



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Modelo de receptor para aerosoles
atmosféricos en el centro de la Ciudad de
México

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

ANDRES LEAL CABALLERO



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2005

m. 347114



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.

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Leticia Ma. De los A. González Arredondo
Vocal	Prof. Víctor Manuel Luna Pabello
Secretario	Prof. Javier Miranda Martín Del Campo
1er. Suplente	Prof. Marcelo Francisco Lugo Licona
2do. Suplente	Prof. Juana Judith Chávez Espin

Trabajo de tesis realizado en el Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM).

Asesor del tema:

Dr. Javier Miranda Martín Del Campo

Sustentante:



Andrés Leal Caballero

Gracias a Dios; porque la mejor prueba de que existe es creer en el.

Gracias por ayudarme a creer en mí.

Madre: te agradezco el infinito amor que siempre me has dado, (tu y yo sabemos que soy el consentido, pero para que no se enojen tus hijos y nietos, quedara como secreto entre nosotros). Esto es por ti y para ti. Gracias, puedes estar segura de que has hecho una buena persona.

A mi papa: tu cúmulo de experiencia fue mi primera fuente de enseñanza, te quiero.

Le agradezco a mis hermanas mayores María y Anel el haber sido ejemplo; esfuerzo y dedicación es algo que admiro y aprendo de ustedes, porque ahora me puedo sentir merecedor de la confianza que siempre me han tenido.

Algunas personas tenemos la fortuna de poder nombrar a ciertas personas como nuestros segundos padres. A mis padrinos Lucha y Demes; a mis tíos Ana y Enrique. A Rosa, mis primeras imágenes en la memoria son de ti. Gracias por su apoyo.

Ya somos una familia bien grande. A todos los que me faltaron, tíos, hermanos, primos y sobrinos; por los hermosos momentos que hemos compartido. Para las nuevas generaciones tengo extendida la mano, deseo que la aprovechen, al igual que yo la tome de sus padres y abuelos.

Y cuando la familia no nos puede ser suficiente, buscamos amigos, y si corremos con suerte nos encontramos con los mejores. Por esos momentos que quisiéramos que nunca acabaran (y si se acaban, que haya una aspirina). Marco, Vero, Rodrigo e Israel (sin orden específico), a ustedes y sus familias, porque después de tanto tiempo... tanto nos conocemos.

Gracias a todos, por ustedes...

YO SOY.

Gracias a La Universidad Nacional Autónoma de México, por darme la oportunidad, por formarme y educarme. Porque soy un orgulloso universitario.

Gracias a la Facultad de Química, a sus profesores, que le permiten ser la mejor escuela de Ingeniería Química en el país.

Agradecimiento especial para el Dr. Javier Miranda Martín del Campo, por permitirme trabajar con el y su equipo y poder desarrollar esta tesis, por la atención y el tiempo otorgado. También a mis compañeros Valter, Sajid, Alberto, Jorge, Alejandra y Rosa por apoyarme en el trabajo.



Índice

Introducción.

I Planteamiento del problema.....	1
II Objetivo.....	3
III Hipótesis.....	3

Capítulo 1 Fundamentos generales.

1.1 Aerosoles atmosféricos.....	4
1.1.1 Contaminación del aire.....	4
1.1.2 Clasificación de los aerosoles en función de las fuentes emisoras.....	5
1.1.3 Tamaño de las partículas en aerosoles.....	7
1.2 Efectos sobre la salud.....	9
1.3 Equipos de muestreo.....	13
1.3.1 Características deseables en los filtros para la colecta de muestras.....	14
1.3.2 Unidad de filtros apilados SFU-500.....	15
1.4 Modelos de receptor para aerosoles atmosféricos.....	17
1.4.1 Balance químico de masa.....	19
1.4.1.1 Método del electo traza.....	19
1.4.1.2 Método de programación lineal.....	20
1.4.1.3 Método normal de mínimos cuadrados.....	20
1.4.1.4 Método de mínimos cuadrados con varianza efectiva.....	21
1.4.2 Modelos multivariados.....	21
1.4.2.1 Análisis por factores con transformación en el blanco (TTFA)...	22

1.4.2.2	Regresión lineal múltiple (RLM).....	23
1.4.3	Análisis por componentes principales (PCA).....	23
1.4.3.1	Número de muestras necesarias para la aplicación de PCA.....	23
1.4.3.2	Análisis por componentes principales.....	24
1.4.3.3	Análisis por componentes principales absolutos (APCA).....	27
1.5	Técnicas para el análisis elemental de aerosoles.....	29
1.5.1	Análisis por activación con neutrones.....	29
1.5.2	Fluorescencia de rayos X.....	30
1.5.3	Espectroscopia por absorción atómica.....	31
1.5.4	Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente.....	31
1.5.5	Análisis por haces de iones.....	32
1.5.5.1	Emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE).....	35
1.5.5.2	Fundamentos de la espectrometría PIXE.....	35

Capítulo 2 Desarrollo experimental.

2.1	Sitio de muestreo y colocación del equipo.....	37
2.2	Selección y preparación de los filtros.....	39
2.2.1	Medición de la masa de los filtros.....	41
2.2.2	Transporte y almacenamiento de los portafiltros.....	42
2.2.3	Colección de las muestras.....	44
2.2.4	Devolución de los portafiltros expuestos.....	44
2.2.5	Descarga de los portafiltros.....	44

2.3	Procedimiento para el análisis elemental de los filtros expuestos.....	45
2.3.1	Montaje de las muestras.....	45
2.3.2	Arreglo experimental para el análisis en el laboratorio.....	46
2.3.3	Sistema de detección.....	47
2.3.3.1	Detector de Ge de alta pureza.....	47
2.3.3.2	Preamplificador.....	48
2.3.3.3	Amplificador.....	48
2.3.3.4	Analizador multicanal.....	48
2.3.4	Calibración del sistema de detección de rayos X.....	49
2.3.5	Programa AXIL.....	51
 Capítulo 3 Reporte y análisis de resultados.		
3.1	Resultados.....	53
3.1.1	Concentraciones elementales.....	53
3.1.2	Aplicación del APCA.....	57
3.1.3	Resultado del análisis por APCA.....	67
3.2	Análisis.....	68
 Capítulo 4 Conclusiones.....		
 Referencias.....		
 Anexo A Efectos en la salud por elemento contaminante del aire.....		
 Anexo B Terminología.....		

Introducción.

I Planteamiento del problema.

La contaminación ambiental es un problema muy grave al que se enfrenta el mundo actualmente; la alteración de las propiedades tanto físicas como químicas de cualquier sistema natural (agua, aire y suelo), debido a la presencia de sustancias químicas ajenas a él, influyen de manera perjudicial en los seres vivos que lo habitan.

En la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) se encuentran radicando cerca de 20 millones de habitantes, personas que son afectadas por las condiciones de contaminación que en ella imperan. Debido a las características geográficas, como son su localización en una cuenca cerrada, a una altura promedio de 2240 m sobre el nivel del mar, y cubierta por montañas que llegan a una altura promedio de 3700 m, se presentan frecuentemente condiciones meteorológicas adversas para la dispersión de los contaminantes que emiten a la atmósfera las fuentes fijas y móviles existentes.

Es a finales de la década de los 80's, con un crecimiento de la contaminación atmosférica preocupante, y con la puesta en marcha del tratado de libre comercio para América del Norte, que se deciden implementar medidas para combatirla. Ya para estas fechas se empiezan a ver resultados que ya en otras ciudades del mundo habían 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. Esto se presentaba como un problema complejo que hacía imposible que los científicos y los encargados de las tomas de decisiones pudieran predecir los efectos de las nuevas políticas de control utilizando únicamente las herramientas disponibles hasta ese momento.

Actualmente no se han obtenido los resultados que se esperaban con la implementación de medidas de control y establecimiento de normas de calidad más estrictas. Es evidente que el problema es más complejo, por lo que las soluciones a largo plazo son más difíciles de definir que lo imaginado originalmente por científicos, investigadores y autoridades.

Aunque el campo del manejo de la calidad del aire es relativamente nuevo, es necesario que 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. La calidad de vida en la Ciudad no puede someterse a un largo periodo de prueba y error.

Uno de los principales problemas en el estudio de los aerosoles atmosféricos es la identificación de sus fuentes emisoras y las posibles contribuciones de cada una de ellas al total de la masa medida. Esto es particularmente importante cuando se efectúan análisis con técnicas multielementales, como la Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE) o la Fluorescencia de Rayos X (FRX). Estas dan de una manera rápida información sobre concentraciones elementales en los aerosoles atmosféricos con una gran sensibilidad (pero no su composición química). También es necesario reconocer la influencia de otras variables, como podrían ser las meteorológicas, en las concentraciones medidas.

Un **modelo de receptor** permite determinar o predecir el impacto de una fuente emisora de contaminantes en un área, al obtener las concentraciones de contaminantes observadas en dicha zona. A partir de éstas se intenta atribuir las a diferentes fuentes emisoras, de las cuales se conoce la composición, al menos cualitativamente^[1].

Por estas razones ha sido necesaria la aplicación de técnicas estadísticas multivariadas que permitan cuantificar dichas influencias, entre las cuales pueden

mencionarse el *análisis de cúmulos (CA)*, el *análisis por componentes principales (PCA)*, y el *análisis por componentes principales absolutos (APCA)*.

II Objetivo.

En este trabajo de tesis se pretende obtener un modelo de receptor para aerosoles atmosféricos en el centro de la Ciudad de México. Primero se realizó un muestreo de aerosoles durante seis meses en la zona mencionada, a estas muestras se les hizo un análisis elemental con la técnica PIXE, y posteriormente a los resultados de las concentraciones elementales se les aplicó el APCA.

III Hipótesis.

Debido a las características de la zona centro (tránsito vehicular y peatonal alto, acumulación de gases y polvos) se espera identificar diversas fuentes que contribuyan a las concentraciones y composición de los aerosoles atmosféricos en dicha área.

Capítulo 1 Fundamentos generales.

1.1 Aerosoles atmosféricos.

Un aerosol se define como la suspensión de un líquido fino o de partículas sólidas en un gas o un sistema gaseoso. En este caso nuestro sistema es la atmósfera, por lo cual se les denomina aerosoles atmosféricos.

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

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

1.1.1 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 de edificios y construcciones, e interfieren con el disfrute de la vida.

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, y en particular a los aerosoles, según su fuente de origen.

1.1.2 Clasificación de los aerosoles en función de las fuentes emisoras.

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

- Naturales
 - a) Polvo mineral levantado por el viento.
 - b) Aerosoles producto de origen volcánico (que incluye la emisión directa de partículas y los productos derivados de las reacciones subsecuentes entre los gases emitidos).
 - c) Partículas emitidas y producidas a partir de la condensación de compuestos orgánicos volátiles producidos por plantas y árboles llamados materiales biogénicos.
 - d) Humo provocado por la combustión de la materia orgánica.
 - e) Conversión natural de gas a partículas.

- Antropogénicos.

(Contaminantes originados por el hombre)

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

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

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

Son muchas y diferentes las sustancias químicas vertidas a la atmósfera, haciendo prácticamente imposible el estudio individualizado de todas y cada una de ellas. En anteriores trabajos ^[2] se han realizado estudios de las características de los aerosoles atmosféricos en distintas zonas de la ZMVM; además, se han tomado muestras de suelos de diversos lugares y se han recreado las condiciones de aerosol para hacerles análisis ^[3], lo que permite para este reporte reconocer las posibles fuentes de los elementos encontrados. Al final de este trabajo se anexa una tabla (Anexo A) que contiene algunos de los elementos en carácter de contaminantes que se han encontrado en la Ciudad de México, y sus posibles fuentes.

1.1.3 Tamaño de las partículas en aerosoles.

Es de gran importancia conocer las características del aerosol, el tamaño de la partícula está regulado por procesos físicos, su límite superior depende de la fuerza de la gravedad y el inferior de los procesos de coagulación.

El tamaño de las partículas se expresa regularmente en función del radio de Stokes. El radio de Stokes se define como el de una esfera que tenga la misma velocidad de caída e igual densidad que la partícula.

Cabe señalar que se ha observado que la forma de las partículas sólidas de la atmósfera varía considerablemente, desde las casi esféricas hasta las muy irregulares.

El tamaño de partículas también se puede agrupar en términos del diámetro aerodinámico medio (DAM), como se denomina al diámetro de partícula que divide en dos partes iguales un listado de partículas ordenando todos sus diámetros del menor al mayor ^[4]. También se agrupa este término a la comparación con esferas perfectas del mismo tamaño, con la misma velocidad de sedimentación ^[5].

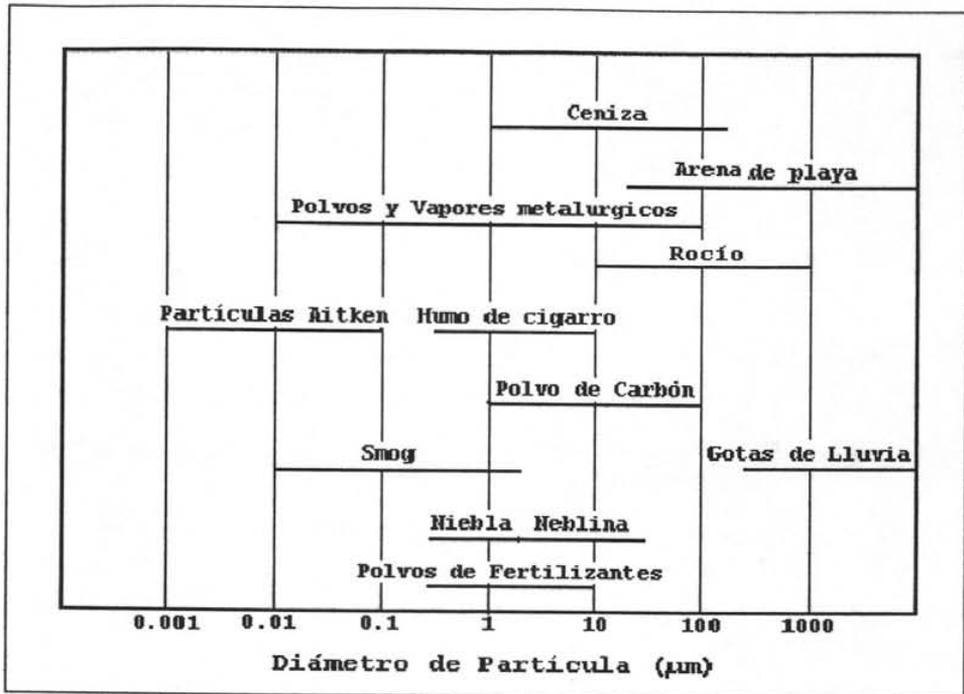


Figura 1.1 Tamaños de aerosoles atmosféricos. [6].

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

En la mayoría de las veces, las partículas menores que 1 µm de diámetro se forman por la conversión de gases a partículas; las mayores que 1 µm se forman directamente por procesos mecánicos (por ejemplo, el polvo levantado por el viento). El grupo de partículas está constituido por dos poblaciones distintas: las más pequeñas son los núcleos de Aitken que tienen un tiempo de residencia relativamente corto en la atmósfera debido a

su reactividad química y a su movilidad física; el material de este grupo de aerosoles se incorpora eventualmente dentro de las partículas que van de 0.1 μm a 1 μm ; a este grupo se le llama partículas de acumulación. No existen mecanismos eficientes mediante los que las partículas transitorias y de acumulación puedan convertirse en partículas gruesas; del mismo modo que las partículas gruesas no pueden transformarse en partículas finas. Mientras que partículas nuevas se crean y se modifican continuamente, las existentes se eliminan constantemente por una amplia variedad de procesos secos y húmedos.

