



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS

## TEMA DE TESIS

**CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA, ÓPTICA Y QUÍMICA DE  
PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS MUESTREADAS EN EL SITIO T1 DE LA  
CAMPAÑA MILAGRO**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

**Quím. GIOVANNI ALBERTO CARABALI SANDOVAL**



**TUTOR: DRA. TELMA GLORIA CASTRO  
ROMERO**

**AÑO: 2008**

*Estando fuera de casa he crecido y madurado,  
pero soy consciente del gran vacío y de los  
sentimientos nostálgicos que sienten todas las  
personas que me extrañan y que me esperan en a  
casa.*

*Por eso, Quiero dedicar este trabajo a:*

*A toda mi familia, especialmente a mis padres y  
mis hermanos quienes me han brindado su  
apoyo incondicional en todo momento.*

*Gracias...*

## **AGRADECIMIENTOS**

Deseo expresar mi sincero agradecimiento a la Dr. Telma Castro por haberme dado la oportunidad de formar parte del grupo de aerosoles atmosféricos y por su asesoría durante todo el trabajo de investigación.

Al Dr. Rubén Mamani-Paco, por sus enseñanzas y toda la orientación y apoyo que me dio durante el desarrollo técnico del proyecto.

A la química Maria Isabel Saavedra por su colaboración en el procesamiento de datos y las sugerencias brindadas durante la escritura de esta tesis.

Especial agradecimiento a Ixchel, una persona muy importante para mí, con quien he vivido momentos especiales y quien en todo momento me brindo su apoyo incondicional.

A todos los compañeros del grupo de aerosoles atmosféricos: José, Manuel, Harry, Liliana y Norma, con quienes compartí momentos agradables durante la etapa de académica de mis estudios de maestría.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por ofrecerme educación de calidad y a todo el personal del Centro de Ciencias Atmosféricas, quienes me recibieron cordialmente y me brindaron todo su apoyo durante toda mi estadía.

Al personal del Centro de Materiales Avanzados (CIMAV), en especial al Dr. Eduardo Herrera, el ingeniero Balter Trujillo y el Dr. Francisco Paraguay por el apoyo técnico en la operación del microscopio electrónico de transmisión.

Este trabajo fue posible gracias al financiamiento otorgado por la Comisión Ambiental Metropolitana y CONACYT-SEMARNAT mediante el proyecto FOSEMARNAT-2004-01-116, "Impacto regional por la emisión de contaminantes atmosféricos de una Megaciudad (Ciudad de México)".

## INDICE

Resumen.....	1
Objetivos.....	2
Hipótesis.....	3
<b>CAPITULO 1.....</b>	<b>4</b>
1.1 Introducción.....	4
1.2 Los aerosoles y sus fuentes de emisión.....	5
1.3 Propiedades físicas y químicas de partículas atmosféricas.....	6
1.3.1 El tamaño de las partículas.....	6
1.3.2 La forma de partículas.....	9
1.3.3 Morfología de partículas: Clasificación fractal.....	10
1.3.4 Cambio en las propiedades fisicoquímicas de las partículas.....	15
1.3.5 Composición química de aerosoles.....	17
1.3.6 Propiedades ópticas de las partículas.....	18
1.4 Antecedentes.....	21
1.4.1 Calidad del aire en la ciudad de México.....	21
1.4.2 Estudios previos de morfología de partículas.....	25
<b>CAPITULO 2 (Diseño Experimental).....</b>	<b>29</b>
2.1 Sitio de muestreo.....	29
2.2 Obtención de las muestras.....	33
2.3 Descripción de los equipos.....	35
2.3.1 Impactador MOUDI.....	35
2.3.2. Equipo de medición de propiedades ópticas.....	39
2.4 Obtención de imágenes de partículas.....	45
2.4.1 Rejillas de Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	46
2.4.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	47
2.4.3 Espectroscopía por dispersión de energía (EDS).....	49
2.5 Análisis digital de imágenes.....	51

<b>CAPITULO 3 (Resultados y análisis)</b> .....	<b>54</b>
3.1 Concentración de partículas.....	54
3.1.1 Distribución por tamaño de partículas.....	58
3.2 Imagen y composición elemental de partículas.....	60
3.2.1 Morfología de las partículas.....	69
3.2.2 Curvas de distribución morfología (CDM).....	75
3.3 Propiedades ópticas.....	81
<b>CAPITULO 4</b> .....	<b>104</b>
4.1 Conclusiones.....	102
4.2 Recomendaciones.....	106
4.3 Referencias.....	107
<b>ANEXOS</b> .....	<b>111</b>
<b>Anexo 1.</b> Dirección del viento en los días seleccionados para el estudio.....	111
<b>Anexo 2.</b> Ejemplo de algunas imágenes de partículas atmosféricas obtenidas con el TEM y sus correspondientes valores de dimensión fractal ( $d_f$ ).....	113
<b>Anexo 3.</b> Composición elemental de partículas atmosféricas.....	127
<b>Anexo 4.</b> Curvas de distribución morfológica (CDM).....	134
<b>Anexo 5.</b> Prueba de hipótesis estadística.....	137
<b>Anexo 6.</b> Código en fortran para calcular la dimensión fractal de las partículas.....	150

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>TABLA</b>		<b>Página</b>
<b>1.1</b>	Clasificación de los aerosoles. (Seinfeld y Pandis, 1998)	<b>5</b>
<b>1.2</b>	Comparación entre partículas finas y partículas gruesas. (Seinfeld y Pandis 1998).	<b>18</b>
<b>1.3</b>	Algunas medidas que se han tomado para la mitigación de contaminantes atmosféricos. (Raga 2001).	<b>23</b>
<b>2.1</b>	Tamaños nominales en un impactor de 8 etapas (Marple et al., 1991)	<b>38</b>
<b>3.1</b>	Valores promedio de la concentración de partículas con diámetros de 0.3, 0.5, 1.0, 5.0, 10 y 25 $\mu\text{m}$	<b>54</b>
<b>3.2.1</b>	Composición química elemental de las partículas mostradas en la figura 3.2.2 con diámetros aerodinámicos de <b>a)</b> $d_{50} = 0.18 \mu\text{m}$ , <b>b)</b> $d_{50} = 1.8 \mu\text{m}$ partículas (muestreadas en la mañana del Marzo 15 de 2007).	<b>63</b>
<b>3.2.2</b>	Composición química elemental para las partículas mostradas en la figura 3.2.3, con diámetros aerodinámicos de <b>a)</b> $d_{50} = 0.18 \mu\text{m}$ , <b>b)</b> $d_{50} = 1.8 \mu\text{m}$ partículas (muestreadas en la mañana del Marzo 19 de 2007).	<b>66</b>
<b>3.2.3</b>	Valores promedio del porcentaje de cada elemento para partículas con diámetro aerodinámico de $0.18 \mu\text{m}$ , analizadas en cada horario del día 15 de Marzo: mañana, mediodía y noche.	<b>67</b>
<b>3.2.4</b>	Valores promedio del porcentaje de cada elemento para partículas con diámetro aerodinámico de $1.8 \mu\text{m}$ , analizadas en cada horario del día 15 de Marzo: mañana, mediodía y noche.	<b>67</b>
<b>3.2.5</b>	Valores promedio del porcentaje de cada elemento para partículas con diámetro aerodinámico de $0.18 \mu\text{m}$ , analizadas en cada horario del día 19 de Marzo: mañana, mediodía y noche.	<b>68</b>

<b>TABLA</b>	<b>Página</b>
<b>3.2.6</b> Valores promedio del porcentaje de cada elemento para partículas con diámetro aerodinámico de 1.8 $\mu\text{m}$ , analizadas en cada horario del día 19 de Marzo: mañana, mediodía y noche.	<b>68</b>
<b>3.2.7</b> Comparaciones entra los valores promedio de las distribuciones morfológicas en cada tamaño y periodo del día.	<b>74</b>
<b>3.3.1</b> Valores promedio de los coeficientes de absorción, dispersión y extinción en dos grupos de días: con influencia y no influencia.	<b>84</b>
<b>3.3.2</b> Valores promedio del coeficiente de absorción y dispersión medidos en los diferentes periodos del 15 de marzo.	<b>87</b>
<b>3.3.3</b> Valores promedio del coeficiente de absorción y dispersión medidos en los diferentes periodos del 19 de marzo.	<b>93</b>
<b>3.3.4</b> Valores promedio del albedo de dispersión ( $\omega_0$ ) simple en: día con influencia (IPC) y días sin influencia (No IPC).	<b>100</b>
<b>3.3.5</b> Resumen de los resultados obtenidos con las diferentes técnicas que se emplearon para medir las propiedades físicas y químicas de las partículas atmosférica en el sitio T1.	<b>102</b>
<b>3.3.6</b> Valores de $\sigma_{\text{Abs}}$ y $\sigma_{\text{Dps}}$ medidos en diferentes lugares.	<b>103</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA</b>		<b>Página</b>
<b>1.1</b>	Esquema de la distribución por tamaños de aerosoles en la atmósfera (Seinfeld y Pandis 1998).	<b>8</b>
<b>1.2</b>	Obtención del perímetro (L) mediante pequeños segmentos de longitud ( $\lambda$ ).	<b>11</b>
<b>1.3</b>	Gráfico de Richardson donde se relaciona el log (perímetro) vs el log ( $\lambda$ ).	<b>12</b>
<b>1.4</b>	Valores de dimensión fractal que puede tomar una partícula de acuerdo a su forma.	<b>13</b>
<b>1.5</b>	Imágenes obtenidas con un microscopio de transmisión electrónica (TEM). <b>a)</b> partículas de sulfato de amonio conteniendo hollín. <b>b)</b> cúmulos de agregados. <b>c)</b> cenizas compuestas de sílice amorfa. Pósfai et al. (1999).	<b>14</b>
<b>1.6</b>	Representación del cambio en la fractalidad de una partícula debido a los procesos de envejecimiento.	<b>15</b>
<b>1.7</b>	Representación de la formación de partículas mediante la coagulación a) monodispersa y b) polidispersa. (Sainfeld y Pandis 1998).	<b>17</b>
<b>1.8</b>	Estados de mezcla de un aerosol: mezcla externa e interna de $\text{NH}_4\text{SO}_4$ y hollín (Sainfeld y Pandis 1998).	<b>20</b>
<b>2.1</b>	Mapa de contorno que muestra el sitio de nuestro T1 y la zona norte de la ciudad de México ( <a href="http://www.asp.bnl.gov/MAX-Mex.html">http://www.asp.bnl.gov/MAX-Mex.html</a> , 10-04-2008).	<b>31</b>
<b>2.2</b>	Imagen satelital del sitio de muestreo (Tomada del Google™ Earth, Abril 3 del 2008)	<b>32</b>
<b>2.3</b>	Sitio donde se instalaron los equipos de muestreo: a) edificio de comunicaciones de UTTEC, b) protección para los equipos de muestreo.	<b>34</b>
<b>2.4</b>	Diagrama de flujo del orden secuencial como se llevo a cabo el muestreo durante la campaña MILAGRO.	<b>35</b>

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
<b>2.5</b>	<b>a)</b> Impactador en cascada MOUDI, <b>b)</b> etapa de impacción, <b>c)</b> etapa con rejilla de microscopía, <b>d)</b> ampliación de la rejilla de microscopía.	<b>36</b>
<b>2.6</b>	Diagrama de una etapa del MOUDI. (Marple et al., 1991).	<b>37</b>
<b>2.7</b>	Curvas de eficiencia del impactador en cascada MOUDI (Marple et al., 1991).	<b>38</b>
<b>2.8</b>	Diagrama de instalación del equipo para la medición de las propiedades ópticas.	<b>39</b>
<b>2.9</b>	Diagrama que ilustra el funcionamiento del CPC (Condensation Particle Counter. Manual de instrucción. Modelo 3010, TSI Inc.).	<b>40</b>
<b>2.10</b>	Diagrama que ilustra el funcionamiento del contador de partículas óptico (LASAIR II).	<b>41</b>
<b>2.11</b>	<b>a)</b> imagen del PSAP. <b>b)</b> Esquema de funcionamiento del aparato que mide el coeficiente de absorción ( $\sigma_{Abs}$ ) PSAP.	<b>43</b>
<b>2.12</b>	a) Nefelómetro ( <i>Radiance Research M903</i> ) usado en la medición coeficiente de dispersión) b) partes del nefelómetro.	<b>44</b>
<b>2.13</b>	Periodos del día y los tamaños de partículas seleccionados para el muestreo.	<b>45</b>
<b>2.14</b>	Imagen de alta resolución de una rejilla de microscopía TEM.	<b>46</b>
<b>2.15</b>	a) diagrama en bloques del Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM). b) fotografía del TEM usado (Philips CM200).	<b>49</b>
<b>2.16</b>	<b>a)</b> Representación de la energía emitida por los electrones en los niveles de energía K, L y M de un átomo. b) Imagen del detector EDAX <sup>®</sup> acoplado al microscopio electrónico de transmisión.	<b>50</b>
<b>2.17</b>	Extracción de las coordenadas x-y en dos diferentes partículas.	<b>51</b>

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
<b>2.18</b>	Diagrama de flujo general del código escrito en Fortran para calcular la dimensión fractal.	<b>52</b>
<b>2.19</b>	<b>a)</b> Perímetro de una partícula extraído de la imagen digital tomada con un TEM, <b>b)</b> Descripción del perímetro de la partícula mediante pequeños segmentos ( $\lambda$ ).	<b>53</b>
<b>3.1.1</b>	Series de tiempo de la concentración de partículas de <b>a)</b> 1.0 $\mu\text{m}$ , <b>b)</b> 5.0 $\mu\text{m}$ , <b>c)</b> 1.0 $\mu\text{m}$ . Las áreas marcadas con gris corresponden a los días con influencia y el área blanca demarca los días sin influencia.	<b>56</b>
<b>3.1.2</b>	Series de tiempo de la concentración de partículas de <b>a)</b> 5.0 $\mu\text{m}$ , <b>b)</b> 10 $\mu\text{m}$ , <b>c)</b> 25 $\mu\text{m}$ . Las áreas marcadas con gris corresponden a los días con influencia y el área blanca demarca los días sin influencia.	<b>57</b>
<b>3.1.3</b>	Distribución volumétrica por tamaños de partículas en Tecamac (T1) en los días 15 y 19 de Marzo.	<b>58</b>
<b>3.2.1</b>	Ejemplos de imágenes de partículas tomadas con un microscopio de transmisión de electrones (TEM) en T1. Marzo 15 de 2007. <b>a)</b> $d_a = 0.18 \mu\text{m}$ , <b>b)</b> $d_a = 0.32 \mu\text{m}$ , <b>c)</b> $d_a = 1.0 \mu\text{m}$ , <b>d)</b> $d_{50} = 1.8 \mu\text{m}$ .	<b>60</b>
<b>3.2.2</b>	Imágenes de partículas tomadas con un microscopio de transmisión de electrones (TEM) y sus correspondientes espectros de energía dispersa (EED), para partículas con diámetros aerodinámicos de <b>a)</b> $d_a = 0.18 \mu\text{m}$ , <b>b)</b> $d_a = 1.8 \mu\text{m}$ (muestreo en la mañana del Marzo 15 de 2007).	<b>62</b>
<b>3.2.3</b>	Imágenes de partículas tomadas con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) y sus correspondientes espectros de energía dispersa (EDs), <b>a)</b> $d_a = 0.18 \mu\text{m}$ , <b>b)</b> $d_a = 1.8 \mu\text{m}$ (muestreo en la mañana del Marzo 19 de 2007).	<b>65</b>
<b>3.2.4</b>	<b>a)</b> Escala teórica de fractalidad de partículas, <b>b)</b> Imágenes de partículas atmosféricas con diferentes morfologías (muestreadas en T1).	<b>70</b>
<b>3.2.5</b>	Promedio de dimensión fractal para cada horario en dos diferentes días: <b>a)</b> día de influencia 19 y <b>b)</b> día de no influencia 15.	<b>72</b>

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
<b>3.2.6</b> Curvas de distribución fractal para las partículas con diámetro aerodinámico $d_{50}=0.18 \mu\text{m}$ , muestreadas en cada periodo de medición: mañana, mediodía tarde y noche de los días 15 y 19 de Marzo en el sitio T1.	<b>78</b>
<b>3.2.7</b> Curvas de distribución fractal para las partículas con diámetro aerodinámico $d_{50}= 1.8 \mu\text{m}$ , muestreadas en T1 en cada periodo de medición: mañana, mediodía tarde y noche, de los días 15 y 19 de Marzo en el sitio T1.	<b>80</b>
<b>3.3.1</b> Series de tiempo de: a) concentración de partículas de $0.01-0.3 \mu\text{m}$ , b) coeficiente de dispersión y c) coeficiente de absorción. Las áreas marcadas con gris corresponden a los días con influencia y el área blanca demarca los días sin influencia.	<b>82</b>
<b>3.3.2</b> Diagrama de vientos entre las 13:00 y 16:00 horas del día 9 de marzo.	<b>84</b>
<b>3.3.3</b> Comportamiento del coeficiente de extinción durante los días 14,15, 9 y 19 de marzo del 2006.	<b>85</b>
<b>3.3.4</b> Series de tiempo de los coeficientes de absorción y dispersión para el día 15 de Marzo.	<b>86</b>
<b>3.3.5</b> Correlación de $\sigma_{\text{Abs}}$ y $\sigma_{\text{Dps}}$ con la concentración total de partículas (con diámetros en el rango de $0.01$ a $3.0 \mu\text{m}$ ), en los horarios de: a) la mañana ( $6:00-9:00$ ) y del mediodía ( $11:00-14:00$ ) 15 de marzo.	<b>88</b>
<b>3.3.6</b> Correlación de los coeficientes de $\sigma_{\text{Abs}}$ y $\sigma_{\text{Dps}}$ con la concentración total de partículas con diámetros entre $0.01$ a $3.0 \mu\text{m}$ . Horario de la mañana ( $6:00-9:00 \text{ pm}$ ) del 15 de marzo.	<b>91</b>
<b>3.3.7</b> Series de tiempo de los coeficientes de absorción y dispersión para el día 19 de Marzo.	<b>92</b>
<b>3.3.8</b> Valores promedio de: <b>a)</b> coeficiente de absorción, <b>b)</b> coeficiente de dispersión en los días 15 y 19 de marzo.	<b>94</b>
<b>3.3.9</b> Histogramas de distribución morfológica y Series de tiempo de $\sigma_{\text{Abs}}$ graficados para a) mañana b) mediodía, c) tarde y d) noche de los días 15 y 19 de marzo.	<b>97</b>

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
<b>3.4</b>	Histogramas de distribución morfológica y Series de tiempo de $\sigma_{Dps}$ graficados para <b>a)</b> mañana <b>b)</b> mediodía, <b>c)</b> tarde y <b>d)</b> noche de los días 15 y 19 de marzo.	<b>98</b>
<b>3.5</b>	Variación diurna del albedo de dispersión simple en a) días sin influencia y b) días con influencias de la pluma.	<b>99</b>
<b>3.6</b>	Frecuencia de Albedo de dispersión simple para dos grupos de días de la campaña: <b>a)</b> días con influencia y <b>b)</b> días sin influencia urbana.	<b>101</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

**ADS:** albedo de dispersión simple ( $\omega_0$ )

**AERONET:** red óptica terrestre de monitoreo de aerosoles

**CDM:** Curva de Distribución morfológica

**CE:** Carbono Elemental

**CPC:** Contador de partículas

**D<sub>f</sub>:** Dimensión Fractal

**DFD** Dimensión Fractal en Perímetro

**d<sub>p</sub> :** Diámetro de la Partícula

**EED:** Espectro de Energía Dispersa

**HDM:** Histograma de distribución morfológica

**IMADA-AVER:** Investigación Sobre Materia Particulada y Deterioro Atmosférico-Estudio Exploratorio sobre Aerosoles y Visibilidad

**INEGI:** Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática

**IPC:** Influencia de la Pluma de Contaminantes

**L:** Perímetro de un objeto

**L/min:** litros por minuto

**MILAGRO:** Iniciativa para una megaciudad: Mediciones ambientales locales y globales de la contaminación" (MILAGRO, por sus siglas en inglés).

**Mm<sup>-1</sup>:** (mega-metro)<sup>-1</sup> = 10<sup>-6</sup>m<sup>-1</sup>

**MOUDI:** [Micro-Orifice Uniform Deposit Impactors](#)

**PM<sub>10</sub>:** partículas atmosféricas con tamaños menores a 10 micrómetros

**PEMEX:** Petróleos Mexicanos

**PSAP:** fotómetro de absorción (Particle Soot/absorption Photometer)

**PT:** Partículas Totales

**ONG:** Organización no gubernamental

**RAMA:** [Red Automática de Monitoreo Atmosférico](#)

**TEM:** Microscopio Electrónico de Transmisión

**UTTEC:** Universidad Tecnológica de Tecámac

**UV:** Ultra violeta

**VPO:** Volcán Pico de Orizaba

**ZMVM:** Zona Metropolitana del Valle de México

**$\lambda_L$ :** longitud de segmentos cortos ( usados para medir el perímetro total)

**$\mu m$ :** micrómetros

**$\sigma_{Abs}$ :** coeficiente de absorción

**$\sigma_{Ext}$ :** coeficiente de extinción

**$\sigma_{Dps}$ :** coeficiente de dispersión

**$X_f$ :** factor de forma dinámico

## Resumen

La mayoría de partículas atmosféricas finas con diámetros menores de  $2.5 \mu\text{m}$ , se generan en los procesos de combustión y son liberadas a la atmósfera como agregados en forma de cadenas, cuyo elemento principal es el carbono. Estas partículas pueden permanecer suspendidas en el aire durante días o semanas y pueden llegar a ser transportadas cientos de kilómetros. Durante este tiempo, la partícula interacciona con otras, sufriendo cambios en sus propiedades físicas y químicas. Las nuevas partículas formadas se denominan secundarias o envejecidas y se caracterizan por presentar cambios en composición, tamaño, morfología y propiedades ópticas.

En este trabajo se realizó la caracterización morfológica, óptica y química (elemental) de partículas atmosféricas, muestreadas en el sitio T1 (Tecámac, Estado de México) de la campaña MILAGRO. El objetivo de este estudio, fue determinar si el sitio de muestreo es afectado por partículas transportadas en la pluma de contaminantes desde la Ciudad de México. Para lograr esto, se muestrearon partículas con diámetros de  $0.18 \mu\text{m}$ ,  $0.32 \mu\text{m}$ ,  $0.56 \mu\text{m}$ ,  $1.0 \mu\text{m}$  y  $1.8 \mu\text{m}$ . Se analizó su composición química y morfología, usando un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). Las propiedades ópticas de las partículas fueron medidas *in situ* usando equipos que reportan la información en tiempo real.

Los resultados indican que la atmósfera del sitio T1 fue afectada por partículas transportadas en la pluma procedente de la Ciudad de México. Esto se hace evidente cuando se considera la concentración y las propiedades ópticas de las partículas en los días afectados por la pluma de contaminantes. Por otro lado, mediante el análisis morfológico, se pudo estudiar el proceso de envejecimiento de partícula durante un día, encontrándose la presencia de este tipo de partículas en el sitio T1, que provienen de afuera o se originaron localmente.

## OBJETIVOS

### General

El presente trabajo es parte del proyecto denominado "Iniciativa para una megaciudad: Mediciones ambientales locales y globales de la contaminación" (MILAGRO, por sus siglas en inglés) cuyo objetivo principal fue entender la evolución, el transporte y el alcance de la pluma urbana formada por gases y aerosoles que se emiten en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM).

En este trabajo se realiza una caracterización química, óptica y morfológica de partículas atmosféricas finas (menores de  $1.8 \mu\text{m}$ ) muestreadas en el sitio T1 (Tecámac, Estado de México) de la campaña MILAGRO, con el objetivo de determinar si hay influencia de la contaminación atmosférica que se produce en la ciudad de México.

### Específicos

- Caracterizar la forma de partículas atmosféricas con diámetros menores de  $2.5 \mu\text{m}$  muestreadas en un sitio semi-urbano cercano a la ciudad de México. Para tal fin se hace un estudio morfológico en donde la forma se describe usando el parámetro de dimensión fractal. Además, se determinan las fuentes de emisión predominantes en el sitio.
- Mediante el análisis morfológico se analiza cómo la forma y la composición química de las partículas afecta sus propiedades ópticas. En particular se estudia el comportamiento de los coeficientes de dispersión y absorción en dos días de muestreo: sin influencia y con influencia de la pluma de contaminación.
- Usando las propiedades ópticas y morfológicas de las partículas, se pretende estudiar el fenómeno de envejecimiento de los aerosoles, para determinar si el sitio T1, es afectado por partículas que vienen en la pluma de contaminación.

## **Hipótesis**

Algunas partículas atmosféricas menores de 2.5  $\mu\text{m}$  provienen de emisiones directas y otras se forman mediante procesos de condensación o interacciones entre un gas y una partícula. Cuando son emisiones frescas estas partículas presentan formas muy irregulares, pero cuando permanecen en la atmósfera interaccionan con otras cambiando su forma y composición química. La ciudad de México es una zona en donde constantemente se emiten este tipo de partículas, las cuales se originan por la gran cantidad de automóviles que a diario transitan por las avenidas y por otras actividades como los procesos industriales y las quemaduras de basuras y de biomasa.

En estudios previos se demostró que las partículas generadas en la ciudad de México pueden ser transportadas hacia sitios periféricos, incrementando la concentración de sus contaminantes (Castro et al., 2003). Con relación a lo anterior, se considera que existe un transporte de partículas desde la ciudad de México al sitio T1 ubicado al norte y a una distancia aproximada de 50 kilómetros desde el centro.

En este trabajo se supone que las partículas interaccionan unas con otras durante el transporte en la pluma, y sufren múltiples reacciones químicas, que causan cambios en su morfología y propiedades ópticas.

## Resumen

La mayoría de partículas atmosféricas finas con diámetros menores de  $2.5 \mu\text{m}$ , se generan en los procesos de combustión y son liberadas a la atmósfera como agregados en forma de cadenas, cuyo elemento principal es el carbono. Estas partículas pueden permanecer suspendidas en el aire durante días o semanas y pueden llegar a ser transportadas cientos de kilómetros. Durante este tiempo, la partícula interacciona con otras, sufriendo cambios en sus propiedades físicas y químicas. Las nuevas partículas formadas se denominan secundarias o envejecidas y se caracterizan por presentar cambios en composición, tamaño, morfología y propiedades ópticas.

En este trabajo se realizó la caracterización morfológica, óptica y química (elemental) de partículas atmosféricas, muestreadas en el sitio T1 (Tecámac, Estado de México) de la campaña MILAGRO. El objetivo de este estudio, fue determinar si el sitio de muestreo es afectado por partículas transportadas en la pluma de contaminantes desde la Ciudad de México. Para lograr esto, se muestrearon partículas con diámetros de  $0.18 \mu\text{m}$ ,  $0.32 \mu\text{m}$ ,  $0.56 \mu\text{m}$ ,  $1.0 \mu\text{m}$  y  $1.8 \mu\text{m}$ . Se analizó su composición química y morfología, usando un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). Las propiedades ópticas de las partículas fueron medidas *in situ* usando equipos que reportan la información en tiempo real.

Los resultados indican que la atmósfera del sitio T1 fue afectada por partículas transportadas en la pluma procedente de la Ciudad de México. Esto se hace evidente cuando se considera la concentración y las propiedades ópticas de las partículas en los días afectados por la pluma de contaminantes. Por otro lado, mediante el análisis morfológico, se pudo estudiar el proceso de envejecimiento de partícula durante un día, encontrándose la presencia de este tipo de partículas en el sitio T1, que provienen de afuera o se originaron localmente.

## OBJETIVOS

### General

El presente trabajo es parte del proyecto denominado "Iniciativa para una megaciudad: Mediciones ambientales locales y globales de la contaminación" (MILAGRO, por sus siglas en inglés) cuyo objetivo principal fue entender la evolución, el transporte y el alcance de la pluma urbana formada por gases y aerosoles que se emiten en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM).

En este trabajo se realiza una caracterización química, óptica y morfológica de partículas atmosféricas finas (menores de  $1.8 \mu\text{m}$ ) muestreadas en el sitio T1 (Tecámac, Estado de México) de la campaña MILAGRO, con el objetivo de determinar si hay influencia de la contaminación atmosférica que se produce en la ciudad de México.

### Específicos

- Caracterizar la forma de partículas atmosféricas con diámetros menores de  $2.5 \mu\text{m}$  muestreadas en un sitio semi-urbano cercano a la ciudad de México. Para tal fin se hace un estudio morfológico en donde la forma se describe usando el parámetro de dimensión fractal. Además, se determinan las fuentes de emisión predominantes en el sitio.
- Mediante el análisis morfológico se analiza cómo la forma y la composición química de las partículas afecta sus propiedades ópticas. En particular se estudia el comportamiento de los coeficientes de dispersión y absorción en dos días de muestreo: sin influencia y con influencia de la pluma de contaminación.
- Usando las propiedades ópticas y morfológicas de las partículas, se pretende estudiar el fenómeno de envejecimiento de los aerosoles, para determinar si el sitio T1, es afectado por partículas que vienen en la pluma de contaminación.

## **Hipótesis**

Algunas partículas atmosféricas menores de 2.5  $\mu\text{m}$  provienen de emisiones directas y otras se forman mediante procesos de condensación o interacciones entre un gas y una partícula. Cuando son emisiones frescas estas partículas presentan formas muy irregulares, pero cuando permanecen en la atmósfera interaccionan con otras cambiando su forma y composición química. La ciudad de México es una zona en donde constantemente se emiten este tipo de partículas, las cuales se originan por la gran cantidad de automóviles que a diario transitan por las avenidas y por otras actividades como los procesos industriales y las quemaduras de basuras y de biomasa.

En estudios previos se demostró que las partículas generadas en la ciudad de México pueden ser transportadas hacia sitios periféricos, incrementando la concentración de sus contaminantes (Castro et al., 2003). Con relación a lo anterior, se considera que existe un transporte de partículas desde la ciudad de México al sitio T1 ubicado al norte y a una distancia aproximada de 50 kilómetros desde el centro.

En este trabajo se supone que las partículas interaccionan unas con otras durante el transporte en la pluma, y sufren múltiples reacciones químicas, que causan cambios en su morfología y propiedades ópticas.

**CAPITULO 1****1.1 INTRODUCCIÓN**

El crecimiento de la población y de la industria en algunas ciudades ha generado grandes problemas de contaminación. Todo esto se debe a la migración de personas desde zonas rurales hacia centros urbanos provocando una mayor demanda de servicios, lo cual ha ocasionado deterioro de las condiciones ambientales, especialmente de la calidad del aire. En estas zonas diariamente se emiten a la atmósfera grandes cantidades de gases y partículas que provienen de diversas fuentes. La exposición a estas partículas causa serios problemas de salud y se relaciona con el incremento de mortalidad (Dockery et al., 1993); también generan forzamiento radiativo y variabilidad climática.

La ciudad de México es un ejemplo de esto, la contaminación del aire es uno de sus mayores problemas debido a las emisiones de gases y partículas provenientes del sector industrial y del gran número de vehículos que a diario transitan. Estas emisiones han alcanzado altos niveles afectando la salud de los habitantes. Debido a esto, se han realizado diferentes campañas de investigación con el fin de obtener más información sobre el origen de las partículas y promover estrategias para su mitigación.

Cuando se habla de calidad del aire y de salud pública, el tamaño, la forma y la composición química de los aerosoles urbanos son de gran importancia (QUARG, 1996). Estos parámetros son fundamentales para entender el comportamiento y el impacto potencial de los aerosoles. Por ejemplo, se puede estudiar la morfología de los aerosoles mediante un parámetro de forma con la finalidad de obtener información sobre su origen (Kindratenko, 1994) y sobre los procesos de envejecimiento cuando son transportados en la atmósfera (Dye, 2000).

### 1.2 Los Aerosoles y sus fuentes de emisión

Un aerosol se define como una suspensión de partículas (sólidas o líquidas) en un gas, con tamaños que van desde 10 angstroms (Å) a cientos de micrómetros (µm). Estas partículas son emitidas desde diferentes fuentes, las cuales se clasifican en dos grupos: naturales y antrópicas (tabla 1.1).

Las naturales incluyen erupciones de volcanes, polvo proveniente del suelo, aerosoles marinos, quemas de biomasa y partículas biológicas. Las fuentes de emisión antrópicas son el resultado de actividades realizadas por el hombre como polvos provenientes de actividad agrícola, procesos industriales, la quema de combustible fósiles, etc. (Jacobson, 2000).

Los aerosoles a su vez se clasifican en primarios y secundarios dependiendo del tiempo que permanezcan en la atmósfera. Los primarios son aquellos emitidos directamente como partículas a la atmósfera y los secundarios se forman a partir reacciones entre partículas o por los procesos de conversión de gas a partícula.

Tabla 1.1: Clasificación de los aerosoles. (Seinfeld y Pandis, 1998)

<b>FUENTES</b>	<b>PRIMARIAS</b>	<b>SECUNDARIAS</b>
<b>NATURALES</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aerosoles minerales</li> <li>• Sales marinas</li> <li>• Gases volcánicos</li> <li>• Desechos biológicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sulfatos (gases biogénicos)</li> <li>• Sulfatos (volcanes)</li> <li>• Orgánicos volátiles</li> <li>• Nitratos (provenientes de NO<sub>x</sub>)</li> </ul>
<b>ANTRÓPICAS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aerosoles Industriales</li> <li>• Hollín</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sulfatos (provenientes de SO<sub>2</sub>)</li> <li>• Quema de biomasa</li> <li>• Orgánicos volátiles</li> </ul>

En sitios urbanos las fuentes de emisión que predominan son las antrópicas, la mayoría de gases liberados provienen de la quema de combustibles por automóviles y del sector industrial. El transporte público genera dos tipos de aerosoles: los que provienen de motores en donde se emiten haluros de plomo, sulfatos y hollín que son partículas menores de 1 µm y los que se generan por el desgaste de neumáticos que son partículas menores de 10 µm. Las

emisiones industriales principalmente consisten de NO<sub>x</sub>, CO, SO<sub>2</sub> y otros gases que provienen de la actividad en sus sistemas de producción (Baron, 2001).

### 1.3 Propiedades físicas y químicas de las partículas atmosféricas

#### 1.3.1 El tamaño de las partículas

El tamaño es considerado como la característica física más importante de las partículas suspendidas en la atmósfera. Generalmente su tamaño se define por su diámetro, pero también se puede describir usando otras propiedades físicas. Para las partículas redondeadas, el diámetro es un índice específico y para aquellas partículas cuya forma no sea esférica, se adoptan índices convencionales, tales como:

- El volumen de la partícula en términos de esfera
- La masa de la partícula en términos de esfera
- Tamaño en función de la velocidad de sedimentación de la partícula.
- El diámetro de la partícula como dimensión de la superficie proyectada tal como se ve al microscopio.

El tamaño de una partícula depende del proceso de formación y posterior proceso químico o físico que sufra en la atmósfera. Medir e interpretar las distribuciones de tamaño de las partículas es importante porque permiten obtener información valiosa sobre su origen, composición química y sobre los procesos de transporte y remoción en la atmósfera (Baron 2001).

A las partículas con diámetros menores a 2.5 µm se les conoce como “finas” y aquellas mayores a este diámetro se les denomina “gruesas”. Ambos casos difieren en muchas características tales como: origen, procesos de remoción en la atmósfera, composición química, propiedades ópticas y en sus patrones de depositación en el tracto respiratorio (Seinfeld y Pandis, 1998).

Las partículas finas se pueden dividir en dos submodos de acumulación: el *de nucleación* y el *de acumulación*. El primer modo comprende partículas con diámetros que van desde 0.005 µm hasta 0.1 µm, que se forman por la

condensación de vapores procedentes del proceso de combustión y por la nucleación de gases atmosféricos que forman partículas nuevas (frescas).

El modo de acumulación comprende partículas con diámetros que van desde 0.1  $\mu\text{m}$  hasta 2.5  $\mu\text{m}$ , las cuales se forman por procesos de coagulación de las más pequeñas (modo de nucleación) y aumentan su tamaño mediante la condensación de vapores sobre su superficie (Seinfeld y Pandis 1998). El modo de acumulación recibe este nombre porque los mecanismos de remoción (deposición húmeda y seca) en este régimen son poco eficientes, ocasionando que éstas se concentren o acumulen en la atmósfera.

El modo grueso comprende todas las partículas con diámetros mayores a 2.5  $\mu\text{m}$ . Éstas se forman por procesos mecánicos y generalmente son polvos provenientes de la naturaleza o generados por el hombre. Estas partículas tienen altas velocidades de sedimentación, que las hace precipitar en tiempos muy cortos (Seinfeld y Pandis 1998).

