



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE
AEROSOLAS ATMOSFÉRICOS MEDIANTE ACELERADOR DE
IONES EN PARTÍCULAS PM_{10} Y $PM_{2.5}$

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:

ALBERTO ANTONIO ESPINOSA GUZMÁN

DIRECTOR DE TESIS: JAVIER MIRANDA MARTÍN DEL CAMPO



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.

Índice general

1. ANTECEDENTES	1
1.1. Atmósfera	1
1.2. Composición Química de la Atmósfera.	3
1.3. Propiedades Básicas de la Atmósfera	5
1.3.1. Temperatura Atmosférica	5
1.3.2. Presión Atmosférica	6
1.3.3. Densidad Atmosférica	7
1.3.4. Gravedad	7
1.3.5. Radiación Solar	8
2. Análisis Elemental de Aerosoles Atmosféricos.	11
2.1. Definición de Análisis Elemental.	11
2.2. Técnicas de Análisis de Aerosoles.	11
2.3. Emisión de Rayos X inducida por partículas (PIXE)	14
2.3.1. Principios Físicos.	14
2.3.2. Sección Eficaz de Producción de Rayos X	17
2.3.3. Atenuación de Rayos X en la Materia	19
2.3.4. Análisis Cuantitativo	20
2.3.5. Instrumentación PIXE	21
2.3.6. Montaje de las muestras	23
2.3.7. Procesamiento de los espectros	23
2.3.8. Obtención de los espectros	23
2.3.9. Calibración del sistema de detección de rayos X	24
2.3.10. Cálculo de las concentraciones elementales	26
2.3.11. Límites de detección	27

3. Aerosoles Atmosféricos	30
3.1. Definición	30
3.2. Principales Tipos de Aerosoles Atmosféricos	32
3.2.1. Aerosoles minerales	32
3.2.2. Aerosoles Volcánicos	32
3.2.3. Sulfatos y derivados	33
3.2.4. Nitratos y derivados	33
3.2.5. Aerosoles orgánicos	33
3.2.6. Partículas marinas	34
3.3. Clasificación de los Aerosoles	34
3.3.1. Índice de calidad del aire	35
3.4. Tiempo de Residencia	38
3.5. Procesos de Formación	38
3.5.1. Procesos Internos	39
3.5.2. Procesos Externos ^[9]	39
3.5.3. Composición Química	40
3.5.4. Efectos de los Aerosoles	41
3.6. Efectos en la Salud Humana	43
3.7. Métodos de Colección de Muestras	46
3.7.1. Clasificación de Equipos de Muestreo.	47
3.7.2. Equipos para Muestreo de Partículas.	48
3.7.3. Características fundamentales de los filtros para la colecta de muestras.	49
4. Desarrollo Experimental	54
4.1. Colección de Muestras de Aerosoles Atmosféricos	55
4.2. Equipos de Muestreo	56
4.3. Selección de filtros	57
4.4. Preparación de los filtros	58
4.4.1. Medición de las masas de los filtros	58
4.5. Preparación, almacenamiento y transporte de los portafiltros	58
4.5.1. Colección de la muestra.	59
4.6. Medición de la masa de los filtros	59
4.6.1. Descarga de la muestra.	60

4.6.2. Montaje de las muestras	60
4.7. Evaluación de las Incertidumbres	61
4.7.1. Cálculo de la incertidumbre estándar	61
4.7.2. Evaluación de la incertidumbre típica	62
4.7.3. Incertidumbre estándar combinada	63
5. Resultados y Discusión	66
5.1. Análisis con PIXE	66
5.1.1. Análisis Cualitativo	68
5.2. Análisis Cuantitativo	71
5.3. Factor de Enriquecimiento	78
5.4. Masa Reconstruida	87
5.5. Análisis de Cúmulos	92
5.5.1. Dendrogramas	92
5.5.2. Cálculo de dendrogramas	92
6. Impacto de los Aerosoles en la Atmósfera de la Ciudad de México	98
7. Conclusiones	108
A. Filtros comúnmente usados en análisis de Aerosoles^[1]	111
B. Toxicidad Elemental de las Partículas	122
C. Normatividad Referente a Aerosoles	127
D. Inventario de Emisiones de la ZMVM	138

INTRODUCCIÓN

La contaminación del aire forma parte de la vida moderna. Es la consecuencia de la manera como se construyen nuestras ciudades. La contaminación del aire es un residuo de los métodos como se producen nuestras mercancías, las transportamos junto con nosotros y generamos la energía para calentar e iluminar los lugares donde vivimos, nos divertimos y trabajamos. La causa de la mayor parte de la contaminación del aire es la combustión, y ésta es esencial para el hombre. Cuando ocurre la combustión perfecta o teórica, el hidrógeno y el carbono del combustible se combinan con el oxígeno del aire para producir calor, luz, dióxido de carbono y vapor de agua. Sin embargo, las impurezas del combustible, una incorrecta relación entre el combustible y el aire, o temperaturas de combustión demasiado altas o demasiado bajas son causa de la formación de productos secundarios, tales como monóxido de carbono, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, partículas e hidrocarburos no quemados; todos ellos son contaminantes del aire.

Procesos naturales, como por ejemplo incendios forestales, descomposición de la vegetación, tormentas de polvo y erupciones volcánicas siempre han contaminado el aire. A pesar de que la producción mundial total de muchos de los gases y partículas, reconocidos como contaminantes, es mucho mayor cuando procede de fuentes naturales que cuando procede de fuentes producidas por el hombre, la distribución y dispersión globales de dichos contaminantes resultan en concentraciones promedio global de un valor bajo. Además, los contaminantes producidos por el hombre se concentran por lo general en regiones geográficas de poca extensión; por tanto, la mayor parte de la contaminación del aire es provocada por el hombre [1].

En ciudades de alta densidad demográfica, como en el caso de México, D.F., y su zona metropolitana, es fácil percibir el fenómeno de la contaminación atmosférica. Sin embargo, la sola apreciación no basta, pues es necesario evaluar de manera cualitativa y cuantitativa su calidad, midiendo los niveles en que se presentan espacial y temporalmente los contaminantes nocivos a la salud.

La zona metropolitana del Valle de México (ZMVM) ocupa el 0.3 % del territorio nacional, en el que habita el 18 % de la población total del país. Aunado con la combinación de los factores físicos y meteorológicos del Valle de México inciden directamente en los niveles de contami-

nación en la ciudad. El entorno físico donde se ubica la ZMVM dificulta la dispersión de los contaminantes. Esto se debe principalmente a que la ciudad se encuentra rodeada de montañas que obstruyen la libre circulación del viento y la evacuación de los contaminantes atmosféricos que se genera diariamente. Más aún, la ZMVM cuenta generalmente con dos temporadas meteorológicas principales: un invierno seco, que origina sistemas de alta presión o anticiclones, promoviendo la formación de inversiones térmicas y un verano húmedo, donde las nubes inhiben la actividad fotoquímica y la lluvia remueve muchos gases traza y partículas suspendidas.

La presencia de inversiones térmicas y vientos moderados en superficie limita la ventilación y dificulta la dispersión de contaminantes, ocasionando su estancamiento temporal. Por otra parte, la intensa radiación solar favorece la formación de ozono y otros contaminantes fotoquímicos. La altura de la ciudad, ubicada a 2240 m sobre el nivel del mar, dificulta procesos de combustión y tiende por lo tanto a incrementar la emisión de contaminantes a la atmósfera. La ciudad de México, tiene una población de 20 millones de habitantes y una flota automotriz de 4 millones de vehículos, mientras que en el desglose de los medios de transporte, según el inventario de emisiones, la generación de partículas en la ZMVM se debe principalmente a los caminos sin pavimentar, sector que forma parte de las fuentes de área. En total, se tienen aproximadamente 23,000 toneladas anuales de PM_{10} . De éstas, los caminos sin pavimentar aportan el 45 % y los caminos pavimentados el 7 %. Otros sectores con relevancia son las fuentes puntuales con el 18 %, así como los tractocamiones y la erosión eólica con el 9 % cada uno. Estudios atmosféricos de la ZMVM, mencionan que las PM_{10} son de origen geológico en un intervalo de 50 % a 60 %, con base en el inventario, lo cual está dentro de los intervalos de medición de dichos estudios. Las $PM_{2,5}$, se estiman en 6,730 toneladas anuales, siendo principal generador de tractocamiones con una aportación del 29 % (1,944 ton/año), le siguen en orden de importancia los caminos sin pavimentar con un 23 %, así como los autobuses (8 %). En conjunto, las fuentes puntuales generan el 9 %, y por último, la erosión y los vehículos particulares 7 % y 6 % respectivamente [8], y el 82 % corresponde al transporte público y el 18 % al transporte privado. Las fuentes móviles constituyen la fuente principal de emisión, contribuyendo con el 85 % de todos los contaminantes y con el 99 % del monóxido de carbono [2]. Para una comprensión adecuada del problema, se requiere estudiar apropiadamente los contaminantes atmosféricos. Entre los principales contaminantes se hallan los aerosoles atmosféricos, que tienen efectos sobre la salud y la visibilidad, son precursores de la lluvia ácida, dañan edificios y monumentos.

Los estudios de la contaminación de la ZMVM se remontan a los años sesenta [4]. A través de los años ha sido ampliamente estudiada, en función de la composición de los contaminantes del aire que se han venido presentado, modificando e incrementando. Si bien se ha logrado disminuir en años recientes algunos contaminantes como el Plomo, Dióxido de Azufre y Mo-

nóxido de Carbono, existen otros que han aumentado ligeramente, como es el caso de los óxidos de nitrógeno del Ozono, óxidos de nitrógeno y las partículas [5].

En la actualidad un contaminante que ha obtenido un particular interés son las partículas suspendidas, mismas que son responsables de disminuir la visibilidad y de ocasionar o agravar efectos mayormente importantes en la salud humana cuando se trata de aquellas menores que $10 \mu m$, debido a que penetran el tracto respiratorio y más aun las menores que $2.5 \mu m$, pues pueden depositarse en los órganos profundos o inferiores. Más aún, se han presentado estudios que han sugerido el incremento de la mortalidad [6].

Cabe señalar, que de 1988 a 1994 se registraron avances aún más representativos en relación con la gestión de la calidad del aire, entre los que destacan la promulgación de la Ley del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA), el reglamento sobre contaminación a la atmósfera, la verificación vehicular obligatoria y el Programa para Contingencias Ambientales.

Con el fin de que los procesos vitales que mantienen el funcionamiento y generan el crecimiento de la ZMVM no siguieran deteriorando la calidad del aire, fue necesario iniciar un gran número de acciones eficaces y complementarias, que incluyeran a todos los sectores sociales y tuvieran el propósito fundamental de producir beneficios claros y permanentes; tales acciones se han unido en el marco del Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México, 1995-2000 (PROAIRE). El citado Programa tiene como propósito fundamental proteger la salud de la población que habita en la ZMVM, abatiendo para ello de manera gradual y permanente los niveles de contaminación atmosférica. Se esperaba que para el año 2000 su aplicación eliminara el 50 % de las emisiones de hidrocarburos, un 40 % de óxidos de nitrógeno y 45 % de partículas suspendidas de origen antropogénico; por otra parte, se incluyen en él otros elementos del proceso urbano antes no considerados [2].

Una vía importante para el logro del abatimiento de los niveles de contaminación atmosférica en la ZMVM, se relaciona con que las autoridades competentes cuenten con una infraestructura amplia y suficiente para dicho propósito, en la actualidad existe la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA), que hace las mediciones cotidianas de la concentración de la contaminación en la ZMVM. Sin embargo, los contaminantes que estudia dicha red se limita principalmente a gases, y en el caso de las partículas suspendidas (aerosoles atmosféricos) se refiere únicamente a la concentración de masa presente en el aire. Sólo en los últimos años se ha intentado un análisis más fino en partículas con tamaños de menores o iguales a las respirables que PM_{10} , aunque sumamente limitado.

Por ello, se ha visto la necesidad de realizar análisis de partículas suspendidas de dimensiones próximas a las respirables, usando técnicas basadas en aceleradores de partículas, como en el caso de *la Retrodispersión de Rutherford (RBS)*, *Análisis por Dispersión Elástica de Partículas (PESA)*, *Emisión de Rayos Gamma Inducida por Partículas (PIGE)* y *la Emisión de Rayos*

X Inducida por Partículas (PIXE).

Esta se utiliza ampliamente para efectuar análisis elemental de los aerosoles. Las principales ventajas de dicho análisis, son la alta sensibilidad de respuesta (1 ng del elemento medido por m³ de aire medido), la posibilidad de obtener información acerca de más de 20 elementos simultáneamente (con números atómicos mayores que 13), y ser una técnica no destructiva, y da la oportunidad de poder complementar su información con otras técnicas nucleares para los elementos no medidos [7].

Estas técnicas basadas en el uso de aceleradores de partículas son ideales en el estudio de aerosoles atmosféricos, pues además de su eficiencia no requieren de preparación de una muestra y es posible cuantificar nanogramos de un elemento por cada unidad de área en un filtro de depósito en corto tiempo. El intervalo de los elementos detectables cubre la mayor parte de la tabla periódica y se hace en forma simultánea [3].

El presente trabajo tiene como objetivo primordial determinar los elementos principales, así como su concentración, presentes en muestras de aerosoles atmosféricos, en especial aquellas partículas con diámetro menor que 10 μm (PM₁₀) y 2.5 μm (PM_{2.5}), por medio de técnicas de origen nuclear, como es: PIXE,; ya que permite analizar elementos dentro del intervalo que va de Al a U, y complementado por un análisis de cúmulos. Las muestras se obtuvieron de la zona centro de la Ciudad de México, que corresponden al edificio sede del Programa Universitario de Estudios sobre la Ciudad (PUEC-UNAM), ubicado en el Centro Histórico. El monitoreo se realizó durante el período que corresponde a los meses de Febrero a Septiembre del 2005, en días alternados, con muestras colectadas con un lapso de 24 h, incluyendo periodos, seco-caliente y otro periodo de lluvias.

Bibliografía

- [1] Wark K., "Air Pollution: its and control" Menlo Paek, California, Addison-Wesley 1998.
- [2] Simioni. D., "Contaminación Atmosférica y conciencia ciudadana". CEPAL, Naciones Unidas, 2003.
- [3] Cohen. D. D., "Accelerator based ion beam Lechniqnes for trace element Aerosol Analysis". en S.Landsberger y M. Creachman, Element Analysis of Airborne particles. Gordon and Breach Science Publisher, Amsterdam, Holland. (2000).
- [4] 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 Derechos Humanos, México, (1992).
- [5] Molina L.T., Molina M.J. "Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment" Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2002.
- [6] Hinds W.C. "Aeresol Technology Properties Behavior and Measurement of Airborne Particles". John Wiley and Sons Inc., E.U.A., 1999.
- [7] Miranda J., Zironi E., Michaelin K. "Notas del Primer Curso sobre aplicaciones de los Aceleradores de Partículas. IFUNAM; México, 1993.
- [8] Inventario de Emisiones de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, 2002. Secretaria del Medio Ambiente del Distrito Federal. <http://www.sma.df.gob.mx> [1/5/2005].
- [9] Koltay E., Elemental Analysis of Atmospheric Aerosols: Results and Perspectives of the PIXE Technique, Int. J. PIXE. 93-112, 1990.

OBJETIVO

El presente trabajo tiene como objetivo primordial determinar la composición elemental de, el aerosol atmosférico en muestras, conteniendo partículas con un diámetro menor que $10 \mu m$ (PM_{10}) y con $2.5 \mu m$ ($PM_{2.5}$), (elementos con número atómico mayor a 12), por considerarse la principal causa de enfermedades respiratorias, debido a que son capaces de penetrar al tracto respiratorio. Además, pueden penetrar hasta los pulmones y alojarse en los alvéolos. También se realizará la identificación de las fuentes emisoras para la zona centro de la Ciudad de México, por medio de asociaciones elementales con un estudio por análisis de cúmulos.

Objetivos Parciales:

1. Determinar las concentraciones elementales obtenidas mediante la técnica nuclear de Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE), para el sitio de muestreo.
2. Comparar las mediciones de las concentraciones elementales obtenidas mediante la técnica nuclear PIXE con otras investigaciones semejantes anteriores y determinar las concentraciones elementales más significativas, así como los posibles episodios durante el muestreo.
3. Para este trabajo se determinará el factor de enriquecimiento (FE), para evaluar la contribución de fuentes adicionales (no naturales) de un elemento en la zona de monitoreo.
4. Se realizará el cálculo para determinar la masa reconstruida (RCM) para ser comparada con la masa gravimétrica y poder determinar si las aportaciones de suelos, sulfatos y potasio con origen distinto al suelo, son significativas a la contribución de la contaminación.
5. Realizar el análisis de cúmulos para obtener información acerca de las correlaciones entre elementos o grupos de ellos. Así es posible agrupar a los elementos de acuerdo a sus orígenes, fuentes emisoras o asociando factores que influyen en la concentración de determinados elementos.

HIPÓTESIS

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

Capítulo 1

ANTECEDENTES

1.1. Atmósfera

La atmósfera es una masa gaseosa que forma la capa externa que envuelve a la Tierra. Por su composición, la atmósfera permite que se desarrollen los procesos biológicos; por ello es un componente vital del ambiente humano. Transmite y altera la energía solar que controla nuestro clima, actúa como escudo protector contra la radiación penetrante, como los rayos ultravioleta. Sus gases suministran las materias primas para la vida misma; sin ella no existiríamos. La atmósfera no es homogénea y pueden reconocerse en ella varias capas o estratos que se diferencian entre sí mediante ciertas características, entre las que sobresalen su comportamiento térmico, densidad y composición.

En la troposfera, se encuentra casi el 80 % de la masa total atmosférica; sólo en ella se dan las variaciones climáticas y la vida terrestre. El límite superior es la tropopausa. La temperatura del aire troposférico desciende uniformemente con la altitud hasta llegar a la tropopausa, pues la fuente principal de calor es la radiación solar que se absorbe en el suelo. La composición de la troposfera es casi constante, salvo en lo concerniente al contenido en vapor de agua y en partículas sólidas. La troposfera contiene casi todo el vapor de agua, las nubes y las tormentas de la atmósfera. Los vientos tienden a ser más fuertes en la tropopausa, que es donde se dan las corrientes de chorro. La estratosfera se encuentra sobre la tropopausa. La baja estratosfera tiene una temperatura promedio de -56°C , hasta los 30 km de altitud, después la temperatura aumenta y alcanza un máximo aproximadamente a los 55 km, en la llamada estratopausa, en donde la temperatura es similar a la del aire en el nivel del suelo. Esta calidez se debe a la absorción de radiación ultravioleta del Sol por el oxígeno (O_2) y el ozono (O_3). Casi todo el ozono del planeta se encuentra en la estratosfera, en donde puede exceder una concentración de 5 ppm (partes por millón). Por consiguiente, el aire de la estratosfera es letal para seres humanos; sin embargo, paradójicamente, el alto contenido de ozono es vital para el hombre, pues lo protege de los rayos ultravioleta.

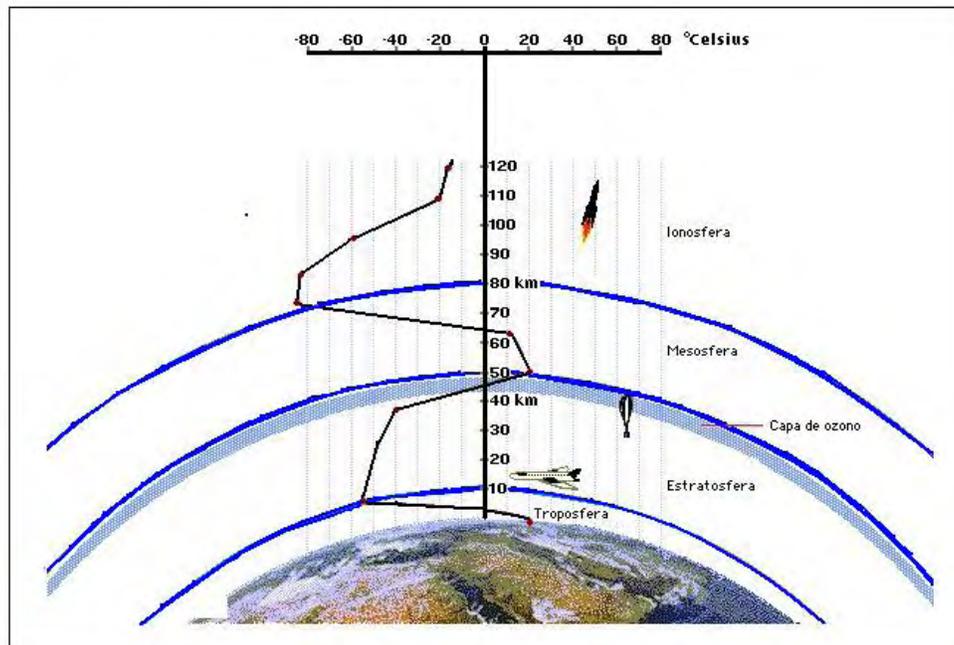


Figura 1.1: Distribución típica de la temperatura en las diferentes capas de la atmósfera.[8]

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

La ionosfera es la capa con mayor altitud de la atmósfera. Sobre los 85 km y hasta los 1000 km, se extiende la ionosfera, también conocida como termosfera a consecuencia de una región (de los 90 km a los 400 km de altitud), en que la ionización del aire contenida en ella es ocasionada por la acción de la radiación solar, las partículas resultantes como oxígeno y nitrógeno atómico se disponen en una serie de subcapas y son responsables de la reflexión de las ondas de radio y absorción de las radiaciones de baja longitud de onda. Como resultado de esta situación se presentan un incremento en la temperatura de forma continua hasta cerca de los 1200 °C.

La ionosfera es responsable también de la formación de la aurora boreal (luz del norte) y la aurora austral (luz del sur). A partir de energía solar proveniente con protones y electrones capturados en el campo magnético que cargan al N_2 y O_2 , produciendo su deflexión hacia los polos terrestres en forma de radiación solar. También la ionosfera se encarga de regresar las señales de Radio AM a la Tierra [1, 2]. A esta altitud, la densidad molecular es del orden de 10^{12} moléculas/cm³, a comparación de 5×10^{19} moléculas/cm³ a nivel del mar [3]. Debido a la baja densidad de los gases a esas altitudes, no hay condiciones de temperatura comparadas a las que existirían en la superficie terrestre.

1.2. Composición Química de la Atmósfera

La atmósfera es una mezcla de gases. Está compuesta de aire seco y vapor de agua, además de numerosas partículas en suspensión, unas sólidas y otras líquidas. El aire, principal componente de la atmósfera, es uno de los factores determinantes de la vida en la tierra. Diariamente todos los organismos dependemos de dicha mezcla de gases. Nuestros pulmones filtran alrededor de 10,000 litros de aire atmosférico al día [4]. El aire puro es una mezcla gaseosa compuesta principalmente por 78 % de Nitrógeno, 21 % de Oxígeno y 1 % de diferentes compuestos tales como el Argón, Dióxido de Carbono, Ozono, Vapor de Agua, Metano, entre otros.

El aire de la atmósfera es una mezcla estable de gases cuyas proporciones relativas varían en las proximidades de la superficie terrestre sólo en unas milésimas del 1 %. La atmósfera baja puede segmentarse, por debajo de los 100 km de altitud con respecto al nivel del mar y su composición es eléctricamente neutra y contiene pocos electrones libres. Y la atmósfera alta, por encima del mismo límite y su composición es altamente ionizada, compuesta de muchos gases que se descomponen en átomos individuales o radicales libres. En la siguiente tabla se muestra la presencia de los compuestos de mayor presencia en la atmósfera.

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

Las partículas más pequeñas dentro de la atmósfera forman aerosol, esto es, partículas de tamaño coloidal en un gas, pues no pueden precipitarse con rapidez. Las partículas detectables más pequeñas tienen un radio de $10^{-1} \mu m$ a $10^{-3} \mu m$.

Tabla 1.1: Composición química del aire [5]

Gases	Símbolo	% Vol.	Tiempo de permanencia	Función Ambiental
PERMANENTES				
Nitrógeno	N ₂	78.08	10x10 ⁶ años	Inerte como N ₂ , indispensable para la vida como N
Oxígeno	O ₂	29.95	50,000 años	Indispensable para la vida, químicamente activo
Argón	Ar	0.93	-/-	Inerte
Helio	He	5.2x10 ⁻⁴	100,000,000 años	Inerte, escapa de la corteza terrestre
Neón	Ne	1.8x10 ⁻⁴	-/-	Inerte
Kriptón	Kr	1.0x10 ⁻⁴	-/-	Inerte
Xenon	Xe	8.0x10 ⁻⁶	-/-	Inerte
VARIABLES				
Bióxido de Carbono	CO ₂	3.6x10 ⁻²	15 años	Indispensable para la vida, ópticamente activo
Metano	CH ₄	1.5x10 ⁻⁵	5 años	
Hidrógeno	H ₂	5.0x10 ⁻⁵	7 años	Importante en la química atmosférica
Monóxido de Nitrógeno	N ₂ O	2.0x10 ⁻⁵	8 años	
Ozono	O ₃	2.0x10 ⁻⁶	2 años	Óptica y químicamente activo, tóxico
MUY VARIABLES				
Agua	H ₂ O	0.01- 0.05	10 días	
Monóxido de Carbono	CO	1.0x10 ⁻⁵	0.5 años	
Amoniaco	NH ₃	6.0x10 ⁻⁷	7 días	
Dióxido de Nitrógeno	NO ₂	1.0x10 ⁻⁸	6 días	
Dióxido de Azufre	SO ₂	2.0x10 ⁻⁸	3 días	

1.3. Propiedades Básicas de la Atmósfera

La atmósfera se caracteriza por estar constituida por sustancias en fase gaseosa y gran cantidad de partículas, así como una serie de fuerzas sucesivas que actúan dentro y fuera de la misma.

1.3.1. Temperatura Atmosférica

La temperatura es la medida de la cantidad de energía interna o de calor, de una sustancia; la energía se manifiesta por el movimiento de átomos y moléculas que comprenden a las sustancias (la velocidad de las moléculas en un gas, por ejemplo). Las altas temperaturas se producen por la rapidez de los átomos y moléculas en movimiento [6]. Por otra parte, la cantidad de radiación solar recibida en cualquier superficie terrestre está en función del ángulo de inclinación solar. A consecuencia de esto, la zona que más recibe y absorbe energía es la región ecuatorial. Así entonces existe una diferencia promedio de temperaturas de los polos al ecuador, de 35 °C, como resultado de esto, la energía térmica mayor es transportada hacia los polos mientras que las corrientes frías se desplazan hacia el ecuador, ambas por medio de corrientes oceánicas y del aire. Es decir, se tiende a un balance de energía, como cualquier sistema térmico. También esta energía se transfiere a través de los procesos de evaporación y condensación. Dicho desplazamiento se consideran sólo como movimientos horizontales de los fluidos [7].

La atmósfera no se caracteriza tan sólo por la temperatura. En realidad, la temperatura cambia de lugar a lugar, con el tiempo (particularmente son las estaciones del año) y con la altura a través de la atmósfera. Los factores que determinan la temperatura del aire, incluyen, la posición de la tierra con respecto al sol, la presencia de nubes durante el día.

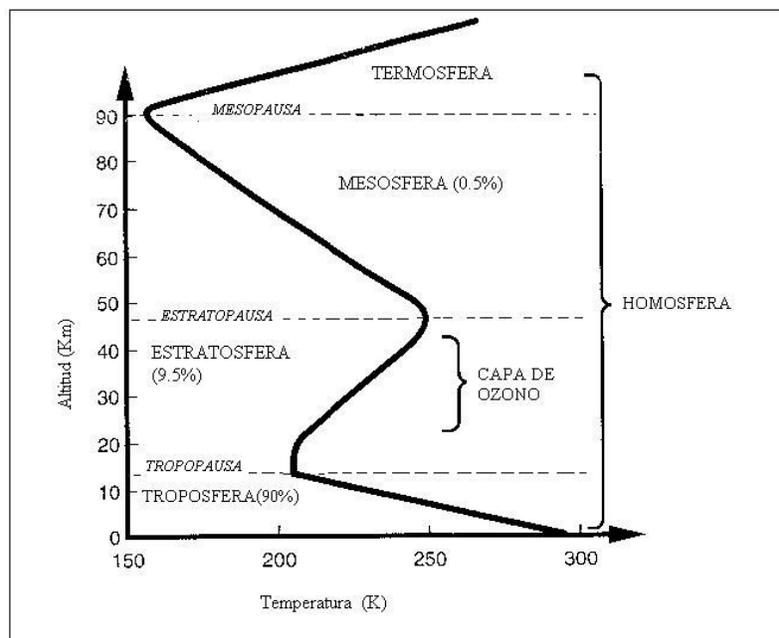


Figura 1.2: Promedio vertical de temperatura, en la estructura de la atmósfera. Esta estructura de temperatura se define para diferentes regiones de la homosfera, que abarca desde la superficie de la troposfera hasta la parte superior de la termosfera. El número entre paréntesis indica el porcentaje, del total de la masa de la atmósfera contenida en cada capa [6].

1.3.2. Presión Atmosférica

La presión se define como la fuerza por unidad de área, ejercida en una superficie por el peso del aire sobre la superficie. Dicho momentum es función de la energía cinética promedio asociada con las moléculas del aire y proporcional a la temperatura absoluta. A temperaturas elevadas, las moléculas tienen mayor energía cinética como consecuencia de esto la presión atmosférica aumenta [7].

El aire de la atmósfera esta constituido por gases y partículas, pero en su mayoría la masa de aire esta compuesta por gases. Es decir, más el 99 % de la masa está conformada por nitrógeno, oxígeno y otros gases. Así, el oxígeno y el nitrógeno son responsables de la presión, temperatura y la densidad sobre la estructura de la atmósfera. Además, la presión atmosférica decrece exponencialmente conforme aumenta la altitud [5].

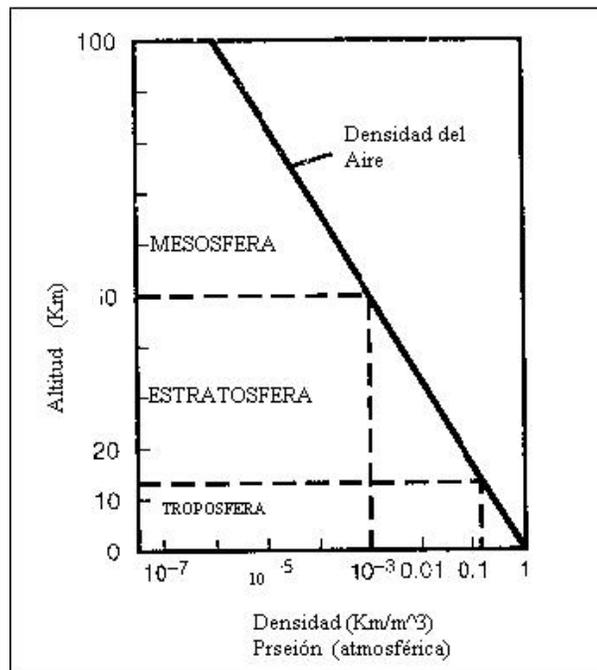


Figura 1.3: Perfil de la densidad del aire sobre la atmósfera de la tierra [6]

1.3.3. Densidad Atmosférica

La densidad de una sustancia, es una simple medida de la masa del material presente dentro un volumen específico. Para el caso del aire, esta variable cambia en función de la altitud. Aproximadamente el 90 % de la masa de la atmósfera se encuentra por debajo de los 12 km de altitud y el 99 % por debajo de los primeros 33 km. La masa total de la atmósfera se estima en 5×10^{18} kg.

La densidad de una sustancia puede determinarse pesando una muestra y dividiéndola entre el volumen o tamaño de la muestra. Para gases, la resultante de la densidad puede expresarse por otros métodos, que algunas veces son más convenientes. La forma de medir la densidad de gases puede ser por medio de dos vías como son la concentración y la razón de mezcla [6].

1.3.4. Gravedad

Esta fuerza contiene a los gases atmosféricos cerca de la superficie terrestre, de acuerdo con la ley de Newton de la gravitación universal. Su importancia radica en retener las moléculas del aire cerca de la superficie terrestre. El aire frío se vuelve más denso y se precipita, mientras el aire caliente menos denso se expande; estos cambios de masa y volumen resultan en movimientos verticales de aire y contribuyen en la circulación del aire del planeta. Además, la gravedad también afecta el tiempo de residencia de los aerosoles atmosféricos.

1.3.5. Radiación Solar

El sol emite energía en forma de ondas electromagnéticas. La energía radiante solar emite y absorbe radiación, a todas las longitudes de onda. Esta llega a la atmósfera de la Tierra a una temperatura de 6000 K, con gran cantidad de energía electromagnética. La cantidad total de energía emitida a la atmósfera terrestre es una constante de $1370 \text{ W/m}^2/\text{s}$, mientras que la recibida por la superficie terrestre es de $343 \text{ W/m}^2/\text{s}$. Esta diferencia de energías es ocasionada a través de ciertos mecanismos y procesos ocurrientes en la atmósfera. Principalmente dicha atenuación de energía solar se debe a la absorción de las diferentes porciones del espectro solar se debe a la absorción de las diferentes porciones del espectro solar por constituyentes atmosféricos como el vapor del agua (H_2O), el Bióxido de Carbono (CO_2), Ozono (O_3) y Oxígeno (O_2), aunados al proceso de reflexión producida en las nubes, y a los aerosoles atmosféricos presentes tanto de origen natural como antropogénico [7, 2].

Como se puede observar, una porción de la radiación solar incidente en la atmósfera, no se recibe en la superficie terrestre. El bióxido de carbono y el vapor de agua principalmente absorben la energía de la región Infrarroja, el Oxígeno absorbe también parte en la región Infrarroja y Visible a una altura mayor a los 100 km con respecto a la superficie terrestre mientras que el Ozono se encarga de absorber la energía proveniente de las regiones Ultravioleta y Visible a una altitud menor a los 60 km.

Durante la noche terrestre es posible observar el espectro de emisión térmica, donde el CO_2 y $H_2O_{(v)}$ son los que absorben mayor energía. La atmósfera es casi transparente en longitudes del infrarrojo en $7 \mu\text{m}$ a $13 \mu\text{m}$, región llamada ventana atmosférica. Cerca del 80 % de la energía térmica emitida por dicha región, escapa al espacio.

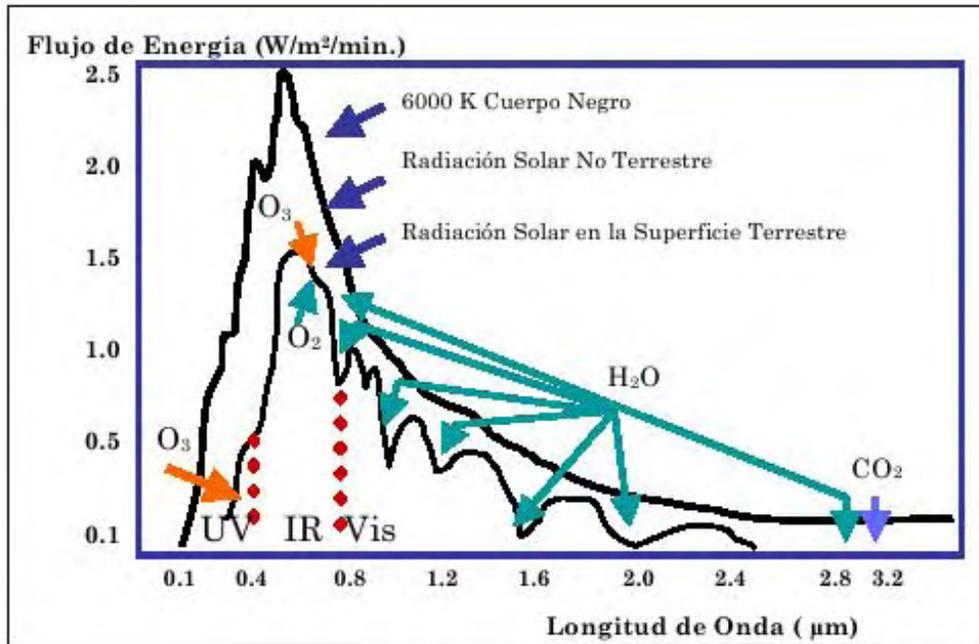


Figura 1.4: Espectro Solar [6]

Es necesario considerar que los demás gases de efecto invernadero aparte del CO_2 y $H_2O_{(v)}$ (O_3 , CH_4 , N_2O y clorofluorocarbonos (CFCs)) presentan grandes bandas de absorción en esta región del espectro. El Vapor de Agua contribuye con absorber 5 veces más la suma de los otros gases de los otros gases de efecto invernadero [7].

Los gases de efecto invernadero absorben los fotones infrarrojos emitidos por el suelo calentado por el sol. la energía de esos fotones no basta para causar reacciones químicas, para romper enlaces covalentes, sino que simplemente aumenta la energía de rotación y vibración de las moléculas implicadas. El exceso de energía es luego transferido a otras moléculas por las colisiones moleculares, en forma de energía cinética, es decir, en forma de calor, aumentando la temperatura del aire.

La tierra absorbe energía proveniente del sol que se convierte en calor, pero al actuar a semejanza de un cuerpo negro también emite energía, a diferentes longitudes de onda. La principal emisión de energía resulta en la región infrarroja del espectro electromagnético en el intervalo de $1 \mu m$ a $30 \mu m$, con un pico en $11 \mu m$.

1.4. Impacto de los Aerosoles en la Atmósfera de la Ciudad de México

La contaminación atmosférica de tipo antropogénica ha venido acompañado al hombre prácticamente desde hace casi 500 años. El primer caso de efectos severos, reconocido históricamente, fue el ocurrido en Londres en diciembre de 1952, donde los altos niveles de contaminantes se asocian con un alarmante incremento en el número de muertes (alrededor de 4000). Este hecho histórico ha ocasionado el interés de autoridades por obtener información acerca de aerosoles atmosféricos y sus efectos al ambiente, debido a las altas concentraciones que presentan diferentes ciudades en el mundo. Las zonas urbanas donde se han presentado altos niveles de contaminantes del aire son: México, Río de Janeiro, Milán, Ankara, Melbourne, Búfalo, Tokio y Moscú, por nombrar algunas [9].

Desde entonces diferentes áreas de estudio (por ejemplo, las ciencias de la tierra, la ingeniería, etc.), se han orientado ampliamente a cumplir intereses de la sociedad. Esta responsabilidad se ha encauzado también a la protección de la salud humana y del ambiente. A partir de este interés desarrollado en los últimos años por tratar de estudiar, conocer, medir, evaluar, minimizar y controlar la emisión de los contaminantes atmosféricos, especialmente en las grandes ciudades, debido a los problemas originados en la salud de los seres vivos, se han diseñado diferentes criterios para su evaluación, así como desarrollado diversas técnicas de monitoreo para definir a corto o largo plazo considerando factores políticos, sociales y económicos, además de los geográficos.

Actualmente son ampliamente conocidos los problemas de contaminación ambiental, en particular del aire, que dan lugar a la acumulación de riesgos para la salud y el bienestar de la población [15]. Gran parte de esos problemas son consecuencia del rápido y desordenado crecimiento urbano y de la industrialización, fenómenos que muchas veces no van acompañados de programas cuyo objetivo sea proteger el ambiente [16].

Dadas las características de composición de los aerosoles atmosféricos, y la información que puede obtenerse con las técnicas analíticas basadas en el acelerador de iones, se ha encontrado que su aplicación en el estudio de aerosoles tiene grandes ventajas. La técnica de Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE) se utiliza en varias áreas de investigación por sus características. En particular, la importancia de estos estudios en el área ambiental arroja resultados importantes acerca de los aerosoles atmosféricos debido a que estos contribuyen en gran medida al deterioro de monumentos [23], edificios y con grandes consecuencias en la salud humana.

La Ciudad de México no es la excepción, y más aún considerando sus grandes inmediaciones, ubicadas dentro del mismo plato topográfico, comúnmente llamado Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM). Resulta ser una región con más de 20 millones de habi-

tantes, con actividad de 35 000 industrias que consumen millones de litros de combustible diariamente y cuenta con un alto parque vehicular. Esto implica respirar mayores cantidades de contaminantes, originados como consecuencia de actividades antropogénicas [11]. El mismo fenómeno ocurre con los motores, principalmente de vehículos, que al no contar con una buena combustión interna promueven una gran actividad fotoquímica precursora directamente de la formación de $PM_{2,5}$ [12].

Más aún, la ZMCM cuenta generalmente con dos temporadas meteorológicas principales: un invierno seco, que origina sistemas de alta presión o anticiclones, promoviendo la formación de inversiones térmicas y un verano húmedo, donde las nubes inhiben la actividad fotoquímica y la lluvia remueve muchos gases traza y partículas suspendidas.

Los estudios de la contaminación en la ZMCM se remontan a los años sesenta [13]. A través de los años ha sido ampliamente estudiada, en función de la composición de los contaminantes del aire que se han presentado, modificado e incrementado. Por fortuna, la calidad del aire ahora se vigila más y las altas concentraciones de contaminantes observadas en los años 60 y 70 ya no se presentan. Si bien se ha logrado disminuir en años recientes contaminantes como Pb, CO_2 , S y CO, existen otros que han aumentado ligeramente, como es el caso del O_3 y las partículas [14]. No obstante, la exposición continua a moderados niveles de contaminantes por largos periodos de tiempo es un fenómeno que se da cotidianamente. Por esta razón ha cobrado gran importancia determinar los efectos causados por estas exposiciones más bajas, así como los efectos por exposiciones prolongadas [10].

Los aerosoles atmosféricos, por ser contaminantes cuya vía de entrada al organismo es la inhalatoria, es de esperarse que sus principales efectos sean en el sistema respiratorio. Así, los efectos más comúnmente reportados en la salud por exposición a la contaminación del aire ocurren en vías respiratorias (enfermedad pulmonar obstructiva crónica, neumonía, etc.), y en el sistema cardiovascular (arritmias, infartos, etc.). De hecho, la composición de los contaminantes y el efecto agudo en la mortalidad es el efecto tóxico que más se ha investigado recientemente. Asimismo, en los últimos años se monitorea con más detalle a los grupos poblacionales que son más susceptibles: los niños, personas de la tercera edad y asmáticos [9].

En la ZMCM, los niveles elevados de agentes contaminantes del aire se asocian con efectos a la salud. Por esta razón, aumenta la preocupación sobre los efectos a largo plazo de exposición crónica de niños sanos a contaminantes atmosféricos y los efectos sobre el sistema respiratorio que son resultado de esta exposición. Durante el día, los niños y adolescentes son en particular los que están expuestos a las concentraciones en niveles máximos por las actividades que desarrollan cotidianamente [17, 18].

Los aerosoles han despertado interés en muchos grupos de investigación y han tratado de estudiarlos, desde numerosos puntos de vista. Dichos trabajos presentan información importante acerca de los aerosoles, como las emisiones producidas por plantas de producción de energía eléctrica [19], que utilizan combustibles fósiles o preferentemente la quema de combustibles,

produciendo altas concentraciones de contaminantes, pero la naturaleza también contribuye a la contaminación atmosférica, como las emisiones del volcán Popocatepetl [20, 21]. Ciertas emisiones volcánicas producen aerosoles secundarios, por la reacción de SO_2 volcánico con otros gases o partículas [22].

Por otro lado, algunas de las partículas tienen tamaños menores que $10 \mu m$, y pueden penetrar el tracto respiratorio humano. Las más pequeñas tienen la posibilidad de llegar hasta los pulmones y depositarse en los alvéolos. Como es de esperar, si las partículas contienen algún compuesto o elemento químico tóxico, habrá daños a la salud de las personas que respire tales aerosoles. Más aún, los aerosoles con dimensiones de alrededor de $2.5 \mu m$ tienen la propiedad de dispersar la luz visible muy eficientemente [33]. El efecto observado es el de la disminución en la visibilidad, hecho al cual (desafortunadamente), parece ser que los habitantes de las grandes zonas urbanas y en particular de la Ciudad de México ya están acostumbrados. [34] Por esta razón, la importancia de realizar estudios sobre aerosoles atmosféricos basados en técnicas de origen nuclear por medio de un acelerador de partículas, pues dan información cualitativa y cuantitativa sobre los elementos que constituyen a los aerosoles. Además se han realizado investigaciones en materia de contaminación atmosférica desde principios de la década de los noventa, con resultados satisfactorios basados en Emisión de Rayos-X Inducida por Partículas (PIXE) [37, 38].

Los aerosoles atmosféricos tienen diversos orígenes. Las fuentes emisoras se pueden dividir en naturales y antropogénicas. Las naturales incluyen el polvo derivado del suelo, partículas que se desprenden del mar (o aerosoles marinos), material orgánico, erupciones volcánicas e incendios forestales, entre otras. Las fuentes antropogénicas comprenden las industrias, los automóviles, los incineradores domésticos, la quema intencional de campos y bosques [35].

Existen diferencias fundamentales en las propiedades de los aerosoles producidos por diferentes fuentes. En general, los aerosoles naturales tienen dimensiones mayores que $2.5 \mu m$, mientras los antropogénicos son finos, es decir, presentan tamaños menores que dicho valor. Además, las características químicas son distintas, por lo común, para cada fuente, hecho que de alguna manera funciona como distintivo. Hay elementos químicos que aparecen típicamente en las emisiones de algunas fuentes y no lo hacen en otras. En la tabla 6.1 hay ejemplos de este hecho. Como puede verse, algunos de ellos son nocivos para la salud humana, la flora, la fauna (como V, Cr, Zn, Pb) o que afectan la visibilidad (el caso del S).