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

1.2 Efectos sobre la salud.

La composición, concentración y tamaño de los aerosoles son las principales características que influyen en los efectos que puedan tener en diversas problemáticas ambientales, como el ciclo hidrológico, calentamiento global, o efecto invernadero por mencionar algunos.

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

Generalmente las partículas con un diámetro medio (DAM) menor que 10 μm , son las que penetran al tracto respiratorio. Hay diferentes razones generales que explican por qué las partículas finas son más dañinas para la salud humana. Estas causas son debido principalmente a que las partículas finas tardan más tiempo en sedimentar, y la exposición a ellas por vía de inhalación aumenta. También las partículas finas, al ser inhaladas, viajan a los pulmones (debido a lo cual se denominan respirables) y pueden adsorberse sobre la superficie de las células y, en consecuencia, afectar la salud ^[7].

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

Las partículas provenientes de la quema de los combustibles fósiles suelen tener tamaños en el intervalo 0.5-5 μm y están dentro del intervalo que se pudiera denominar respirable. La mayoría de ellas se depositan en los bronquios y son retiradas por los cilios en unas dos horas. Algunas llegan a los alvéolos, como ocurre con las de tamaños inferiores a 0.5 μm , y el tiempo de residencia es mucho mayor; de aquí que sean elevados los potenciales efectos dañinos a la salud humana ^[7].

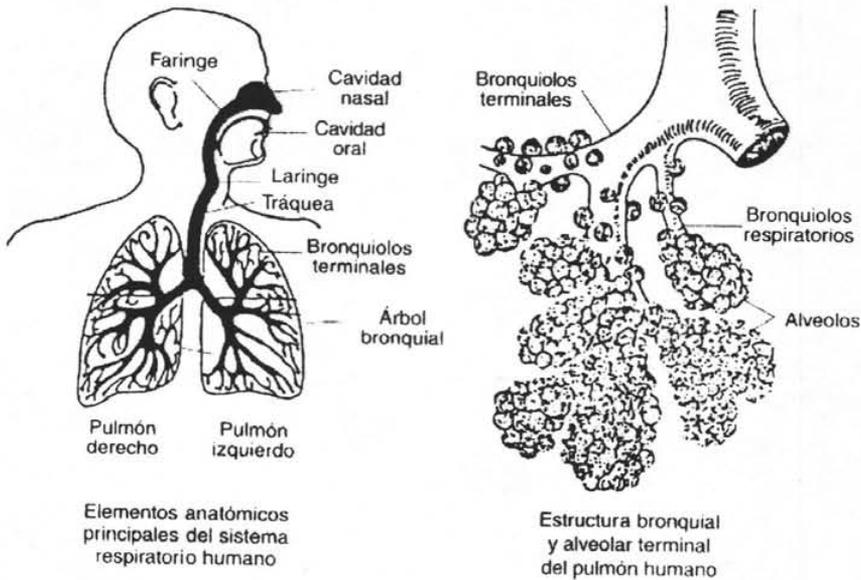


Fig. 1.2 Esquema del tracto respiratorio humano [8].

En la figura 1.3 se presenta la eficiencia con la cual ciertas partículas entran al sistema respiratorio humano, en función de su tamaño y la profundidad a la que penetran en el cuerpo humano.

Entre los efectos secundarios podemos citar la reducción de la visibilidad, ocasionada por su capacidad de dispersar y absorber la luz. Este fenómeno está en función de la cantidad de partículas finas (menores que $2.5 \mu\text{m}$).

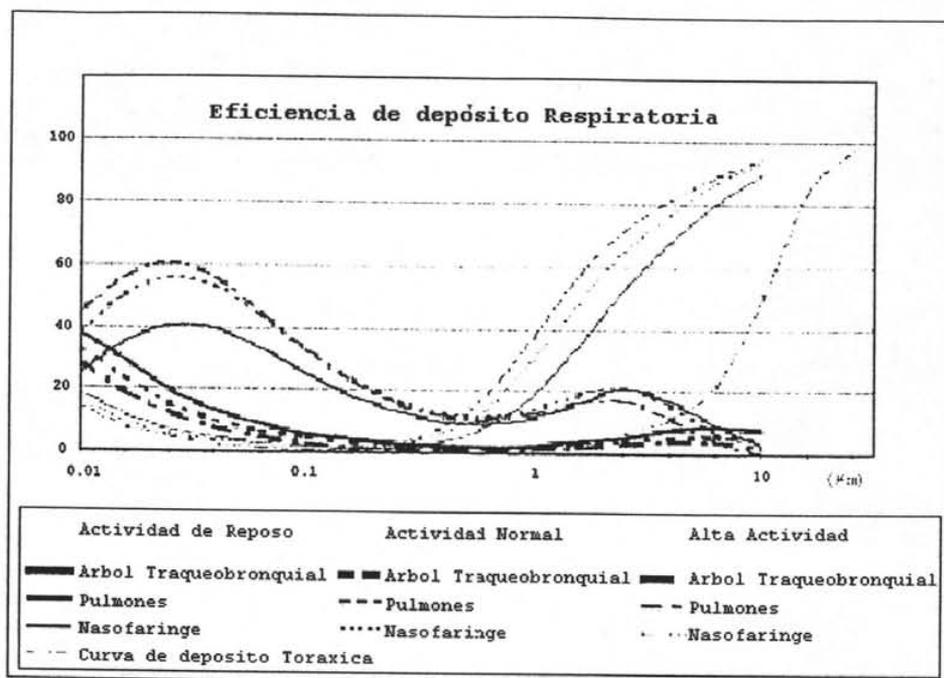


Figura 1.3 Esquema de Eficiencia de depósito en Sistema Respiratorio Humano de partículas atmosféricas en función de su tamaño ^[8].

También el efecto estético adverso que provoca en inmuebles y edificios, produciendo incluso su deterioro, por el daño que producen a los materiales.

Para obtener mayor información sobre aerosoles atmosféricos, distintas formas de clasificación, procesos que dependen del tamaño, efectos sobre la salud y algunas de sus fuentes emisoras, atienda la referencia ^[9].

1.3 Equipos de muestreo.

Actualmente, la ingeniería debe desempeñar un papel importante en cumplimiento a los intereses y prioridades de la sociedad, tomar la responsabilidad en el desarrollo e implementación de técnicas y equipo que permitan la protección del ambiente, y primordialmente, la salud humana.

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

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

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

1.3.1 Características deseables en los filtros para la colecta de muestras.

- Eficiencia de colecta de partículas.

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

- Estabilidad Mecánica en el Equipo.

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

- Estabilidad Química.

Los filtros no deben reaccionar con ningún posible depósito, incluso cuando se mezclan con fuertes solventes de extracción, no deben absorber gases que no requieran ser colectados. En el caso de colecta de gases, la eficiencia de su colecta deberá ser al menos de 99%.

- Estabilidad a la Temperatura

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

- Concentraciones del Blanco.

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

- Capacidad de carga y Resistencia al Flujo.

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

- Bajo costo y Disponibilidad.

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

Los filtros más usados son los hechos de Membrana de Teflón, Fibra de celulosa, Fibra de Vidrio, Policarbonato, Cuarzo y Aluminio.

1.3.2 Unidad de filtros apilados SFU-500

Para la colección de muestras en este trabajo, se utilizó el equipo de monitoreo llamado SFU (*por sus siglas en inglés, Stacked Filter Unit*) del diseño de la Universidad de California en Davis, debido a sus características principales como son su fácil manejo, transportación y la relación entre eficiencia y bajo costo.

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

Este equipo es un colector de volumen bajo, cuyo principio consiste en la filtración selectiva, es decir, en la colecta de partículas en dos fracciones, por medio de las características de poro en los filtros de policarbonato^[10].

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

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

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

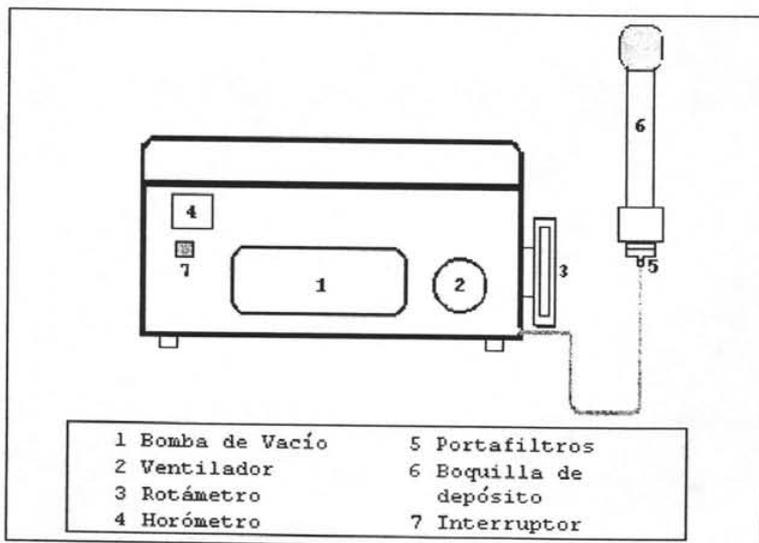


Figura 1.4 Esquema de una Unidad de Filtros Apilados (SFU).

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

El portafiltros se conecta a la boquilla que selecciona el tamaño de las partículas para que sólo penetren aquéllas con un Diámetro Aerodinámico Medio (*DAM*) menor que 15 μm (PM_{15}).

La boquilla de depósito, puede variar en su diseño (longitud y diámetro), en función del tamaño de partículas que se desee capturar.

Para mayor información sobre equipos de muestreo, clasificación y tipos de equipo, así como características de distintos filtros para la colecta de muestras, se recomienda consultar en referencias ^[11].

1.4 Modelos de receptor para aerosoles atmosféricos.

Si deseamos obtener o predecir el impacto de una fuente emisora de contaminantes sobre un área de observación específica, debemos aplicar un modelo. Inicialmente se desarrollaron los modelos de dispersión, que hoy son un método tradicional.

De manera general, el modelo de dispersión establece que la contribución de la fuente j al receptor S_j es el producto de una tasa de emisión E_j y un factor de dispersión D_j , de modo que

$$S_j = D_j E_j \quad (1.1)$$

Las fórmulas de dispersión se clasifican de acuerdo a la fuente emisora, que puede ser puntual, lineal o superficial. Como parte fundamental de los modelos de dispersión están las variables meteorológicas.

En contraposición a lo anterior, los **modelos de receptor** comienzan con las concentraciones de contaminantes observadas en un sitio. A partir de éstas se intenta atribuir las a diferentes fuentes emisoras, de las cuales se conoce la composición ^[1].

Los modelos de receptor se fundamentan en la conservación de masa. Si existe un cierto número p de fuentes y no hay interacción entre sus emisiones, la masa total C será una suma de las contribuciones individuales de cada fuente, S_j :

$$C = \sum_{j=1}^p S_j \quad (1.2)$$

De forma análoga, la concentración de masa de una cierta propiedad i , C_i , será

$$C_i = \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j \quad (1.3)$$

en la que a_{ij} es la fracción de masa de la contribución j que tiene la propiedad i en el receptor.

Existen diversos modelos de receptor. A continuación se mencionan los más importantes, por la aplicación que han tenido en los estudios sobre contaminación alrededor del mundo.

1.4.1 Balance químico de masa.

Cuando la propiedad i es de naturaleza química, se dice que la ec. (1.3) es un balance químico de masa. Si se miden n propiedades químicas de la fuente y el emisor, existen n ecuaciones del tipo (1.3). Si el número de fuentes, p , es tal que $p \leq n$, las contribuciones S_j se pueden calcular al resolver el sistema de ecuaciones. A continuación se describen brevemente algunos métodos para resolver el sistema.

1.4.1.1 Método del elemento traza.

Este método supone que cada fuente cuenta con una característica individual, que no es compartida con otra fuente. Así, podemos convertir la ec. (1.3) en

$$S_j = \frac{C_t}{a_{tj}} \quad (1.4)$$

Para cada fuente j con su propia traza t .

El método funciona bien cuando se cumplen los siguientes requisitos:

1. a_{ij} se conoce bien en la fuente y el receptor, y no varía entre ambos;
2. C_i se puede medir exacta y precisamente en la muestra, y
3. la concentración de la propiedad t en el receptor proviene únicamente de la fuente j .

1.4.1.2 Método de programación lineal.

Se aplica un proceso de maximización de la suma de las contribuciones de las fuentes, sujeta a las siguientes condiciones:

$$0 \leq S_j \leq M, \quad (1.5)$$

$$C_i + 3\sigma_{C_i} \geq \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j \quad (1.6)$$

Donde M es la concentración total de masa de las partículas y σ_{C_i} es la incertidumbre en la medición C_i .

1.4.1.3 Método normal de mínimos cuadrados.

Dentro de este procedimiento, los valores más probables de S_j cuando $n > p$ se encuentran con la minimización de χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{\left(C_i - \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j \right)^2}{\sigma_{C_i}^2} \quad (1.6)$$

1.4.1.4 Método de mínimos cuadrados con varianza efectiva.

El método que describe la ec. (1.6) no introduce la incertidumbre de las variables medidas en los aerosoles del receptor. Necesitamos incluir el efecto de las incertidumbres en las fuentes, usando una "varianza efectiva"

$V_{ef,i}$:

$$V_{ef,i} = \sigma_{Ci}^2 + \sum_{j=1}^p \sigma_{aij}^2 S_j^2 \quad (1.7)$$

Donde σ_{aij} es la incertidumbre asociada a la medición de la emisión de la fuente. Así pues, la función que debe minimizarse en este caso es:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{\left(C_i - \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j \right)^2}{\sigma_{Ci}^2 + \sum_{j=1}^p \sigma_{aij}^2 S_j^2} \quad (1.8)$$

Puesto que la solución de la varianza efectiva depende de las contribuciones de la fuente, y éstas son desconocidas, se sigue un procedimiento iterativo. En cada repetición se evalúa una S_j , la cual se usa para calcular una nueva varianza efectiva, de donde se calcula otra S_j , y así sucesivamente.

1.4.2 Modelos multivariados.

Los modelos de balance químico de masa utilizan la información química (o de separación de tamaños) de una sola muestra. Para poder incorporar

variaciones espaciales (varios sitios de muestreo) o temporales (períodos de muestreo), se han desarrollado los métodos multivariados.

Empleando una serie de mediciones m de la componente del aerosol i durante el periodo o el sitio k de muestreo; obtenemos a partir de la ec. (1.3):

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^p a_{ij} S_{jk} \quad (1.9)$$

Así, los modelos multivariados usan C_{ik} con la finalidad de predecir el número de fuentes p , y predecir cuál a_{ij} se asocia con qué S_j , o hasta estimar a_{ij} y S_{jk} .