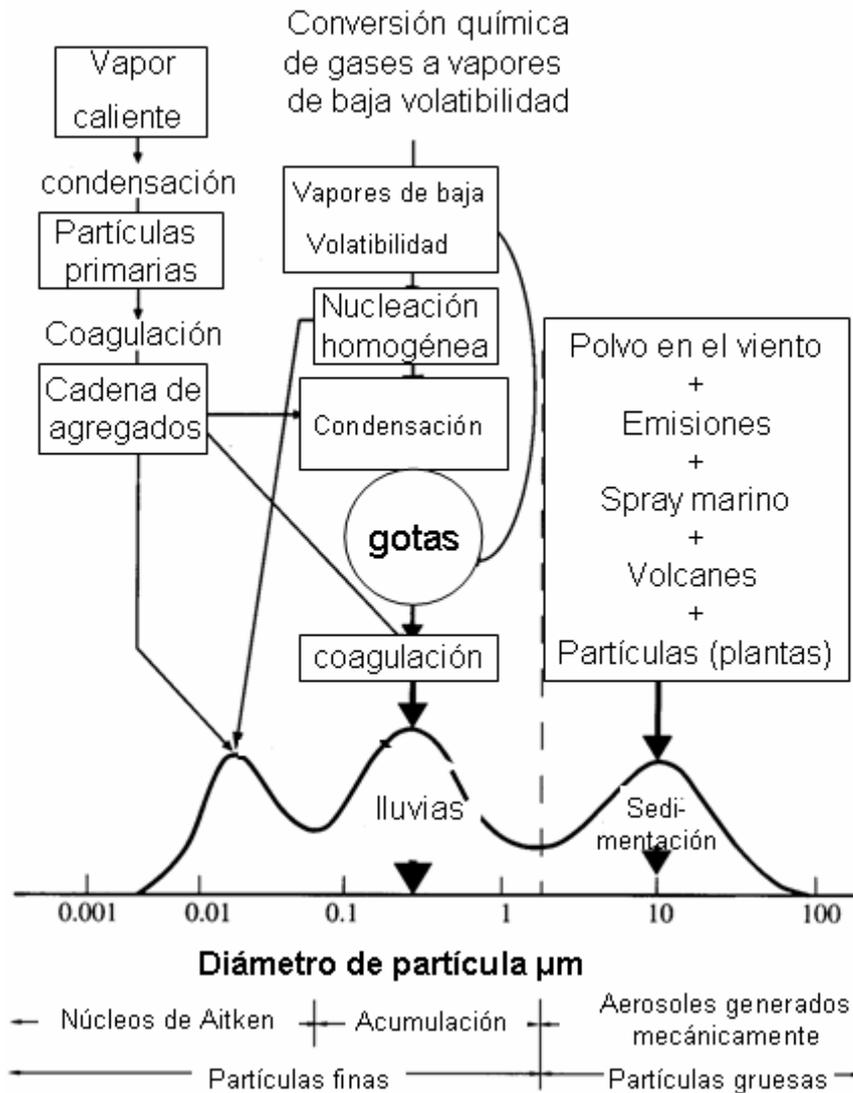


Fig. 1.1: Esquema de la distribución por tamaños de aerosoles en la atmósfera (Seinfeld y Pandis 1998)

### Parámetros de tamaño

Un término muy usado para describir el tamaño de un aerosol es el diámetro equivalente, en donde se reporta el tamaño de una partícula de acuerdo con la propiedad física que se usó para realizar la medición. Para partículas esféricas con densidad de  $1\text{g/m}^3$ , el tamaño simplemente se puede especificar de acuerdo a su *diámetro geométrico*, pero para partículas con densidad y formas arbitrarias es más complejo y se debe usar un diámetro equivalente. Por ejemplo cuando se realizan mediciones del tamaño de partícula en función de su movimiento la medida se denominará diámetro equivalente de movilidad.

Un parámetro usado en el análisis experimental de aerosoles es el *diámetro aerodinámico*, que se relaciona con el comportamiento inercial de una partícula y depende de la forma, tamaño, y densidad, así como la resistencia (fricción) provocada por el movimiento a través del aire en un proceso de depositación. Esta medida es adecuada cuando se realizan muestreos con ciclones o impactadores los cuales basan su técnica en la incorporación de flujos de aire que pasan alrededor de las partículas (Baron, 2001). En un Impactador de cascada de depósito uniforme, (MOUDI, por sus siglas en inglés) el impacto de una partícula sobre el filtro de muestreo depende de la fuerza de fricción sobre ella, de su momentum y de su tiempo efectivo de desplazamiento a través de los orificios en cada etapa. El principal parámetro que gobierna la recolección de partículas en un impactador inercial es el número de Stokes (St) definido como:

$$St = \frac{\rho_p C_c d_p^2 U}{9\mu W} \quad 1$$

Donde, W es el diámetro de los orificios, U es la velocidad de las partículas en los orificios,  $\rho_p$  es la densidad de la partícula,  $C_c$  es el factor de corrección de Cunningham,  $\mu$  es la viscosidad del aire y  $d_p$  es el diámetro de la partícula (Marple, 1991).

El número de Stokes (St) es un parámetro adimensional que puede usarse para predecir la distancia en la que se depositará una partícula en un equipo colector (Baron, 2001).

### 1.3.2 La forma de las partículas

La forma en la que se encuentran las partículas en la troposfera ha sido incluida en las ecuaciones de dinámica usando un factor de forma. Este parámetro ofrece información importante sobre algunas características fisicoquímicas y sobre el comportamiento de las partículas en la atmósfera. Una buena descripción de la forma y la textura ayuda a tener un mayor conocimiento sobre la formación y la historia de la partícula. Por ejemplo, se sabe que la reactividad de una partícula está muy relacionada con su superficie (Baron 2001).

### Factor de forma

El factor de forma dinámico es el cociente entre las fuerzas de rozamiento de una partícula irregular y una esférica, ambas con la misma composición y masa. Este factor es adecuado cuando se requiere hacer la conversión de diámetro equivalente en masa a diámetro aerodinámico, lo cual es necesario cuando se usan algoritmos de modelos dinámicos que describen el comportamiento aerodinámico de las partículas (Gelbard 1982).

El factor de forma dinámico se denota con el símbolo  $\chi$  y se define con la siguiente expresión:

$$\chi = \frac{F_I}{F_E} \quad 2$$

Donde:

$F_I$  = es la fuerza de rozamiento en una partícula irregular.

$F_E$  = es la fuerza de rozamiento en una partícula esférica.

Una gran variedad de técnicas han sido desarrolladas para determinar la estructura y la textura de las partículas, algunas de las formas simples como esferas (gotas) y cilindros (fibras) pueden describirse completamente, en una o dos dimensiones. Pero algunas formas pueden ser más complejas y necesitan métodos más avanzados para realizar una buena descripción. Por ejemplo, Beddow y colaboradores en 1977, propusieron un método para clasificar la forma de las partículas mediante un análisis de Fourier, en donde estudiaron la distancia que hay desde el centroide hasta el perímetro en función del ángulo.

#### 1.3.3 Morfología de partículas: clasificación fractal

Una característica importante de las partículas atmosféricas finas es su forma, la cual influye directamente en el comportamiento de sus propiedades ópticas y aerodinámicas. Para estudiar la forma de las partículas se usan factores que describen el contorno de partículas muy irregulares (Kaye 1981).

La dimensión fractal ( $D_f$ ), es un método usado para la caracterización de la morfología de una partícula no esférica. El primero en usar el término de

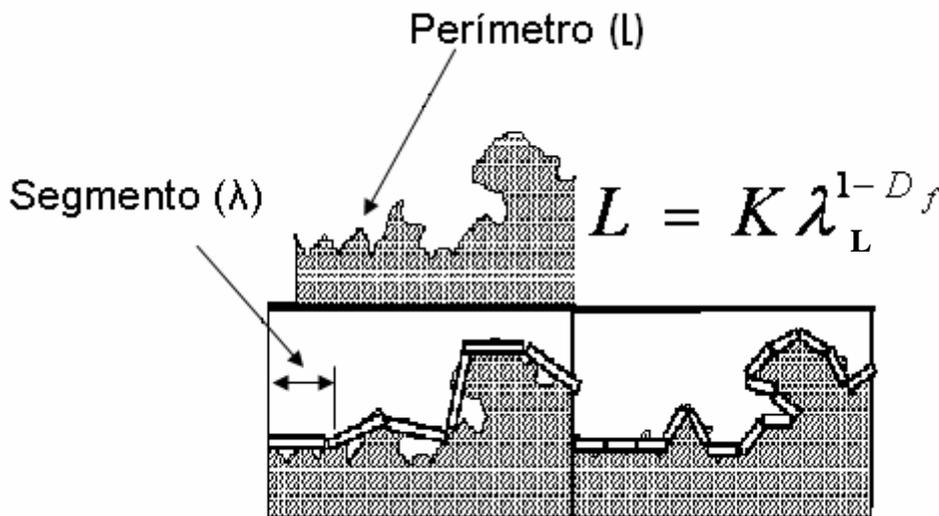
dimensión fractal fue el matemático Benoit Mandelbrot, quien asignó este nombre al valor calculado de la pendiente de un gráfico log-log entre el perímetro total (L) versus la longitud de segmentos más cortos ( $\lambda_L$ ) (fig. 1.2).

La principal característica de un objeto fractal es la similitud que presenta su estructura en diferentes ampliaciones. Esta propiedad fue descrita matemáticamente y recibe el nombre de “igual-similitud” (Baron, 2001).

De acuerdo con Hinds (1999) la dimensión fractal se puede asociar con el perímetro o la superficie de área de una partícula mediante la expresión:

$$L = K \lambda_L^{1-D_f} \quad 3$$

Donde: K es una constante, L es el perímetro,  $\lambda_L$  es la longitud de segmento (longitud en la cual el perímetro es cortado en pequeñas secciones) y  $D_f$  es la dimensión fractal.



**Fig. 1.2.** Obtención del perímetro (L) mediante pequeños segmentos de longitud ( $\lambda_L$ )

Normalizando los valores de L y  $\lambda_L$  con el diámetro de Feret ( $d_f$ ) (diámetro mayor en una partícula irregular) y tomando el logaritmo en ambos lados de la ecuación 3 obtenemos:

$$\log \left( \frac{L}{d_f} \right) = \log k + m \log \left( \frac{\lambda}{d_f} \right) \quad 4$$

Cuando se grafican los logaritmos de las longitudes normalizadas se obtiene una línea recta a la que se le denomina gráfico de Richardson (fig. 1.3). La pendiente ( $m$ ) obtenida es usada para obtener la dimensión fractal ( $D_f$ ) en el perímetro de una partícula de la siguiente manera (Hinds, 1999):

$$D_f = 1 - m \quad 5$$

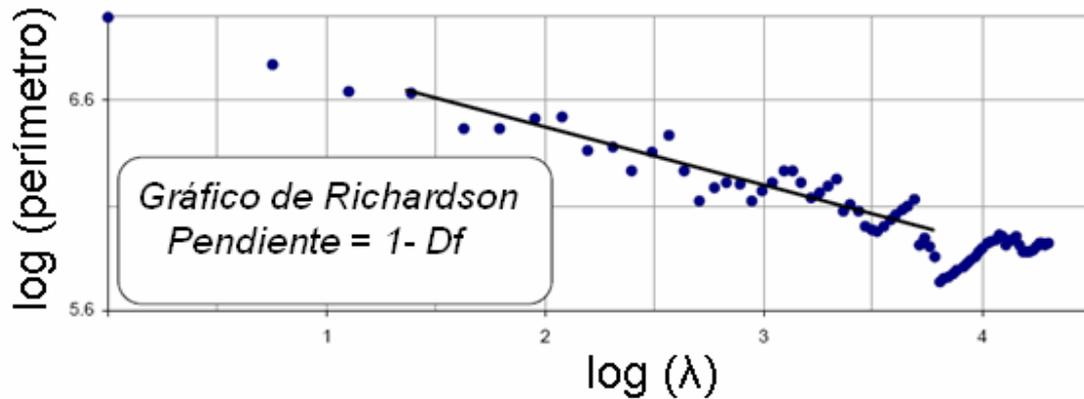


Fig. 1.3. Gráfico de Richardson donde se relaciona el log (perímetro) vs el log ( $\lambda$ ).

La pendiente en el gráfico de Richardson, puede calcularse en dos intervalos para obtener dos valores: uno refleja la estructura general del objeto y el otro refleja el grado de rugosidad de la superficie. Al primer caso se le denomina dimensión fractal estructural, y se obtiene cuando  $\lambda_L$  se fija en valores que son 0.5 veces mayores que el diámetro de Feret ( $d_f$ ). Al segundo caso se le llama dimensión fractal de textura (rugosidad) y se obtiene cuando  $\lambda_L$  alcanza valores que son 0.5 veces menores al  $d_f$  (Kaye, 1994).

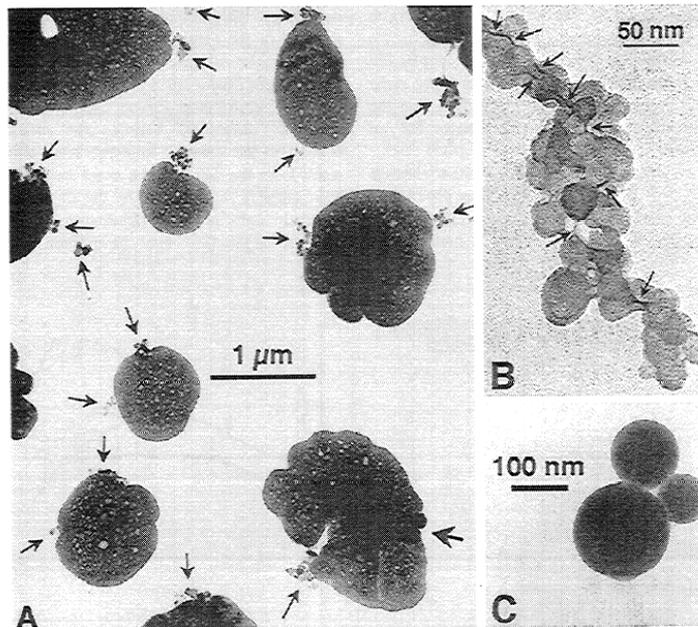
Los valores de la dimensión fractal del perímetro varían en el intervalo de 1 a 2, en donde las partículas esféricas tendrán valores cercanos a 1. Pero a medida que aumenta la complejidad de la partícula, la dimensión fractal tiende a 2 como se muestra en la figura 1.4.



**Fig. 1.4.** Valores de dimensión fractal que puede tomar una partícula de acuerdo con su forma.

Ha sido de gran interés estudiar la morfología de las partículas de hollín, cuyo componente principal es el carbono elemental. Estas partículas tienen importantes características ópticas. Globalmente, cerca del 55% de hollín se origina por la quema de combustibles fósiles, y el otro resto provienen de la quema de biomasa (Cooke y Wilson, 1996). Una partícula fresca de hollín tiene forma irregular y contiene aproximadamente de 30 a 2000 esférulas de grafito, que se ubican aleatoriamente debido al proceso de colisión durante la combustión (Katrlnak et al., 1993).

Cuando la partícula de hollín se encuentra en la atmósfera puede coagular o crecer debido a su porosidad y a la gran superficie de área. Aunque el carbono negro en el hollín es hidrofóbico, algunas reacciones orgánicas pueden atraer agua. La forma y la estructura de estas partículas pueden llegar a ser muy complejas debido a que forman aglomerados con múltiples cadenas ramificadas (figura 1.5b). Estas estructuras pueden analizarse mediante la asignación de su dimensión fractal (Jacobson 2002).

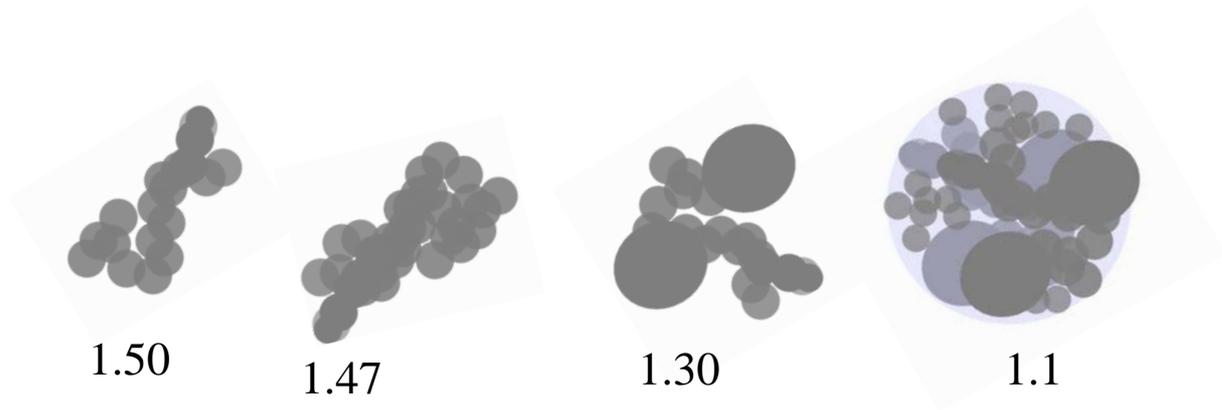


**Fig. 1.5.** Imágenes obtenidas con un microscopio de transmisión electrónica (TEM). **a)** partículas de sulfato de amonio conteniendo hollín. **b)** cúmulos de agregados. **c)** cenizas compuestas de sílice amorfa (Pósfai et al., 1999).

### Envejecimiento en un aerosol

El envejecimiento de una partícula atmosférica se refiere a los cambios físicos y químicos que ésta sufre durante su tiempo de permanencia en la atmósfera. Estos cambios están influenciados por las condiciones atmosféricas tales como temperatura, radiación, humedad relativa y afectan directamente el tamaño, la morfología y la composición química de las partículas (fig. 1.6).

Por ejemplo si una partícula es higroscópica, absorbe agua al haber humedad relativa (HR) alta y tiende a ser esférica. Pero si hay iones presentes y la humedad relativa disminuye, puede ocurrir la cristalización. Ambos fenómenos son procesos de envejecimiento de los aerosoles y ocasionan que las partículas posean un mayor número de capas y de incrustaciones en su estructura (fig. 1.6) (Jacobson 2002).



**Fig. 1.6.** Representación del cambio en la fractalidad de una partícula debido a los procesos de envejecimiento.

#### 1.3.4 Cambios físicos y químicos en la fase de las partículas

Las partículas sufren procesos de transformación físicos y químicos durante su permanencia en la atmósfera, los cuales inducen cambios en el tamaño y la composición de la partícula. Estos procesos modifican la distribución de tamaños de los aerosoles en la atmósfera, afectan el ciclo hidrológico del planeta y están involucrados en la formación de smog fotoquímico.

Los procesos más importantes que influyen en el cambio de las propiedades físicas y químicas de los aerosoles son: nucleación, condensación, coagulación y reacciones químicas. Todos estos consisten en procesos de transferencia de masa y energía, los cuales generan cambios en las propiedades físicas y químicas de las partículas (Sainfeld y Pandis 1998).

#### Nucleación

En este proceso se forman aerosoles a partir de gases y partículas primarias con diámetros menores de  $0.1 \mu\text{m}$ . Cuando se involucra una sola especie, el proceso se conoce como nucleación homogénea, en donde el gas debe alcanzar la supersaturación y las condiciones termodinámicas favorables para que se dé el cambio de fase, pero cuando intervienen dos especies de composición distinta se le llama nucleación heterogénea.

### Condensación (conversión gas a partícula)

Cuando un gas se condensa sobre la superficie de una población de partículas, en ellas ocurre un cambio en el diámetro, la forma y distribución por tamaños. Este proceso es favorecido cuando el área de la superficie de la partícula es grande y cuando hay saturación del gas. Las partículas que se generan mediante este proceso tienen diámetros menores a 1  $\mu\text{m}$  (Hobbs, 2000).

La velocidad de cambio de masa entre un gas y una partícula con diámetro  $D_p$ , se describe con la siguiente expresión (Sainfeld y Pandis, 1998):

$$\frac{dm}{dt} = \frac{2\pi D_p D_i M_i}{RT} f(K, n, \alpha) (p_i - p_{eq,i}) \quad 6$$

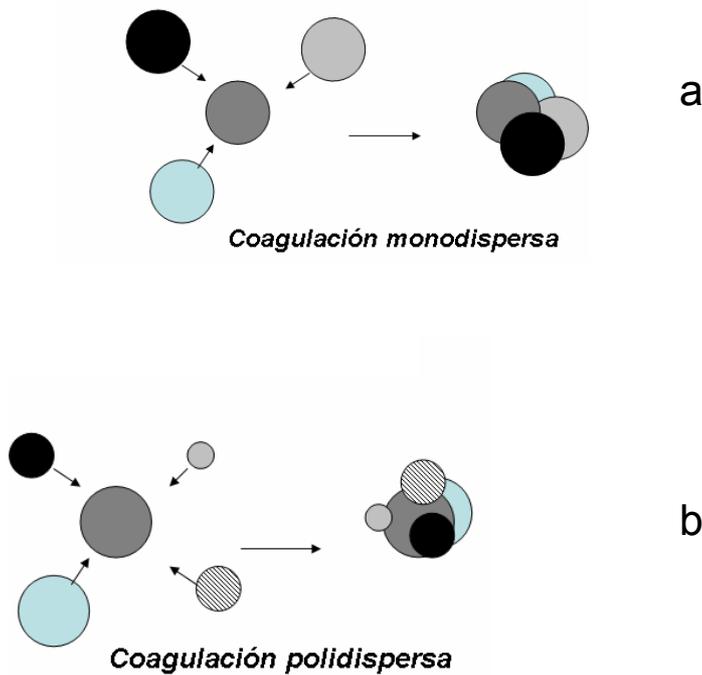
Donde  $T$  es la temperatura,  $R$  es la constante de los gases,  $D_i$  es el coeficiente de difusión en el aire,  $f(k, n, \alpha)$  es la corrección para el tiempo y superficie que usan dos especies en su interacción y  $M_i$  es el peso molecular de la especie  $i$ . La diferencia entre la presión de vapor  $p_i$  y la presión de vapor de equilibrio  $p_{eq,i}$  es la que determina el transporte de la especie.

### Coagulación

Es el proceso en donde hay un aumento en el tamaño de las partículas debido a colisiones entre ellas. Si las colisiones se dan debido al movimiento Browniano, el proceso se denomina coagulación *térmica*, pero si es causado por fuerzas externas se le denomina coagulación *cinemática*.

El proceso de coagulación se presenta de dos formas: monodispersa, en donde se supone que el aerosol está compuesto por partículas que tienen un solo tamaño y polidispersa, que considera un aerosol formado de partículas con tamaños diferentes.

Colisiones por el Movimiento Browniano



**Fig. 1.7.** Representación de la formación de partículas mediante la coagulación a) monodispersa y b) polidispersa (Sainfeld y Pandis 1998).

### 1.3.5 Composición química de los aerosoles

Es importante conocer la composición de una partícula para saber más acerca de sus fuentes, procesos de formación y tiempo de vida en la atmósfera (tabla 1.2). Un aerosol atmosférico puede tener una composición química muy variable; existen muchas partículas que poseen una mezcla de sustancias, lo cual hace que su estudio sea complejo.

Los componentes más comunes en los aerosoles son: el cloruro de sodio, sulfatos, nitratos, amonio, materia orgánica, compuestos cristalinos, metales traza y agua.

En la fracción gruesa (diámetro de partícula  $>2.5\mu\text{m}$ ) normalmente encontramos compuestos cristalinos (sílice, magnesio, calcio, aluminio), cloruro sódico (del spray marino), elementos biológicos primarios (polen, esporas, larvas de insectos, etc), e incluso cenizas de carbón.

En la fracción fina (diámetro <math><2.5\mu\text{m}</math>) las partículas normalmente están compuestas por aerosoles secundarios (producidos por una conversión de gas a partícula) como el sulfato, nitrato, componentes orgánicos y de metales (plomo, hierro, cobre, níquel, etc.) y carbono elemental (Sainfeld y Pandis 1998).

**Tabla 1.2:** Comparación entre partículas finas y partículas gruesas (Sainfeld y Pandis 1998).

	<i>Partículas finas</i>	<i>Partículas gruesas</i>
<i>Mecanismos de formación</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reacciones químicas</li> <li>• Nucleación</li> <li>• Condensación</li> <li>• Coagulación</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Perturbaciones mecánicas</li> <li>• Polvos del suelo</li> </ul>
<i>Composición</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sulfatos</li> <li>• nitratos</li> <li>• amonio</li> <li>• carbono elemental</li> <li>• compuestos orgánicos</li> <li>• agua</li> <li>• metales Zn, Mn, Fe, etc</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carbón, y cenizas ligeras</li> <li>• materiales minerales (Si, Al, Ti, Fe)</li> <li>• CaCO<sub>3</sub>, NaCl</li> <li>• Pollen, esporas</li> <li>• Residuos de plantas y animales</li> <li>• Residuos de neumáticos</li> </ul>
<i>Fuentes</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Combustión de gasolina</li> <li>• Conversión gas-partícula</li> <li>• NO<sub>x</sub>, SO<sub>3</sub> y COV</li> <li>• Hornos fundidores</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Suspensiones de polvo industrial</li> <li>• Polvos actividad agrícola</li> <li>• Fuentes biológicas</li> <li>• Residuos de demoliciones</li> <li>• “Spray” marino</li> </ul>
<i>Tiempo de vida</i>	días y semanas	Minutos y días
<i>Distancia de vuelo</i>	100 a 1000 kilómetros	Menores de 10 kilómetros

### 1.3.6 Propiedades ópticas de las partículas

En general, para determinar las propiedades ópticas relacionadas con la interacción de la radiación solar y los aerosoles atmosféricos, es necesario conocer tres parámetros: el índice de refracción, la distribución por tamaño de las partículas y su forma geométrica. El conocimiento de las dos primeras magnitudes es suficiente si se supone que las partículas son esféricas y por tanto la teoría de dispersión de Mie es aplicable (Rothman, 1983a).

### **Dispersión de la radiación**

Por dispersión se quiere notar el fenómeno producido al interactuar una onda electromagnética con una partícula o centro dispersor, dando lugar a una reemisión de la energía incidente en todas las direcciones del espacio. En este sentido, las partículas atmosféricas se pueden considerar como fuentes de radiación difusa.

Desde un punto de vista fenomenológico, cuando las partículas son pequeñas en relación a la longitud de onda, éstas tienden a dispersar la misma cantidad de energía en todas las direcciones. Mientras que si las partículas son comparables o mayores que la longitud de onda, la dispersión de energía se realiza principalmente en una dirección (Rothman, 1983a).

### **Absorción de la radiación**

Los mecanismos involucrados en la formación de las líneas de absorción en la atmósfera terrestre se agrupan en: transiciones electrónicas, espectro vibracional y rotacional. La diferencia entre las energías de los estados electrónicos es relativamente grande, por tanto las líneas que se originan en las zonas del infrarrojo cercano, visible y ultravioleta se deben a transiciones entre estos niveles. Fenómenos tan importantes como los procesos de ionización o las reacciones fotoquímicas se dan mayoritariamente en la zona ultravioleta.

### **Coefficiente de extinción**

Cuando un haz de luz incide sobre una partícula, las cargas eléctricas que allí están presentes son excitadas generando un movimiento oscilatorio. Estas cargas pueden re-irradiar la energía en todas las direcciones (dispersión), pero también pueden convertir parte de la radiación en energía térmica (absorción).

Si no hay dispersión de la radiación, el haz de luz se atenúa exponencialmente, desde una intensidad inicial  $I_i$ , a una intensidad final  $I_f$ , al pasar a través de una distancia  $h$  en un medio específico (ecuación 8) (Bohren y Huffman 1998).

$$\frac{I_i}{I_f} = \exp(-\alpha_{ext} h) \quad 7$$

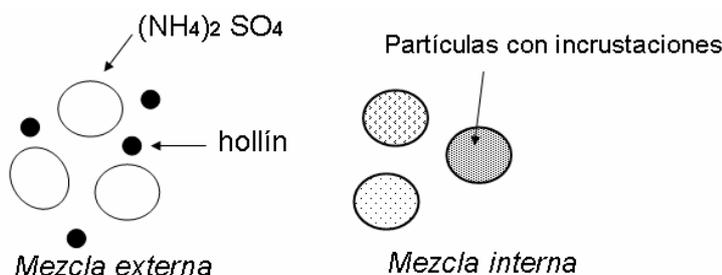
Donde  $\alpha_{ext}$  es el coeficiente de extinción del medio, el cual depende del número de partículas por unidad de volumen  $\eta$  y de las secciones transversales de dispersión  $C_{dps}$  y de absorción  $C_{abs}$ , como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\alpha_{ext} = \eta(C_{abs} + C_{dps}) \quad 8$$

### Absorción y dispersión en una mezcla de partículas

En una población de partículas, cada una es excitada por un campo externo, para generar un campo de dispersión, que tiene la contribución de todas las partículas allí presentes (Bohren y Huffman 1998). En la atmósfera, este fenómeno puede tener un efecto significativo sobre la transmisión de la radiación ultravioleta (UV) que llega a la superficie de la Tierra. La magnitud de este efecto es muy variable, dependiendo del número de partículas y sus propiedades físicas y químicas. Por ejemplo, Liu et al (1991), estimaron que los aerosoles sulfurosos de origen antrópico (asociados principalmente con el uso de combustibles fósiles) producen una reducción de la irradiancia UV en superficie entre 5-18% en zonas industrializadas del hemisferio norte.

En la atmósfera los aerosoles están formados por una mezcla de especies que provienen de diferentes fuentes. La forma en la cual estas especies se encuentran distribuidas se le denomina estado de mezcla de partículas. En la figura 1.8 se representan los estados de mezcla que comúnmente se encuentran en la atmósfera.



**Fig. 1.8.** Estados de mezcla de un aerosol: mezcla externa e interna de  $NH_4SO_4$  y hollín (Sainfeld y Pandis 1998).

En una mezcla externa hay partículas finas y partículas gruesas de diferente composición química que se podrían separar empleando un método físico (Fig. 1.9). En este caso concreto, la dispersión que produce cada especie se suma a la producida por la otra para dar el resultado global.

En la *mezcla interna* una partícula del aerosol contiene ambas especies, esto quiere decir que la partícula grande contiene incrustaciones de otra más pequeña. Por ejemplo, el agua se puede mezclar con partículas higroscópicas y el hollín se adsorbe sobre la superficie de una partícula de  $\text{NH}_4\text{SO}_4$ . (Sainfeld y Pandis 1998).

## 1.4 Antecedentes

### 1.4.1 Calidad del aire en México

El rápido crecimiento de las mega ciudades (aquellas que poseen más de 10 millones de habitantes) ha conducido a serios problemas de contaminación del aire en muchos países en vía de desarrollo. Por ejemplo la ciudad de México es una de las más grandes en América del Norte, con una población aproximada de 20 millones de habitantes (INEGI, 2005). La baja calidad del aire en esta metrópoli se origina por las emisiones de gases y aerosoles provenientes de actividades antrópicas y por las condiciones meteorológicas que allí se generan, debido a la presencia de montañas y cerros de alturas elevadas que la convierten en una cuenca (Fast et al., 2007).

La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), se encuentra en el centro de la República Mexicana con una elevación promedio de 2200 m sobre el nivel del mar en 19.4 grados de latitud norte. Está rodeada de montañas que exceden los 1000 m de altura excepto en el norte de la ciudad. En el sureste se encuentra el volcán Popocatepetl con una altura de 5465 m. La ubicación subtropical y la alta elevación de la ciudad, crean un ambiente de alta radiación (Castro, 2001), lo cual sumado a la formación de capas límites estables a bajas alturas durante la noche, favorecen la aparición de eventos con elevadas concentraciones de ozono y de partículas en ciertos períodos del año (Collins y

Scott, 1993; Garfias y González, 1992). Además de las fuentes antrópicas, la concentración de partículas en la ZMVM es afectada por el polvo (Edgerton et al., 1999; Vega et al., 2002), sulfatos generados por el Popocatepetl (Raga et al., 1999b) y las emisiones de la refinería de Tula (Johnson et al., 2006).

Los problemas de contaminación en la ciudad de México han sido estudiados por más de 40 años. Se han realizado muchas campañas de medición, de las cuales se han generado diversas publicaciones en donde se describen nuevas técnicas para tratar de estimar las concentraciones de gases y partículas.

Los primeros estudios en México datan del año de 1958. En este año Bravo y Viniegra publican un artículo con datos que demuestran la existencia de problemas de contaminación del aire (Bravo, 1958). Un año después este autor realiza otro estudio de gases y partículas obtenidas en dos sitios de la ciudad. Los resultados muestran que hay variaciones en la concentración de material particulado y contaminantes gaseosos como SO<sub>2</sub> y CO, los cuales presentan dos picos máximos en horas de alto tránsito vehicular (mañana y mediodía). Se concluyó que esto pudo ser causado por las actividades humanas y las condiciones micrometeorológicas de la ciudad (Bravo, 1960).

En otra publicación realizada en 1982, se revela que la visibilidad en la ciudad pudo haber sido afectada por partículas finas menores de 10 µm. Este estudio demostró que aquellas con tamaños en el intervalo de 0.40 µm - 0.59 µm tienen una gran contribución en la dispersión de luz en la ciudad (Bravo, 1982).

Desde hace 20 años se han venido ejecutando estrategias de control en la ciudad de México para tratar de reducir los problemas de contaminación atmosférica. En el año de 1971 se promulgaron la primeras leyes o medidas de control de las emisiones de contaminantes atmosféricos (Bravo, 1982). Pero solo hasta el año de 1986 con la creación de la Red de Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA), se empezaron a hacer mediciones de concentración de gases. Actualmente, esta red cuenta con 32 estaciones que miden CO, O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub>, temperatura, humedad relativa y velocidad del viento.

Las gráficas de tendencias de la RAMA que se obtuvieron en los primeros muestreos, indicaron que la emisión y la tasa de formación de partículas secundarias varían de un lugar a otro. También se observaron variaciones diarias y mensuales en las concentraciones de gases, esto fue atribuido a las condiciones meteorológicas y a los patrones de tránsito en la ciudad (Raga, 2001).

Algunas medidas de mitigación que se han venido efectuando en la ciudad de México han permitido la reducción en la concentración de partículas y algunos gases peligrosos para la salud. En la tabla 1.3 se resumen las medidas más importantes que se establecieron desde 1986 hasta 1991.

**Tabla 1.3.** Algunas medidas que se han tomado para la mitigación de contaminantes atmosféricos (Raga 2001).

<b>Año</b>	<b>Medida tomada</b>
1986	<i>Creación de la RAMA</i>
1987	<i>PEMEX inicia programa para remover plomo de gasolina</i>
1988 -89	<i>ONG de científicos crea el programa “Hoy no circula”</i>
1990	<i>El gobierno de la ciudad reconoce oficialmente que hay un problema de contaminación ambiental. Lanza una serie de fuertes medidas de mitigación.</i>
1991	<i>Salen de circulación camiones antiguos.</i>

Es importante resaltar que en 1991, después del reconocimiento oficial que hace el gobierno federal sobre la contaminación atmosférica, empiezan a implementarse acciones más estrictas, que permitieron observar la reducción significativa de gases contaminantes como CO y SO<sub>2</sub>. Algunas de las medidas más importantes fueron las siguientes:

- Producción de diesel con baja concentración de SO<sub>2</sub>
- Control de las emisiones en las refinerías de combustibles
- Institucionalización del programa “hoy no circula”

- Revisión anual obligatoria de los vehículos que conforman el parque vehicular de la ciudad
- Venta de gasolina con bajas concentraciones de azufre

Por otro lado, con el objeto de tener más información sobre los procesos físicos y químicos relacionados con la producción y evolución de aerosoles, se han realizado diversas campañas de análisis donde han participado varios científicos expertos en todos los campos de las ciencias atmosféricas.

Uno de los proyectos más importantes fue el titulado “Investigación sobre Materia Particulada y Deterioro Atmosférico” (IMADA-AVER). Éste se llevo a cabo en la ciudad de México y tuvo una duración de un mes (del 24 de febrero al 22 de marzo de 1997). El objetivo principal fue investigar las causas y características de la contaminación en México así como crear métodos para su mitigación. En este proyecto se realizaron mediciones meteorológicas a diferentes alturas, mediciones de material particulado ( $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ ) e identificación gases precursores (Doran, 1998).

En los resultados preliminares de esta investigación se reportó que eventos de concentraciones altas de material particulado ocurren en el norte y este del valle de México, mientras que los niveles altos de ozono se presentaron en el suroeste. Además se encontraron grandes diferencias en las concentraciones de  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  de un sitio a otro (Edgerton, 1999).

Las mediciones de composición química revelaron que hay formación de nitrato y sulfato de amonio los cuales estuvieron dispersos homogéneamente por todo el Valle de México y que las partículas presentaron concentraciones considerables de carbón orgánico y elemental (Edgerton, 1999).

Las mediciones meteorológicas en esta campaña evidenciaron que la ciudad de México se ve afectada fuertemente por patrones de circulaciones térmicas y topográficas. Otras mediciones revelaron que los vientos en el suroeste de la ciudad fueron débiles, encontrándose éstos a una altura más baja de la

pronosticada por los modelos. Esto explicó las altas concentraciones de ozono encontradas en esta zona (Fast, 1998).

Otro importante proyecto llevado a cabo fue la campaña de mediciones realizada en el área metropolitana de la ciudad de México, denominada MCMA, cuyo estudio exploratorio en el 2002 sirvió de antesala para la campaña que se efectuó en el 2003 (MCMA-2003). En este experimento se involucraron más de 100 científicos provenientes de instituciones de México, Estados Unidos de América y Europa. Su objetivo principal fue generar un amplio sistema de datos que describieran las propiedades físicas y químicas de la atmósfera de la ciudad, lo cual mejoraría el conocimiento científico para facilitar la elaboración de medidas eficaces de mitigación.

Se produjeron más de 40 publicaciones científicas en donde se hizo un inventario de emisiones y además se obtuvo una importante información sobre la meteorología de la ciudad (Molina et al., 2007). La experiencia adquirida durante la realización de este proyecto y los resultados encontrados, sirvieron de marco de referencia para la realización del proyecto MILAGRO (Megacity Initiative: Local and Global Research Observations) que se llevó a cabo en la ZMVM y dos sitios periféricos durante el mes de marzo del año 2006.

La campaña MILAGRO se diseñó para hacer mediciones atmosféricas siguiendo la pluma de contaminación urbana originada en la ciudad de México. Su objetivo fue estudiar la evolución de las propiedades físicas y químicas de gases y aerosoles durante su transporte a escala global (Doran, 2007, Arredondo, 2006).

#### **1.4.2 Estudios previos de morfología de partículas**

El concepto de fractales fue introducido por el matemático Benoit Mandelbrot (1977) cuando trató de resolver la paradoja formulada por Richardson sobre la longitud real de la línea costera de Gran Bretaña. Esta teoría permitió que Forrest y Witten (1979) mediante estudios experimentales establecieran la dimensión fractal de agregados conformados por hollín y metales.

En 1994 Kindratenko presentó un método para la clasificación morfológica de partículas de aerosol. Su procedimiento se basó en el cálculo de la dimensión fractal en borde mediante un algoritmo aplicado a imágenes de partículas, las cuales fueron obtenidas con un microscopio de barrido electrónico controlado por computadora.