Tabla 1.2: Fuentes y elementos encontrados en aerosoles atmosféricos [41]

Fuentes	Elementos
Suelo	Al, Si, K, Ti, Mn, Fe, Sr
Humo	K
Automóviles (gasolina)	C, Br, Pb
Combustóleo	V, Ni
Quema de carbón mineral	S, As
Industrias	Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Pb
Sal marina	Na, Cl
Incineradores de desperdicios	As, Br, Zn
Sulfatos	H, N, O, S

Si bien la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) se encarga de monitorear las PM_{10} , desde hace casi 11 años, sólo obtiene datos de tipo cuantitativo en cuanto a su concentración másica. Por eso es necesario obtener información más detallada en su composición, como la que puede ser obtenida mediante la técnica de Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE). Las principales ventajas de dicho método son: la alta sensibilidad de respuesta (1 ng del elemento medido por m^3 de aire medido), la posibilidad de obtener información acerca de más de 20 elementos simultáneamente (con números atómicos mayores que 13), y el ser una técnica no destructiva, con lo que da la oportunidad de poder complementar su información con otras técnicas nucleares para los elementos no medidos [28].

Como se explicó antes, en un análisis con PIXE se tiene información sobre las variaciones en los contenidos de los elementos encontrados en los aerosoles. En primer lugar se calculan las variaciones temporales de las concentraciones. Aquí se puede observar si el contenido de algún elemento cambia en ciertos días de la semana, como por ejemplo algún trazador industrial por la actividad fabril. Con estudios a largo plazo, es posible conocer el comportamiento según las estaciones del año.

Con la técnica PIXE es posible realizar comparaciones entre concentraciones promedio medidas para diferentes sitios de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, sobre muestras de aerosoles y junto con una técnica estadística llamada análisis de varianza, permite establecer que las concentraciones de los elementos representativos pueden ser iguales o no. Además, se puede determinar qué tipo de partículas ($PM_{2,5}$ ó PM_{10}) son los contribuyentes más importantes a la masa total [29].

Una vez que se ha medido un conjunto de concentraciones elementales en los aerosoles atmosféricos, existen varios métodos para la interpretación de los resultados, algunos de ellos basados en la estadística multivariada. Por ejemplo, considerando que ciertos elementos se esperan en sólo uno o dos tipos de fuente emisora, es posible tratar de reconstruir la contribución de esas fuentes, suponiendo que sus emisiones tienen ciertas características químicas, es decir, sólo aparecen como determinados compuestos. Así pues, se pueden combinar las concentra-

ciones de Al, Si, K, Ca, Ti y Fe para evaluar una contribución de polvo de suelo, que permita identificar los tipos de polvos que se encuentran más comúnmente en la zona centro y sus posibles fuentes, suponiendo que estos elementos se observan como óxidos en dicho polvo [27, 40]. Con estos datos es posible crear grupos que se asocien, con certeza, a fracciones de masa de los contaminantes medidos a sus fuentes de emisión. Estos estudios han sido aplicados con éxito en la Ciudad de México desde principios de los años noventa [30, 36, 38].

Otros autores han encontrado resultados similares en los últimos años en la atmósfera de la Ciudad de México [24, 25, 26], lo que demuestra que la técnica mencionada es de una alta confiabilidad y reproducibilidad para la obtención de concentraciones elementales en muestras de aerosoles. Así mismo, dicha información se puede utilizar para llevar a cabo investigaciones en otras áreas relacionadas con la contaminación ambiental donde estén involucrados los aerosoles atmosféricos [39].

Esta información también se puede emplear para realizar comparaciones con otros trabajos en donde se utiliza el análisis vía PIXE, arrojando resultados en cuanto a las concentraciones elementales promedio e identificando posibles fuentes de emisión y así poder dar seguimiento a contaminantes que presenten un comportamiento distinto a partir de trabajos previos.

[30, 31, 32, 27]

Referencias

- [1] Hinds W.C. "Aerosol Technology Properties Behavior and Measurement of Airborne Particles". John Wiley and Sons, Inc. E.U.A. 1999.
- [2] Liou Kuo-nan., "An introduction to atmospheric radiation", Amsterdam, Academic, 1980.
- [3] Seinfeld J.H. "Contaminación Atmosférica. Fundamentos físicos y químicos" Mc Graw Hill, Madrid, España. 1978.
- [4] Terres-Speziale A.M, Mendez M.M., Hernández T.A., Martínez M.E., "Contaminación Atmosférica e Infección Respiratoria en la Ciudad de México". Patología, 43, vol 3, págs 104-112, 1996.
- [5] Mark Z. Jacobson, "Atmospheric pollution History, Science and regulation", Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
- [6] Turco P. R., "Earth Under Siege, from Air Pollution to Global Change" Oxford University Press. págs. 15-16, 2002.
- [7] Godish T., "Indoor Air Pollution Control" Lewis Publisher, E.U.A, 1988.
- [8] Galindo T. S., "Análisis elemental de aerosoles atmosféricos en un sitio de la zona norte de la Ciudad de México mediante PIXE" , Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM. 2004.
- [9] Rosales J. A., Torres M., Olaiz G., Borja V., "Los efectos agudos de la contaminación del aire en la salud de la población: evidencias de estudios epidemiológicos", Salud Pública, vol. 43, págs: 544-555, 2001.
- [10] Moller L., Schuetzle D., Autrup H., "Future research needs associated with the assessment of potential human health risk from exposure to toxic ambient air pollutants" Environ. Health Perspect, 102 suppl. 4, págs: 193-210, 1994.
- [11] Garza G., "Uncontrolled Air Pollution In Mexico City" Cities vol.13, págs: 315-328, 1996.

- [12] Beaton S., Bishop G., Stedman D., "Emission Characteristics of Mexico City vehicules" *Journal of the Air & Waste Management Association*. vol 42, págs: 1424-1429, 1992.
- [13] Bravo H., "Variation of different pollutants in the atmosphere of Mexico" *Journal of the Air Pollution Control Association*. vol. 10, págs: 447-449, 1960.
- [14] Molina M., Molina L., "Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment" *Kluwer Academic Publishers, Netherlands*, 2002.
- [15] Romieu I., Mage D.T., Zail O., "Estudios epidemiológicos sobre los efectos en la salud por la contaminación del aire de origen vehicular. Contaminación atmosférica causada por vehículos automotores." *Ginebra: Organización Mundial de la Salud*, 1995.
- [16] Departamento del Distrito Federal/ Gobierno del Estado de México / Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca / Secretaría de Salud. "Programa Integral contra la Contaminación Atmosférica de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México", DDF/Gobierno del Estado de México/SEMARNAP/SSA, México D.F., 1990.
- [17] Villareal A., Acuña H., Villareal J., ats., "Assessment of physical education time and after-school outdoor time in elementary and middle school students in south Mexico city: The dilemma between physical fitness and the adverse health effects of outdoor pollutant exposure", *Archives of Environmental Health*, vol. 57, 2002.
- [18] Lacasaña M., Aguilar C., Romieu I., "Evolución de la contaminación del aire e impacto de los programas de control en tres megaciudades de América Latina", *Salud Pública de México*, vol. 41, 1999.
- [19] López M., Zuk M., Garibay V., Tzintzun G., Fernández A., "Health impacts from power plant emissions in Mexico" *Atmospheric Environment*, vol 39, págs:1199-1209, 2005.
- [20] Juárez A., Gay C., Flores Y., "Impact of the Popocatepetl's volcanic activity on the air quality of Puebla City, Mexico" *Atmósfera*, vol. 18, págs:57-69, 2005.
- [21] Jiménez C., Raga G., Baumgardner D., Castro T., Rosas I., Báez A., Morton O., "On the composition of airborne particles influenced by emissions of the volcano Popocatepetl in Mexico" *Natural Hazards*, vol.31, págs:21-37, 2004.
- [22] Raga G., Kok G., Baumgaedner D., Báez A., Rosas I., "Evidence for volcanic influence on Mexico City aerosols" *Geophysical Research Letters*, vol. 26, 1999.
- [23] Miranda J., Gallardo M., Grimaldi D., Román J., Ruvalcaba J., Ontalba M., Morales J., "Pollution effects on stone benches of the Eagle Warriors Precinct at the Major Temple, Mexico City" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol 150, págs: 611-615, 1999.

- [24] Aldape F., Flores M., "Source apportionment of fine airborne particulate matter collected in the Mexico City metropolitan area" International Journal of PIXE, vol.14, págs:147-160, 2004.
- [25] Aldape F., Flores M., "Elemental composition and source identification of $PM_{2,5}$ particles collected in Downtown Mexico City", International Journal of PIXE, vol.15 págs:263-270, 2005.
- [26] Miranda J., Barrera V., Espinosa A., Galindo S., Meinguer J., "PIXE analysis of atmospheric in Mexico City", X-Ray Spectrometry, vol 34, págs: 315-319, 2005.
- [27] Miranda J., Barrera V., Espinosa A., Galindo S., Meinguer J., Nuñez-Orozco A., Montesinos R. C., Leal-Castro A., "PIXE analysis of atmospheric aerosols from three sites in Mexico City", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 219-220, págs: 157-160, 2004.
- [28] Miranda J., Zironi E., Michaelian K. "Notas del Primer Curso Regional sobre Aplicaciones de los Aceleradores de Partículas" IFUNAM, México, 1993.
- [29] Paredes R., López A., Miranda J., Andrade E., "Comparative Study of Elemental Contents Atmospheric Aerosols from three Sites in Mexico City Using PIXE" Rev. Int. Contam. Ambient. vol 13, págs: 81-85, 1997.
- [30] Vega E., García I., Apam D., Ruíz M., "Application of Chemical Mass Balance Receptor Model to Respirable Particulate Matter in Mexico City" Air Waste Manage. vol 47, págs: 524-529, 1997.
- [31] Miranda J., Crespo I., Morales A., "Absolute Principal Component Analysis of Atmospheric Aerosols in Mexico City" Environ. Sci. & Pollut. vol 7, págs: 14-18, 2000.
- [32] V. Barrera, "Caracterización elemental de PM_{15} y $PM_{2,5}$ para la identificación de fuentes contaminantes en la ZMCM". Tesis Maestría, Posgrado de Ingeniería, UNAM, 2005.
- [33] Eidels Dubovoi S., "Aerosol impacts on visible light extinction in the atmosphere of Mexico City" Science of the Total Environment, vol 287, págs:213-220, 2002.
- [34] Baumgardner D., Raga G., Kok J., Rosas I., Báez A., Novakov T., "On the evolution of aerosol properties at a mountain site above Mexico City" Journal of Geophysical Research, vol 105, págs: 243-253, 2000.
- [35] Prospero M., Charlson R., Mohnen V., Jaenicke R., Delaney A., Moyers J., Zoller W., "The Atmospheric Aerosol System: An Overview" Rev. of Geophys and Space Phy. vol 21, págs: 1607-1629, 1983.

- [36] Miranda J., Cahill T., Aldape F., et al. "Determination of Elemental concentrations in atmospheric aerosols in Mexico City using: Proton Induced X-ray Emission, Proton Elastic Scattering and Laser Absorption". *Atmospheric Environment*, vol. 28, págs: 2299-2306, 1994.
- [37] Aldape F. Flores J. Díaz R. Morales J., Cahill T. Saravia L, "Seasonal Study of the Composition of Atmospheric Aerosols in Mexico City", *International Journal of PIXE*, vol 1, págs: 355-371, 1991.
- [38] Aldape F. Flores J. Díaz R. Miranda J., Morales J., Cahill T., "Two year Study of Elemental Composition of Atmospheric Aerosols in Mexico City", *International Journal of PIXE*, vol 1, págs: 373-388, 1991.
- [39] Osornio A., Bonner J., Alfaro E., Martínez L., García C., Ponce S., Miranda J., Rosas I., "Proinflammatory and cytotoxic effects of Mexico City air pollution particulate matter in vitro are dependent on particle size and composition", *Environmental Health Perspectives*, vol 111, págs:1289-1293, 2003.
- [40] Vega E., Mujica V., Reyes E., Sánchez G., Chow J., Watson G., "Chemical Composition of Fugitive dust emitters in Mexico City" *Atmospheric Environment*, vol 35, págs: 4033-4039, 2001.
- [41] J. Miranda. "Protocolo para el Análisis Elemental de Aerosoles Atmosféricos Empleando Aceleradores de Partículas". Instituto de Física, UNAM. Ciudad de México, 1999.

Capítulo 2

Análisis Elemental de Aerosoles Atmosféricos

2.1. Definición de Análisis Elemental

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

2.2. Técnicas de Análisis de Aerosoles

Hasta finales de la década de los sesenta, los métodos de análisis predominantes para evaluar el material particulado y los contaminantes gaseosos presentes en la atmósfera se limitaban al uso de técnicas como titulación, la colorimetría, la polarografía y la difracción de rayos X. Con el paso del tiempo y con la aplicación de técnicas en desarrollo pertenecientes a otras áreas de investigación, el análisis de contaminantes, alcanzó un carácter cada vez mas exhaustivo, profundo y preciso.

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

El principio de operación de un acelerador electrostático radica en proporcionar energía a partículas cargadas aplicando un campo eléctrico constante generado por un electrodo de alta tensión llamado terminal. Este alto potencial, en el caso del acelerador de partículas electrostático tipo Peletrón (como el perteneciente al IF-UNAM), se produce con un proceso de doble

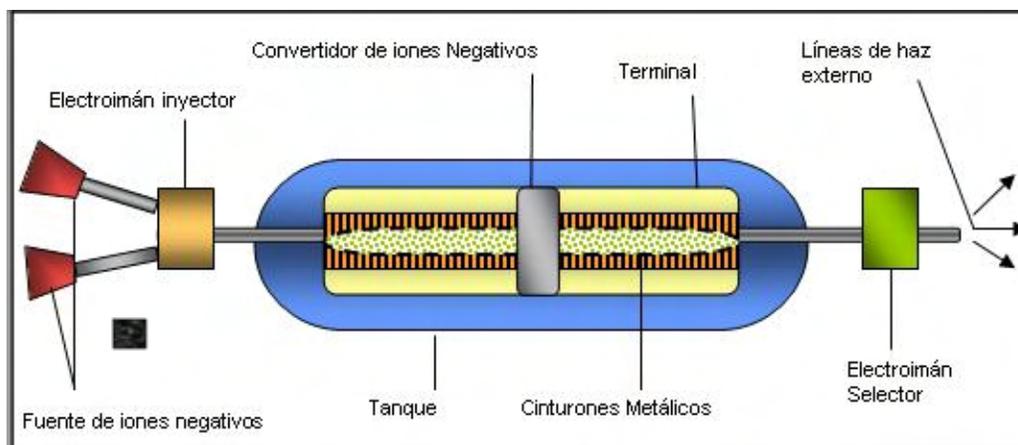


Figura 2.1: Esquema del Acelerador de Partículas tipo Peletrón [1]

aceleración de iones, debido al transporte de cargas eléctricas a la terminal mediante un rápido movimiento de una cadena o cinturón de barras metálicas y plásticas alternadas. La carga acumulada incrementa uniformemente la tensión de la terminal.

Por otro lado, este dispositivo posee una fuente de iones negativos, externa al tanque del acelerador. Esta terminal atrae estos iones negativos proporcionándoles una energía eV , donde e es la carga del electrón y V es el potencial de la terminal. En el centro del tanque existe un convertidor de iones negativos en iones positivos llamados *stripper*, que puede ser una nube de baja presión o de una pequeña lamina de carbono. Estos iones son acarreados por la terminal, por lo cual se suma una energía neV al haz de iones, siendo n el estado de carga del ion o el número de electrones que perdió [1].

A medida que se conocieron más detalladamente las propiedades del núcleo, fue necesario construir aceleradores que suministraran cada vez mayores energías a las partículas. De esta manera, los diversos grupos de investigación se dedicaron a la búsqueda de aplicaciones de estos aceleradores y poco a poco fueron apareciendo técnicas analíticas de diversos tipos, siempre basadas en los mismos.

De este modo, surgieron métodos como la espectrometría por retrodispersión de Rutherford (conocida como RBS, por sus siglas en inglés), el análisis con reacciones nucleares (NRA), la emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE), el análisis por detección de retrocesos elásticos (ERDA), el análisis por dispersión elástica de protones (PESA), y la emisión de rayos gamma por partículas (PIGE) [2]. Entre estas técnicas, algunas han sido con frecuencia utilizadas recientemente para la caracterización de aerosoles. En la tabla 2.1 se mencionan algunas técnicas útiles para el estudio de aerosoles atmosféricos.

Tabla 2.1: Técnicas analíticas por haces de Iones usadas en el estudio de aerosoles

Técnica analíticas por haces de Iones	Elementos a cuantificar	Limite inferior de Detección sugerido
Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE)	Elementos a cuantificar desde (Na hasta U)	1 ng/m^3
Emisión de Rayos Gamma Inducida por Partículas (PIGE)	Elementos ligeros (Li, B, Na, Mg, Al, Si)	50 ng/m^3
Análisis por Dispersión Elástica de Protones (PESA)	análisis de Hidrógeno	20 ng/m^3
Espectrometría por Retrodispersión de Rutherford (RBS)	Elementos muy ligeros (C, N, O)	100 ng/m^3

En la figura 2.2 se muestra esquemáticamente el principio de cada una de las técnicas basadas en haces iónicos, que pueden complementar los estudios, de tal forma que es posible obtener información de la mayoría de los elementos de la tabla periódica y considerando que un haz de iones siempre incide y que el blanco siempre emerge algún tipo de radiación, característico de cada técnica.

Tomando en consideración lo ya mencionado no es difícil comprender como es que en el presente estas técnicas han encontrado un campo de aplicación muy fértil compartiendo intereses con disciplinas cercanas tales como la química, la ingeniería, la biología, la medicina, y la arqueometría, por citar algunas. Estas técnicas basadas en el uso de aceleradores de partículas son ideales en el estudio de aerosoles atmosféricos, pues además de su eficiencia no requieren la preparación de una muestra y es posible cuantificar nanogramos de un elemento por cada unidad de área en un filtro de depósito en corto tiempo. El intervalo de los elementos detectables cubre la mayor parte de tabla periódica y se hace de forma simultánea [4]. En general son cuatro las técnicas más utilizadas en el estudio analítico de aerosoles atmosféricos (Tabla 2.1).

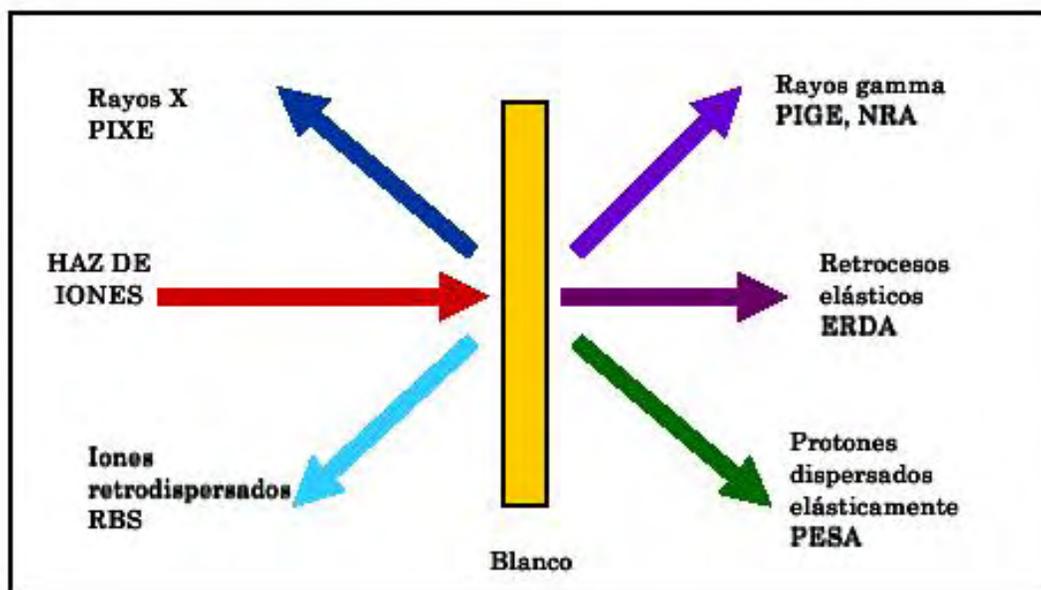


Figura 2.2: Radiaciones emitidas por un blanco para cada una de las técnicas analíticas de origen nuclear [3]

2.3. Emisión de Rayos X inducida por partículas (PIXE)

2.3.1. Principios Físicos

La técnica nuclear PIXE (Emisión de Rayos X inducida por Partículas) fue introducida por S. A. E. Johansson en los años 70 desde entonces su uso ha sido muy amplio y efectivo en diversas disciplinas. En la actualidad su instrumentación no ha dejado de ser objeto de investigación y de innovación constante. A medida que se ha desarrollado la medición de los aerosoles atmosféricos, es necesario conocer con mayor detalle, la identificación y las contribuciones de los contaminantes en su estado elemental, es decir, la medida del contenido de cada elemento y su posible contribución al total de la masa medida. Por esta razón, su análisis debe de contar con una alta exactitud y sensibilidad. Esto resulta particularmente importante cuando se efectúan análisis con técnicas multielementales, como la emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE). La técnica PIXE es un método de origen nuclear ampliamente utilizado en muchas ramas de la ciencia; una de ellas en el estudio de aerosoles atmosféricos, que ha generado buenos resultados en muchos lugares del mundo.

Esta técnica analítica tiene su fundamento físico en la ionización de capas internas de un átomo blanco por la incidencia de un ion positivo, y la subsecuente desexcitación del átomo por el decaimiento de un electrón desde una capa superior, para cubrir dicha vacante, con la emisión de un fotón de rayos X para eliminar el exceso de energía en el átomo (figura 2.3). Para esto,

se irradia el objeto con un haz de partículas cargadas, lo cual a nivel atómico tiene el efecto de expulsar algunos electrones de las capas más cercanas al núcleo de los átomos.

Como consecuencia, los electrones de capas externas tienden a ocupar dichos lugares, emitiendo en el proceso rayos X que son característicos de cada átomo. El proceso puede originar alternativamente la emisión de un electrón llamado Auger y un fotón de rayos X (efecto Auger radiactivo) [1]. La energía que tiene el fotón emitido es característica del elemento en cuestión. Así con la medición de la energía, se puede identificar dicho elemento.

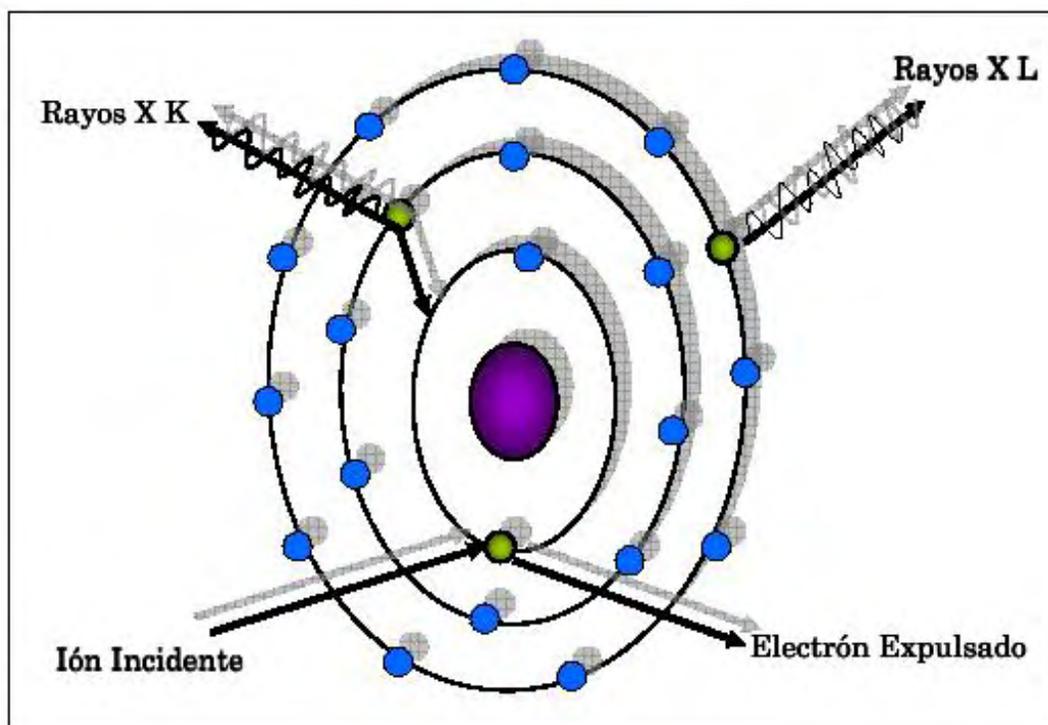


Figura 2.3: Principio físico fundamental de PIXE [5]

El haz de partículas se genera mediante un acelerador de partículas, y se conduce a través de una línea al vacío hasta una cámara de irradiación. Un detector de rayos X remite la información al computador donde la información es procesada para obtener un espectro característico.

A los rayos X ó a los electrones Auger producidos se les identifica en términos de la capa de la cual se removió el electrón original. De esta forma, si la transición ocurre hacia una capa **K** (número cuántico principal $n=1$) se llama línea **K**, si el electrón que ocupa el el lugar proviene de la capa **L**, la transición es K_{α} , y si proviene de **M** es K_{β} . Además, si la transición es en una capa **L** (número cuántico principal $n=2$) será una línea **L** y así sucesivamente, dicho proceso se puede observar en la figura 2.4 [1].

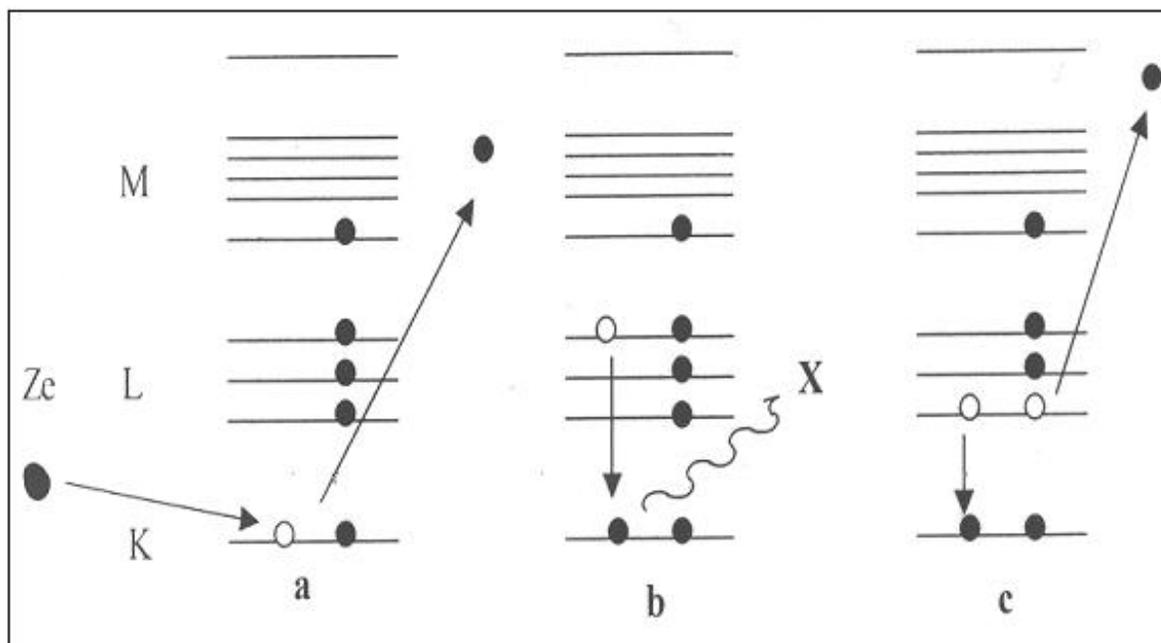


Figura 2.4: Proceso de generación de rayos X y emisión de electrones Auger. a) Generación de una vacante en la capa K por incidencia de un ion. b) Emisión de rayos X por una transición de un electrón a la vacante. c) Emisión de un electrón Auger por una transición electrónica a la capa K [6].

El electrón que llena la capa puede provenir de un gran número de subcapas, limitando solamente por las reglas de selección en transiciones atómicas. Esto hace que aparezca una cierta cantidad de líneas K, de líneas L, etc., que deben ser indentificadas. Dicha identificación se hace con base en la intensidad relativa que cada una de estas líneas tiene dentro de su grupo. De esta forma, la línea K más intensa será la línea K_{α} y la siguiente es la K_{β} . Cada línea puede a su vez, estar compuesta por cierto número de transiciones que se reconocen por un subíndice (1, 2, 3, ...), existiendo así líneas $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $L_{\beta 1}$, $L_{\beta 2}$, para cada electrón.

En la siguiente figura 2.5 se muestra la nomenclatura llamada *Siegbahn*. En ella se puede observar que la máxima energía que se puede producir de un fotón de la serie K, es cuando la vacante la ocupa un electrón libre. Las vacantes creadas en las capas más externas debido al electrón caído en la capa K, se llenarán subsecuentemente y se emitirán los rayos característicos de las series L, M, N, etc. La energía aumenta en función del número atómico de los elementos.

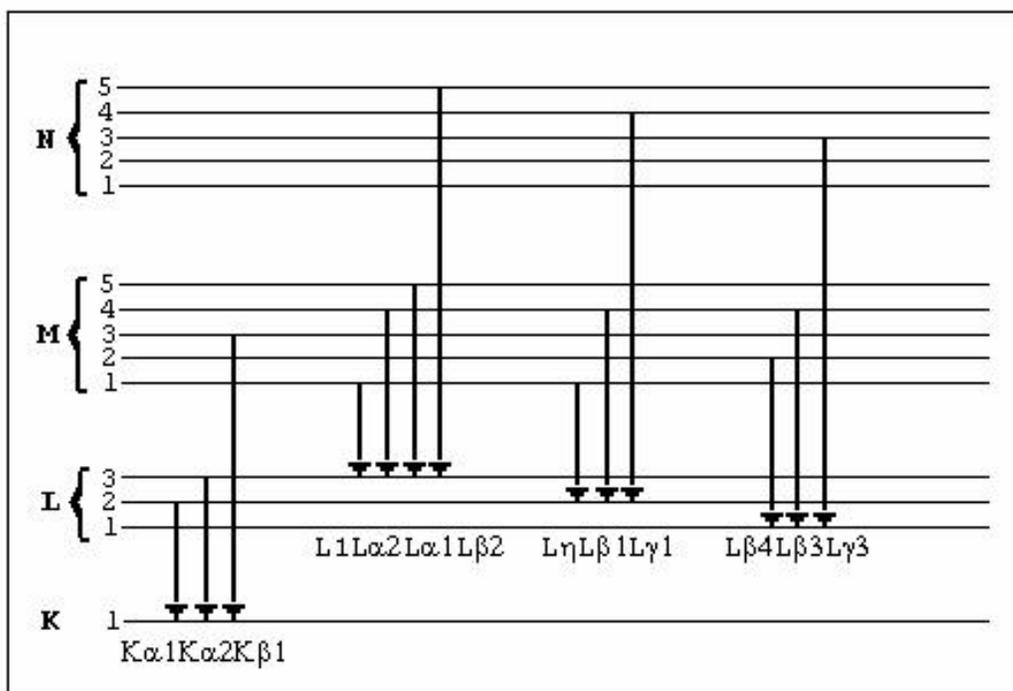


Figura 2.5: Transiciones atómicas para el análisis con PIXE [5]

Como se puede observar, cada grupo de rayos X K ó L está compuesto por una serie de diferentes líneas. La intensidad de rayos X de una misma serie depende de la probabilidad de que ocurra esta transición entre todas. Generalmente la energía de los rayos X aumenta con el número atómico [9]. De esta forma los rayos X característicos emitidos de la muestra se supepondrán a un continuo, originando un espectro compuesto de muchas líneas de rayos X característicos. El principal parámetro analítico (concentración mínima detectable) se determina por el cociente de intensidad entre las líneas características y el fondo continuo.

2.3.2. Sección Eficaz de Producción de Rayos X

La sección eficaz de producción de rayos X se define como la probabilidad de producir los rayos X característicos por la incidencia de las partículas cargadas. Existen varios modelos para su predicción. Sin embargo el que más se acerca a los resultados experimentales es la aproximación ECPSSR [1]. La sección eficaz es una magnitud física que depende del proyectil, su energía, de incidencia y del átomo específico. Para las líneas K se relacionan con la probabilidad de ionizar el átomo o sección eficaz de ionización, a través de la ecuación:

$$\sigma_{x.i} = \sigma_{I,K} \omega_K P_i \tag{2.1}$$

donde:

$\sigma_{x,i}$ =Sección eficaz de producción de rayos X

$\sigma_{I,K}$ =Sección eficaz de ionización

ω_K =Producción de fluorescencia

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

Así mismo:

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

En el caso de PIXE la excitación se produce generalmente con protones y en ocasiones, con otros iones más pesados. En la figura 2.6 se esquematizan las secciones eficaces de ionización en las capas K y L en función de la energía de incidencia y de los átomos irradiados. En general se observa una disminución en la sección eficaz de ionización cuando se incrementa el número atómico Z.

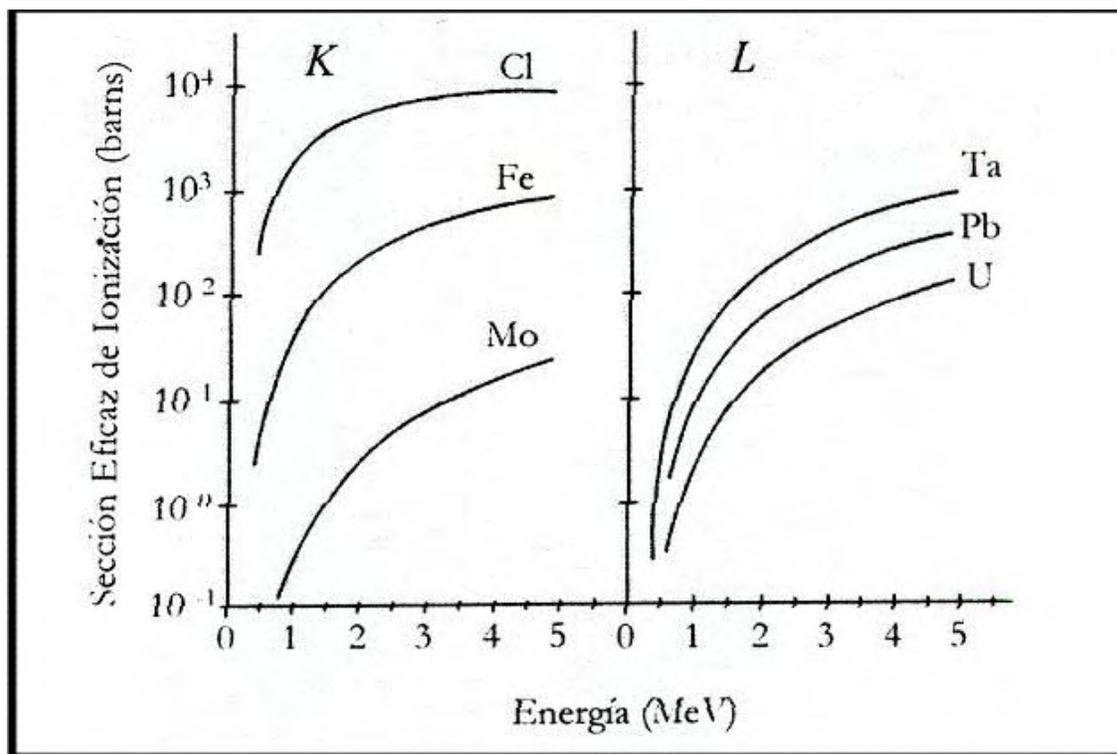


Figura 2.6: Secciones eficaces de ionización de las capas k y L para protones en función de su energía de incidencia y del número atómico del átomo irradiado [10]

No todas las ionizaciones conducen a la emisión de rayos X, ya que existen fenómenos competitivos como la emisión de electrones Auger y las transiciones de *Coster-Kroing* que ocurren en las capas superiores a la K, donde una vacante pasa a una subcapa inferior sin emitir radiación. El conocimiento preciso de las secciones eficaces de ionización y producción de rayos X es indispensable para efectuar correctamente un análisis multielemental cuantitativo con PIXE.

2.3.3. Atenuación de Rayos X en la Materia

Un factor muy importante que también debe tomarse en cuenta para un análisis con PIXE es la atenuación de los rayos X al salir del material. Los fotones (rayos X ó γ) interactúan con la materia por absorción y por dispersión. La absorción ocurre cuando el fotón cede toda la su energía al medio y desaparece en una única interacción (efecto fotoeléctrico). En la dispersión, el fotón cede una parte de su energía a los electrones del medio por lo que después de la interacción la energía del fotón es menor y cambia su dirección (efecto Compton). Cuando un haz monoenergético de rayos X atraviesa un material monoelemental, su intensidad con la distancia atravesada, denotada como x , cambia según la ecuación:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.3)$$

donde I_0 es la intensidad inicial de los rayos X y μ es el coeficiente de atenuación lineal del elemento, sus unidades son cm^{-1} . Los rayos X transmitidos en un medio de espesor x serán:

$$T = \left(\frac{I}{I_0} \right) = e^{-\mu x} \quad (2.4)$$

El coeficiente inicial de atenuación lineal μ expresa la probabilidad de interacción por unidad de longitud de los fotones en el medio y se relacionan con las secciones eficaces de efecto fotoeléctrico σ_F , efecto *Compton* σ_C y producción de pares σ_P mediante la siguiente expresión:

$$\mu = (\sigma_F + \sigma_C + \sigma_P) \rho \left(\frac{N_0}{A} \right) \quad (2.5)$$

La constante de proporcionalidad involucra a la densidad del material ρ , al número de Avogadro N_0 , y a la masa atómica del elemento A expresada en gramos (g). La importancia de cada uno de los procesos mencionados anteriormente depende de la energía del fotón. Para PIXE el fenómeno predominante es el efecto fotoeléctrico. Como las secciones dependen de la energía del fotón, el coeficiente de atenuación lineal μ también es una función de dicha energía.

El coeficiente de atenuación másica se define como μ/ρ y no depende del estado físico o químico del material. Cuando se emplea el coeficiente de atenuación másica, la ley de la atenuación de los rayos X en la materia se expresa de la siguiente forma:

$$I = I_0 e^{(\frac{\mu}{\rho})\rho x} \quad (2.6)$$

Si se trata de un material homogéneo compuesto por diferentes elementos, se puede emplear la aditividad lineal de los coeficientes de atenuación másica:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = \sum C_i \left(\frac{\mu_i}{\rho_i}\right) \quad (2.7)$$

donde C_i es la concentración en masa del elemento i . Es importante mencionar que en la regla de aditividad anterior se ignoran los efectos moleculares, químicos o cristalinos del material. Los efectos de atenuación tanto teóricos como experimentales pueden consultarse en diversas publicaciones [7]

2.3.4. Análisis Cuantitativo

Al llevar a cabo un análisis con PIXE se presentan tres tipos de blancos, principalmente: el delgado, el intermedio y el grueso. La diferencia entre cada uno se debe a la pérdida de energía de los iones en el blanco y la atenuación que los fotones de rayos X puedan sufrir dentro del mismo blanco. Las muestras de aerosoles atmosféricos analizados son considerados blanco delgado, por lo que se describe brevemente el análisis cuantitativo en blanco delgado.

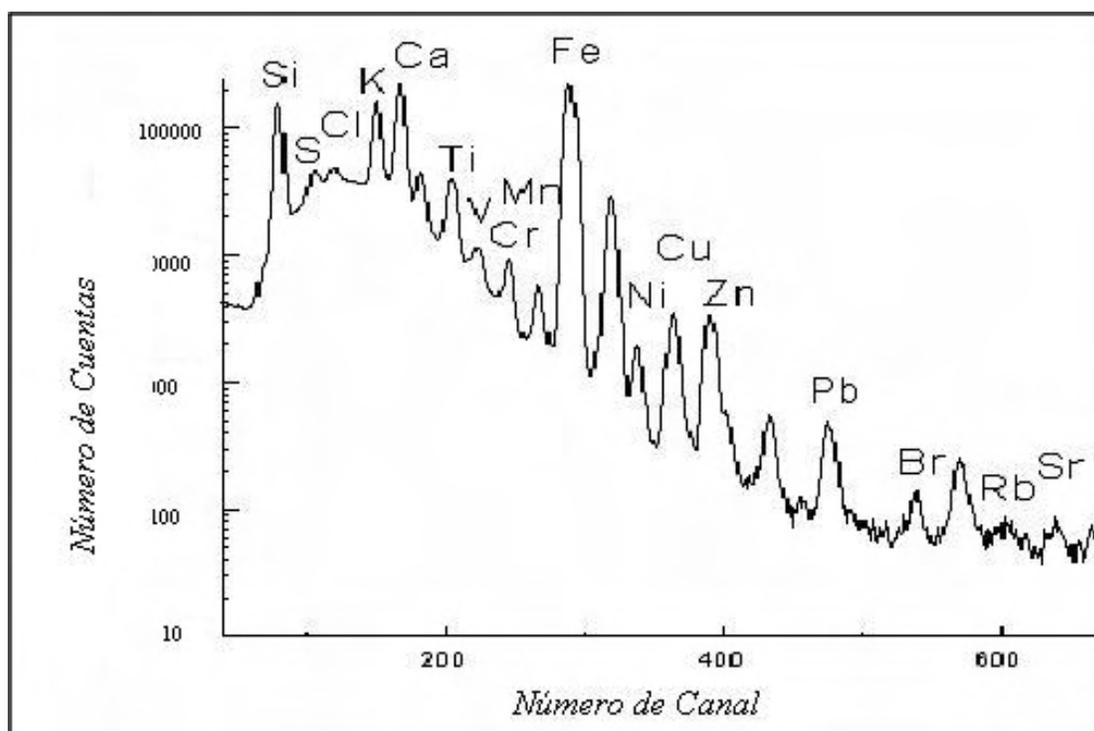


Figura 2.7: Aspecto de un espectro con PIXE, en el análisis de aerosoles atmosféricos [11].

En este caso es posible ignorar los dos fenómenos descritos en las secciones anteriores, pues la pérdida de energía del proyectil al atravesar la muestra es mínima, al igual que la atenuación de los rayos X emitidos por el blanco [1].

En esta aproximación, el número de fotones de rayos X denotado como Γ_0 para una línea determinada de un elemento con número atómico Z , es:

$$\gamma_0(Z) = \left(\frac{N_p M(Z)}{S} \right) \left(\frac{\sigma_Z(E_0) \omega_Z b_Z^\alpha \varepsilon_Z N_0}{A_Z} \right) \quad (2.8)$$

en donde N_p es el número de proyectiles que incidieron sobre la muestra, $M(Z)$ es la masa del elemento Z , A_z es la masa atómica del elemento, ω_Z es la producción de fluorescencia de los rayos X (K ó L), b_z es la fracción de rayos X, K ó L totales que aparecen como K_α ó L_α , ε_Z es la eficiencia absoluta del sistema de detección para la línea en cuestión, N_0 el número de Avogadro, $\sigma_z(E_0)$ es la sección eficaz de ionización a la energía de incidencia de los proyectiles E_0 y S es la sección transversal del haz, que se supone con una distribución de carga uniforme.

Usualmente en el caso del blanco delgado, se define su *sensibilidad*, $K(Z)$, de la siguiente forma.

$$K(Z) = \left(\frac{\sigma_Z(E_0) \omega_Z b_Z^\alpha \varepsilon_Z N_{AU}}{A_Z} \right) \quad (2.9)$$

Y de esta forma la ecuación anterior se convierte en:

$$\gamma_0 = K(Z) N_p M_a(Z) \quad (2.10)$$

donde:

$$M_a(Z) = \frac{M(Z)}{S} \quad (2.11)$$

$M_a(Z)$ es la densidad superficial de masa del elemento analizado [1].

2.3.5. Instrumentación PIXE

El dispositivo requerido para la técnica de PIXE, se representa en la figura 2.8. De acuerdo con ésta se produce un haz de partículas con energía de incidencia E_0 , colimado por un sistema electro-óptico, proveniente de un acelerador electrostático que bombardea la muestra con un ángulo de incidencia θ_i con respecto a la normal a la superficie de la muestra. La muestra está compuesta por elementos $K = 1, 2, \dots, n$, con correspondiente número atómico Z_k y concentración relativa dada por $C(Z_k)$. El número de partículas incidentes para una cierta concentración acumulada se determina con un integrador de corriente.

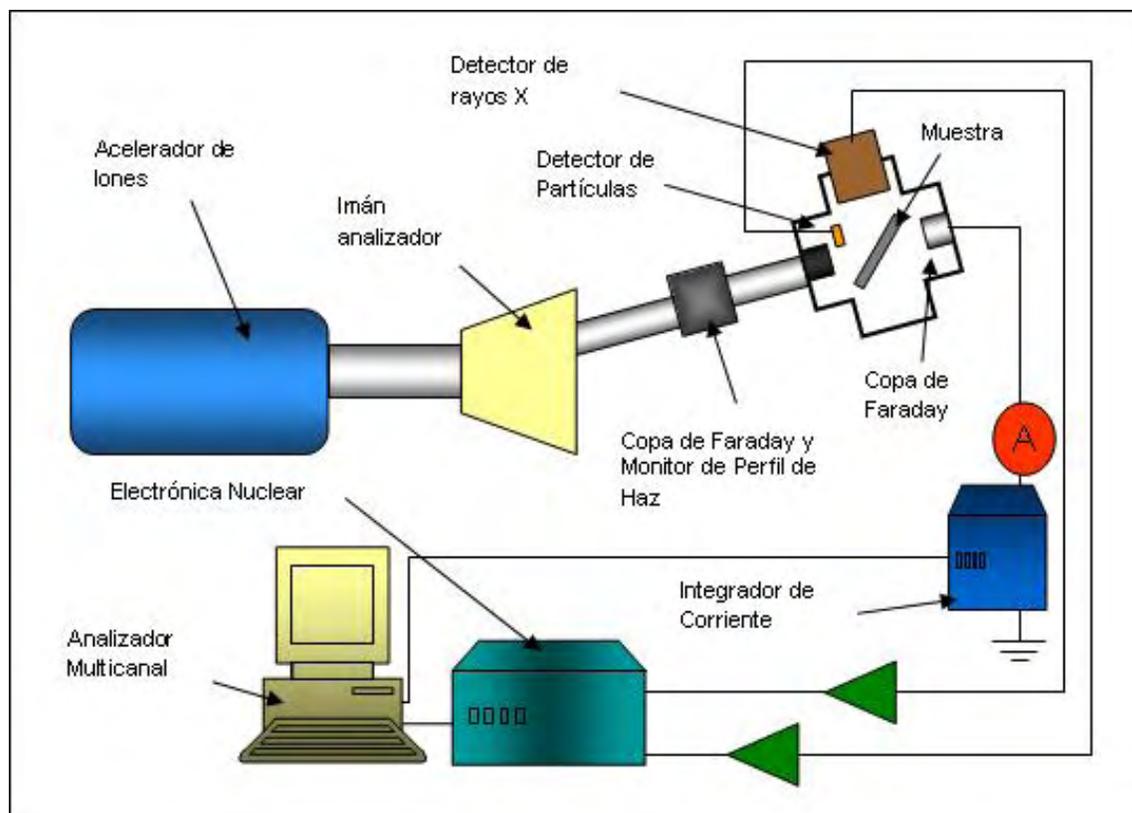


Figura 2.8: Representación esquemática del dispositivo empleado en PIXE. [8]

Los rayos X característicos provenientes de la muestra tienen una energía $E_i(Z)$, excitados con la sección eficaz $\sigma_x(E_0)$ son registrados mediante un detector de estado sólido, del tipo de Si(Li) y LEGe de alta pureza. El detector situado a un ángulo θ_0 absorbe con un ángulo sólido de $\Omega/4\pi$ y la señal en el detector se procesa con unidades electrónicas (figura 2.8), específicamente un preamplificador, un amplificador, un analizador multicanal y una computadora que almacena la información.