Existen varios modelos multivariados, entre los que pueden mencionarse:

1. Análisis por componentes principales (PCA);
2. Análisis por factores (FA);
3. Análisis por factores con transformación en el blanco (TTFA);
4. Regresión lineal múltiple (RLM).

El primer método es el que más nos interesa y el que trataremos profundamente; el segundo es muy semejante.

Los otros dos se describen brevemente a continuación.

1.4.2.1 Análisis por factores con transformaciones en el blanco (TTFA).

Este método es una variante del análisis por componentes principales. El objetivo es extraer el máximo posible de información sobre el número y

naturaleza de las fuentes sin tener *a priori* información alguna acerca de ellas, o muy poca, además de las concentraciones medidas.

1.4.2.2 Regresión lineal múltiple (RLM).

Es un procedimiento intermedio entre balance químico de masa y análisis por componentes principales. Se basa en procesos de ajuste por mínimos cuadrados, con un elemento traza o propiedad por determinar en cada fuente. Hay que suponer que la cantidad de este trazador es proporcional a la intensidad de la fuente en el receptor.

Enseguida se efectúa la regresión lineal múltiple entre la masa total medida y las concentraciones de los elementos traza como variables independientes.

1.4.3 Análisis por componentes principales (PCA).

1.4.3.1 Número de muestras necesarias para la aplicación de PCA.

Dependiendo de la cantidad de elementos que se hallaron mediante el análisis con PIXE o técnica similar, necesitamos un número mínimo de muestras para poder aplicar el análisis por componentes principales (PCA). Este dependerá si se miden V variables (elementos) en N muestras, el número de grados de libertad es NV . Puesto que la media, la desviación normal y las correlaciones se utilizan en el PCA, reducen el número de grados de libertad.^[12] Así, este número (denotado por D) es:

$$D = NV - V - \frac{V(V+1)}{2} \quad (1.10)$$

Donde V es el número de medias calculadas y $V(V + 1)/2$ es el número de desviaciones normales y correlaciones. Dividiendo entre el número de variables:

$$\frac{D}{V} = N \frac{V+3}{2} \quad (1.11)$$

Si el cociente D/V es mayor que 30 (o mejor aún, 50 ó 100), el PCA será apropiado. Entonces, el número de muestras es:

$$N > 30 + \frac{V+3}{2} \quad (1.12)$$

Si, por ejemplo, se analizan 17 elementos, el número mínimo de muestras debe ser 40.

1.4.3.2 Análisis por componentes principales (PCA).

Para poder aplicar PCA a un conjunto de N muestras en donde se han medido V variables, es la normalización de las concentraciones X_{ij} medidas en el conjunto ^[13].

$$Z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_i}{S_i} \quad (1.13)$$

donde

x_{ij} :concentración (ng/m³) del elemento i ($i=1,2,\dots,V$) en la muestra j ($j=1, 2,\dots,N$);

\bar{x}_i :concentración promedio del elemento i en las N muestras;

S_j :desviación normal de las concentraciones del elemento i ;

Z_{ij} :concentración normalizada adimensional. Éstas tienen promedio 0 y desviación normal 1.

El modelo PCA se escribe entonces como:

$$Z_{ij} = \sum_{k=1}^p b_{ik} g_{kj} \quad (1.14)$$

o en forma matricial

$$\mathbf{Z} = \mathbf{B} \mathbf{G} \quad (1.15)$$

Aquí, p es el número de componentes principales, \mathbf{Z} es la matriz ($V \times N$) de concentraciones normalizadas, \mathbf{B} es la matriz ($V \times p$) de cargas de componentes principales, \mathbf{G} es la matriz ($p \times N$) de registros de los componentes principales.

Para determinar los elementos de la matriz \mathbf{B} , se calcula primero la matriz de correlación $\mathbf{R} = \mathbf{Z}\mathbf{Z}'$, con \mathbf{Z}' la transpuesta de \mathbf{Z} . Después se calculan los eigenvalores de \mathbf{R} , junto con los eigenvectores unitarios correspondientes. Al final se calculan las columnas de \mathbf{B} , como versiones escaladas de los eigenvectores, de tal manera que

$$\sum_{i=1}^V b_{ik}^2 = \lambda_k \quad (1.16)$$

en donde λ_k es el eigenvalor k .

El procedimiento anterior da como resultado V eigenvalores, los cuales son necesarios para expresar la varianza total del conjunto. Sin embargo, sólo unos cuantos eigenvalores explican entre 80% y 90% de la varianza total, en una gran cantidad de ocasiones. Así pues, si se retienen solo las primeras p componentes, que expresen 80 – 90% de la varianza, se tendrá un espacio vectorial reducido.

Un criterio común para determinar p consiste en tomar todos los eigenvalores mayores o iguales que 1, aunque también es posible fijarse en el porcentaje de la varianza total explicado, en los eigenvalores después de una rotación VARIMAX, o en las *comunalidades*, que se definen como:

$$h_i^2 = \sum_{k=1}^p b_{ik}^2 \quad (1.17)$$

Precisamente el empleo de las comunalidades establece la diferencia entre análisis por componentes principales y análisis por factores. En el segundo caso, se usa una matriz de correlación diagonal modificada, que tiene las comunalidades en vez de los eigenvectores como elementos. El resto del proceso es idéntico.

Una vez que se ha decidido cuál es el número p de componentes principales, se aplica una rotación VARIMAX a la matriz \mathbf{B} . La rotación VARIMAX se basa en una maximización de la varianza. Se obtiene como resultado una nueva matriz \mathbf{B}^* , cuyas columnas se pueden identificar con diversas fuentes emisoras de contaminantes, o bien factores que influyen sobre las concentraciones en el lugar de muestreo.

Los elementos de la matriz \mathbf{B}^* son coeficientes para expresar las concentraciones elementales en términos de las fuentes emisoras; su estructura justifica la identificación de las columnas de \mathbf{B}^* como fuentes.

Para determinar los perfiles de las fuentes, se calcula el producto matricial

$$\mathbf{C}^* = \mathbf{S} \mathbf{B}^*, \quad (1.18)$$

en donde \mathbf{C}^* es una matriz cuyas columnas c^*_k contienen las concentraciones relativas (en ng/m³) de cada elemento en el material particulado de la fuente k . \mathbf{S} es una matriz diagonal, cuyos elementos son las desviaciones normales s_i . Cada uno de los elementos b^*_i tiene, además, una incertidumbre asociada ^[14], que puede calcularse a través de la ecuación:

$$\delta \cdot b^*_i = \max \left(\left| \frac{z_+ - 1}{z_+ + 1} \right|, \left| \frac{z_- - 1}{z_- + 1} \right| \right) \quad (1.19)$$

en la que

$$\ln z_{\pm} = \ln \left(\frac{1 + b^*_i}{1 - b^*_i} \right) \pm \frac{2 \times 1.96}{\sqrt{N - 3}} \quad (1.20)$$

1.4.3.3 Análisis por componentes principales absolutos (APCA).

Después de la rotación VARIMAX, tenemos una matriz rotada \mathbf{G}^* de registros de componentes principales, la cual tiene dimensión $p \times N$. Estos registros están correlacionados con el impacto o contribución de cada fuente sobre el elemento. Sin embargo, ya que se calcularon a partir de las concentraciones normalizadas, los registros también están normalizados, en realidad sólo reflejan desviaciones con respecto a la media.

El Análisis por componentes principales absolutos (APCA) es el método que permite encontrar la contribución absoluta de las fuentes.

Para ello se calcula primero el registro para concentraciones normalizadas, en que la medición es exactamente igual a cero ^[15]:

$$(z_0)_{ij} = \frac{0 - \bar{x}_i}{S_i} = -\frac{\bar{x}_i}{S_i} \quad (1.21)$$

donde $(z_0)_{ij}$ es la concentración normalizada para cero absoluto, de la cual se calculan los registros de componentes principales en el cero absoluto, G^*_{0p} :

$$G^*_{0p} = \sum_{i=1}^V B^*_{pi}(z_0)_i \quad (1.22)$$

Estas estimaciones de los registros en el cero absoluto se usan para estimar los registros absolutos de componentes principales:

$$A^* = G^* - G^*_{0p} \quad (1.23)$$

en donde las columnas de G^*_0 son totalmente iguales a los valores que se obtienen con la ec. (1.22). Se puede demostrar que los registros de A^* de la ec. (1.23) son exactamente los que se habrían logrado si se usaran las

concentraciones x_{ij} sin normalizar, en vez de las z_{ij} de la ec. (1.21).

Este último método será el más importante para el trabajo a realizar en esta tesis; aplicando el APCA a los datos experimentales obtendremos la contribución absoluta de las fuentes.

1.5 Técnicas para el análisis elemental de aerosoles.

Las muestras de aerosoles retenidas en los filtros, cualesquiera de ellas, ya sean (Partículas Suspendidas Totales) PST, (Partículas Menores de 10 μm) PM_{10} , (Partículas Menores que 2.5 μm) $\text{PM}_{2.5}$ 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 los siguientes:

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

Estas técnicas analíticas difieren en términos de sensibilidad, requerimientos para la preparación de la muestra y costos de análisis. De todos, la que nos interesa para aplicar es la última, Análisis por haces de iones (IBA); de las otras se incluye sólo un breve resumen.

1.5.1 Análisis por activación con neutrones.

Esta técnica involucra la irradiación de una muestra y un patrón estándar con un gran flujo de neutrones térmicos en un reactor nuclear o en un acelerador de partículas. Los elementos en la muestra se transforman en isótopos radioactivos 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 concentración de cada uno de los elementos que están 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 fácilmente elementos como el silicio, níquel, cobalto y plomo.

1.5.2 Fluorescencia de rayos X.

La fluorescencia de rayos X (FRX) es un método muy poderoso y comparativamente barato para el análisis elemental de aerosoles colectados sobre filtros. La muestra obtenida en el filtro se irradia 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. Así, 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 o la energía detectada indica qué elementos están presentes, y la cantidad está determinada por la intensidad de los rayos X en cada longitud de onda o energía característica.

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

1.5.3 Espectroscopía por absorción atómica.

La espectroscopía por absorción atómica (AAS) es una técnica analítica habitual de laboratorio, en la cual se detectan en solución trazas de elementos en su forma elemental en una flama. Existen dos variantes 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.

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.

1.5.4 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 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 extraerse y digerirse antes de introducirla en el instrumento en forma de solución.

1.5.5 Análisis por haces de iones.

Cuando un ion ligero, como un protón o núcleo de 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 1.5. 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 posterior 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 a lo que sucede con las bolas en un juego de billar, el proceso se llama retrodispersión de Rutherford (**RBS**), si el haz de iones pega fuera del núcleo y se dispersa 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.

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

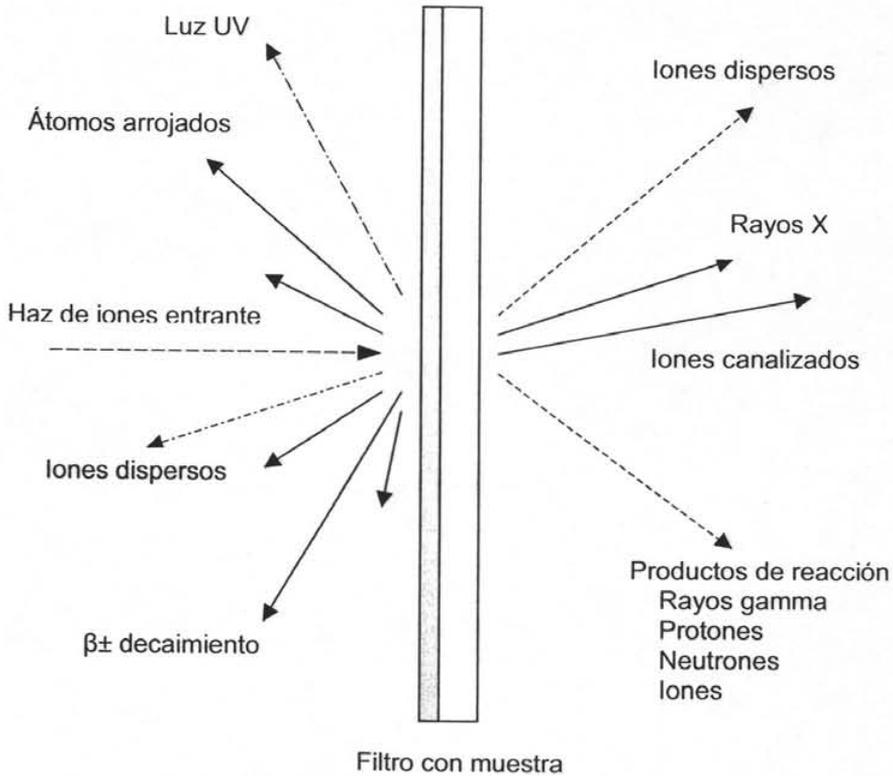


Fig. 1.5 Diagrama de las posibles interacciones de un haz de iones con una muestra de aerosol en un filtro ^[18].

Estas cuatro técnicas, se emplean comúnmente para la caracterización de aerosoles, y a menudo son usadas simultáneamente para cubrir el mayor intervalo posible para el análisis elemental:

- PIXE .- Empleada para el análisis de elementos del aluminio al uranio en concentraciones de unos cuantos ng/m^3 en adelante.

- PIGE .- Utilizada 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 .
- PESA .- Empleada en el análisis de hidrógeno a todos los niveles hasta unos 20 ng/m^3 .
- RBS .- Para el análisis de elementos muy ligeros como el carbón, nitrógeno y oxígeno en concentraciones superiores a unos pocos cientos de ng/m^3 .

1.5.5.1 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. PIXE es un método de análisis por haces de iones (IBA) empleado para análisis elemental.

1.5.5.2 Fundamentos de la espectrometría PIXE.

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

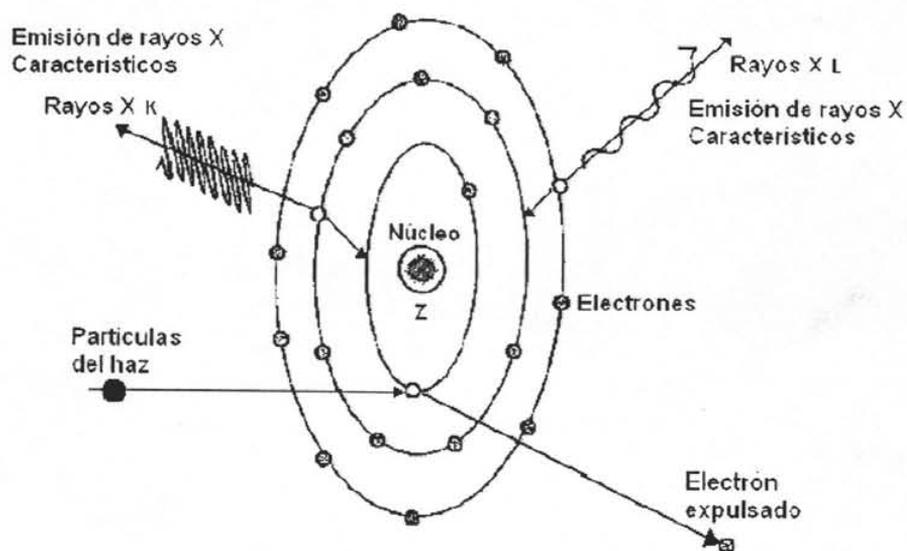


Fig. 1.6 Representación del principio físico de PIXE ^[18].