En su investigación Kindratenko realizó dos campañas de muestreo con diferentes condiciones ambientales, de tal manera que favoreciera la obtención de partículas con diferente forma. La primera campaña se realizó al sureste de Siberia (Rusia) durante el invierno de 1992; el equipo de muestreo se ubicó a 2 m de altura, en la orilla de un pequeño lago. Muchas de las partículas obtenidas en este caso fueron cenizas con forma esférica. La segunda campaña se realizó durante un incendio forestal en el delta del río Podkamennaya en Tunguska (Rusia) en el año de 1993. El equipo de muestreo se ubicó sobre el incendio forestal con la ayuda de un helicóptero, obteniéndose partículas de cenizas con forma irregular. Los resultados de este estudio permitieron concluir que el método usado fue adecuado para identificación de las fuentes de partículas, especialmente cuando sus composiciones químicas son similares. También se advierte del riesgo al realizar una errónea determinación de la dimensión fractal, cuando no se establece el límite entre la dimensión fractal de textura y la estructural.

Más tarde, en 1996, Kindratenko realizó otro estudio de morfología de partículas en donde compara el funcionamiento de dos algoritmos para describir la estructura de aerosoles. Uno de los algoritmos fue el análisis fractal desarrollado en su primer estudio, el otro método fue un análisis de Fourier que se aplica al contorno de la partícula descrito en coordenadas polares. Sus resultados indicaron que ambos pueden ser utilizados para la clasificación de partículas.

Dye y colaboradores (2000) analizaron aerosoles urbanos con tamaños menores de 1  $\mu\text{m}$  colectados en la ciudad de Plymouth (UK). El muestreo se realizó en dos lugares: una avenida principal y en un lugar alejado de ésta. Las imágenes de partículas se obtuvieron con un microscopio de transmisión

electrónica (TEM) y posteriormente fueron clasificadas de acuerdo a su estructura como: aglomerados y no aglomerados. El análisis morfológico de partículas se obtuvo usando dos métodos de cálculo de fractalidad: dimensión fractal en perímetro (DFP) y dimensión fractal de densidad (DFD). Los resultados indicaron que las partículas tienen altos valores de fractalidad cuando se miden cerca de la avenida, pero en sitios lejanos el promedio de dimensión fractal decrece, lo cual se interpreta como un envejecimiento de partículas, debido a fenómenos de colisión y coagulación que dan origen a un nuevo aglomerado con estructura compacta.

Wettimuny y Penumadu (2003), describen un algoritmo eficiente para el análisis de dimensión fractal en borde de imágenes de nanopartículas digitalizadas y presentan un programa computacional que automatiza el procedimiento usando técnicas de procesamiento de imágenes digitales.

Los resultados de este trabajo coinciden con aquellos encontrados por Kindratenko, en donde señalan algunos errores que se han cometido al usar el diagrama de Richardson, cuando se considera que todos los puntos en el gráfico se comportan linealmente. Esto puede llevar a interpretaciones equivocadas de la fractalidad global de las partículas. Por esta razón en el artículo se presenta una forma simple para identificar el intervalo en donde hay un cambio en la pendiente que diferencia entre fractalidad textural y estructural.

Otros estudios se han realizado para medir la morfología de aerosoles atmosféricos usando nuevas técnicas que además de la fractalidad permiten obtener información adicional de las partículas. Por ejemplo, Xiong (2001) midió la dimensión fractal de partículas de hollín usando métodos numéricos, que le permitieron hacer aproximaciones del diámetro geométrico y del número de partículas primarias que conforman el agregado.

Liu y colaboradores (2007) usaron un algoritmo denominado T-matrix para calcular la matriz de dispersión de agregados de hollín. Este algoritmo se basa en una técnica de análisis numérico que genera soluciones para la ecuación de Maxwell. Se puede aplicar en un intervalo amplio de tamaño de partículas y con diferentes morfologías, proporcionando información importante sobre las

características de dispersión y absorción. En su método de cálculo varían el parámetro de dimensión fractal y el número de agregados que se encuentran en la partícula. Los resultados encontrados demuestran que las partículas constituidas de varios componentes como hollín, sulfatos, sílice, etc. presentan un coeficiente de extinción más alto que aquellas partículas que están formadas de un solo componente. Finalmente, Liu et al, (2007) recomiendan que la morfología y composición química deben ser consideradas en los análisis de percepción remota y cálculos computacionales de balance radiativo.

Algunos autores han publicado estudios de morfología de aerosoles realizando una descripción subjetiva de la estructura de la partícula. Un ejemplo de éstos es el artículo de Mogo (2005), en el cual se hace una caracterización morfológica de los aerosoles en la zona urbana de Valladolid (España), ubicando a las partículas en un conjunto de cuatro formas: aglomerados, esferas, prolongadas e irregulares. El riesgo de este método es la especulación en la forma, ya que se puede hacer una inapropiada clasificación que varía de acuerdo al observador. Por otro lado, no se realizó una detallada descripción de la irregularidad de la partícula.

En resumen, el estudio morfológico usando como parámetro la dimensión fractal, facilita la descripción de la forma de una partícula y además ofrece información importante sobre los procesos de envejecimientos que ocurren en ella. Por lo tanto, en el presente estudio se realizó una clasificación morfológica de las partículas muestreadas en el sitio T1 de la campaña MILAGRO, con el objetivo de evaluar la influencia de contaminantes atmosféricas procedentes de la ciudad de México.

## **CAPÍTULO 2**

### **DISEÑO EXPERIMENTAL**

El desarrollo experimental de este trabajo forma parte de un mega proyecto al cual se le denominó “MILAGRO” (Megacity Initiative Local and Global Research Observation), en cual se realizó un monitoreo atmosférico con la participación de 400 investigadores procedentes de diversos países. Las mediciones de MILAGRO se llevaron a cabo durante los 30 días del mes de marzo del año 2006 en tres sitios: el Instituto Mexicano del Petróleo (T0), la Universidad Tecnológica de Tecámac en el Estado de México (T1) y en el Rancho La Bisnaga, al norte de Tizayuca en el Estado de Hidalgo (T2).

La campaña MILAGRO se enfocó en cuatro temas de investigación:

- Calidad del aire en la zona metropolitana del Valle de México.
- Transporte de aerosoles y cambio en sus propiedades físicas.
- Evaluación de la pluma a escala regional.
- Transporte de la contaminación a una escala global

Para la elaboración de este trabajo, se usaron los datos de partículas y de propiedades ópticas obtenidos en la estación de monitoreo atmosférico, que se ubicó en el sitio T1.

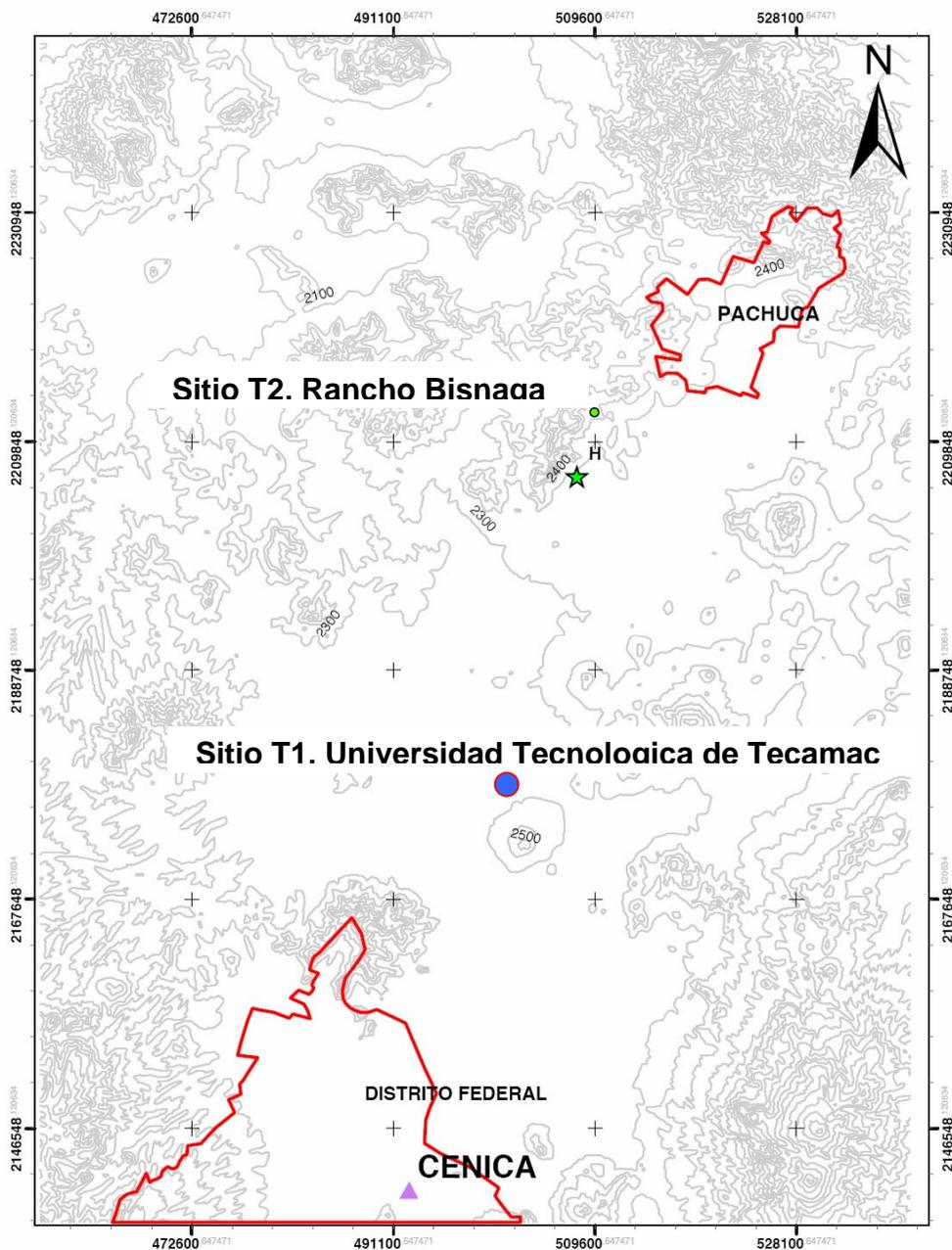
#### **2.1 Sitio de muestreo de partículas (T1)**

Para la realización de la campaña MILAGRO, la ubicación de los sitios de monitoreo se seleccionó de tal manera que cada uno de ellos registrara la pluma de contaminantes bajo diferentes condiciones: a) emisiones “frescas” locales (T0), b) emisiones “frescas” bien mezcladas (T1) y c) emisiones transformadas químicamente por reacciones fotoquímicas (T2). Las etiquetas “T0”, “T1”, y “T2” hacen referencia al tiempo de transporte de la pluma de contaminación urbana en los diferentes puntos (Arredondo et al., 2006).

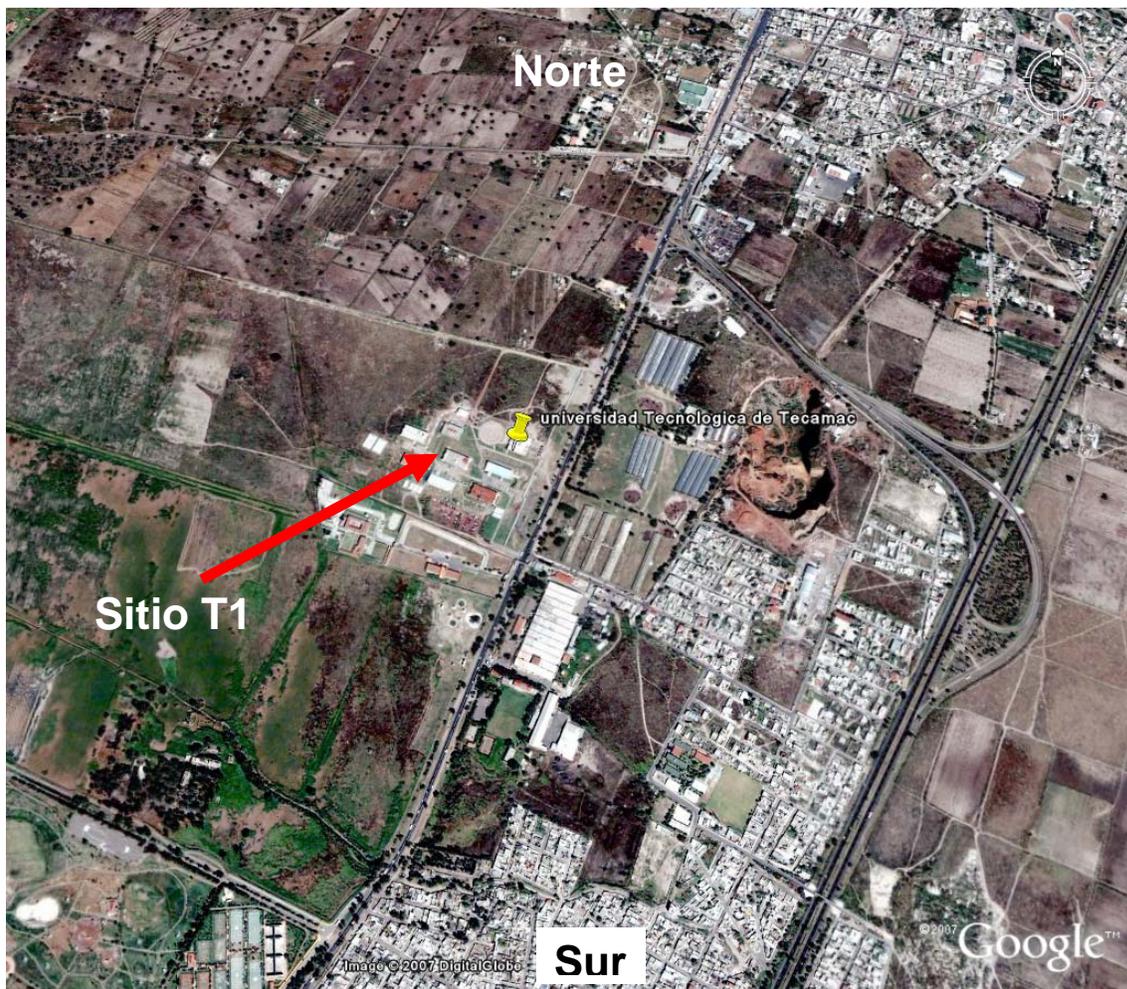
La zona que se escogió para el muestreo de las partículas en este análisis fué el sitio T1, ubicado a 30 kilómetros al norte del Distrito Federal, en las coordenadas 19° 43' latitud norte y 98° 58' de longitud oeste, y a 2,340 metros de altura sobre el nivel del mar (figuras 2.1 y 2.2). El municipio de Tecámac limita al norte con el Estado de Hidalgo y al oeste con Teotihuacan. El clima predominante de la localidad es templado, semiseco y con lluvias en verano. La temperatura media anual es de 16.4 °C con un máximo de 31.5 °C y una mínima de 6.5 °C. La principal vía de comunicación es la carretera federal número 85, vía México – Pachuca, que atraviesa prácticamente al municipio de sur a norte. El sistema de transporte consiste en líneas de autobuses, microbuses, combis y taxis (Arredondo et al, 2006).

Antes de la realización de la campaña MILAGRO, se recurrió a la información suministrada por modelos meteorológicos y observaciones de satélite que ayudaron a establecer los tres sitios de muestreo. Las predicciones de los diferentes modelos, realizadas con datos de radiosondeos obtenidos en la campaña IMADA AVER del año 1997 (Doran, et al 1998), indicaron que durante marzo la pluma urbana de la ZMCM, presentaría una dirección predominante hacia el noroeste.

En este trabajo, el análisis se centrará básicamente en 4 días de la campaña: 2 días en donde no hubo "*Influencia de la Pluma de Contaminantes*" (IPC) y 3 días con IPC, en donde los vientos que afectaron el sitio de medición provenían del sur. (Ver anexo 1: dirección de los vientos en los días seleccionados). Este grupo de días se escogió de acuerdo con el análisis de las condiciones metereológicas realizado por Fast et al (2007).



**Figura 2.1.** Mapa de contorno que muestra el sitio de muestro T1 y la zona norte de la ciudad de México (<http://www.asp.bnl.gov/MAX-Mex.html>, 10-04-2008).



**Figura 2.2.** Imagen satelital del sitio de muestreo (Tomada del Google™ Earth, Abril 3 del 2008)

## 2.2. Obtención de las muestras

El equipo de muestreo se ubicó en la azotea del edificio de la carrera de comunicaciones de la UTTEC (Fig. 2.3a), el muestreo se realizó en cuatro diferentes periodos del día: mañana (6:00 a 9:00 horas), mediodía (11:00 a 14:00 horas), tarde (16:00 a 19:00 horas) y noche (21:00 a 24:00 horas). Debido a los largos periodos de muestreo, el equipo se colocó dentro de una caja de madera para protegerlo de la lluvia y el sol (Fig. 2.3b).

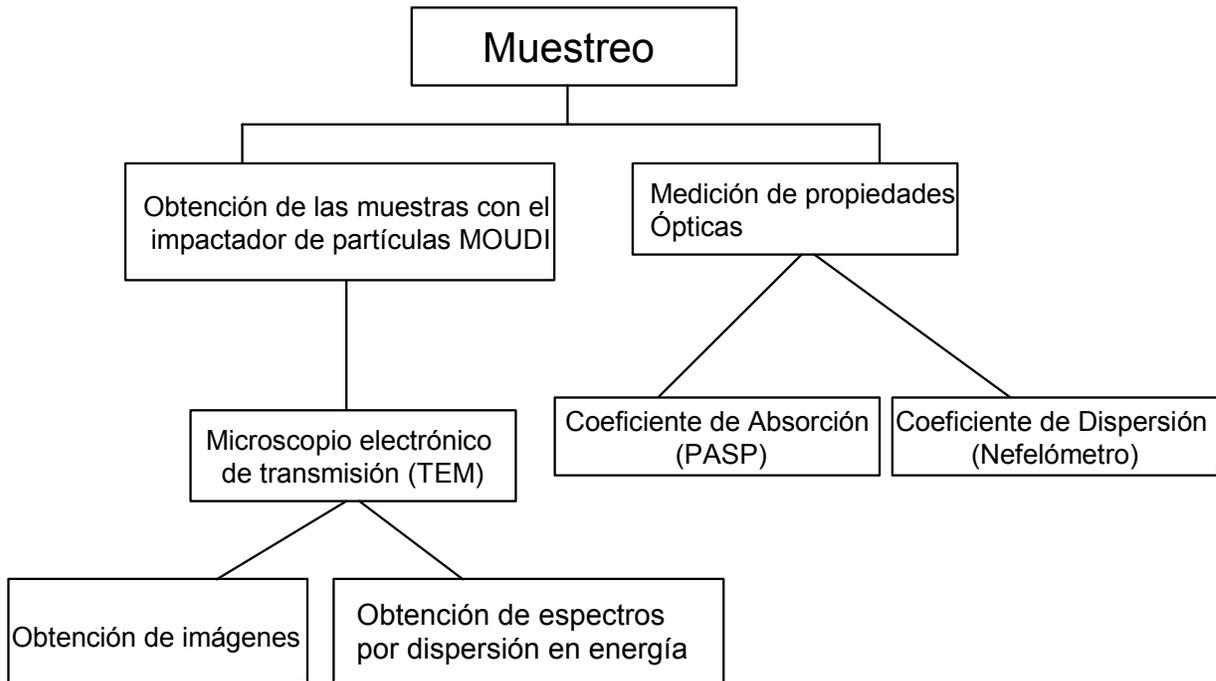
Para la obtención de las partículas atmosféricas, se usó un impactador de cascada *Micro Orifice Uniform Deposit Impactor* (MOUDI, por sus siglas en inglés) de 8 etapas MSP modelo 100. Todas las etapas del MOUDI fueron cubiertas con substratos de aluminio, pero solo en las últimas cinco se colocaron rejillas de microscopía con el fin de coleccionar partículas con los siguientes diámetros aerodinámicos  $d_a = 0.18 \mu\text{m}$ ,  $0.32 \mu\text{m}$ ,  $0.56 \mu\text{m}$ ,  $1.0 \mu\text{m}$  y  $1.8 \mu\text{m}$ . Después de cada muestreo, las rejillas de microscopía se extrajeron del MOUDI y se guardaron para su posterior análisis con el microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Durante la campaña también se realizaron mediciones de las propiedades ópticas de las partículas. El coeficiente de absorción se determinó con un fotómetro de absorción (Particle Soot / Absorption Photometer, PSAP) marca *Radiance Research*, que trabaja con una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 565 nm. El coeficiente de dispersión se midió con un nefelómetro modelo M903 marca *Radiance Research*, con  $\lambda = 530 \text{ nm}$ . Ambos equipos fueron acoplados a un contador de partículas CPC modelo 3010 (TSI, Inc), que determina la concentración de partículas en número (partícula/cm<sup>3</sup>) en el intervalo de diámetros de 0.01 a 3  $\mu\text{m}$ . Todos estos equipos fueron colocados en la unidad móvil de la UNAM y la toma de muestra se ubicó a 4 m de altura.

En la figura 2.4, se muestra un diagrama de flujo que representa el orden secuencial de la forma como se realizó el muestreo durante la campaña MILAGRO.



**Fig 2.3.** Sitio donde se instalaron los equipos de muestreo: a) edificio de comunicaciones de UTTEC, b) protección para los equipos de muestreo.



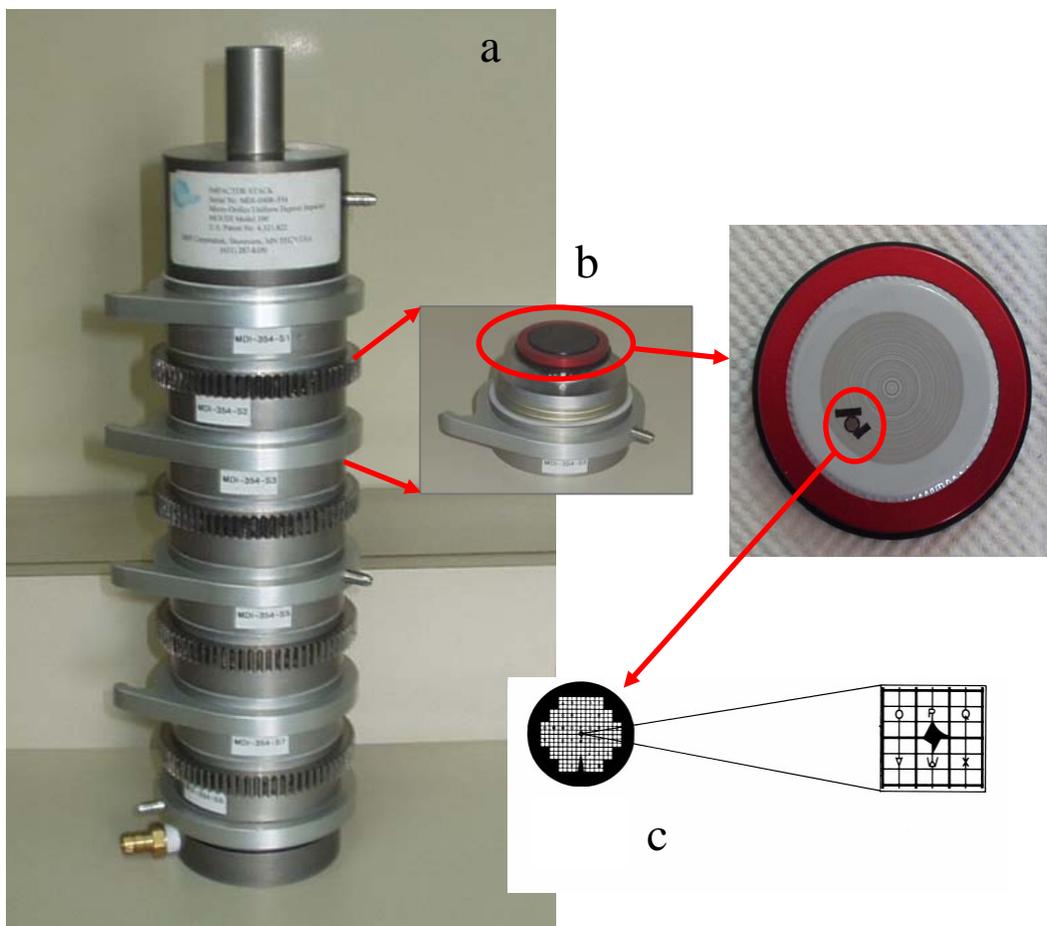
**Fig. 2.4.** Diagrama de flujo del orden secuencial como se llevó a cabo el muestreo durante la campaña MILAGRO.

## 2.3 Descripción de los equipos

### 2.3.1 El impactador MOUDI

Es un impactador en cascada que se usa para el muestreo de partículas atmosféricas (Fig. 2.5). Este consta de 8 etapas en las cuales se hace una separación de partículas de acuerdo a su diámetro aerodinámico, en cortes de 0.18  $\mu\text{m}$ , 0.32  $\mu\text{m}$ , 0.56  $\mu\text{m}$ , 1.0  $\mu\text{m}$ , 1.8  $\mu\text{m}$ , 3.2  $\mu\text{m}$ , 5.6  $\mu\text{m}$ , y 10  $\mu\text{m}$ .

El equipo cuenta con una bomba de vacío que extrae aire desde la atmósfera y lo hace pasar por cada etapa en donde se encuentran los sustratos o filtros. Cada etapa posee micro-orificios que permiten coleccionar partículas a velocidades de flujo relativamente bajas (Marple et al., 1991).

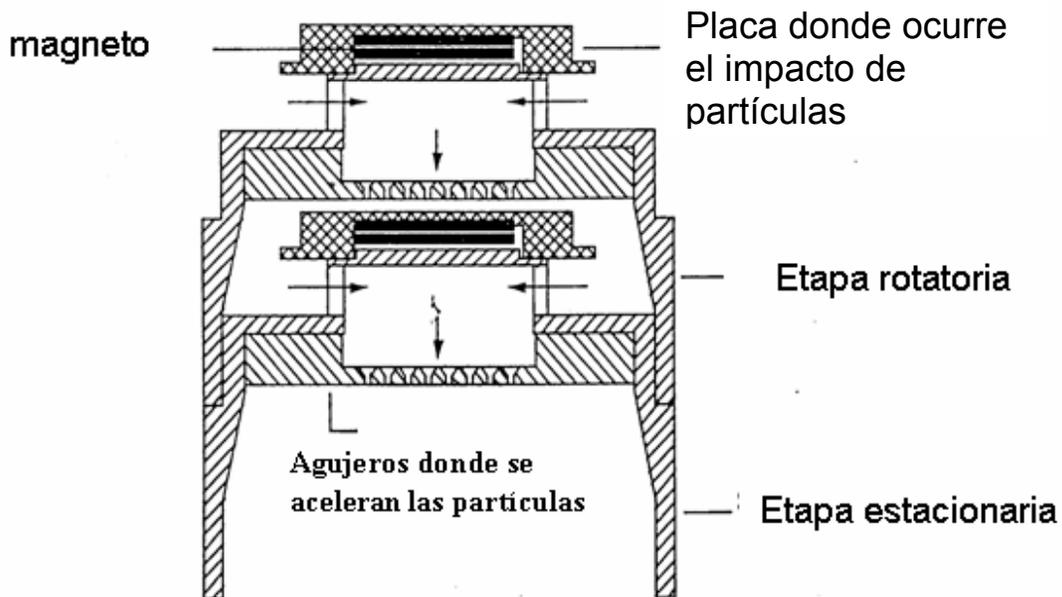


**Figura 2.5,** a) Impactador en cascada MOUDI, b) etapa de impacción, c) etapa con rejilla de microscopía, d) ampliación de la rejilla de microscopía.

**a) Principio de operación**

El principio de operación de MOUDI es el mismo que usan los impactadores inerciales en cascada con múltiples orificios (Baron 2001). En cada etapa el aire cargado con partículas choca sobre una placa de impactación, las partículas cuyo diámetro es mayor que el tamaño de corte nominal de la etapa, no pueden seguir las líneas de flujo y son colectadas sobre la placa de impacto, pero las partículas pequeñas que llevan poca inercia, siguen las líneas de flujo y pueden pasar a la próxima etapa donde los orificios son más pequeños. En las etapas posteriores y a medida que se reduce el tamaño de los orificios, se van depositando las partículas más pequeñas (Marple et al., 1991).

La figura 2.6 muestra un diagrama esquemático de una etapa del MOUDI; cada etapa contiene una placa de impacto y una placa con orificios (tabla 2.1), cuyos diámetros determinan la eficiencia en la colecta de partículas. En el equipo, algunas etapas pueden girar mientras que otras permanecen estacionarias, este principio le permite realizar una depositación uniforme de las partículas (Marple et al., 1991).



**Figura 2.6.** Diagrama de una etapa del MOUDI. (Marple et al., 1991)

Tabla 2.1. Tamaños nominales en un impactador de 8 etapas (Marple et al., 1991)

ETAPA	Tamaño nominal ( $\mu\text{m}$ )	Orificios por etapa
0	18	1
1	10.0	3
2	5.6	10
3	3.2	10
4	1.8	20
5	1.00	40
6	0.56	80
7	0.32	900
8	0.18	900

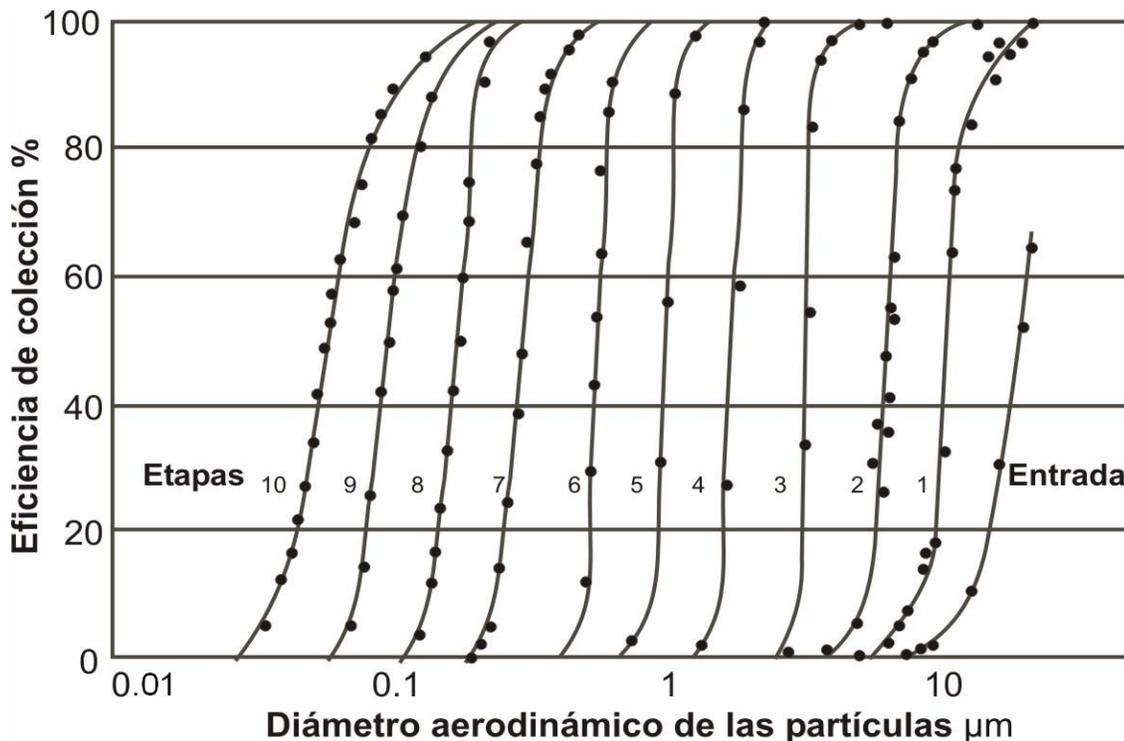
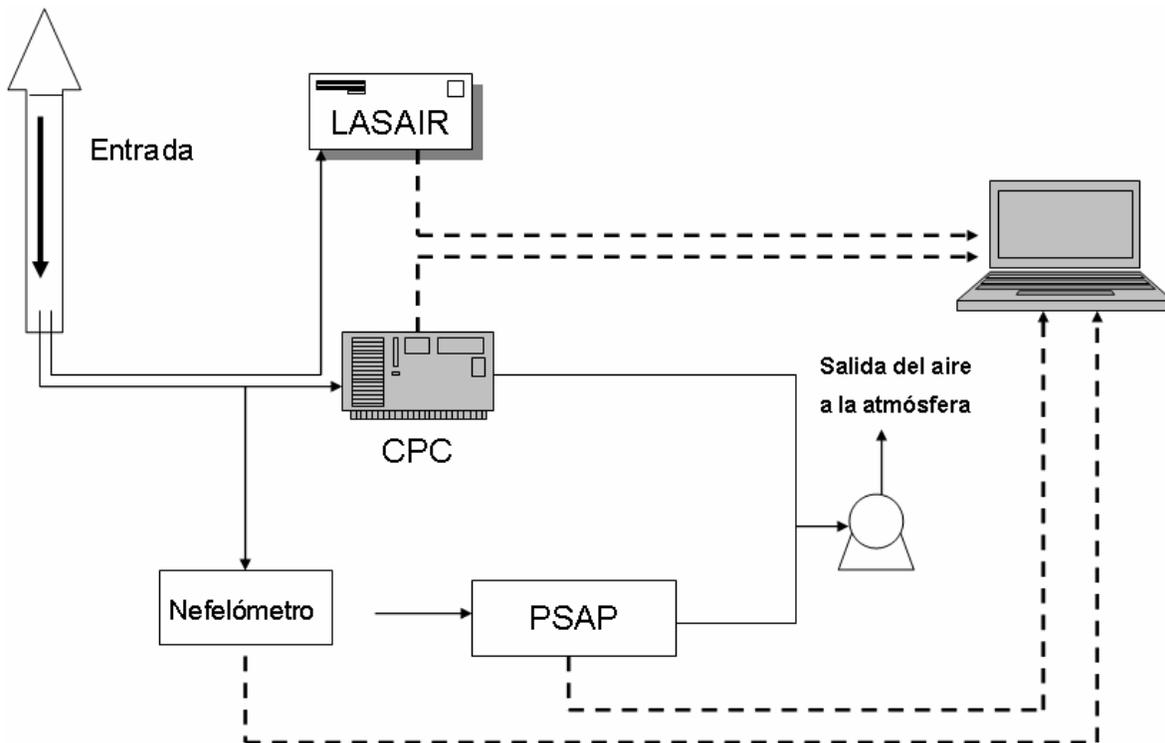


Figura 2.7. Curvas de eficiencia del impactador en cascada MOUDI (Marple et al., 1991).

### 2.3.2. Equipo de medición de propiedades ópticas.

Los equipos usados para la medición de las propiedades ópticas de las partículas, fueron conectados en serie para obtener simultáneamente los coeficientes de absorción y dispersión, en muestras de aire tomadas directamente de la atmósfera. La información registrada por los equipos es enviada a una computadora en donde se puede ver en tiempo real y también sirve como dispositivo de almacenamiento de datos (fig. 2.8).

Los instrumentos trabajan en forma automática y están programados para tomar datos cada minuto. El equipo que mide la absorción es el único que requiere ajustes en ciertos períodos de tiempo durante la medición. El ajuste se hace de acuerdo con el valor de transmitancia que registre el equipo. Cuando este valor se encuentra por debajo de la referencia (0.5) se debe cambiar el filtro.

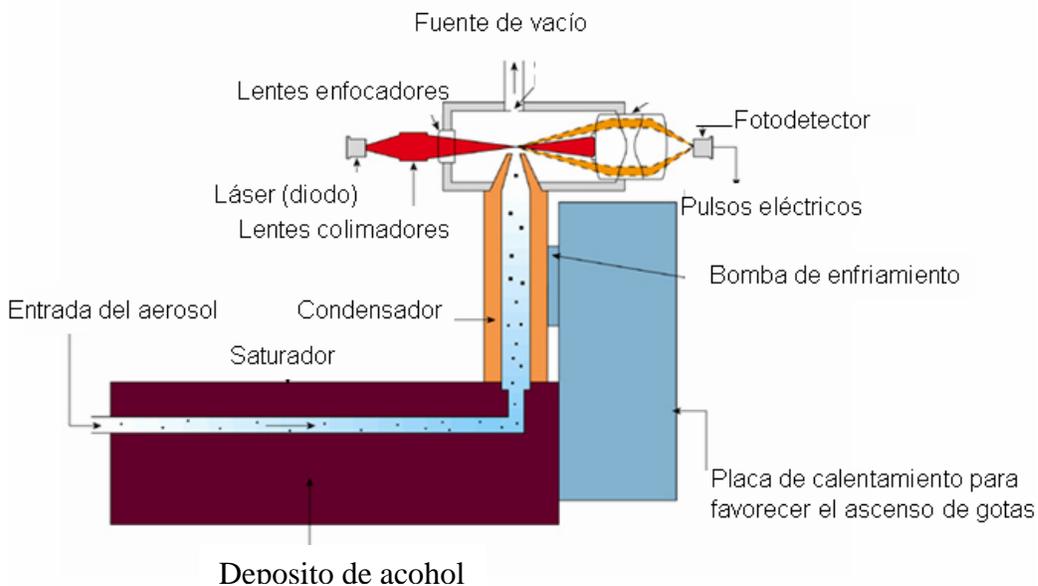


**Figura 2.8.** Diagrama de instalación del equipo para la medición de las propiedades ópticas

A continuación se presenta una breve descripción de los equipos usados para la medición de las propiedades ópticas:

**a) Contador de partículas (Condensation Particle Counter, CPC)**

Este instrumento se utiliza para contar partículas en el intervalo de diámetros de 0.01  $\mu\text{m}$  a 3  $\mu\text{m}$ . Como las partículas con estos tamaños son muy pequeñas, el equipo no las detecta, por ende se emplea una técnica de crecimiento de partícula para aumentar su tamaño. Cuando las partículas entran al equipo, la muestra pasa a través de una placa de saturación en donde hay butanol, que es evaporado para que se mezcle con el flujo de aire muestreado. Después la muestra pasa al interior de un tubo vertical que funciona como condensador, que es enfriado por una bomba termoeléctrica. En esta etapa, el butanol pasa a condiciones de supersaturación y fácilmente se condensa creando gotas de aerosol con un tamaño mayor. Después que la gota sale del tubo de condensación, pasa a través de un contador de partículas óptico, en donde la interacción de la partícula con la luz produce rayos dispersos, los cuales son enfocados hacia un fotodetector y posteriormente se transforman en una señal eléctrica (fig 2.9) (Condensation Particle Counter. Manual de instrucción. Modelo 3010, TSI Inc.).