El transporte del haz que bombardea la muestra y la detección de rayos X tiene lugar en un sistema de alto vacío producido por bombas mecánicas y turbomoleculares. La señal captada en el detector es luego procesada por el analizador multicanal, mismo que formará el espectro de rayos X como consecuencia de la superposición de los picos. Este espectro estará constituido de líneas X con intensidad variable $Y(Z)$. Finalmente, el espectro se evalúa con ayuda del programa de computadora AXIL, que más adelante se explica.

Además de los rayos X producidos debido a las transiciones en los espectros, aparece una radiación de fondo y en general los picos característicos están superpuestos a dicho fondo. En particular, para PIXE estos rayos X característicos, son captados mediante un detector, (para este estudio se utilizaron un detector de tipo LEGe y otro de SiLi, marca Canberra, con resolución de 150 eV a 5.9 keV).

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

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

La cámara de irradiación es de acero inoxidable y se encuentra al alto vacío, que se produce mediante una bomba turbomolecular, trabajando a una presión típica de 10^{-5} torr. Entre el vacío de la cámara y el detector de rayos X hay una ventana de Mylar de $12 \pm 2 \mu\text{m}$ de espesor. Las muestras se montan en una regleta de aluminio, que permite colocar hasta 7 muestras por turno y se desliza verticalmente. El diámetro del haz puede variar entre 1 mm y 6 mm, según el tipo de estudio deseado (normalmente 6 mm para los filtros obtenidos con los equipos de monitoreo).

2.3.6. Montaje de las muestras

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

2.3.7. Procesamiento de los espectros

Se obtuvieron espectros con el formato correspondiente al programa PCA3. Los espectros se analizan de forma diferenciada, siguiendo una metodología basada en el uso de programas computacionales específicos, los cuales se describen a continuación.

2.3.8. Obtención de los espectros

Los espectros de PIXE son picos aproximadamente gaussianos que se encuentran superpuestos sobre una radiación de fondo. Estos picos corresponden a cada una de las líneas de emisión características de los átomos que componen la muestra estudiada. La causa de este fondo es, principalmente, la radiación de frenado (*bremstrahlung*) de los electrones secundarios y de los mismos iones al perder energía dentro de la muestra; la dispersión de la radiación en el

detector, entre otras. Todas estas causas dificultan el análisis de un espectro de PIXE, por lo cual su deconvolución se efectúa actualmente con programas de cómputo [12].

Uno de los programas computacionales más utilizados para realizar este ajuste, es el “*QXAS/AXIL*” que fue desarrollado por la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA). El programa es útil para efectuar la deconvolución de los espectros de rayos X por dispersión de energía. El programa realiza un ajuste por medio del método de mínimos cuadrados no lineales a una función continua al fondo de radiación y funciones aproximadamente gaussianas a los picos [12]. Es decir, sustrae el fondo de radiación del espectro, para que el área bajo cada pico sea sólo la que corresponde al elemento en cuestión. La popularidad del programa *QXAS/AXIL* radica en que además de ser un muy sencillo, su uso en países en vías de desarrollo es libre y no está sujeto a ningún tipo de licencia comercial.

2.3.9. Calibración del sistema de detección de rayos X

Es muy importante, antes de comenzar a irradiar cualquier muestra, calibrar el sistema de detección, pues este proceso es fundamental para realizar el análisis cuantitativo. El sistema de detección de rayos X se calibra mediante la irradiación con un haz de protones (con energías típicas entre 2 y 2.5 MeV) a patrones elementales en forma de película delgada marca Micro-matter (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 [4]. Los compuestos de las películas son principalmente sales o elementos metálicos que permiten obtener señales de rayos X, en diferentes intervalos de energía. Los compuestos o elementos puros de las películas son: Mg, Al, SiO, GaP, CuS_x, NaCl, KI, CaF₂, ScF₃, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, CdSe, CsBr, Au, TiCl, Pb y Bi.

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. En la figura 2.9, se muestra una curva de sensibilidad típica para estas últimas líneas.

Para construir unas curvas de sensibilidad de líneas K y L, es necesario deconvolucionar los espectros obtenidos de los patrones de calibración con el programa *QXAS / AXIL*. El programa informa sobre el número de fotones presentes en cada pico de rayos X; dicho valor estará denotado como $N_{x,i}$. Si se conoce la carga con la que fueron irradiados los protones (Q) y las concentraciones elementales de los mismos (C_i), se puede obtener el valor de K_z de los elementos en cuestión, usando la siguiente ecuación:

$$K_z = \frac{N_{x,i}}{Qx C_i} \tag{2.12}$$

K_z es una constante de respuesta elemental que describe el funcionamiento del sistema de detección de rayos X [12]. Este procedimiento se realiza por separado, en los dos detectores utilizados.

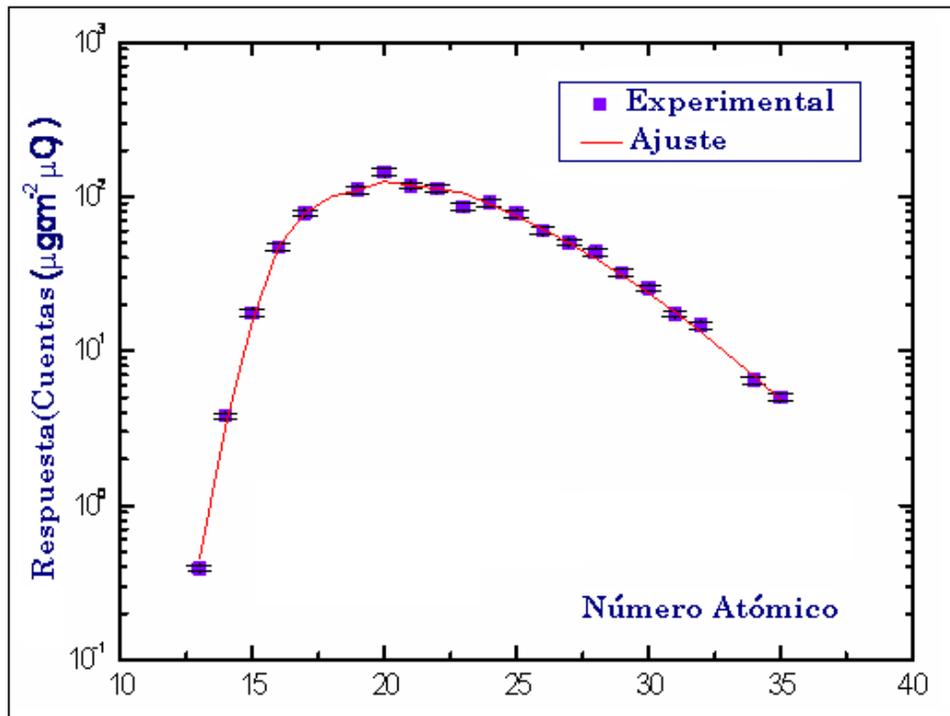


Figura 2.9: Curva de calibración del sistema de detección de rayos X, en función del número atómico, para las líneas K [13]

El espectro se obtiene al graficar el número de fotones de rayos X como función de su energía, dando origen a un pico cuyo número de cuentas está asociado con la cantidad del elemento en la misma. Un espectro característico de un filtro expuesto a las partículas, se muestra en la figura 2.10. 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 respecto al mismo haz.

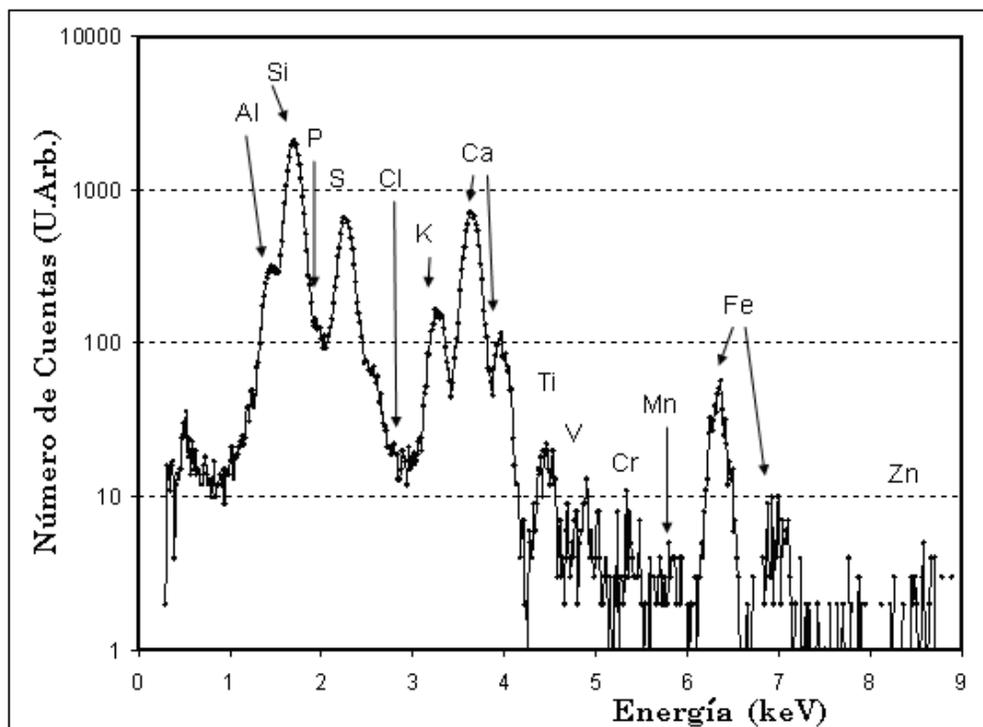


Figura 2.10: Espectro característico de PIXE para un filtro con aerosoles atmosféricos [13]

2.3.10. Cálculo de las concentraciones elementales

Una vez que todos los espectros correspondientes a las muestras se han analizado con el programa *QXAS/AXIL*, se cuenta entonces con las áreas de los picos de emisión de rayos X de todos los elementos encontrados. Estas áreas se transforman en concentraciones elementales en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, usando la ecuación 2.13, la cual integra distintos parámetros, experimentales que se desprenden del proceso de muestreo y de las condiciones en que se efectuó el análisis en el acelerador:

$$C = \frac{N_{x,z}}{QK_v} \left[\frac{A}{V} \right] \quad (2.13)$$

donde:

C_z es la concentración del elemento con número atómico Z ; $N_{x,z}$ es número de fotones en el pico de rayos X del elemento con número atómico Z ; Q es la carga total incidente en μC ; K_z es la respuesta del detector para el elemento con número atómico Z ; A es el área del filtro de depósito empleado y V es el volumen de absorbido por el equipo “*Mini-Vol Air Sampler*”. Dichos equipos son empleados en campañas de monitoreo y son ideales para recolectar muestras de aerosoles atmosféricos. La descripción de los equipos se realiza en la sección 4.2.

2.3.11. Límites de detección

Generalmente se acepta que en términos cualitativos, el límite de detección es la concentración más baja del parámetro a medir, que formalmente puede detectarse en un proceso analítico. Se expresa en unidades de concentración y define la menor concentración, en este caso, la de un elemento y que es estadísticamente diferente a la señal generada por un blanco.

Los límites de detección se calculan con la ecuación:

$$C_m(Z) = \frac{N_{x,m}}{QK(Z)} \quad (2.14)$$

donde:

$$N_{x,m} = 3\sqrt{N_{B,Z}} \quad (2.15)$$

$N_{x,m}$ es el número de fotones límite o mínimos detectables, $N_{B,Z}$ es el número de fotones detectables en el fondo de radiación “background” para cada elemento en cuestión y se obtiene también por el programa QXAS / AXIL. Los demás parámetros son los mismos que en las ecuaciones 1.12 y 1.13.

Referencias

- [1] Miranda J., “Técnicas Analíticas de Origen Nuclear: Un curso introductorio”. Instituto de Física, UNAM. México, 1996.
- [2] Feldman L.C., Mayer J.W. “Fundamentos of Surface and Thin Films Analysis”. North Holland, Nueva York, 1999.
- [3] Landsberger S., Creatchman M. “Elemental Analysis of Airborne Particle”. Gordon and Breach Science Publishers, E.U.A. 2004.
- [4] D.D. Cohen., “Accelerator based ion beam techniques for trace element Aerosol Analysis”. en Landsberger S. and Creatchman M. eds. Elemental Analysis for Airborne Particles. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, Hollan. 2000.
- [5] Lugo M.F. “Tesis de Doctorado. Secciones Eficaces de Producción de Rayos X-1 por impacto de iones pesados sobre tierras raras”. U.A.E.M. México, 2004.
- [6] Güereca G., “Tesis de Licenciatura: Desarrollo de absorbedores selectivos de rayos X de Calcio para el análisis con PIXE”. Facultad de Química, UNAM, 2004.
- [7] Hubell J. H., S.M. Seltzer. “Tables of X-ray Attenuation Coefficients and Mass Energy-absorption Coefficients 1 Kev to 20 MeV for elements Z=1 to 92 and 48 additional Substances of Dosimetric Interest”; National Institute for Standars and Technology, NIST, (1995).
- [8] Barrera López V. A. “Tesis de Maestría: Caracterización elemental de $PM_{1.5}$ y $PM_{2.5}$ para la identificación de fuentes contaminantes en la ZMCM”. Posgrado de Ingeniería, UNAM, 2006.
- [9] S.A.E. Johansson, J.L. Campbell, and K. Malmqvist; “Particle Induced X ray Emission Spectrometry (PIXE)”; John Wiley, Chichester, E.U.A. (1995)
- [10] Mengueir L. J. “Tesis de Licenciatura: Establecimiento de técnicas Analíticas en el Análisis Elemental de Aerosoles Atmosféricos, usando un Acelerador de Partículas”. Instituto de Física, UNAM, 2006.

-
- [11] Cachill, T.A., R. Morales., and J. Miranda; “Comparative Aerosol Studies of Pacific Rim Cities: Santiago City; Chile: Mexico City; México: Los Angeles, CA; E.U.A”., Atmos Environ, (1996).
- [12] Miranda J., “Protocolo para el Análisis Elemental de Aerosoles Atmosféricos Empleando Aceleradores de Partículas”. Instituto de Física, UNAM, México, 1999.
- [13] Miranda J., Zironi E., Michaelin K. “Notas del Primer Curso sobre aplicaciones de los Aceleradores de Partículas”. IFUNAM; México, 1993.

Capítulo 3

Aerosoles Atmosféricos

3.1. Definición

El aerosol se define como la suspensión de un líquido fino o de partículas sólidas menores de $50 \mu m$ en un gas o un sistema gaseoso [1]. El tamaño de las partículas se expresa en términos del diámetro aerodinámico medio (DAM), definido como el diámetro de partícula que divida en dos partes iguales un conglomerado de partículas ordenando todos sus diámetros del menor al mayor [6]. Se encuentran suspendidas en la atmósfera. Su estudio es muy importante pues tienen repercusiones directas en la salud humana y en el ambiente. El origen de los aerosoles atmosféricos es diverso, se producen de gases emitidos y las moléculas de vapor, que pueden reaccionar químicamente en la fase gaseosa y pueden absorberse formando una partícula o gota, la cual a su vez puede reaccionar o ser transportada a la Estratosfera. Estas partículas emitidas pueden coagularse con otras, crecer por la absorción con otras moléculas de vapor o ser removidas por su incorporación de ellas en gotas.

Por su origen, los aerosoles atmosféricos se clasifican en *naturales*, compuestos principalmente por cenizas volcánicas, esporas, polen, sal marina, polvo natural, etc. y los *antropogénicos*, derivados de la actividad humana, tales como humos de chimeneas, partículas minerales surgidas de procesos industriales, las partículas producidas fotoquímicamente a partir de contaminantes gaseosos también entran en este apartado [1].

Su razón de mezcla en la atmósfera es variable, desde pocos ng/m^3 en el aire limpio a los $1000 \mu g/m^3$ que pueden alcanzarse en una atmósfera muy contaminada. Su presencia se debe a causas diversas: combustiones por procesos industriales, calefacciones y actividad humana; también, por productos generados en la misma atmósfera por reacciones químicas entre sustancias como pueden ser sulfatos, nitratos, HFC (hidrofluorcarbonos), o movimientos de masas de aire que arrastran consigo partículas marinas o polvos desérticos, etc.

Las partículas así generadas se eliminan de la atmósfera mediante acción gravitatoria, coagulación, condensación y su posterior precipitación. Todo ello implica un *tiempo de vida* de estas partículas en la atmósfera. Lo que es importante precisar es que cada tipo de aerosol sea caracterizado por:

- La fuente de su producción que determina su composición química.
- El mecanismo por el cual se produce, dando lugar a la forma y la distribución de tamaños (es decir, a la densidad o al número de partículas que hay con cada tamaño en un determinado volumen de aire).
- La capacidad de producción, relacionada con su importancia relativa.
- El tiempo de residencia en la atmósfera, que normalmente indica cuál es el intervalo de tamaños que debe considerarse, teniendo en cuenta que a mayor tiempo de residencia, más actúan los mecanismos de depósito o sedimentación.

Las dos primeras características son las primordiales al indicar la capacidad de interacción de las partículas con el vapor de agua atmosférico y con la radiación solar. Las fuentes que generan aerosoles atmosféricos se clasifican en dos tipos:

1. Primarias: fuentes naturales tales como océanos, regiones áridas, erupciones volcánicas y todo aerosol de origen antropogénico.
2. secundarias: derivadas de reacciones químicas de gases o compuestos presentes en la atmósfera, que acaban generando partículas de una conversión gas-partículas. El radio de tales partículas es menor que $50 \mu m$.

Los aerosoles son sistemas de dos fases, que consisten del tipo de partícula que lo integra, así como del gas que lo rodea. De tal forma que aquéllos que se encuentren en el sistema gaseoso del aire o atmósfera, serán conocidos como aerosoles atmosféricos [1].

En el principio del siglo pasado, el estudio de los aerosoles solo adquiriría relevancia para la física, debido a que representaban las más pequeñas partículas observables de materia. De esta manera sus estudios ayudaron a explicar el movimiento Browniano, la difusión, las medidas de Millikan de la carga del electrón y en el estudio de la radiación ionizante. No fue sino hasta principios de los años ochenta cuando el propósito de su estudio cambió al observar su presencia tóxica para la salud humana, generalmente para la población concurrente a espacios ocupacionales industriales y la congregada en las grandes ciudades. De esta forma crecieron rápidamente las formas de control y captación industrial. Sin embargo, a partir de los años noventa, los aerosoles no solamente son gran foco de estudio encaminados a estimar su comportamiento en la salud humana, sino también a raíz de la proliferación de partículas ultrafinas ($0.1 \mu m$), que podrían ocasionar cambios en el clima global del planeta.

El estudio de cualquier fenómeno producido por los aerosoles requiere de conocimientos en física, química, físicoquímica e ingeniería; de esta forma se ha promovido el desarrollo tecnológico para su estudio, abarcando desde el control de la contaminación del aire, toxicología de inhalación, en la física y química atmosférica además del campo de la higiene ocupacional y en la salud radiológica [2].

3.2. Principales Tipos de Aerosoles Atmosféricos

En esta sección, se citan brevemente los tipos de aerosoles que con más frecuencia se pueden encontrar, atendiendo a las fuentes que los originan, que son el eje del estudio particular de aerosoles en regiones específicas y también en algunos estudios climáticos [3].

3.2.1. Aerosoles minerales

De toda la tierra firme existente en la superficie del planeta, un tercio es desierto o es prácticamente árida. En esas condiciones, el viento es el causante principal en generar un aerosol de tipo mineral que el suelo es incapaz de retener. Así, mediante mecanismos de convección y circulación atmosférica, un aerosol generado en una zona árida es capaz de llegar a capas altas de la troposfera e incluso la estratosfera, e iniciar un largo viaje que le lleve incluso a otras latitudes. El intervalo de tamaños que puede hallarse en este tipo de aerosol es de $20 \mu m$ a $100 \mu m$. Las partículas cercanas al segundo valor, las más grandes, son las que tienen masas más grandes y tiempos más cortos de residencia en la atmósfera, no sobreviviendo apenas a las polvaredas que las originan. Las partículas más pequeñas desaparecen por otros mecanismos, especialmente agregándose a partículas mayores [4].

3.2.2. Aerosoles Volcánicos

Los aerosoles generados en las erupciones volcánicas llegan a la alta troposfera y a la estratosfera, estando formados por cenizas, polvo no soluble y gases reactivos como son: H_2S , SO_2 y HCl [5]. A efectos a considerar el balance radiactivo puede tomarse como el aerosol más importante, aunque su aparición es aleatoria, supeditada a eventos de erupciones volcánicas. La distribución de tamaños que caracteriza a este aerosol es bimodal, estando compuesta por gotas de H_2SO_4 , predominantemente, entre $0.01 \mu m$ y $10 \mu m$, y cenizas por encima de ese tamaño [5].

3.2.3. Sulfatos y derivados

El origen de partículas de aerosol que contienen sulfatos o compuestos con azufre es diverso: las erupciones o procesos volcánicos son capaces de generar del 10 al 20 % de todos los aerosoles de este tipo en la atmósfera, pero existen otros orígenes naturales como los procesos generados por seres vivos marinos (algas y plancton) o por la oxidación de emisiones biológicas terrestres, especialmente en estaciones húmedas. La otra causa fundamental de su aparición hay que buscarla en los procesos antropogénicos, especialmente en el SO_2 proveniente de combustibles fósiles. Otros compuestos H_2S , CS_2 y COS ó los productos por algas marinas, como CH_3SCH_3 y CH_3SSCH_3 que generan núcleos de condensación sobre los mares debido a su alta solubilidad [5]. Ésta es, precisamente, la causa más importante de generación de nubosidad sobre océanos.

3.2.4. Nitratos y derivados

Los compuestos nitrogenados más frecuentes son los derivados del N_2O contenido en fertilizantes y suelos o del NO_2 que se produce en las combustiones de zonas industrializadas, tormentas y oxidaciones de otros gases atmosférico. Estos compuestos de no se consideran por separado en ninguna clasificación climática, debido a su pequeño tamaño y su alta afinidad por unirse a partículas más grandes y más complejas [5].

3.2.5. Aerosoles orgánicos

Tienen diferentes orígenes, por ejemplo, los antropogénicos generados en ataques de O_3 o radicales $^{\cdot}OH$ en olefinas (C_nH_{2n}). También pueden producirse en reacciones químicas a partir de gases supersaturados de compuestos orgánicos. Existen mucha discrepancia en la determinación exacta de sus propiedades de radio, y además es muy difícil determinar su contribución por la gran variedad de sus posibles orígenes. De manera general, a este tipo de aerosoles se les encuentra en los bosques en forma de isopreno o terpeno, que mediante la conversión de gas a partícula forma aerosoles de pequeño tamaño [6].

3.2.6. Partículas marinas

En las superficies de los mares y océanos se desprenden burbujas por acción del viento (olas) o la lluvia, burbujas que en determinadas condiciones de humedad pueden quedar en suspensión en la atmósfera [7]. Si se produce una evaporación en estas burbujas (bajando el grado de humedad a un intervalo entre 10 % y 74 %) puede obtenerse sal saturada y, produciéndose un cambio de fase, terminar en forma de aerosol compuesta de $NaCl$ ó $2(NH_4)_2SO_4$. Un intervalo típico de tamaños para estas partículas se da entre $0.001 \mu m$ y $100 \mu m$; es fácil

adivinar que, estando la superficie del globo cubierta en dos tercios de su totalidad por mares, éste es el tipo de aerosol más frecuente y extendido en el planeta. Además, los mecanismos de producción son muy eficientes, lo cual refuerza este hecho.

3.3. Clasificación de los Aerosoles

Los aerosoles poseen un complicado carácter químico, además de propiedades físicas complejas y varían ampliamente, como ya se ha visto, dependiendo de su origen y tamaño. De esta manera se pueden clasificar en función de su tamaño, masa, densidad, morfología y composición química. Sin embargo, el parámetro más importante para caracterizar el comportamiento de los aerosoles es el tamaño de partícula, debido a que todas sus demás propiedades se encuentran fuertemente vinculadas a éste, aunque no es el único que las gobierna [8].

El tamaño de los aerosoles está regulado por procesos físicos: por un lado el límite superior depende de la fuerza de la gravedad, mientras que el inferior de los procesos de coagulación. El tamaño de las partículas se expresa en términos del diámetro aerodinámico medio (DAM), definido como el diámetro de partícula que divida en dos partes iguales un conglomerado de partículas ordenando todos sus diámetros del menor al mayor [5]. Sin embargo en la actualidad dicho término se asocia con la comparación con el diámetro de una esfera perfecta del mismo tamaño, con la densidad igual a la del agua, que presente la misma velocidad de sedimentación [9].

$$d_a = \left(\frac{18\mu\nu_t}{C\rho_w g} \right)^{1/2} \quad (3.1)$$

donde: d_a es el diámetro aerodinámico, μ la viscosidad del gas, ν_t la velocidad de sedimentación, C el factor de corrección de Cunningham al coeficiente de Stokes, con ρ_w la densidad del agua y g la aceleración gravitacional [1].

También se agrupa regularmente en función del radio de Stokes d_a , el cual se explica como el diámetro de una esfera que tenga la misma velocidad de caída e igual densidad que la partícula en cuestión. Esto se puede observar en la figura 3.1.

Una de las principales aplicaciones del diámetro de Stokes es la determinación de la velocidad en que una partícula permanecerá suspendida dentro de un sistema gaseoso, en particular el aire, y donde intervienen diferentes fuerzas como la gravitacional, 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, como se muestra en la figura 3.2.

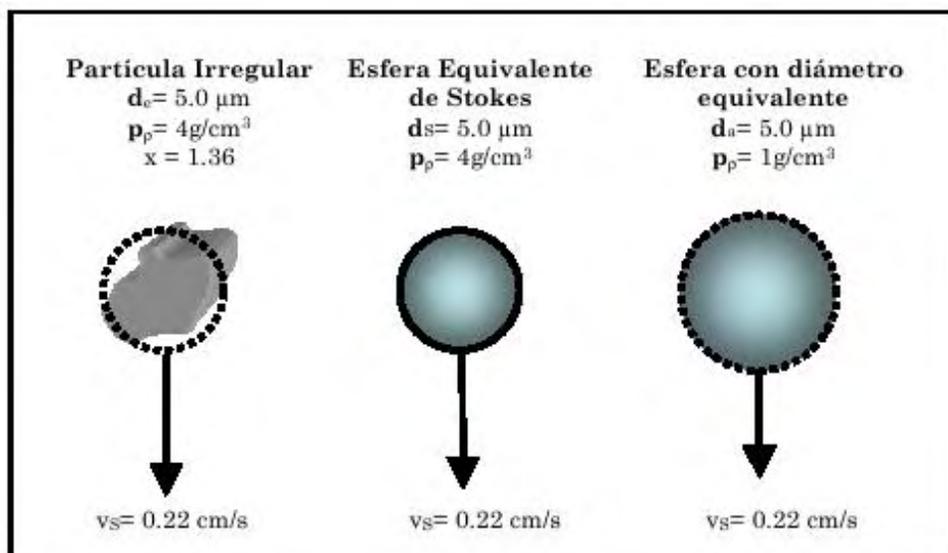


Figura 3.1: Partícula irregular y sus esferas equivalentes.

Existe una distribución de tamaños de los aerosoles presentes en la naturaleza, que presenta un carácter bimodal, debido a algunas características atribuibles a procesos de transformación de carácter físico y químico. En la figura 3.2 se presenta los diferentes tamaños de partículas y su composición.

3.3.1. Índice de calidad del aire

Cuando se monitorea la calidad del aire, la medida más común en relación a la conversión de partículas suspendidas es el índice **PM**, el cual corresponde a la materia particulada que está presente en un volumen dado [17]. Ya que la materia involucrada no es usualmente homogénea, no se pueden asignar masas molares, por tanto, las concentraciones se dan en términos de masa de partículas, en lugar de número de moles. Las unidades usuales son microgramos de materia por cada metro cúbico de aire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Debido a que las partículas más pequeñas son más nocivas sobre la salud humana, como se verá más adelante, usualmente se recogen y se notifican las que tienen un diámetro específico o menor. Este diámetro umbral, en μm , se designa como subíndice en el símbolo PM. En los últimos años, los organismos gubernamentales de muchos países (incluyendo México) están regulando los valores PM_{10} , es decir, la concentración total de partículas con tamaño menor que $10 \mu\text{m}$, que corresponde a todo el intervalo de partículas gruesas, y se conocen como partículas inhalables. En la actualidad, se utiliza el índice $PM_{2.5}$, que incluye todas las partículas finas, que también se conocen como partículas respirables [17].

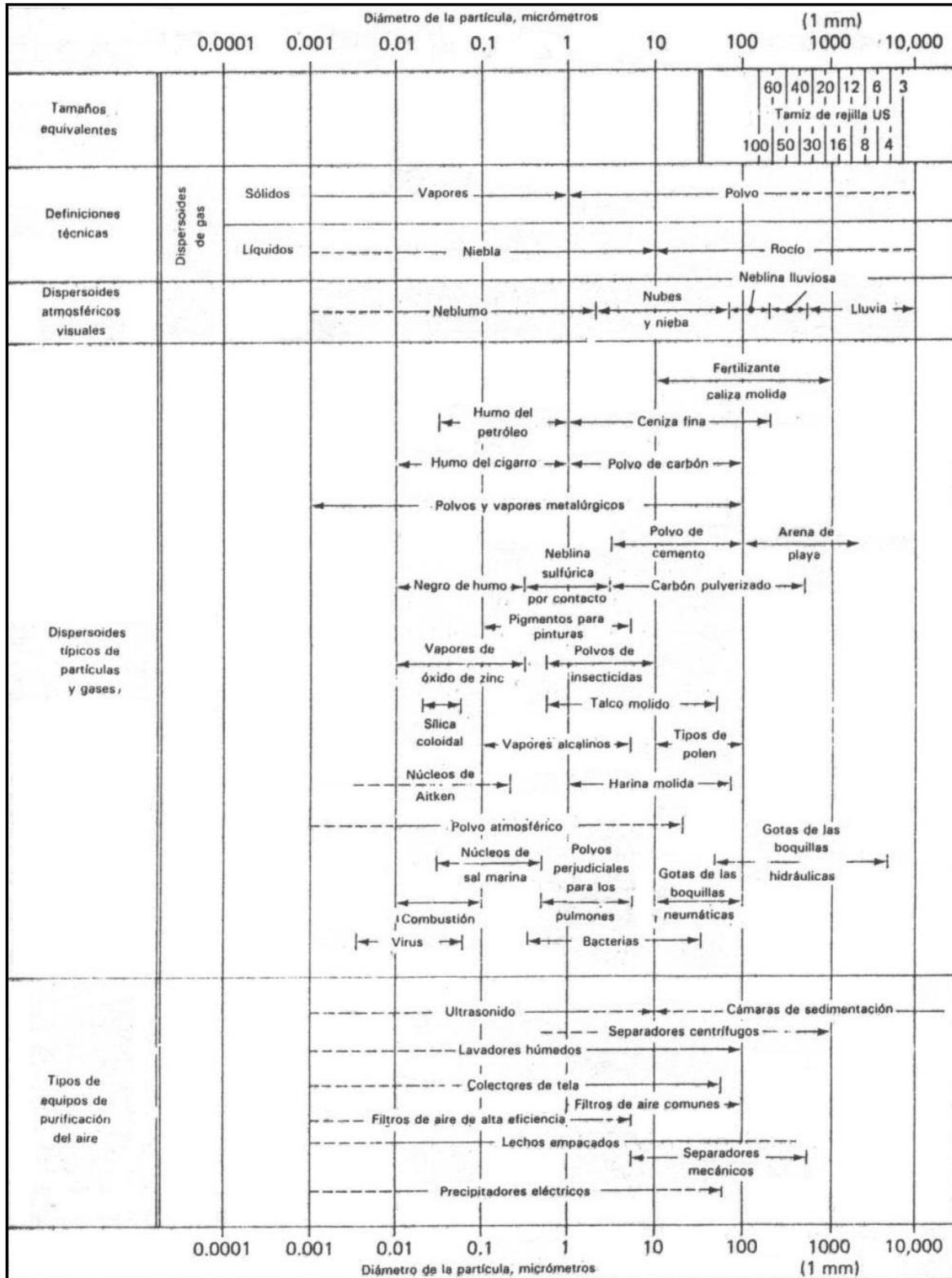


Figura 3.2: Tamaño de partículas y sus composiciones [34]

3.4. Tiempo de Residencia

El tiempo de residencia de los aerosoles es una función del tamaño de partícula y de su localización en la atmósfera. Para partículas en el intervalo de $0.1 \mu\text{m}$ a $10 \mu\text{m}$ de radio, el tiempo de residencia en la troposfera es aproximadamente de una semana; a diferencia del correspondiente a las partículas que se encuentran en la estratosfera, donde su tiempo varía de meses a años. Es decir, el tiempo de residencia se hace mayor en función de la disminución del tamaño de las partículas [1].

La variación del tiempo de residencia con la altitud es una consecuencia de diversos factores, principalmente la distribución del vapor de agua (que afecta a los procesos de remoción y conversión) y la distribución vertical de un número de reactivos importantes que se producen fotoquímicamente (siendo el ozono y el radical OH los más importantes).

En la tabla 3.1 se presenta la velocidad de sedimentación para esferas perfectas suspendidas en aire a una temperatura de 20°C .

Tabla 3.1: Tiempo de residencia de partículas [8]

Diámetro de Partículas (μm)	Velocidad de Sedimentación (mm/s)
0.1	8.4×10^{-4}
0.5	1.0×10^{-2}
1.0	3.5×10^{-2}
5.0	7.8×10^{-1}
10	3.0
50	72
100	250

3.5. Procesos de Formación

El origen de los aerosoles es diverso, debido a que pueden producirse a partir de gases emitidos y de moléculas de vapor, teniendo la posibilidad de reaccionar químicamente en la fase gaseosa y de esta manera absorberse para formar una partícula, la cual a su vez puede reaccionar ó ser transportada a alguna capa de la atmósfera [10].

Cuando se refiere a procesos de formación de los aerosoles atmosféricos, no se pueden dejar de mencionar los procesos de partícula en la atmósfera y que inciden directamente en el comportamiento de este material particulado. Estos procesos se dividen en dos clases: internos y externos, de los cuales sólo mencionaremos los más importantes.

3.5.1. Procesos Internos

- *Condensación y evaporación.* La condensación representa el principal método de formación de los aerosoles en la naturaleza y el más importante proceso de transferencia de masa entre fases gaseosas y particulada. Este proceso requiere generalmente de un vapor sobresaturado y se inicia por la presencia de partículas pequeñas conocidas como núcleos de crecimiento o iones, que actúan como sitios de formación de partículas [10]. Por otro lado, el ciclo reversivo del crecimiento está relacionado con la evaporación. Resulta importante también en aplicaciones en el secado de los llamados rocíos y en la formación de partículas llamadas núcleos, así como sales de núcleos marinos.
- *Nucleación.* Al proceso que se genera cuando un vapor supersaturado sin la asistencia de centros de crecimiento o iones forma partículas se la llama Nucleación Homogénea. Es un método de formación poco común para el vapor de agua, pero posible en otros vapores o gases [10].
- *Coagulación.* Este fenómeno ocurre cuando las partículas colisionan unas con otras debido al movimiento relativo entre ellas. De esta manera se adhieren y forman núcleos de partículas más grandes. Representa el fenómeno íter-partículas más importante. Cuando el movimiento relativo entre las partículas es Browniano, dicho proceso espontáneo se llama coagulación térmica, mientras que cuando el movimiento relativo proviene de fuerzas externas, como las eléctricas, efectos aerodinámicos o incluso la gravedad, se le conoce como coagulación cinemática [11]

3.5.2. Procesos Externos

Las fuerzas externas que más afectan a los aerosoles son [8]:

- *Difusión.* Generada a consecuencia de una diferencia entre concentraciones en varias zonas.
- *Convección.* Intercambio de energía debido a grandes masas de materia que forman remolinos y producen calor.
- *Migración.* La cual es provocada por la acción de fuerzas externas.

En la figura 3.3 se puede observar cómo interactúan las fuerzas externas sobre los diferentes procesos de los aerosoles atmosféricos durante su formación.

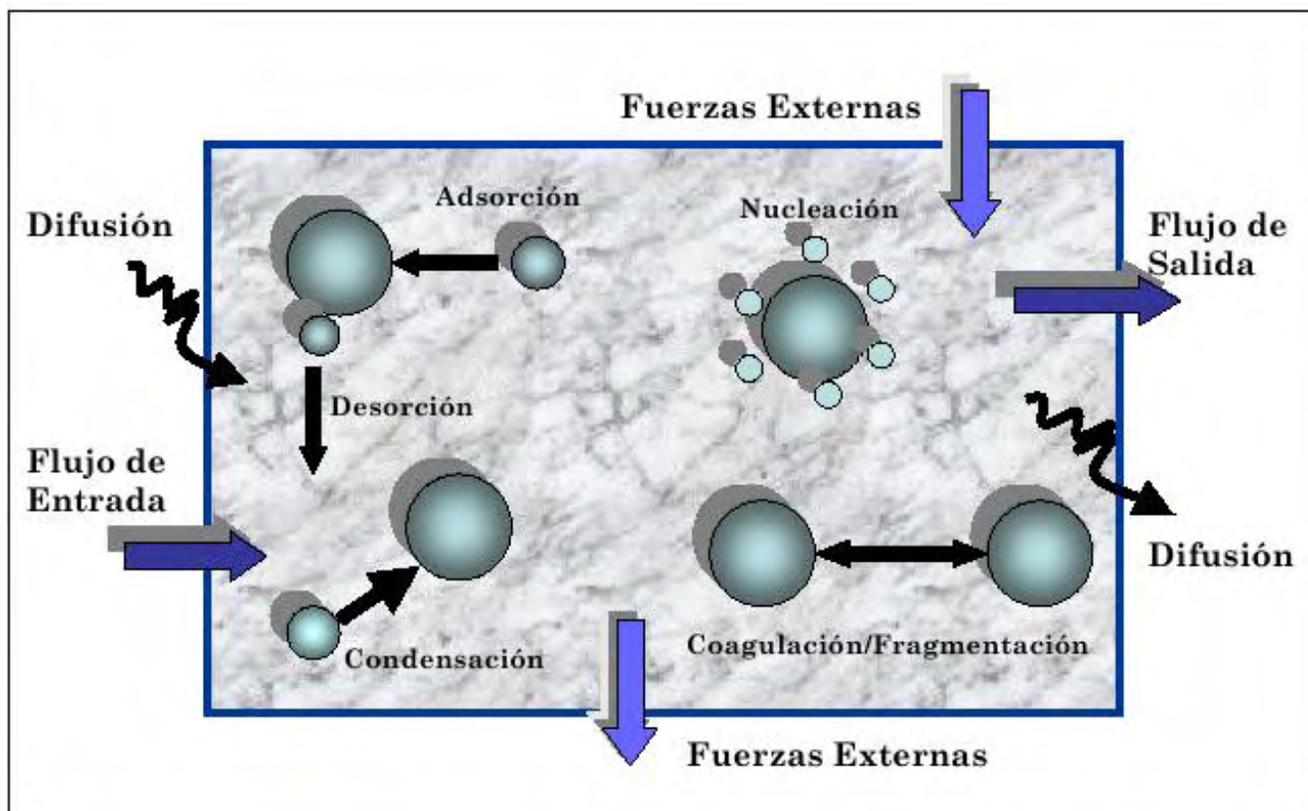


Figura 3.3: Procesos en los Aerosoles atmosféricos [8]

3.5.3. Composición Química

La composición química es muy variable, siendo muchas partículas complejas y con gran probabilidad de estar presentes como mezclas heterogéneas. Esta composición debe ser estudiada para comprender mejor los procesos de formación y eliminación de los aerosoles en la atmósfera. Muchos trabajos muestran que la fracción fina de los aerosoles atmosféricos generalmente está compuesta por: nitratos, sulfatos, amonio, carbono formando parte de las moléculas orgánicas, y las gruesas por hierro, calcio, zinc y plomo [28], cuyas fuentes fundamentales son los productos de erosión del viento (polvo), partículas de origen marino, las provenientes de erupciones volcánicas y de actividades humanas.

Es importante especificar que en la gran mayoría de los aerosoles colectados se encuentran como una mezcla de especies químicas donde solamente es posible separar la fracción fina de la gruesa por la utilización de filtros con el tamaño de poro adecuado o por el uso de un equipo que permita hacer una selección de partículas específicas. El carácter de esta mezcla determina finalmente las propiedades, los procesos de formación y toxicidad de este material particulado [12]. De esta manera podemos afirmar que la mezcla de estos contaminantes en el aire nunca es constante ni simple y el daño que se puede observar en una situación particular

es, con frecuencia, el resultado conjunta de diversas especies químicas.

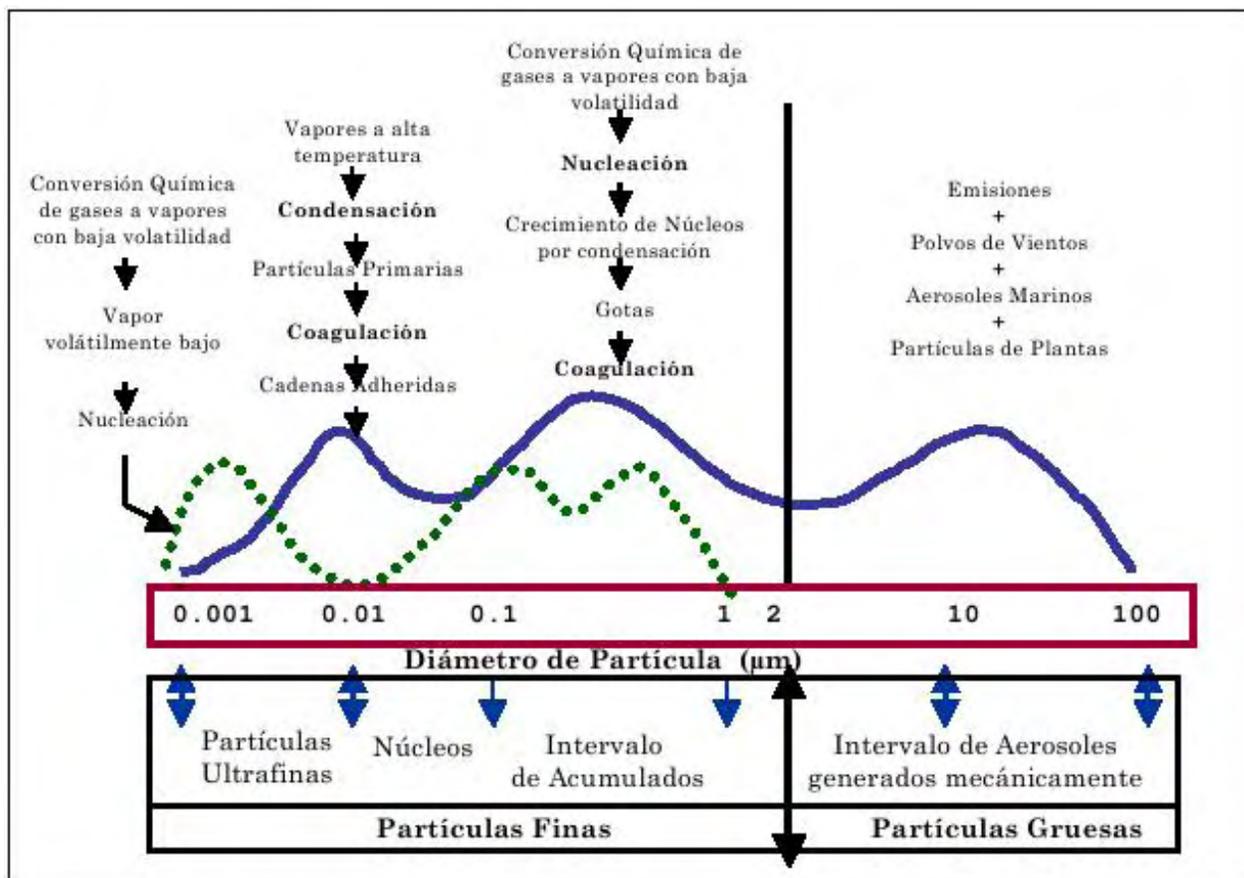


Figura 3.4: Mecanismos principales y características de los Aerosoles [11]

3.5.4. Efectos de los Aerosoles

La atmósfera es afectada por diversos contaminantes que al variar en su concentración y tiempo de residencia, produce cambios que pueden ocurrir a nivel local, regional o global en función de la magnitud de longitud del transporte, el movimiento en la troposfera y la acumulación de los contaminantes con vida prolongada [13].