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

Para realizar el análisis de las muestras se hará uso del acelerador Peletrón localizado en el Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM). Los detalles de operación del equipo y reconocimiento de las partes del mismo se tratarán en el siguiente capítulo.

Capítulo 2 Desarrollo experimental.

El desarrollo experimental de este trabajo consistió de dos aspectos fundamentales: el primero, la colección de muestras y segundo, el uso de la técnica PIXE para su análisis. Posteriormente se usó el programa AXIL, para interpretar los espectros obtenidos y finalmente obtener las concentraciones de cada elemento, con estos resultados podemos trabajar en la obtención del modelo de receptor.

2.1 Sitio de muestreo y colocación del equipo.

La unidad de filtros apilados esta diseñada para recolectar la muestra a una altura sobre el suelo entre 2m y 15m, esto se hace para evitar que se deposite en los filtros el polvo del suelo debido a la turbulencia en el aire en las cercanías del piso. Además, se considera una altura representativa respecto a la que cotidianamente respiramos. De preferencia, protegida de la exposición directa de la luz solar y de la lluvia. No debe haber árboles alrededor a una distancia menor a 5m, ni paredes en una distancia de al menos 1.5m. Al seleccionar el sitio de muestreo, se le dará un nombre, una clave, y se le asignara 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 sede del Programa Universitario de Estudios sobre la Ciudad (PUEC), ubicado en Calle Moneda No. 2, en el Centro Histórico de la Ciudad de México. Fig. 2.1

Para mayores detalles del funcionamiento del SFU, consultar la referencia [11].



Fig. 2.1 Representación esquemática, ubicación del sitio de muestreo.

2.2 Selección y preparación de los filtros.

De acuerdo a lo tratado en la sección 1.3.1 (Características deseables en los filtros para la colecta de muestras) del capítulo 1 de esta tesis, se hizo la selección de filtros con las características mencionadas en la siguiente tabla.

Tabla 2.1 Propiedades de los filtros utilizados

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

El principio del sistema consiste en bombear aire a un flujo de 10 L/min, a través de un portafiltros (Fig. 3.2), construido a su vez de dos portafiltros de polycarbonato (modelos 420200 de 25 mm y 420400 de 47 mm, marca Nuclepore de C.C., Pleassanton, CA, U.S.A.). En dicho portafiltros se colocan dos filtros secuencialmente, uno de diámetro 47 mm, con poro de 8 μm y un segundo de 25 mm de diámetro con poro de 0.4 μm . La velocidad de 10 L/min, se determina a partir del punto de corte del poro de 8 μm .

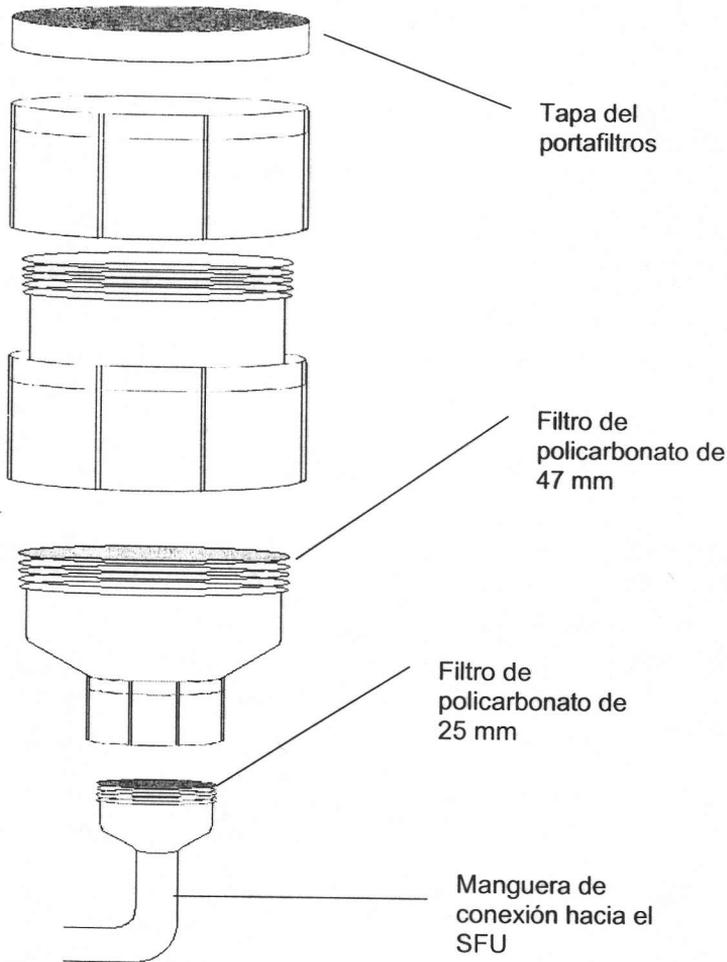


Fig. 2.2 Portafiltros.

El portafiltros se conecta a la boquilla (Fig. 2.3) que selecciona el tamaño de las partículas para que solo penetren aquéllas que el Diámetro Aerodinámico Medio (DAM) sea menor que $15 \mu\text{m}$ (PM_{15}). La boquilla de depósito, puede variar en su diseño (longitud y diámetro), en función del tamaño de partículas que se desee capturar.

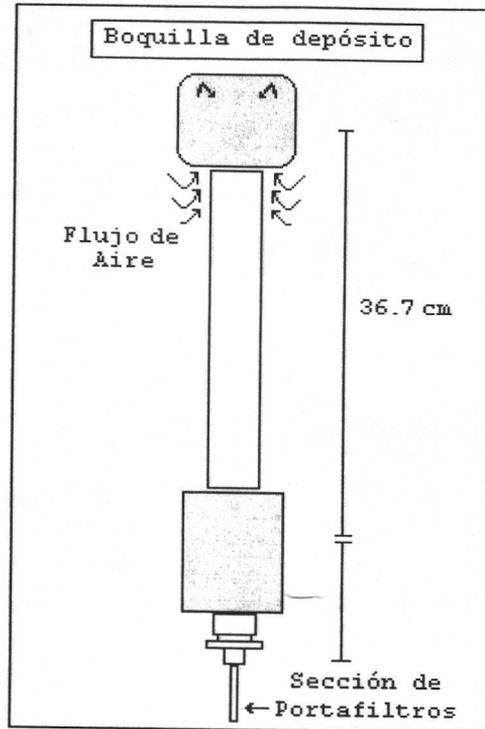


Fig. 2.3 Boquilla de depósito ^[10].

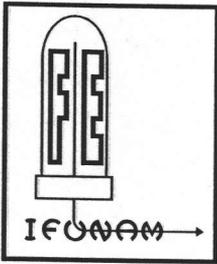
2.2.1 Medición de la masa de los filtros.

Para esta etapa se emplea una electrobalanza Ohaus, modelo 200GD, con resolución de 10 μg . La balanza se debió haber encendido al menos una media hora antes de comenzar a medir las masas. Cada seis meses se efectúa una calibración de la balanza, según el método propuesto por el fabricante, para ello se utilizan dos pesas de clase 1 de 10 g y 30 g. Los filtros se extraen de la caja en la cual vienen empaçadas, utilizando pinzas metálicas. Debe señalarse que la cara brillante del filtro es donde se depositarán las partículas. Antes de introducirse en la balanza, cada filtro se expone a una irradiación con partículas alfa emitidas por un irradiador de

^{210}Po , con una rejilla de policarbonato entre el filtro y la fuente. Esto se hace para eliminar la carga electrostática en los filtros. Después se introduce el filtro en la electrobalanza, se cierran las puertas de ésta, y se aguarda alrededor de 1 min. hasta que se estabiliza la lectura. Una vez medida la masa del filtro, se anota en la bitácora y se monta el filtro dentro de la sección adecuada del portafiltros. Debe tenerse el cuidado de colocar un soporte de polipropileno (25 mm de diámetro) debajo del filtro que contendrá la fracción fina, para lograr que el depósito sobre él sea uniforme. Dependiendo del estudio específico del que se trate, cada uno de los filtros tiene una clave que lo identifica, al igual que otra para los portafiltros. Por cada caja de filtros usada se guarda uno limpio, en la misma caja, como referencia ("blanco"). Éstos se utilizan para tener información de filtros solamente expuestos en el lugar de muestreo, es decir, sin que absorban flujos de aire, utilizados como referencia del lugar; son los llamados blancos de campo.

2.2.2 Transporte y almacenamiento de los portafiltros.

El portafiltros tiene una tapa que impide la exposición directa del filtro al exterior. Los portafiltros cargados se guardan en cajas de plásticos selladas herméticamente. Al guardar el filtro, es necesario incluir la hoja de registro de los filtros (figura 2.4.). En la hoja se escribe también el nombre del sitio donde se expondrán los filtros, incluyendo su clave. Dependiendo del sitio donde se tome la muestra, probablemente existe una persona encargada de recibir el portafiltros para llevarlo al sitio e instalarlo. En la bitácora del laboratorio se anota la fecha y hora de entrega por parte del responsable, junto con la clave del portafiltros y la clave del sitio.



INSTITUTO DE FISICA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
DEPARTAMENTO DE FISICA EXPERIMENTAL
Apartado Postal 20-364
México, D.F. 01000
TEL (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 Portafiltros

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

Lectura del Medidor

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

Flujo

Flujo inicial: _____ litros/min
Flujo final: _____ litros/min
(El flujo inicial deben ser 10 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 _____

Fig. 2.4 Hoja de registro de los filtros.

2.2.3 Colección de las muestras

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

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

2.2.4 Devolución de los portafiltros expuestos.

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

2.2.5 Descarga de los portafiltros.

Los filtros expuestos se retiran en un lapso no mayor a tres días desde su devolución. Para ello, se extraen del portafiltros, comenzando por la fracción

fina, cuya masa se mide en la electrobalanza sin exponerlo a la radiación alfa de la fuente de ^{210}Po . Después de medir su masa se almacena el filtro en una caja Petri limpia, debidamente etiquetada (con el número del filtro y la etiqueta del color correspondiente al sitio de muestreo). A continuación se retira el filtro con la fracción gruesa y se mide su masa, sin exponerlo a la radiación alfa de la fuente de ^{210}Po . Igualmente, se guarda en una caja Petri limpia, con su etiqueta. Las cajas con los filtros se almacenan en una gaveta limpia, para proceder a su análisis en el acelerador Peletrón. Todo el procedimiento anterior se detalla en la referencia ^[10].

2.3 Procedimiento para el análisis elemental de los filtros expuestos.

Los procedimientos que se describen a continuación son para efectuar el análisis elemental.

2.3.1 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 realizara el análisis.

2.3.2 Arreglo experimental para el análisis en el laboratorio.

El análisis de las muestras fue realizado con el acelerador Peletrón del IFUNAM, con ayuda del personal del Departamento de Física Experimental de este laboratorio. Este análisis se lleva a cabo en una cámara especial (figura 2.5). La cámara está provista de un portamuestras con capacidad para 7 muestras, diseñado así con la finalidad de agilizar el análisis, pues cada vez que el portamuestras se introduce a la cámara debe hacerse vacío en la misma. También dentro de la cámara se encuentra el detector Ge de alta pureza, que opera en conjunto con un sistema electrónico para finalmente obtener el espectro de rayos X característicos. En lo que sigue se explica las consideraciones hechas respecto al portamuestras del sistema de detección ^[19].

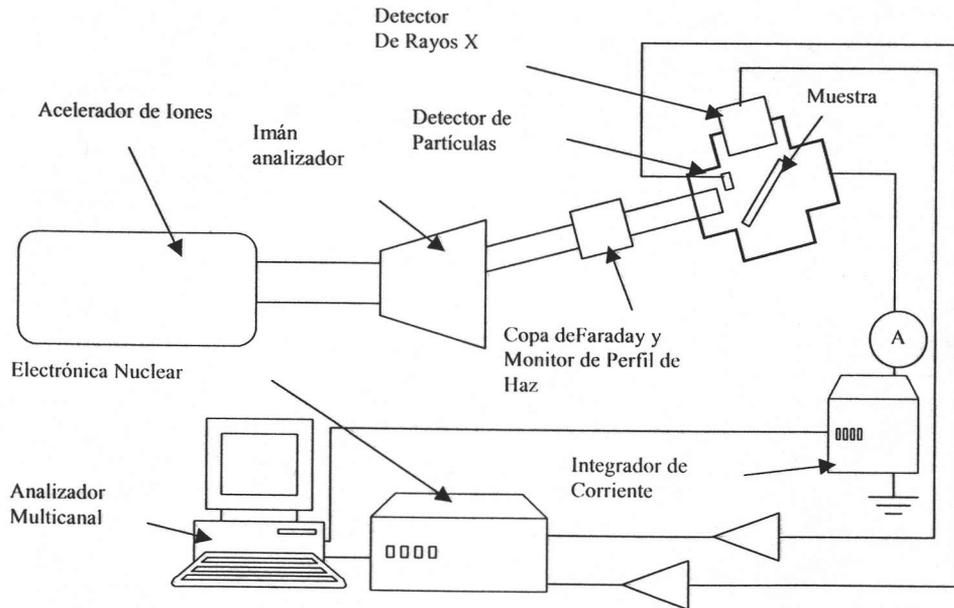


Fig. 2.5 Esquema del dispositivo experimental para análisis con PIXE de muestras de aerosoles atmosféricos.

2.3.3 Sistema de Detección.

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

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

2.3.3.1 Detector de Ge de alta pureza.

Una pastilla detectora de Ge consta de una tableta de semiconductor intrínseco i colocada entre dos obleas delgadas de semiconductores extrínsecos: una tipo p (exceso de huecos) y otra de tipo n (exceso de electrones). Este arreglo se conoce como diodo $p-i-n$, y para operarlo como detector de rayos X se requiere la aplicación de un voltaje de polarización inverso ^[19].

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

2.3.3.2 Preamplificador

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

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

2.3.3.3 Amplificador

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

2.3.3.4 Analizador Multicanal (MCA)

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

altura constante cuando recibe uno que cae dentro de un intervalo de amplitud específica.

En este trabajo se usó un haz de protones de 2.2 MeV, con una corriente aproximada de 5 nA y una carga de ~ 200 μC acumulados, con el detector a 90° de la dirección del haz, y la normal a la superficie del blanco está a 45° con el mismo haz.

2.3.4 Calibración del sistema de detección de rayos X.

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

La figura 2.6, muestra una curva de sensibilidad típica para estas últimas líneas. Para obtener una curva de sensibilidad apropiada es conveniente tomar tres espectros por elemento y se calcula la media.