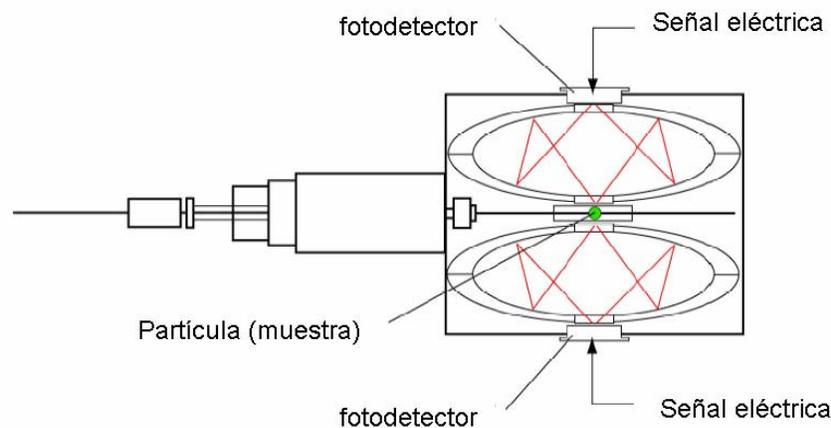


**Figura 2.9.** Diagrama que ilustra el funcionamiento del CPC (Condensation Particle Counter. Manual de instrucción. Modelo 3010, TSI Inc.)

### b) Contador óptico de partículas (LASAIR II)

Es un equipo empleado para determinar la concentración de partículas con diámetros de 0.3  $\mu\text{m}$ , 0.5  $\mu\text{m}$ , 1.0  $\mu\text{m}$ , 5.0, 10.0  $\mu\text{m}$  y 25.0  $\mu\text{m}$ . Para realizar el conteo, el equipo usa una técnica óptica, la cual se basa en medir la cantidad de luz dispersada por una partícula (Fig. 2.10). El LASAIR posee una bomba de succión que le permite extraer continuamente muestras de aire directamente desde la atmósfera. La parcela de aire pasa por una cámara de análisis en donde se irradia con luz generada por un láser de diodo. La radiación es dispersada en todas las direcciones y se detecta con una serie de espejos ubicados en diferentes ángulos, los cuales enfocan la luz hacia un fotodetector.

El fotodetector convierte el haz de luz dispersada por cada partícula en un pulso de energía eléctrica. La altura de la señal corresponde al tamaño de las partículas y el número de pulsos equivale a su concentración. Para que esta determinación sea posible, se ha elaborado previamente una curva de calibración con esferas de látex que se inyectan al equipo como un aerosol monodisperso (Manual de operación LASAIR II).



**Figura 2.10.** Diagrama que ilustra el funcionamiento del contador de partículas óptico (LASAIR II).

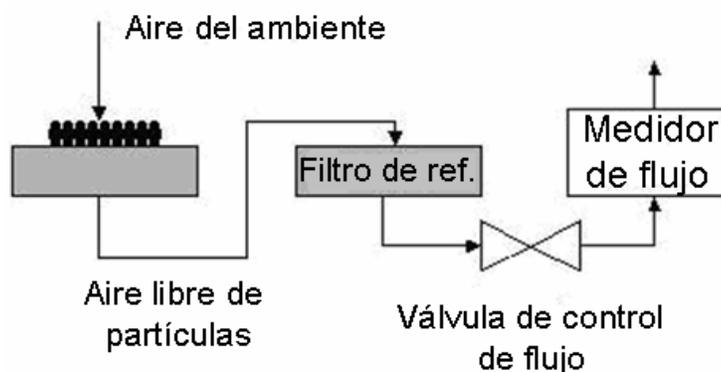
**c) Fotómetro de absorción (Particle Soot / Absorption Photometer, PSAP)**

El PSAP se utiliza para medir en tiempo real el coeficiente de absorción ( $\sigma_{Abs}$ ), con el que se puede estimar la concentración de hollín en un determinado lugar (Fig. 2.11a). El principio de operación del equipo se basa en la técnica de platos integrados (Bond et al., 1999), en donde se mide la transmitancia que se produce después de irradiar las partículas que son colectadas en un filtro de cuarzo de 10 mm (marca Pallflex) (Fig. 2.11b)

La intensidad de la luz transmitida se relaciona con el coeficiente de absorción mediante la siguiente expresión:

$$\sigma_{Abs} = \frac{A}{V} \ln \left( \frac{I}{I_0} \right)$$

Donde  $I$  e  $I_0$  son las intensidades de la radiación transmitida y de la incidente, respectivamente,  $A$  es el área que ocupan las partícula en el filtro y  $V$  es el volumen de la muestra de aire que ingresa al equipo (Baumgardner, 2007). El PSAP requiere una bomba de vacío que le permita alcanzar un flujo de muestreo de  $2 \text{ Lmin}^{-1}$  y debe usar un diodo emisor de luz verde ( $\lambda = 565 \text{ nm}$ ). Este equipo puede determinar valores del coeficiente de absorción en el intervalo de  $1 \times 10^{-2} \text{ m}^{-1}$  a  $1 \times 10^{-7} \text{ m}^{-1}$ . (Particle Soot / Absorption Photometer, Radiance Research Manual de Operación).

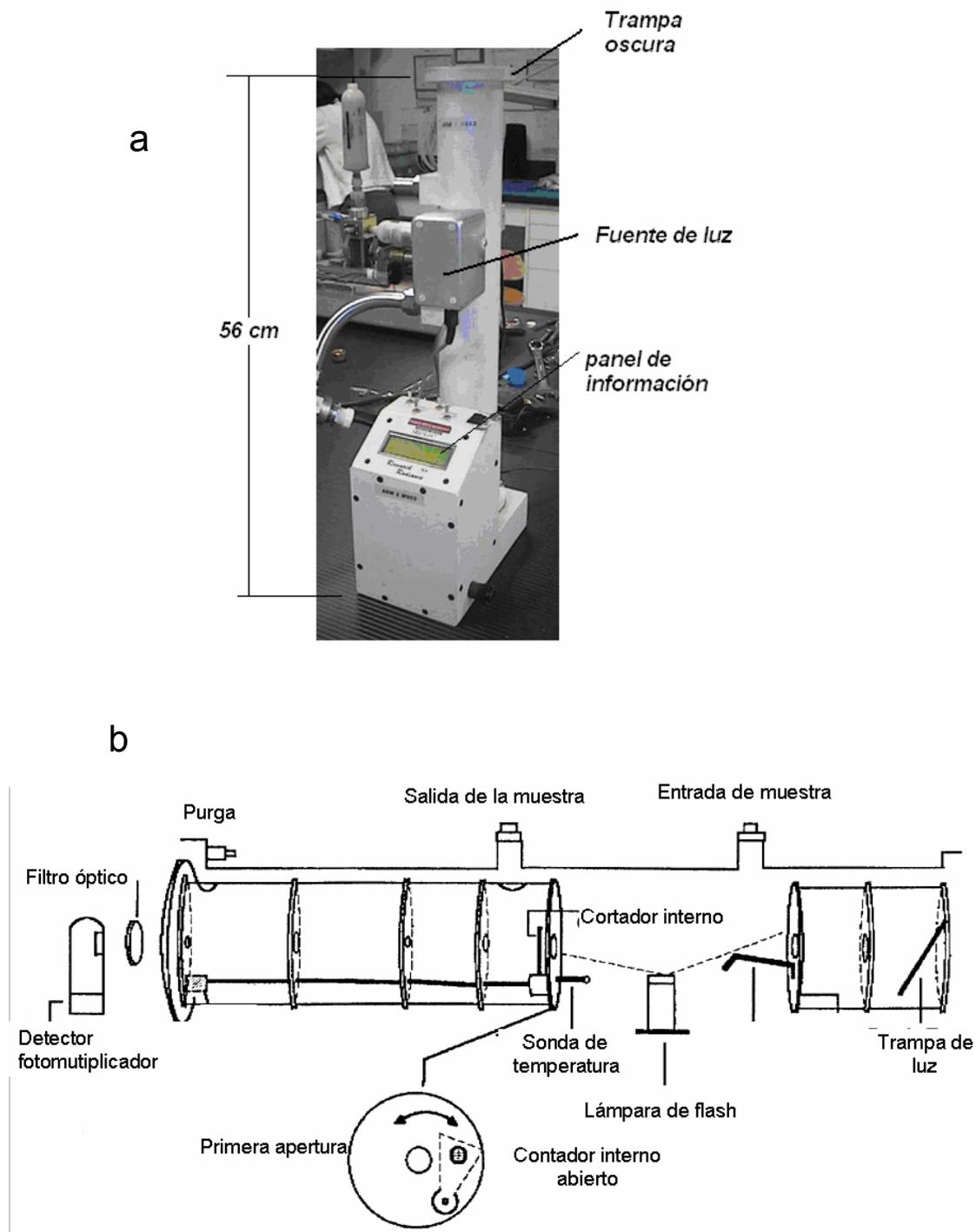


**Figura 2.11. a)** imagen del PSAP. **b)** Esquema de funcionamiento del aparato que mide el coeficiente de absorción ( $\sigma_{Abs}$ ) PSAP.

#### d) El nefelómetro

Este equipo se usa para realizar mediciones del coeficiente de dispersión ( $\sigma_{Dps}$ ) de una muestra de aire en tiempo real. Su diseño se basa en un cilindro de radio 7.0 cm, con 56 cm de largo. Cuenta con una cámara de análisis, en donde hay una lámpara que irradia la muestra con un haz de luz de longitud de onda de 530 nm. En la base del cilindro se encuentra un fotomultiplicador, que mide la luz dispersada por los aerosoles dentro de la cámara.

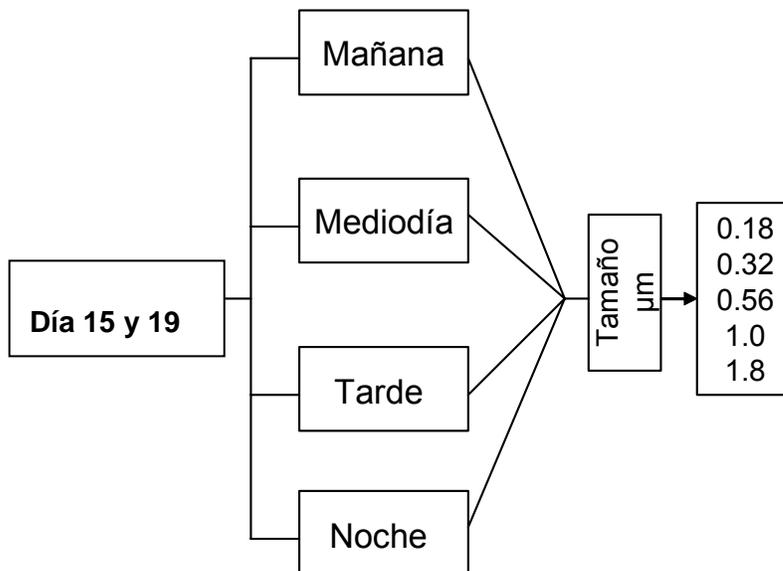
El nefelómetro puede registrar medidas del coeficiente de dispersión en el intervalo de  $1 \times 10^{-6} \text{m}^{-1}$  a  $1 \times 10^{-3} \text{m}^{-1}$ , también cuenta con sensores de humedad, presión y temperatura que corrigen las variaciones en las mediciones por efecto de la dispersión del aire (Nephelometer, Radiance Research, Manual de Operación).



**Figura 2.12.** a) Nefelómetro (*Radiance Research M903*) usado en la medición coeficiente de dispersión) b) partes del nefelómetro.

## 2.4 Obtención de imágenes de partículas

Todas las imágenes de las partículas fueron obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), marca Philips, modelo CM200. Se consiguieron aproximadamente 2500 fotografías, de tal forma que cada una cada una mostrara la imagen de 4 ó 5 partículas. Para cada horario en ambos días, se obtuvo aproximadamente 312 imágenes y para cada tamaño de partículas se realizaron aproximadamente 62 micrografías. Al mismo tiempo, se realizó el análisis elemental de las partículas mediante espectros por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés), que fueron generados con un detector marca EDAX<sup>®</sup> acoplado al TEM. En el diagrama de la figura 2.13 se representa el programa de muestreo en los días seleccionados: 15 y 19 de marzo.



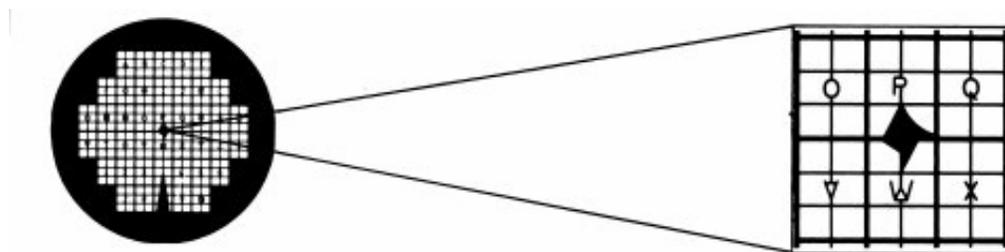
**Fig. 2.13.** Periodos del día y los tamaños de partículas seleccionados para el muestreo.

El proceso completo para obtener una imagen y su espectro tarda alrededor de 50 minutos debido al acondicionamiento del equipo, ubicación de la partícula en la rejilla y posterior optimización de la imagen. Por motivos de infraestructura y limitaciones de tiempo solo se obtuvieron EDS para las partículas con diámetro de 0.18  $\mu\text{m}$  y 1.8  $\mu\text{m}$ .

### 2.4.1 Rejillas de microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las partículas atmosféricas colectadas, poseen diámetros muy pequeños que van de 0.18  $\mu\text{m}$  a 1.8  $\mu\text{m}$ . Son tamaños muy pequeños y por lo tanto no es fácil observarlas a simple vista y tampoco se puede manipularlas o hacerles un tratamiento para su posterior análisis. Debido a esto fue necesario usar rejillas de microscopía TEM (fig. 2.14). Éstas poseen diámetros entre los 2.3mm y 3.05 mm, que las hace adecuadas para ser colocadas en el porta muestras de un microscopio TEM.

Para el muestreo de las partículas en este trabajo se usaron rejillas *Gilder* de cobre con diámetro de 3.05 mm y con una malla de 200 orificios. Antes de usarlas fueron recubiertas con una membrana polimérica de colodión (nitrato de celulosa). El objetivo de esta membrana es servir como soporte para que las partículas se depositen sobre ella durante el muestreo. El colodión es recomendado para este tipo de análisis porque es conductor y transparente al haz del microscopio electrónico (Yacamán y Reyes-Gasga, 1995).



**Figura 2.14.** Imagen de alta resolución de una rejilla de microscopía TEM.

### **2.4.2 Microscopio de transmisión electrónica (TEM)**

El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), es un instrumento que permite obtener una imagen aumentada de la muestra, mediante el efecto de los electrones primarios que la atraviesan (Fig. 2.15). El TEM se utiliza para analizar objetos ultradelgados por lo general menores de 200 nm. La resolución de la imagen depende de la muestra y del espesor de las lentes ópticas y suele ser del orden de 1-2 nm. Si una muestra es muy delgada y la energía de los electrones incidente es suficientemente alta, la mayoría de los electrones pasarán a través de la muestra con alguna pérdida de energía. Los electrones que logran atravesar la muestra forman la imagen del objeto, la cual se puede visualizar en una pantalla fluorescente o puede quedar registrada en una placa fotográfica. La imagen obtenida de esta manera se denomina micrografía electrónica convencional y es básicamente el resultado de la dispersión, la absorción y la difracción de los electrones (Yacaman y Reyes-Gasga, 1995).

Para facilitar la comprensión de la estructura de un TEM puede considerarse que está formado por un sistema de iluminación y un sistema de formación de imagen.

#### **Sistema de iluminación**

##### **a) Cañón o fuente de electrones**

A diferencia del microscopio óptico, que utiliza como fuente de iluminación la luz, el microscopio electrónico utiliza un haz de electrones, cuya emisión se produce por calentamiento de un filamento de tungsteno. Los electrones son acelerados por una diferencia de potencial aplicada entre el cátodo y el ánodo y concentrados por el cilindro de Wehnelt, que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste (Yacaman y Reyes-Gasga, 1995).

##### **b) Lentes condensadores**

El microscopio electrónico posee dos lentes condensadores; el primero se utiliza para disminuir el tamaño del haz de electrones proveniente del cañón, lo que aumenta la resolución y evita el bombardeo innecesario que puede dañar

la muestra. El segundo condensador, se utiliza para variar el ángulo de irradiación y cambiar la luminosidad del campo de observación, evitando el bombardeo excesivo de la muestra.

**c) Cámara de la muestra**

La cámara de muestra, es el sitio donde se coloca el material que se va a observar, además cuenta con un sistema móvil, que facilita la ubicación de una región específica en la muestra.

**Sistema de formación de imagen**

**a) Lente objetivo**

Igual que en el microscopio de luz, es el más importante del sistema ya que se encarga de formar la imagen y por tanto determina la resolución y el contraste de la misma.

**b) Lente intermedio**

Su función es aumentar la imagen formada por el lente objetivo. Este lente permite observar la información que está en el plano imagen ó la que está en el plano focal posterior del lente objetivo, dependiendo del enfoque de la misma.

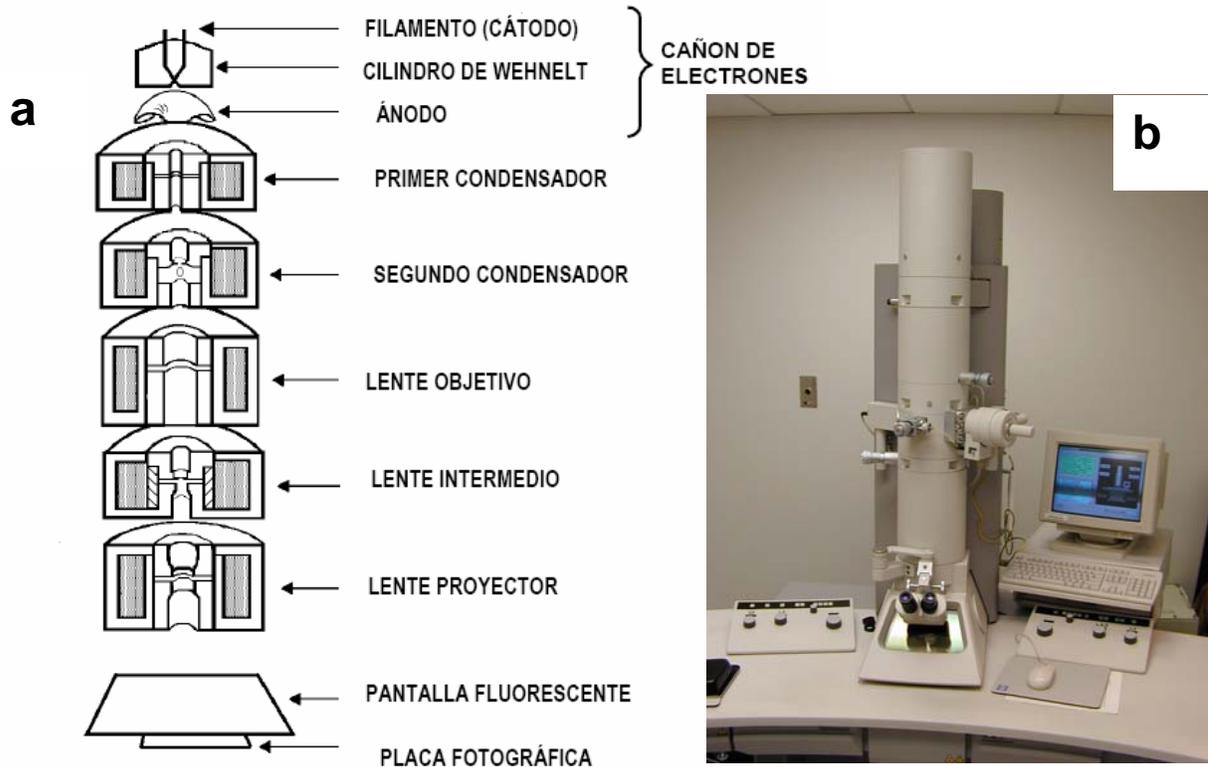
**c) Lente proyector**

Los microscopios electrónicos poseen varios lentes proyectores, que permiten un aumento final de la imagen.

**d) Sistema de observación y registro de la imagen**

La imagen se observa sobre una placa fluorescente, que transforma en luz la energía de los electrones que chocan contra ella. En general, las pantallas son de color verde o amarillo, debido a la mayor sensibilidad del ojo humano hacia estos colores. El registro permanente de la imagen, se obtiene mediante el uso de placas fotográficas o se captura digitalmente.

Para el funcionamiento del TEM es necesario obtener un alto vacío, que se logra usando una bomba criogénica de N<sub>2</sub> (líquido), que permite obtener un mejor nivel de vacío y evita contaminación de la muestra y la columna.



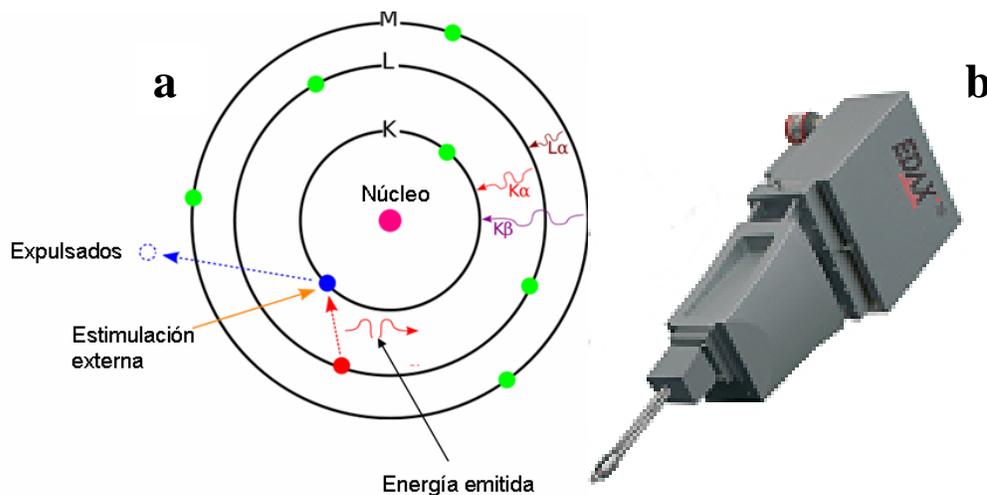
**Figura 2.15.** a) diagrama en bloques del Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM). b) fotografía del TEM usado (Philips CM200)

### 2.4.3 Espectroscopía por dispersión de energía (EDS).

Es una técnica semicuantitativa utilizada para el análisis elemental o caracterización química de una muestra. Al igual que en todas las técnicas de espectroscopia, se basa en el estudio de una muestra mediante la interacción de la radiación electromagnética con la materia, en donde se analizan los rayos X que ésta emite, en respuesta al impacto que recibe de la radiación electromagnética. Con esta técnica se puede hacer una buena caracterización química elemental, porque utiliza el principio fundamental, de la emisión de rayos X característicos de

cada elemento, debido a su estructura atómica única (Yacamán y Reyes-Gasga, 1995).

Para estimular la emisión de los rayos X característicos en una muestra, un haz de alta energía de partículas cargadas (protones, electrones, o un haz de rayos X), se debe hacer incidir en el centro de la muestra. Los átomos dentro de la muestra contienen electrones no excitados, ubicados en niveles de energía permitidos. Cuando incide la radiación, un electrón en el nivel de energía K, es expulsado generando un espacio vacío, que se llena rápidamente por un electrón procedente de un nivel L de mayor energía. La diferencia de energía en este cambio de niveles, es emitida en forma de rayos X, los cuales son detectados por un espectrómetro por dispersión de energía (Fig 2.16). (Yacamán y Reyes-Gasga, 1995).



**Figura 2.16.** a) Representación de la energía emitida por los electrones en los niveles de energía K, L y M de un átomo. b) Imagen del detector EDAX<sup>®</sup> acoplado al microscopio electrónico de transmisión

## 2.5 Análisis digital de imágenes

### a) Obtención de las coordenadas de perímetro

Después de obtener las imágenes de las partículas con el microscopio electrónico de transmisión TEM, éstas son analizadas usando el programa de análisis digital *Scion® Image*. Este programa está disponible al público y se puede descargar libremente de Internet (<http://www.scioncorp.com/>). *Scion* permite optimizar la imagen eliminando elementos innecesarios que se encuentran junto al contorno de la partícula. Después de la optimización, es posible extraer las coordenadas del perímetro de un objeto en la imagen. Adicionalmente el programa permite calcular el área, y la longitud del perímetro. Todo esto se realiza mediante un proceso denominado “Thresholding” en donde la imagen es segmentada en pequeños elementos cuya magnitud se mide en píxeles.

Después de realizar la división de la imagen, el programa reconoce el espacio y el borde que ocupa la partícula, mediante la diferenciación de colores en la escala de grises. Es decir, la partícula es pintada usando el color negro intenso, mientras que el fondo permanece de blanco. De esta forma se detecta todo lo que esté subrayado de negro. Después que se ha realizado este proceso, el programa genera las coordenadas de perímetro de la partícula en el plano X-Y, las cuales se pueden exportar como un archivo de texto.

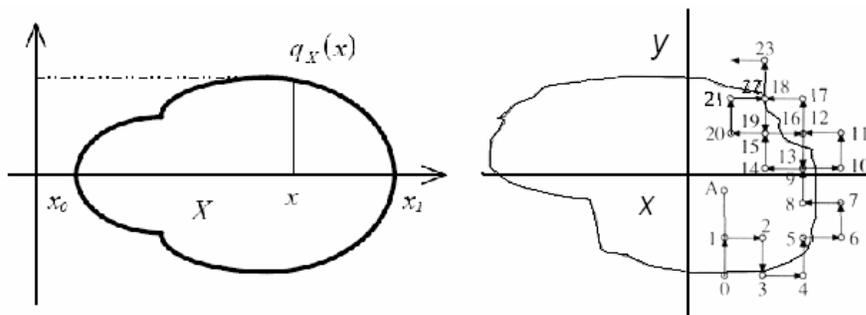
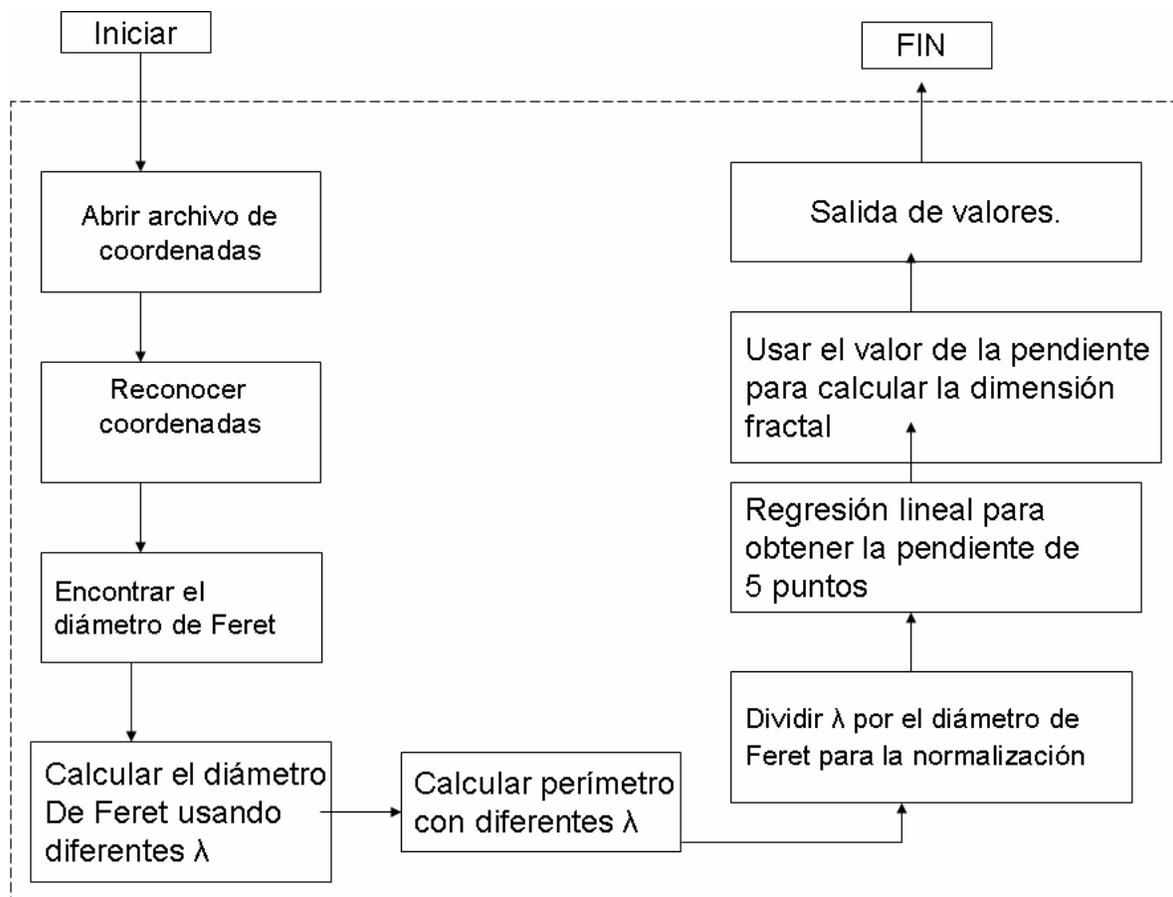


Figura 2.17. Extracción de las coordenadas x-y en dos diferentes partículas.

**b) Cálculo de la dimensión fractal**

El cálculo de la dimensión fractal se realizó usando un código escrito en Fortran, el cual fue desarrollado en la Universidad de Connecticut (Mamani-Paco 2004). Este programa calcula la pendiente del gráfico de Richardson, usando como datos de entrada las coordenada X-Y de las partículas que previamente fueron extraídas con el programa *Scion image*. En la figura 2.18 se puede ver un diagrama de flujo general de la estructura del programa y en el anexo 4, se muestra la secuencia completa del código.



**Figura 2.18.** Diagrama de flujo general del código escrito en Fortran para calcular la dimensión fractal.

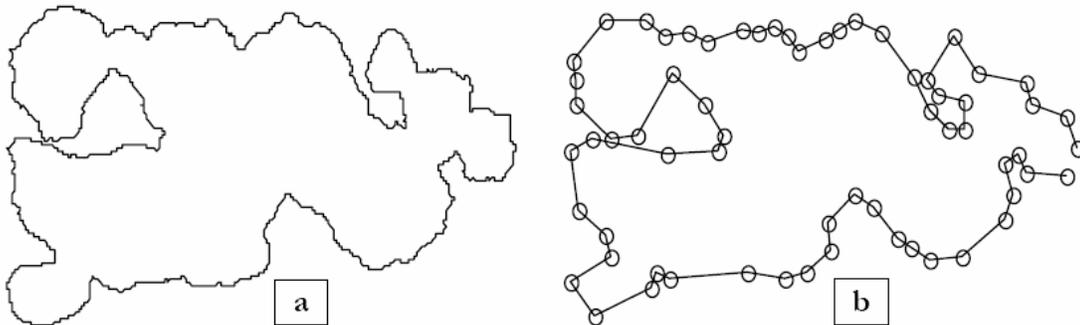
Para calcular la dimensión fractal con el código en Fortran, primero se debe abrir el archivo de las coordenadas X-Y de la partícula; este archivo debe estar guardado en formato de texto (.txt). Luego el programa procede a encontrar el

diámetro de Feret ( $D_{\text{fet}}$ ) de la partícula. Ésta es una medida (con unidades en píxeles) que se asigna al mayor tamaño de una partícula con forma irregular, la cual se usa para calcular los diferentes valores de  $\lambda$ .

Con los valores de  $\lambda$ , se procede a realizar mediciones del perímetro de la partícula como se representa en la figura 2.19b. El programa escoge un punto arbitrario del contorno ( $x_0, y_0$ ) y calcula la distancia para su punto más cercano ( $x_1, y_1$ ) mediante la expresión:

$$d_i = \sqrt{(x_1 - x_0)^2 + (y_1 - y_0)^2}$$

El programa hace cálculos sucesivos de distancia, con cada punto de coordenada ( $x, y$ ) en el gráfico hasta que abarca todo el perímetro. Posteriormente realiza la suma de todas las distancias  $d_i$  calculadas, para obtener el valor total de perímetro y finalmente, realiza una regresión lineal para obtener la pendiente del gráfico de Richardson y calcular el valor de la dimensión fractal de la partícula.



**Figura 2.19.** a) Perímetro de una partícula extraído de la imagen digital tomada con un TEM, b) Descripción del perímetro de la partícula mediante pequeños segmentos ( $\lambda$ ).

### CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### 3.1 Concentración de partículas

Durante toda la campaña se realizaron mediciones de la concentración de partículas con diámetros de 0.3 µm, 0.5 µm, 1.0 µm, 5.0 µm, 10 y 25 µm. El equipo (LASAIR) empleado para la obtención de los datos se configuró para realizar mediciones en cada minuto, con el fin de adquirir un número de datos representativos que permitieran ver el comportamiento de las partículas en el sitio T1.

En las figuras 3.1.1 y 3.1.2 se muestran las series de tiempo de la concentración de partículas. En ellas se observa una fuerte variación diurna, presentando valores máximos en los horarios de la mañana y de la noche. Estas variaciones, coinciden con los patrones de tránsito vehicular y están influenciadas por las condiciones meteorológicas que se presentan en los diferentes horarios del día. En las series de tiempo de las figuras 3.1.1 y 3.1.2 es importante destacar el aumento en la concentración de partículas que ocurre en los días 9, 19 y 20 (julianos 68, 78, y 79) en donde hubo IPC (Tabla 3.1). Este aumento coincide con la dirección que presentaron los vientos en estos días, (anexo 1) lo cual indica que posiblemente algunas partículas pudieron haber llegado en pluma de contaminación proveniente de la ciudad de México.

**Tabla 3.1.** Valores promedio de la concentración de partículas con diámetros de 0.3 µm, 0.5 µm, 1.0 µm, 5.0 µm, 10 µm y 25 µm

Días		Promedio de la concentración de partículas (partícula/cm <sup>-3</sup> )					
		0.3µm	0.5µm	1µm	5µm	10µm	25µm
IPC	9	2.50E+05	4.62E+04	1.28E+04	7.20E+02	1.24E+02	5.03
	19	2.08E+05	2.89E+04	1.25E+04	6.69E+02	1.27E+02	4.57
	20	2.05E+05	2.27E+04	7.31E+03	3.72E+02	7.81E+01	2.19
no IPC	14	2.70E+05	5.29E+04	5.67E+03	2.11E+02	4.25E+01	1.18
	15	2.54E+05	5.20E+04	8.54E+03	3.30E+02	7.51E+01	2.07

Otro aspecto a destacar en el comportamiento de las series de tiempo de las figuras 3.1.1 y 3.1.2, es la disminución en la concentración de partículas que ocurre en la última semana de la campaña. Esta reducción se debe al estado del tiempo que se presentó durante estos días, pues hubo eventos de lluvias en

el sitio de muestreo que afectaron la concentración de partículas. Como bien se sabe, las lluvias son mecanismos de depósito húmedo, que favorece la reducción en la concentración de partículas (Sanfield y Pandis, 1998).

