánicos como plomo 0.15 mg/m³ de aire.

APÉNDICE E

ANÁLISIS DE CÚMULOS

El término *análisis de cúmulos* abarca a un gran número de algoritmos de clasificación diferentes. Una pregunta general que enfrenta a científicos en muchas áreas de investigación es la de cómo organizar los datos observados en estructuras significativas, es decir para desarrollar estructuras taxonómicas. El análisis de cúmulos no es tan solo una prueba estadística típica como una “colección” de algoritmos diferentes que “colocan los objetos en grupos”. El punto aquí es que, al contrario de muchos otros procedimientos estadísticos, los métodos de análisis de cúmulos son utilizados principalmente cuando no se tiene una hipótesis aún, sino que todavía se está en la fase experimental de la investigación. En cierto sentido, el análisis de cúmulos encuentra la “solución más significativa posible”. Las técnicas de análisis de cúmulos se han aplicado a una gran variedad de problemas en la investigación. En general, siempre que uno necesite clasificar una “montaña” de información en pilas significativas que sean manipulables, el análisis de cúmulos es de gran utilidad. El propósito de estos algoritmos es el de agrupar los objetos juntos en cúmulos sucesivamente más grandes, usando alguna medida de similitud o distancia. Un resultado típico de este tipo de cúmulos es el árbol jerárquico.

Considere una gráfica de árbol jerárquico horizontal, en la izquierda de la gráfica, comenzamos con cada objeto como una clase, ahora imagine que, en pequeños pasos, vamos “relajando” nuestro criterio acerca de lo que es y no es crítico, pongámoslo de otra manera, bajemos nuestro criterio para decidir cuándo declarar que uno o más objetos formen parte del mismo cúmulo, como resultado, vamos ligando cada vez más objetos juntos y agregando (amalgamando) cúmulos cada vez más grandes de elementos disímiles. Finalmente, en el último paso, todos los elementos se juntan en un solo elemento. En estas gráficas, el eje horizontal denota la distancia de ligadura (en la gráfica vertical el eje vertical denota la distancia de ligadura, ver figura 4-8). Así, para cada nodo en la gráfica (donde un nuevo cúmulo se forma) se puede leer en el eje referido la distancia criterio a la cual los elementos respectivos fueron ligados juntos en un nuevo cúmulo. Cuando los datos contienen una “estructura” clara por lo que se refiere a los cúmulos de objetos que son similares entre sí, entonces esta estructura se reflejará a menudo en el árbol jerárquico como ramas distintas. Como resultado de un análisis exitoso de este método, uno puede identificar los cúmulos (ramas) e interpretar esas ramas.

El método de unión o árbol de cúmulos usan las desigualdades o las distancias entre los objetos cuando forman los cúmulos. Estas distancias pueden estar basadas en una sola dimensión o en múltiples dimensiones. La manera más sencilla de calcular las distancias entre los objetos en un espacio multidimensional es calculando las distancias Euclidianas. Si tuviéramos un espacio bidimensional o tridimensional esta medida sería la distancia geométrica real entre los objetos en el espacio. Sin embargo, el algoritmo de unión no sabe si le son suministradas las distancias reales o alguna otra medida derivada de la distancia que sea más significativa para el investigador, y entonces depende del investigador seleccionar el método correcto para su aplicación específica. En el análisis de cúmulos se pueden calcular varios tipos de distancias:

Distancia Euclidiana: Esta es probablemente el tipo de distancia más escogido comúnmente. Es simplemente la distancia geométrica en el espacio multidimensional. Se calcula como:

$$d(x, y) = \sqrt{\sum_i (x_i - y_i)^2} \quad (\text{E.1})$$

Distancia Euclidiana al cuadrado: Tal vez uno quiera tener el cuadrado de la distancia Euclidiana para dar un peso progresivamente mayor a los objetos que se encuentren más alejados. Esta distancia se calcula como:

$$d(x, y) = \sum_i (x_i - y_i)^2 \quad (\text{E.2})$$

Distancia Manhattan: Esta distancia es simplemente el promedio de las diferencias entre las dimensiones. En la mayoría de los casos, esta distancia ofrece resultados similares a los de la distancia Euclidiana simple. Sin embargo, nótese que en esta medida, el efecto de grandes diferencias se amortiguan. Esta distancia se calcula como:

$$d(x, y) = \sum_i |x_i - y_i| \quad (\text{E.3})$$

Distancia Chebychev: Esta distancia es apropiada en los casos cuando uno quiere definir dos objetos como “diferentes” si son disímiles en cualquiera de las dimensiones. Esta distancia se calcula como:

$$d(x, y) = \max |x_i - y_i| \quad (\text{E.4})$$

Distancia de Potencia: En ocasiones uno desea aumentar o disminuir el peso progresivo que se ha colocado en dimensiones en las que los respectivos objetos son muy diferentes. Esto puede lograrse empleando la distancia de Potencia. Esta distancia se calcula como:

$$d(x, y) = \left(\sum_i |x_i - y_i|^p \right)^{1/r} \quad (\text{E.5})$$

donde r y p son parámetros definidos por el usuario. El parámetro p controla el peso progresivo que se pone en las diferencias en las dimensiones individuales, el parámetro r controla el peso progresivo que se pone en las diferencias más grandes entre objetos. Si r y p son iguales a 2, entonces esta distancia es igual a la distancia Euclidiana.

Porcentaje de discordancia: Esta medida es particularmente útil si los datos para las dimensiones incluidas en el análisis son categóricos en la naturaleza. Esta distancia se calcula como:

$$d(x, y) = \frac{(\text{número de } x_i \neq y_i)}{i} \quad (\text{E.6})$$

En el primer paso, cuando cada objeto representa su propio cúmulo, las distancias entre esos objetos son definidas por la medida de la distancia elegida. Sin embargo, una vez que se han ligado varios objetos juntos, ¿cómo determinamos las distancias entre los nuevos cúmulos?, en otras palabras, necesitamos una regla de ligadura o amalgamiento para determinar cuando dos cúmulos son lo suficientemente similares como para ligarlos juntos. Existen varias posibilidades: por ejemplo, podríamos ligar dos cúmulos juntos cuando dos objetos cualesquiera en los dos cúmulos están más cerca juntos que a la distancia de ligadura respectiva. Poniéndolo de otra manera, usamos a los “vecinos más cercanos” a través de los cúmulos para determinar la distancia entre cúmulos; este método se llama ligadura simple. Alternativamente, podemos usar los vecinos a través de los cúmulos que se encuentran más alejados; este método se llama ligadura completa. Existen otras numerosas reglas de ligadura que a continuación son propuestas:

Ligadura simple (el vecino más cercano): Como se ha descrito, en este método la distancia entre dos cúmulos es determinada por la distancia de los dos objetos más cercanos en los diferentes cúmulos. En cierto sentido esta regla atará objetos juntos para formar cúmulos, y los cúmulos resultantes tienden a representar largas “cadenas”.

Ligadura completa (el vecino más alejado): En este método, la distancia entre cúmulos está determinada por la distancia más grande entre dos objetos cualquiera en los diferentes cúmulos. Este método normalmente ajusta bastante bien en los casos donde los objetos forman grupos distintos. Si los cúmulos tienden a ser de alguna manera alargados o de un tipo natural de “cadena” entonces este método es inapropiado.

UPGMA: En este método, la distancia entre dos cúmulos se calcula como el promedio de la distancia entre todos los pares de objetos en los dos diferentes cúmulos. Este método es también muy eficiente cuando los objetos forman grupos distintos, sin embargo, funciona igualmente bien con cúmulos del tipo de “cadenas” alargadas.

WPGMA: Este método es idéntico al método UPGMA, excepto que en los cálculos, el tamaño del cúmulo respectivo se usa como peso. Así, este método debe usarse cuando se sospecha que los tamaños del cúmulo son muy diferentes.

UPGMC: El centroide de un cúmulo es el punto medio en el espacio multidimensional definido por las dimensiones. En cierto sentido, es el centro de gravedad para el cúmulo respectivo. En este método, la distancia entre dos cúmulos es determinada como la diferencia entre los centroides.

WPGMC: Este método es idéntico al anterior, excepto que se introduce un peso en las cálculos para tener en cuenta las diferencias en los tamaños de lo cúmulo. Así, cuando hay (o uno sospeche de que hay) diferencias considerables en los tamaños del cúmulo, este método es preferible al anterior.

Método de Ward[24]: Este método es distinto a todos los otros métodos porque usa un análisis de acercamiento de la varianza para evaluar las distancias entre los cúmulos. En resumen, este método intenta minimizar el error de la suma de cuadrados (ESS) de cualquiera de dos (hipotéticos) cúmulos que puedan formarse en cada paso. En general, este método se considera muy eficaz, sin embargo, tiende a crear cúmulos de tamaño pequeño.