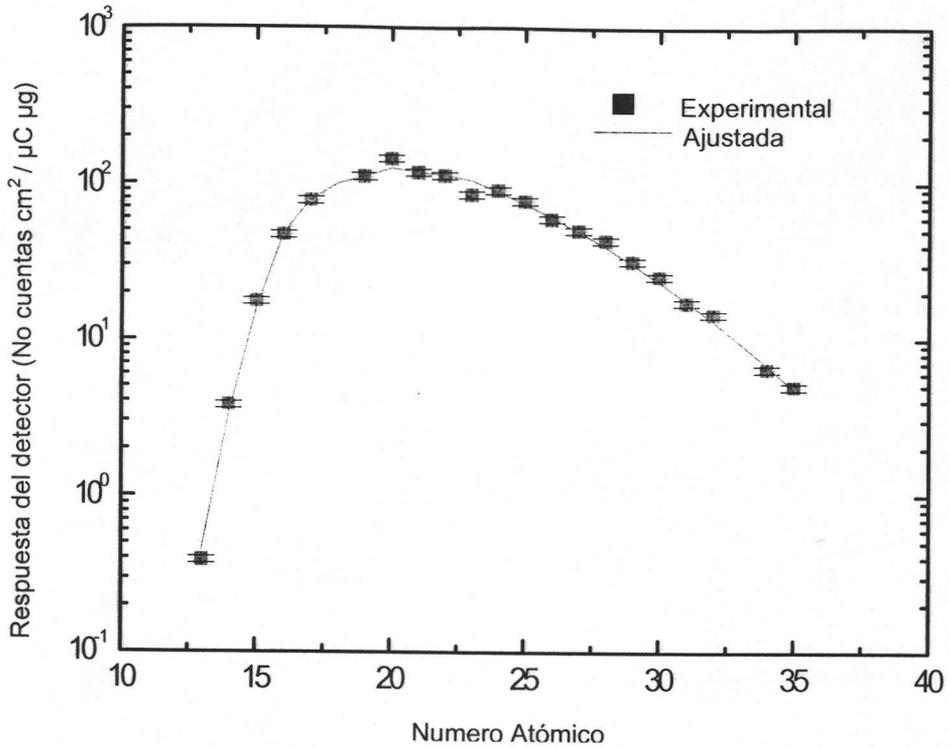


Fig. 2.6 Curva de respuesta típica del sistema de detección de rayos X, en función del número atómico, para líneas K.

Un espectro característico se muestra en la figura 2.7.

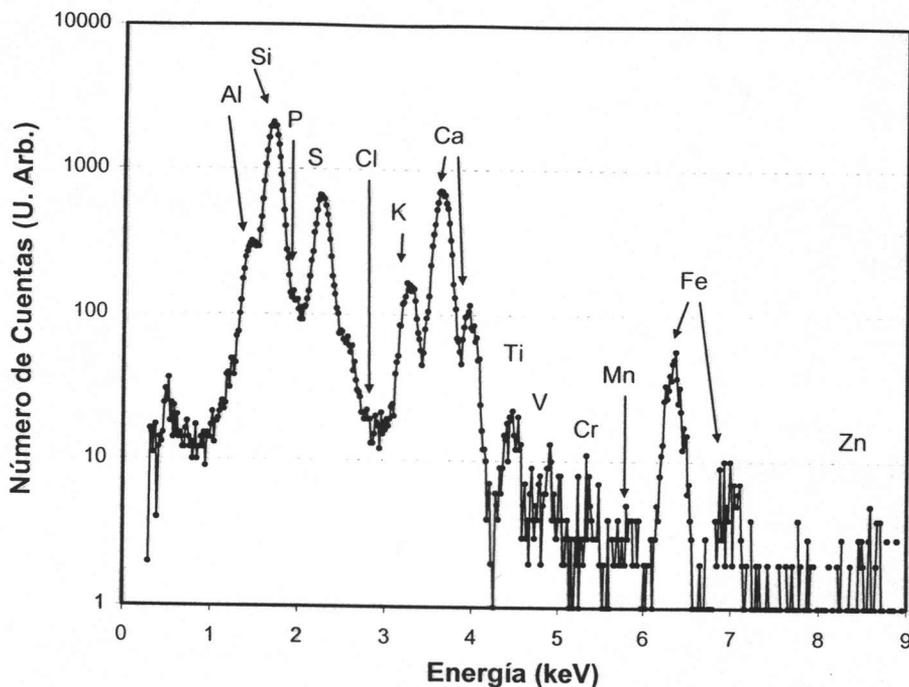


Fig. 2.7 espectro característico de PIXE.

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

2.3.5 Programa AXIL.

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

Con él se obtienen la deconvolución de los espectros de rayos X por dispersión de energía obtenidos por medio de (PIXE) ó de Fluorescencia de Rayos X (XRF). Esto se logra al obtener el área bajo la curva para cada pico del espectro, (de fondo continuo de rayos X y de forma aproximadamente gaussiana, visto en la figura 2.6), representado en número de cuentas, en una localización particular de energía para cada elemento. Es decir, permite establecer el fondo del espectro para que el área bajo cada pico sea sólo la que corresponde al elemento en cuestión. También es posible seleccionar una región en particular para determinar sólo los posibles elementos identificados en la muestra.

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

Capítulo 3 Reporte y análisis de resultados

3.1 Resultados

Las muestras de aerosoles atmosféricos utilizados para lograr los resultados, se tomaron de un estudio realizado en la zona centro (detalles de localización en el capítulo 2).

El periodo de recolección fue del 18 de enero al 1 de agosto de 2002, utilizando la unidad de filtros apilados (SFU) en tiempos de operación de 24 horas (08:00 a 08:00 hrs. del siguiente día), cada tercer día.

Con el uso de PIXE con un haz de protones de 2.2 MeV, se obtienen las concentraciones elementales en ng/m^3 de 14 elementos detectados, tanto en la fracción fina como en la gruesa (Figuras 3.1 y 3.2). Utilizando la ec. (1.12) del capítulo 1 de esta tesis, el número mínimo de muestras para aplicar APCA es 39, por lo que el número N de muestras obtenidas (50) es adecuado para aplicar APCA.

3.1.1 Concentraciones elementales.

Los datos obtenidos para la media aritmética, y la desviación estándar -ec. (1.13)- de las concentraciones se presentan en la tabla 3.1 para la fracción fina, y en la tabla 3.2 para la fracción gruesa. Es importante resaltar, que aun cuando en algunos casos la desviación estándar es mayor que la media aritmética; si se considera la incertidumbre tipo A de las concentraciones, resulta menor que la media para todos los casos.

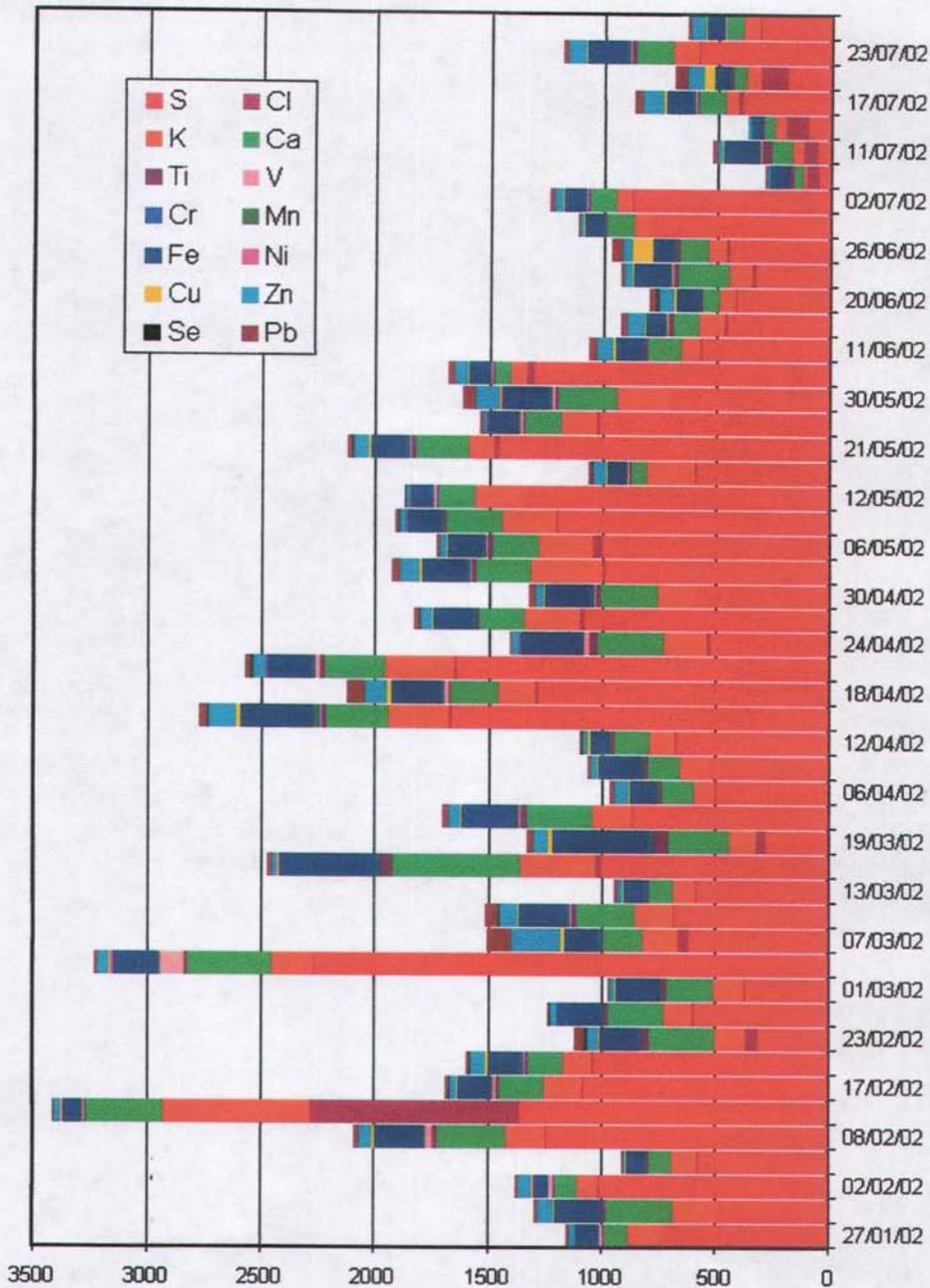


Fig. 3.1 Concentraciones elementales por fecha de muestreo, fracción fina (ng/m³)

Tabla 3.1 Medias y desviaciones para los 14 elementos encontrados en la fracción fina (ng/m^3).

Elemento	Media aritmética	Desviación estándar	Incertidumbre tipo A
S	770	460	64
Cl	20	24	18
K	150	100	14
Ca	190	99	14
Ti	17	12	1,6
V	7.3	6.3	2,1
Cr	2.8	1.6	0,2
Mn	6.2	3.2	0,4
Fe	160	82	11
Ni	1.6	2.3	0,3
Cu	11	13	1,8
Zn	52	36	5,0
Se	2.6	3.0	0,4
Pb	24	19	2,6

En estas tablas (3.1 y 3.2) se percibe mejor lo que se muestra en las figuras 3.1 y 3.2; al haber grandes diferencias entre una fecha de colecta y otra en cuanto a concentraciones elementales encontradas, se tiene como resultado una desviación estándar muy ancha en casi todos los casos. Esto es el reflejo de las condiciones bajo las cuales se opero en la obtención de las muestras, al final de este capítulo -análisis-, se plantea cuales son los factores que provocan esto.

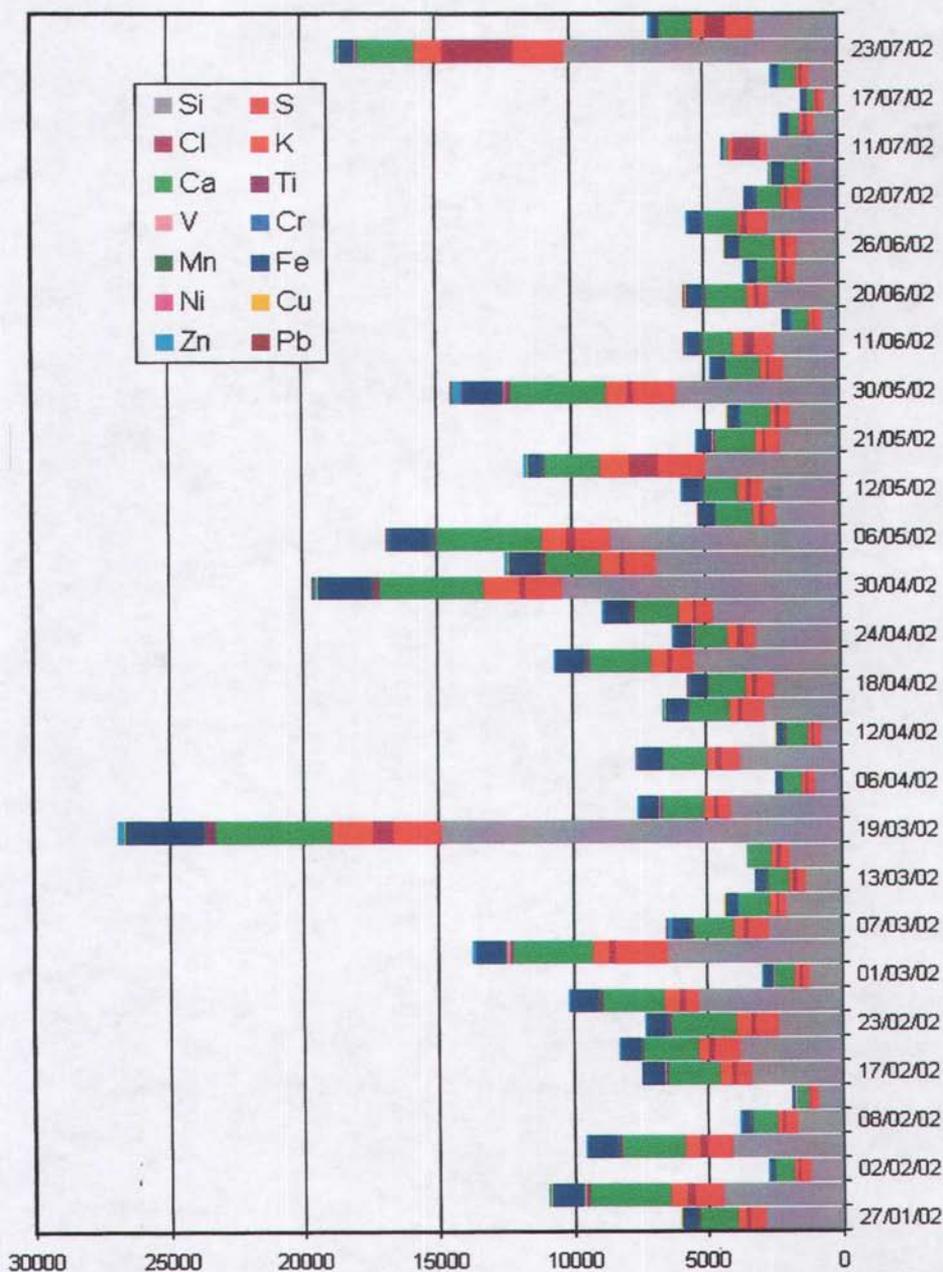


Fig. 3.2 Concentraciones elementales por fecha de muestreo, fracción gruesa (ng/m^3)

Tabla 3.2 Medias y desviaciones para los 14 elementos encontrados en la fracción gruesa (ng/m^3).