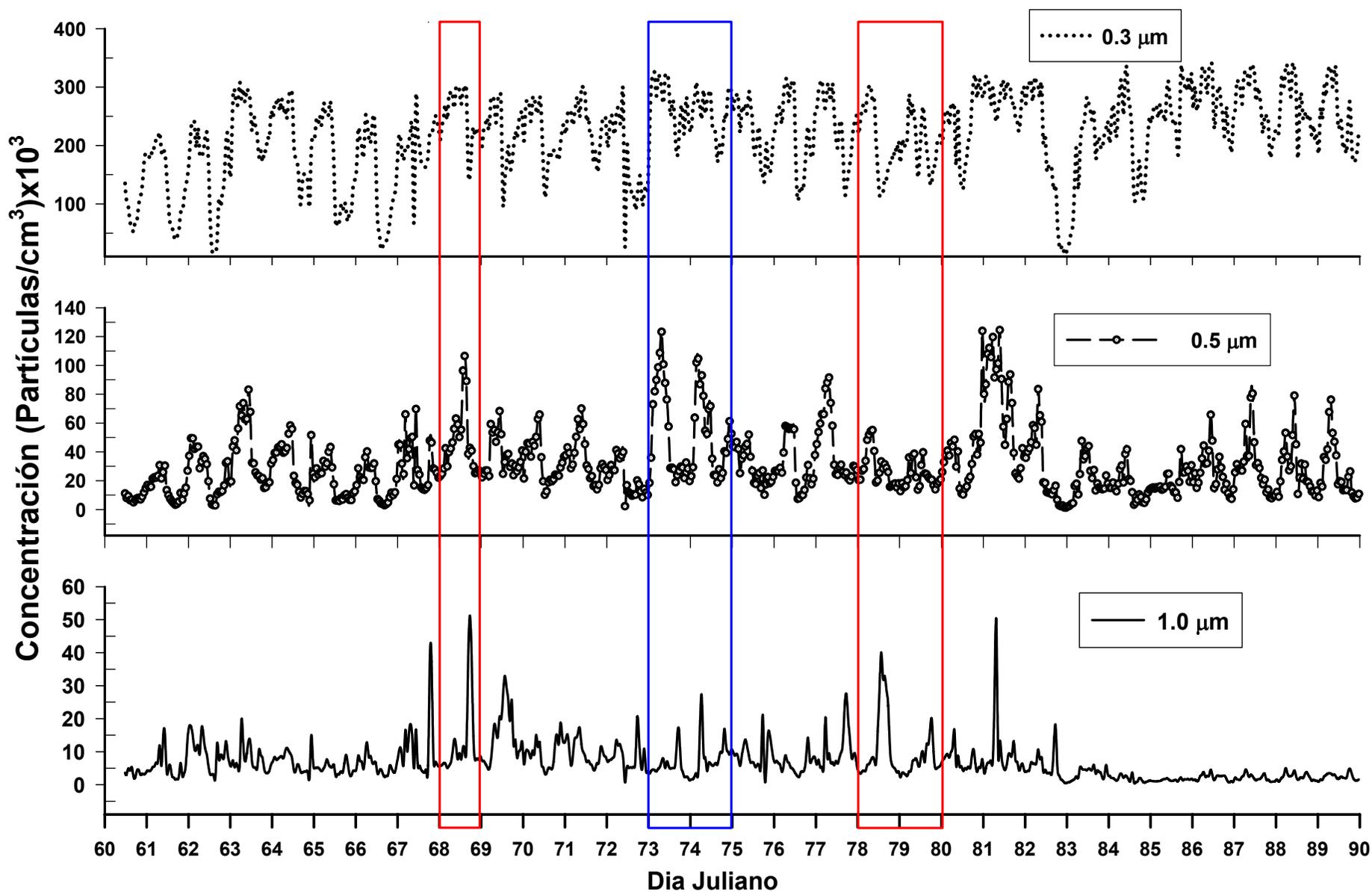
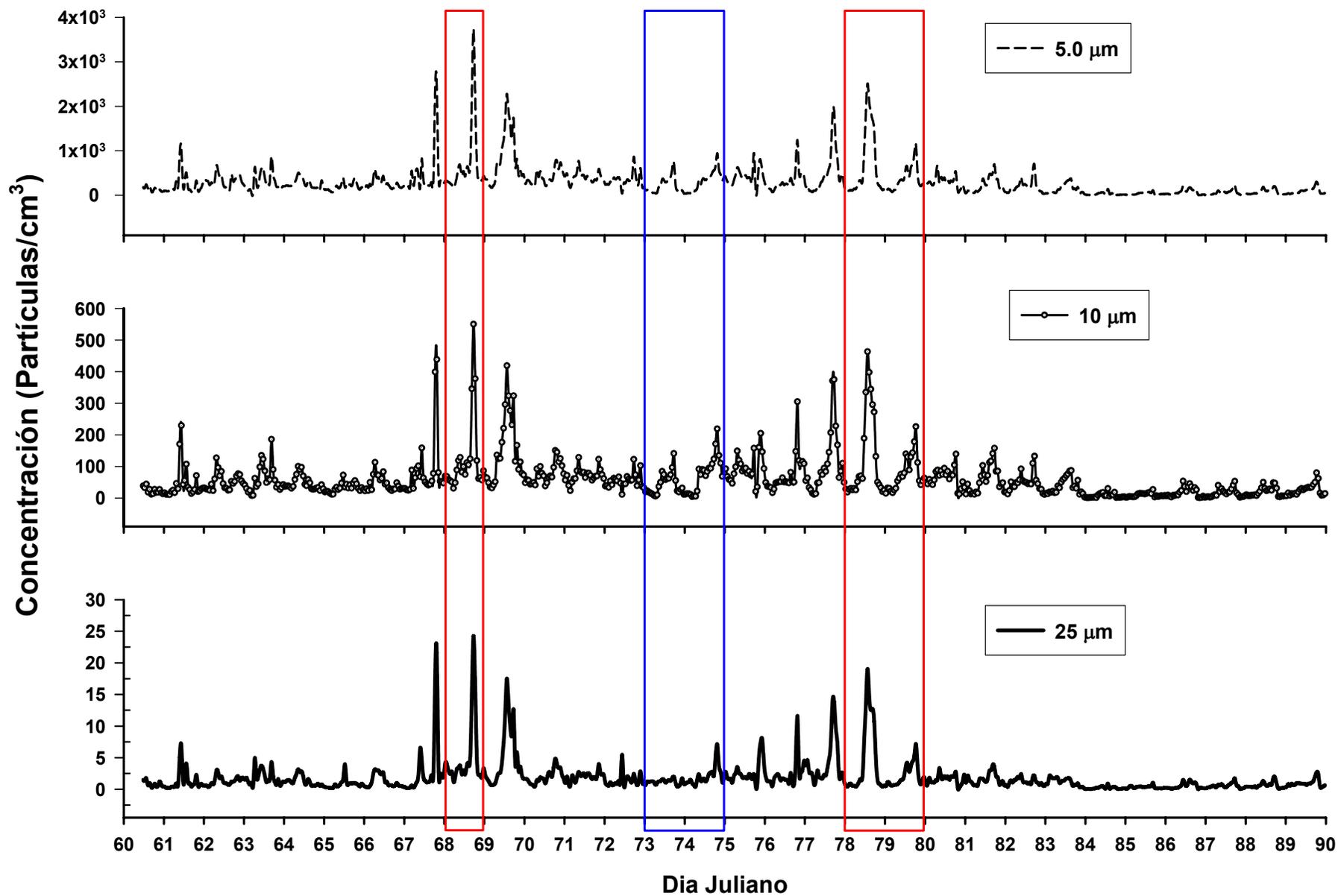


Fig. 3.1.1. Series de tiempo de la concentración de partículas de a) 1.0 μm, b) 5.0 μm, c) 1.0 μm. Las áreas marcadas con rojo corresponden a los días con influencia y el área demarcada con azul a los días sin influencia de la pluma de contaminantes.

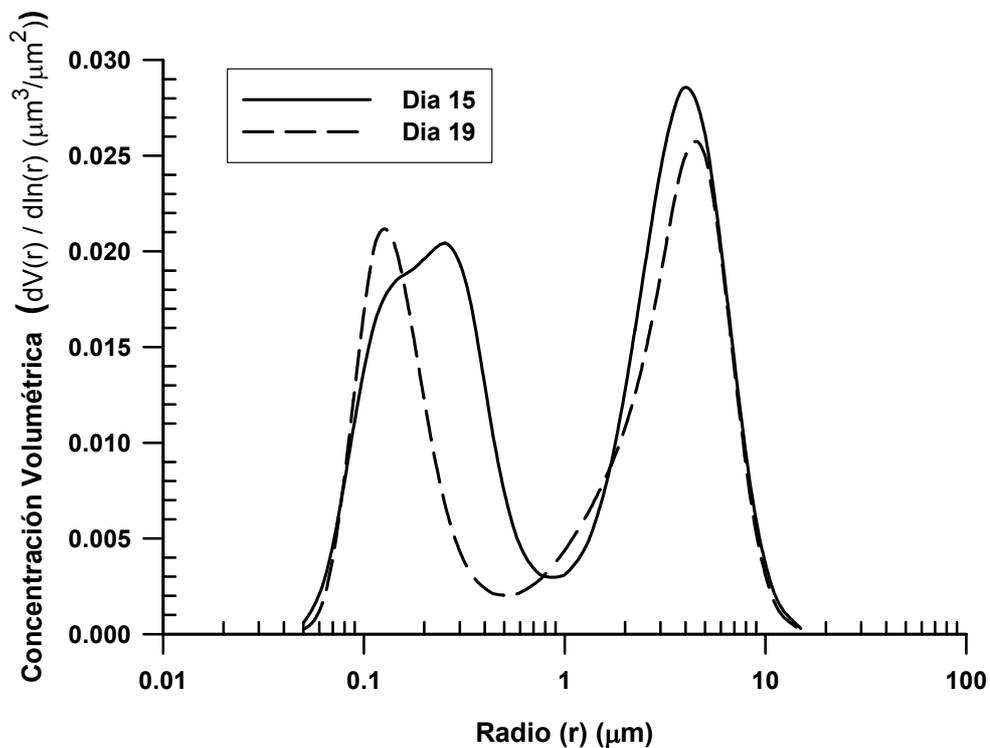


**Fig. 3.1.2.** Series de tiempo de la concentración de partículas de a) 5.0 μm, b) 10 μm, c) 25 μm. Las áreas marcadas con rojo corresponden a los días con influencia y el área demarcada con azul a los días sin influencia de la pluma de contaminantes.

### 3.1.1 Distribución por tamaños de partícula en el sitio T1

La distribución por tamaño que se muestra en la figura 3.1.3; fue construida con información obtenida de la base de datos de la red óptica terrestre de monitoreo de aerosoles (AERONET, por sus siglas en inglés).

Las distribuciones en la figura 3.1.3 fueron graficadas en dos días representativos de la campaña, día 15 en donde no hubo IPC y 19 de marzo con IPC procedente de la ciudad de México. En esta figura se observa que ambas distribuciones son bimodales, con concentración volumétrica máxima para las partículas gruesas (>2.5  $\mu\text{m}$ ) y mínimas en las partículas finas.



**Fig. 3.1.3.** Distribución volumétrica por tamaños de partículas en Tecamac (T1) en los días 15 y 19 de Marzo.

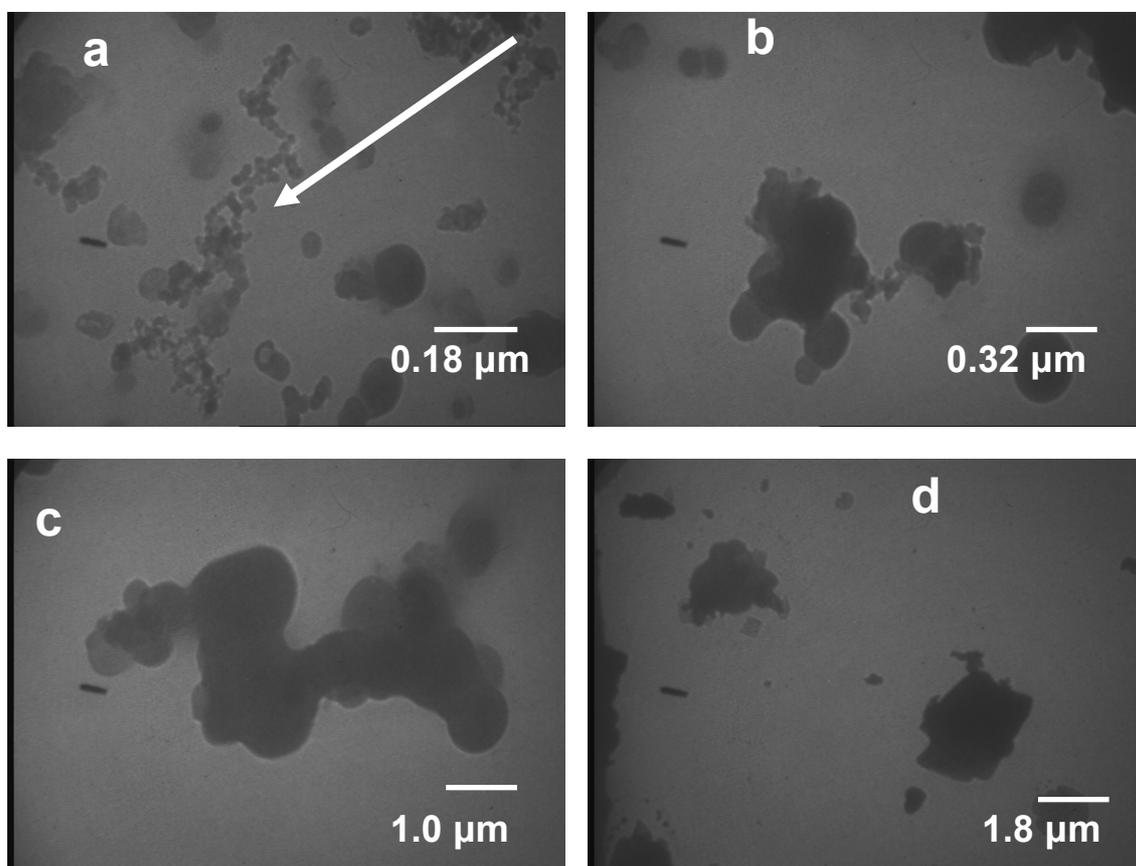
La concentración predominante de partículas gruesas, se debe a que la zona de estudio esta rodeada por terrenos baldíos y zonas agrícolas las cuales por acción del viento pudieron poner polvos en la atmósfera. Por otra lado, la fracción de partículas finas ( $<1.0 \mu\text{m}$ ) es resultado de la actividad antropogénica en la zona, vehículos que transitan por la avenida principal y probablemente partículas acarreadas en la pluma.

La diferencia en la concentración de partículas finas entre los días 15 y 19, posiblemente es el resultado del proceso de transporte de contaminantes atmosféricos en la pluma. Bien se sabe que en la zona urbana de la Ciudad de México se produce una alta concentración de partículas finas debido a emisiones de autos y por los procesos de formación gas-partícula. En el día 19 la pluma afectó la atmósfera del sitio de muestreo, transportando partículas finas que causaron un ligero aumento en su concentración.

### 3.2 Imágenes y composición elemental de partículas.

Las imágenes de las partículas atmosféricas fueron obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión (TEM) y la composición elemental se determinó con un analizador de Rayos "X" (EDS).

Las imágenes revelan la morfología de las partículas y confirman que se encuentran en la atmósfera en formas complejas. Además se observan variaciones morfológicas influenciadas por la fuente de emisión, la composición elemental y por el tiempo de residencia en el aire (fig. 3.2.1).



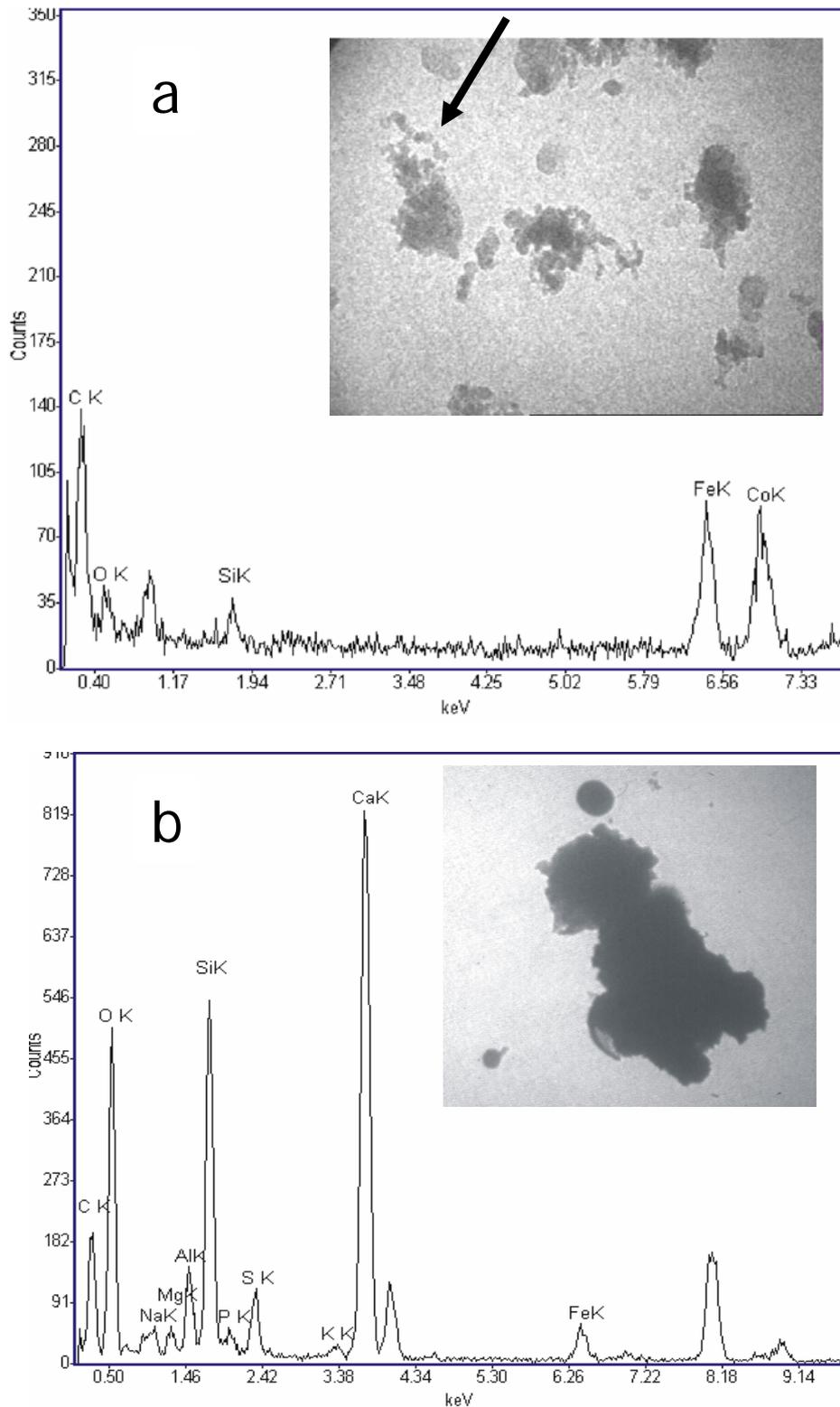
**Fig. 3.2.1.** Ejemplos de imágenes de partículas tomadas con un microscopio de transmisión de electrones (TEM) en T1. Marzo 15 de 2007. **a)**  $d_a = 0.18 \mu\text{m}$ , **b)**  $d_a = 0.32 \mu\text{m}$ , **c)**  $d_a = 1.0 \mu\text{m}$ , **d)**  $d_{50} = 1.8 \mu\text{m}$ .

En la figura 3.2.1 se muestra imágenes de partículas colectadas en cuatro etapas del MOUDI: etapa 8 ( $d_a = 0.18 \mu\text{m}$ ), etapa 7 ( $d_a = 0.32 \mu\text{m}$ ), etapa 5 ( $d_a = 1.0 \mu\text{m}$ ) y etapa 4 ( $d_a = 1.8 \mu\text{m}$ ), todas las partículas tienen formas irregulares y no es fácil asignarles una estructura a simple vista. En la imagen 3.2.1a se

muestran las partículas con diámetro aerodinámico ( $d_a$ ) de 0.18  $\mu\text{m}$  que son las más pequeñas que se pueden colectar en el MOUDI. En esta imagen hay varias partículas con diferentes formas (unas más irregulares que otras), pero es importante destacar la estructura de la partícula señalada con la flecha blanca, la cual está compuesta de diminutas esférulas que se unen formando agregados o cadenas. Esta es la estructura típica que presenta el material carbonoso que proviene del proceso de combustión de biomasa o combustibles fósiles. A estas partículas se les denomina hollín y están formadas de carbono orgánico y elemental (Seinfeld y Pandis 1998). En las imágenes b, c y d de la misma figura se ven aglomerados unidos con otros más compactos. Esto es resultado de la interacción entre las partículas y se convierte en una evidencia de que se presentan en dos estados de mezcla: externa e interna (Seinfeld y Pandis, 1998).

Las imágenes obtenidas con el TEM y sus correspondientes espectros de rayos X (EDS), (figura 3.2.2), muestran que las partículas son agregados de mezcla interna. En la tabla 3.2.1 se puede observar la composición porcentual de los elementos presentes en cada partícula. Claramente se ve que la más pequeña ( $d_a=0.18 \mu\text{m}$ ) posee el mayor porcentaje de carbono elemental 21.7%, presentando además porcentajes altos de Fe y Co, lo cual indica que posiblemente provienen del desgaste de piezas mecánicas de los automóviles, o de un proceso metalúrgico realizado cerca de la zona.

La partícula con  $d_a = 1.8 \mu\text{m}$ , contiene porcentajes bajos de oxígeno y carbono, además presenta K, que es un marcador de la quema de biomasa y otros elementos como: Si, Na, Ca y Al, los cuales se encuentran con mayor abundancia en suelos y rocas arcillosas (Seinfeld y Pandis, 1998). Esta composición y su morfología indican que la partícula posiblemente proviene de la actividad agrícola que se realizó en áreas cercanas al sitio de muestreo.



**Fig. 3.2.2.** Imágenes de partículas tomadas con un microscopio de transmisión de electrones (TEM) y sus correspondientes espectros de EDS, para partículas con diámetros aerodinámicos de **a)**  $d_a = 0.18 \mu\text{m}$ , **b)**  $d_a = 1.8 \mu\text{m}$  (muestreo en la mañana de Marzo 15 de 2007).

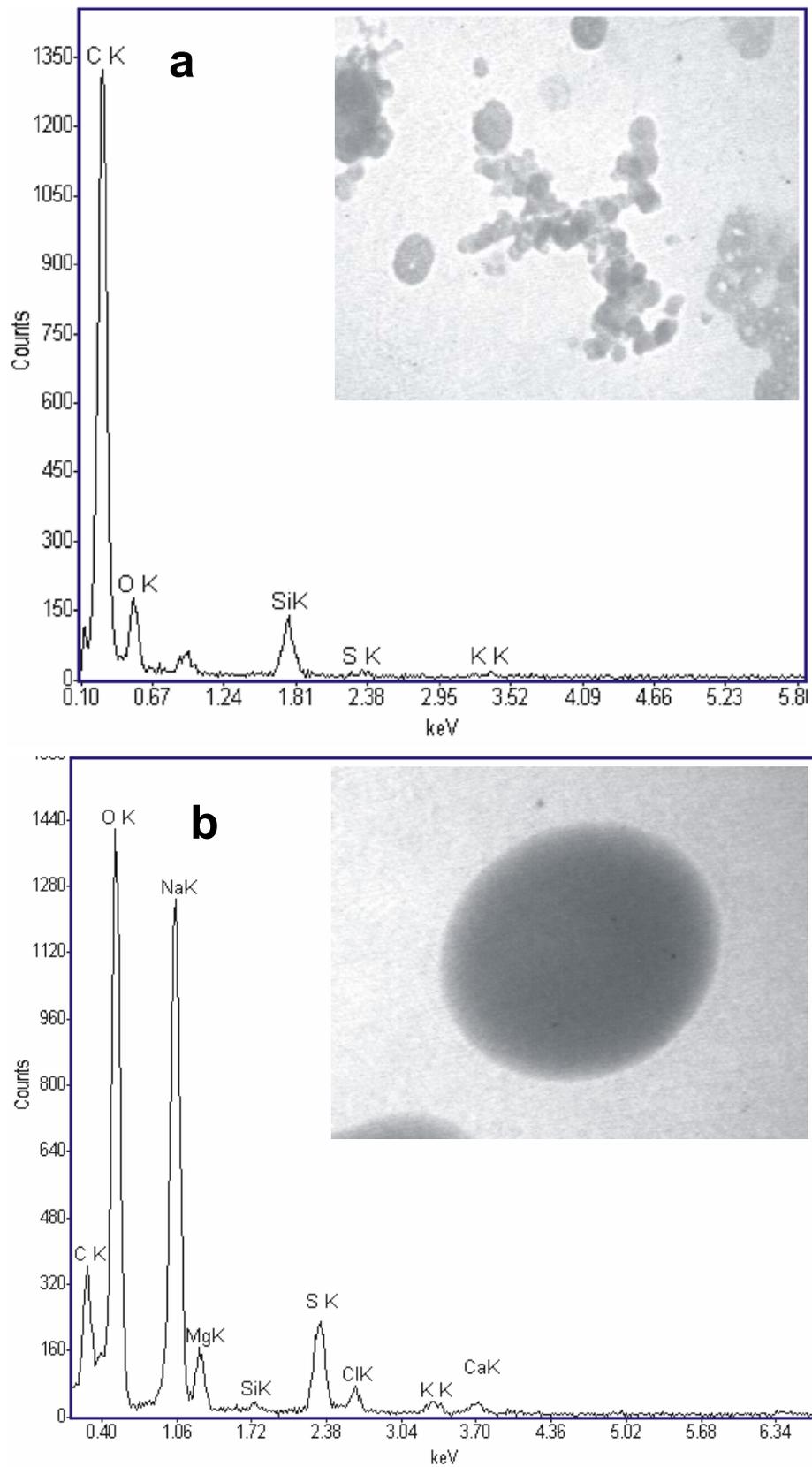
**Tabla 3.2.1.** Composición elemental de las partículas mostradas en la figura 3.2.2 con diámetros aerodinámicos de **a)**  $d_{50} = 0.18 \mu\text{m}$ , **b)**  $d_{50} = 1.8 \mu\text{m}$  partículas (muestreadas en la mañana del Marzo 15 de 2007).

Elemento	Peso (%)	
	a	b
<b>C</b>	21.7	5.8
<b>O</b>	4.6	15.7
<b>Na</b>		4.7
<b>Mg</b>		2.2
<b>Al</b>		5.3
<b>Si</b>	6.1	19
<b>P</b>		0.9
<b>S</b>		3.9
<b>K</b>		1
<b>Ca</b>		38
<b>Fe</b>	33.3	3.4
<b>Co</b>	34.4	
<b>Total</b>	100	100

La figura 3.2.3 muestra imágenes (TEM) y sus espectros EDS para partículas muestreadas en la mañana del 19 de Marzo. La partícula con diámetro aerodinámico  $d_a = 0.18 \mu\text{m}$ , presenta un porcentaje de carbono de 77.9% (tabla 3.2.2). Este es un valor alto y de acuerdo a la morfología de la partícula, indica que el carbono es elemental (CE), generado en los procesos de combustión fuertes como los que ocurren en los motores Diesel (Clague, 1999). En la partícula también se encontró K y Si en un porcentaje atómico más bajo, lo que indicaría la interacción con partículas provenientes de la quema de biomasa o de la interacción con otras partículas provenientes de la actividad agrícola.

La figura 3.2.3b muestra a una partícula esférica con  $d_a = 1.8 \mu\text{m}$ . Su análisis elemental muestra un porcentaje de carbono más bajo que en la partícula de  $d_a = 0.18 \mu\text{m}$ . Además, presenta Na, O, S y Mg en porcentajes altos, lo que indica que posiblemente es una partícula de hollín mezclada con polvos originados del suelo.

En el anexo 3 se muestra la composición elemental de partículas muestreadas en los días 15 y 19 de marzo. Debido a la baja cantidad de partículas analizadas en cada día, no se puede realizar un análisis estadístico detallado sobre su composición elemental.



**Fig. 3.2.3.** Imágenes de partículas tomadas con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) y sus correspondientes espectros de EDS, **a)**  $d_a = 0.18 \mu\text{m}$ , **b)**  $d_a = 1.8 \mu\text{m}$  (muestreo en la mañana del Marzo 19 de 2007).

**Tabla 3.2.2.** Composición elemental para las partículas mostradas en la figura 3.2.3, con diámetros aerodinámicos de **a)**  $d_{50} = 0.18 \mu\text{m}$ , **b)**  $d_{50} = 1.8 \mu\text{m}$  partículas (muestreadas en la mañana del Marzo 19 de 2007).

Elemento	Peso (%)	
	a	b
<b>C</b>	77.9	3.9
<b>O</b>	11.1	18.4
<b>Na</b>	-	67.7
<b>Mg</b>	-	3.5
<b>Al</b>	-	-
<b>Si</b>	9	0.3
<b>P</b>	-	-
<b>S</b>	-	4.0
<b>K</b>	1.1	0.6
<b>Ca</b>	-	0.6
<b>Fe</b>	-	-
<b>Co</b>	-	-

### Composición elemental de partículas en el día 15

En todas las partículas analizadas, los elementos que se detectaron con mayor abundancia fueron el C, O, Si, S y K, pero también se encontraron Na, Mg, Fe, y Cu en menores porcentajes (tablas 3.2.3 y 3.2.4). La presencia de todos estos elementos denota el complejo estado de mezcla en el que se encuentran las partículas, lo cual indica la influencia de diversas fuentes.

Una característica común observada en las partículas con diámetro de  $0.18 \mu\text{m}$ , es la estructura formando aglomerados de múltiples cadenas, los cuales presentan porcentajes altos de carbono. Esto muestra que la atmósfera del sitio T1 es afectada por partículas provenientes de procesos de combustión.

La información que brinda el espectro de EDS, muestra que en ambos tamaños de partícula analizados ( $0.18$  y  $1.8 \mu\text{m}$ ), el carbono es el que presenta los mayores porcentajes. Debido a que la técnica de EDS no indica estado químico de la especie atómica, es difícil establecer el origen del material carbonoso, que puede ser elemental u orgánico dependiendo de su fuente de emisión.

**Tabla 3.2.3.** Valor promedio (del porcentaje) de cada elemento para 3 partículas con diámetro aerodinámico de  $0.18 \mu\text{m}$ , analizadas en cada horario del día 15 de Marzo: mañana, mediodía y noche.

**Partículas con tamaño de 0.18  $\mu\text{m}$** 

HORARIO	ELEMENTO (%)								
	C	O	Si	K	S	Na	Mg	Cu	Co
<b>Mañana</b>	25.2	4	5.9	0	0	-	-		33
<b>Mediodía</b>	31.7	19	1.2	0.9	0.9	-	-	61.6	0.2
<b>Noche</b>	77.9	8.6	3.3	7.2	3	-	-		-

**Tabla 3.2.4.** Valores promedio (del porcentaje) de cada elemento para 3 partículas con diámetro aerodinámico de 1.8  $\mu\text{m}$ , analizadas en cada horario del día 15 de Marzo: mañana, mediodía y noche.

**Partículas con tamaño de 1.8  $\mu\text{m}$** 

HORARIO	ELEMENTO								
	C	O	Si	K	S	Na	Mg	Cu	Co
<b>Mañana</b>	23.4	21	14	0.3	4.6	1.6	-	-	-
<b>Mediodía</b>	15.6	19	14	0.3	0.5	1	-	21.9	-
<b>Noche</b>	2.4	7.6	0.8	0	0.6	10	-	-	33

**Composición elemental de partículas en el día 19****Partículas de 0.18  $\mu\text{m}$** 

Se puede observar que las partículas de 0.18  $\mu\text{m}$  en el día 19 contienen porcentajes de carbono mayores del 40% (tabla 3.2.5). La presencia de oxígeno coincide con la presencia de hierro y otros metales, que posiblemente resultan de procesos de oxidación. Éstos metales pudieron haberse originado por el desgaste de estructuras metálicas expuestas a la intemperie (Aragón 1999). En las partículas también hay presencia de Si, S y K, lo cual indica que pueden ser el resultado de eventos de quema de biomasa, pero otras de acuerdo a su estructura fractal pueden provenir de emisiones de automóviles.

**Partículas de 1.8  $\mu\text{m}$ .**

Presentan porcentajes de carbón menores del 15%, con una composición de oxígeno mayor que en las partículas de 0.18  $\mu\text{m}$ . Además se debe resaltar la presencia de sodio y magnesio en porcentajes considerables.

Las diferencias en la composición química entre las partículas de 0.18 y 1.8  $\mu\text{m}$ , indica que las más pequeñas (0.18  $\mu\text{m}$ ) consisten de emisiones frescas, con una composición inicial en la que predomina el carbono, pero

posteriormente debido a reacciones e interacciones con otras partículas en la atmósfera, aumentan su tamaño y cambian su composición química. Además la presencia de elementos como sodio (Na) y magnesio (Mg), que inicialmente no se observaron, se convierten en una fuerte evidencia de los procesos de oxidación y envejecimiento de los aerosoles. Como se observará en la siguiente sección, la morfología de las partículas también cambia al aumentar el tamaño de la partícula. Las más irregulares son las más pequeñas, mientras que las más grandes tienden a ser redondas.

**Tabla 3.2.5.** Valores promedio del porcentaje de cada elemento para partículas con diámetro aerodinámico de 0.18  $\mu\text{m}$ , analizadas en cada horario del día 19 de Marzo: mañana, mediodía y noche.

Horario	ELEMENTO (%)								
	C	O	Si	K	S	Na	Mg	Cu	Co
<b>Mañana</b>	68.6	13	15	1.8	1.5	0	0	-	-
<b>Mediodía</b>	47	6.4	2.6	2.1	2.8	0	0	39	-
<b>Noche</b>	64.5	25.8	6.1	1.6	3	0	0	-	7.8

**Tabla 3.2.6.** Valores promedio del porcentaje de cada elemento para partículas con diámetro aerodinámico de 1.8  $\mu\text{m}$ , analizadas en cada horario del día 19 de Marzo: mañana, mediodía y noche.

Horario	ELEMENTO (%)								
	C	O	Si	K	S	Na	Mg	Cu	Co
<b>Mañana</b>	4.6	19.9	8.4	2.2	2.4	44	3.4	-	-
<b>Mediodía</b>	8.3	25.7	26	1.4	0	3.1	3.6	20.6	-
<b>Noche</b>	11.2	25.8	1.3	0.4	3	43	2.8	-	-

Cabe resaltar que la descripción química que se presenta no considera los compuestos orgánicos volátiles (COV) que se adsorben en la superficie de las partículas. Cuando se obtiene una imagen y la composición elemental de una partícula atmosférica en el TEM, puede haber pérdidas de los compuestos volátiles que la muestra contiene debido al vacío que hay en el interior del microscopio (Mogo, 2005). Además se deben considerar otras pérdidas por la alta intensidad que lleva el haz cuando incide en la partícula.

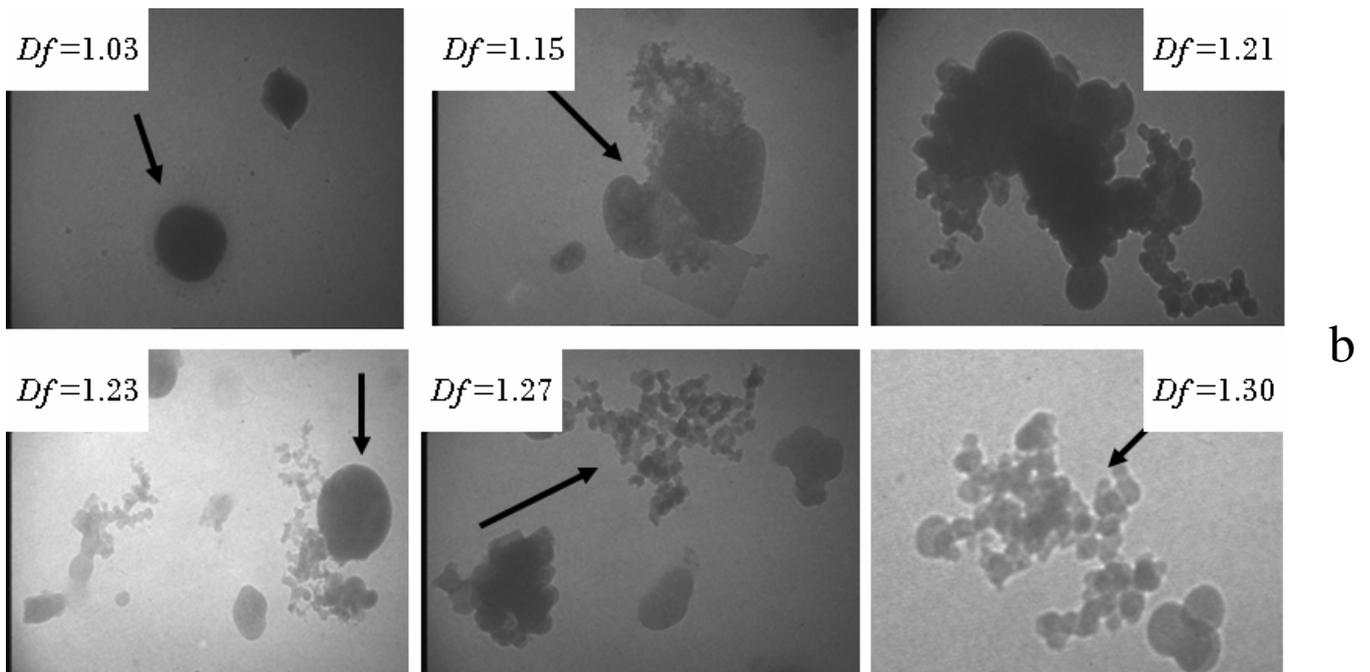
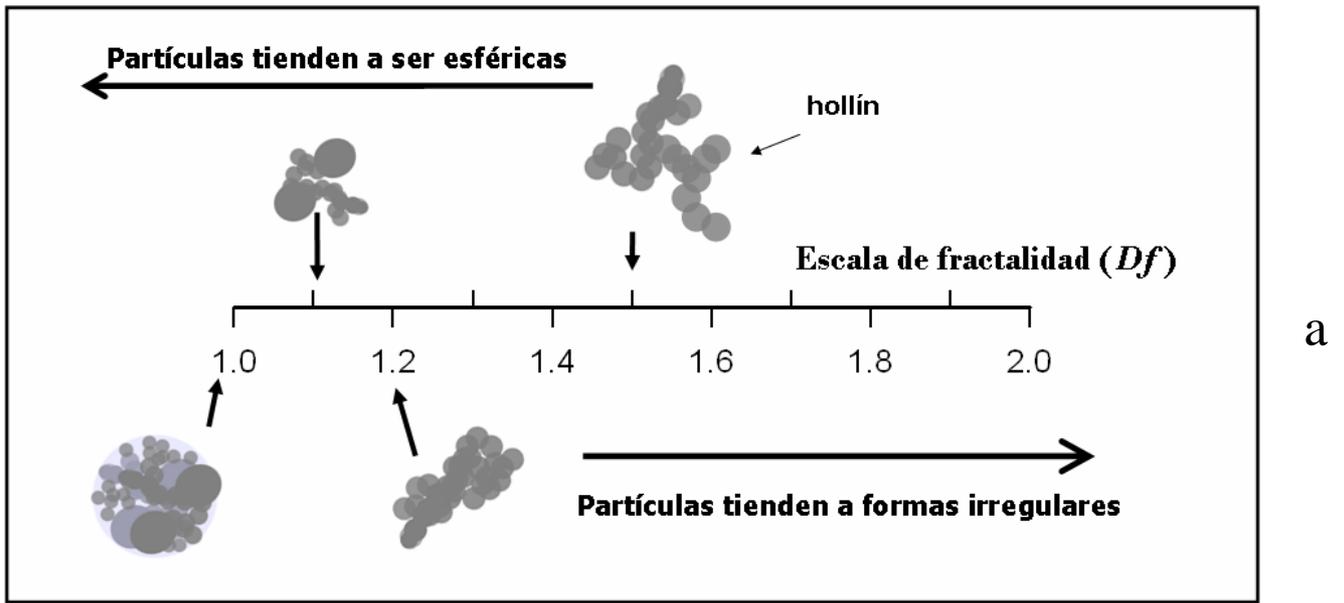
Por ejemplo, el nitrógeno y el cloro no se detectaron en el total de las partículas estudiadas. Posiblemente lo que afecta el análisis es el fuerte vacío que tiene el TEM, el cual causa una disminución en el punto de vaporización de estos elementos y no permite que sean detectados por el haz. En un muestreo paralelo (de partículas), se detectó que los iones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{Cl}^-$  están presentes en pequeñas concentraciones, que permanecieron constantes durante todos los días monitoreados. El análisis químico se realizó por cromatografía iónica (Castro et al, 2007).