Los aerosoles son agentes que de manera importante pueden modificar las condiciones de la atmósfera del planeta. Como se sabe, los aerosoles formados principalmente por fenómenos naturales, constituyen cerca del 80 % de los aerosoles producidos anualmente; de ellos los procesos con mayor contribución son los aerosoles naturales producidos por polvos terrestres y las sales marinas; sin embargo el aumento de aerosoles antropogénicos ha producido que sean considerados como una fuente directa de cambios en las condiciones terrestres, como el calentamiento global e indirecta como en el caso de la disminución de la capa de ozono en la capa terrestre [13].

A este respecto, resulta el aumento del agujero de la capa de ozono que se genera a partir de bajas temperaturas durante el invierno en la estratosfera polar, donde sustancias como ácido nítrico y vapor de agua condensada generan nubes; estas superficies sirven como sitios donde se lleva a cabo la conversión catalítica de compuestos clorados, como los clorofluorocarbonos (CFCs), cloro molecular (Cl_2) y ácido hipocloroso (HOCl). Así, durante el verano polar, el sol disocia estos compuestos en cloro atómico, que reaccionan con el ozono presente para formar oxígeno y monóxido de cloro, que a su vez se convierte nuevamente en cloro atómico, generando la repetición del ciclo con la subsiguiente destrucción de ozono [13].

Si bien el dióxido de carbono ha aumentado en casi 30 % desde 1750, principalmente ocasionado por el uso de combustibles fósiles, el mayor deterioro ha sido también ocasionado por el aumento de otros gases en la atmósfera como el metano que incrementó su presencia en casi 150 % desde la época industrial, el N_2O emitido por procesos biológicos en el suelo, combustibles fósiles e incluso fertilizantes, el Ozono troposférico y sustancias como los CFCs, particularmente.

Se ha observado también que el aumento de los aerosoles estratosféricos afecta directamente al balance de radiación terrestre, al obstruir la energía solar entrante y dispersarla hacia el espacio, ocasionando un cambio en el albedo terrestre (reflectividad) y enfriamiento en la troposfera y la superficie terrestre. Al depositarse en la superficie terrestre, ya sea en el suelo o en los cuerpos acuíferos, los aerosoles pueden ocasionar un aumento en la acidez de dichos cuerpos, modificar el balance nutricional en costas y ríos o del suelo, causar daño a las cosechas o a la vegetación de los bosques y/o afectar la diversidad de los diferentes ecosistemas.

Los aerosoles volcánicos son especialmente importantes. La aparición brusca de estos contaminantes en la atmósfera, son producto de las erupciones volcánicas y pueden acompañarse de una larga temporada de residencia sobre la atmósfera [29]. El carácter sulfúrico de este tipo de aerosol prácticamente estratosférico se ha revelado importante en muchos aspectos, incluyendo la formación del agujero de ozono sobre la Antártida [14]. Además, la gran cantidad de materia por encima de la troposfera que supone su aparición determina temporadas en las que varían apreciablemente sus concentraciones, produciendo incluso descenso en la temperatura global.

Los aerosoles presentes en la atmósfera influyen directamente en el hombre: en estudios de visibilidad, pues disminuye la misma y puede hacerlo muy gravemente en determinadas circunstancias; o en estudios de salud pública [33], puesto que muchos aerosoles como polvo u otros contaminantes pueden causar alergias o enfermedades de las vías respiratorias. Algunos, incluso pueden ser portadores o transmisores de enfermedades infecciosas.

También han ocasionado daño estético a gran número de materiales, que incluyen monumentos históricos, al ocasionar efectos adversos tanto por mecanismos químicos como físicos, particularmente en metales, piedras carbónicas, pinturas, gomas y diversos materiales de construcción [19]. El daño físico ocurre como resultado de un efecto abrasivo de partículas acarreadas

que se impactan en las superficies así como por efecto del depósito de polvo. Mientras que por la parte química, a consecuencia de reacciones entre los contaminantes y el material en cuestión ayudados también por gases de absorción, que resulta en un daño irreversible a los materiales. Se han observado daños en construcciones metálicas como consecuencia de reacciones con los óxidos de azufre (SO_x), específicamente en estatuas de bronce o edificaciones de hierro, también ocasionan un ataque indirecto a aleaciones con zinc que al reaccionar con gases ácidos destruyen materiales carbónicos como piedras calizas o el mármol [8].

3.6. Efectos en la Salud Humana

Al igual que en los anteriores casos, el efecto producido por los aerosoles depende de su composición, concentración y tamaño. Sin embargo, el efecto que más interesa es el peligro que representa a la salud de los seres vivos y principalmente a la del ser humano [33]. Esto a consecuencia de muchos estudios epidemiológicos que han mostrado asociaciones significativas en los niveles de partículas atmosféricas y enfermedades en el ser humano; como diversos síntomas respiratorios, agravamientos de afecciones respiratorias, cambios en el funcionamiento pulmonar y cardiovascular e incluso incremento de la mortalidad [8, 11, 15, 16].

En el ser humano, los daños que pueden causar los aerosoles atmosféricos están en función de la probabilidad de que penetren en el sistema respiratorio. Esto resulta como una constante muy clara debido a que el ser humano inhala por medio de su sistema respiratorio, aproximadamente de 10000 L a 25000 L de aire por día, con lo cual podemos evidenciar la presencia de muchos contaminantes particulados dañinos para su salud [13]. Desde el punto de vista del depósito respiratorio, el sistema respiratorio humano puede dividirse en tres regiones, a partir de la función que realizan, estructura, patrones de flujo de aire, tiempo de residencia y sensibilidad al depósito de partículas.

1. Sección Nasofaríngea. A los aerosoles que se depositan en esta región se conocen como inhalables.
2. Sección Tráqueobronquial, región donde se intercambia el aire desde la tráquea a las terminales de los bronquiolos. Aerosoles torácicos.
3. Región Alveolar o Pulmonar, se deposita el aire de las secciones precedentes. Aerosoles respirables.

Investigaciones epidemiológicas han mostrado un incremento en enfermedades respiratorias en diversas ciudades, con el incremento de las PM_{10} . Incluso los esfuerzos no sólo se han orientado hasta las $PM_{2,5}$, sino que existen estudios específicos para partículas menores que $0.1 \mu m$ llamadas ultrafinas, que muestran efectos tóxicos en los tejidos pulmonares, como el

hierro (Fe), que produce óxidos y radicales libres que reaccionan en el organismo, produciendo inflamaciones y otros males. Otro daño a la salud de los seres vivos constituye también la reducción de visibilidad a consecuencia de la acumulación en gran número de partículas acarreadas por el viento desde otro sitio con diferente clima. Esto depende de la región en la que se encuentre, pero generalmente ésta viene acompañada por la combinación de SO₂, y/o partículas de azufre que en combinación con altas temperaturas y humedades, abundante luz solar entrante y reducción de la capa de mezcla vertical ocasionan condiciones favorables para la producción de bruma. Mientras que la visibilidad representa una medición de la luz dispersada horizontalmente, la turbidez representa la medida vertical de decremento de la misma luz [10].

El mecanismo de impactación es ocasionado por el cambio de dirección del aire, siendo mayor para las partículas más grandes (5 μm a 10 μm), que siguen su inercia anterior depositándose generalmente en las bifurcaciones, traqueal y menores. Por otro lado la sedimentación es el principal mecanismo para las partículas menores (2.5 μm a 5 μm), en cavidades horizontales y/o donde el flujo es lento; las dimensiones son pequeñas, como en las regiones alveolares [10]. Mientras que para las partículas menores que 1 μm , la difusión ocasionada por el contacto de las partículas y las diversas superficies como resultado del movimiento aleatorio y tiempos de residencia largos, representa el mecanismo que los gobierna. La intercepción y la atracción electrostática son menos importantes y sólo se presentan bajo condiciones especiales [18].

Hay diferentes razones generales que explican por qué las partículas finas son más dañinas para la salud humana. Probablemente, debido a que las partículas finas tardan más tiempo en sedimentar y la exposición a ellas por vía de inhalación aumenta. También las partículas finas, al ser inhaladas, viajan a los pulmones (debido a lo cual se denominan respirables) y pueden adsorberse sobre la superficie de las células y, en consecuencia, afectar la salud humana [17]. En la figura 3.5, se muestra las diferentes partículas que se depositan en los órganos del cuerpo humano.

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

Las partículas provenientes de la quema de los combustibles fósiles suelen tener tamaños en el intervalo 0.5-5 μm y se denominan respirables. 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 [17].

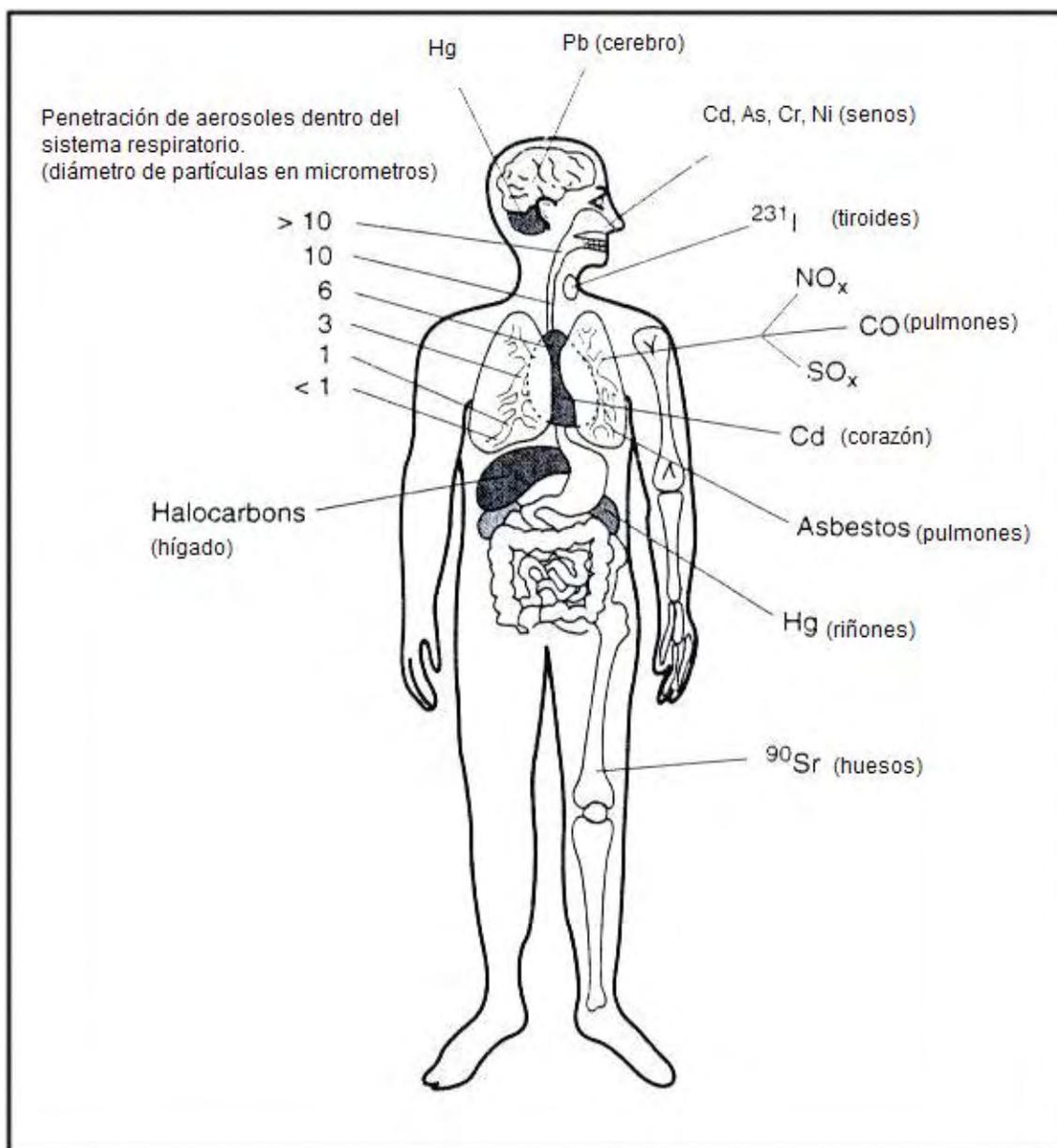


Figura 3.5: Esquema fisiológico de la sensibilidad humana a los agentes contaminantes comunes del aire. Se indican los principales contaminantes gaseosos ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$, CO , O_3 , $\text{SO}_x = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$) que afectan los pulmones y el paso del aire. La mayor parte de las toxinas son llevadas por los aerosoles finos, o partículas respirables, que se alojan en los pulmones o en los tubos bronquiales, o tragadas después de alojarse en la guarnición de la mucosa en la garganta. Tales toxinas incluyen metales pesados (Hg, Pb, Cd y así sucesivamente) y elementos radiactivos (^{90}Sr , ^{231}I). Estos compuestos pueden acumularse en órganos o tejidos finos específicos en el cuerpo humano, según lo indicado en el diagrama. Las partículas transportadas integradas por materiales sólidos tales como polvo de asbestos y del silicato pueden acumularse en los pulmones y causar problemas en la salud, incluso décadas después de la exposición [31].

Una propiedad de las partículas a considerar es su composición química, muy variable de una de otra y que fundamentalmente depende de su origen. Las mayores fuentes naturales incluyen el polvo levantado de la tierra por los vientos, las emisiones biogénicas, la espuma marina pulverizada y las erupciones volcánicas. El polvo terrestre es mayoritariamente de tamaño superior a $2 \mu\text{m}$ y está constituido principalmente por los elementos de la corteza: Si, Al, Fe, Na, Ca, Mg, K [32]. Los incendios forestales producen también cantidades significativas de partículas, la mayoría en el intervalo de partículas respirables entre 0.1 a $1 \mu\text{m}$, constituidas primordialmente por carbono elemental y diversas sustancias orgánicas y minerales. Las actividades humanas contribuyen también considerablemente a la contaminación por partículas. Dentro de las actividades industriales, las industrias cementeras, las siderúrgicas y los combustibles tienen una alta contribución de contaminantes [18].

La contaminación del aire puede acompañar o agravar padecimientos respiratorios tales como la bronquitis crónica, enfisema pulmonar, asma bronquial y cáncer pulmonar. Entre los efectos secundarios podemos citar la reducción de la visibilidad, ocasionada por su capacidad de disipar y absorber la luz. Este fenómeno está en función de la cantidad de partículas finas (menores que $2.5 \mu\text{m}$). También el efecto estético adverso que provoca en inmuebles y edificios, produciendo incluso su deterioro, por el daño que producen a los materiales [19].

3.7. Métodos de Colección de Muestras

En términos de control de la contaminación del aire, existen varios puntos clave a considerar; éstos están orientados a seleccionar los contaminantes en función de su concentración y su naturaleza. Si bien lo más efectivo es que no se generen dichos contaminantes, a veces esto no es posible, por lo que el siguiente paso a considerar es proceder a su reducción o disminución en la atmósfera [20]. Esto sucede cuando se tiene una gran dependencia con los productos obtenidos, como pasa en las grandes ciudades. A nivel industrial, muchas veces este cambio puede ir acompañado del reemplazo de la materia prima, condiciones de operación, tipos de equipo e incluso un procedimiento mayor como el cambio de dicho proceso. Es factible que dicha alternativa, en ciertas ocasiones, sea más económica que una gran cantidad de equipos complejos para remover los contaminantes que se forman [25].

Si no es posible evitar emisiones de la fuente del contaminante, es necesario buscar equipos que los controlen (capturar, envolver, contrarrestar o transformar). Por ejemplo, algunos contaminantes pueden transformarse en energía vía combustión o por acción catalítica, el enmascaramiento se hace necesario para evitar contaminantes con malos olores; también una serie de corrientes de mal olor pueden unirse para contrarrestarlo o cancelarlo. Pero el método más utilizado en la actualidad es coleccionar el material antes de que escape a la atmósfera, evitando la formación de emisiones al aire [22].

3.7.1. Clasificación de Equipos de Muestreo

El primer paso en el análisis de las propiedades físicas y químicas del material particulado, es su colecta. Durante ella se deben considerar varios parámetros, como es la concentración, tipo de material, la temperatura y la humedad, por mencionar sólo algunos, para obtener una buena eficiencia de colecta, que la muestra no pierda su depósito o que se vea alterado por procesos subsecuentes. La característica principal del equipo de muestreo radica en la eficiencia de sus curvas de colecta. Estas curvas presentan las concentraciones de diferentes tamaños de partícula a cierto flujo o a diferentes flujos de vacío. En la tabla 3.2 se señalan los diferentes intervalos de tamaño de partícula que los equipos manejan con buena eficiencia, sin importar el uso que va a darse a dicha colecta.

Tabla 3.2: Intervalo de tamaño de partícula que colectan los equipos de muestreo catálogos con alta eficiencia [23].

Método de colecta	Tipo de colecta	Intervalo de tamaño de partícula (μm)
<i>Filtros</i>	<i>Tipo</i>	<i>Mayor que 0.003</i>
Colectores	▷ Centrifugadores ▷ Gravitacionales	Mayor que 10 De 0.1 a 10
Impactores	▷ De presión atmosférica ▷ De baja presión	Mayor que 0.5 Mayor que 0.05
Precipitadores	▷ Electrostáticos ▷ Térmicos	De 0.05 a 0.5 De 0.005 a 5

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

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

Para conocer bien el funcionamiento de los equipos de muestreo, se deben definir antes los siguientes términos: el diámetro aerodinámico (DAM) al que el 50 % de las partículas colectadas penetran el tamaño de poro del filtro, se le llama punto de corte a 50 % (d_{50}) [24]. Además, al tamaño al cual se colecta el 100 % de las partículas con un radio aerodinámico menor al punto de corte y 0 % de partículas con un radio aerodinámico mayor al punto de corte se le denomina pendiente [25].

3.7.2. Equipos para Muestreo de Partículas.

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

■ Impactadores

El principio de un impactador consiste en chorros surtidores circulares o rectangulares, colocados arriba de una placa de incrustación o de impacto. Las dimensiones de un equipo impactador se seleccionan a partir del punto de corte al cual las partículas menores que éste se dirigirán y se depositan contra la placa. Las partículas que no adquieren el suficiente impulso para impactarse, no son retenidas. Entonces, seguirán hacia la siguiente etapa del equipo, hasta que la velocidad sea la suficiente alta para que, de acuerdo con su tamaño, pueda ser impactada o retenida en el disco [26]. La teoría de los impactadores está muy estudiada y las curvas de eficiencia teórica de estos equipos poseen un comportamiento muy parecido al experimental. Sin embargo, para mantener esta alta eficiencia, las partículas deben quedar adheridas la placa, ya que las partículas pueden entrar y después rebotar, disminuyendo considerablemente la eficiencia. Por eso, para cierto tipo de impactadores se requiere engrasar estas superficies [25]. Los equipos impactadores generalmente operan entre 24 h ó 72 h.

■ Ciclones

Los ciclones utilizan impulsores para proporcionar un movimiento circular al flujo de aire entrante. Este aire entra en un tubo cilíndrico orientado perpendicularmente con respecto a los impulsores, lo cual proporciona una fuerza centrífuga a las partículas del flujo de aire, haciendo que se muevan alrededor del tubo y se adhieran en éste. Se suelen agregar cierto tipo de grasas o aceites para que exista mayor adherencia. Estas partículas se colectan en una tolva. Los ciclones necesitan poco mantenimiento y generalmente tienen mucha mayor capacidad de la tolva. Sin embargo, presentan poca eficiencia en partículas menores que 10 μm [22]. Se han desarrollado ciclones con diámetros pequeños y eficiencia de colecta en este tamaño de partícula mencionado[24].

■ Filtración selectiva

La filtración selectiva consiste en la colecta efectiva de partículas retenidas mediante el tamaño uniforme de poro de filtros de policarbonato, teflón o cuarzo, haciendo el depósito de las partículas con menor tamaño que el punto de corte en otro filtro de menor tamaño de poro. Un examen microscópico muestra que las partículas se colectan por intercepción o impacto en los poros del filtro [25]. Un tamaño de poro de filtro de 8 μm colecta partículas por intercepción

o incrustación para procurar obtener el punto de corte de 50 %, para partículas de 2 a 3 μm a un flujo de operación de 10 L/min.

Los equipos de separación colectiva poseen altas eficiencias, tanto en partículas gruesas como finas, además de que su operación es fácil. Se utilizan generalmente para la colecta de aerosoles, tanto de espacios interiores como exteriores; también se han utilizado para estudios de laboratorio y aplicaciones sanitarias. De acuerdo al flujo de absorción que manejan estos equipos de monitoreo, se clasifican como equipos de alto, medio y bajo volúmenes, según los intervalos mostrados en la tabla 3.3.

Tabla 3.3: Clasificación de equipos de colecta en función del flujo de absorción [25].

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

Existen equipos desarrollados en los últimos años para la toma de mediciones de aerosoles atmosféricos y en este trabajo sólo se hará la referencia a la bibliografía [25].

3.7.3. Características fundamentales de los filtros para la colecta de muestras.

Es importante que los aerosoles sean colectadas de manera eficiente y por tal motivo recientemente se han diseñado varios tipos de filtros especiales para hacer análisis con PIXE (Emisión de rayos X Inducida por Partículas) [27]. Este es el caso de los filtros de policarbonato (Nucleopore). El diseño toma en cuenta la distribución del tamaño de los aerosoles. Los aerosoles de interés en este trabajo son los que tienen un comportamiento de la distribución bimodal. A continuación se enlistan las características principales;¹

▷ **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 del tamaño de partícula.

▷ **Estabilidad mecánica en el equipo**

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

¹En el apéndice A se puede encontrar las características de los filtros comúnmente usados en el análisis de partículas.

▷ Estabilidad Química

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

▷ Estabilidad a la Temperatura

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

▷ Concentraciones en blanco

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

▷ Capacidad de carga y resistencia al flujo

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

▷ Bajo costo y disponibilidad

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

Referencias

- [1] Parker C.R. "Aerosol Science and Technology". Mc Graw Hill, E. U. A. , 1993.
- [2] Heinke W. G. Henry J. G. "Ingeniería Ambiental". Prentice Hall, México, 1999.
- [3] G. A. D'Almeida, P. Koepke, E. P. Shettle. "Atmospheric Aerosol: Global Climatology and Radiative Characteristics", A. Deepak, Hampton, Va. 1991.
- [4] R. Jaenicke, "Aerosol physics and chemistry, Meteorology volume (V-4)" in Landolt-Boernstein, Subvolume b: Physical and Chemical Properties of the Air. 570 pp. ISBN 3-540-17603-9, 1988.
- [5] G. M. Hidy, "Aerosol, an Industrial and Environmental Science". Academic Press, Orlando, Florida. 774, 1994.
- [6] H. Rosen, T. Navakov. "Role of graphitic carbon particles in atmospheric radiation on transfer, in Aerosols and their Climatic Effects", Ed. H.E. Gerber and A. Deepak. A. Deepak Publishing, Hampton, VA, USA, 1984.
- [7] D. C. Blanchard, y A. E. Woodcock. "The production, concentration and vertical distribution of the seasalt aerosol", Ann, N. Y. Acad. Sci. 338, 330-347, 1980.
- [8] Spurny Kwetoslav R. "Aerosol Chemical Processes in the Environment". Lewis Publishers, E.U.A. 2000.
- [9] Masters M. G. "Introducción to Environmental Engineering and Science". Prentice Hall, E.U.A. 1991.
- [10] V. Barrera, "Caracterización elemental de PM_{15} y $PM_{2,5}$ para la identificación de fuentes contaminantes en la ZMCM". Tesis Maestría, Posgrado de Ingeniería, UNAM, 2005.
- [11] Godish Thad. "Air Quality". Lewis Publishers, E.U.A., 2004.
- [12] C. Trijonis, W. C. Malm, M. Pitchford, W. H. White, R. Charlson, R. Husar. "Visibility, existing and historical conditions-causes and effects. Sect 4: Contributions to light extinction", NAPAP report 24. 1990.

- [13] Hinds W. C. "Aerosol Technology Properties Behavior and Measurement of Airborne Particles", John Wiley and Sons Inc., E.U.A. 1999.
- [14] G. Brasseur, C. Granier. "Pinatubo aerosols, chlorofluorocarbons and ozone depletion", *Science*, 257, 1239, 1992.
- [15] Braga A. L., Zanobetti A., Schwartz J. "Journal of Occupational Enviromental" Med. vol. 43, 2003.
- [16] Molina L. T., Molina M. J., "Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment", Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2002.
- [17] Figueruelo E. J., Dávila M. M., "Química Física del Medio Ambiente", Réverte, México, 2001.
- [18] Collin B., "Química Ambiental", Réverte, Barcelona, 2001.
- [19] Miranda J., Gallardo M. L., Grimaldi D. M., Ruvalcaba-Sil J. L., Ontalba M. A., "Pollution effects on stone baches of the Eagle Warriors Precinct at the Major Temple Mexico City", *Nucl. Instr. And Meth B*, 150, págs. 611-615, 1999.
- [20] Sell N. J. "Industrial Pollution Control: Issues and Techniques ", Van Nostrand Reihold, E.U.A., 1992.
- [21] Chow J. C. "Journal of the Air & Waste Management Association". Vol. (45), 345-360, 1995.
- [22] Perry H. R. "El Manual del Ingeniero Químico" , Mc Graw Hill, México, 1992.
- [23] Sten A. "Air Pollution" Vol. I-VII, Academic Press, Nueva York, 1992.
- [24] Bounice A., "Air Pollution Engineering Manual", Van Nostrand Reinhold, Nueva York, 1992.
- [25] Chow J. C. "Journal of the Air and Waste Management Association", Vol. 95, 320-382, 1995.
- [26] Reist, P. C., "Aerosol Science Technology", Mc Graw Hill, Nueva York, 1993.
- [27] Johanson S. A. E., Campbell J. L., "PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis", John Wiley and Sons, Chischester, 1988.
- [28] Miranda M. C. J., Espinosa A., Barrera V., "PIXE: Analysis of Atmospheric Aerosols from three Sites in Mexico City", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 219-220, *pags (157-160)*, 2004.

- [29] Raga G. B., Baumgarder D., "Evidence for Volcanic influence on Mexico City Aerosols" *Geophysical Research Letters*, vol. 29, pags 1149-1152, 1999.
- [30] Rosales-Castillo J. A., Torres-Meza V. M, Borja-Aburto V. H., "Los Efectos agudos de la Contaminación del Aire en la Salud de la Población: evidencias de estudios Epidemiológicos", *Salud Pública México*, vol (43), pags 544-555, 2001.
- [31] Turco P. Richard "Earth Under Siege, from air pollution to global change" *Oxford University Press*, 2002.
- [32] Miranda J., Barrera V., Espinosa A., Galindo S., Meinguer J., Nuñez-Orozco A., Montesinos R. C., Leal-Castro A., "PIXE analysis of atmospheric aerosols from three sites in Mexico City", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 219-220, pags: 157-160, 2004.
- [33] Rosales-Castillo J. A., Torres-Meza M., Oaiz-Fernández G., Borja.-Aburto V., "Los efectos agudos de la contaminación del aire en la salud de la población: evidencias de estudios epidemiológicos", *Salud Pública*, vol. 43, pags:544-555, 2001.
- [34] Nevers N., "Ingeniería de Control de la Contaminación Ambiental", McGraw Hill, U.S.A., 1997.

Capítulo 4

Desarrollo Experimental

En este capítulo se establecen los procedimientos empleados tanto en la colecta de muestras de aerosoles atmosféricos como en su análisis. Para llevar a cabo este trabajo, al estudiar las características de los aerosoles presentes en la ZMCM es necesario conocer las características del sitio de estudio. Se localiza en la región central de la República Mexicana, a una altura de 2,240 metros sobre el nivel del mar (msnm); forma parte de una cuenca parcialmente cerrada de 9,560 km² de superficie. Rodeada por una cadena montañosa formada por las Sierras del Ajusco, Chichinautzin, Nevada, Las Cruces, Guadalupe y Santa Catarina, que alcanza su nivel más al alto hacia el sur, mientras que en el norte la altura máxima es de 3,000 m [1]; debido a estas características, el contenido de oxígeno del aire de la ZMCM es aproximadamente 23 % menor que al nivel del mar, lo cual contribuye a que los sistemas de combustión sean poco eficientes y emitan mayor cantidad de contaminantes, además de impedir la dispersión adecuada de contaminantes, propiciando su estancamiento.

Las condiciones meteorológicas y climáticas de la ZMCM permiten reconocer una estación húmeda (lluvias) y una estación de secas que se caracteriza por presentar contenidos de humedad baja; sin embargo, las variaciones de temperatura hasta 15 °C que se presentan en esta última estación permiten dividirla en dos estaciones: Seca-Caliente y Seca-Fría. La primera comprende de marzo a mayo y la segunda de noviembre a febrero [2].

La elección del sitio de monitoreo

se hizo considerando factores de accesibilidad, económicos y principalmente geográficos, debido a que se han determinado en anteriores monitoreos elevados niveles de contaminación. Para estudiar las características de los aerosoles en la ZMCM se escogió una área de misma. La elección del lugar se hizo considerando que se sospecha de un elevado nivel de contaminación en la zona centro, siendo el edificio del Programa Universitario de Estudios sobre la Ciudad (PUEC), las instalaciones donde se colocaron los equipos de monitoreo.

Las características del monitoreo se describen en la tabla 4.1. Además, en la figura 4.1 se muestran los equipos Mini-Vol ya instalados.

4.1. Colección de Muestras de Aerosoles Atmosféricos

Tabla 4.1: Caracterización del periodo de muestreo

Tipo de Muestreo	Exteriores
Lugar	Edificio de Proyecto Universitario de Estudio acerca de la Ciudad (PUEC). Centro Histórico.
Equipo Utilizado	<i>Mini-Vol Portable Air Sampler (E. U. A.)</i>
Tiempo de muestreo	24 horas
Filtros de depósito empleados	Policarbonato de 47mm de diámetro y poro de $0.4 \mu m$, Nucleopore, modelo 9113022, E. U. A.
Tipo de partículas colectadas	Menores a $10 \mu m$ y a $2.5 \mu m$
Periodo de muestreo	28 de Febrero al 18 de Septiembre del 2005



Figura 4.1: Equipos *Mini-Vol Portable Air Sampler* y fotografía tomada en la azotea del edificio de *Proyectos Universitarios sobre Estudios de la Ciudad (PUEC)*, Centro Histórico

4.2. Equipos de Muestreo

Para la colecta se dispuso de dos equipos *Mini-Vol Portable Air Sampler* (Airmetrics, E.U.A.), cuyo principio de funcionamiento consiste en una filtración selectiva de partículas suspendidas en el aire por la acción de una bomba de succión, con un flujo específico de $5 L min^{-1}$. Estos equipos permiten la colecta diferenciada o conjunta de PM_{10} y $PM_{2,5}$ [3]. En la Figura 4.2 se esquematizan las principales partes que constituyen a un equipo *Mini-Vol Portable*.

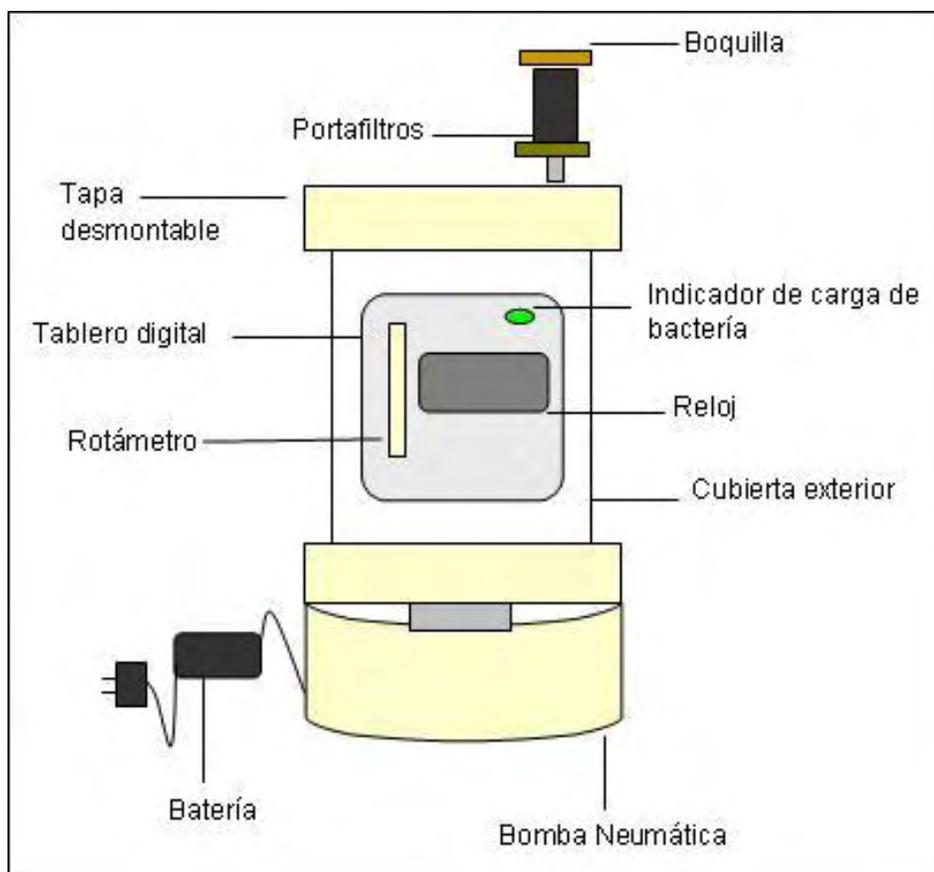


Figura 4.2: Componentes de un equipo *Mini-Vol Portable Air Sampler*

La operación de estos equipos es muy sencilla. Se conectan algunas horas al suministro de energía eléctrica, hasta que la batería ha quedado lo suficiente provista para iniciar el muestreo; esto se indica en *el regulador de batería* dispuesto en *el tablero digital*, con un encendido de coloración verde. Este tablero se encuentra en el interior del *Mini-Vol* y es desmontable, es decir puede extraerse del equipo para su programación y ajuste. Cuenta con varios compartimentos; los más importantes son tres y se esquematizan en la figura 4.2. *El reloj digital*, permite la programación de la fecha y las horas de muestreo, *el rotámetro* tiene como función regular automáticamente el flujo de aire y proporcionar la lectura del mismo.

Una vez programado el *Mini-Vol*, se coloca en la parte superior un dispositivo cilíndrico que posee dos compartimentos, en la parte inferior un *portafiltros* donde se coloca el filtro de depósito seleccionado para la colecta de partículas y en la parte superior *las boquillas de retención selectiva*. En este caso se usaron filtros de policarbonato (*Nuclepore, E. U. A.*), de 47 mm de diámetro y con un tamaño de poro de $0.4 \mu\text{m}$ y la boquilla correspondiente a PM_{10} . El mismo procedimiento descrito anteriormente fue empleado para coleccionar las $PM_{2,5}$.

El *Mini-Vol Portable Air Sampler*, es un equipo que ofrece grandes ventajas en su operación, pues responde a una síntesis de innovaciones técnicas desarrolladas en años recientes en cuanto a equipos de muestreos de aire se refiere. Como se ha mencionado, es un equipo digital de regulación automática, muy ligero y pequeño. Esto facilita considerablemente su operación y traslado, además de contar con una batería muy eficaz que permite prescindir de la energía eléctrica [4, 5]

4.3. Selección de filtros

Como se ha visto, los equipos requieren flujos de operación específicos para que se mantengan en la cercanía del punto de corte de cada uno de ellos. El punto de corte (d_{50}) es el diámetro aerodinámico (DAM) al que el 50 % de las partículas coleccionadas penetran el tamaño de poro del filtro [8]. Mientras que el tamaño al cual se colecciona el 100 % de las partículas con un diámetro aerodinámico menor al punto de corte y 0 % de partículas con un radio aerodinámico mayor al punto de corte se le denomina pendiente [9].

Por esta razón algunos equipos presentan controladores de flujo que permiten que esta medición no varíe considerablemente. Sin embargo, también es necesario que cada equipo de monitoreo cuente con un particular tipo de filtros de colecta que permitan su mejor funcionamiento y obtener un adecuado análisis; estos filtros consisten en mezclas de material fibroso o membranas plásticas que permiten la colecta de material en ellos por medio de la incrustación, intercepción y depósito. Las características fundamentales que los filtros deben tener son:

- Eficiencia de Colecta de Partículas (debe contener al menos el 99 % de las partículas)
- Estabilidad Mecánica en el Equipo
- Estabilidad Química (no deben reaccionar)
- Estabilidad a la Temperatura (no deben cambiar en sus propiedades).
- Concentraciones del Blanco (no deben variar químicamente, cuando son analizados)
- Capacidad de carga y Resistencia al Flujo
- Bajo costo y Disponibilidad [9]

Para esta investigación se utilizaron filtros de policarbonato para la colecta de muestras. Para realizar el análisis con PIXE se toman en cuenta las siguientes acciones: el haz de protones que bombardea la muestra generalmente no causa daños al filtro, la atenuación de rayos X y la pérdida de energía del ion son tan pequeños que no introducen ningún error significativo y puede utilizarse la aproximación de blanco delgado.

Los filtros de policarbonato están hechos con diferentes tamaño de poro y se usan para separar los aerosoles en tamaños diversos [12]. También se ha observado en trabajos previos [7, 13], que utilizando el análisis mediante la técnica PIXE, el ruido de fondo se reduce significativamente con este tipo de material en comparación con otros tipos de filtros. Además, los filtros de policarbonato se recomiendan ampliamente en análisis con PIXE para la obtención de concentraciones elementales [9].

4.4. Preparación de los filtros

Para la preparación de los filtros se sigue el procedimiento descrito a continuación:

4.4.1. Medición de las masas de los filtros

Para este fin utiliza una electrobalanza *Ohaus, modelo 200 Gd*, con una resolución de $10 \mu\text{g}$; la balanza debe estar previamente calibrada siguiendo el método descrito por el fabricante y encendida por lo menos con una hora de anticipación antes de comenzar la medición de las masas. Los filtros se extraen de su empaque con la ayuda de pinzas metálicas; cada filtro antes de introducirse en la balanza, se expone a una irradiación con partículas alfa emitidas por una fuente de ^{210}Po (cuya intensidad es de $1.5 \mu\text{Ci}$), con una rejilla de policarbonato entre el filtro y la fuente [6]. La finalidad de realizar este procedimiento es eliminar la carga electrostática en los filtros.

Posteriormente se coloca cuidadosamente el filtro dentro de la electrobalanza y se espera a que la lectura sea completamente estable; es decir que no haya ninguna variación en la misma; esto ocurre en un tiempo aproximado de 1 a 2 minutos. La masa del filtro obtenido se anota en la bitácora y se monta el filtro en el portafiltro del equipo *Mini-Vol* auxiliándonos de las pinzas metálicas. Es importante asignar una clave específica para su identificación y guardar un filtro limpio (blanco) de la caja donde se extraen los demás filtros para el estudio, el cual servirá de referencia.

4.5. Preparación, almacenamiento y transporte de los portafiltros

Los portafiltros utilizados tienen dos compartimientos desmontables, como se muestra en la figura 4.3.

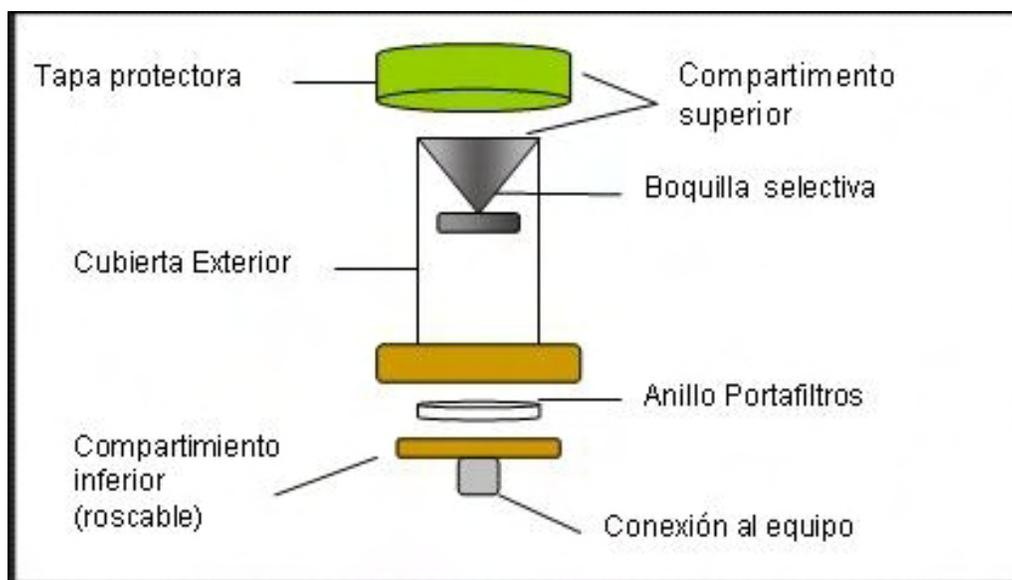


Figura 4.3: Componentes de los portafiltros del equipo *Mini-Vol*.

En el compartimiento inferior se localiza un anillo desmontable de plástico con base metálica donde se coloca el filtro de depósito previamente pesado. Una vez colocado el filtro, el anillo se ensambla nuevamente en el compartimiento inferior y se enrosca al cuerpo cilíndrico.

El siguiente paso consiste en adaptar la boquilla selectiva. El *Mini-Vol Air Metrics* cuenta con dos tipos de boquillas metálicas, para PM_{10} y para $PM_{2,5}$, las cuales pueden diferenciarse claramente por el diámetro de retención o la coloración asignada por el fabricante. Una vez identificada la boquilla metálica, en su base se colocan unas cuantas gotas de una solución de hexano y pasta de silicio. Esta solución se evapora en unos cuantos minutos y tiene como finalidad la retención de partículas no seleccionadas [3]. Pasado este tiempo se ensambla la boquilla en el compartimiento superior y se ajusta una tapa de protección. Los portafiltros cargados se guardan en cajas de plástico cerradas y aseguradas. Es necesario incluir junto a las cajas una hoja de registro de los filtros. En la bitácora del laboratorio se anota la fecha y hora de preparación por parte del responsable, junto a la clave del portafiltro y la clave del sitio [6].

4.5.1. Colección de la muestra

Al llegar al sitio donde se encuentran ubicados los equipos, se desmonta la tapa superior del *Mini-Vol*, se extrae el tablero digital para ser programado y se verifica el regulador de batería. Si todo está en orden, se ensambla el equipo y se conecta en forma cuidadosa en la parte superior el portafiltro. En la hoja de registro se anota la hora del inicio del muestreo, la lectura inicial del reloj y las condiciones meteorológicas observadas.

4.6. Medición de la masa de los filtros

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; se llaman blancos de campo.

Cabe señalar que la forma usual en la que se estudian los aerosoles, es a través de su concentración másica, expresada como la masa de la materia particulada en una unidad de volumen, generalmente expresada en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. De esta manera, se puede definir la concentración másica gravimétrica, como la diferencia entre las mediciones de la masa final e inicial, que se obtiene al pasar una cantidad de volumen de aire entrante durante un periodo de tiempo, según la ecuación siguiente:

$$C_g = \frac{m_f - m_i}{V_{abs}} \quad (4.1)$$

donde C_g es la concentración másica (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$), m_i es la masa del filtro previo a su exposición, m_f es la masa del filtro posterior al muestreo y V_{abs} es el volumen de aire absorbido durante el periodo de toma de muestra [10].

4.6.1. Descarga de la muestra

Al terminar el periodo de muestreo fijado, se desmontan los portafiltros del equipo, se toma nota de las condiciones meteorológicas nuevamente, se revisa que la hoja de registro contenga todos los datos necesarios, se guardan en sus cajas y se trasladan al laboratorio. Los filtros expuestos se retiran del portafiltro en un lapso no mayor a tres días, se registra su masa final y son colocados en cajas Petri limpias y perfectamente selladas, con su clasificación correspondiente. La temperatura durante las mediciones gravimétricas de las masas varía entre 20 °C y 25 °C, con una humedad relativa de 30 a 40 % [7]. Las cajas se almacenan en una gaveta para su posterior análisis en el acelerador de partículas.

4.6.2. Montaje de las muestras.

Ya que se ha cubierto el período de muestreo y se ha llegado la fecha para llevar a cabo su análisis en el acelerador, los filtros se montan en marcos porta-transparencias (marca *Geppe, Holanda*), los cuales constan de dos caras: una oscura y otra clara. La parte del filtro con el depósito se coloca hacia la parte oscura, se adhiere en el marco una etiqueta con la misma clasificación del filtro y la fecha de muestreo de preferencia [6]. La figura 4.4 se muestra la regleta metálica en la que se colocan las muestras durante un análisis en el acelerador peletrón. El lote de marcos se almacena en carros porta-transparencias, para ser conducidos al laboratorio donde se realizará su análisis.