Elemento	Media aritmética	Desviación estándar	Incertidumbre tipo A
Si	3400	2800	390
S	660	480	67
Cl	260	240	56
K	390	330	46
Ca	1500	970	130
Ti	77	60	8,5
V	8.7	12	2,0
Cr	9.6	6.0	0,8
Mn	21	14	1,9
Fe	670	510	72
Ni	3.4	4.0	0,5
Cu	14	13	1,8
Zn	61	62	8,7
Pb	12	15	2,1

3.1.2 Aplicación del APCA.

Siguiendo con la aplicación del APCA, se calculan las matrices de correlación R para cada fracción. El procedimiento se detalla en el capítulo 1 de esta tesis -ec. (1.14), ec. (1.15), ec. (1.16)-; la matriz G de registros de los factores no se muestra por ser demasiado grande, pues es de dimensiones $p \times N = 4 \times 50$. Todo el APCA se logra con la aplicación del programa Estadística (Statsoft. *Statistica/W*. Statsoft: Tulsa, OK, USA, 1993).

Tabla 3.3 Matriz R para la fracción fina. La matriz es simétrica, por lo que no se muestra la parte superior.

S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Se	Pb	
S	1													
Cl	0.13	1												
K	0.57	0.63	1											
Ca	0.51	0.19	0.68	1										
Ti	-0.06	-0.07	0.18	0.6	1									
V	0.66	-0.04	0.17	0.38	0.05	1								
Cr	0.05	-0.1	0.03	0.09	0.32	-0.06	1							
Mn	0.4	-0.13	0.38	0.68	0.6	0.17	0.51	1						
Fe	0.25	-0.13	0.37	0.79	0.82	0.17	0.36	0.86	1					
Ni	0.67	0.15	0.29	0.43	0.11	0.96	0	0.21	0.21	1				
Cu	-0.11	0	-0.12	-0.07	-0.05	-0.08	0.05	0.05	0.01	-0.07	1			
Zn	0.15	-0.06	0.11	0.15	0.02	0.07	0.28	0.47	0.24	0.07	0.25	1		
Se	0.26	-0.12	0.12	0.13	0	0.09	0.12	0.13	0.04	0.05	0.05	0.19	1	
Pb	0.04	-0.09	0.01	0.12	0.03	-0.01	0.25	0.36	0.2	-0.01	0.45	0.84	0.29	1

Tabla 3.4 Matriz R para la fracción gruesa. La matriz es simétrica, por lo que no se muestra la parte superior.

	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
Si	1													
S	0.82	1												
Cl	0.5	0.56	1											
K	0.94	0.88	0.5	1										
Ca	0.86	0.83	0.22	0.89	1									
Ti	0.87	0.69	0.1	0.84	0.92	1								
V	0.28	0.52	-0.02	0.28	0.46	0.35	1							
Cr	0.03	0.22	-0.08	0.02	0.2	0.14	0.55	1						
Mn	0.83	0.65	0.06	0.81	0.91	0.96	0.37	0.23	1					
Fe	0.88	0.68	0.1	0.85	0.92	0.99	0.32	0.1	0.97	1				
Ni	0.63	0.7	0.26	0.66	0.66	0.65	0.59	0.28	0.63	0.64	1			
Cu	0.43	0.46	0.29	0.49	0.45	0.44	0.1	-0.14	0.37	0.44	0.41	1		
Zn	0.62	0.71	0.3	0.67	0.64	0.61	0.34	-0.1	0.55	0.62	0.6	0.5	1	
Pb	0.4	0.45	0.2	0.47	0.46	0.4	0.2	-0.07	0.37	0.41	0.29	0.38	0.6	1

De las tablas anteriores se obtienen los eigenvalores más altos de las matrices:

Tabla 3.5 Eigenvalores más importantes de la matriz de correlación para la fracción fina.

	Eigenvalor	Porcentaje de varianza total	Acumulación de eigenvalores	Porcentaje acumulado
Factor 1	4.40	31.4	4.40	31.4
Factor 2	2.57	18.3	7.97	49.8
Factor 3	1.93	13.8	8.90	63.6
Factor 4	1.51	10.8	10.4	74.3

Tabla 3.6 Eigenvalores más importantes de la matriz de correlación para la fracción gruesa.

	Eigenvalor	Porcentaje de varianza total	Acumulación de eigenvalores	Porcentaje acumulado
Factor 1	8.06	57.6	8.06	57.6
Factor 2	1.75	12.5	9.81	70.1
Factor 3	1.24	8.85	11.1	78.9
Factor 4	0.98	6.97	12.1	85.9

El procedimiento se continuará tomando únicamente cuatro factores, puesto que son los que tienen eigenvalor mayor que 1 (o aproximado, en el caso del factor 4 en la fracción gruesa), estos cuatro factores permiten afirmar que el APCA es bueno, ya que haciendo la suma de los porcentajes de varianza se obtienen valores cercanos al cien (74 para la fracción fina y 86 para la gruesa); se pueden obtener valores mas altos en el porcentaje acumulado, pero eso implicaría utilizar mas factores que cada vez tendrían

porcentajes menores, y su contribución sería cada vez menor. Lo que sigue es obtener la matriz de cargas de factores **B** y se le aplica la rotación VARIMAX, para obtener la matriz **B***; que es la que se muestra en las siguientes dos tablas.

Tabla 3.7 Matriz de cargas de los factores después de una rotación VARIMAX normalizada (matriz **B***) para la fracción fina.

Elemento	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
S	0.568 ± 0.160	0.566 ± 0.161	0.301 ± 0.229	0.119 ± 0.261
Cl	0.727 ± 0.107	-0.070 ± 0.406	-0.028 ± 0.326	-0.413 ± 1.03
K	0.662 ± 0.130	0.333 ± 0.223	0.409 ± 0.205	-0.089 ± 0.443
Ca	0.533 ± 0.171	0.350 ± 0.219	0.657 ± 0.131	-0.088 ± 0.441
Ti	0.236 ± 0.242	0.009 ± 0.272	0.847 ± 0.063	-0.233 ± 0.709
V	0.062 ± 0.267	0.898 ± 0.043	0.243 ± 0.241	0.174 ± 0.253
Cr	0.120 ± 0.260	0.022 ± 0.271	0.689 ± 0.121	0.321 ± 0.225
Mn	0.213 ± 0.246	0.260 ± 0.238	0.870 ± 0.054	0.197 ± 0.249
Fe	0.462 ± 0.191	0.155 ± 0.255	0.829 ± 0.070	-0.061 ± 0.390
Ni	-0.109 ± 0.479	0.900 ± 0.042	-0.014 ± 0.300	-0.019 ± 0.310
Cu	0.845 ± 0.063	-0.078 ± 0.421	0.248 ± 0.240	0.056 ± 0.268
Zn	0.759 ± 0.096	0.060 ± 0.268	0.420 ± 0.202	0.253 ± 0.239
Se	0.065 ± 0.267	0.104 ± 0.262	0.020 ± 0.271	0.837 ± 0.066
Pb	0.814 ± 0.075	-0.033 ± 0.336	0.351 ± 0.218	0.284 ± 0.233

Tabla 3.8 Matriz de cargas de los factores después de una rotación VARIMAX normalizada (matriz B^*) para la fracción gruesa.

Elemento	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Si	0.842 ± 0.065	0.076 ± 0.266	0.441 ± 0.196	0.220 ± 0.245
S	0.582 ± 0.156	0.363 ± 0.216	0.548 ± 0.166	0.385 ± 0.210
Cl	0.057 ± 0.268	-0.059 ± 0.385	0.966 ± 0.015	0.136 ± 0.258
K	0.801 ± 0.080	0.065 ± 0.267	0.443 ± 0.196	0.338 ± 0.221
Ca	0.863 ± 0.056	0.250 ± 0.240	0.154 ± 0.256	0.313 ± 0.227
Ti	0.946 ± 0.023	0.135 ± 0.258	0.007 ± 0.272	0.258 ± 0.238
V	0.177 ± 0.252	0.872 ± 0.053	-0.008 ± 0.289	0.247 ± 0.240
Cr	0.096 ± 0.263	0.838 ± 0.066	-0.036 ± 0.342	-0.277 ± 0.789
Mn	0.944 ± 0.024	0.191 ± 0.250	-0.030 ± 0.331	0.186 ± 0.251
Fe	0.951 ± 0.021	0.100 ± 0.263	0.001 ± 0.273	0.271 ± 0.235
Ni	0.523 ± 0.174	0.506 ± 0.178	0.248 ± 0.240	0.341 ± 0.221
Cu	0.282 ± 0.233	-0.085 ± 0.435	0.202 ± 0.248	0.641 ± 0.137
Zn	0.430 ± 0.199	0.120 ± 0.260	0.206 ± 0.247	0.735 ± 0.104
Pb	0.197 ± 0.249	0.046 ± 0.269	0.020 ± 0.271	0.814 ± 0.075

Se marcan las cargas mayores que 0.5. Se aplicó la ec. (1.19) para calcular la incertidumbre. Se nota ya una relación entre algunos elementos y los factores.

El paso siguiente es el cálculo del registro normalizado $(z_0)_{ij}$ en el que la medición es exactamente igual a cero; ec. (1.21).

Tabla 3.9 Registros normalizados en los que la concentración es exactamente igual a cero para la fracción fina.

Elemento	Media aritmética	Desviación estándar	z_0
S	770	460	-1.68
Cl	20	24	-0.28
K	150	100	-1.54
Ca	190	99	-1.89
Ti	17	12	-1.44
V	7.3	6.3	-0.619
Cr	2.8	1.6	-1.78
Mn	6.2	3.2	-1.91
Fe	160	82	-1.91
Ni	1.6	2.3	-0.692
Cu	11	13	-0.808
Zn	52	36	-1.44
Se	2.6	3.0	-0.870
Pb	24	19	-1.25

Tabla 3.10 Registros normalizados en los que la concentración es exactamente igual a cero para la fracción gruesa.

Elemento	Media aritmética	Desviación estándar	z_0
Si	3400	2800	-1.19
S	660	480	-1.38
Cl	260	240	-0.742
K	390	330	-1.19
Ca	1500	970	-1.59
Ti	77	60	-1.29
V	8.7	12	-0.631
Cr	9.6	6.0	-1.61
Mn	21	14	-1.47
Fe	670	510	-1.30
Ni	3.4	4.0	-0.857
Cu	14	13	-1.04
Zn	61	62	-0.982
Pb	12	15	-0.790

Estas estimaciones de los registros en el cero absoluto se usan para estimar los registros absolutos de componentes principales.

A continuación se calculan los perfiles absolutos de las fuentes, efectuando la multiplicación de la matriz **S** que contiene las desviaciones normales (tablas 3.1 y 3.2), con la matriz **B***, de las tablas 3.7 y 3.8, según la ec. (1.18). Se obtiene la matriz **C*** en las siguientes dos tablas.

Tabla 3.11 Perfiles de las fuentes en ng/m³ (matriz **C***) para la fracción fina.

Elemento	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
S	260 ± 73	260 ± 73	140 ± 105	54 ± 120
Cl	95 ± 14	-9.1 ± 53	-3.6 ± 43	-54 ± 130
K	67 ± 13	33 ± 22	41 ± 21	-9.0 ± 45
Ca	53 ± 17	35 ± 22	66 ± 13	-8.8 ± 44
Ti	2.8 ± 2.9	0.11 ± 3.2	10.0 ± 0.74	-2.8 ± 8.4
V	0.92 ± 3.9	13 ± 0.63	3.6 ± 3.5	2.6 ± 3.7
Cr	0.19 ± 0.41	0.032 ± 0.42	1.1 ± 0.19	0.50 ± 0.35
Mn	0.69 ± 0.80	0.84 ± 0.77	2.8 ± 0.17	0.64 ± 0.81
Fe	38 ± 16	13 ± 21	68 ± 5.7	-5.0 ± 32
Ni	-0.24 ± 1.1	2.0 ± 0.09	-0.03 ± 0.68	-0,04 ± 0.71
Cu	11 ± 0.84	-1.03 ± 5.6	3.3 ± 3.2	0.75 ± 3.5
Zn	27 ± 3.4	2.1 ± 9.6	15 ± 7.2	9.05 ± 8.6
Se	0.19 ± 0.80	0.31 ± 0.78	0.058 ± 0.81	2.5 ± 0.20
Pb	15 ± 1.4	-0.62 ± 6.4	6.6 ± 4.1	5.4 ± 4.4

Se resaltan los perfiles cuyo valor numérico es más de tres veces la incertidumbre.

Tabla 3.12 Perfiles de las fuentes en ng/m^3 (matriz C*) para la fracción gruesa.

Elemento	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Si	2400 ± 180	220 ± 750	1200 ± 550	620 ± 690
S	280 ± 74	170 ± 103	260 ± 79	180 ± 100
Cl	22 ± 110	-23 ± 150	380 ± 5.8	54 ± 100
K	260 ± 26	21 ± 88	140 ± 64	110 ± 73
Ca	840 ± 55	240 ± 230	150 ± 250	300 ± 220
Ti	57 ± 1.4	8.1 ± 15	0.40 ± 16	15 ± 14
V	2.6 ± 3.7	13 ± 0.78	-0,12 ± 4.3	3.6 ± 3.5
Cr	0.57 ± 1.6	5.0 ± 0.39	-0.22 ± 2.1	-1.7 ± 4.7
Mn	13 ± 0.33	2.7 ± 3.5	-0.43 ± 4.7	2.6 ± 3.5
Fe	490 ± 11	51 ± 130	0.31 ± 140	140 ± 120
Ni	2.1 ± 0.69	2.0 ± 0.71	0.99 ± 0.95	1.4 ± 0.88
Cu	3.6 ± 2.9	-1.1 ± 5.6	2.6 ± 3.2	8.2 ± 1.7
Zn	26 ± 12	7.4 ± 16	13 ± 15	46 ± 6.5
Pb	2.9 ± 3.8	0.70 ± 4.1	0.30 ± 4.1	12 ± 1.1

Se resaltan los perfiles cuyo valor numérico es más de tres veces la incertidumbre.

Estos perfiles son la muestra de la contribución que tiene cada elemento en cada factor. Tomando los valores en los que la presencia del mismo es significativa es posible reconocer la posible fuente de emisión del contaminante y calcular cuál es la contribución porcentual de esta fuente a la masa gravimétrica (la masa gravimétrica se midió con balanza electrónica). La tabla 3.13 es consecuencia de este cálculo para las dos fracciones, y el resultado final del análisis por APCA.

3.1.2 Resultado del análisis por APCA.

Tabla 3.13 Elementos asignados a cada fuente y porcentajes de la fuente en la masa gravimétrica.

	No detectado	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Fracción fina (PM_{2.5})	74 %	Combustible S, V, Ni 13 %	Suelo Ca, Ti, Mn, Fe 6.3 %	Sales Cl, K 1.6 %	Industria Cu, Zn, Se, Pb 3.1 %
Fracción gruesa (PM₁₀)	86 %	Suelo Si, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe 10 %	Combustible S, V, Cr, Ni 0.014 %	Sulfatos S, Cl 0.48 %	Industria Cu, Zn, Pb 0.14 %

Muestra las fuentes identificadas con APCA, los elementos presentes, junto con la contribución porcentual de cada fuente a la masa gravimétrica en la fracción fina y gruesa.

3.2 Análisis

El análisis con PIXE arrojó la presencia de 15 elementos (Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, y Pb), Estos elementos de acuerdo a la bibliografía ^{[2] y [9]} se han asociado a distintas fuentes, y con ayuda de la metodología del APCA se han corroborado los grupos (factores) que han limitado el número de fuentes.