Usar los resultados obtenidos en los espectros de EDS, como único criterio para evaluar la influencia de contaminantes en el sitio T1, no ofrece una respuesta clara. Esto se debe a que la técnica solo permite hacer un análisis semicuantitativo de la composición elemental de las partículas. Sin embargo al observar la composición en las partículas de  $1.8 \mu\text{m}$  muestreadas el 19 de marzo, se nota un aumento en los porcentajes de Na y Mg, lo cual indica procesos de envejecimiento más fuertes posiblemente por el transporte en la pluma.

### **3.2.1 Morfología de las partículas**

En esta sección se presenta el análisis de la morfología de aerosoles en el sitio T1, con el fin de establecer si hay diferencias significativas en las distribuciones morfológicas de las partículas muestreadas en los días 15 y 19 (días sin y con influencia de la pluma de contaminantes (IPC) respectivamente). La determinación de la dimensión fractal ( $D_f$ ) se realizó con el procedimiento descrito en la sección 2.5. En el anexo 2 se muestran algunas imágenes de partículas y sus correspondientes valores de dimensión fractal.

Cabe recordar que los valores calculados de dimensión fractal están en el intervalo de 1 a 2. En donde las partículas con fractalidades cercanas a 1 tienden a ser redondas y aquellas con valores próximos a 2 son partículas irregulares (fig. 3.2.4a y 3.2.4b).

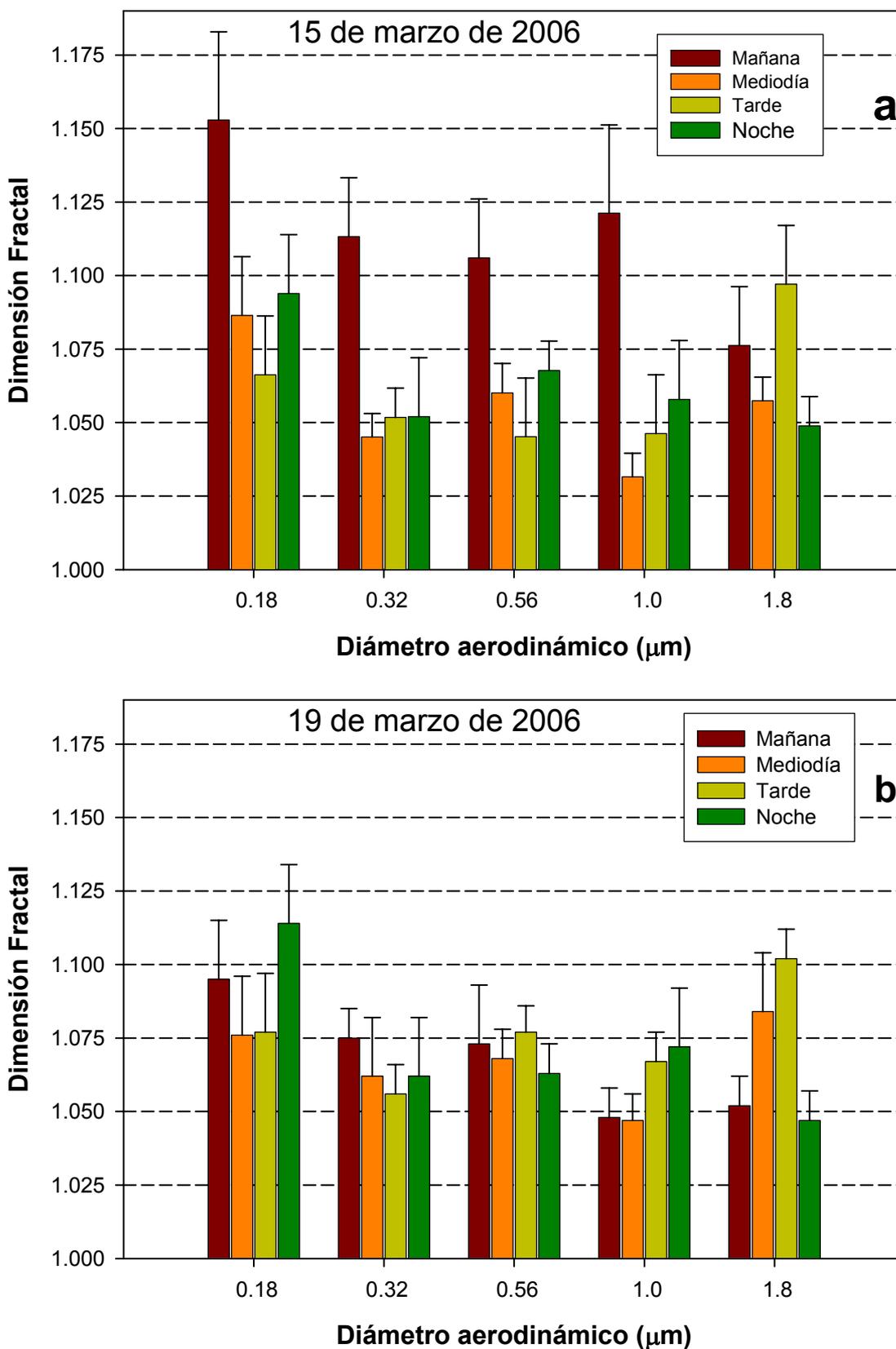


**Fig. 3.2.4.** a) Escala teórica de fractalidad de partículas, b) Imágenes de partículas atmosféricas con diferentes morfologías (muestreadas en T1).

La figura 3.2.5 representa el promedio de dimensión fractal para cada horario (mañana, mediodía, tarde y noche) en dos días: con y sin influencia 19 y 15 de marzo respectivamente. En el horario de la mañana del día 15 se observa que las partículas tienden a ser más fractales (con forma muy irregular), en especial aquéllas con tamaño de  $0.18 \mu\text{m}$ , las cuales presentan un valor promedio de  $D_f = 1.15$ , mientras que en otros horarios como en el de la tarde, las partículas tienden a ser menos fractales (redondas), presentando valores de  $D_f$  que se aproximan a 1.

El comportamiento anterior ocurre porque en la mañana (6:00-9:00) predominan las emisiones frescas, mientras que las partículas en la tarde (16:00-19:00) posiblemente son el resultado de la mezcla de emisiones previas que permanecieron en el sitio interaccionando con otras. Esto sugiere que las partículas tienden a ser redondas, posiblemente por procesos de envejecimiento (Dye et al, 2000).

En la figura 3.2.5 también se observa una gran diferencia en los valores promedios de  $D_f$  en el periodo de la mañana de ambos días 15 y 19, pero no se observa lo mismo para otros periodos. La única tendencia clara que se ve, es la reducción en los valores promedio de  $D_f$  cuando aumenta el tamaño de partícula.



**Fig. 3.2.5.** Promedio de dimensión fractal para cada horario en dos diferentes días: a) día de influencia 15 y b) día de no influencia 19. (La desviación estándar y el número de partículas utilizadas para obtener cada promedio se puede ver en el anexo 5).

Para saber si hay diferencias considerables entre la morfología de las partículas de ambos días, se compararon los valores promedios  $D_f$  obtenidos en los diferentes horarios y para los diferentes tamaños de partículas. Para esto se realizó una prueba de significancia estadística evaluando los valores promedio. La decisión de diferencia entre la morfología de los días se toma de acuerdo a la siguiente hipótesis:

$$H_0 : \overline{D}_{f1} = \overline{D}_{f2} \dots\dots\dots \text{Hipótesis nula.}$$

$$H_1 : \overline{D}_{f1} \neq \overline{D}_{f2} \dots\dots\dots \text{Hipótesis alterna.}$$

Donde  $\overline{D}_{f1}$  y  $\overline{D}_{f2}$  son los valores de dimensión fractal promedio para un determinado horario y tamaño de partículas.

De acuerdo a los resultados de la prueba estadística hay dos opciones que se pueden tomar:

1. “Rechazar la hipótesis nula”, lo cual indica que las distribuciones morfológicas son estadísticamente diferentes.
2. “Aceptar la hipótesis nula”, que establece la similitud en el comportamiento de las distribuciones morfológicas.

En la tabla 3.2.7, se presentan los resultados de la prueba de hipótesis para cada etapa y en el anexo 5 se muestran los valores de la *t student*. En el análisis se encontró que los valores promedio de la dimensión fractal para las partículas de 0.18  $\mu\text{m}$  y 0.32  $\mu\text{m}$  son estadísticamente similares en todos los horarios excepto en el de la mañana. Mientras que las partículas con tamaños de 0.56  $\mu\text{m}$ , 1.0  $\mu\text{m}$  y 1.8  $\mu\text{m}$  son estadísticamente diferentes en todos los horarios exceptuando la noche.

**Tabla 3.2.7.** Comparaciones entra los valores promedio de las distribuciones morfológicas en cada tamaño y periodo del día.

Comparación entre días: 15 vs 19	DECISIÓN DE H <sub>0</sub>			
	Tamaño (µm)	Mañana	Mediodía	Tarde
1.8	*Rechazar	Rechazar	^Aceptar	Aceptar
1	Rechazar	Rechazar	Rechazar	Aceptar
0.56	Rechazar	Rechazar	Rechazar	Aceptar
0.32	Rechazar	Aceptar	Aceptar	Aceptar
0.18	Rechazar	Aceptar	Aceptar	Aceptar

\*Rechazar = diferencia en distribuciones morfológicas.

Grado de confianza 0.05%

^Aceptar = similitud en distribución morfológica.

Del comportamiento en las partículas más pequeñas (0.18 µm y 0.32 µm) en los días estudiados se podría inferir lo siguiente:

1. La diferencia estadística en el periodo de la mañana coincide con el comportamiento observado en la figura 3.2.5, en donde se ve que las partículas en el día 15 presentan valores altos de fractalidad, indicando una mayor influencia de fuentes locales, mientras que en el día 19 los valores de fractalidad son bajos sugiriendo la presencia de aerosoles envejecidos, producto de su transporte.
2. La similitud el comportamiento morfológico en los periodos de la tarde y la noche de ambos días, se debe a la formación de aerosoles secundarios. Esto indica que los procesos de envejecimiento de las partículas fueron similares.

En las partículas más grandes (0.56 µm, 1.0 µm y 1.8 µm) se observan claras diferencias en el comportamiento morfológico de ambos días. Estos resultados están en acuerdo con las condiciones atmosféricas que se presentaron en cada uno de ellos, pues los procesos de formación y envejecimiento de las partículas fueron diferentes. El día 15 fue afectado por vientos fríos provenientes del norte, que posiblemente favoreció la formación de partículas higroscópicas y el

día 19 fue un día muy soleado con baja humedad, que favoreció a la formación de partículas secas.

El factor más importante en las diferencias morfológicas, es la formación de aerosoles secundarios (orgánicos e inorgánicos) por la foto-oxidación y nucleación de compuestos orgánicos volátiles VOC (Gelencsér, 2004). En el día 19 (con IPC) las concentraciones de los gases CO, SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> fueron mayores (Castro, 2007), los cuales favorecieron la producción de nuevas partículas con valores diversos de fractalidad. La producción de aerosoles secundarios depende fuertemente de la fotoquímica, la temperatura y la humedad del sitio (Gelencsér, 2004). Como se describió anteriormente, los días comparados presentan grandes diferencias: el 15 de marzo fue día de norte con bajas temperaturas y nubosidad mientras que el día 19 fue un día soleado con vientos provenientes del sur.

Un análisis gráfico comparando el comportamiento de la morfología de partículas se puede ver en la siguiente sección, en donde se ilustran curvas de distribución morfológica para cada horario y tamaño de partículas en su correspondiente día.

### **3.2.2 Curvas de distribución morfológica (CDM)**

En las curvas de distribución morfológica se muestra la frecuencia normalizada que posee un determinado valor de dimensión fractal. Para graficar cada distribución se empleó un número mayor de 32 partículas (el número máximo de partículas empleado fue de 60).

Las curvas de distribución se hicieron para todos los tamaños de partículas en los diferentes horarios del día. Estas curvas podrían considerarse como espectros de forma, que ofrecen información sobre el grado de irregularidad y el grado de envejecimiento de una partícula.

En la figura 3.2.6, se muestran curvas de distribución morfológica para las partículas con tamaño de 0.18 µm muestreadas en el sitio T1 en los días 15 y

19 de marzo. Las curvas fueron graficadas en los diferentes horarios del día (mañana, mediodía, tarde y noche) con el fin de observar como cambia la morfología de las partículas.

### **Distribución morfológica en la mañana**

Es importante resaltar, que en el periodo de la mañana ocurre la mayor concentración de partículas debido a la acumulación por la reducción en la capa de mezclado y al tránsito de vehículos que se presenta en estas horas del día. Estas condiciones favorecen la formación de partículas con mucha variedad en la forma.

En la distribución morfológica correspondiente al día 15 (sin influencia), figura 3.2.6a, se observa una curva trimodal, cuyos máximos se presentan en valores de  $D_f = 1.12$  y  $1.19$  y un tercer máximo de menor intensidad en  $D_f = 1.30$ .

El primer máximo ( $D_f = 1.12$ ) corresponde a partículas que han sufrido un proceso de envejecimiento posiblemente fueron emisiones previas que permanecieron en el sitio reaccionado. El valor de fractalidad de  $1.19$  corresponde a partículas que avanzan hacia un proceso de envejecimiento. Mientras que el valor de  $D_f = 1.30$  corresponde a partículas frescas que fueron emitidas en el momento del muestreo.

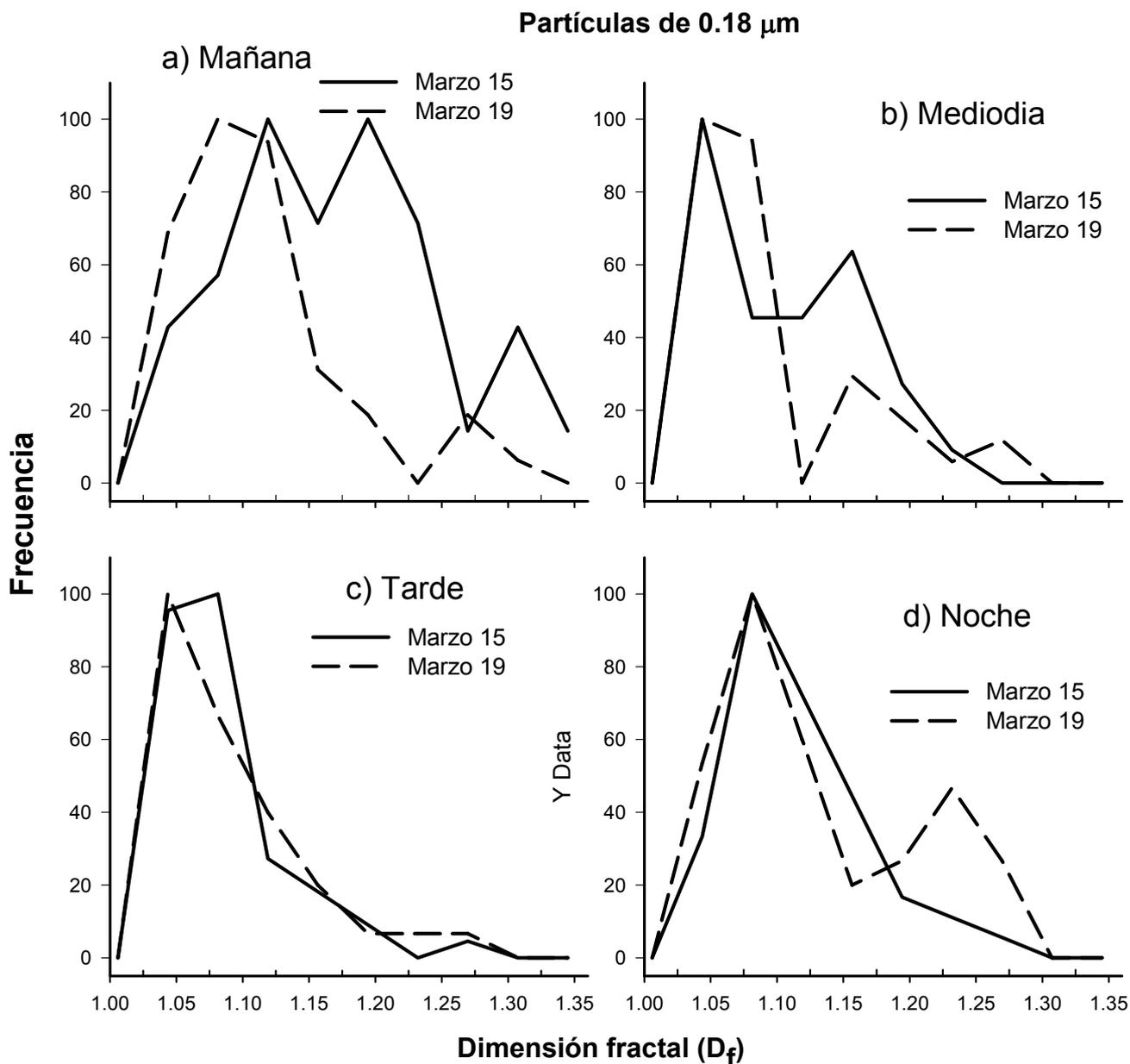
La curva de distribución para el día 19 solo presenta dos máximos. El primero ocurre en  $D_f = 1.08$  y es el que presenta mayor frecuencia. Esto indica claramente que en este día predominaron partículas con tendencia a ser redondas, lo cual sugiere un fuerte envejecimiento. Este comportamiento se explica por el transporte de contaminantes que se presentó en este día. La pluma proveniente de la ciudad de México pudo traer partículas emitidas en la ciudad de México, las cuales durante el transporte interaccionaron con otras favoreciendo el envejecimiento. El segundo máximo se ubica en  $D_f = 1.26$  y presenta una frecuencia del 20%, muestra que también hubo influencia de fuentes locales.

### **Distribución morfológica en el Mediodía**

La figura 3.2.6b muestra la CDM en el horario del mediodía de los días analizados (15 y 19). Se puede observar que en el día 15 aparecen dos máximos mientras que el 19 presenta tres. Ambos días coinciden con un máximo que aparece alrededor de  $D_f = 1.05$ , el cual corresponde a partículas con fuertes procesos de envejecimiento.

Este comportamiento posiblemente se deba a la presencia de aerosoles secundarios, los cuales debido a su complejo estado de mezcla tienden a ser redondos. Las condiciones meteorológicas que usualmente se presentan en este horario del día (11:00-14:00 pm), tales como vientos débiles y la fuerte irradiación del sol, incrementan la tasa de colisión y la cinética de algunas reacciones en la superficie de la partícula, favoreciendo la producción de aerosoles secundarios.

El máximo que se presenta en  $D_f = 1.27$  en la curva de distribución del día 19, indica la presencia de emisiones frescas, pero también sugiere la presencia de partículas formadas por procesos de cristalización, que ocurren cuando la humedad relativa es baja y hay presencia de iones en la atmósfera (Jacobson 2002).



**Fig. 3.2.6:** Curvas de distribución morfológica para las partículas con diámetro aerodinámico  $d_{50}=0.18 \mu\text{m}$ , muestreadas en cada periodo de medición: mañana, mediodía tarde y noche de los días 15 y 19 de Marzo en el sitio T1.

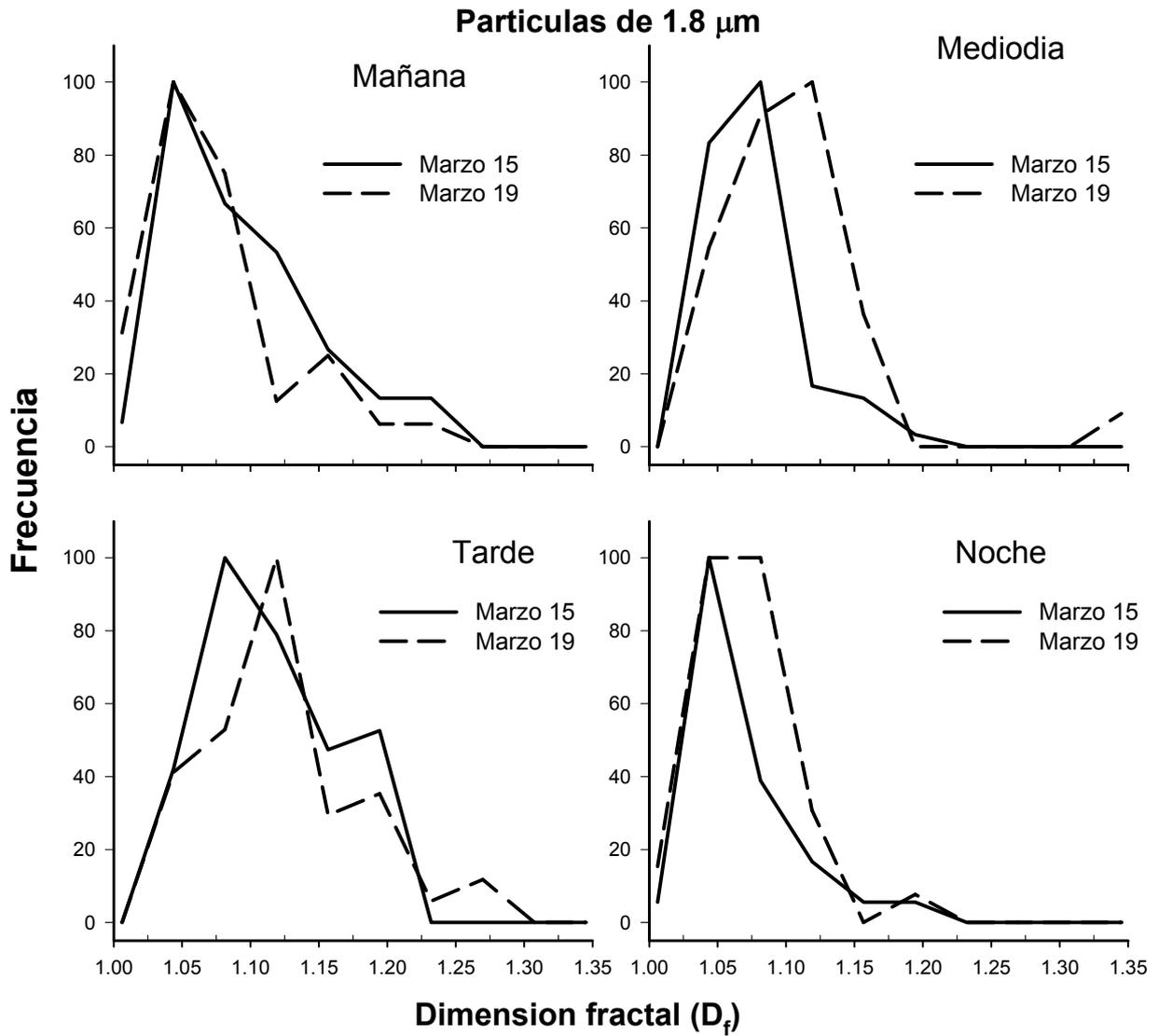
**Distribución morfológica en la Noche.**

Ambas curvas de distribución coinciden en un máximo que se presenta en un valor de  $D_f = 1.08$ , lo cual indica la presencia de partículas secundarias envejecidas en este horario. Estas partículas posiblemente provienen de emisiones previas que se mezclaron durante el día mediante reacciones fotoquímicas. La acumulación de partículas en este valor de fractalidad también

se debe a que durante la noche la humedad relativa aumenta, lo cual favorece a la absorción de agua por las partículas, haciendo que sean más redondas.

Las figuras 3.2.6 y 3.2.7 muestran las curvas de distribución fractal (CDF) para las partículas con diámetro aerodinámico de 0.18  $\mu\text{m}$  y 1.8  $\mu\text{m}$  respectivamente. En el anexo 4 se pueden observar las CDM para las partículas con diámetros de 0.32  $\mu\text{m}$ , 0.56  $\mu\text{m}$  y 1.0  $\mu\text{m}$ . Claramente se observa la diferencia en las distribuciones morfológicas cuando cambia el diámetro de la partícula. A medida que aumenta el tamaño, las partículas tienden a ser más redondas. Esto se evidencia en la presencia de un máximo predominante en valores de  $D_f$  cercanos a 1 y la ausencia de máximos en fractalidades mayores (fig. 3.2.6).

El cambio en la morfología cuando se incrementa el tamaño se convierte en la evidencia más fuerte del envejecimiento de las partículas. Posiblemente ocurre por la inclusión de partículas no fractales provenientes de otras fuentes (Dye 2000).



**Fig. 3.2.7:** Curvas de distribución morfológica para las partículas con diámetro aerodinámico  $d_{50} = 1.8 \mu\text{m}$ , muestreadas en T1 en cada periodo de medición: mañana, mediodía tarde y noche, de los días 15 y 19 de Marzo en el sitio T1.

### 3.3 Propiedades ópticas

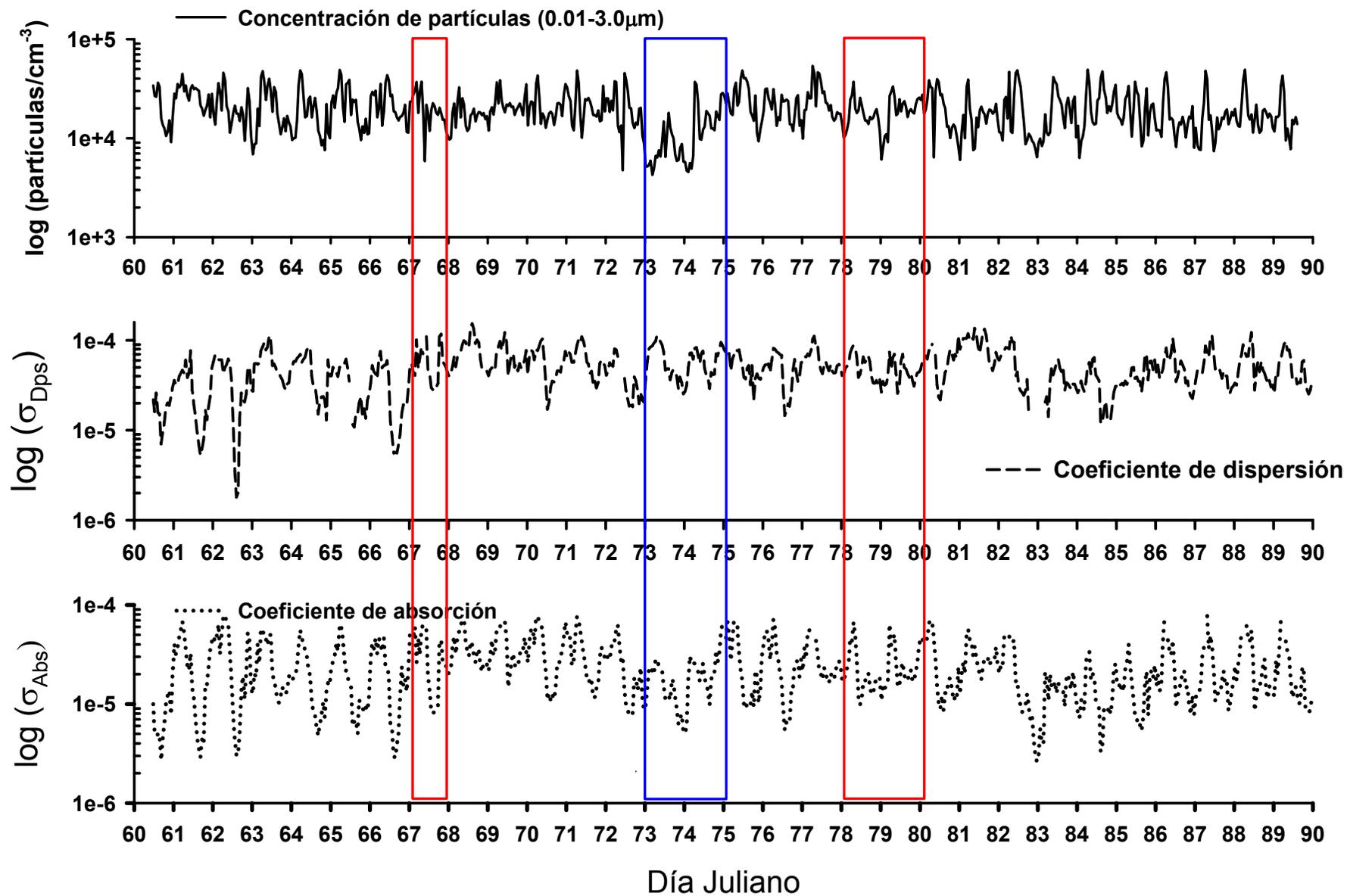
En esta sección se muestra el análisis de las propiedades ópticas de aerosoles presentes en la atmósfera del sitio de muestreo T1. Para llevar a cabo este estudio se realizaron mediciones de los coeficientes de absorción ( $\sigma_{Abs}$ ) y dispersión ( $\sigma_{Dps}$ ) durante todos los días de la campaña MILAGRO. Los equipos empleados fueron configurados para hacer mediciones cada minuto. Debido a que la incertidumbre en  $\sigma_{Abs}$  es más grande que en  $\sigma_{Dps}$ , los datos de  $\sigma_{Abs}$  fueron corregidos usando la siguiente expresión (Bond et al, 1999).

$$\sigma_{Abs} = \left( \frac{\sigma_m - 0.2\sigma_{Dps}}{1.2} \right) \quad 9$$

Donde  $\sigma_{Dps}$  es el valor del coeficiente de dispersión,  $\sigma_{Abs}$  es el valor corregido del coeficiente de absorción y  $\sigma_m$  es el valor que se mide directamente con el fotómetro de absorción.

En la figura 3.3.1 se muestran las series de tiempo de estos coeficientes y de la concentración total de partículas (PT) con tamaños en el rango de 0.01-3.0  $\mu\text{m}$ . Aquí se resaltan dos grupos de días sobre los cuales se centrará el análisis en esta sección: días sin Influencia de la Pluma de Contaminantes (IPC), 14 y 15 de marzo en el rectángulo blanco (días julianos 73 y 74, respectivamente) y días con IPC 9, 19 y 20 de marzo en el rectángulo gris (días julianos 68, 78 y 79, respectivamente). En las series de tiempo claramente se observó una coherencia temporal con las variables medidas, específicamente en el grupo de días señalados.

Los días elegidos se estudian con el objetivo de determinar, si en T1 hubo presencia de partículas generadas en la ciudad de México, las cuales pudieron ser acarreadas durante el periodo de transporte de masas de aire que llegaron desde sur. De acuerdo a esto, se espera encontrar algunas diferencias en el comportamiento de las propiedades ópticas medidas en cada grupo de días.



**Fig. 3.1.1.** Series de tiempo de la concentración de partículas de a) 1.0 μm, b) 5.0 μm, c) 1.0 μm. Las áreas marcadas con rojo corresponden a los días con influencia y el área demarcada con azul a los días sin influencia.

En las series de tiempo de la figura 3.3.1, se graficó el logaritmo de  $\sigma_{Abs}$ ,  $\sigma_{Dps}$  y PT, con el objetivo de suavizar las curvas y tener una mejor apreciación del comportamiento de las variables. Se puede observar que los días de IPC se presentan valores altos en  $\sigma_{Abs}$  y  $\sigma_{Dps}$ , los cuales están asociados con la concentración alta de partículas que se presentó en este grupo de días. Por el contrario en los días de no IPC, todas estas variables presentaron valores bajos que se asocian a las condiciones meteorológicas durante estos días.

Claramente se observa que durante la influencia algunas partículas pudieron ser acarreadas en la pluma, por ejemplo el valor promedio en la concentración de partículas en el día 9 (día juliano 68, con IPC) fue de  $17.5 \times 10^3$  partícula/cm<sup>3</sup>, mientras que en día 14 (día juliano 73) este valor fue  $8.0 \times 10^3$  partícula/cm<sup>3</sup>.

En la tabla 3.3.1, se muestran los valores promedios de  $\sigma_{Abs}$ ,  $\sigma_{Dps}$  y del coeficiente de extinción ( $\sigma_{Ext}$ ) en los grupos de días seleccionados para el análisis. Se observa que el día 9 presenta los valores más altos para todos los coeficientes. Esto demuestra que las fuentes de emisión locales no son la única influencia, también llegaron partículas en la pluma, lo cual se evidencia con el alto valor en  $\sigma_{Dps}$ .

**Tabla 3.3.1.** Valores promedio de los coeficientes de absorción, dispersión y extinción en dos grupos de días: con influencia y no influencia.

	DIAS	$\sigma_{Abs}$ (Mm <sup>-1</sup> )	$\sigma_{Dps}$ (Mm <sup>-1</sup> )	$\sigma_{ext}$ (Mm <sup>-1</sup> )
<b>IPC</b>	9	37.8 ± 13.4	78.4 ± 6.2	116.3 ± 20.0
	19	23.1 ± 6.0	53.5 ± 7.2	76.6 ± 12.5
	20	24.8 ± 5.6	44.5 ± 5.8	69.3 ± 10.9
<b>No IPC</b>	14	15.9 ± 3.0	62.5 ± 11.7	78.4 ± 14.5
	15	23.2 ± 5.7	58.7 ± 8.4	81.9 ± 12.5

En la grafica 3.3.3 se muestra el coeficiente de extinción en los días 9, 14, 15 y 19 de marzo. Los valores máximos se presentan en el periodo de la mañana y decrecen rápidamente al llegar el mediodía. Se puede observar que durante el día 9,  $\sigma_{Ext}$  mantiene valores altos con un máximo alrededor de las 15:00 horas. Posiblemente éste máximo se debe a la influencia de partículas que llegaron desde múltiples direcciones (figura 3.3.2).