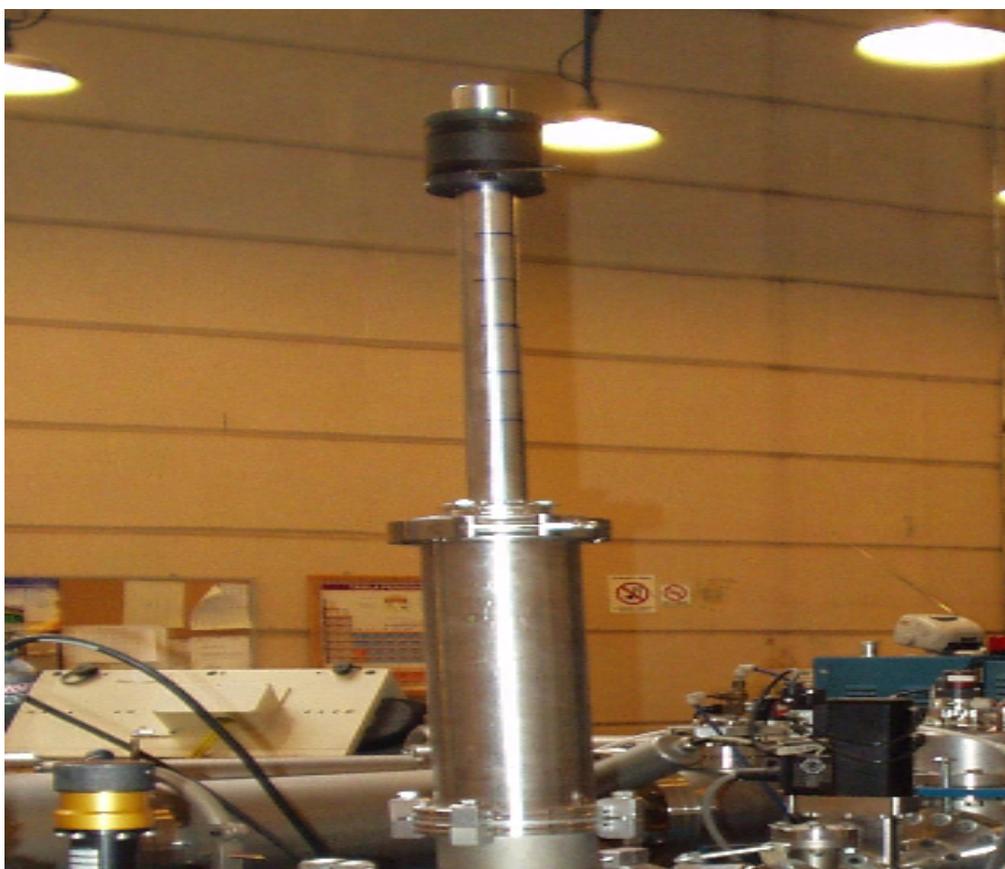


Figura 4.4: Fotografía de la regleta metálica en la que se colocan las muestras de aerosoles atmosféricos durante su análisis en el acelerador *Peletrón de 3 MV*.

4.7. Evaluación de las Incertidumbres

4.7.1. Cálculo de la incertidumbre estándar

Toda serie de resultados producto de mediciones experimentales debe poseer un indicador cuantitativo de la calidad del resultado, lo cual es muy relevante para conocer la confiabilidad de los mismos. Este parámetro está cubierto por el *método de evaluación de incertidumbre estándar en resultados experimentales*.

La evaluación de la incertidumbre estándar es un método muy sencillo, confiable y eficaz. Es un método *universal*, ya que se puede aplicar a todo tipo de mediciones y a toda clase de datos usados en las mediciones; es *consistente internamente*, es decir, se deriva directamente de los componentes derivados de estas y es independiente de la forma en que se agrupan estas componentes [11].

La incertidumbre de una medición, es un parámetro intrínseco y asociado con el resultado de ésta y caracteriza e informa la uniformidad de la misma.

Antes de presentar el procedimiento para la evaluación de las incertidumbres, es conveniente recordar algunas definiciones.

1. La **incertidumbre de una medida** es un parámetro asociado con el resultado de esa medida, que caracteriza la dispersión de los valores que se podrían atribuir razonablemente al mensurando.
2. La **incertidumbre típica** (standar) es la incertidumbre del resultado de una medida expresado como desviación típica.
3. La **evaluación tipo A** es el método de evaluación de la incertidumbre por medio del análisis estadístico de una serie de observaciones.
4. La **evaluación tipo B** es el método de evaluación de la incertidumbre por medios distintos al análisis estadístico de una serie de observaciones.
5. La **incertidumbre típica combinada** es la incertidumbre típica del resultado de una medida cuando el resultado se obtiene de los valores de otras cantidades, y es igual a la raíz cuadrada positiva de una suma de términos, los cuales son las varianzas o covarianzas de estas otras cantidades ponderadas de acuerdo a cómo el resultado de la medida varía con cambios en estas cantidades [11].

4.7.2. Evaluación de la incertidumbre típica

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

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n q_k \quad (4.2)$$

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

$$S^2(q_k) = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2 \quad (4.3)$$

Esta cantidad, junto con su raíz cuadrada positiva $s(q_k)$ (conocida como la *desviación estándar experimental*), caracteriza la variabilidad de los valores observados q_k , es decir, su dispersión alrededor de la media \bar{q} .

Por otro lado, la mejor estimación de la varianza de la media, $\sigma^2(\bar{q}) = \sigma^2/n$, es

$$s^2(\bar{q}) = \frac{s^2(q_k)}{n} \quad (4.4)$$

La varianza experimental de la media, junto con su raíz cuadrada positiva, $s(\bar{q})$, denominada la desviación estándar experimental de la media, cuantifican qué que también \bar{q} estima el valor esperado de q , y se puede utilizar como una medida de la incertidumbre. En otras palabras, la evaluación de la incertidumbre estándar de un conjunto de mediciones X_i , tal como se definió previamente, se logra con la ecuación [11].

$$u(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (4.5)$$

4.7.3. Incertidumbre estándar combinada

La incertidumbre estándar combinada es la incertidumbre estándar del resultado de una medición cuando el resultado se obtiene de los valores de otras cantidades, y es igual a la raíz cuadrada positiva de una suma de términos, los cuales son las varianzas o covarianzas de estas otras cantidades ponderadas de acuerdo a cómo el resultado de la medición varía con cambios en estas cantidades [11].

Son dos los procedimientos más usados para calcular la incertidumbre típica combinada dependiendo de si las cantidades de entrada son independientes o no, es decir si están correlacionadas.

La incertidumbre típica de y , donde y es la estimación del mensurado Y , por tanto el resultado de una medición, se obtiene al combinar apropiadamente las incertidumbres típicas de las estimaciones de entrada x_1, x_2, \dots, x_N . La incertidumbre típica combinada se denota por $u_c(y)$. Para calcular esta cantidad, se utiliza la siguiente ecuación:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)} \quad (4.6)$$

en la cual f es una relación funcional del mensurado. Cada una de las $u(x_i)$ puede ser un incertidumbre estándar evaluada según el procedimiento tipo A ó tipo B. A esta ecuación se le conoce como la *ley de propagación de la incertidumbre* [11]. Las derivadas parciales que aparecen en al ec. (4.6) están en $X_i = x_i$, y frecuentemente se les llama *coeficiente de sensibilidad*, y describen cómo cambia la estimación de salida y con cambios en las estimaciones de entrada x_1, x_2, \dots, x_N .

Cuando las cantidades de entrada se encuentren correlacionadas, la ley de propagación de la incertidumbre estándar se convierte en:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad (4.7)$$

$$= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad (4.8)$$

donde x_i , y x_j , son las estimaciones de X_i y X_j , respectivamente y $u(x_i, x_j) = u(x_j, x_i)$ es la covarianza estimada asociada con las variables ya mencionadas. El grado en que x_i y x_j se correlacionan se caracterizan por el coeficiente de correlación estimado:

$$r(x_i, x_j) = \frac{u(x_i, x_j)}{u(x_i)u(x_j)} \quad (4.9)$$

Cuando las variables son independientes, el coeficiente de correlación es igual a cero, mientras que para valores cercanos $a \pm 1$, la dependencia entre ambas variables es lineal, decreciente o con pendiente negativa con el valor -1, y creciente o pendiente positiva si el coeficiente de correlación es +1.

En este sentido, como el coeficiente de correlación es más fácilmente comprensible que la covarianza, el último término de la ec. (4.8) se puede escribir en la forma:

$$2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i) u(x_j) r(x_i, x_j) \quad (4.10)$$

La estimación de la covarianza s entre dos variables p y q se calcula con la ecuación:

$$s(\bar{p}, \bar{q}) = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n (p_k - \bar{p})(q_k - \bar{q}) \quad (4.11)$$

en donde p_k y q_k son las observaciones individuales de dichas cantidades, mientras que p y q son las estimaciones de las medias. Ésta es una evaluación tipo A de la covarianza.¹

Es importante mencionar que existe la recomendación oficial de utilizar la incertidumbre típica combianda $u_c(y)$ como el parámetro más adecuado para expresar cuantitativamente la incertidumbre del resultado de una medición [11].

4.8. Análisis con PIXE

En términos generales, los espectros de rayos X por dispersión de energía tienen picos aproximadamente Gaussianos correspondientes a cada una de las líneas de emisión características de cada átomo, que componen a cada muestra estudiada. Estos picos se encuentran superpuestos a un fondo continuo de radiación. Para obtener la cantidad o intensidad de los rayos X registrados en cada línea de emisiones presentes en el espectro, se debe proceder a sustraer el fondo de radiación e integrar el número de cuentas de cada pico, es decir, las áreas de cada uno de ellos con sus respectivas incertidumbres. Esto lo efectúa el programa de cómputo QXAS/AXIL [10], desarrollado por el Organismo Internacional de Energía Atómica. Con él se obtienen las áreas de cada pico de rayos X, por medio del método de mínimos cuadrados no lineales, una función continua al fondo de radiación y funciones aproximadamente Gaussianas a los picos. Las áreas se convierten entonces en contenidos elementales (en $\mu\text{g}/\text{m}^2$, del elemento) usando la carga integrada y la curva de respuesta del sistema de detección.

¹En el apéndice F se describe el procedimiento para calcular la incertidumbre típica combinada.

En la sección 2.10, se explica con detalle el modo de calcular las áreas y la ecuación que se emplea. La calibración de los dos detectores empleados consiste en la obtención de curvas, que permiten monitorear la respuesta elemental a través de la evaluación de una constante k_z , la cual se obtiene con la ecuación (2.12).

Las curvas experimentales obtenidas se presentan en la figura 4.5. Cada punto constituye el valor k_z para un elemento en cuestión.

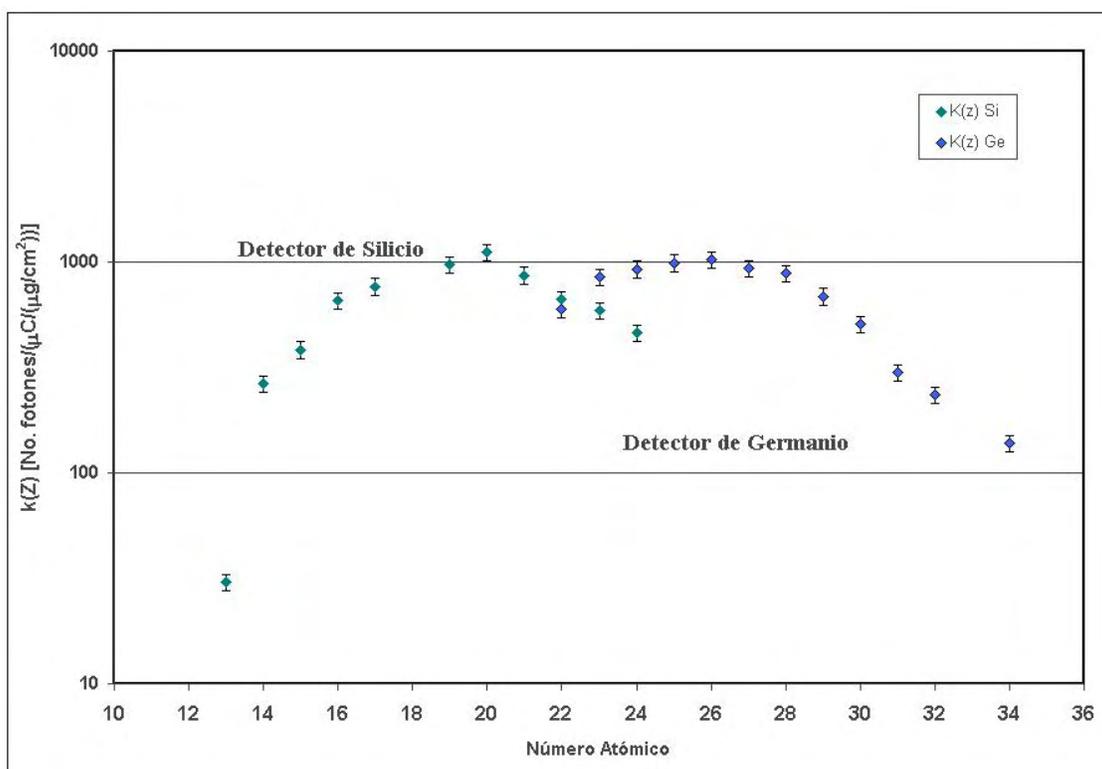


Figura 4.5: Curvas de respuesta de los detectores de rayos X, para las líneas K de elementos con números atómicos en el intervalo 13 (Al) a 34 (Se).

Un aspecto importante de la curva de respuesta es la comparación entre ambos detectores, el detector de silicio confirma la sensibilidad para el estudios de elementos ligeros. Y se obtiene una mejor respuesta para elementos pesados con el detector de germanio.

Una vez analizada con la técnica PIXE cada una de las muestras obtenidas (mediante una irradiación con una haz de protones con una energía de 2.2 MeV producida por el acelerador de partículas Peletrón), fue posible identificar la presencia de 16 elementos en la fracción fina y 16 en la fracción gruesa, según el sitio de toma de muestras. A partir de ello se obtuvieron concentraciones promedio durante el monitoreo, que a continuación se presentan, además de los resultados de masa reconstruida y factores de enriquecimiento.

4.8.1. Análisis Cualitativo

El análisis cualitativo con la técnica de PIXE, comprende la identificación de las energías de los picos presentes en el espectro y su asociación con los elementos encontrados.

Las señales elementales correspondientes a PIXE se obtienen en el multicanal con el uso del programa PCA3, como se muestra en la figura 4.6. Pero su ordenamiento en función de la energía asociada a la emisión de rayos X (líneas K_{α} , K_{β}), así, como su cuantificación se hace con el programa QXAS/AXIL [10].

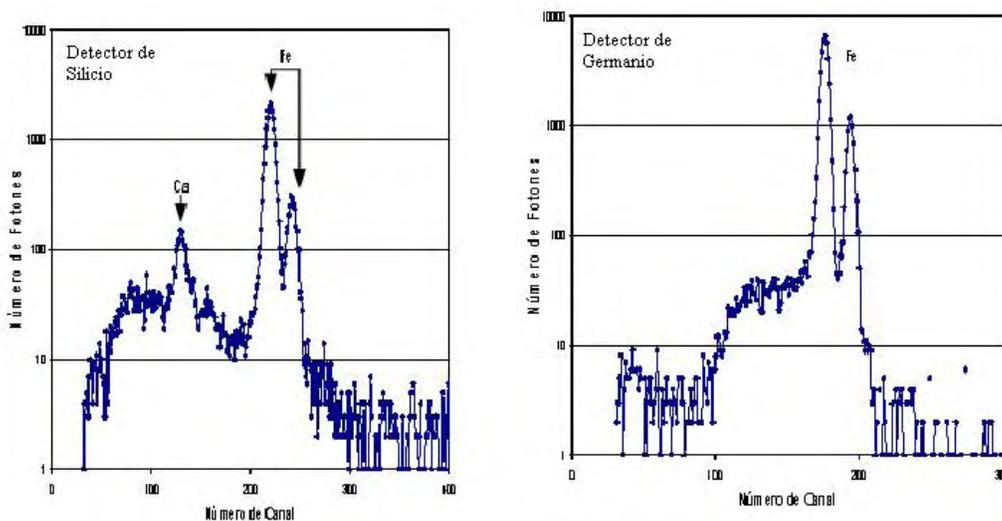


Figura 4.6: Espectros de un patrón de Fe (espesor de $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). A la izquierda se localiza el espectro correspondiente al detector de Si y a la derecha el espectro con el detector de Ge.

Los espectros que se muestran en la figura 4.6 ejemplifican claramente la calidad de las señales obtenidas con PIXE. Corresponden a un patrón elemental de Fe y en ambos casos la señal para este elemento es bastante clara. Comparando ambos espectros, se puede apreciar la ventaja de utilizar dos detectores de rayos X con características distintas. Con el detector de Si, la señal de Fe es un poco más pequeña que con el de Ge, es decir, la sensibilidad de este detector para elementos pesados es mayor. Esto es sumamente útil, ya que generalmente estos elementos se encuentran en concentraciones muy bajas y muchos de ellos poseen una alta toxicidad, lo que hace imprescindible su estudio.

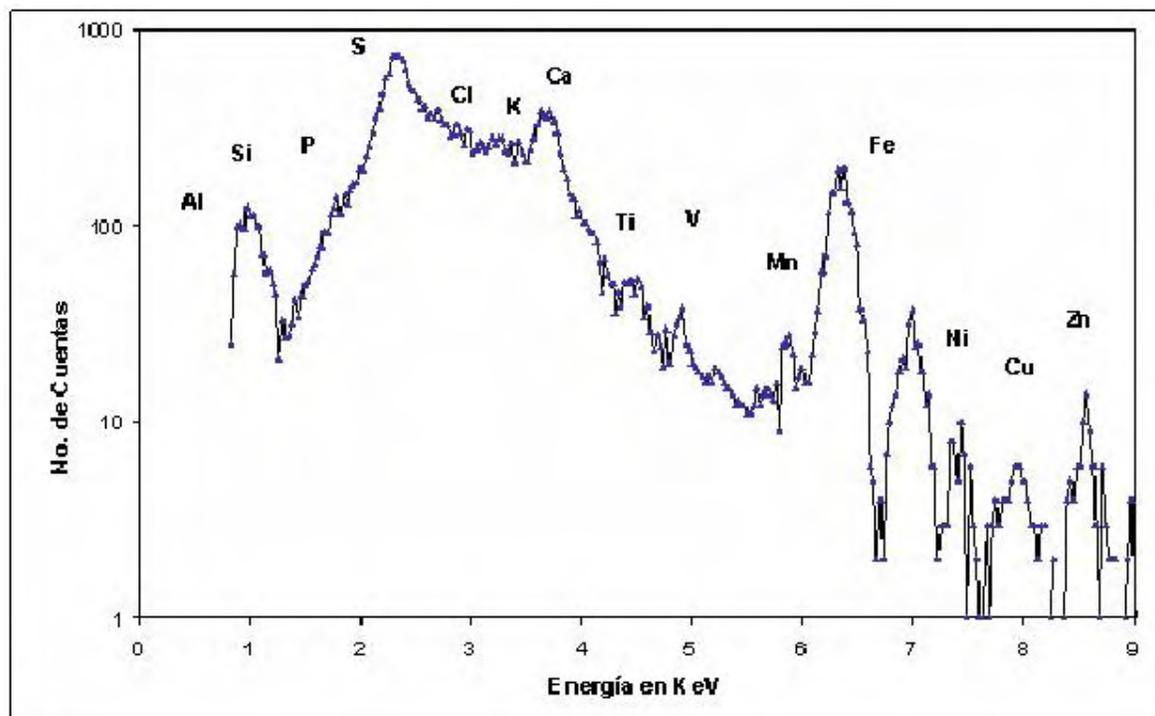


Figura 4.7: Espectro obtenido con el detector de Si

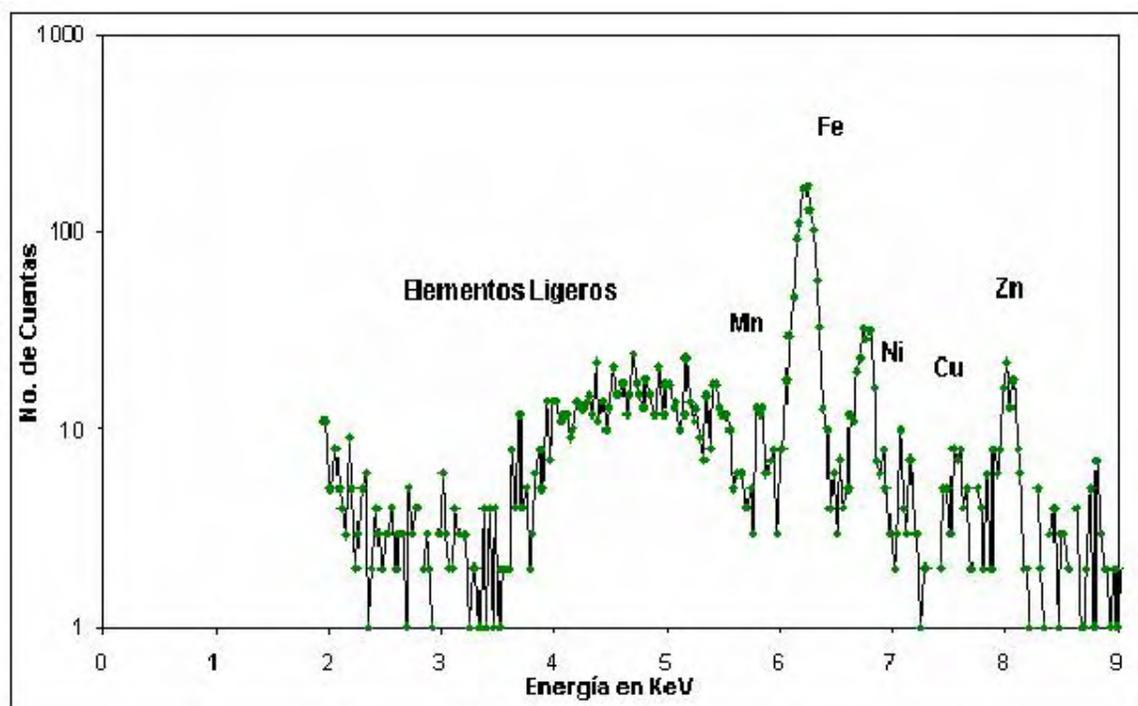


Figura 4.8: Espectro obtenido con el detector de Ge.

En las figuras 4.7 y 4.8 se presentan los espectros obtenidos, para cada detector, correspondientes a una muestra de aerosoles atmosféricos analizada.

Con base en las señales registradas en los espectros, con el detector de Si se pudo determinar la presencia de los siguientes elementos: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti y V. Mientras que con el detector de Germanio fue posible detectar los siguientes elementos pesados: Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, Zn, y Pb. De esta forma, con la técnica analítica PIXE, fue posible estudiar la presencia de 16 elementos presentes en las muestras de aerosoles atmosféricos analizados.

4.9. Límites de Detección

La sensibilidad de detección es un aspecto importante en este trabajo, y en metrología se define como el grado o medida de eficacia o precisión de un instrumento dentro de un proceso analítico, en este caso un detector. Formalmente este parámetro se evalúa por el cálculo de límites de detección, los cuales se obtuvieron con la ecuación 2.14. Los valores encontrados se muestran en figura 4.9 para las muestras de aerosoles atmosféricos.

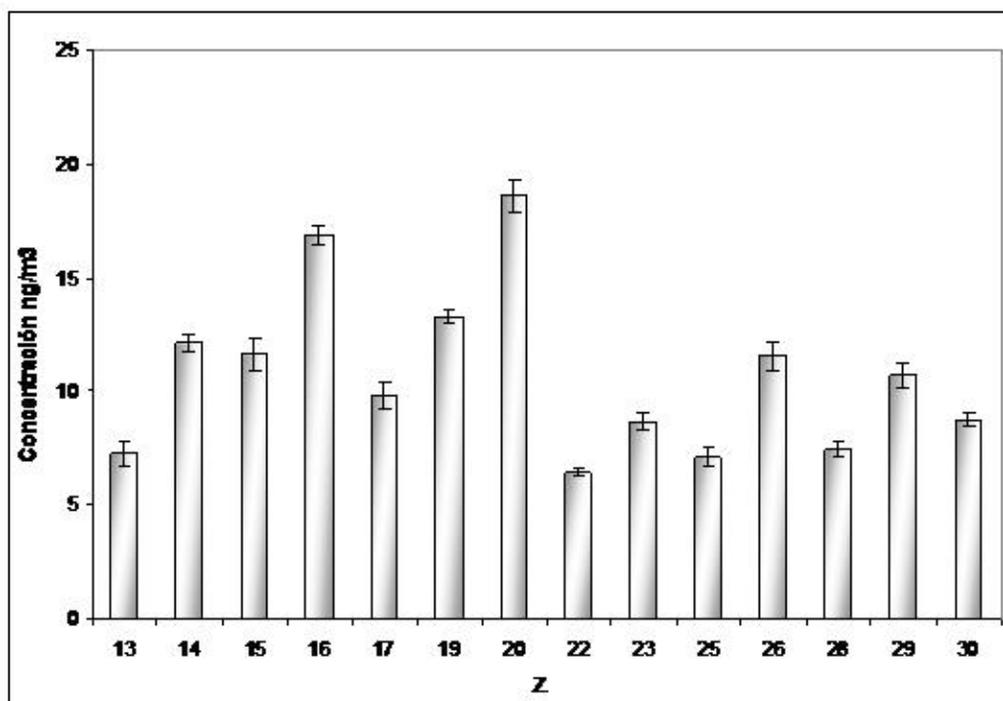


Figura 4.9: Límites de detección encontrados en muestras de aerosoles atmosféricos

Referencias

- [1] Díaz R. V. , Aldape F., Flores M. J. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. Vol.189, pags: 249-253, (2002).
- [2] Molina L. T., Molina M. J. Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2002).
- [3] Airmetrics. “Mini Vol Portable Air Sampler”. Eugene, E. U. A. 2001.
- [4] Jeff D. Yanosky and David L. MacIntosh. “A Comparison of Four Gravimetric Fine Particle Sampling Methods”, The Journal of the Air & Waste Management. Department of Environmental Health Science, University of Georgia, Athens. 2000.
- [5] Jianlei Niu, Brian M.K. Lu, Thomas C. W. Tung. “Instrumentation Issue in Indoor Air Quality Measurements: The Case with Respirable Suspended Particulates”, Indoor and Built Environment. Department of Building Services Engineering, Hong Kong Polytechnic University, Kowloon, Hong Kong. 2000.
- [6] J. Miranda. “Protocolo para el Análisis Elemental de Aerosoles Atmosféricos Empleando Aceleradores de Partículas”. Instituto de Física, UNAM. Ciudad de México, 1999.
- [7] Miranda J., Barrera V., Espinosa A., Galindo S., Meinguer J., “PIXE analysis of atmospheric in Mexico City”, X-Ray Spectrometry, vol 34, pags: 315-319, 2005.
- [8] Bounicore A., Davis W. Air Pollution Engineering Manual (Van Nostrand Reinhold, E. U. A. , 1992).
- [9] Chow J. C. Journal of the Air & Waste Management Association. Vol. (45) 345-360, (1995).
- [10] Miranda J., Zironi E., Michaelian K. Notas del Primer Curso Regional sobre aplicaciones de los Aceleradores de Partículas. IFUNAM, México, 1993.
- [11] J. Miranda. Evaluación de la Incertidumbre en Datos Experimentales. Instituto de Física, UNAM. Ciudad de México. 2001.

- [12] Johanson S. A. E., Campbell J. L., "PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis", John Wiley and Sons, Chischester, 1988.
- [13] Miranda J., Barrera V., Espinosa A., Galindo S., Meinguer J., "PIXE analysis of atmospheric in Mexico City", X-Ray Spectrometry, vol 34, págs: 315-319, 2005.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

5.1. Análisis Cuantitativo

Las concentraciones reportadas son el promedio de una serie de 45 muestras de PM_{10} y 45 de $PM_{2.5}$. Éstas se obtuvieron al aplicar la ecuación 2.13 y los resultados se presentan en la tabla 5.1. En la figura 5.1 se muestran los resultados para cada detector empleado.

Tabla 5.1: Concentraciones elementales obtenidas con PIXE

Elemento	$PM_{2.5}$ (ng/m^3)	PM_{10} (ng/m^3)
Al	257.2 (1.6)*	814.7 (5.4)
Si	619.4 (1.6)	1766 (11.0)
S	1468 (0.5)	1737 (0.9)
P	75.6 (9.5)	137.5 (1.3)
Cl	131.1 (0.8)	305.6 (2.0)
K	639.3 (4.2)	1047 (6.0)
Ca	587.3 (3.7)	2207 (14.0)
Ti	85.9 (0.5)	170.6 (1.1)
V	277.1 (1.8)	406.9 (2.6)
Cr	114.7 (0.7)	149.6 (0.9)
Mn	26.6 (0.1)	50.9 (0.3)
Fe	357.5 (2.3)	1073 (7.0)
Ni	6.2 (0.04)	9.7 (0.06)
Cu	33.1 (0.2)	55.0 (0.3)
Zn	201.1 (1.3)	270.2 (1.7)
Pb	1.9 (0.01)	2.2 (0.01)
Total de Muestras	45	45

*El número entre paréntesis corresponde a la incertidumbre tipo A.

Como se puede observar, para las partículas $PM_{2.5}$ se encontró que los elementos más abundantes son: Si, S, K, Ca, V y Fe, respectivamente. Con respecto a los elementos encontrados para las partículas PM_{10} cabe destacar la presencia de Al, Si, S, Ca, K, V, Fe y Zn.

Los elementos encontrados corresponden totalmente a aquéllos detectados en otros estudios [2, 3, 12, 13, 14]. Otro punto a destacar que las concentraciones elementales encontradas para los elementos S, Cl, K, Ca, V, Mn, Fe y Zn son mayores en comparación con las publicadas en otros trabajos de este tipo [2, 3].

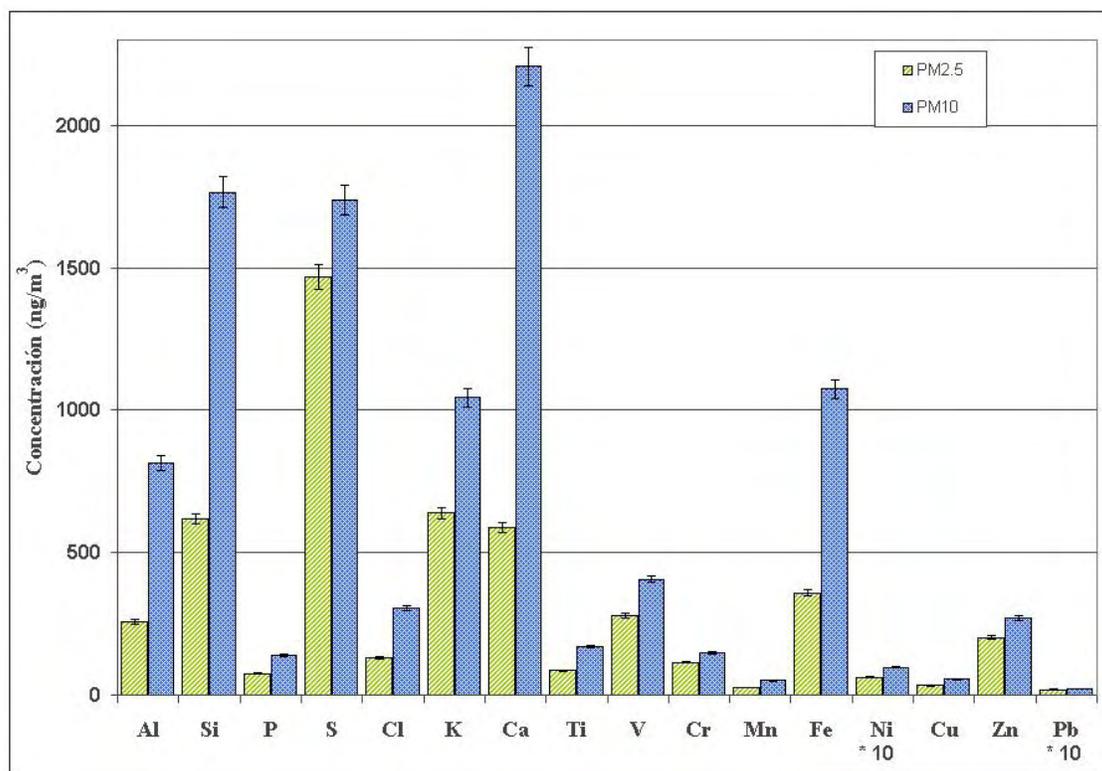


Figura 5.1: Concentraciones elementales promedio encontradas en zona centro.

En la zona centro se encontraron elementos de tipo antropogénicos. Por la parte industrial se distinguen elementos como: V, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr y Pb, en ambos tamaños de partículas, y los elementos S, V, Ni, que se asocian con la quema de combustibles. Además, se encontraron contribuciones características del tipo de suelo de la zona (Al, Si, K, Ca, Ti, Fe).

Para el caso de las PM_{10} , presentaron las mayores concentraciones de elementos en orden decreciente (Al, Si, S, P, Cl, K, Ca, V, Ti, Cr, Fe y Zn), en comparación con otros estudios [2, 3]. En este caso se distinguen concentraciones significativamente mayores de Si, P, K, Ca, Fe; asociadas al suelo, además de la presencia consistente de elementos como Cu y Pb en la fracción fina, lo cual implica la presencia de fuentes emisoras constantes. También estas altas concentraciones pueden ser ocasionadas por altas emisiones producidas por fuentes industriales y a los factores meteorológicos, debido a la llegada de vientos provenientes del norte durante las primeras horas del día [15].

Por diferencia se calculó la concentración de masa para $PM_{2.5}$ y PM_{10} . A partir de los resultados arrojados es posible obtener información sobre el comportamiento respecto al tiempo, para el sitio de monitoreo, misma que se presenta en la figura 5.2, perteneciente a PM_{10} y $PM_{2.5}$.

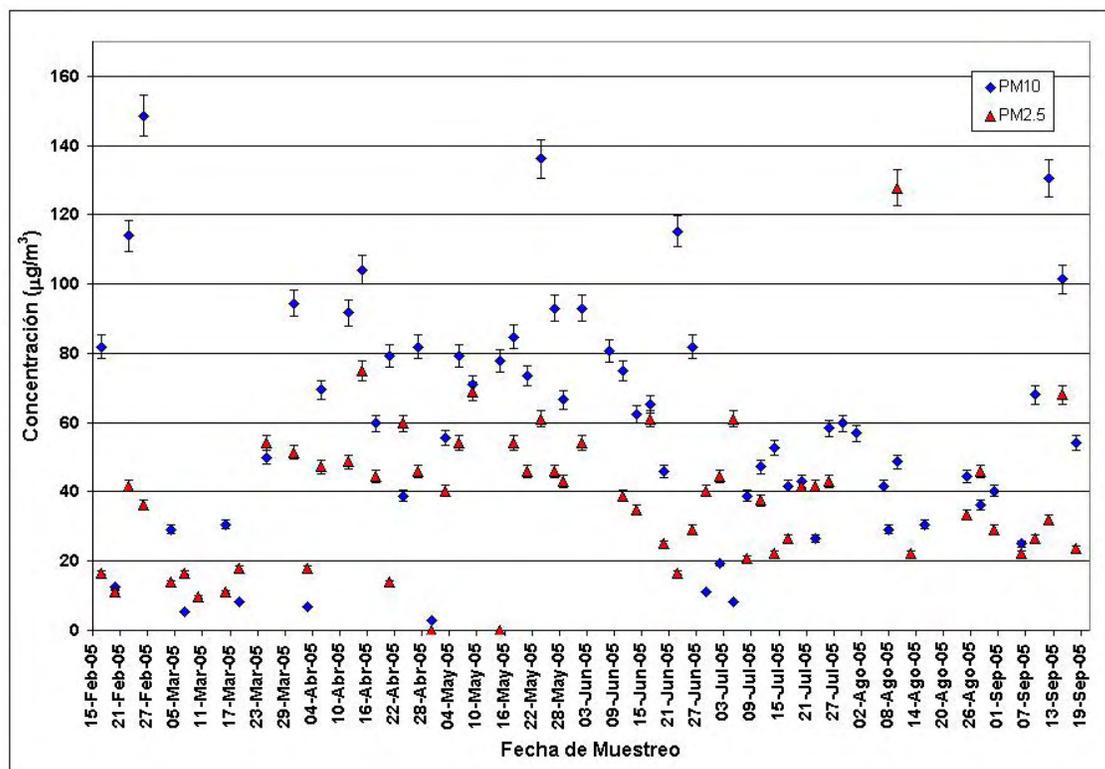


Figura 5.2: Concentración gravimétrica para partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ para el sitio de monitoreo

En la figura 5.2 podemos observar con base en el comportamiento que las concentraciones encontradas vía gravimétrico para las partículas finas son en su mayoría menores en comparación con las correspondientes a PM_{10} . Este comportamiento es el esperado, puesto que la fracción $PM_{2.5}$ está contenida en PM_{10} . Es importante resaltar que existen episodios muy claros dentro de la gráfica donde se puede observar como algunas partículas finas se encuentran en mayor concentración que las PM_{10} durante el monitoreo, sin poder encontrar una respuesta satisfactoria a dicho comportamiento, tal vez debido a factores operacionales de toma de datos o lecturas erróneas en las muestras.

En la figura 5.3 se observa la comparación de las masas medidas vía gravimétrica y PIXE durante el monitoreo, donde se aprecia una tendencia similar en las concentraciones medidas, lo cual refuerza la apreciación de una adecuada colección de muestras.

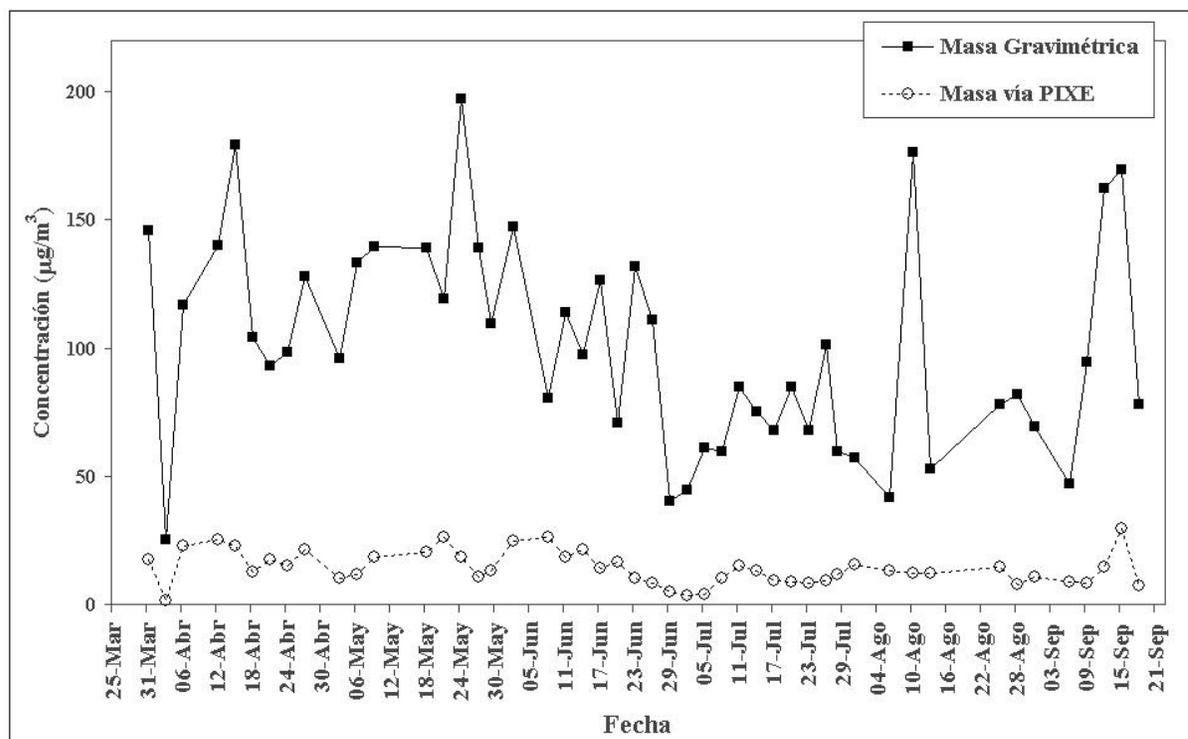


Figura 5.3: Gráfica de comparación de concentraciones obtenidas en la zona de monitoreo

Es de mencionar que las masas obtenidas de forma gravimétrica en ambos tamaños de partículas fueron comparadas con datos de trabajos anteriores de este tipo obteniendo comportamientos similares, indicativo de una alta calidad en los resultados [2, 3]. Además, se logró una alta proximidad entre los datos, indicativo de una buena toma de muestras y adecuado uso de los equipos de muestreo con los respectivos factores técnicos como humanos, que fueron poco ocasionales. Además se muestra una tendencia muy parecida entre las medición gravimétrica medida en el sitio y las masas obtenidas por medio de PIXE, pero en concentraciones mucho menores debido a que esta técnica no detecta componentes de origen orgánico y otros elementos, que contribuyen con un poco más del 60% de la masa total colectada que representa el nivel promedio para la Ciudad de México, según estudios previos. [3, 10, 17].

Por otra parte, fueron perceptibles ciertos episodios correspondientes a los meses de abril y julio, originando altas concentraciones, principalmente en las $PM_{2.5}$. Se puede atribuir esto sobre todo a fuentes antropogénicas, por el tipo de elementos encontrados en las muestras que tienen origen en este tipo de fuentes. Existe además, presencia de elementos como Ca y Fe en concentraciones considerables, en ambos tamaños de partícula, originada en su mayoría por fuentes naturales, como el suelo y en menor medida a fuentes antropogénicas, según lo observado por el factor de enriquecimiento. También cabe la posibilidad que las altas concentraciones que presentan estos elementos se deba a que en el periodo de febrero a julio, se realizaron obras de construcción a un costado del edificio donde se realizó el monitoreo. Los materiales utilizados contienen gran abundancia de elementos como Al, Si, K, Ca, Ti, Mn y Fe, por lo cual es razonable encontrar concentraciones elevadas de dichos elementos.

Para la zona centro de la ciudad se hallaron las concentraciones elementales promedio por día

de la semana para cada elemento en el sitio de monitoreo que se muestran en las figuras 5.4 y 5.5, correspondientes a $PM_{2.5}$ y PM_{10} , respectivamente, donde se aprecia un comportamiento similar en las concentraciones medidas.

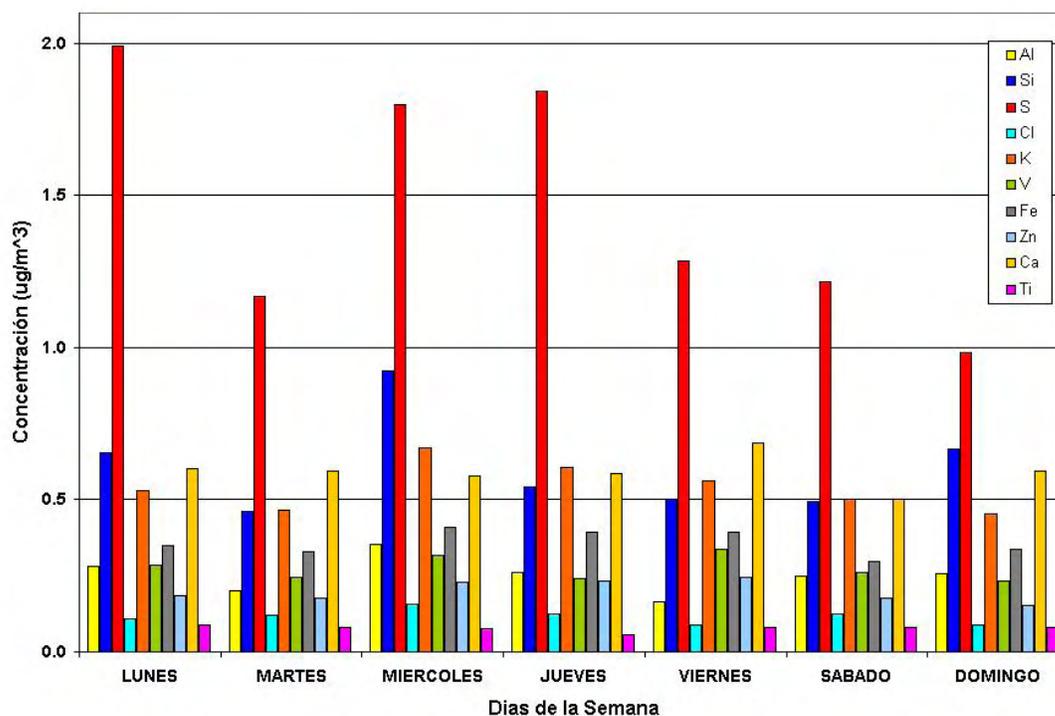


Figura 5.4: Concentración elemental promedio de $PM_{2.5}$ para el sitio de monitoreo

Al observar el comportamiento de las concentraciones elementales promedio por día de la semana para $PM_{2.5}$, podemos comentar lo siguiente: el elemento S contiene la mayor concentración durante los lunes, miércoles y jueves, y disminuye los fines de semana, debido a que la actividad en la industria baja, en comparación con el resto de la semana. También encontramos un comportamiento singular en la concentración de Si, siendo un elemento que tiene su origen en polvos derivados del suelo. El Si presenta las concentraciones más altas durante los días hábiles, por lo que es probable que el aumento en la concentración para este elemento se deba al material utilizado en las obras de remodelación que se llevaban a cabo en los alrededores, durante el monitoreo, sin pasar por alto las contribuciones de polvo resuspendido por la circulación de vehículos. Observamos igualmente que elementos como Ca y K tienen comportamientos similares, indicando que probablemente hay una fuente de emisión constante que contribuye a mantenerlas, excepto por el K en la fracción fina ($PM_{2.5}$), por contribuciones de fuentes que se discutirán más adelante.