La tabla 3.13 muestra el modelo de receptor de aerosoles atmosféricos encontrado para la zona centro de la ZMVM, prediciendo el porcentaje con el cual contribuyen las distintas fuentes en la zona, a las cuales se les está atribuyendo los elementos detectados. Los resultados obtenidos son calificados como buenos, aunque deben ser tomados con cautela, conociendo las limitaciones de este método encontradas recientemente ^[20]. Son congruentes con resultados obtenidos en anteriores trabajos ^{[2] y [21]}; en los que se han reportado los mismos elementos que los encontrados, con concentraciones similares, y variaciones en los porcentajes de masa reportados, aunque la misma tendencia (mayor porcentaje de no detectado en la fracción gruesa que en la fina)^[22].

El porcentaje reportado como no detectado es el que la técnica (PIXE) no permite encontrar, principalmente elementos orgánicos (lo cual permite reconocer la primera limitación que tendrá el método; se está trabajando solo con un porcentaje de la masa gravimétrica medida). Esto se puede representar con la figura (3.3); en donde se compara la masa conjunta de la fracción fina y gruesa (es decir todas aquellas partículas con un PM₁₅) con la masa gravimétrica medida, por fecha de muestreo; los porcentajes cumplen en todo momento con lo reportado en la tabla 3.13.

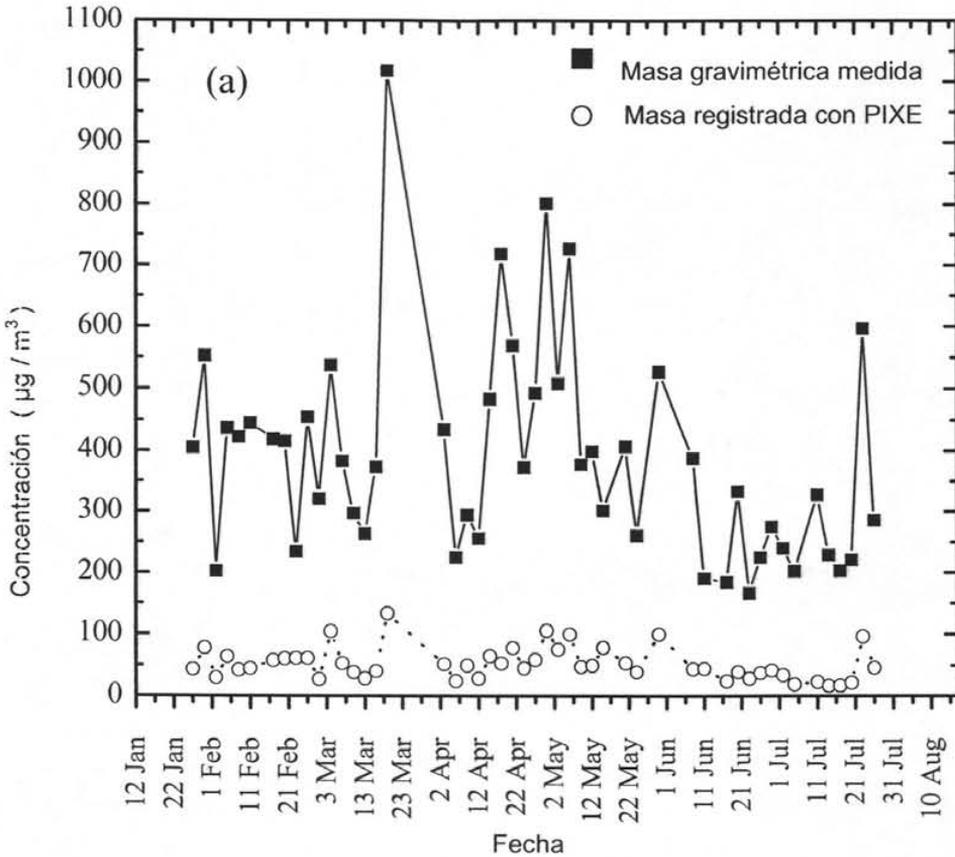


Fig. 3.3 Comparativo entre la masa encontrada con PIXE y la masa gravimétrica medida.

Los resultados más significativos de la tabla 3.13 indican que de los elementos detectados, los más abundantes son los relacionados con las fuentes *suelo* y *quema de combustibles*; la primera es la principal contribuyente de la fracción gruesa, y en la fracción fina hay una relación de 2/1 entre *quema de combustibles* y *suelo*.

Con respecto a la fuente *suelo* se puede suponer que el alto tránsito vehicular y peatonal de la zona, en conjunto con el efecto directo del viento, repercute en el levantamiento de polvo de asfalto y banquetas.

En cuanto a la quema de combustibles hay un dato relevante, los elementos detectados y asignados a esta fuente no son propios de quema de combustibles de uso industrial permitidos, estos elementos (S, V y Ni), son más bien encontrados como resultado de quema de combustóleo (petróleo), combustible restringido para su uso como energético en la ZMVM. Esto debe ser tomado con precaución, ya que si bien los altos niveles de azufre (posiblemente como SO_2) parecen corresponder sólo a quema de combustibles, también pueden provenir de otra fuente, se puede pensar en una natural, como las emisiones de fumarolas del volcán Popocatepetl (aunque el hecho de que se correlacione con V y Ni refuerza la idea de que se trata de quema de combustóleo).

La figura (3.4) muestra la masa gravimétrica de los PM_{15} en conjunto con la precipitación pluvial medida en las fechas de muestreo. Al parecer, un incremento en la precipitación acuosa resulta en bajas concentraciones de PM_{15} (la lluvia actúa como un elemento de arrastre para las partículas, un detalle fácilmente observable en la tierra que se acumula en las calles, edificios y autos después de que llueve), lo que explica los distintos registros observados en la fig. 3.4; especialmente, los que corresponden al mes de marzo del periodo de muestreo, donde hay poca colecta de partículas en los filtros.

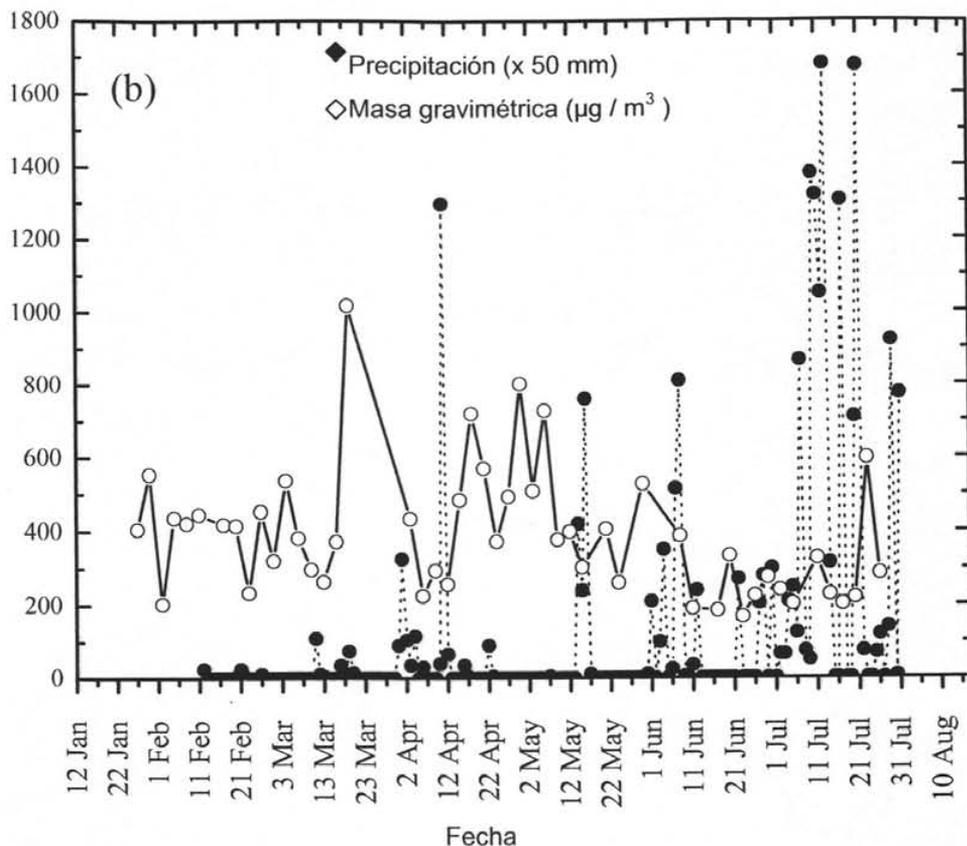


Fig. 3.4 Muestra la masa gravimétrica medida con respecto a la precipitación pluvial registrada en la fecha de muestreo.

Para explicar esto se hizo uso de los datos de PM_{10} obtenidos por RAMA (Red Automática de Monitoreo Ambiental) durante el mismo mes de marzo. Estos datos se ejemplifican en la fig. 3.5 donde se observa las distintas concentraciones por periodos de una hora en función de la dirección del viento.

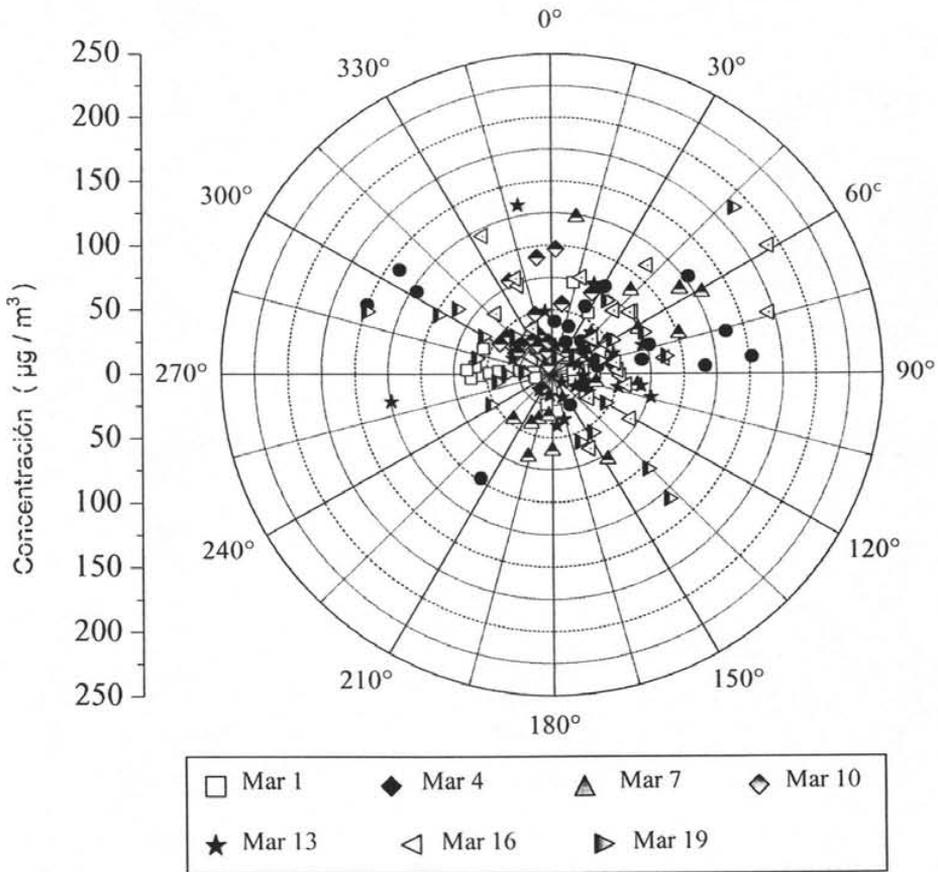


Fig. 3.5 Concentraciones de PM_{10} en función de la dirección del viento, medidos por la RAMA durante los días que se monitoreó en marzo del 2002 para este trabajo. La dirección norte corresponde a los 0° .

Los datos obtenidos de la RAMA resultan de gran ayuda para conocer las fuentes, por ejemplo, si se observa que las principales contribuciones en la recepción de aerosoles atmosféricos alrededor del 4 de marzo provienen de vientos del noroeste y este; y durante marzo 19 al parecer los vientos que predominan provienen del noreste y sureste. Esto implica dos diferentes orígenes para las partículas; caracterizando al norte de la ciudad por los altos niveles en la concentración de S (relacionado con fuentes de quema de combustible); es en estos casos cuando resulta un aumento en la colecta de partículas correspondientes a la fracción fina. Cuando los vientos predominantes provienen del este, el aumento en la colecta es por parte de la fracción gruesa en donde se atribuye este hecho a que en esa dirección se encuentra una fuente de elementos propios del suelo: el desecado ex-lago de Texcoco.

La NOM-025-SSA1-1993 establece como límite de exposición aguda 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 24 horas para PM_{10} . En este trabajo fueron colectados PM_{15} (por lo que se cuenta con una mayor masa que muestreando PM_{10}), y en ninguna de las fechas de muestreo fue rebasado este límite.

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. Tampoco hubo alguna fecha en el que este límite fuera rebasado en las concentraciones de la fracción fina.

Por consiguiente, los niveles de concentración encontrados para los elementos emitidos por las fuentes encontradas con APCA no son altos. Pero no se debe olvidar lo siguiente:

Según lo mencionado en el capítulo 1, en efectos sobre la salud de los aerosoles atmosféricos, las PM_{10} 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 (anexo A). Que pueden producir irritación de las vías respiratorias, agravar el asma y favorecer las enfermedades, 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 $PM_{2.5}$, en la ZMVM no se enfoque únicamente en la determinación de la masa gravimétrica de los contaminantes presentes en el aire, sino, como se pretende en este trabajo, obtener un perfil de las contribuciones de las distintas fuentes de los contaminantes y adoptar medidas de control más estrictas y que sean cumplidas. Se deben investigar a fondo todos los elementos base del problema, y así se podrá formar un espectro de posibles soluciones y sus efectos.

Capítulo 4 Conclusiones

Como se esperaba, las fuentes de aerosoles atmosféricos en la zona son diversas. Se encontró Si, S, K, Ca, Ti, Mn y Fe provenientes de la fuente suelo con una mayor presencia en la fracción gruesa que en la fina; S, V, Ni y Cr de quema de combustibles, en mayor proporción en la fracción fina con respecto a la gruesa, Cu, Zn, Se y Pb propios de fuentes industriales; y Cl, K y S asociados a sales y sulfatos presentes como aerosoles.

Existen diferencias fundamentales en las propiedades de los aerosoles presentes en las dos fracciones. En general, los aerosoles naturales son la principal contribución en la fracción gruesa (contribuciones del suelo, principalmente silicio, calcio, hierro, potasio, aluminio, titanio, magnesio), mientras que en la fracción fina hay dos fuentes relevantes aunque la mayor parte corresponde a los antropogénicos (S, V, Ni, de combustibles).

Además las características químicas son distintas para cada fuente, hecho que de alguna manera funciona como distintivo; hay elementos químicos que aparecen típicamente en las emisiones de algunas fuentes y que no aparecen en otras. Este aspecto permite suponer que hay una fuente de contribución alta en las emisiones de aerosoles atmosféricas que en teoría no debería existir, como es la quema de combustóleo.