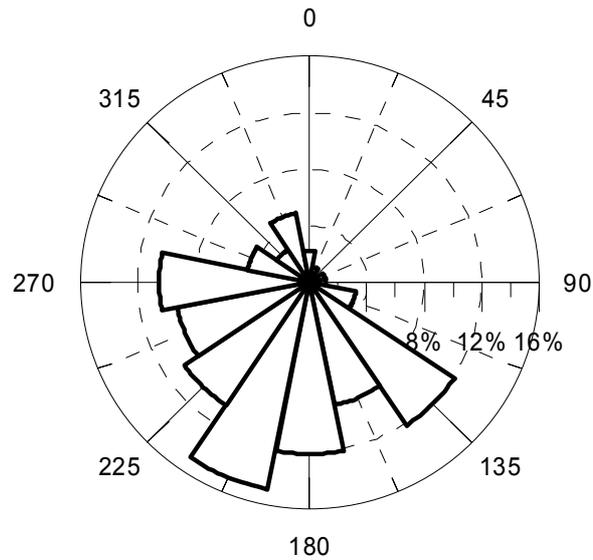


Fig. 3.3.2. Diagrama de vientos entre las 13:00 y 16:00 horas del día 9 de marzo

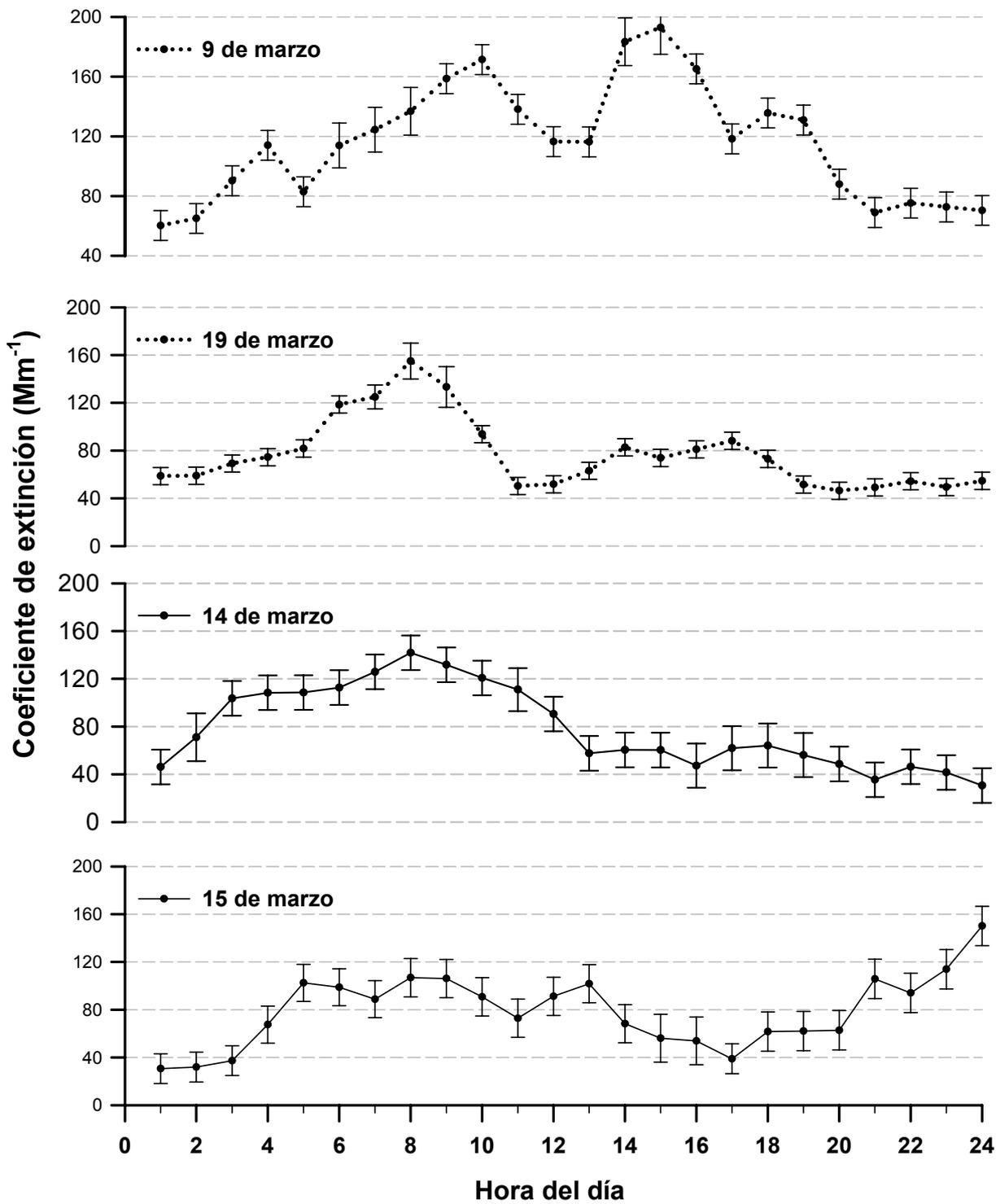
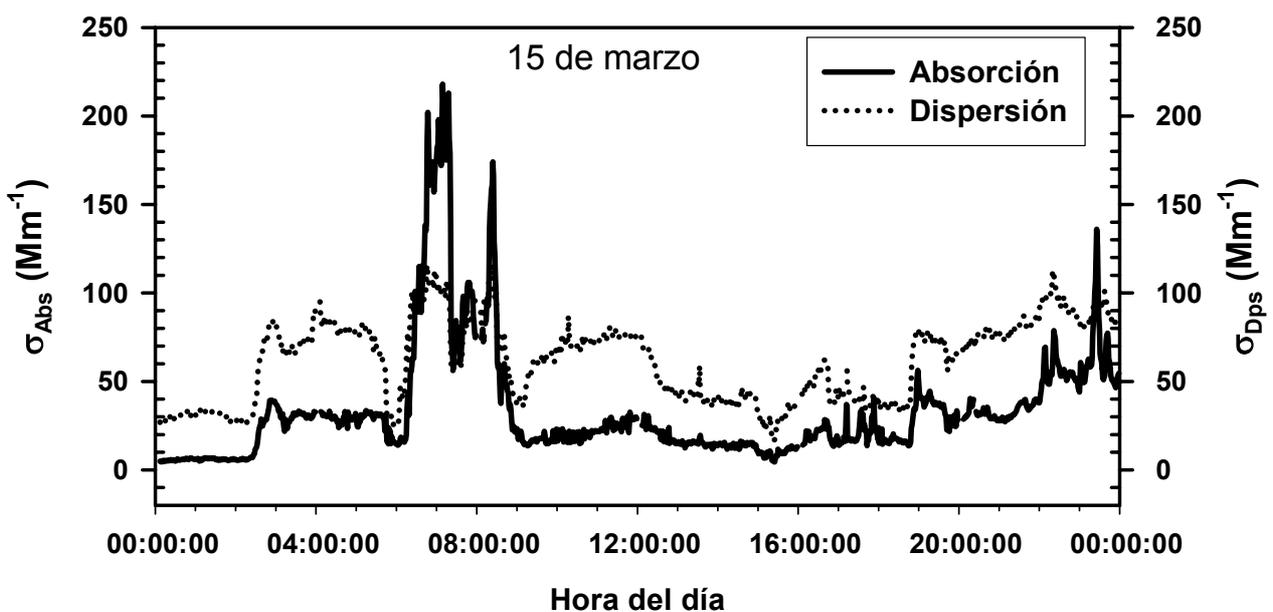


Fig. 3.3.3. Comportamiento del coeficiente de extinción durante los días 14,15, 9 y 19 de marzo del 2006.

**Comportamiento de  $\sigma_{Abs}$  y  $\sigma_{Dps}$  durante el 15 de Marzo (no IPC)**

En la figura 3.3.4 se muestran las series de tiempo para los coeficientes de absorción y dispersión durante un día, claramente se ve que  $\sigma_{Abs}$  y  $\sigma_{Dps}$  presenta un comportamiento diurno similar. En la mañana (6:00 a 9:00 horas) ambos coeficientes alcanzan los valores máximos, los cuales empiezan a decrecer hasta encontrar valores mínimos a las 9:00 horas, tiempo donde concluye el periodo de transito vehicular. En el mediodía (11:00 a 14:00 horas)  $\sigma_{Abs}$  presenta valores bajos que contrastan con los valores encontrados para  $\sigma_{Dps}$ , el cual presenta un pico muy pronunciado a las 12:00 horas. Durante el periodo de la tarde nuevamente los coeficientes muestran un incremento en sus tendencias presentando un máximo alrededor de las 19:00 a las 24:00 horas. Estos cambios cíclicos se presentan típicamente en las zonas urbanas (Horvath et al., 1997) y probablemente se debe a la variación en las fuentes de emisión y a las condiciones metereológicas.

El sitio T1 presenta este comportamiento, debido a que se encuentra ubicado aproximadamente a 30 kilómetros de la Ciudad de México, posee una alta población y dos avenidas principales por donde transita una gran cantidad de vehículos.



**Fig. 3.3.4** Series de tiempo de los coeficientes de absorción y dispersión para el día 15 de Marzo.

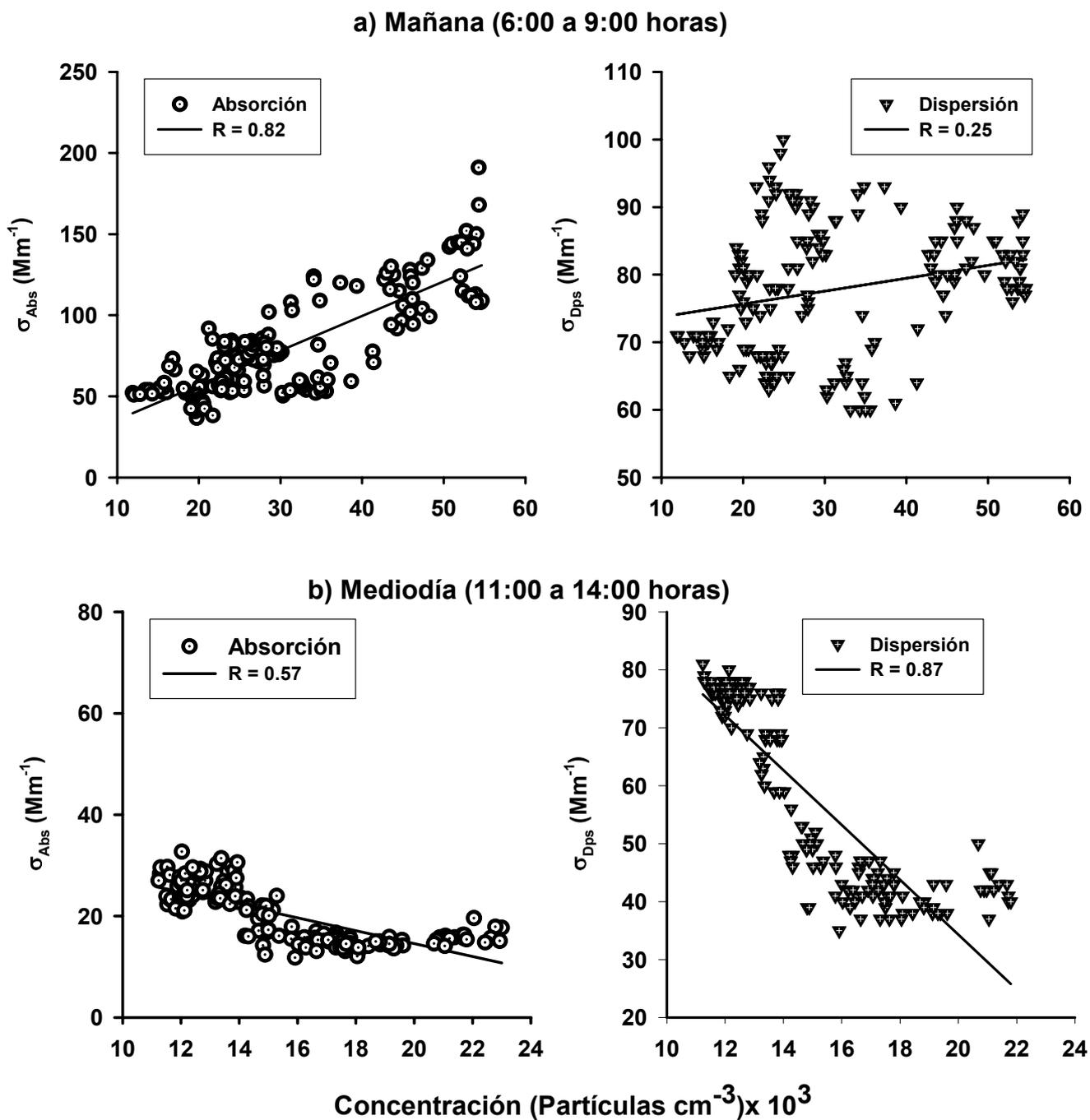
**Tabla 3.3.2.** Valores promedio del coeficiente de absorción y dispersión medidos en los diferentes periodos del 15 de marzo.

Horario	Absorción (Mm <sup>-1</sup> )	Dispersión (Mm <sup>-1</sup> )
Mañana	66.7 ± 2.4	84.9± 1.0
Mediodía	17.9 ± 0.1	47.6± 1.5
Tarde	20.5 ± 1.3	44.3± 1.7
Noche	51.2 ± 2.7	87.8± 1.2

Los valores altos en  $\sigma_{Abs}$  y  $\sigma_{Dps}$  en el periodo de la mañana posiblemente ocurren por la reducción en la capa de mezclado, lo cual sumado al tráfico vehicular, favorecen la acumulación de partículas.

La serie de tiempo de  $\sigma_{Abs}$  (fig. 3.3.4) muestra un máximo muy pronunciado a las 7:00 horas con un valor de  $\sigma_{Abs} = 196.0 \text{ Mm}^{-1}$ , que representa un incremento de 5.8 veces con respecto al valor promedio durante todo el día. Esto pudo ser causado por la gran cantidad de carbono negro (hollín) contenido en la emisiones frescas de los coches realizadas en el horario de la mañana.

En la figura 3.3.5a, se graficó la correlación de los coeficientes de  $\sigma_{Abs}$  y  $\sigma_{Dps}$  con la concentración total de partículas (con tamaños de 0.01 a 3  $\mu\text{m}$ ) en el periodo de la mañana. Aquí se observa que  $\sigma_{Abs}$  muestra una mejor correlación con  $R = 0.82$ , mientras que la correlación para  $\sigma_{Dps}$  fue muy baja con  $R = 0.25$ . Esto demuestra que en el horario de la mañana predominaron emisiones frescas o aerosoles primarios (hollín), provenientes de procesos de combustión generados en los motores de los automóviles (Lyamani, 2007). Este resultado es acorde con el comportamiento observado en las curvas de distribución morfológica en la mañana día 15 (fig. 3.2.2a), en donde se obtuvieron modos de frecuencias elevadas correspondientes a partículas con valores altos de fractalidad.



**Fig. 3.3.5.** Correlación de  $\sigma_{\text{Abs}}$  y  $\sigma_{\text{Dps}}$  con la concentración total de partículas (con diámetros en el rango de 0.01 a 3.0  $\mu\text{m}$ ), en los horarios de: a) la mañana (6:00-9:00) y del mediodía (11:00-14:00) 15 de marzo.

Es importante resaltar que primero se presenta el máximo de  $\sigma_{Abs}$  en las primeras horas de la mañana y unas horas después (11:00 a 14:00 horas)  $\sigma_{Dps}$  es el que presenta los valores máximos. Esto puede ser atribuido a la formación de aerosoles secundarios que se generan por la interacción entre partículas y por los procesos fotoquímicos que sufren la atmósfera.

La figura 3.3.5b muestra la correlación de  $\sigma_{Abs}$  y  $\sigma_{Dps}$  con la concentración total de partículas en el horario del mediodía. Allí se puede observar que  $\sigma_{Dps}$  es el que presenta la mejor correlación ( $R= 0.87$ ). Esto demuestra que en este horario predominó la dispersión de la radiación debido al cambio físico en las partículas. Este cambio es ocasionado por los procesos de envejecimiento de las partículas en donde posiblemente cambiaron su composición química, tamaño y forma.

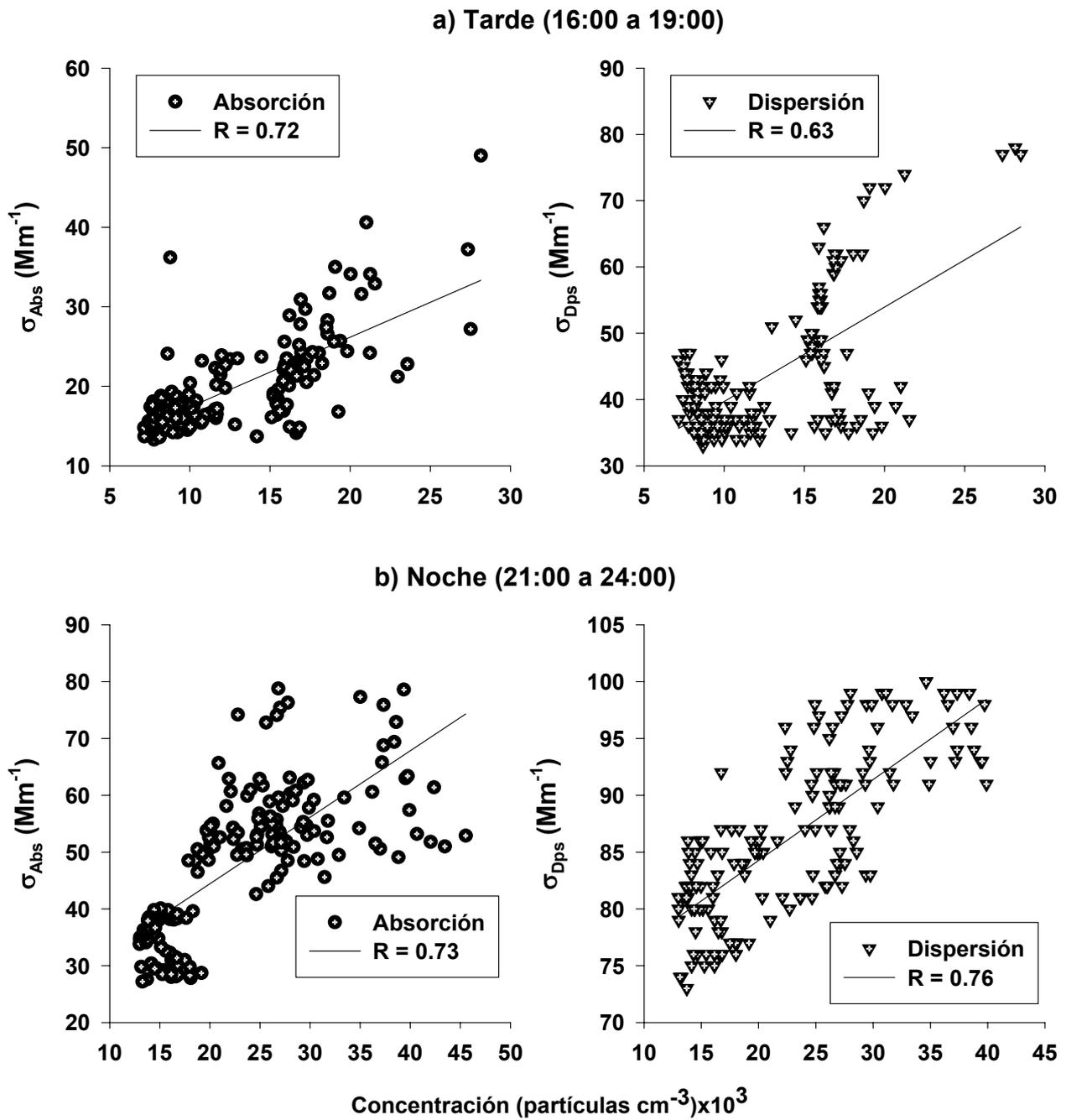
En la sección 3.2, se describió el cambio en la morfología de una partícula a través de un día. Específicamente se encontró que las partículas en el mediodía tienden a ser más redondas (fig. 3.2.3b). También se describió que al aumentar de tamaño cambian su composición química elemental, en donde las más grandes presentan bajos porcentajes de carbono y porcentajes considerables de elementos que no se observaron en las partículas más pequeñas (tabla 3.2.3). Esto se convierte en evidencia de los cambios químicos y demuestra que las partículas muestreadas en este horario (11:00 a 14:00 horas) pasaron por un envejecimiento que favoreció la dispersión de la radiación.

En el periodo de la tarde (16:00 a 19:00 horas) se obtienen valores promedio de 20.5 y 44.3  $Mm^{-1}$  para  $\sigma_{Abs}$  y  $\sigma_{Dps}$  respectivamente que fueron los más bajos que se presentaron en el día. Estos permanecieron constantes durante este horario con algunas ligeras perturbaciones influenciadas por la presencia de vientos con velocidades entre 8 y 10  $ms^{-1}$ . La convección vertical, las altas temperaturas y la velocidad de los vientos que se presentan en este horario, permiten un incremento en la dispersión vertical de las partículas que reducen su concentración favoreciendo la obtención de valores mínimos de  $\sigma_{Abs}$  y  $\sigma_{Dps}$ .

La correlación entre  $\sigma_{\text{Abs}}$  y  $\sigma_{\text{Dps}}$  con la concentración partículas fue muy baja en este horario lo cual se puede explicar por el déficit de tránsito de automóviles que se presenta en estas horas del día (fig. 3.3.6a).

En la noche (21:00 a 24:00 horas) los coeficientes de  $\sigma_{\text{Abs}}$  y  $\sigma_{\text{Dps}}$  presentaron valores promedio de 51.2 y 87.8  $\text{Mm}^{-1}$  respectivamente, los cuales son valores altos comparables con aquellos medidos en la mañana ( $\sigma_{\text{Abs}} = 66.7$  y  $\sigma_{\text{Dps}} = 84.9 \text{Mm}^{-1}$ ). Esto se debe al aumento en las fuentes de emisión generado por el tránsito de vehículos que se presenta en estas horas de día. Otro factor importante que provoca un aumento en las propiedades ópticas es la reducción que ocurre en la capa de mezclado debido a la ausencia de radiación y bajas temperaturas que favorecen la acumulación de partículas.

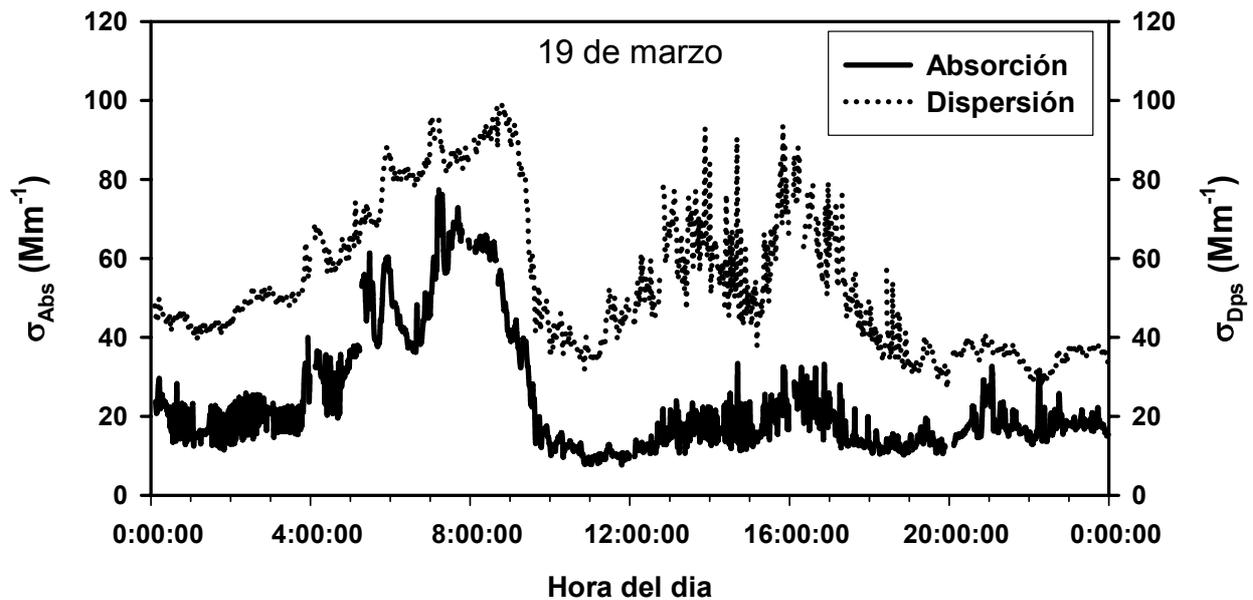
En el horario de la noche  $\sigma_{\text{Abs}}$  y  $\sigma_{\text{Dps}}$  presentan una buena correlación con la concentración de partículas (fig. 3.3.6b), especialmente  $\sigma_{\text{Dps}}$  con un coeficiente de correlación  $R = 0.89$ . Esto se debe a la presencia de partículas envejecidas que se generaron de emisiones previas, las cuales en el transcurso del tiempo sufrieron cambios físicos influenciados por las bajas temperaturas y el aumento en la humedad relativa que generalmente ocurren en la noche.



**Fig. 3.3.6.** Correlación de los coeficientes de  $\sigma_{\text{Abs}}$  y  $\sigma_{\text{Dps}}$  con la concentración total de partículas con diámetros entre 0.01 a 3.0  $\mu\text{m}$ . Horario de la mañana (6:00-9:00 pm) del 15 de marzo.

**b) Comportamiento de  $\sigma_{Abs}$  y  $\sigma_{Dps}$  durante el 19 de Marzo (no IPC)**

En la figura 3.3.7 se muestran las series de tiempo para  $\sigma_{Abs}$  y  $\sigma_{Dps}$  en el día 19 de marzo. Se puede observar que estos presentan un comportamiento similar al descrito para el día 15, en donde los coeficientes presentan valores máximos en la mañana y en el mediodía que coinciden con las horas de alto tránsito vehicular.



**Fig. 3.3.7** Series de tiempo de los coeficientes de absorción y dispersión para el día 19 de Marzo.

En la figura 3.3.7, se observa que los valores máximos en los coeficientes de absorción y dispersión se presentaron en el periodo de la mañana, este comportamiento confirma que la mayor parte de partículas en este horario provienen de fuentes móviles.

Por otro lado, el día 19 se caracterizó por presentar influencia de la pluma de contaminantes proveniente de México. Esto fácilmente se puede evidenciar al observar los valores de  $\sigma_{Dps}$ , los cuales son mayores que aquellos medidos en el día 15. Esto sugiere que las partículas llegaron al sitio de muestreo con una composición química compleja que favoreció la dispersión de la radiación.

**Tabla 3.3.3.** Valores promedio del coeficiente de absorción y dispersión medidos en los diferentes periodos del 19 de marzo.

<b>Horario</b>	<b>Absorción (Mm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Dispersión (Mm<sup>-1</sup>)</b>
<b>Mañana</b>	48.7 ± 0.8	93.2 ± 0.5
<b>Mediodía</b>	15.2 ± 0.5	62.0 ± 1.6
<b>Tarde</b>	13.8 ± 0.4	56.8 ± 3.0
<b>Noche</b>	18.0 ± 0.5	34.8 ± 0.5

El valor promedio de  $\sigma_{Dps}$  durante todo el día 19 (con IPC) es 1.3 veces mayor que para el día 15 (no IPC), lo cual se aproxima a lo encontrado por Bond et al (1999) quien sugiere que la absorción de un aerosol envejecido es aproximadamente 1.5 veces mayor que en un aerosol fresco.

En la figura 3.3.8a se presentan los valores promedios del coeficiente de absorción para ambos días, se puede ver que el día 15 de marzo predomina la absorción, indicando la influencia de fuentes netamente locales. Mientras que en el día 19 predominó la dispersión (figura 3.3.8b), posiblemente influenciada por la presencia de aerosoles mezclados.

El estado de mezcla de los aerosoles es un factor importante que influye en las características de absorción y dispersión. Se cree que en el transporte de aerosoles desde la ciudad de México, estos reaccionaron formándose partículas con una composición química compleja, en donde hay presencia de algunos metales y otros elementos como el Si y S, causando un efecto sinérgico que aumenta considerablemente la dispersión de luz, este es el caso del hollín en el interior de una mezcla de sulfatos.

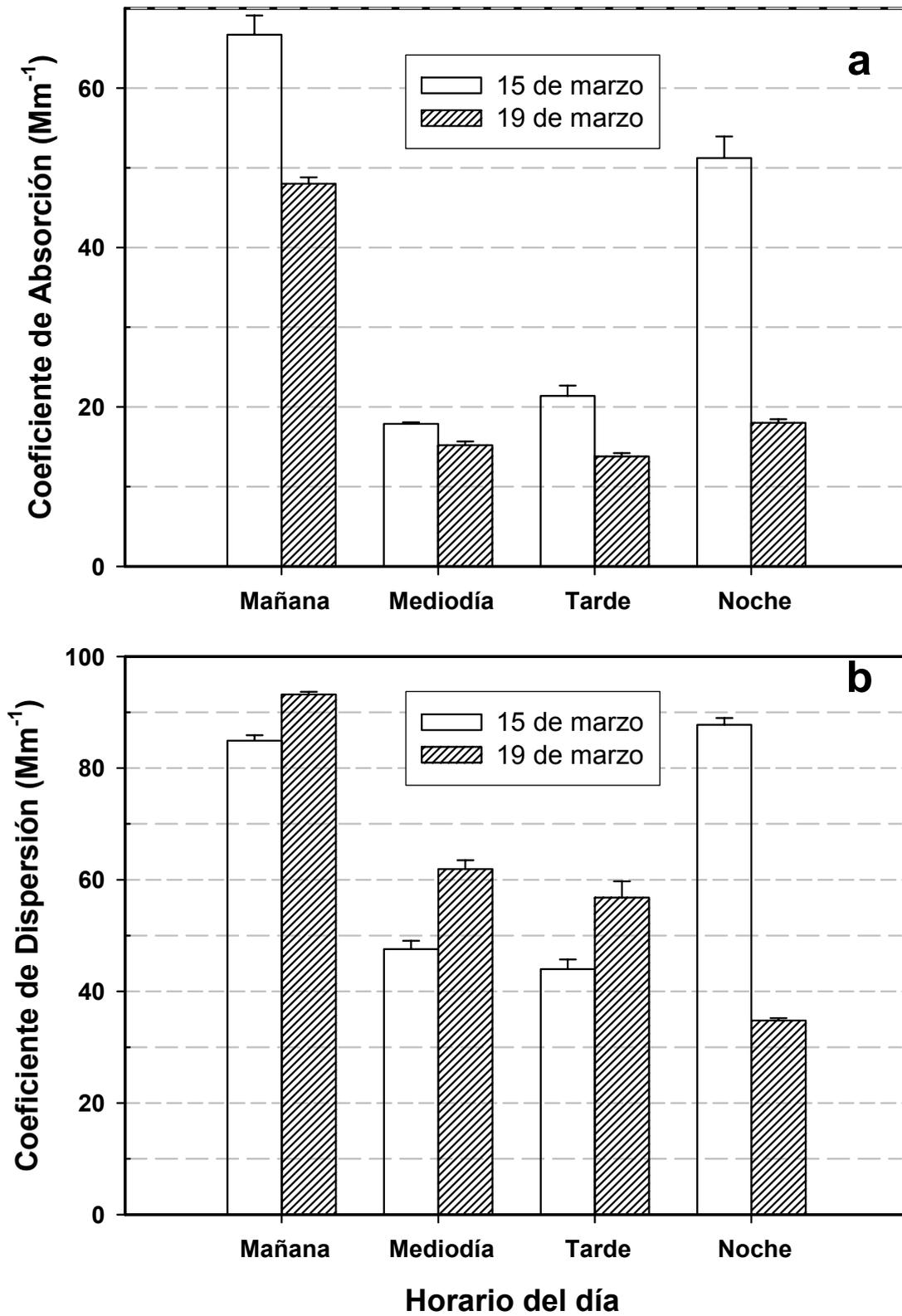


Fig. 3.3.8. Valores promedio de: a) coeficiente de absorción, b) coeficiente de dispersión en los días 15 y 19 de marzo.

### **Influencia de la morfología en las propiedades ópticas**

En esta sección se presenta la relación entre la morfología y las propiedades ópticas de las partículas atmosféricas muestreadas en T1. Para mostrar esto, se construyeron histogramas de distribución morfología (HDM) y se graficaron las series de tiempo de  $\sigma_{Abs}$  y  $\sigma_{Dps}$  en cada horario (mañana, mediodía, tarde y noche) de los días 15 y 19 (figuras 3.3.9 y 3.4).

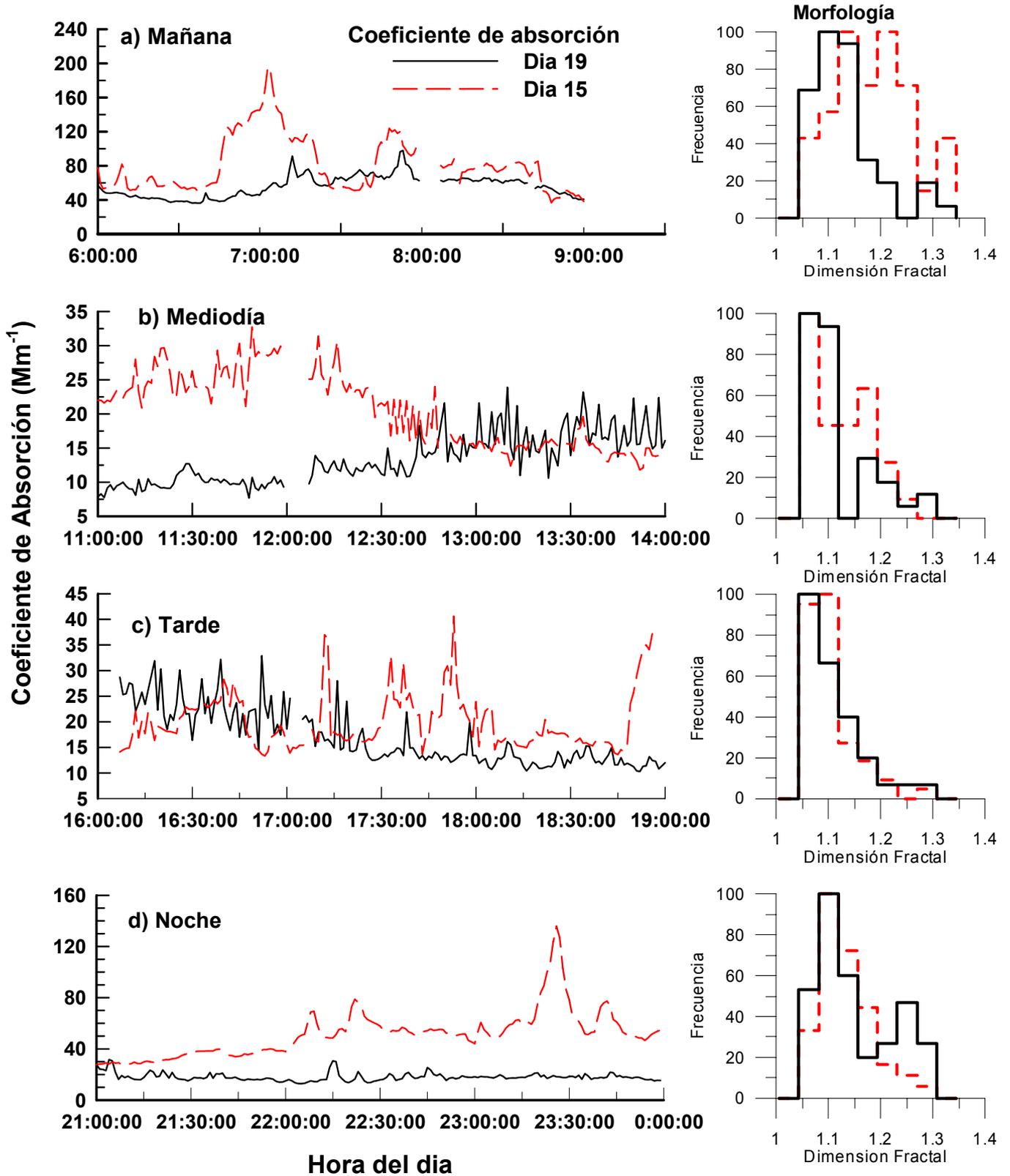
Las figuras 3.3.9 y 3.4, muestran la evolución de  $\sigma_{Abs}$  y  $\sigma_{Dps}$  durante los días seleccionados, en las series de tiempo se pueden observar cambios en las tendencias que coinciden con los patrones de tránsito vehicular y con las condiciones ambientales que presentó cada horario. De igual forma, los HDM muestran cambios que están asociados al tipo de partículas y de fuentes presentes en el momento de medición.

Se puede ver que  $\sigma_{Abs}$  y  $\sigma_{Dps}$ , se correlacionan muy bien con el HDM obtenida en cada horario de los diferentes días. Por ejemplo, la gráfica de HDM en la mañana del día 15 (fig. 3.3.9a), muestra partículas con valores altos de  $D_f$  (con formas muy irregulares) que se asocian a emisiones frescas de hollín (Dye, 2000). Como se sabe, estas partículas absorben radiación con gran eficiencia y por ende son responsables del pico máximo de absorción que se presentó en este día.

Lo contrario ocurre en el día 19, en donde HDM muestra la presencia de partículas con valores bajos de  $D_f$  (partículas redondas), evidenciando la presencia de partículas envejecidas (fig. 3.3.9a y 3.5a). Al suponer que estas partículas llegaron al sitio T1 por transporte en la pluma, se podría pensar que están compuestas de hollín recubierto de sulfatos y otros volátiles, que favorecieron la dispersión de la radiación en vez de la absorción (Baumgardner, 2007).

En las figuras 3.3.9b y 3.3.9c se muestran las graficas de HDM en los horarios del mediodía y tarde, en ellas se observa que la mayor frecuencia se presenta en valores bajos de  $D_f$ . Esto se debe a la formación de aerosoles secundarios y a la presencia de partículas envejecidas, que causaron un aumento en los valores de  $\sigma_{Dps}$ .

La HDM medidas en el periodo de la noche (3.3.9c y 3.4c), muestran un comportamiento similar al descrito para la mañana. Esto se debe a la influencia de factores similares que se presentaron en ambos periodos, tales como el aumento en las fuentes de emisión y condiciones metereológicas.



**Fig. 3.3.9.** Histogramas de distribución morfológica y Series de tiempo de  $\sigma_{Abs}$  graficados para a) mañana b) mediodía, c) tarde y d) noche de los días 15 y 19 de marzo.