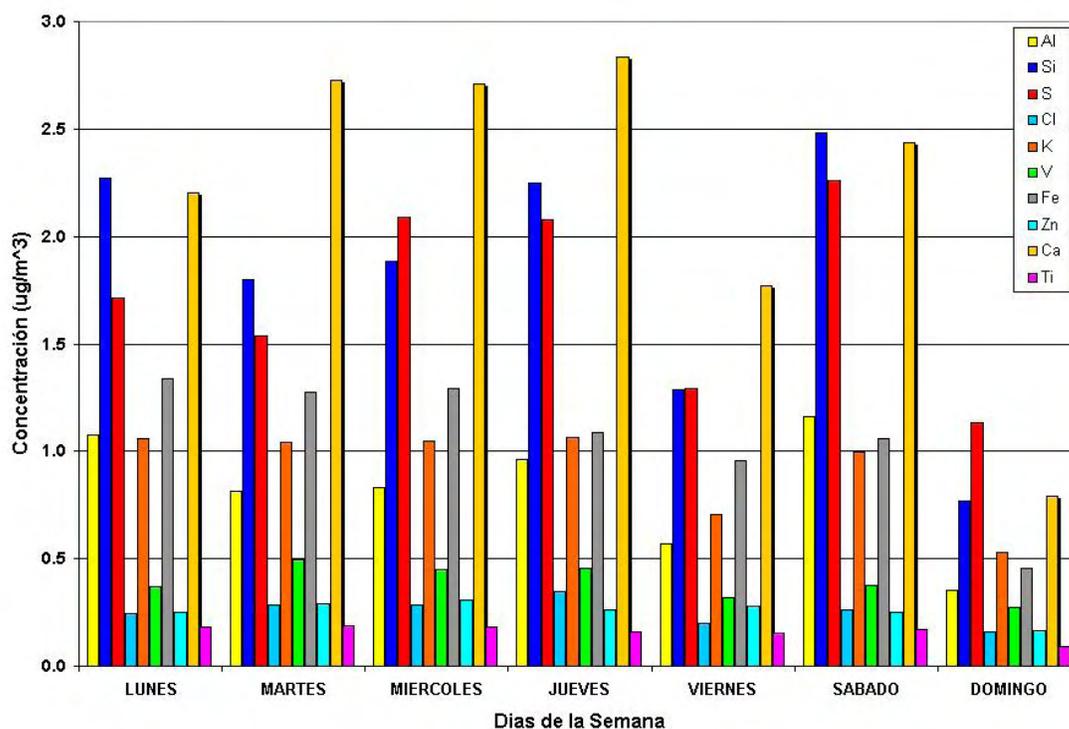


Figura 5.5: Concentración elemental promedio de PM_{10} para el sitio de monitoreo.

Con lo que respecta a las PM_{10} se encontró diferencia con respecto a las partículas menores que $2.5 \mu m$, observando que el elemento con una alta concentración es el Ca, Esto sugiere una concentración de fondo constante a lo largo de todos los días de la semana, es decir, al inicio de la semana (lunes) la concentración va en aumento hasta llegar a un máximo (jueves), y a partir de ese momento empieza a descender hasta encontrar la mínima el domingo. La concentración de Si en las PM_{10} también se encuentra entre las más elevadas al igual que S. Estos mismos elementos tienen un comportamiento muy similar en las $PM_{2.5}$. Los elementos Al, K y Fe aumentan para partículas de tamaño menor que $10 \mu m$, posiblemente por una fuerte contribución por polvos provenientes de algún tipo de suelo. Esto se mantiene de lunes a viernes y disminuye los fines de semana. Esto podría ser indicativo de la influencia de los trabajos de construcción que se llevaban a cabo. El resto de los elementos parecen tener el mismo comportamiento que las $PM_{2.5}$.

A partir de la información anterior es posible discutir el comportamiento de dos elementos en especial: Ca y S. Esto se muestra en las figuras 5.6 y 5.7.

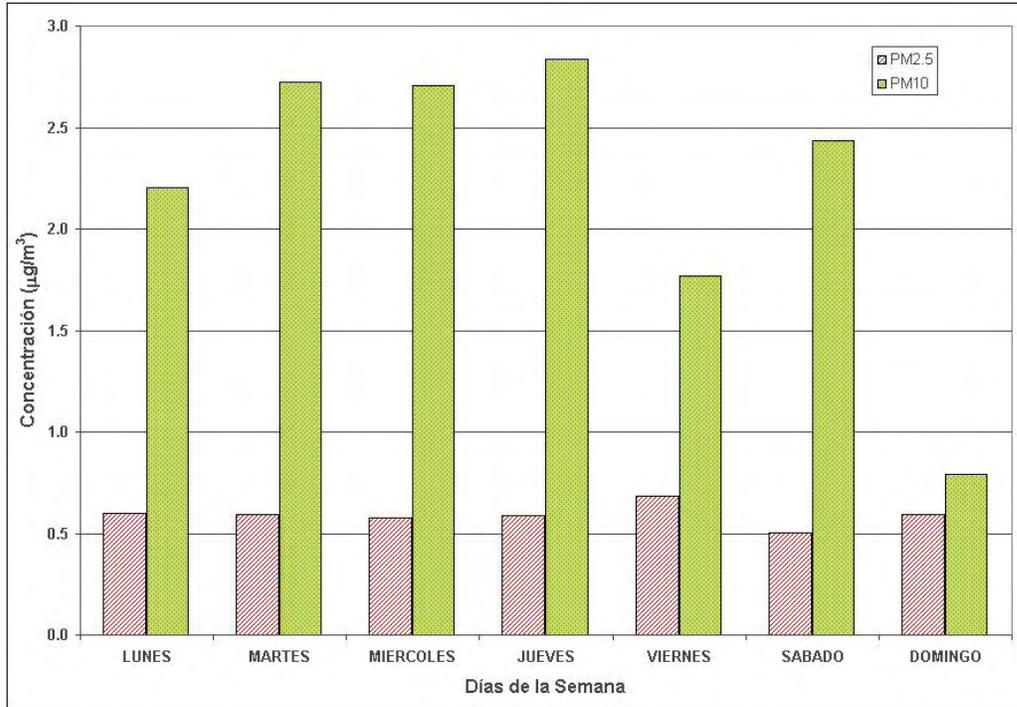


Figura 5.6: Gráfica de comparación de concentraciones obtenidas para el elemento Ca en la zona centro.

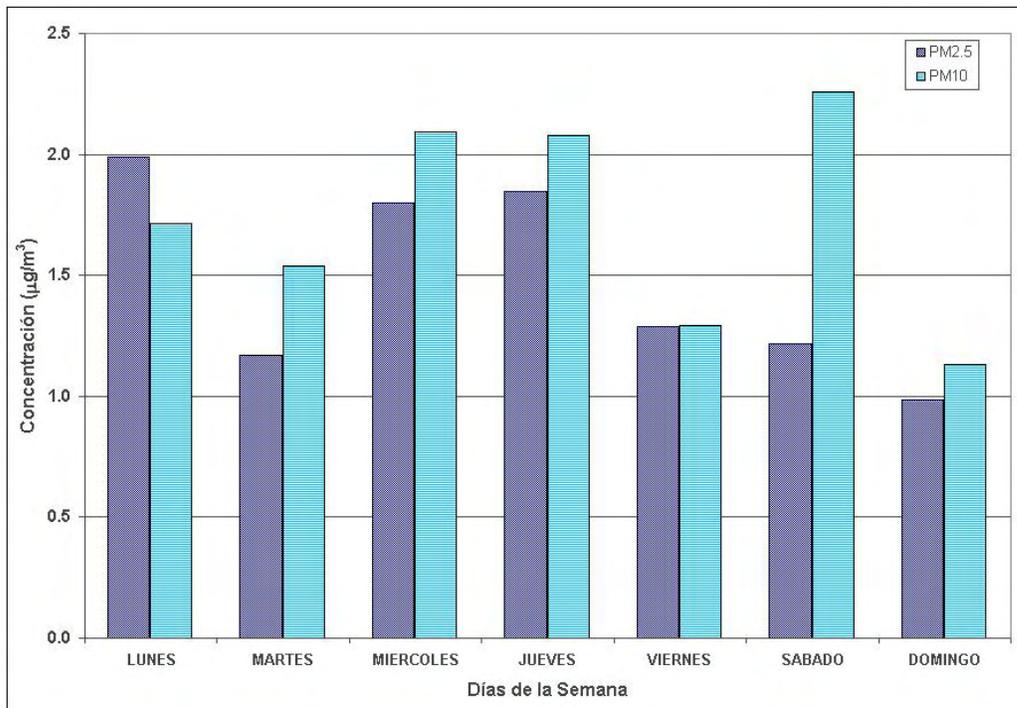


Figura 5.7: Gráfica de comparación de concentraciones obtenidas para el elemento S en la zona centro.

Se midieron concentraciones mayores en PM_{10} que en $PM_{2.5}$; esto es razonable, ya que el Ca normalmente proviene del suelo o de materiales de construcción, y su mayor contribución está en la fracción gruesa ($PM_{10} - PM_{2.5}$). Además, disminuye los fines de semana. Este comportamiento no se observa para las $PM_{2.5}$ de Ca, y se puede afirmar que la concentración para este elemento se mantiene durante toda la semana por contribución regular de algún tipo de fuente.

En el caso de S, se asocia normalmente a la quema de combustibles [2, 3], y se espera que tenga una concentración relativamente constante a lo largo de la semana. Además, se nota una contribución importante por parte de $PM_{2.5}$ que en el caso de Ca, pues es un contaminante antropogénico. En este caso, por lo general las partículas son finas.

5.2. Factor de Enriquecimiento

Numerosas investigaciones han reportado que los metales pueden presentar un enriquecimiento anormal con respecto a lo que se espera si provienen del suelo. Así, el Factor de Enriquecimiento (FE) permite asegurar que existe una contribución de fuentes adicionales (no de suelo) de un elemento dado con respecto a una fuente de tipo natural. El cálculo del FE está basado en la premisa de que cocientes similares encontrados entre elementos colectados en la atmósfera y el suelo sugiere que esa fuente es el origen. Un elemento muy abundante y con poca incertidumbre en la medición de sus concentraciones se toma como indicador. En este trabajo se determinaron diferentes FE con respecto a la corteza terrestre promedio [16]. El Fe fue seleccionado como el elemento de referencia, debido a su concentración típicamente alta en la corteza terrestre y suelos [4]. El FE se define como:

$$FE = \frac{\left(\frac{X_i}{Fe}\right)_{Aire}}{\left(\frac{X_i}{Fe}\right)_{Suelo}} \quad (5.1)$$

donde FE es el factor de enriquecimiento, X_i es la concentración del elemento bajo estudio, y Fe es la concentración de hierro (elemento de referencia)¹. Un FE igual a 1 considera que el elemento en estudio no estuviera enriquecido por fuentes adicionales, sino que su origen es netamente de polvo (corteza terrestre). Si el FE está entre 1 y 10, la contribución se debe probablemente al suelo; si el FE es mayor que 10, el elemento se considera altamente enriquecido y confirma que una fuente alterna antropogénica ha contribuido a la concentración del elemento. En la figura 5.8 podemos observar los diferentes elementos que obtuvieron enriquecimiento durante el monitoreo en el Centro Histórico.

¹En el apéndice E se muestran valores de la proporción de los elementos en la corteza terrestre.

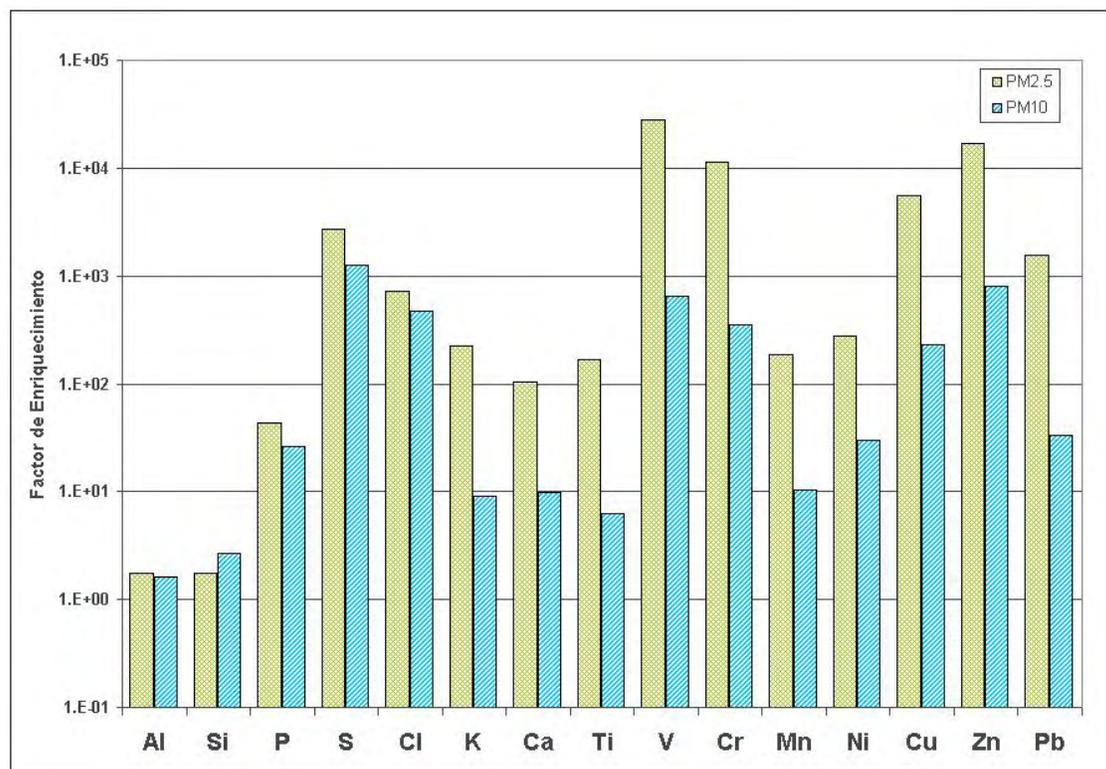


Figura 5.8: Factor de enriquecimiento promedio para los elementos medidos durante el monitoreo.

El FE se calcula tanto para $PM_{2.5}$ como para PM_{10} , tomando a Fe como referencia, que es un elemento muy abundante en la corteza terrestre y con una procedencia predominante que depende del tipo de suelo. Los elementos con un FE debajo de 10, como: Al, K, Ca, Ti, y Mn (PM_{10}), indica que el elemento proviene del suelo. Los elementos con origen antropogénico se identifican por tener FE mayor. Dichos elementos son: P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Ni, Cr, Cu, Zn y Pb ($PM_{2.5}$).

Las elementos con tamaños de partículas menores que $2.5 \mu m$ que obtuvieron enriquecimiento durante el monitoreo son: S, Cl, K, Ti, Ca, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn y Pb, hecho que sugiere un enriquecimiento por fuentes antropogénicas. Los elementos que obtuvieron mayor FE y se asocian a la quema de combustibles son: S, V y Ni, el posible enriquecimiento de estos elementos es debido al arrastre de contaminantes provenientes de la parte norte de la ciudad hacia la zona centro por emisiones industriales. Los elementos P, K, Ca y Ti, presentan enriquecimiento y posiblemente por levantamiento de polvos; también elementos como Mn, Cu, Zn y Pb, se determinó un enriquecimiento considerable que se puede asociar a un tipo particular de industria, como la mecánica; Cl y Cr (este último con FE sobresaliente, no identificados aunque probablemente de origen industrial).

El Al y Si son elementos que presentan un comportamiento similar tanto en $PM_{2.5}$ y PM_{10} . Es decir, su origen está asociado al suelo. El V presenta un factor mayor que 5 en las $PM_{2.5}$ y un factor mayor que 3 en las PM_{10} , indicativo que el enriquecimiento para este elemento está influenciado en forma notable en su mayoría por fuentes antropogénicas (posiblemente

producido por quema de combustibles como: aceites y combustóleo); también S presenta un comportamiento similar en ambas fracciones, con un factor mayor que 4 en la fracción fina lo cual refuerza la idea que este elemento está influenciado notablemente por emisiones de origen industrial, se encontró evidencia de enriquecimiento de Pb en partículas menores que $2.5 \mu m$, con un factor mayor que 5. Es importante resaltar que elementos como: V, S y Pb, son considerados de una alta toxicidad para el ser humano, lo cual deja ver que dichos contaminantes no están siendo monitoreados por las autoridades y como resultado de tal desatención se están arrojando altas emisiones de compuestos tóxicos por parte de la industria.

El P, K, Ti obtuvieron un factor mayor que 1 para PM_{10} , indicando que el enriquecimiento es debido a contribuciones antropogénicas pero en menor medida, posiblemente existan contribuciones por caminos sin pavimentar o del Lago de Texcoco y por influencia de emisiones de tipo industrial. Es posible destacar que K, Ca y Ti obtuvieron FE muy similares entre si para las partículas $PM_{2.5}$ y que el enriquecimiento para estos elementos puede ser originado por alguna fuente que emite contaminantes de forma regular a la toma de muestras.

Si bien la mayoría de las partículas en la Ciudad de México tienen su origen en la quema de combustibles y la formación de aerosoles secundarios, existe una fracción sustancial que contribuye a la contaminación atmosférica en la ZMVM los llamados polvos fugitivos que provienen de caminos, construcciones, lagos secos y superficies irregulares [9]. Este trabajo contribuye a brindar información acerca de polvos fugitivos en partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$ captados durante el monitoreo en la zona centro.

En lo subsiguiente se compararon los valores obtenidos con datos de composición de polvos fugitivos y se muestran algunos elementos por considerar que contienen información relevante. En la figura 5.9, se muestra las contribuciones de polvos fugitivos asociados al elemento Al encontrados durante el monitoreo.

El Al presenta contribución de polvos fugitivos de material tipo grava en ambos tamaños de partículas, encontrando dicho material con valores para PM_{10} por encima de los que presenta las partículas menores que $2.5 \mu m$, aunque la mayor parte de las partículas caen dentro del rango de los valores mencionados no se puede asegurar que el material de tipo grava sea el mayor contribuyente a este elemento, por ser el Al característico del tipo de suelo y no se encuentra en forma significativa en este tipo de materiales. Los vientos propician el levantamiento de polvos junto con la actividad de la zona, en la figura 5.9 se observa que existe aportación de polvos de tipo tezontle, este tipo de material se puede encontrar en algunas rocas o en algún tipo de suelo en particular que podría provenir por contribuciones de polvos fugitivos hacia este elemento por la presencia de una fuente relacionada con polvos del lago de Texcoco, que hace aportaciones considerables al comportamiento de los aerosoles en la zona. Se encontraron contribuciones de caminos sin pavimentar y cemento, para el primer caso se halló que los polvos de este tipo solo se determinaron para $PM_{2.5}$, este comportamiento únicamente se muestra en ciertas fechas del monitoreo, hecho que se puede atribuir por el transporte de las partículas hacia la ciudad, para las PM_{10} se encontró trazas de polvos tipo cemento, dichos eventos solo se presentan en tres fechas durante el monitoreo y con valores muy elevados con respecto al promedio de PM_{10} , lo que es indicativo de alguna actividad que esté relacionada con obras de construcción que es donde se utiliza este tipo de material.

En la figura 5.10 podemos observar contribuciones de polvos fugitivos por parte del elemento Si. Determinando valores muy similares de polvos tipo de grava y tezontle que contribuye a

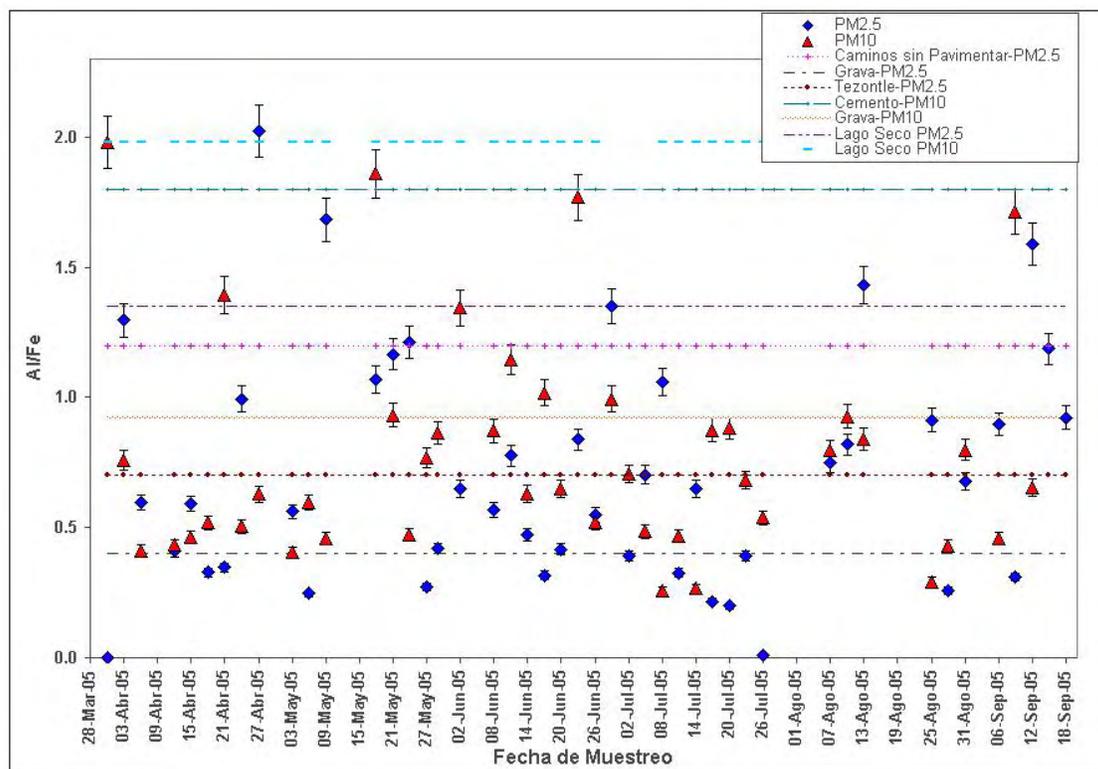


Figura 5.9: Contribución de polvos fugitivos en partículas $PM_{2.5}$ y PM_{10} asociados al elemento Al en la zona centro

la formación de partículas $PM_{2.5}$, aunque sin saber con certeza cual podría ser la fuente de origen de estos materiales, posiblemente se deba al levantamiento de polvos o alguna fuente cercana al lugar de monitoreo. También encontramos trazas de estos materiales en partículas PM_{10} , pero solo se presentan en ciertas fechas sin poder dar una explicación a este comportamiento, ya que las aportaciones por parte de este tipo de polvos aparecen de forma esporádica durante el estudio. Las contribuciones por polvos de suelo de tipo agrícola y caminos pavimentados son menores con respecto a las presentadas por los otros materiales, y que sólo se presentan en la fracción fina, dejando en claro que para el Si las aportaciones de polvos deben provenir de una fuente de origen distinta a las esperadas o reportadas en otros trabajos [3], como podría ser caminos de terracería, mayor contribución por parte de polvo de lagos seco, caminos pavimentados, suelo agrícola, etc.

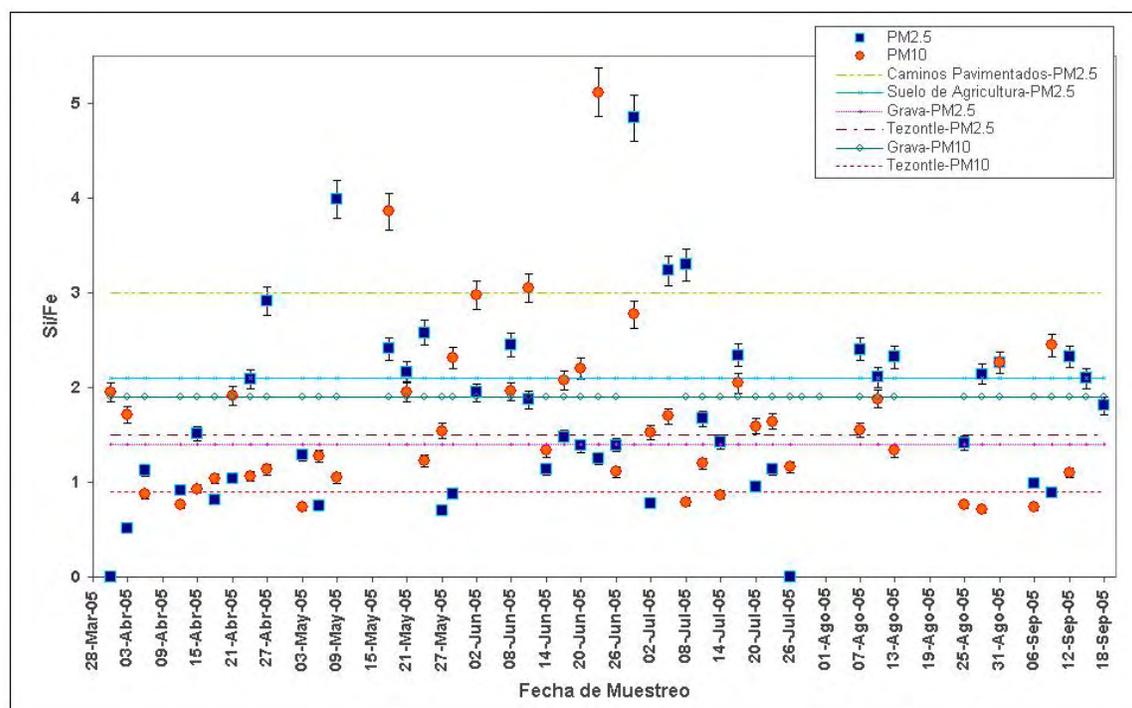


Figura 5.10: Contribución de polvos fugitivos en partículas $PM_{2.5}$ y PM_{10} asociados al elemento Si en la zona centro.

En la figura 5.11 se observan los resultados para el elemento Ca en donde resalta un comportamiento muy marcado por el tipo de polvos encontrados tanto para las PM_{10} y $PM_{2.5}$. Ya que para ambas fracciones existe contribución de polvos que tienen origen en caminos pavimentados, lago seco, caminos sin pavimentar y mostrando que la mayoría de las partículas está influenciada por suelos que se encuentran en los municipios aledaños, como podrían ser Texcoco, Tultitlán que actualmente continúan con actividades agrícolas donde remueven la tierra y los vientos pueden transportar partículas hacia la zona urbana, este comportamiento parece adecuado ya que las partículas se agrupan en estos tres tipos de polvos y concuerda con el origen que puede tener el Ca por ser un elemento característico del suelo. También se encuentran rasgos de aportación de polvos que tienen origen en el tezontle pero contribuye minoritariamente en las $PM_{2.5}$, su origen puede ubicarse en algunas rocas que contengan este material y suponiendo que se encuentre a la intemperie para que propicie el levantamiento de polvos por efecto de remolinos y vientos en el lugar, así que es razonable tener aportaciones de este tipo de polvos por alguna fuente que esté cercana al sitio de monitoreo.

Otro elemento que tiene abundancia en la corteza terrestre es el K, cuya información se muestra en la figura 5.12.

El K se puede tener dos tipos de origen en el ambiente, la primera es de forma natural y es la que se trata en este punto, la segunda es cuando el K se encuentra como humo lo que discute más adelante. Como se puede observar en la figura 5.12, la mayor parte de las partículas PM_{10} se están influenciadas por aportaciones de polvos de tipo de lago seco, como los del lago de

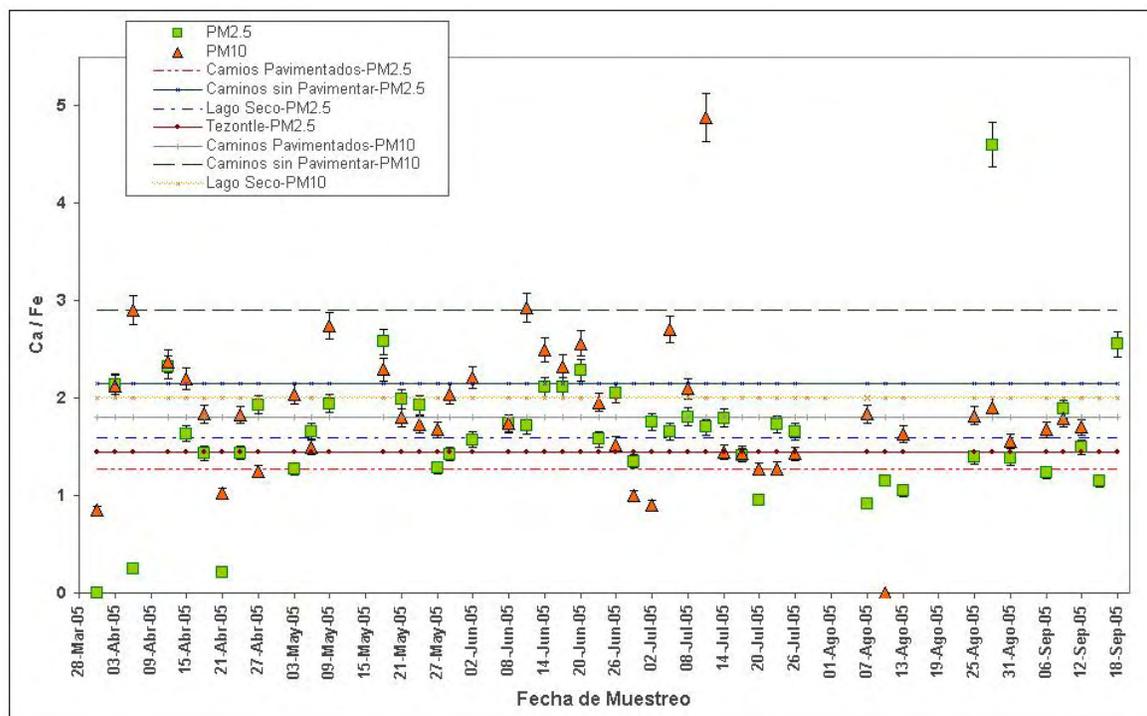


Figura 5.11: Contribución de polvos fugitivos en partículas $PM_{2.5}$ y PM_{10} asociados al elemento Ca en la zona centro.

Texcoco y los puntos que no se encuentran sobre la recta mencionada pudieran estar relacionados con suelos de las cercanías del lago. Con lo que respecta a las $PM_{2.5}$, se encontró una contribución considerable de polvos provenientes de lago seco, aunque no cubre la totalidad de los puntos, lo que hace suponer que las aportaciones para este tamaño de partícula tiene que estar relacionada con polvos que son característicos del tipo de suelo. La aportación de caminos de terrasería (caminos sin pavimentar), sólo se presenta en dos fechas y supóné que para K la influencia de este tipo de material que concuerda con resultados de trabajos previos [9, 2]. Existe evidencia de polvo de tipo cemento con valores muy cercanos a los de lago seco pero solo en algunos días lo que hace suponer la presencia de una fuente que esta emitiendo este tipo de material.

El Ti presentó influencia por distintos tipos de polvos durante el monitoreo; en la figura 5.13 se puede observar dicho comportamiento.

En la figura 5.13 se observa para Ti aportaciones de polvos fugitivos con origen en caminos sin pavimentar. Ésta es una contribución interesante para las partículas menores de $10 \mu m$, ya que en varios puntos este tipo de polvos contribuye de forma significativa en las PM_{10} así resaltar el comportamiento de estas partículas debido a que este tipo de suelo no es común en la zona centro de ciudad, y sólo se podría encontrar en la periferia de la zona metropolitana. Lo mismo ocurre con las contribuciones de polvo por suelo de agricultura, aunque con menor presencia durante el monitoreo y solo en algunas fechas. Sin embargo, las aportaciones por polvos de tipo asfalto cuentan con presencia de forma considerable, tanto para PM_{10} como para $PM_{2.5}$ (estas últimas con menor presencia durante el muestreo), hecho que afirma la influencia que

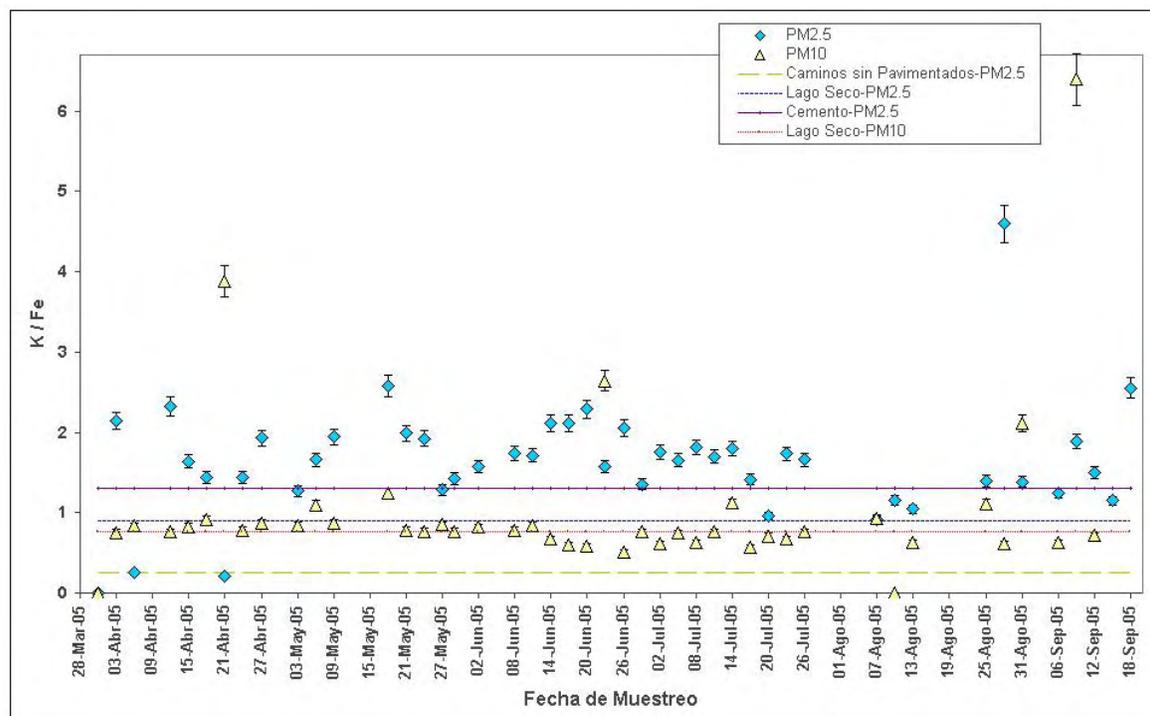


Figura 5.12: Contribución de polvos fugitivos en partículas $PM_{2.5}$ y PM_{10} asociados al elemento K para la zona centro.

pueden tener las calles del Centro Histórico que se encuentran recubiertas por este tipo de material. Se determinó presencia de polvos por parte de relleno sanitario, pero sólo en ciertas fechas hecho que se podría adjudicar por el levantamiento de polvo y que no se detecta en otras fechas durante el muestreo. Al observar la figura 5.13, notamos que casi ningún punto para partículas menores que $2.5 \mu m$, cae sobre la recta que representa aportaciones de polvos de tipo de suelo de agricultura, y sin poder asociar este tipo de comportamiento con algún otro tipo de suelo para este tamaño de partícula, tal vez, exista una fuente que esté emitiendo trazas de este elemento y que no caiga dentro del concepto de polvos fugitivos.

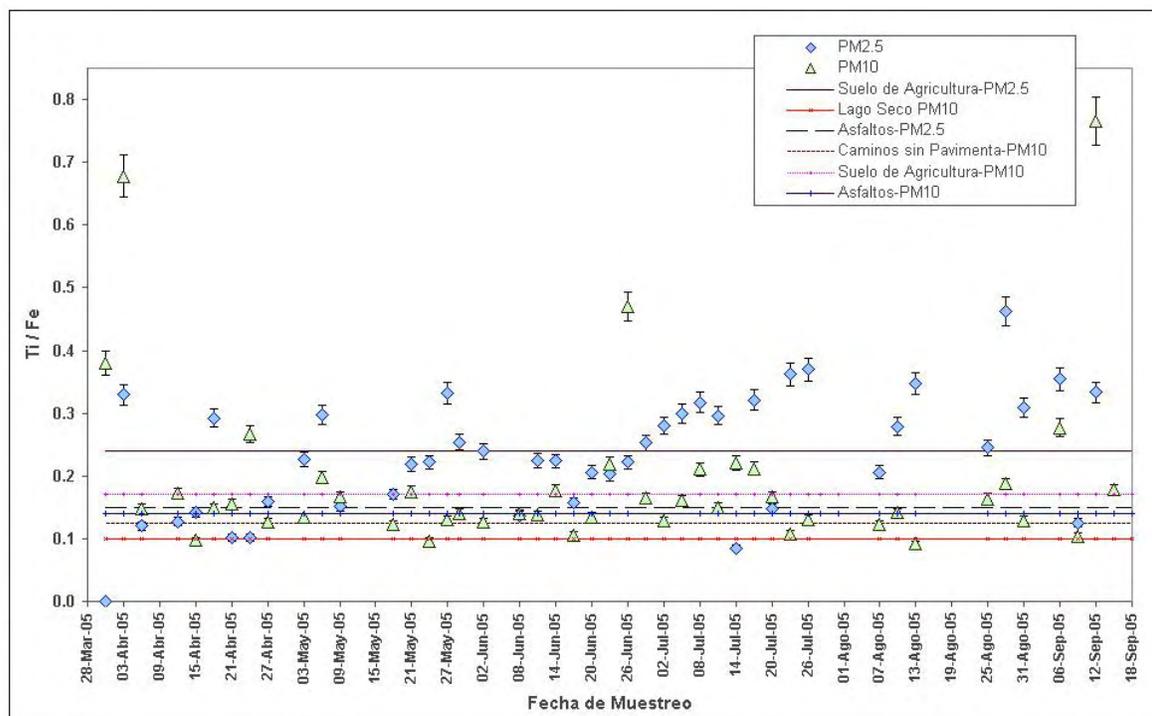


Figura 5.13: Contribución de polvos fugitivos en partículas $PM_{2.5}$ y PM_{10} asociados al elemento Ti para la zona centro.

Un aspecto importante a resaltar es la ubicación de la Ciudad de México, debido a su situación geográfica (una cuenca cerrada con una altitud de 2240 m sobre el nivel del mar), con un porcentaje alto de industria, y con emisiones que afectan a la ciudad por parte del volcán Popocatepetl [8], esto ocasiona que la concentración de elementos como S tienda a aumentar, no solo las fuentes de tipo antropogénico contribuyen a incrementar la concentración sino también la actividad de una fuente de tipo natural, además dichas fuentes pueden aportar importante información a cerca de la influencia de estas emisiones hacia la contaminación atmosférica. A continuación, en la figura 5.14 se muestra el cociente V/S en función del tiempo para el periodo de monitoreo [8].

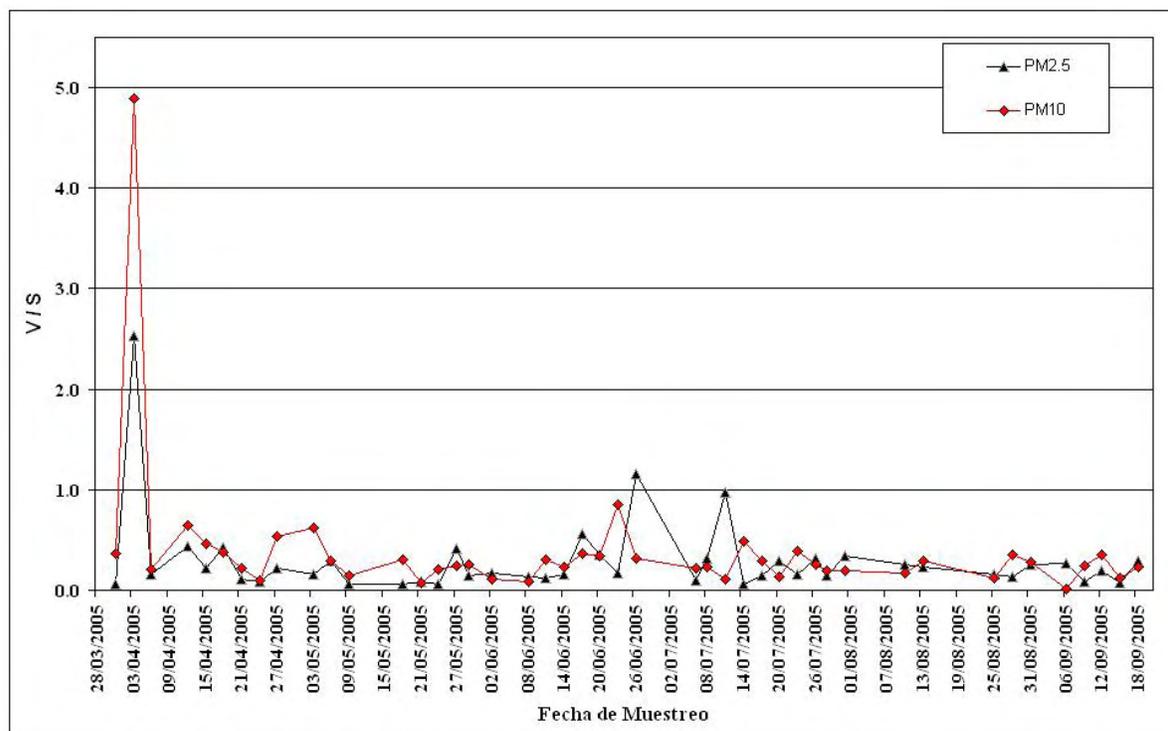


Figura 5.14: Gráfica que muestra las contribuciones de S por parte de fuentes naturales, obtenidas para la zona centro.

Como se puede observar en la figura 5.14, se muestran las contribuciones de S por parte de alguna fuente de tipo natural en donde pueden hacer las siguientes consideraciones: se observan ciertos episodios correspondientes a julio y agosto, originando el aumento en la concentración de S, en partículas menores de $2.5 \mu m$. Se puede atribuir esto a una fuente antropogénica debido a que este tamaño de partícula se asocia con emisiones de este tipo. También observamos el episodio que se llevó a cabo en abril, en donde ambos tamaños de partículas presentan un aumento en la concentración siendo mayor en las PM_{10} , del evento mencionado anteriormente. No fue posible identificar las causas o fuentes que originaron el aumento en la concentración, pero se presume alguna actividad industrial, ya que sólo se presenta en una fecha durante el monitoreo. Es importante señalar la manera en que las concentraciones tanto de PM_{10} como para $PM_{2.5}$ se comportan durante el monitoreo ya que son muy similares lo que indica que durante ese periodo las contribuciones por fuentes naturales son muy regulares y sólo teniendo algunos episodios para ciertas fechas y con concentraciones relativamente bajas.

Así se puede asegurar que la mayor contribución de S a la atmósfera es debido a fuentes de tipo antropogénicas y esto concuerda con los resultados presentados en la sección 5.1.

5.3. Masa Reconstruida

El cálculo de la masa reconstruida a partir de las concentraciones elementales medidas por PIXE [5]. Se utiliza la suma de varios componentes como son sulfatos, suelo, la concentración de masa orgánica en el aerosol, la concentración de potasio que tiene un origen distinto al suelo y otros (es la suma de los restantes elementos medidos). La masa reconstruida es entonces comparada con la masa gravimétrica para este estudio utilizando la siguiente expresión:

$$RCM = Suelo + (1.2)NSK + Sulfatos + Organicos + Otros \quad (5.2)$$

donde RCM es la masa reconstruida (para este trabajo se excluye contribución por masa orgánica por no contar con información acerca de estos componentes), $Suelo$ representa la concentración de partículas originas del suelo, el término $Sulfatos$ es la concentración de sulfato de amonio. El $Suelo$ es calcula para los elementos que son identificados o tienen un origen predominante por tipo de suelo , por ejemplo; Al, Si, K, Ca, y Fe, con la fórmula:

$$Suelo = 2.20Al + 2.49Si + 1.63Ca + 1.94Ti + 2.38Fe \quad (5.3)$$

con Al, Si, Ca, Ti y Fe representando las concentraciones de los elementos respectivamente. Esta ecuación se obtiene a partir de la forma de óxidos de los metales y su proporción en la corteza terrestre, los coeficientes que se utilizan en la fórmula provienen de este último[16]. En la ecuación 5.2, NSK es la concentración de potasio con un origen distinto al suelo, y que a menudo se relaciona con el humo, cuyo valor puede obtenerse mediante la ecuación 5.4:

$$NSK = K - 0.52Fe \quad (5.4)$$

donde de nuevo K y Fe son las concentraciones de estos elementos. El factor de 0.52 en la fórmula proviene de la proporción en la corteza terrestre de K/Fe . Sobre la siguiente expresión, los $Sulfatos$ se evalúan con:

$$Sulfatos = 4.12S \quad (5.5)$$

Aquí la S representa la concentración de azufre y la expresión viene de una consideración de la proporción de sulfato de amonio a la masa de azufre en este compuesto. En la figura 5.15 se muestra la contribución de elementos provenientes del suelo en la masa reconstruida.

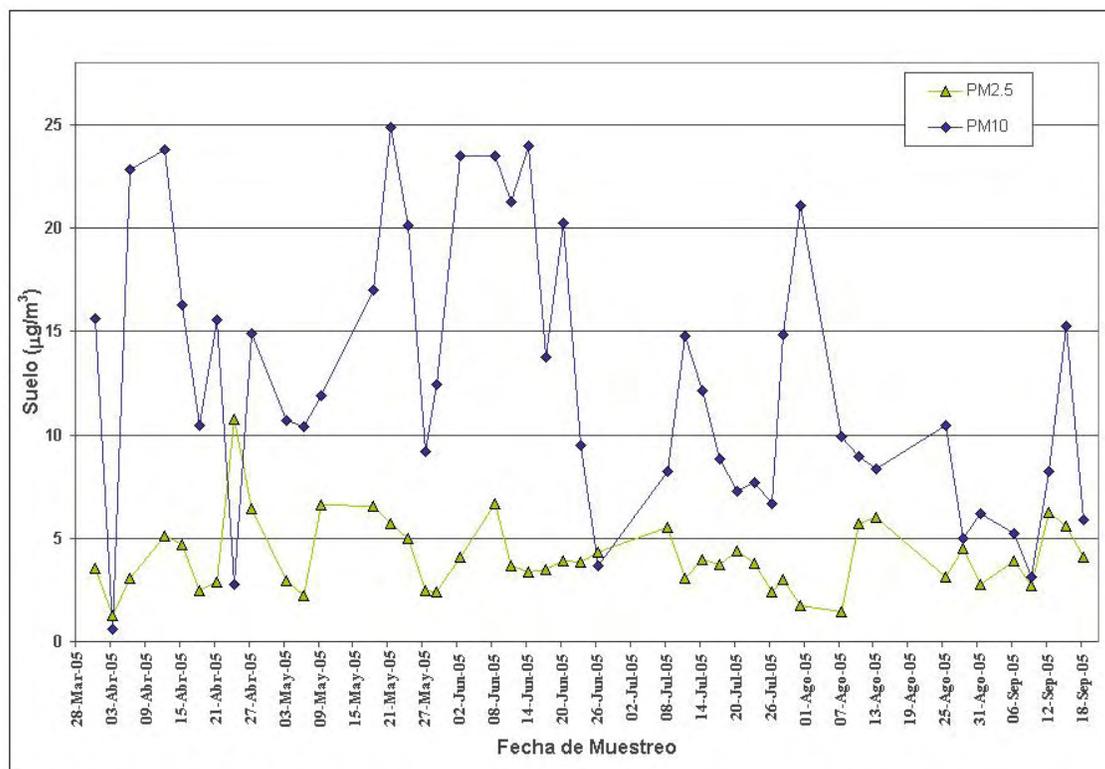


Figura 5.15: Gráfica donde se muestra la concentración de partículas derivadas del suelo.