Las condiciones meteorológicas de la ZMVM como el viento y la lluvia, son un factor influyente en la concentración de los elementos contaminantes encontrados. Y aunque hubo grandes variaciones en las concentraciones elementales registradas por fechas de muestreo, en ninguna de ellas se excedieron las normas establecidas.

Se ha podido identificar las fuentes y concentraciones de los contaminantes atmosféricos encontrados en la zona centro de la ZMVM, y conocer los elementos presentes tanto en la fracción gruesa como fina. Actualmente se continúa trabajando, ahora con equipos de muestreo nuevos más confiables (los MiniVol, de PM10 y PM2.5); con estudios como estos se pueden plantear posibles soluciones para limitar la emisión de contaminantes a la atmósfera.

Referencias

- [1] Miranda M., J.
Modelos de receptor para aerosoles atmosféricos
(Universidad de Chile, Facultad de Ciencias, Chile 1996).
- [2] Miranda M. J., Barrera V., Espinosa A., Galindo O., Nuñez A., Montesinos R., Leal C. A., Meinguer J.
PIXE analysis of atmospheric aerosols from three sites in Mexico City
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B; 219-220(2004)157 -160.
Y referencias citadas en este artículo.
- [3] Vega E., Mugica V., Reyes E., Sánchez G. Chow J., Watson J.
Chemical composition of fugitive dust emitters in Mexico City.
Atmospheric Environment, 35(2001) 4033-4039.
- [4] Reist, P. C.
Aerosol Science Technology
(Mc Graw Hill, Nueva York, 1993).
- [5] Masters M., G.
Introduction to environmental engineering and science
(Prentice Hall, Nueva York, 1991).
- [6] Paredes G., R.
Tesis de Licenciatura
(Facultad de Ciencias, UNAM México, 1996).
- [7] Figuerelo E., J.; Mamo D., M.
Química física del medio ambiente
(Reverte México, 2001).
- [8] Collin B.
Química ambiental
(Reverte, Barcelona, 2001).
- [9] Bravo A. H., Sosa E. R., Torres J. R.
Los criterios y metodologías para medir la calidad del aire;
"la contaminación atmosférica en México, sus causas y efectos en la salud."
(Comisión Nacional de los Derechos Humanos, México, 1992).
- [10] Cahill T. A., Elred R. A., Feeney P., Beveridge P., Kent W. L.
The stacked filter unit revisited.
(Air quality group, Crocker Nuclear Laboratory, University of California, E.U.A., 1979).

-
- [11] Barrera L., V.
Tesis de Licenciatura *Desarrollo de un equipo de muestreo de aerosoles atmosféricos para análisis elemental con PIXE*.
(Fac. de Química, UNAM, 2003).
- [12] Henry R.C., Lewis C.W., Hopke P.K., Williamson L. K..
A review of receptor model fundamentals
Atmospheric Environment, 18(1984) 1507-1515.
- [13] Maenhut W., Cafmeyer, J.
PIXE Analysis and multivariate techniques: an application to the study of the sources of respirable atmospheric particles in Gent, Belgium.
Trace Microprobe Technology, 5(1987) 135-158.
- [14] Kreyszig P.,
Introducción a la estadística matemática
(Limusa, México, 1985).
- [15] Thurston G.D., Spengler J. D.
A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in Metropolitan Boston.
Atmospheric Environment, 19(1985) 9-25.
- [16] Cahill T.A.
Particle induced x-ray emission in metals. In "Materials characterization handbook",
American Society for Metals, 10(1992).
- [17] Landsberger S., Creatchman M.
Elemental analysis of airborne particles
(Gordon & Breach Science Publishers, Amsterdam, Holland, 1999).
- [18] Miranda M. J.
Técnicas analíticas de origen nuclear, un curso introductorio
(Instituto de Física, UNAM, México, 1996).
- [19] Miranda M. J., Rodríguez L., O. G. de Lucio
A new beam line for characteristic X-ray experiments at the pelletron accelerator.
Revista Mexicana de Física, 46(2000).
- [20] Wahlin, P.
Multivariate receptor model with a physical approach.
Atmospheric Environment, 37(2003) 4861-4867.

[21] Rosas P. I., Ruiz S. G., Raga G., Miranda M. J., Oleschko C., Castillejos M., Retama H. A., Osornio V.

Evaluation of the relationship composition-toxicity of PM₁₀, and PM_{2.5} in three zones of Mexico City, Final Report to Comisión Ambiental Metropolitana and Massachusetts Institute of Technology.
(UNAM, México City, 2004).

[22] Galindo T., O.

Tesis de Licenciatura *Análisis elemental de aerosoles atmosféricos en un sitio de la zona norte de la Ciudad de México mediante PIXE.*
(Fac. de Química, UNAM, 2004).

Lectura de apoyo.

[*]Maenhaut W., Schwarz J., Cafmeyer J., Harold J.

Study of elemental mass size distributions at Skukuza, South Africa, during the SAFARI 2000 dry season campaign.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 189(2002) 254-258.

[*] Aldape F., Flores M. J.

Source apportionment of fine airborne particulate matter collected in the Mexico City Metropolitan area.
International Journal of PIXE, 14(2004) 147-160.

[*] Molina L. T., Molina M.J.,

Air Quality in the México Megacity,
(Kluwer Academic Publishers Dordrecht 2002)

[*] Respaldiza M. A., Gomez C. J., Simom F. J.

Study of elemental composition of the air pollution in Sevilla.
International Journal of PIXE, 51(1995) 43-56.

[*] Márquez C., Castro T., Muhlia A., Moya M., Martínez A., Báez A.

Measurement of aerosol particles, gases and flux radiation in the Pico de Orizaba National Park, and its relationship to air pollution transport.
Atmospheric Environment, 39(2005) 3877-3890 .

[*] Jazcilevich A., García A., Ruíz-Suárez G.

A modeling study of air pollution modulation through land-use change in the Valley of Mexico.
Atmospheric Environment, 36(2002) 2297-2307.

[*] Moya M., Grutter M., Báez A.

Diurnal variability of size-differentiated inorganic aerosols and their gas-phase precursors during January and February of 2003 near downtown Mexico City.
Atmospheric Environment, 38(2004) 5651-5661.

[*] Williams M., Brown M., Cruz X., Sosa G., Streit G.
Development and testing of meteorology and air dispersion models for Mexico City.
Atmospheric Environment, 29(1995) 2929-2960.

[*] Vega E., Reyes E., Ruiz H., García J., Sánchez G., Martínez G., González U.,
Chow J., Watson J.
Analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ in the atmosphere of Mexico City during 2000-2002.
Journal of the Air & Waste Management Association, 54(2004) 786-798.

[*] Chow J., Watson J., Edgerton S., Vega E.
Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City during winter 1997.
Science Total Environment, 287(2002) 177-201.

[*] Vega E., Reyes E., Sánchez G., Ortiz E., Ruiz M., Chow J., Watson J., Edgerton S.
Basic estatics of PM_{2.5} and PM₁₀ in the atmosphere of Mexico City.
Science Total Environment, 287(2002) 167-176.

[*] Chow J., Watson J., Edgerton S., Vega E., Ortiz E.
Spatial differences in outdoor PM₁₀ mass and aerosol composition in Mexico City
Journal of the Air & Waste Management Association, 52(2002) 423-434.

Anexo A

Efectos en la salud por elemento contaminante del aire.

Los contaminantes atmosféricos que se inhalan pueden ocasionar diferentes efectos fisiológicos, en la siguiente tabla aparecen algunos de los elementos, en carácter de contaminantes que se han detectado en la atmósfera de la Ciudad de México, así como los efectos en la salud de los seres vivos, y algunas de sus fuentes emisoras.

Tabla Anexo A Contaminante, efecto en la salud y posible fuente emisora.

^[9](Bravo A. H., Sosa E. R., Torres J. R.)

Contaminante	Efectos en la salud	Fuentes de emisión
Magnesio	Su inhalación produce irritación en los tejidos de la membrana mucosa, ojos y piel. Reacciona con agua en el conducto bronquial formando hidróxido de Magnesio causante de efectos adversos en los pulmones.	Se encuentra como contaminante natural, normalmente en el suelo.
Aluminio	Daña los tejidos de la membrana mucosa, ojos, piel y tracto respiratorio superior. Además puede producir aluminosis y después fibrosis pulmonar. Sus compuestos, pueden producir pérdida de memoria, demencia e incluso convulsiones. Su acumulación en el cerebro es causante de Alzheimer.	Industrias de Pinturas e impermeabilizantes, en equipo químico y conductores eléctricos. Además en fuegos artificiales.
Silicio	Su inhalación puede producir daño al aparato respiratorio y resultar en silicosis, la cual es una enfermedad crónica de los pulmones.	Se encuentra en diferentes tipos de suelo.
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.	Industria química de fertilizantes. En emisiones de aviones y automóviles que utilizan sus derivados como inhibidor.

Continuación Tabla Anexo A

Contaminante	Efectos en la salud	Fuentes de emisión
Azufre	Es un agente altamente tóxico, sus compuestos derivados causan una severa irritación tanto en los ojos, membranas mucosas, piel y tracto respiratorio. También causan sinergismo. Además causan sofocación y otras enfermedades respiratorias.	Producto del consumo de carbón y en su mayoría de ciertos combustibles de origen fósil.
Cloro	Agente muy reactivo capaz de reaccionar con compuestos inorgánicos como orgánicos. Ocasiona irritación en los ojos, nariz y garganta. Puede producir daños pulmonares.	Industria química de producción de blanqueadores y eventuales derrames en su transportación.
Potasio	Al ser inhalado causa severas irritaciones en la piel, ojos y membranas mucosas.	En la fabricación de fuegos artificiales (pólvora), en forma de humo.
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.	Industria de fertilizantes, alimenticia y de fármacos.
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.	Se encuentra presente en el suelo. Y Pinturas.
Vanadio	Produce efectos fisiológicos de severidad variada en el tracto respiratorio y gastrointestinal. Además inhibe la síntesis de colesterol.	Se encuentra en combustibles, así como industrias de aleación y de refinación de vanadio.
Sodio	Sus emanaciones son altamente irritantes a membranas mucosas piel y ojos.	Presente en aerosoles marinos.

Continuación Tabla Anexo A

Contaminante	Efectos en la salud	Fuentes de emisión
Cromo	En su estado elemental no tiene una alta toxicidad pero sus compuestos pueden causar fibrosis pulmonar y neumosinosis.	Industria química y metalúrgica.
Manganeso	La absorción por la piel, inhalación e ingestión produce neumonía. Además puede ser causante de envenenamiento del sistema nervioso central.	Altos hornos productores de compuestos de hierro y manganeso y soldaduras.
Fierro	Produce pigmentación de los pulmones, sus óxidos derivados actúan como medios transportadores de carcinógenos y de dióxido de azufre en zonas profundas de los pulmones.	Plantas de acero, y de incineración. Además del uso de aceites combustibles.
Cobalto	Su inhalación puede causar mareo, dificultad respiratoria, así como ardor en la boca, garganta y pecho. También causa sinergismo.	Industria metalúrgica generalmente como subproducto.
Níquel	Se ha reportado que en ratones la inhalación del níquel y sus compuestos pueden producir cáncer pulmonar y de seno.	Industria metalúrgica y en la quema de ciertos aceites y aditivos.
Cobre	Su vía principal de acceso al cuerpo humano es por inhalación de polvos y por absorción en la piel.	Industria química y metalúrgica. Subproducto de la extracción de Plata.
Zinc	Su inhalación puede causar fatiga, garganta seca, escalofrío y disnea.	Procesos de galvanizado de zinc y en la manufactura de latón.
Arsénico	Es absorbido en el cuerpo vía gastrointestinal y por inhalación, sus síntomas son irritación en el tracto respiratorio, trastornos gastrointestinales, además de ulceración de las fosas nasales y dermatitis.	Industria de la construcción y de asbestos. Subproducto de la fundición del cobre y plomo.

Continuación Tabla Anexo A

Contaminante	Efectos en la salud	Fuentes de emisión
Selenio	Es un agente causante de irritación en ojos, piel y garganta, además puede producir fiebre, disnea, disturbios visuales y bronquitis.	Refinería de gases y combustión de residuos industriales. Incineración de desperdicios, como papel.
Bromo	Causa irritación al tracto respiratorio, ojos, piel y membranas mucosas además de daño a tejidos.	Presente en ciertos tipos de combustibles.
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 Argirismo.	Industria de extracción de metales.
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	Industria de extracción de metales, refinería, galvanizado. Producto de gasolinas, baterías y fertilizantes.
Mercurio	Cuando existen emanaciones con altas concentraciones de este elemento o de sus compuestos puede causar bronquitis, neumonitis, dolor de pecho, diarrea e insuficiencia respiratoria	Industria minera y de refinación de mercurio y en ciertos pesticidas.
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.	Se encuentra en ciertas gasolinas, pesticidas, también es producido por combustión de aceites y carbón, e industrias de fundición.

Anexo B

Terminología

AAS	Espectroscopia por Absorción Atómica (Atomic Absorption Spectroscopy).
APCA	Análisis por Componentes Principales Absolutos.
DAM	Diámetro Aerodinámico Medio.
EPA	Agencia de Protección Ambiental (Environmental Protection Agency, E.U.A.).
FA	Análisis por Factores.
FAAS	Espectroscopia por Absorción Atómica de Flama (Flame Atomic Absorption Spectroscopy).
GFAAS	Espectroscopia por Absorción Atómica en Horno de Grafito (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy).
IBA	Análisis por Haces de Iones (Ion Beam Analysis).
ICP-MS	Electrometría de Masas por Plasma Acoplado Inductivamente (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry).
IFUNAM	Instituto de Física de la UNAM.
L/min.	Unidad de medición de flujo.
μ	Prefijo micro; 1×10^{-6} en notación científica.
n	Prefijo nano; 1×10^{-9} en notación científica.
NAA	Análisis por Activación con Neutrones (Neutron Activation Analysis).
NRA	Análisis por Reacciones Nucleares (Nuclear Reaction Analysis).
M	Prefijo mega; 1×10^6 en notación científica.
MCA	Analizador Multicanal.

OIEA	Organismo Internacional de Energía Atómica.
PCA	Análisis por Componentes Principales.
PESA	Análisis por Dispersión Elástica de Partículas (Particle Elastic Scattering Analysis).
PIGE	Emisión de Rayos Gamma Inducida por Partículas (Particle Induced Gamma-Ray Emission).
PIXE	Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (Particle Induced X-Ray Emission).
PM	Materia Particulada (Particulate Matter).
PM _x	Materia Particulada con un DAM de x µm.
PM _{2.5}	Materia particulada con un DAM de 2.5 µm; también referida en este trabajo como fracción fina.
PM ₁₀	Materia particulada con un DAM de 10 µm; también referida en este trabajo como fracción gruesa.
PST	Partículas Suspendidas Totales.
RAMA	Red Automática de Monitoreo Atmosférico.
RBS	Retrodispersión de Rutherford (Rutherford Backscattering).
RLM	Regresión Lineal Múltiple.
SCA	Analizador Monocanal.
SFU	Unidad de Filtros Apilados (Stacked Filter Unit).
TTFA	Análisis por Factores con Transformación en el Blanco.
XRF	Fluorescencia de Rayos X (X-Ray Fluorescente).
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México.