Para llevar a cabo la reconstrucción de la masa total depositada en los filtros de policarbonato, se debe determinar la masa reconstruida (RCM), considerando la aportación de los factores mencionados en la sección 5.3, con respecto a la concentración de partículas derivadas del suelo. Se encontró una mayor contribución de PM_{10} , resultado inequívoco que las aportaciones de estas partículas son producto de emisiones que tienen su fuente de origen en el suelo. Además el comportamiento de las partículas de este tamaño se mantiene durante el tiempo de monitoreo captando mayor número de partículas provenientes del suelo y cuyo origen se discutió más arriba. Se pueden observar varios eventos, por citar un ejemplo para el 24 de abril, donde la aportación derivada de suelos es mayor para las $PM_{2,5}$, sin poder determinar con certeza las posibles causas que propiciaron dichos eventos, para este tamaño de partícula.

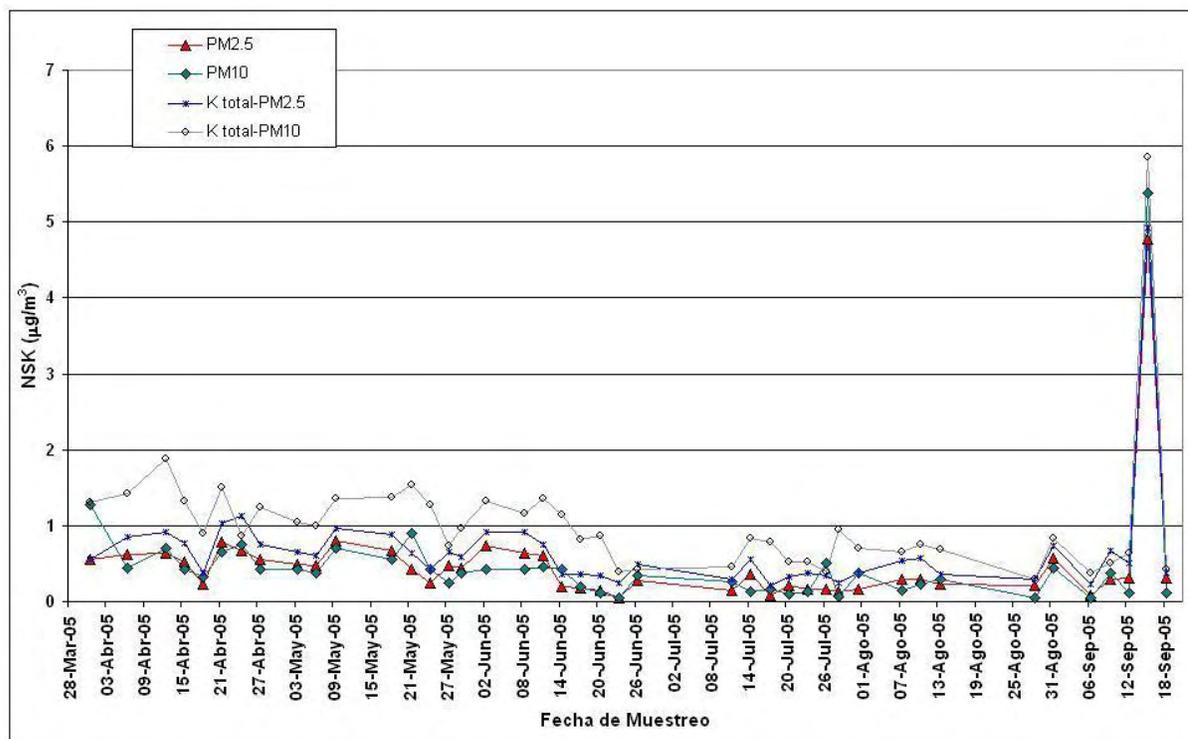


Figura 5.16: Gráfica que muestra la concentración de potasio que tiene un origen distinto del suelo en función del tiempo de muestreo, para la zona centro.

También se determinó la concentración de K que tiene un origen distinto de suelo (*NSK*) para la zona centro, encontrando un comportamiento muy similar para ambas fracciones lo que indica que tiene una fuerte correlación con el K. Esto se explica porque el NKS se asocia generalmente a humo, y se prueba con esta gráfica que la contribución es exclusivamente de $PM_{2.5}$. Es decir, el K restante en PM_{10} sólo se debe al suelo. En la figura 5.16 se muestra un episodio que corresponde a la celebración del día de independencia, dicho comportamiento es originado por la quema de fuegos pirotécnicos.

Los Sulfatos vienen de la consideración de la proporción de sulfato de amonio a la masa de azufre en este compuesto (figura 5.17), basándose en las siguientes observaciones: sucedieron varios episodios correspondientes a las $PM_{2.5}$ durante los meses de abril, mayo y septiembre originando altas concentraciones de sulfatos. Se puede atribuir esto sobre todo a fuentes antropogénicas, por las cercanías de la industria al sitio de muestreo, lo cual representa un factor inequívoco de la enorme actividad en ciertos procesos industriales de la ciudad. Además el S se asoció con quema de combustibles, siendo razonables las concentraciones altas de estos compuestos en la atmósfera, causados por las cercanías y la actividad industrial.

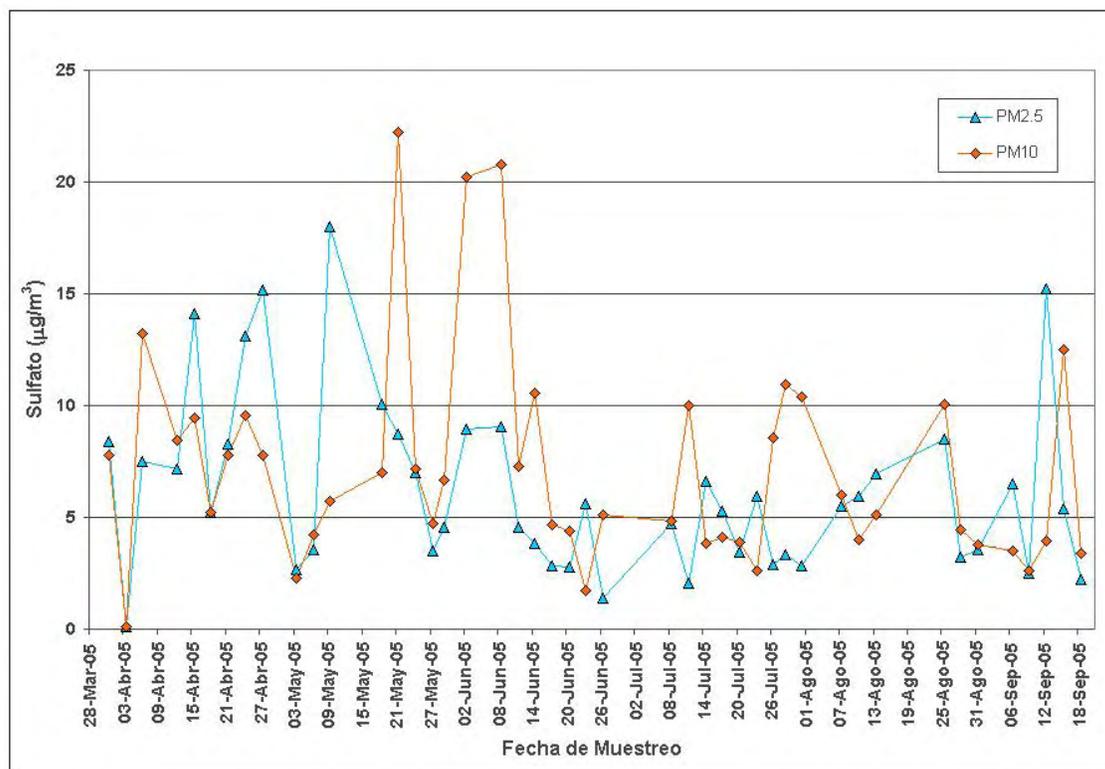


Figura 5.17: Gráfica que muestra la concentración de Sulfatos, para la masa reconstruida.

El empleo de las ecuaciones 5.2 a 5.5, arroja como resultado la comparación de la masa reconstruida y la masa gravimétrica, las mismas se presentan en las figuras 5.18 y 5.19. La línea en las gráficas, representa el valor para el cual ambas mediciones son iguales.

En la figura 5.18 se observa que las $PM_{2.5}$ muestra una tendencia hacia la medición de la masa gravimétrica medida en el sitio de monitoreo en comparación con la masa reconstruida que se realizó a partir de un análisis vía PIXE, debido a que esta técnica no detecta componentes de origen orgánico y otros elementos que contribuyen a la masa total. Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, podemos decir que se logró una alta proximidad entre los datos, a partir del cálculo de la masa reconstruida para explicar la contribución de los aerosoles atmosféricos a la masa total. Con respecto a las PM_{10} , se observa un comportamiento similar como en la fracción fina, lo cual podemos observar en la figura 5.19.

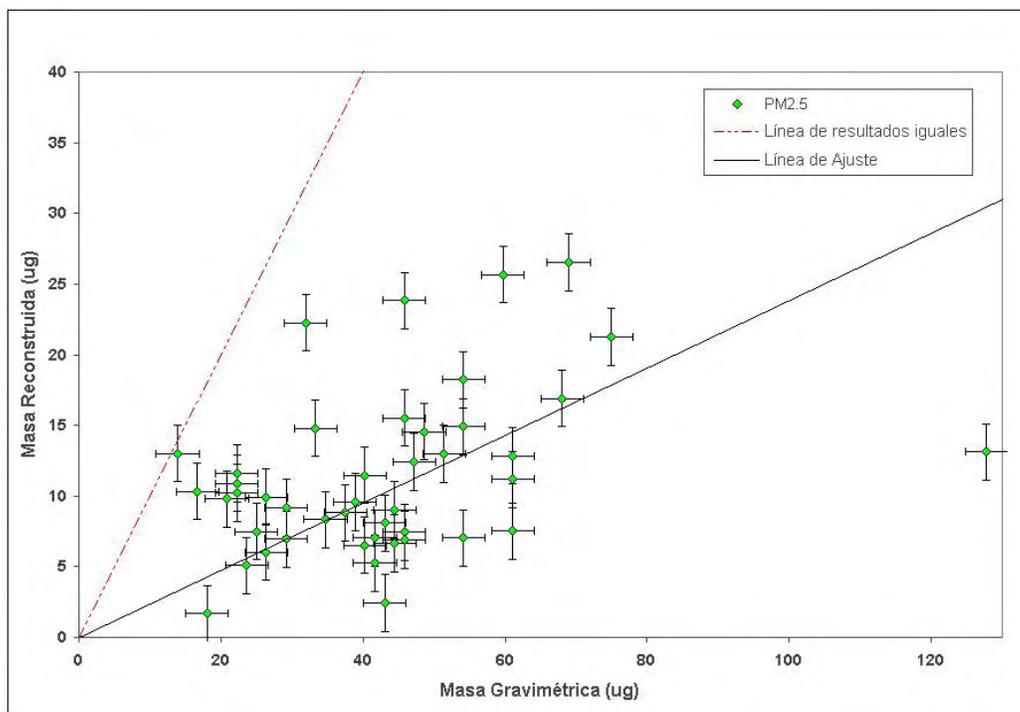


Figura 5.18: Comparación entre masa reconstruida y masa gravimétrica, para la fracción fina. La línea representa los valores para los cuales la masa reconstruida y la masa gravimétrica son iguales.

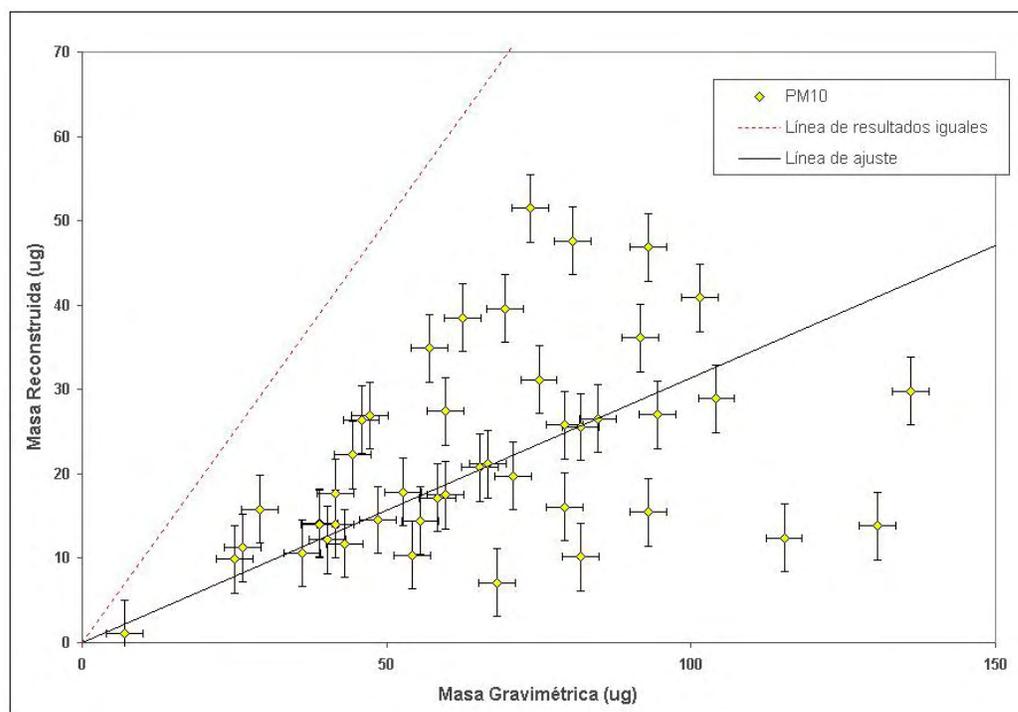


Figura 5.19: Comparación entre masa reconstruida y masa gravimétrica, para PM₁₀. La línea representa los valores para los cuales la masa reconstruida y la masa gravimétrica son iguales.

5.4. Análisis de Cúmulos

5.4.1. Dendrogramas

El análisis de cúmulos (CA) es un método de análisis multivariado que ofrece facilidad en la identificación entre los elementos detectados para un estudio de aerosoles atmosféricos y aplicable a otras áreas. Existe una diversidad de técnicas que pueden caer dentro de esta clasificación, aunque una de las más usadas es el cálculo y las figuras de dendrogramas o árboles jerárquicos, que contienen la información acerca de correlaciones entre elementos o grupos de ellos. Así, de una manera gráfica, es posible agrupar a los elementos de acuerdo con sus orígenes, fuentes emisoras o asociando factores que influyen en la concentración de determinados elementos en el receptor [6].

5.4.2. Cálculo de dendrogramas

Para trazar un dendrograma que incluya un cierto número de elementos, es necesario partir de una matriz de concentraciones, desde la cual se calcula la matriz de correlación R . Estas correlaciones se conocen como la *r de Pearson* [7]. En dicha matriz deben identificarse los valores más altos, para identificar los grupos presentes en el análisis. Una vez reconocido los grupos, debe utilizarse la siguiente ecuación para calcular la correlación entre grupos:

$$h_{s,t} = \frac{\sum_{i=1}^{n+m} r_i}{\sqrt{n + 2 \sum_{j=1}^n r_j} * \sqrt{m + 2 \sum_{k=1}^m r_k}} \quad (5.6)$$

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

Los resultados obtenidos a partir de esta técnica estadística se ejemplifican en la figura 5.20 y 5.21 para cada una de las fracciones en estudio.

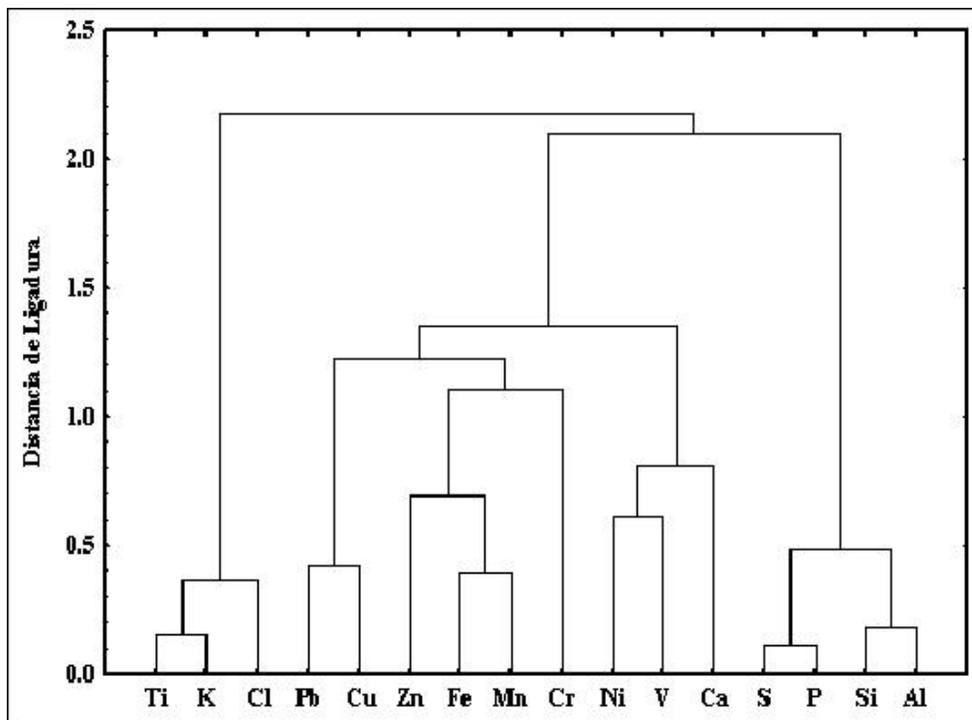


Figura 5.20: Dendrograma para $PM_{2.5}$ de aerosoles colectados en la zona centro de la Ciudad de México, estableciendo la correlación con la r de Pearson y el método de Ward

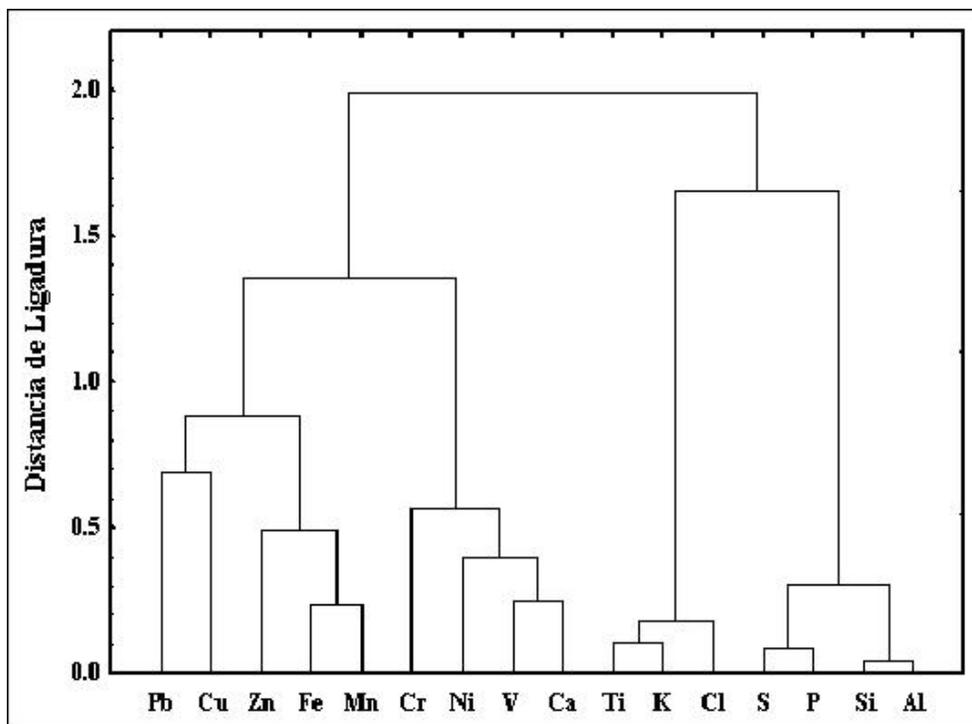


Figura 5.21: Dendrograma para PM_{10} de aerosoles colectados en la zona centro de la Ciudad de México, estableciendo la correlación de r de Pearson y el método de Ward

Ahora, una vez, identificados los elementos, se reconocen los grupos por medio de un análisis de cúmulos. Los elementos forman grupos, como se muestran en las figuras 5.20 y 5.21, ahí el análisis de cúmulos utiliza la correlación r *Pearson* y el método *Ward*, que fue aplicado para ambas fracciones. Aparecen varios grupos dentro del dendrograma, donde se correlacionan los elementos para partículas $PM_{2.5}$ tales como: V y Ni (producido por la quema de combustibles); K, y Ti (por el levantamiento de polvo); Al, P y S (debido a la industria); Cl y Cr (no identificados, aunque posiblemente sean también de origen industrial); Pb, Cu, Zn, Mn y Fe (debido algún tipo industria como: la mecánica o la de fundición). Es importante resaltar que S, Cl, Ca, Fe, Si; no se encuentran correlacionados dentro de los grupos reportados por otros estudios [3, 2], sin poder encontrar una respuesta satisfactoria a dicho comportamiento.

En cuanto a las agrupaciones de PM_{10} , y según el análisis de cúmulos, en la zona centro se infiere que dicha agrupación se debe en su mayoría a elementos tanto de origen natural como antropogénico. En la figura 5.21, encontramos diferencias con respecto al dendrograma de $PM_{2.5}$, en dicha figura se puede observar como los elementos se agrupan de forma mucho más congruente, esto es, que podemos correlacionar elementos como: Si, P, Cl, K y Ti dentro de un mismo grupo. La aparición del elemento S dentro de este grupo durante el monitoreo se pudo corroborar que proviene de fuentes antropogénicas, razón por la cual no concuerda su presencia dentro de esta categoría que tienen un origen por el tipo de suelo, mostrando este comportamiento en ambos tamaños de partículas. El Al no se encuentra reportado por otros trabajos dentro de este grupo, ya que este elemento que se encuentra relacionado con la actividad industrial, sin poder determinar su aparición satisfactoriamente. Observando también otro grupo que se correlaciona fuertemente, incluye a: Pb, Cu, Zn, Mn, Cr, Ni, Vi, que si bien es cierto, no provienen de la misma fuente la gráfica muestra que estos contaminantes tienen origen debido a alguna actividad industrial, como el uso de combustibles, pinturas, planta de acero o por la quema de combustóleo. Sólo Fe y Ca se encuentran dentro del grupo antes mencionado, y el comportamiento de estos elementos es de forma similar al de la fracción fina, sin poder determinar la presencia de Ca y Fe dentro de este grupo.

Ahora se comparan los resultados obtenidos con otros trabajos del mismo tipo durante años anteriores, con los logrados en este trabajo (Año 2007), para partículas $PM_{2.5}$, para verificar si pueden observarse alguna tendencia en las concentraciones elementales. La tabla 5.2 muestra dicha comparación para $PM_{2.5}$.

Tabla 5.2: Concentración de $PM_{2,5}$ en la zona centro.

Elemento	1990 ¹¹	2000 ¹²	2001 ³	2002 ²	2007
S	2.1	2.34	0.353 (33)	0.770 (61.8)	1.47 (0.5)
Fe	0.77	0.25	0.072 (6)	0.156 (11)	0.357 (2.3)
Zn	1.2	0.14	0.070 (8)	0.051 (4.8)	0.201 (1.3)
Pb	1.1	0.05	0.024 (3)	0.023 (2.6)	0.0019 (0.001)

Destacan también las actividades por obras de remodelación realizadas durante el monitoreo, posiblemente sea un factor que podría modificar de forma temporal las concentraciones de los elementos estudiados.

Se puede corroborar la disminución de Pb en los últimos años, originada sin duda por el cambio del tipo de gasolina. Encontramos que el elemento S presenta un aumento en la concentración a partir del año 2001. Esto es indicativo de que se sigue utilizando gran cantidad de combustibles en procesos industriales.

Discusión

Este trabajo presenta resultados del análisis de muestras de aerosoles atmosféricos por medio de la técnica de PIXE, donde se determinaron las concentraciones elementales y se contrastan con otros resultados la variabilidad de los elementos presentes de muestras de la zona centro de la Ciudad de México. Se determinó el FE (factor de enriquecimiento) para observar qué elementos resultan enriquecidos por fuentes antropogénicas, el elemento K con origen distinto al suelo (NSK) para determinar la influencia de humo o quema de biomasa en la ciudad y la masa reconstruida para determinar si existen otros componentes que influyen al total de la masa [5].

Por otra parte, la importancia de seguir realizando estudios por medio de la técnica PIXE ayudará a completar la información obtenida en trabajos previos a cerca de los contaminantes que presentan altas concentraciones y así poder dar seguimiento a su comportamiento. Por ejemplo, investigaciones anteriores han reportado la disminución de contaminantes de origen antropogénico [3, 2] como el Pb, que tiende a disminuir posiblemente por las medidas tomadas por las autoridades en áreas de control de emisiones. En el caso de S hay un aumento con respecto a trabajos a partir del 2001, dando base a una búsqueda de las posibles fuentes de origen que podría ocasionar daños graves al ambiente en el futuro, por ser el S considerado un elemento con alta toxicidad y las reacciones que se producen en presencia de este elemento con otras partículas. También dichas comparaciones se han realizado con trabajos de otros autores [21, 22] avalando el resultado obtenido por este trabajo y siendo coherente con el comportamiento obtenidos para las concentraciones de varios elementos.

Y por último, los resultados de este trabajo se pueden emplear para comparar estudios realizados con las mismas técnicas de muestreo y similares métodos de análisis (basados en PIXE todos ellos), para otras ciudades en Latinoamérica, con la finalidad de comparar con otros sitios [22, 23]. Dichos trabajos comparan los efectos sobre la salud humana [19] y el impacto que ocasionan las partículas al ambiente, obteniendo como resultado que las emisiones por aerosoles rebasan los límites establecidos por las normas de la EPA [18]. Esto nos demuestra que la contaminación por partículas es un tema de gran interés en diversos países. También

se espera que dicha información sirva para mostrar lo peligroso que son los aerosoles y en un futuro apoye a las autoridades a encontrar soluciones a los problemas ambientales.

La búsqueda de soluciones a los problemas relacionados con aerosoles atmosféricos, al igual que la prevención de otros futuros, requieren del dominio de técnicas analíticas de este tipo, las cuales, además, se conocen y manejan en México desde hace tiempo.[2, 3, 13, 14, 21].

El presente trabajo tiene como objetivo primordial determinar los elementos presentes en los aerosoles atmosféricos, así como su concentración especialmente en aquellas partículas con diámetro menor que $10 \mu m$ (PM_{10}) y $2.5 \mu m$ ($PM_{2,5}$), por medio de PIXE, ya que permite analizar elementos dentro del intervalo que va del Al al U, y complementado por un análisis de cúmulos. Las muestras se obtuvieron de la zona centro de la Ciudad de México, en el edificio sede del Programa Universitario de Estudios sobre la Ciudad (PUEC-UNAM), ubicado en el Centro Histórico. El monitoreo se realizó durante el periodo que corresponde a los meses de febrero a septiembre del 2005, en días alternados, con muestras colectadas con un lapso de 24 h, incluyendo periodos, seco-caliente y de lluvias.

Referencias

- [1] Miranda J, Zironi E, Michaelian K., “Notas del Primer Curso Regional sobre Aplicaciones de los Aceleradores de Partículas”, IFUNAM, México, 1993.
- [2] Miranda J., Barrera V., Espinosa A., Galindo S., Meinguer J., “PIXE analysis of atmospheric in Mexico City”, X-Ray Spectrometry, vol 34, págs: 315-319, 2005.
- [3] Miranda J., Barrera V., Espinosa A., Galindo S., Meinguer J., Nuñez-Orozco A., Montesinos R. C., Leal-Castro A., “PIXE analysis of atmospheric aerosols from three sites in Mexico City”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 219-220, págs: 157-160, 2004.
- [4] Moyers J., Randeiler L., Hopt SY, “Evaluation of Particulate Trace Species in Southwest Desert Atmosphere”, Environment. Science Technology. vol. 11, págs:789-795, 1977.
- [5] Miranda J., Morales J. R., Cahill T. A., “A Study of Elemental Contents in Atmospheric Aerosols in Mexico City”, Atmósfera, vol 5, págs: 95-108, 1992.
- [6] Karson M. J., “Multivariate Statistical Methods” Iowa State University Press, Ames Iowa, 1982.
- [7] StatSoft, “CSS: Statistica”, StatSoft Inc, Tulsa Oklahoma, vol 3, págs: 3155-3185, 1991.
- [8] Raga G. B., Kok G., Baumgardner D., Báez A., Rosas I., “Evidence for Volcanic Influence on Mexico City Aerosols”, Geophysical Research Letters, Vol. 26, págs:1149-1152, 1999.
- [9] Vega E., Mujica V., Reyes E., Sánchez G., Chow J. C., Watson J. G., “Chemical composition of Fugitive dust Emitters in Mexico City”, Atmospheric Environment, vol 35, págs:4033-4039, 2001.
- [10] Molina L. T., Molina M. J. “Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment”, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2002.
- [11] Vega E., García I., Apam D., Ruíz M., Barbiaux M., “Application of a Chemical Mass Balance Receptor Model to Respirable Particulate Matter in Mexico City” Journal of the Air & Waste Management Association, vol 47, págs:524-529, 1997.
- [12] Vega E., Reyes E., Ruíz H., García J., Sánchez G., “Analysis of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in the Atmosphere of Mexico City during 2000-2002”, vol 54, págs:786-798, 2004.

- [13] Aldape F., Flores M., "Source apportionment of fine airborne particulate matter collected in the Mexico City metropolitan area" *World Scientific*, vol.14, págs:147-160, 2004.
- [14] Aldape F., Flores M., "Elemental composition and source identification of $PM_{2,5}$ particles collected in Downtown Mexico City", *World Scientific*, vol.15 págs:263-270, 2005.
- [15] Barrera V., "Caracterización elemental de PM_{15} y $PM_{2,5}$ para la identificación de fuentes contaminantes en la ZMCM". Tesis Maestría, Posgrado de Ingeniería, UNAM, 2005.
- [16] Demayo A., "Composition of Average Earth Crust. In: Handbook of Chemistry and Physics" R. C. Weast, 1984.
- [17] Chow J., Watson J., Edgerton S., Vrga E., "Chemical composition of $PM_{2,5}$ y PM_{10} in Mexico City during winter 1997" *The Science of the Total Environment*, vol. 287, págs. 177-201, 2002.
- [18] Lacasaña M., Aguilar C., Romieu I., "Evolución de la contaminación del aire e impacto de los programas de control en tres megaciudades de América Latina", *Salud Pública de México*, vol. 41, 1999.
- [19] Bell M., Devra L., Gouveia N., Borja H., Cifuentes L., "The avoidable health effects of air pollution in three Latin American cities: Santiago, Sao Paulo and Mexico city", *Environmental Research*, págs:431-440, 2006.
- [20] Aldape F., Flores M., "Elemental composition and source identification of $PM_{2,5}$ particles collected in Downtown Mexico City", *International Journal of PIXE*, vol.15 págs:263-270, 2005.
- [21] Vega E., García I., Apam D., Ruíz M., "Application of Chemical Mass Balance Receptor Model to Respirable Particulate Matter in Mexico City" *Air Waste Manage.* vol 47, págs: 524-529, 1997.
- [22] Miranda J., Crespo I., López A., Morales A. González S. Pablo B. Paredes R., "Studies of Atmospheric Aerosols in Mexico City" XIV Int. Conf. on the Appl. of Accel. In. Research and Industry, Denton, Texas, Noviembre 6-9, 1996.
- [23] Cahill T., Morales R., Miranda J., "Comparative aerosol studies of pacific rim cities, Santiago, Chile; Mexico City, Mexico and Los Angeles, U.S.A." *Atmospheric Environment*, vol 30, págs: 747-749, 1996.

Conclusiones

La calidad del aire de la ZMVM, a través de los años ha sido ampliamente estudiada, en función de la composición de los contaminantes del aire que se han venido presentando, modificando e incrementando. Si bien se ha logrado disminuir en años recientes algunos contaminantes como Plomo, Bióxido de Azufre y Monóxido de Carbono, existen otros que han aumentado ligeramente, como es el caso de Ozono, Óxidos de Nitrógeno y las partículas.

En la actualidad un contaminante que ha tenido un particular interés son las partículas suspendidas, mismas que son responsables de disminuir la visibilidad y de ocasionar o agravar efectos mayormente importantes en la salud humana cuando se trata de aquellas menores que $10\ \mu m$, debido a que penetran el tracto respiratorio y más aun las menores que $2.5\ \mu m$, pues pueden depositarse en los órganos profundos o inferiores.

Dichos contaminantes requieren de un mayor esfuerzo para su investigación, los cuales producen efectos nocivos en la salud humana, son precursores de lluvia ácida, dañan edificios y monumentos, además afectan la visibilidad.

Existen diferencias fundamentales en las propiedades de los aerosoles atmosféricos producidos por las diferentes fuentes. En general, los aerosoles naturales tienen dimensiones mayores que $2.5\ \mu m$, mientras que los aerosoles de tipo antropogénico son partículas más finas, es decir, presentan tamaños menores al ya mencionado. Además las características químicas son distintas, por lo común, para cada fuente, hecho que de alguna manera funciona como distintivo.

Con base en los resultados obtenidos pueden presentarse las siguientes conclusiones:

Debido a las características en composición de los aerosoles atmosféricos y la información que puede obtenerse a partir de las técnicas analíticas basadas en el acelerador Peletrón del IF-UNAM, se ha encontrado que la aplicación en el estudio de los aerosoles presentan grandes ventajas. Por medio del empleo de la Técnica de Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE), se obtuvieron concentraciones elementales de partículas $PM_{2.5}$ y PM_{10} , y permitió la identificación de 16 elementos en la mayoría de las muestras (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn y Pb).

En la comparación de dichos resultados con estudios anteriores, se encontrando ciertas diferencias en cuanto a las concentraciones elementales obtenidas vía PIXE. Si bien, esta técnica no permite observar la presencia de compuestos orgánicos y de elementos menores con número

atómico menor a 13, se pudo observar el comportamiento de Pb que en los últimos años ha disminuido la concentración promedio de este elemento, siendo este un logro de las autoridades, además se tiene la certeza que se producen gasolinas de mejor calidad. También se encontró que la concentración de algunos contaminantes de cierta importancia obtuvieron un incremento indicativo de la actividad industrial que se lleva a cabo.

El uso de factores de enriquecimiento en elementos detectados vía PIXE, para determinar la contribución de fuentes adicionales de un elemento con respecto a una fuente natural. Así pues se observó una fuerte contribución de fuentes antropogénicas principalmente para las $PM_{2,5}$, de fuentes fijas (asociadas por emisiones de S, V y Ni que evidencia la quema de combustibles). Para el caso de las PM_{10} también se determinó enriquecimiento para los elementos Cl, Cr, y Zn, posiblemente por emisiones de tipo industrial. Este estudio permitió observar diferencias fundamentales en las propiedades de los aerosoles producidos por las diferentes fuentes. En general, los aerosoles naturales tienen dimensiones mayores que $2.5 \mu m$, siendo en su mayoría aerosoles antropogénicos los menores a dicho tamaño.

Se encontró contribución de polvos fugitivos mayoritariamente de tipo: lago seco, caminos sin pavimentar, suelo de agricultura y caminos pavimentados en elementos que son característicos del suelo para ambos tamaños de partículas. Esto concuerda con los reportes del inventario de emisiones, donde se asegura que estos tipos de polvos contribuyen con una fracción importante a la contaminación atmosférica. Estos resultados muestran la aportación de polvos de estas especies a la Ciudad de México con elevada influencia por parte de estos contaminantes.

Una vez, identificados los elementos, se reconocen los grupos por medio de un análisis de cúmulos, que se realizó para obtener las asociaciones de elementos a las fuentes donde se encontraron y se puede observar la presencia de varios grupos o elementos correlacionados como: V y Ni (producido por la quema de combustibles); Ca, K, y Ti (por el levantamiento de polvo); Al, P y S (debido a la industria); Si (se encuentra en diferentes tipos de suelo); Cl y Cr (no identificados, aunque posiblemente sean también de origen industrial); Pb, Cu, Zn, Mn y Fe (debido algún tipo industria como: la mecánica o fundición). Es importante resaltar que los elementos S, Cl, Ca, Fe; no se encuentran correlacionados dentro de los grupos donde se hallan comúnmente, sin poder encontrar una respuesta satisfactoria a dicho comportamiento.

Puesto que las técnicas analíticas son rápidas y permiten obtener datos sobre cerca de 15 elementos en un lapso de 5 ó 10 minutos por muestra, es posible realizar estudios que abarquen muestreos en largos períodos, es decir, contando con gran número de muestras. A partir de los párrafos anteriores es posible comprender, aunque de una forma sencilla, la utilidad que tienen las técnicas de origen nuclear en el estudio de los aerosoles atmosféricos. Puesto que permite análisis multielementales en corto tiempo, y con buena sensibilidad, a pesar de que originalmente la instrumentación tiene un costo elevado, a la larga éste se amortiza por el bajo precio que representan los análisis rápidos. La búsqueda de soluciones a los problemas ya existentes en el aspecto de aerosoles atmosféricos, al igual que la prevención de otros futuros, requiere del

dominio de técnicas analíticas de este tipo, las cuales, además, se conocen como y manejan en nuestro país desde hace un largo tiempo.

Con base en los resultados obtenidos en este estudio es importante contar con una norma oficial que protega la salud de la población por exposición a $PM_{2,5}$. Esto por que aparentemente dichos tamaños de partícula son las que han ocasionado mayores incrementos en daños a la salud tanto en morbilidad (aumento de casos en enfermedades respiratorias crónicas como síntomas asmáticos, bronquitis crónica, tos y reducción en la función pulmonar) y mortalidad. Debido a las altas concentraciones de S encontradas en ambas fracciones en la zona centro, que es síntoma de que se utilizan combustibles en exceso y no se regulan sus emisiones, como una solución alternativa se puede sugerir el cambio de gasolina y diesel o hacer más eficientes los procesos para la obtención de dichos combustibles y ofrecer fuentes alternativas de energía. Se debe plantear un mayor control y seguimiento al material combustible que se utiliza principalmente en las zonas industriales, además de la aplicación rigurosa de la normatividad ambiental en materia de contaminantes del aire.

En el caso de otras emisiones observadas en este trabajo, como las de Cl, Cr y Zn, es necesario dar seguimiento a este tipo de contaminantes para obtener información más confiable acerca de sus fuentes.

Este trabajo fue desarrollado con el propósito de obtener la concentración elemental en los aerosoles atmosféricos por medio de técnicas de origen nuclear, en la búsqueda de nuevas soluciones en el tema de la contaminación atmosférica.

A partir de la investigación realizada es posible comprender, la utilidad que tienen las técnicas de origen nuclear en el estudio de los aerosoles atmosféricos. Ya que a partir de estas técnicas se pueden realizar análisis multielementales en corto tiempo, y con una buena sensibilidad. La importancia de estos estudios arroja resultados importantes acerca de los aerosoles atmosféricos debido a que estos contribuyen en gran medida al deterioro de monumentos, edificios y con grandes consecuencias para la salud humana.

El conocer las contribuciones de las fuentes es útil, desde luego, porque al identificarlas es factible buscar la reducción de sus emisiones, al igual que evitar que aparezcan nuevas fuentes sin regulación alguna.

Apéndice A

Filtros comúnmente usados en análisis de Aerosoles

Tipo e Filtro [1]	Tamaño de filtro	Características Físicas	Características Químicas	Compatibilidad para Métodos de Análisis
Filtro de Teflón de membrana anillada	25 mm 37 mm 47 mm	<p>La membrana se estira entre el poliometilpentano y el anillo.</p> <p>Cuenta con superficie blanca casi transparente.</p> <p>Difusión mínima a la luz transmitida.</p> <p>No puede ser seccionado.</p> <p>Cuenta con 1, 2, 3, 5, 10 μm de tamaño de poro.</p> <p>Se derrite $\sim 60^{\circ}C$.</p> <p>Alta resistencia al flujo.</p>	<p>Generalmente bajos niveles en blanco, pero varias partes contaminadas se han encontrado con material a base de carbón, es inadecuado para el análisis del carbón.</p> <p>Inerte a la adsorción de gases.</p> <p>Baja higroscopicidad.</p> <p>Bajo peso en blanco.</p>	Gravimétrico, OA, XRF, PIXE, INAA, ICP/AES, ICP/MS, IC, AC.
Membrana de Teflón	47 mm	<p>Membrana montada en un forro grueso de polipropileno.</p> <p>Superficie opaca blanca, difunde la luz transmitida.</p> <p>Alta eficiencia en la colección de partículas.</p> <p>Se derrite $\sim 60^{\circ}C$.</p> <p>Alta resistencia al flujo.</p>	<p>Es inadecuado para el análisis de carbón.</p> <p>Inerte a la adsorción de gases.</p> <p>Baja higroscopicidad.</p> <p>Alto peso en blanco.</p> <p>Se obtiene un fondo de más alto nivel para XRF y PIXE debido a un filtro más grueso.</p>	Gravimétrico, XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, ACP/MS, IC, AC.

APÉNDICE A. FILTROS COMÚNMENTE USADOS EN ANÁLISIS DE AEROSOL

Membrana de Nylon	25 mm 37 mm 47 mm	Membrana fina de nylon puro. Superficie blanca opaca, difunde la luz transmitida. Se derrite $\sim 60^{\circ}C$. Alta resistencia al flujo.	Alta eficiencia a la colecta de HNO_3 . Bajos niveles de adsorción para NO, NO_2, SO_2 . Baja higroscopicidad. Bajo peso en blanco.	IC, AC.
Membrana de Plata	25 mm 37 mm	La membrana es uniforme de plata metálica. La superficie es blanca-grisácea, difunde la luz transmitida. Se derrite $\sim 350^{\circ}C$. Alta resistencia al flujo.	Resistencia al ataque químico de todos los líquidos. Pasiva adsorción de vapores orgánicos. Baja higroscopicidad. Alto peso en blanco.	Gravimétrico, XRD, carbono elemental.
Membrana de ésteres de celulosa.	37 mm 47 mm	La membrana de celulosa es una mezcla de nitratos, ésteres y acetato de celulosa. Superficie opaca, difunde la luz transmitida. 0.025, 0.05, 0.1, 0.22, 0.3, 0.45, 0.65, 0.8, 1.2, 3, 5 y 8 μm de tamaño de poro. Se derrite $\sim 70^{\circ}C$. Alta resistencia al flujo.	Alta higroscopicidad. Contenido de ceniza insignificante. Disuelve muchos solventes orgánicos. Bajo peso en blanco.	Gravimétrico, OM, TEM, SEM, XRD.

APÉNDICE A. FILTROS COMÚNMENTE USADOS EN ANÁLISIS DE AEROSOL

<p>Membrana de Cloruro de Polivinilo</p>	<p>47 mm</p>	<p>Membrana de nitrato de celulosa.</p> <p>Superficie blanco-opaca, difunde la luz transmitida.</p> <p>0.2, 0.6, 0.8, 2 y 5 μm de tamaño de poro.</p> <p>Se derrite $\sim 50^{\circ}C$.</p> <p>Alta resistencia al flujo.</p>	<p>Disuelve algunos solventes orgánicos.</p> <p>Alta higroscopicidad.</p> <p>Bajo peso en blanco.</p>	<p>XRD</p>
<p>Polycarbonato</p>	<p>47 mm</p>	<p>Superficie de polycarbonato a través de agujeros capilares.</p> <p>Utilizado para la clasificación de tamaño de partículas.</p> <p>Superficie gris-claro, casi transparente.</p> <p>Difusión mínima a la luz transmitida.</p> <p>Eficiencias bajas para la colección de partículas, <70 % para algunos tamaños más grandes de poro.</p> <p>Conserva la carga estática.</p> <p>0.1, 0.3, 0.4, 0.6, 1, 2, 3, 5, 8, 10, y 12 μm tamaños uniformes de poro.</p> <p>Se derrite $\sim 60^{\circ}C$.</p> <p>Resistencia moderada al flujo.</p>	<p>Niveles bajos en blanco, inapropiado para análisis de carbón.</p> <p>Baja higroscopicidad.</p> <p>Bajo peso en blanco.</p>	<p>Gravimétrico, OA, OM, SEM, XRF, PIXE.</p>

APÉNDICE A. FILTROS COMÚNMENTE USADOS EN ANÁLISIS DE AEROSOL

<p>Fibra-cuarzo puro.</p>	<p>25 mm 37 mm 47 mm 20.3-25.4 mm</p>	<p>Fibras de cuarzo puro.</p> <p>Superficie blanco-opaca difunde la luz transmitida.</p> <p>Alta eficiencia en colección de partículas.</p> <p>Los bordes suaves y fibrales forman escamas en la mayoría de los sostenedores de los filtros.</p> <p>Se derrite ~ 900°C.</p> <p>Resistencia moderada al flujo.</p>	<p>Contiene grandes y variadas cantidades de Al y Si algunas partes contienen otros metales.</p> <p>Pasiva adsorción de vapores orgánicos y poca adsorción de HNO_3, NO_2 y SO_2.</p> <p>Baja higroscopicidad.</p>	<p>ICP/AES, ICP/MS, IC, AC, T, TOR, TMO, TOT, OA.</p>
<p>Mezcla de Fibra-Cuarzo</p>	<p>20.3-25.4 mm</p>	<p>Fibras de cuarzo con 5% de (SiO_2), contiene borosilicato.</p> <p>Superficie blanca-opaca, difunde la luz transmitida.</p> <p>Alta eficiencia de colección de partículas.</p> <p>Llega a ser frágil cuando se calienta.</p> <p>Se derrite ~ 500°C.</p> <p>Baja resistencia al flujo.</p>	<p>Contiene grandes y variadas cantidades de Al y Si, algunas veces contiene otros metales.</p> <p>Pasiva adsorción de vapores orgánicos y poca adsorción de HNO_3, NO_2, SO_2.</p> <p>Baja higroscopicidad.</p>	<p>Gravimétrico, XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, ACP/MS, IC, AC.</p>

APÉNDICE A. FILTROS COMÚNMENTE USADOS EN ANÁLISIS DE AEROSOL

Fibra de celulosa	25 mm 37 mm 47 mm	<p>Está hecha de fibra de celulosa a menudo llamado "fibra de papel".</p> <p>Superficie blanca-opaca, difunde la luz transmitida.</p> <p>Alta eficiencia de colección de partículas.</p> <p>Alta resistencia mecánica.</p> <p>Se quema a altas temperaturas ($\sim 500^{\circ}C$), depende también de la naturaleza de las partículas en depósito.</p> <p>Baja resistencia al flujo.</p>	<p>Alta pureza, bajos niveles de blanco, inadecuado para el análisis de carbón.</p> <p>Adsorción de gases especialmente de vapor de agua.</p> <p>Es más apropiado para la adsorción de gases como: HNO_3, NO_2, NH_3 y NO_2, cuando está impregnado en los productos reactivos.</p> <p>Alta higroscopicidad.</p> <p>Alto peso en blanco.</p>	<p>Gravimétrico, XRF, PIXE, INAA, AAS, ICP/AES, ACP/MS, IC, AC.</p>
Teflón recubierto	37 mm 47 mm	<p>Esfera gruesa de cristal de borosilicato con una fibra de teflón en la superficie.</p> <p>La fibra de vidrio que soporta al teflón es brillante.</p> <p>Alta eficiencia de colecta de partículas.</p> <p>El derretimiento del vidrio es $500^{\circ}C$ y del teflón es de $60^{\circ}C$.</p> <p>Baja resistencia al flujo.</p>	<p>Niveles bajos para los iones (el contenido del forro de cristal y de carbón, hace menos conveniente el análisis elemental y de carbón).</p> <p>Inerte a la adsorción de HNO_3, NO_2, y SO_2.</p> <p>Baja higroscopicidad.</p> <p>Alto peso en blanco.</p>	<p>Gravimétrico, IC, AC.</p>
Fibra de vidrio	20.3- 25.4 mm	<p>Fibra de vidrio de borosilicato.</p> <p>Superficie blanca-opaca, difunde la luz transmitida.</p> <p>Alta eficiencia de colecta de partículas.</p> <p>Se derrite $\sim 500^{\circ}C$. Baja resistencia al flujo.</p>	<p>Fibra de vidrio de borosilicato.</p> <p>Superficie blanca-opaca, difunde la luz transmitida.</p> <p>Alta eficiencia de colecta de partículas.</p> <p>Derretimiento $500^{\circ}C$. Baja resistencia al flujo.</p>	<p>Gravimétrico, OA, XRF, PIXE, INAA, ASS, ICP/AES, IC, AC.</p>

AAS: Espectrometría de Absorción Atómica

AC: Calorimetría Automática

IC: Cromatografía de Iones

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

ICP/MS: Plasma Acoplado Inductivamente con Espectrometría de Masas

IN/AA: Análisis Instrumental por Activación de Neutrones.

OA: Absorción Óptica

OM: Microscopía Óptica

PIXE: Emisión de Rayos X Inducida por Partículas

SEM: Microscopía Electrónica de barrido

T: Análisis Térmico de Carbón

TOT: Análisis de Carbón Total

XRD: Difracción de Rayos X

XRF: Fluorescencia de Rayos X

Bibliografía

[1] Chow J. C., “*Journal of the Air Waste Management Association*” vol 95, pags:320-382, 1995.

Apéndice B

Toxicidad Elemental de las Partículas

En la siguiente sección se muestra la toxicidad para cada elemento, en cuanto a los efectos originados a la salud humana, así como sus principales fuentes de emisión [1].

CONTAMINANTE (No Atómico)	PELIGROS POTENCIALES, EFECTOS EN LA SALUD Y FUENTES DE EMISIÓN
Sodio (11)	Sus emanaciones en forma de gases son altamente irritantes y/o corrosivos a membranas mucosas, piel y ojos. Fuentes de Emisión: Presente en aerosoles marinos.
Magnesio (12)	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 (13)	Los efectos en ingestión pueden ocurrir de forma retardada. 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. VLU: 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire; sales solubles 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire; alquinos 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire; humos de soldadura 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire. Industrias de Pinturas e impermeabilizantes, en equipo químico y conductores eléctricos. Además en fuegos artificiales.
Silicio (14)	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 (15)	Es un agente muy reactivo y por esta razón se considera muy tóxico. Produce irritación en piel y tracto respiratorio. En concentraciones altas afecta al hígado, riñones, pulmones y al sistema nervioso. VLU: 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire. Industria química de fertilizantes. En emisiones de aviones y automóviles que utilizan sus derivados como inhibidor.
Azufre (16)	Es un agente altamente tóxico, sus compuestos derivados causan una severa irritación tanto en los ojos, membrana 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

APÉNDICE B. TOXICIDAD ELEMENTAL DE LAS PARTÍCULAS

Cloro (17)	Agente muy reactivo capaz de reaccionar con compuestos inorgánicos como orgánicos. Su inhalación puede ser altamente tóxica o incluso fatal. Ocasiona irritación en los ojos, nariz y garganta, además de quemaduras en la piel. Puede producir graves daños pulmonares. Industria química de producción de blanqueadores y eventuales derrames en su transportación.
Potasio (19)	Produce gases inflamables al contacto con agua, que al ser inhalados causan severas irritaciones en la piel, ojos y membranas mucosas. En la fabricación de fuegos artificiales (pólvora), en forma de humo.
Calcio (20)	Daña los tejidos de la membrana mucosa, tracto respiratorio superior, ojos y piel. Su inhalación en gases puede ser fatal o causante de convulsiones y daños pulmonares. Industria de fertilizantes, alimenticias y de fármacos.
Escandio (21)	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 (22)	Sus óxidos producidos en incendios causan peligro severo a la salud. Su inhalación puede causar irritación en el tracto respiratorio. Se encuentra en el suelo y en pinturas.
Vanadio (23)	Su ingestión es altamente tóxica, puede ocurrir en forma retardada, produce vapores peligrosos. También 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.
Cromo (24)	En su estado elemental no tiene una alta toxicidad pero sus compuestos pueden causar fibrosis pulmonar y neumosinosis. VLU: Para polvo y vapores $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire.
Manganeso (25)	La absorción por la piel, inhalación e ingestión produce neumonía. Además puede ser causante de envenenamiento del sistema nervioso central. VLU: En humo $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire; metal y la mayoría de compuestos $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire. Altos hornos productores de compuestos de hierro y manganeso así como soldaduras.
Hierro (26)	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. VLU: Vapor en Oxidos $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, para sales saludables $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Plantas de acero, y de incineración. Además del uso de aceites combustibles.
Cobalto (27)	Su inhalación puede causar mareo, dificultad respiratoria, así como ardor en la boca, garganta y pecho. También causa sinergismo. VLU: $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire. Industria metalúrgica generalmente como subproducto.
Níquel (28)	Se ha reportado que en ratones la inhalación del níquel y sus compuestos pueden producir cáncer pulmonar y de seno. VLU: En metal $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire, compuestos solubles $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Industria metalúrgica y en la quema de ciertos aceites y aditivos.
Cobre (29)	Su vía principal de acceso al cuerpo humano es por inhalación de polvos y por absorción en la piel. VLU: Para humo $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, polvo y niebla $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Industria química y metalúrgica. Subproducto de la extracción de Plata.
Zinc (30)	Su inhalación puede causar fatiga, garganta seca, escalofrío y disnea. Sus emanaciones en forma de gases irritantes y/o corrosivas. Procesos de galvanizado de zinc y en la manufactura de latón.

APÉNDICE B. TOXICIDAD ELEMENTAL DE LAS PARTÍCULAS

Arsénico (31)	Cualquier tipo de contacto puede ser altamente tóxico e inclusive fatal. Se absorbe 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. VLU: Exposición estandar para trabajadores $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire, compuestos arsénicos y solubles $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Industria de la construcción y de asbestos. Subproductos de la fundición del cobre y plomo.
Selenio (34)	Cualquier tipo de contacto puede ser altamente tóxico e inclusive fatal. 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 (35)	Los efectos en ingestión pueden ocurrir de forma retardada. Puede causar lesiones muy severas, irritaciones al tracto respiratorio, ojos, piel y membrana mucosas además de daños a tejidos. VLU: 0.1 ppm en aire; $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Presentes en ciertos tipos de combustibles.
Plata (47)	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. VLU: Para metal $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire; compuestos solubles $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire. Industria de extracción de metales.
Cadmio (48)	Es altamente venenoso y mortal en grandes cantidades, al ser inhalado también puede ser causante de náuseas, vómito, dolor de cabeza y de estómago, choque muscular, congestión de pulmones y bronconeumonía. VLU: $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire. Industria de extracción de metales, refinería, galvanizado. Producto de gasolinas, baterías y fertilizantes.
Mercurio (80)	Produce gases irritantes y tóxicos. Cuando existen con altas concentraciones de este elemento o de sus compuestos pueden causar daños potenciales como bronquitis, neumonitis, dolor de pecho diarrea e insuficiencia respiratoria. VLU: Para metal, compuestos orgánicos e inorgánicos $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire; para compuestos de alquino $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire. Industria minera y de refinación de mercurio y en ciertos pesticidas.
Plomo (82)	Sus rutas de entrada son aire, agua y comida. Además, es acumulable, sus efectos tóxicos pueden presentarse en forma retardada, incluyen la ataxia, vómito, dolor de cabeza, alucinaciones, convulsiones e incluso coma. Puede producir gastritis y deterioro del hígado, además al contacto con fuego produce gases irritantes, corrosivos y tóxicos. VLU: Humos, polvos y compuestos inorgánicos $0.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire. Se encuentra en ciertas gasolinas, pesticidas, también es producido por combustión de aceite y carbón, e industrias de fundición.

[1] Barrera V. A., “*Caracterización Elemental de PM_{15} y $PM_{2,5}$ para la identificación de fuentes contaminantes en la ZMCM*”, Tesis de Maestría. Instituto de Física, UNAM, 2006.

Apéndice C

Normatividad Referente a Aerosoles

Los cambios producidos en el medio ambiente debido a los contaminantes son diversos, y en el caso de los contaminantes del aire, no existe excepción; por eso es necesario delimitar sus efectos con respecto a posibles cambios que produzcan. Como se sabe, la contaminación del aire se deriva a partir de sustancias que cuando están presentes en ciertas cantidades en la atmósfera, afectan de manera adversa a un sistema, o interfieren con el uso pleno del mismo. Para el caso de una ciudad se determina a partir de la introducción de diversas sustancias que las que habitualmente la constituyen, o que modifican las cantidades promedio en que se encuentran. Así, para conocer, identificar y tratar los efectos que se suscitan en cada sistema, es necesario dividirlos, ya sea a nivel global, es decir a posibles cambios en el planeta, o a nivel de la salud de los seres vivos, particularmente daños a la salud humana.

La identificación de los efectos de la contaminación del aire condujo a la clasificación de los contaminantes principales que reciben el nombre de contaminantes criterio, que sirven de referencia para la medición de la calidad del aire al asignarles criterios o niveles permisibles basados en la salud humana y medio ambiente. El conjunto de límites basados en la salud humana se llama estándares primarios. Otro conjunto de límites diseñados para prevenir daños ambientales o a la propiedad se llaman estándares secundarios. Por esta razón, se han ido regulando desde hace mucho tiempo mediante normas, que pueden variar de un país a otro [1].

Los contaminantes más abundantes y peligrosos para el ser humano reciben el nombre de contaminantes de criterio y sirven de referencia para la medición de la calidad del aire. Por esta razón, se regulan desde hace mucho tiempo mediante normas, que pueden variar de un país a otro.

En lo que respecta a los contaminantes del aire, el organismo internacional principal es la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (*US-EPA*), que se dedica a analizar información reciente sobre los efectos en la salud de las concentraciones elevadas de partículas respirables en el medio ambiente. Este análisis conduce a revisiones del *National Ambient Air Quality Standards (US-NAAQS)*, que se encargan de aportar indicadores o normas de calidad del aire que permitan regular los contaminantes así como sus fuentes de formación. Un ejemplo de esto, en el caso de partículas, resulta la inclusión reciente de un nuevo indicador para medir las concentraciones de las partículas respirables, las llamadas $PM_{2.5}$, definidas como partículas menores o iguales que a 2.5 micrómetros de diámetro aerodinámico medio (DAM).

De esta manera, se tiene el enfoque en el caso del control de la contaminación del aire, de lograr un control de emisiones hasta el nivel más bajo posible congruente con la tecnología disponible y dentro de la limitante económica [2].

Legislación Ambiental Mexicana Referente a la Contaminación de la Atmósfera.

Las características geográficas y climáticas de la Zona Metropolitana del Valle de México, son consideradas como uno de los principales factores que condicionan la acumulación o dispersión de los contaminantes generados por procesos antropogénicos.

La contaminación atmosférica es un fenómeno que responde a múltiples factores, lo que hace compleja una gestión exitosa de la política ambiental. Por esta razón resulta importante legislar cada componente que pueda resultar desfavorable a la salud humana, es decir, que produzca al menos cierta toxicidad. Así pues, los esfuerzos han sido dirigidos desde hace décadas a la regulación de cada uno de dichos factores, como pueden ser: fuentes fijas, combustibles, etc. Considerando un basto número de factores como los mecanismos económicos, institucionales, normativos y regulatorios, capaces de llevar a la práctica estas posibilidades, cada una de ellas conlleva distintas opciones tecnológicas, con un determinado costo-beneficio y un impacto social y económico diferente [3].

De esta manera, las alternativas fundamentales para una política de gestión de la calidad de aire incluyen:

1. Mejoramiento de los combustibles empleados.
2. La racionalización y reestructuración del transporte urbano.
3. Modernización de las tecnologías de producción.
4. La instalación de sistemas de control de emisiones vehiculares e industriales.
5. El rescate de áreas ecológicas sensibles o deterioradas.
6. El manejo conveniente de los desechos sólidos.
7. Educación, comunicación y participación ciudadana.

Estas alternativas se toman en cuenta en los diferentes sectores causantes de la contaminación y se aplican en función de su pertinencia tecnológica, económica e impacto en la reducción de emisiones.

Así, las medidas y acciones de carácter legal que emprenden las instituciones y organismos a nivel nacional y regional contemplan desde las Bases Constitucionales (sustentadas en los Arts. 27, 25 y 4), las leyes Ambientales (Ley General de Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente) y las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) y Normas Mexicanas (NMX).

Esta estructura jurídica es insuficiente en cuanto a contenido, compatibilidad con la realidad e intervalo de aplicabilidad. Debido a que se refieren a las técnicas empleadas y en casos específicos se acepta acudir a normas internacionales o de países con tecnologías más desarrolladas donde las cuestiones ambientales se han tomado en cuenta muchos años antes. En los términos que establece la Constitución, la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, la SEMARNAT y la Secretaría de Salud, se orientan esfuerzos a frenar el crecimiento de la contaminación, buscando que cada sector contribuya de acuerdo con sus propias emisiones y su grado de peligrosidad. La estructura legal en México en lo que se refiere a contaminación de la atmósfera se menciona a continuación, siguiendo su orden jerárquico.

Bases Constitucionales

Artículo 4. Este artículo establece el derecho a la protección a la salud que comprende de manera parcial el derecho a un medio ambiente sano, en los términos de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente. Es decir, incluye la idea de la protección de la salud humana ante los efectos adversos del ambiente. [4]

Artículo 25. En este artículo, existe un apartado que se refiere al uso, en beneficio general, de los recursos productivos cuidando su conservación y el medio ambiente, como condición para apoyar e impulsar a las empresas de los sectores social y privado de la economía. [4]

Artículo 27. Este artículo otorga un sustento legal a la protección de los recursos naturales al disponer que la nación tendrá el derecho de imponer a la propiedad privada las modalidades que dicte el interés público, así como el de regular, en beneficio social, el aprovechamiento de los elementos naturales susceptibles de apropiación. [4]

Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente

Esta ley tiene como antecedentes a la Ley Federal para Prevenir y Controlar la contaminación Ambiental y la Ley Federal de Protección al Ambiente.

El título cuarto de esta Ley se refiere a la protección del ambiente. Dentro de este título, el capítulo primero se aboca a la prevención y control de la contaminación de la atmósfera, previendo la regulación de las Normas Oficiales Mexicanas en materia de los Contaminantes Criterio.[5]

Reglamento de la Ley general del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en materia de prevención y control de la contaminación de la atmósfera

Representa la última instancia jerárquica en materia del control de la contaminación de la atmósfera. Dentro de este Reglamento el apartado segundo se refiere a la emisión de contaminantes a la atmósfera, generada por fuentes fijas. Estrictamente hablando, el monitoreo de contaminantes generados por fuentes fijas sólo se prevé en el artículo 17 que dice textualmente: "Los responsables de las fuentes fijas de jurisdicción federal, por las que se emitan olores, gases o partículas sólidas o líquidas a la atmósfera estarán obligados a:

1. Integrar un inventario de sus emisiones contaminantes a la atmósfera (Fracción II)
2. Instalar plataformas y puertos de muestreo (Fracción III)
3. Medir sus emisiones contaminantes a la atmósfera, registrar los resultados en el formato que determine la secretaria y remitir a ésta los registros, cuando así lo solicite,"(Fracción IV).

Los Artículos 23 y 24 se refieren a las características de las chimeneas que desfogon los contaminantes. Los Artículos 25 y 26 adjudican a las Normas Técnicas Ecológicas y a las Normas Oficiales Mexicanas los procedimientos de muestreo y de calibración de " los equipos de medición, así como los requerimientos de plataformas y puertos que permitan realizar el muestreo.

De acuerdo con la Ley General del Equilibrio Ecológico para la Protección al Ambiente (LGEEPA, 1995), todas las emisiones de contaminantes en la atmósfera, deben ser reducidas o controladas. Para lo cual, la SEMARNAT, en coordinación con la Secretaría de Salud, expide normas que establecen los niveles máximos permisibles de emisión por contaminante y por fuente y, además, podrán requerir la instalación de equipos de control de emisiones a quienes realicen actividades contaminantes en zonas conurbanas ubicadas en dos o más entidades federativas y cuando se trate de bienes o zonas de jurisdicción federal. Además, la SEMARNAT expide los procedimientos certificados para la medición de las emisiones de contaminantes en la atmósfera. [6]

Las emisiones de olores, gases y partículas (sólidas y líquidas), generadas por fuentes fijas no deberán exceder los límites permisibles de emisión e inmisión de contaminantes y de fuentes de contaminación establecidos en las normas oficiales mexicanas. Dichas normas de emisión se establecen en: existentes, nuevas o localizadas en zonas críticas. De acuerdo con el Art. 17 del reglamento de LGEEPA, los responsables de las fuentes fijas están obligados a:

Tabla C.1: Normas Oficiales Mexicanas de Contaminantes Criterio

Contaminante NOM	Principio de Detección	Valores Limite Permisibles		
		Exposición Aguda		Exposición Crónica
		Concentración y tiempo promedio	Frecuencia Máxima Aceptable	Concentración y tiempo promedio
Ozono (O ₃) NOM-020-SSA1- 1993	Químico-luminiscencia. Fotometría de la Luz UV.	0.11 ppm 1 hr	1 vez al año en 3 años	_____
Monóxido de Car- bono (CO) NOM- 022-SSA1-1993	Infrarojo No dis- persivo (NIDIR)	11 ppm 8 hrs	1 vez al año	_____
Dióxido de Azu- fre (SO ₂) NOM- 022-SSA1-1993	Flourescencia Pulsante	0.13 ppm 24 hrs	1 vez al año	0.03 ppm prom. anual.
Dióxido de Ni- trógeno (NO ₂) NOM-023-SSA1- 1993	Químico-luminiscencia	0.21 ppm 1 hr	1 vez al año	_____
Partículas Su- pendidas Totales (PST) NOM-024- SSA1-1993	Gravimétrico	260 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 24 hrs	1 vez al año	75 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) prom. anual.
Partículas meno- res que 10 μm (PM ₁₀). NOM- 025-SSA1-1993	Gravimétrico	150 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 24 hrs	1 vez al año	50 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) prom. anual.
Partículas meno- res que 2.5 μm (PM _{2,5}). NOM- 025-SSA1-1993	Gravimétrico	65 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 24 hrs	1 vez al año	15 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) prom. anual.
Proyecto de NOM. Plomo (Pb) NOM-026- SSA1-1993	Espectroscopia de Absorción Atómica	_____	_____	1.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) prom. anual.

1. Emplear equipos y sistemas de control.
2. Integrar un inventario de emisiones
3. Instalar plataformas y puertos de muestreo.
4. Medir sus emisiones contaminantes a la atmósfera.
5. En ciertos casos, realizar muestreos perimetrales.
6. Llevar bitácora de equipos de procesos y control.

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

SEMARNAT, de vigencia indefinida. En la licencia de funcionamiento se especifica: la periodicidad con la que debe presentarse el inventario de emisiones, la periodicidad para realizar la evaluación de sus emisiones y monitoreo perimetral, las medidas y acciones que deben realizarse en caso de una contingencia y el equipo requerido para prevenir y controlar la contaminación de la atmósfera. La Secretaría podrá fijar en la licencia de funcionamiento los niveles máximos de emisión específicos para fuentes fijas cuyos procesos particulares no pueden encuadrarse dentro de los comprendidos por las normas oficiales mexicanas.

Normas Mexicanas Vigentes para Contaminantes Atmosféricos.

Tabla C.2: Normas de Protección de Población de Partículas suspendidas.

Normas de Emisión	Regulación
NOM-025-SSA1-1993	Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto a partículas suspendidas totales (PST). Valor permisible para la concentración de partículas suspendidas totales en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.
NOM-025-SSA1-1993	Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto a partículas menores que $10 \mu m$ (PM_{10}) y $2.5 \mu m$ ($PM_{2,5}$). Valor permisible para la concentración de partículas de $10 \mu m$ (PM_{10}) y $2.5 \mu m$ ($PM_{2,5}$) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.
NOM-CCAT-006-ECOL/1993	Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas provenientes de fuentes fijas.

Tabla C.3: Normas de Protección a la Salud de la Población

Norma de Emisión	Regulación
NOM-020-SSA1-1993	Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al Ozono, Valor permisible para la concentración de Ozono en el aire ambiente como medida de protección a la salud humana.
NOM-021-SSA1-1993	Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto a Monóxido de Carbono. Valor permisible para la concentración de Monóxido de Carbono en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.
NOM-022-SSA1-1993	Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto a Dióxido de Azufre. Valor permisible para la concentración de Dióxido de Azufre en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.
NOM-023-SSA1-1993	Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto a Dióxido de Nitrógeno. Valor permisible para la concentración de Dióxido de Nitrógeno en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.
NOM-026-SSA1-1993	Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto a Plomo. Valor permisible para la concentración de Plomo en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.

Tabla C.4: Normas de emisión de otros contaminantes a la Atmósfera

Norma de emisión	Regulación
NOM-039-ECOL-1993	Niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de bióxido y trióxido de Azufre y neblinas de Ácido sulfúrico, en plantas productoras de Ácido sulfúrico.
NOM-040-ECOL-1993	Niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas así como los requisitos de control de emisiones fugitivas, provenientes de las fuentes fijas dedicadas a la fabricación del cemento.
NOM-041-ECOL-1999	Limites permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de los vehículos automotores en circulación que usan gasolina como combustible.
NOM-042-ECOL-1999	Niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas suspendidas provenientes del escape de vehículos automotores nuevos en planta, así como los hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diesel del mismo, con peso bruto vehicular que no exceda los 3,857 kgs.
NOM-043-ECOL-1993	Niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas provenientes de fuentes fijas.

APÉNDICE C. NORMATIVIDAD REFERENTE A AEROSOLES

Tabla C.5: Normas de emisión de otros contaminantes a la Atmósfera

Norma de emisión	Regulación
NOM-097-ECOL-1995	Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de material particulado y óxidos de nitrógeno en los procesos de fabricación de vidrio en el país.
NOM-105-ECOL-1996	Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas totales y compuestos de azufre reducido total provenientes de los procesos de recuperación de químicos de la planta de fabricación de celulosa.
NOM-121-ECOL-1997	Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles provenientes de las operaciones de recubrimiento de carrocerías nuevas en plantas de automóviles, unidades de uso múltiple, de pasajeros y utilitarios; carga y camiones ligeros, así como el método para calcular sus emisiones.
NOM-123-ECOL-1998	Establece el contenido máximo permisible de compuestos orgánicos volátiles, en la fabricación de pinturas de secado al aire base disolvente para uso doméstico y los procedimientos para la determinación del contenido de los mismos en pinturas y recubrimientos.

Tabla C.6: Normas de emisión de otros contaminantes a la Atmósfera

Norma de emisión	Regulación
NOM-044-ECOL-1993	Niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos, monóxido de carbono, óxido de nitrógeno y partículas suspendidas totales y opacidad de humo proveniente del escape de motores nuevos que usan diesel como combustible y que se utilizarán para la propulsión de vehículos automotores con peso bruto vehicular que no exceda los 3,857 kgs.
NOM-045-ECOL-1996	Niveles máximos permisibles de opacidad de humo proveniente del escape de vehículos automotores en circulación que usan diesel o mezclas que incluyan diesel como combustibles.
NOM-046-ECOL-1993	Niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de bióxido de Azufre, neblinas de trióxido de Azufre y Ácido sulfúrico, provenientes de procesos de producción de Ácido Dodecibencensulfónico en fuentes fijas.
NOM-048-ECOL-1993	Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas provenientes de fuentes fijas.
NOM-050-ECOL-1993	Establece los niveles máximos permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de vehículos automotores en circulación que usan gas licuado de petróleo, gas natural, u otros combustibles alternos como combustible.
NOM-051-ECOL-1995	Establece los niveles máximos permisibles en peso de azufre en el combustible líquido gasóleo industrial que se consume por las fuentes fijas en la zona metropolitana de la Ciudad de México.
NOM-075-ECOL-1993	Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles provenientes del proceso de los separadores agua-aceite de las refinerías del petróleo.
NOM-076-ECOL-1995	Establece los niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno provenientes del escape, así como los hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diesel del mismo, con peso bruto vehicular que no exceda los 3,857 kgs.
NOM-085-ECOL-1994	Establece para Fuentes Fijas, que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones, los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, bióxido de Azufre y óxidos de nitrógeno, los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento indirecto por combustión, así como los niveles máximos permisibles de emisión de bióxido de Azufre en los equipos de calentamiento directo por combustión.

Tabla C.7: Normas de emisión en función del tipo de fuente

Tipo de Fuente	Contaminante regulados	Norma de Emisión
Fuente Fija. Planta de cemento	Partículas	NOM-039-ECOL-1993
Fuente Fija. Planta Carboeléctrica	Partículas NO, SO ₂ y CO.	NOM-PA-005-93
Fuente Fija. Plantas con sistemas de combustión indirecta y directa operadas con combustibles líquidos y gaseosos.	Partículas, Opacidad, SO ₂ , NO _x , CO.	NOM-085-ECOL-1994
Fuente Fija. Cualquiera con equipos de proceso con emisiones potenciales de partículas sólidas.	Partículas	NOM-043-ECOL-1993
Fuentes Móviles. Vehículos automotores.	Partículas, Opacidad, HC, NO _x , CO.	NOM-044-ECOL-1993

Tabla C.8: Norma Oficial Mexicana referente al monitoreo ambiental

Monitoreo ambiental	Regulación
NOM-035-ECOL-1993	Establece los métodos de medición para determinar la concentración de partículas suspendidas totales en el aire ambiente y el procedimiento para la calibración de los equipos de medición.

Bibliografía

- [1] Environmental Protection Agency. EPA Speciate V3.2.2002
<http://www.epa.gov/ttn/chieft7software/speciate7> [23/06/2004]
- [2] Heinke W. G. Henry J. G. “*Ingeniería Ambiental*”. Prentice Hall, México, 1999.
- [3] Serrano R.O., Ponciano-Rodríguez G. “*La Situación Ambiental en México*” (PUMA-UNAM, México, 1996)
- [4] Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos. Porrúa, México, 2004.
- [5] Secretaría del Mar y Recursos Naturales. <http://www.semarnat.gob.mx> [1/2/2005]
- [6] Jiménez Cisneros B. “*La contaminación en México: causas, efectos y tecnologías apropiadas.*” Limusa, México, 2001.

Apéndice D

Inventario de Emisiones de la ZMVM

Uno de los objetivos de un inventario de emisiones, es cuantificar las emisiones anuales de contaminantes atmosféricos para un determinado lugar o ciudad. Las actividades de gestión de la calidad del aire, exigen la actualización del inventario de emisiones, tanto de la información básica que se requiere como de lo concerniente a los métodos de estimación de las emisiones contaminantes. La importancia de los inventarios de emisiones, como instrumento estratégico para la gestión de la calidad del aire, es ampliamente reconocida a nivel internacional. Su valor es de tal magnitud para la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), que ya desde 1990 constituye la base sobre la cual se han elaborado los Programas para el mejoramiento de la Calidad del Aire que se han instrumentado en el país. Para ello, en específico, el Gobierno del Distrito Federal, a través de la Secretaría del Medio Ambiente, ha desarrollado inventarios con mejor calidad y actualmente estos presentan, además de la cuantificación desagregada de las emisiones por tipo de fuente, categoría o subsector, la variación temporal y espacial de las emisiones contaminantes generadas en la ZMVM.

Así mismo, con estos inventarios, se pueden clasificar de forma más precisa a los sectores de mayor contribución por tipo de contaminante, e identificar a las fuentes en las cuales deben aplicarse medidas de control; además se pueden realizar análisis de costo-efectividad de las medidas de control y evaluar los programas de mejoramiento de la calidad del aire vigentes en la ZMVM.

Las características geográficas y climáticas de la Zona Metropolitana del Valle de México, se consideran como uno de los principales factores que condicionan la acumulación o dispersión de los contaminantes generados por procesos antropogénicos. En la siguiente tabla se muestran las toneladas de partículas menores que $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}), partículas menores a $2.5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$), bióxido de azufre (SO_2), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos totales (COT), compuestos orgánicos volátiles (COV), metano (CH_4) y amoníaco (NH_3), que se generaron en la Zona Metropolitana del Valle de México durante el año 2002. Mismas que se clasifican a continuación:

- **Fuentes puntuales:** Productos alimenticios, bebidas y tabaco, textiles, prendas de vestir e industria del cuero, industria de la madera y productos de madera, papel y productos de papel, imprenta y editoriales, sustancias químicas, productos derivados del petróleo y del carbón, de hule y de plástico, industrias metálicas básicas, productos minerales no metálicos, productos metálicos, maquinaria y equipo, Otras industrias manufactureras, y la Generación de energía eléctrica
- **Fuentes de área:** Combustión industrial, combustión comercial/institucional, combustión habitacional, operación de aeronaves, locomotoras (foráneas/ patio), distribución y almacenamiento de gas LP así como sus fugas, aplicación de asfalto, rellenos sanitarios, tratamiento de aguas residuales, e incendios forestales y caminos pavimentados y sin pavimentar.
- **Fuentes móviles:** Autos particulares, servicios terrestres y parque vehicular.
- **Vegetación y suelos:** Erosión eólica del suelo.

Tabla D.1: Emisiones de contaminantes por Sector en la ZMVM, 2005 [1].

Emisiones	Sector								Total (ton/año)
	Fuentes Puntuales		Fuentes de Área		Fuentes Móviles		Vegetación y Suelos		
	(ton/año)	(%)	(ton/año)	(%)	(ton/año)	(%)	(ton/año)	(%)	
PM ₁₀	4246	18.2	12624	54.0	4444	19.0	2071	8.9	23328
PM _{2,5}	610	9.1	2145	31.9	3518	52.3	456	6.8	6729
SO ₂	3579	41.9	41	0.5	4929	57.7	N/A	N/A	8549
CO	6880	0.4	7242	0.4	1927101	99.3	N/A	N/A	1941223
NO _x	19543	10.7	9725	58.1	156311	28.8	16644	2.3	708674
COT	75933	10.7	411750	58.1	204347	28.8	16644	2.3	708674
CH ₄	763	0.5	152560	93.1	10565	6.4	N/A	N/A	163888
COVs	71072	14.5	213790	43.6	188530	38.5	16644	3.4	490036
NH ₃	225	1.3	13236	78.2	3472	20.5	N/A	N/A	16933

La importancia de desagregar las emisiones por contaminante, básicamente obedece a la necesidad de conocer la presencia de sustancias que alteran la calidad del aire, de modo que impliquen riesgos, daños o molestias para las personas y bienes de cualquier naturaleza. La siguiente sección describe en mayor detalle las emisiones por cada uno de los contaminantes estimados, así como sus principales generadores.

Según el inventario de emisiones, la generación de partículas en la ZMVM se debe principalmente a los caminos sin pavimentar, sector que forma parte de las fuentes de área. En total, se tiene aproximadamente 23,000 toneladas anuales de PM_{10} . De éstas, los caminos sin pavimentar aportan el 45 % y los caminos pavimentados el 7 %. Otros sectores con relevancia son las fuentes puntuales con el 18 %, así como los tractocamiones y la erosión eólica con el 9 % cada uno. Estudios atmosféricos de la ZMVM, mencionan que las PM_{10} son de origen geológico en un intervalo de 50 % a 60 %, con base en el inventario, lo cual está dentro de los intervalos de medición de dichos estudios. Las $PM_{2,5}$, se estiman en 6,730 toneladas anuales, siendo el principal generador de tractocamiones con una aportación del 29 % (1,944 ton/año), le sigue en orden de importancia los caminos sin pavimentar con un 23 %, así como los autobuses con 8 %. En conjunto, las fuentes puntuales generan el 9 %, y por último, la erosión y los vehículos particulares 7 % y 6 % respectivamente.

De igual manera, en la tabla X, se muestra el origen de algunas partículas suspendidas, ya sea en forma elemental o en iones a las fuentes de emisión correspondiente.

Tabla D.2: Características de Fuentes de Emisión de Partículas Suspendidas [1].

Fuente	Tamaño de Partícula Predominante	Porcentaje de abundancias químicas másicas			
		Menor que 0.1 %	De 0.1 a 1 %	De 1 a 10 %	Mayor que 10 %
Polvo de pavimento	Gruesa(2.5 a 10 μm)	Cr, Sr, Pb, Zr.	SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , P, S, Cl, Mn, Zn, Ba, Ti.	Carbono Elemental (C), Al, K, Ca, Fe.	Carbono orgánico (OC), Si.
Polvo de Camino sin pavimentar	Gruesa	NO_3^{3-} , NH_4^{4+} , P, Zn, Sr, Ba.	SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , P, S, Cl, Mn, BA, Ti.	OC, Al, K, Ca, Fe.	Si
Construcciones, Edificios	Gruesa	Cr, Mn, Zn, Sr, Ba.	SO_4^{2-} , K^+ , S, Ti.	OC, Al, K, Ca, Fe.	Si
Suelo de Agricultura	Gruesa	NO_3^{3-} , NH_4^{4+} , Cr, Zn, Sr.	SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , S, Cl, Mn, Ba, Ti.	OC, Al, K, Ca, Fe.	Si
Caudal de Lagos y Ríos	Gruesa	Mn, Sr, Ba.	Na^+ , Ti.	SO_4^{2-} , Na^+ , OC, Al, K, Ca, Fe, S.	Si
Vehículos Automotores	Fina (menor a 2.5 μm)	Cr, Ni, Y, Sr, Ba.	Cl, Al, Si, P, Ca, Mn, Fe, Zn, Br, Pb.	SO_4^{2-} , NH_4^{4+} , NO_3^{3-} , Cl^- , S.	OC, EC.
Incendio Forestal	Fina	Ca, Mn, Fe, Zn, Br, Rb, Pb.	SO_4^{2-} , NH_4^{4+} , NO_3^{3-} , Na^+ , S.	K^+ , K, Cl, Cl^- .	OC, EC.
Combustión de Aceite Residual	Fina	OC, Cl, Ti, Cr, Co, Ga, Se, K^+ .	NH_4^{4+} , Zn, Na^+ , Si, Fe.	V, OC, EC, Ni.	S, SO_4^{2-} .
Incinerador	Fina	V, Mn, Cu, Ag, Sn.	Al, Ti, Zn, Hg, K^+ .	Na^+ , NO_3^{3-} , EC, Si, S, Ca, Fe, Br, La, Pb.	SO_4^{2-} , NH_4^{4+} , OC, Cl.
Calderas de Carbón	Fina	Cl, Cr, Mn, Ga, As, Se, Br, Rb, Zr.	NH_4^{4+} , P, K, Ti, V, Ni, Zn, Sr, Ba, Pb.	SO_4^{2-} , OC, EC, Al, S, Ca, Fe.	Si

Tabla D.3: Características de Fuentes de Emisión de Partículas Suspensas [34].

Fuente	Tamaño de Partícula Predominante	Porcentaje de abundancias químicas másicas			
		Menor que 0.1 %	De 0.1 a 1 %	De 1 a 10 %	Mayor que 10 %
Plantas de Energía por Combustible	Fina	V, Ni, Se, As, Br, Ba.	Al, Si, P, K, Zn.	NH_4^+ , OC, EC, Na, Ca, Pb.	SO_4^{2-} , S.
Fundición Fina	Fina	V, Mn, Sb, Cr, Ti.	Cd, Zn, Mg, Na, Ca, K, Se.	Fe, Cu, As, Pb.	S
Quemadores de Antimonio	Fina	V, Cl, Ni, Mn.	Sb, Pb, SO_4^{2-} .	S	No está reportado
Aerosoles Marinos	Fina y Gruesa	Ti, V, Ni, Sr, Zr, Pd, Ag, Sn, Sb, Pb.	Al, Si, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Ba, La.	OC, EC, SO_4^{2-} , NO_3^- .	Cl, Cl^- , Na, Na^+ .

Bibliografía

[1] Inventario de Emisiones de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, 2002. Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal. <http://www.sma.df.gob.mx>, [1/5/2005].

Apéndice E

Cálculo de las incertidumbres

A continuación se describe el procedimiento para calcular incertidumbre combinada para la concentración gravimétrica durante el monitoreo. Para el ejemplo se toman datos del análisis gravimétrico como se muestra en la tabla F.1

Tabla E.1: Datos obtenidos del análisis gravimétrico en la zona centro.

Clave del filro	Fecha de monitoreo	Masa inicial (g)	Masa Final (g)	Flujo (L)	Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Incertidumbre
ZCQI-01	17/02/2005	15.73	16.32	7200	81.94	14.01

Para calcular la incetridumbre típica combinada, se utiliza la ecuación 4.6 de la sección 4.7.3:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^2 u^2(x_i)} \quad (\text{E.1})$$

y con la ecuación 4.1, de la sección 4.6 que nos describe la concentración másica gravimétrica tenemos:

$$C_g = \frac{m_f - m_i}{V_{abs}} \quad (\text{E.2})$$

aplicando la ecuación f.1 en f.2 obtenemos:

$$u_c(Cg) = \left[\left(\frac{\partial Cg}{\partial m_f} \right)^2 u^2(m_f) + \left(\frac{\partial Cg}{\partial m_i} \right)^2 u^2(m_i) + \left(\frac{\partial Cg}{\partial V} \right)^2 u^2(V) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{E.3})$$

Para obtener las incertidumbres tipo A para m_f , m_i y volumen absorbido, estas se obtienen a partir de la ecuación 4.5.

$$u(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (\text{E.4})$$

arrojando los siguientes valores (0.01), (0.01) y (0.12), respectivamente. Ahora estos valores se utilizan para calcular la incertidumbre típica combinada, como se muestra a continuación.

$$u_c(Cg) = \left[\left(\frac{u^2(m_f)}{V^2} \right) + \left(\frac{u^2(m_i)}{V^2} \right) + \left(\frac{(m_f - m_i)^2}{V^4} \right) u^2(V) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{E.5})$$

$$u_c(Cg) = \left[\left(\frac{u^2(0,01)}{(0,12)^2} \right) + \left(\frac{u^2(0,01)}{(0,12)^2} \right) + \left(\frac{(16,32 - 15,73)^2}{(0,12)^4} \right) u^2(0,12) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{E.6})$$

$$u_c(Cg) = 14,01 \quad (\text{E.7})$$

La concentración C_z del elemento Z se obtiene mediante la ecuación:

$$C_z = \frac{N_{z,x} \left(\frac{D}{2} \right)^2}{k(Z) N_p Q_R t} \quad (\text{E.8})$$

donde $N_{x,z}$ es el número de fotones emitidos por el elemento Z , D es el diámetro del filtro de depósito, $k(Z)$ es la respuesta del sistema de detección de rayos X , N_p es la carga del ion utilizada para irradiar la muestra, Q_R es el flujo del equipo de muestreo, t es el tiempo requerido en la colecta de la muestra.

Los resultados obtenidos con PIXE para muestras de aerosoles con frecuencia se presentan en concentración del elemento (masa por unidad de volumen de aire). Otras cantidades derivadas se definen de la siguiente manera:

$$Soil = 2,20Al + 2,49Si + 1,63Ca + 1,94Ti + 2,38Fe \quad (\text{E.9})$$

$$Sulfate = 4,12S \quad (\text{E.10})$$

$$NSK = K - 0,52Fe \quad (\text{E.11})$$

La apropiada evaluación de la incertidumbre experimental debe obtenerse de la siguiente expresión:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^2 u^2(x_i)} \quad (\text{E.12})$$

siguiendo con este método, la incertidumbre combinada para la concentración elemental se determina con la siguiente fórmula:

$$u_c^2(C_z) = C_z \left[\frac{u^2(N_{x,z})}{N_{x,z}^2} + \frac{4u^2(D)}{D^2} + \frac{u^2(k(Z))}{(k(Z))^2} + \frac{u^2(N_p)}{N_p^2} + \frac{u^2(Q_R)}{Q_R^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} \right] \quad (\text{E.13})$$

cuando la medición de las cantidades presentan un alto coeficiente de correlación, es necesario aplicar la siguiente ecuación, que se conoce como *la ley de la propagación de la incertidumbre*.

$$u^2(f) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i) u(x_j) r(x_i, x_j) \quad (\text{E.14})$$

donde $r(x_i, x_j)$ es el coeficiente de correlación entre las cantidades x_i y x_j .

Apéndice F

Elementos en la Corteza Terrestre

ELEMENTS IN THE EARTH'S CRUST			
A. Demayo			
The elements in this table are listed in decreasing average concentration as they occur in the earth's crust. They are average concentrations as there will be variations in composition from point to point throughout the earth's crust.			
Element	Concentration (mg/kg)	Element	Concentration (mg/kg)
Oxygen	4.64×10^4	Ytterbium	3.0×10^0
Silicon	2.82×10^4	Beryllium	2.8×10^0
Aluminium	8.32×10^3	Erbium	2.8×10^0
Iron	5.63×10^3	Uranium	2.7×10^0
Calcium	4.15×10^3	Bromine	2.5×10^0
Sodium	2.36×10^3	Tantalum	2.0×10^0
Magnesium	2.33×10^3	Tin	2.0×10^0
Potassium	2.09×10^3	Arsenic	1.8×10^0
Titanium	5.70×10^2	Molybdenum	1.5×10^0
Hydrogen	1.40×10^2	Tungsten	1.5×10^0
Phosphorus	1.05×10^2	(Wolfram)	
Manganese	9.50×10^1	Europium	1.2×10^0
Fluorine	6.25×10^1	Holmium	1.2×10^0
Barium	4.25×10^1	Cesium	1.0×10^0
Strontium	3.75×10^1	Terbium	9×10^{-1}
Sulfur	2.60×10^1	Iodine	5×10^{-1}
Carbon	2.00×10^1	Lutetium	5×10^{-1}
Zirconium	1.65×10^1	Thulium	4.8×10^{-1}
Vanadium	1.35×10^1	Thallium	4.5×10^{-1}
Chlorine	1.30×10^1	Antimony	2×10^{-1}
Chromium	1.00×10^1	Cadmium	2×10^{-1}
Rubidium	9.0×10^0	Bismuth	1.7×10^{-1}
Nickel	7.5×10^0	Indium	1×10^{-1}
Zinc	7.0×10^0	Mercury	8×10^{-2}
Cerium	6.0×10^0	Silver	7×10^{-2}
Copper	5.5×10^0	Selenium	5×10^{-2}
Yttrium	3.3×10^0	Palladium	1×10^{-2}
Lanthanum	3.0×10^0	Helium	8×10^{-3}
Neodimium	2.8×10^0	Neon	5×10^{-3}
Cobalt	2.5×10^0	Platinum	5×10^{-3}
Scandium	2.2×10^0	Rhenium	5×10^{-3}
Lithium	2.0×10^0	Gold	4×10^{-3}
Niobium	2.0×10^0	Osmium	1.5×10^{-3}
(Columbium)		Iridium	1×10^{-3}
Nitrogen	2.0×10^0	Rhodium	1×10^{-3}
Gallium	1.5×10^0	Ruthenium	1×10^{-3}
Lead	1.25×10^0	Tellurium	1×10^{-3}
Boron	1.0×10^0	Krypton	1×10^{-4}
Thorium	9.6×10^{-1}	Xenon	3×10^{-5}
Praeseodymium	8.2×10^{-1}	Protactinium	1.4×10^{-6}
Samarium	6.0×10^{-1}	Radium	9×10^{-7}
Gadolinium	5.4×10^{-1}	Actinium	5.5×10^{-10}
Germanium	5.4×10^{-1}	Polonium	2×10^{-10}
Argon	3.5×10^{-1}	Radon	4×10^{-12}
Dysprosium	3.0×10^{-1}		