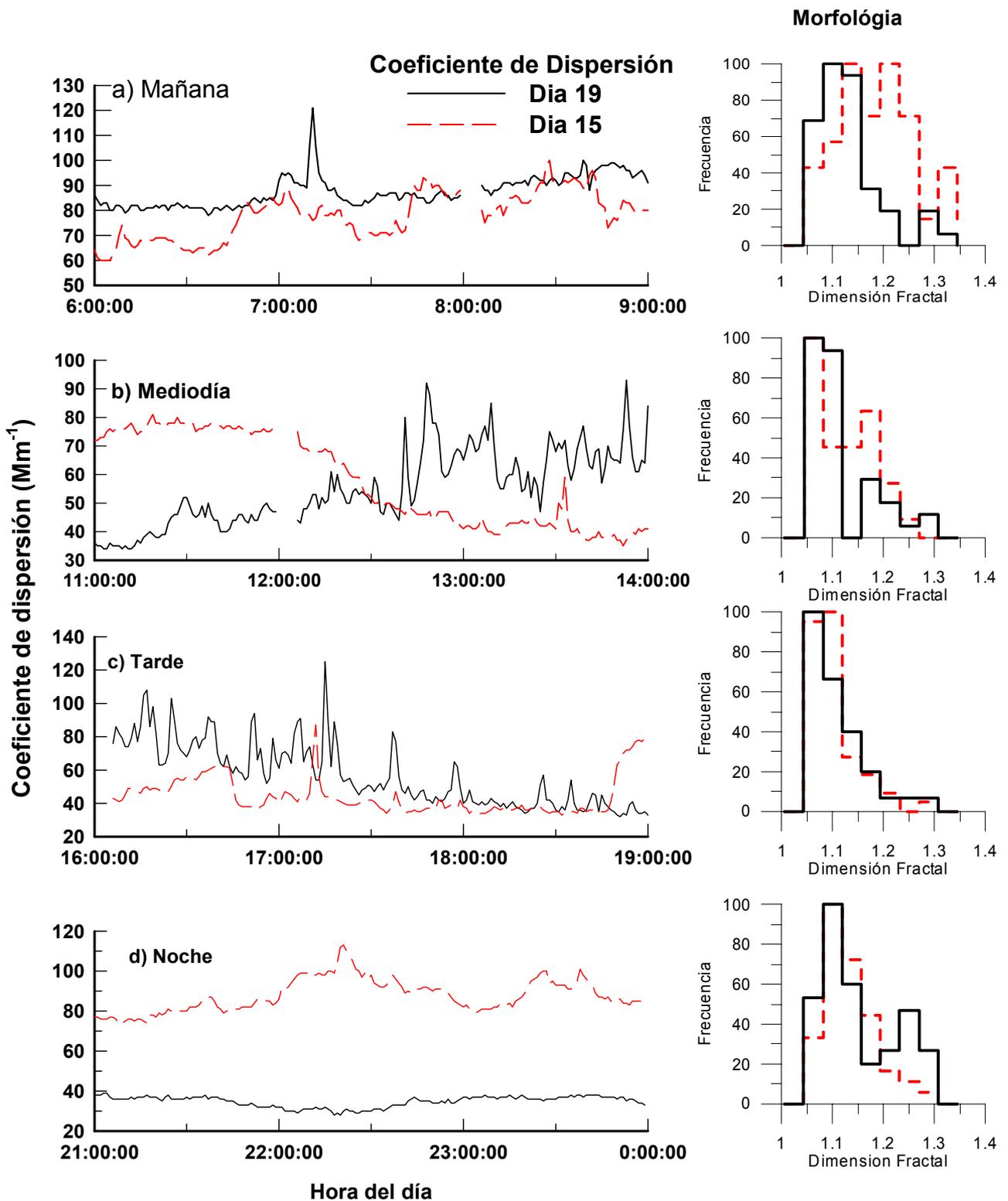


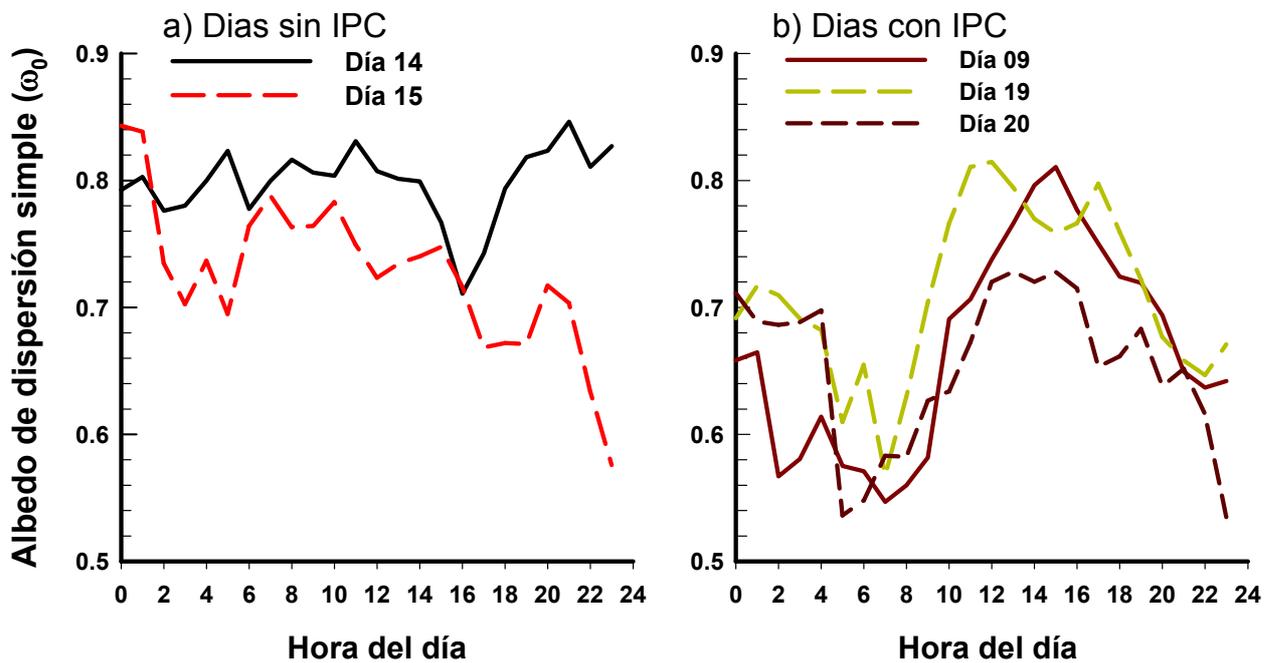
Fig. 3.4. Histogramas de distribución morfológica y Series de tiempo de  $\sigma_{Dps}$  graficados para a) mañana b) mediodía, c) tarde y d) noche de los días 15 y 19 de marzo.

### Albedo de dispersión simple

El albedo de dispersión simple ( $\omega_0$ ) se obtuvo combinando valores del coeficiente de dispersión ( $\sigma_{Dps}$ ) y del coeficiente de absorción ( $\sigma_{Abs}$ ) mediante la siguiente ecuación.

$$\omega_0 = \frac{\sigma_{Dps}}{\sigma_{Dps} + \sigma_{Abs}}$$

Los valores de  $\omega_0$  son adimensionales y se encuentran en el rango de 0 a 1. Estos permiten estimar la fracción de luz absorbida o dispersada por un grupo de partículas y dan información valiosa sobre las propiedades ópticas de los aerosoles atmosféricos en un determinado lugar. Así, de esta forma, aquellos valores de  $\omega_0$  que están cercanos a 1, indican que la dispersión es el fenómeno dominante, mientras que los valores muy bajos revelan la presencia de partículas absorbentes.



**Fig. 3.5.** Variación diurna del albedo de dispersión simple en a) días sin influencia y b) días con influencias de la pluma.

La figura 3.5 muestra el comportamiento de  $\omega_0$  en el transcurso de los días con y sin influencia, en todos los casos hay grandes variaciones con valores de  $\omega_0$

menores de 0.9, lo que indica que hay una cantidad considerable de material absorbente en la atmosfera del sitio de muestreo. El caso mas especial se obtiene en la mañana del día 9 con valores menores de 0.6. En la tabla 3.4.4 se muestran los valores promedios en el albedo de los días estudiados, se observa que los días de IPC muestran los valores más bajos principalmente en los días 9 y 20 con un valores promedio de 0.67 y 0.64 respectivamente.

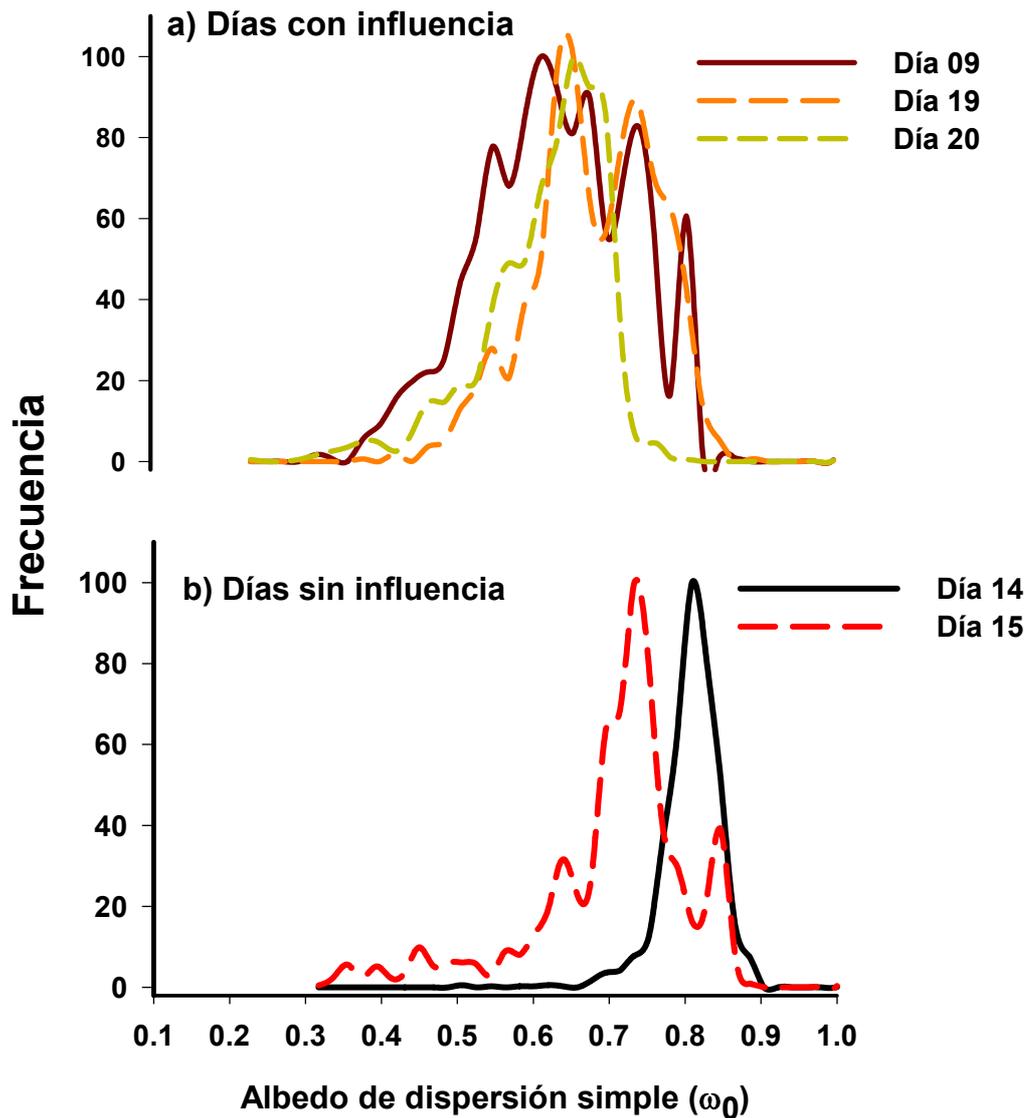
**Tabla 3.3.4.** Valores promedio del albedo de dispersión ( $\omega_0$ ) simple en: día con influencia (IPC) y días sin influencia (No IPC).

	<b>DIAS</b>	<b><math>\omega_0</math></b>
<b>IPC</b>	9	0.67 ± 0.03
	19	0.71 ± 0.03
	20	0.64 ± 0.03
<b>No IPC</b>	14	0.80 ± 0.01
	15	0.73 ± 0.03

En la figura 3.6 se muestra las frecuencias de los valores de albedo de dispersión simple en dos grupos de días: con y sin influencia urbana. Se puede notar que en los días de no IPC,  $\omega_0$  tiende a presentar valores cercanos 1, mientras que en los días con IPC ocurren valores de  $\omega_0$  menores que indican la absorción por la presencia de una concentración mayor de partículas en la atmósfera de T1.

Como se puede ver en ambos casos,  $\omega_0$  tiene valores bajos que evidencian la presencia de partículas de carbono elemental. Estas partículas primarias solo se pueden producir por los procesos de combustión y son las que mas absorben radiación (Seinfeld y Pandis 1998).

Las mediciones de carbono elemental (CE) realizadas por Doran et al (2007) muestran la presencia de material absorbente en el sito de muestreo. En su estudio encontraron que el CE tiene una fuerte variación diurna en T1, concentrándose en la noche con valores máximos en la mañana.



**Fig. 3.6** Frecuencia de Albedo de dispersión simple para dos grupos de días de la campaña: a) días con influencia y b) días sin influencia urbana.

Finalmente, para concluir con el análisis realizado en este trabajo, en la tabla 3.3.6 se presenta un resumen de los resultados obtenidos con las diferentes técnicas empleadas para la medición de las propiedades físicas y químicas de las partículas atmosféricas en la atmósfera del sitio T1.

**Tabla 3.3.5.** Resumen de los resultados obtenidos con las diferentes técnicas que se emplearon para medir las propiedades físicas y químicas de las partículas atmosférica en el sitio T1.

TECNICA	VARIABLE QUE MIDE	RESULTADO
<p><b>Microscopia electrónica.</b></p> <p>Microscopio electrónico de transmisión (TEM)</p>	<p>-Imágenes de partículas</p> <p>-Morfología de partículas</p>	<p>-Distribuciones morfológicas en el día 15 presentan múltiples modos que evidencian la presencia de aerosoles frescos.</p> <p>-Distribuciones morfológicas en el día 19, tienden a presentar un modo que denota la presencia de aerosoles envejecidos.</p> <p>-Partículas atmosféricas con formas complejas.</p> <p>-Partículas con alto porcentaje de carbón se unen formando aglomerados.</p>
<p><b>-Analizador de Rayos "X" (EDS)</b></p>	<p>-Composición elemental</p>	<p>-En el día 15 predominan partículas compuestas principalmente de carbón.</p> <p>-En el día 19 se encuentran partículas con altos porcentajes de elementos como Mg, Na, Fe y O.</p>
<p><b>-Contador de partículas CPC</b></p>	<p>Concentración de partículas atmosféricas con tamaños menores de 0.3 <math>\mu\text{m}</math></p>	<p>-Alta concentración de partículas en días "con influencia".</p> <p>-Concentraciones bajas de partículas en días de "no influencia"</p>
<p><b>-Nefelómetro</b></p> <p><b>-Fotómetro de absorción</b></p>	<p>-Propiedades ópticas de las partículas atmosféricas</p> <p>-Medición en tiempo real del coeficiente de absorción y dispersión</p> <p>- obtención del albedo de dispersión simple (<math>w_0</math>)</p>	<p>- Día 15 predomina la absorción de la radiación debido a las partículas frescas de hollín</p> <p>-Día 19 predomina la dispersión de la radiación debido a la presencia de aerosoles secundarios</p>

### Comparación con otros estudios de Propiedades ópticas

En la literatura no hay reportes previos sobre mediciones de las propiedades ópticas de aerosoles en el sitio T1, la mayoría de investigaciones han sido realizadas dentro de la Ciudad de México o en sitios aledaños que pueden ser afectados por la contaminación, por ejemplo, Baumgardner et al, (2000) en un estudio realizado dentro de la Ciudad, reportó tendencias diurnas de  $\sigma_{Abs}$  y  $\sigma_{Dps}$  similares a las encontradas en este estudio, pero con valores promedios de  $\sigma_{Abs} = 22.3 \text{ Mm}^{-1}$  y  $\sigma_{Dps} = 142 \text{ Mm}^{-1}$  que exceden en un 70% y 44% respectivamente, a los valores de los coeficientes medidos en T1 durante un día de no IPC.

En otras mediciones realizadas en el volcán Pico de Orizaba (VPO), Márquez et al, (2005) reporta valores promedio de  $\sigma_{Abs} = 16.7$  y  $\sigma_{Dps} = 39.3 \text{ Mm}^{-1}$  y demuestra que la atmósfera de VPO es afectada por partículas originadas en las ciudades de México y Puebla, que se ubican a 90 y 250 Km de VPO respectivamente.

En la tabla 3.3.5 se muestra los valores promedio de los coeficientes de absorción y dispersión obtenidos en T1, VPO y la ciudad de México. Se puede ver que los valores obtenidos para T1 son menores que los reportados para México, pero mayores que aquéllos medidos en VPO, lo cual demuestra que los resultados obtenidos en este trabajo son consientes.

**Tabla 3.3.6.** Valores de  $\sigma_{Abs}$  y  $\sigma_{Dps}$  medidos en diferentes lugares.

<b>Coeficiente</b>	<b>Sitio T1</b>	<b>Pico de Orizaba</b>	<i>Ciudad de México</i>
$\sigma_{Abs} \text{ (Mm}^{-1}\text{)}$	17.6	16.7	22.3
$\sigma_{Dps} \text{ (Mm}^{-1}\text{)}$	44.7	39.3	142

## **CAPÍTULO 4**

### **4.1 CONCLUSIONES**

El estudio de las propiedades morfológicas, ópticas y químicas de las partículas atmosféricas, fue una herramienta útil para el análisis de los procesos de envejecimiento que ocurren en ellas. Se analizó la evolución morfológica que presentan las partículas atmosféricas durante un día, allí se observó que las partículas emitidas en periodos de tránsito vehicular como en la mañana, presentan formas muy irregulares (valores altos de fractalidad) con valores altos en el coeficiente de absorción, las cuales se asocian a emisiones frescas. En los periodos mediodía y la tarde, las partículas tendieron a ser redondas (bajos valores de fractalidad), posiblemente por que fueron emisiones previas que permanecieron reaccionando en la atmósfera, su coeficiente de dispersión fue alto, lo cual indica la formación de aerosoles secundarios, favorecidos por procesos fotoquímicos. En la noche también se observaron partículas muy envejecidas debido a su tendencia higroscópica en este periodo, pero también se presentaron partículas fractales emitidas por fuentes móviles.

Por otro lado, se expuso que la morfología de un aerosol se relaciona directamente con su fuente de emisión y con las condiciones meteorológicas del sitio de muestreo. De acuerdo a esto se observaron cambios en el comportamiento morfológico influenciados por los patrones de tránsito vehicular y por las condiciones ambientales en los diferentes horarios del día.

También se encontró que la morfología de una partícula depende fuertemente de su tamaño, en donde las más pequeñas ( $d_a=0.18, 0.32 \mu\text{m}$ ) tienen formas irregulares con altos valores de fractalidad, mientras que las más grandes ( $>0.32 \mu\text{m}$ ) tienden ser esféricas con valores de fractalidad que se aproximan a  $D_f=1$ . Lo anterior concuerda con el análisis elemental de las partículas, en el cual se encontró que las más pequeñas poseen porcentajes altos de carbono, indicando que es hollín generado en procesos de combustión. Mientras que las más grandes presentaron mezcla de diversos elementos, lo que sugiere que son partículas de suelo o partículas de hollín recubiertas con otros compuestos.

Sobre el transporte de aerosoles, en la pluma de contaminantes atmosféricos generada en la ciudad de México, se puede decir lo siguiente:

- Se observó influencia de contaminantes atmosféricos transportados desde México, lo cual se ve claramente en las series de tiempo de la concentración de partículas, que muestran picos máximos en los días afectados por la pluma.
- Al comparar los valores promedio de concentración de partículas entre días afectados por la pluma y aquellos que no lo fueron, se observaron grandes diferencias, las cuales indican que una cantidad considerable de partículas fueron depositadas en la zona T1.
- Con el estudio morfológico de las partículas en los días con y sin influencia de la pluma de contaminantes, se detectó la presencia de aerosoles envejecidos en el sitio T1, los cuales pudieron tener diferentes orígenes. Posiblemente algunas partículas fueron emisiones locales que sufrieron procesos de envejecimiento, mientras que otras fueron producto del transporte en la pluma. En este trabajo, la metodología empleada no permite discernir entre ambos procesos y por ende no se puede hacer una clasificación rigurosa.
- Los resultados del estudio de las propiedades ópticas de las partículas muestran valores altos de los coeficientes de absorción y dispersión en los días de influencia de la pluma de contaminantes. Esto no sólo indica la presencia de una cantidad mayor de partículas, también sugiere que se presentan con estados de mezcla muy complejos.
- El estado de mezcla de las partículas en T1 se determinó mediante análisis químico elemental y muestra que las partículas más grandes poseen diversos elementos en su estructura, mientras que las más pequeñas tienen una composición en donde predomina el carbón.
- Los valores del coeficiente de dispersión en los días con influencia presentaron valores altos, lo cual indica que las partículas llegaron al sitio T1 con algún grado de envejecimiento.

## **4.2 Recomendaciones**

Para observar cómo evoluciona la morfología y la composición química de los aerosoles en función de la distancia, se podrían realizar muestreos en diferentes puntos del camino de la pluma de contaminantes, lo cual permitiría una mayor comprensión de los procesos de envejecimiento de las partículas y la obtención de información valiosa, que ayudaría a mejorar los diferentes modelos de aerosoles atmosféricos.

La metodología de análisis morfológico, se puede mejorar usando un microscopio electrónico de transmisión ambiental (ETEM, por sus siglas en inglés) (Semeniuk et al, 2007), el cual permitiría obtener una mayor información sobre compuestos volátiles en las partículas y facilitaría el estudio de aerosoles con tendencia higroscópica. El análisis con el TEM hay pérdida de compuestos volátiles debido al alto vacío del equipo, mientras que el ETEM permite imágenes de las partículas sin someterlas a condiciones de alto vacío. El ETEM consiste en un microscopio TEM convencional, al cual se le han hecho modificaciones para introducir una pequeña celda que contiene la muestra a 1 atmósfera de presión. Es decir, la celda protege a la muestra del fuerte vacío del equipo.

Usando técnicas de simulación numérica de partículas fractales (Brasil et al., 1999) se puede obtener mas información sobre la morfología de aerosoles finos ( $d_a < 2.5 \mu\text{m}$ ). Esta es una técnica de mayor resolución, que calcula la dimensión fractal dando un estimativo del número de partículas primarias presentes en todo el aglomerado.

## Referencias

- Aragón, P.A. (1999). Caracterización fisicoquímica y morfológica del polvo suspendido en la ciudad de San Luis Potosí. Tesis Doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Arredondo, J.C., T. Castro, D. Salcedo, G. Sosa. (2006). "Una mirada al proyecto MILAGRO". Revista CINVESTAV. Pag. 26-36. Abril-Junio.
- Báez, A.P., Reyes, M., Rosas, I., Mosiño, P. (1988). CO<sub>2</sub> concentration in the highly polluted atmosphere of Mexico City. *Atmósfera* 1, 87–98.
- Baumgardner, D., Raga, G., Kok, G., Ogren, J., Rosas, I., Bfiez, A., Novakov, T. (2000). On the evolution of aerosol properties at a mountain site above Mexico City. *J. Geophys. Res.*, 105, (17), 22243-22253.
- Baumgardner, D., Kok, G., Raga, G. (2007). On the diurnal variability of particle properties related to light absorbing carbon in Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2517–2526.
- Bond, T. C., Anderson, T. L., Cambell, D. (1999). Calibration and intercomparison of filter-based measurements of visible light absorption by aerosols, *Aerosol Sci. Technol.*, 30, 582–600.
- Brasil, A. M., Farias, T. L., Carvalho, M. G. (1999). A recipe for image characterization of fractal-like aggregates *J. Aerosol Sci.* 30, 1379–1389.
- Bravo, H.A., Torres, R., Saavedra, M., Aguilar, S. (1982). Correlation between T.S.P., F.S.P. and visibility in a high altitude city (Mexico City). *The Science of the Total Environment* 24, 177–182.
- Castro, T., Madronich, S., Rivale, S., Muhlia, A., Mar, B. (2001). The influence of aerosols on photochemical smog in Mexico City. *Atmospheric Environment* 35 (2001) 1765-1772.
- Castro, T., Mamani-Paco R, Saavedra M.I., Garcia J., Amador O, Carabali G Salcido A., Herrera E, Báez A. "Physical Properties and Chemical Composition of Aerosols sampled in T1 site during MILAGRO Campaign". Eos Trans. AGU, 88 (23). Abstract A43A-18, Assem. Suppl. 2007 Joint Assembly AGU.
- Collins, C. O., Scott, S. L. (1993). Air pollution in the valley of Mexico, *Geogr. Rev.*, 2, 119–133.
- Condensation Particle Counter. Introduction Manual. Model 3010, TSI Inc., USA, 2000.
- Doran, J. C. et al. (1998). The IMADA-AVER boundary layer experiment in the Mexico City area, *Bull. Am. Met. Soc.*, 79, 2497-2508.

Doran, J.C et al. (2007). The T1-T2 study: evolution of aerosol properties downwind of Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1585–1598.

Dye, A.L., Rhead, M.M., C.J. Trier. (2000). The Quantitative Morphology of Roadside and Background Urban Aerosol in Plymouth, UK, *Atmospheric Environment*, 34:3139-3148.

Edgerton, S.A., Arriaga, J.L., Archuleta, J., Bian, X., Bossert, J.E., Chow, J.C., Coulter, R.L., Doran, J.C., Doskey, P.V., Elliot, S., Fast, J.D., Galney, J.S., Guzman, F., Hubbe, J.M., Lee, J.T., Malone, E.L., Marley, N.A., McNair, L.A., Neff, W., Ortiz, E., Petty, R., Ruiz, M., Shaw, W.J., Sosa, G., Vega, E., Watson, J.G., Whiteman, C.P., Zhong, S. (1999). Particulate air pollution in Mexico City. A Collaborative Research Project. *Journal of the Air and Waste Management Association* 49, 1221-1229.

Fast, J. D., De Foy, B., Acevedo Rosas, F., Caetano E. et al. (2007). A meteorological overview of the MILAGRO field campaigns, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2233–2257.

Forrest, S.R., Witten, T.A. (1979). Long range correlations in smoke-particle particles *aggregates*. *J. Phys. A: Math. Gen.* 12 L109-L117.

Garfias, J. and Gonzalez, R. (1992). Air quality in Mexico City, in: The Science of Global Change: The Impact of Human Activities on the *Environment*, *Am. Chem. Soc.*, Washington D.C., pp 149–161.

Harris, J. W., Stocker, H. (1998). "Scaling Invariance and Self-Similarity" and "Construction of Self-Similar Objects." §4.11.1-4.11.2 in *Handbook of Mathematics and Computational Science*. New York: Springer-Verlag, p. 113.

Hobbs P. (2000). *Introduction to atmospheric chemistry*. Cambridge University press.

Horvath, H., Catalan, L., Trier, A., 1997. A study of aerosol of Santiago de Chile III: light absorption measurements. *Atmospheric Environment*, 31, 3737–3744.

IPCC, 2007: Technical Summary. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Ed. por Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. et al.) Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Liu, L., Mishchenko, M. (2007). Scattering and radiative properties of complex soot and soot-containing aggregate particles. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 106, 262–273.

Liu, S., S.A. McKeen, S. Madronich. (1991). Effect of anthropogenic aerosols on biologically active ultraviolet radiation, *Geophys. Res. Lett.* 18, 2265-2268.

Lyamani, H., Olmo, F.J., Alados-Arboledas, L. (2007). Light scattering and absorption properties of aerosol particles in the urban environment of Granada, Spain. *Atmospheric Environment*, 32, 373–374.

Mamani-Paco, R. (2004). Morphology distributions and chemical composition of size-selected atmospheric fine particles. Ph.D. Dissertation, AAT 3156402, ISBN # 0-496-17100-3, University of Connecticut, Storrs, CT.

Mandelbrot, B. (1967). Statistical self-similarity and fractional dimension *Science*, 155 636-638.

Marple, V.A., Rubow, K. L., Behm, S.M. (1991). A microorifice uniform deposit impactor (MOUDI): Description, calibration, and use. *J. Aerosol Sci.*, 14, 434–446.

Miller, I., Freund, J.E. y Johnson, R.. “Probabilidad y Estadística para Ingenieros”. 4ª Ed. Prentice-Hall Hispanoamericana, México, 1992.

Mogo, S., Cachorro, V.E., Frutos, A.M. (2005). Morphological, Chemical and optical absorbing characterization of aerosols in the urban atmosphere of Valladolid. *Atmos Chem. Phys.*, 5, 2739-2748.

Molina, L.T. et al. (2007). Air quality in North America’s most populous city – overview of the MCMA-2003 campaign. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2447–2473.

Nefelometer. Operation Procedures. M903, Radiance research, Seattle, WA, U.S.A.

Particle Soot/Absorption Photometer. Operation Procedures. Radiance research, Seattle, WA, U.S.A.

Raga, G. B., Baumgardner, D., Castro, T., Martinez-Arroyo, A., Navarro-Gonzalez, R. (2001). Mexico City air quality: A qualitative review of gas and aerosol measurements (1960–2000), *Atmos. Environ.*, 35, 4041–4058.

Rothman, L.S., McClatchey, R.A. (1983). AFGL atmospheric absorption line parameters compilation: 1982 edition. *Applied Optics*, 22, 2.247.

Seinfeld, J. H., Pandis, S. N. (1998). Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. New York: Wiley.

Semeniuk, T.A., Wise M.E., Martin, S.T., Russell M.L., Buseck, P.R. (2007). Hygroscopic behavior of aerosol particles from biomass fires using environmental transmission electron microscopy. *J Atmos Chem* 56:259–273.

Wettimuny, R., and Penumadu, D. (2003). "Automated Digital Image Based Measurements of Boundary Fractal Dimension for Complex Nanoparticles," *Journal of Particle and Particle Systems Characterization*, 30, pp 1-8.

[www.asp.bnl.gov/MAX-Mex.html](http://www.asp.bnl.gov/MAX-Mex.html). Atmospheric science program mexico city 2006 field campaign megacity aerosol experiment in Mexico city (MAX-MEX) (visitada en 10-04-2008)

[www.inegi.gob.mx](http://www.inegi.gob.mx). Il conteo de población y vivienda, 2005. (visitada en 15-01-2008)

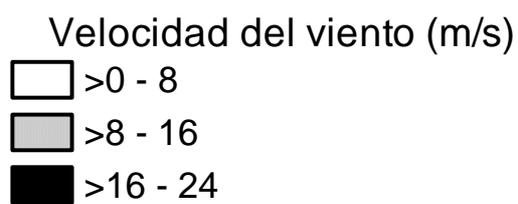
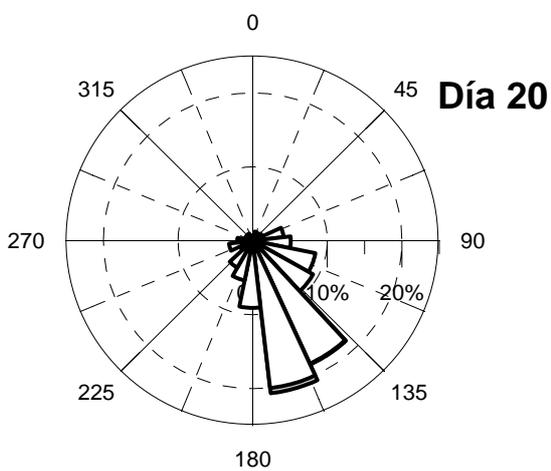
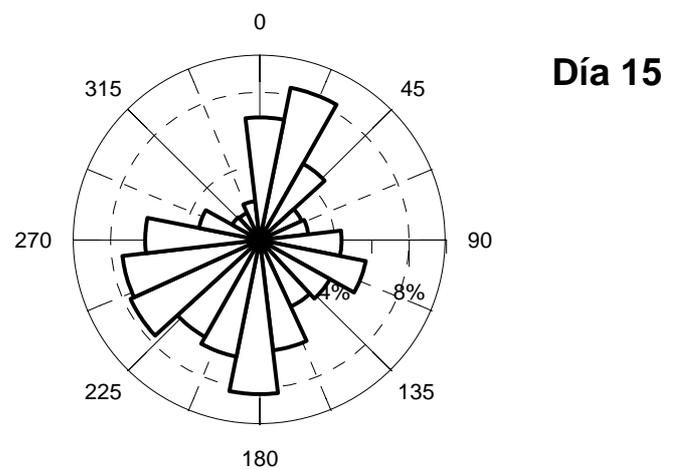
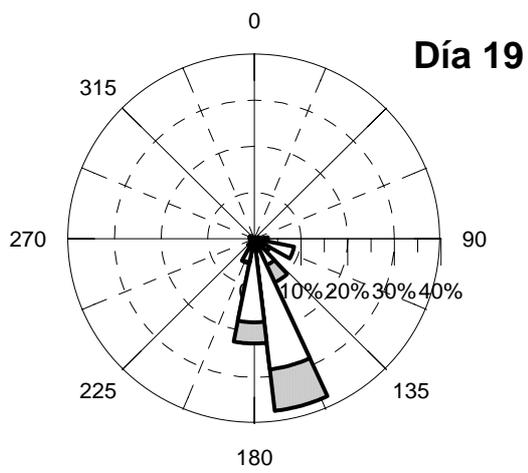
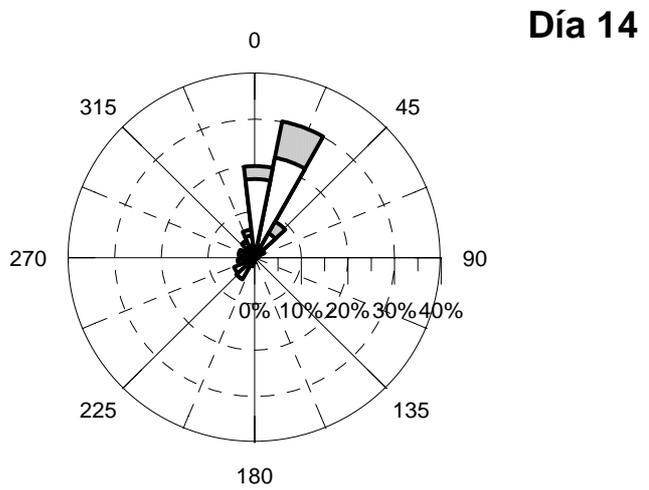
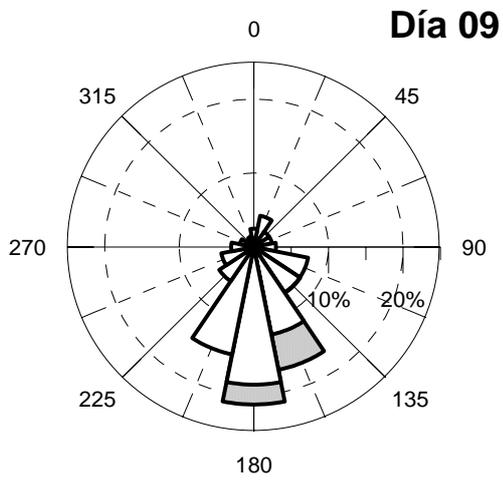
[www.scioncorp.com/](http://www.scioncorp.com/), 22-05-2006. (Scion Corporation). Fabricación de productos para el análisis de imágenes y otras herramientas para aplicaciones industriales y científicas (visitada en 06-15-2006)

Xiong, C., Friedlander, S.K. (2001). "Morphological Properties of Atmospheric Aerosol Aggregates," PNAS, 98(21), 11851-11856.

Yacamán, M.J., Reyes-Gasca, J.R. (1995). Microscopia electrónica: una visión del microcosmos. CONACYT.

**ANEXO 1**

**DIRECCIÓN DEL VIENTO EN LOS DÍAS SELECCIONADOS  
PARA EL ESTUDIO  
09, 14, 15, 19, 20 DE MARZO DEL 2006**



**Fig. 4.1.** Dirección de los vientos que afectaron el sitio de muestreo T1 en los días de IPC 09,19, 20 y no IPC 14 y 15 de marzo.

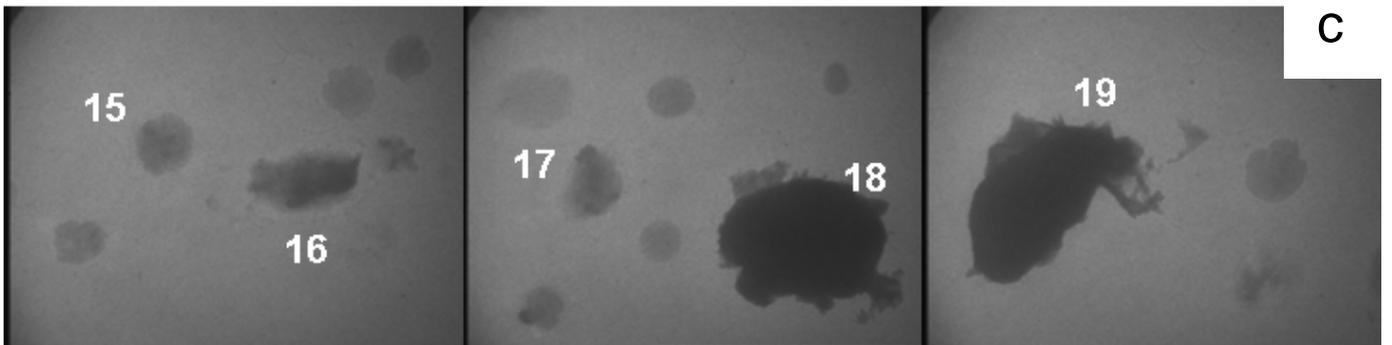
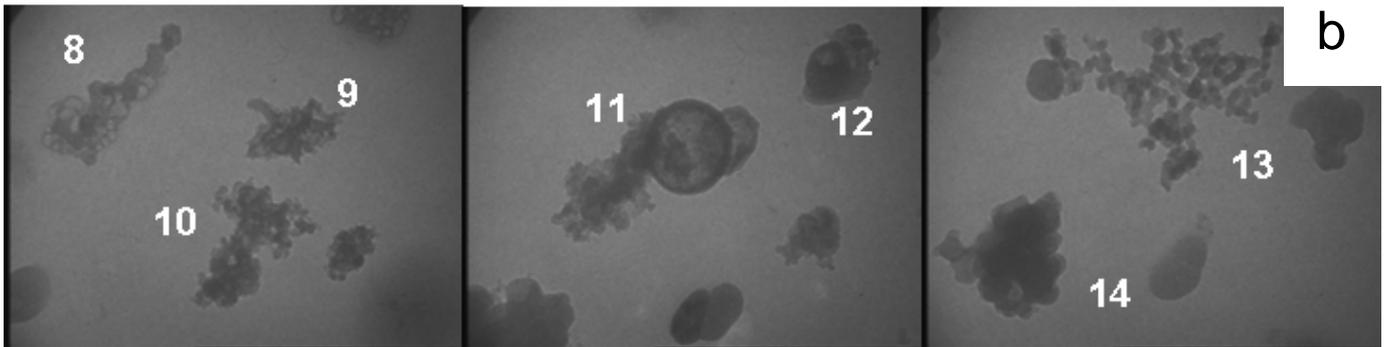
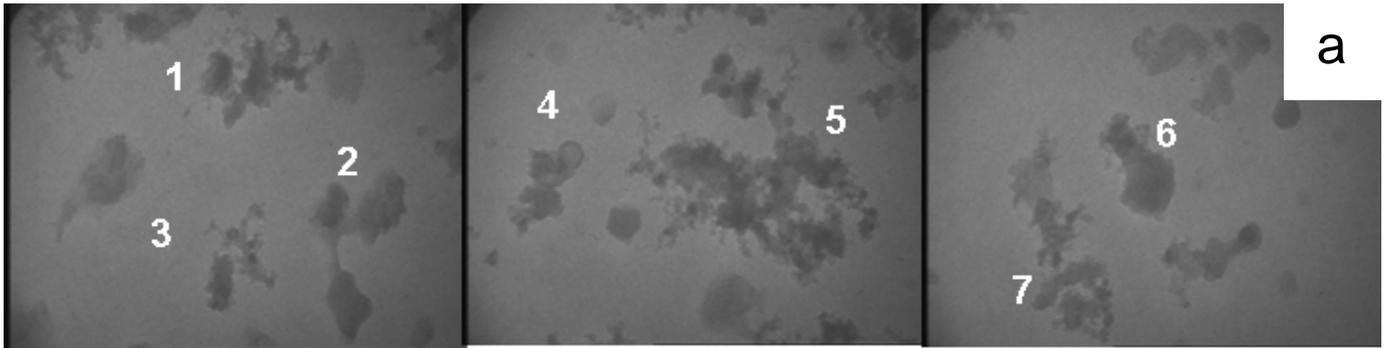
## **ANEXO 2**

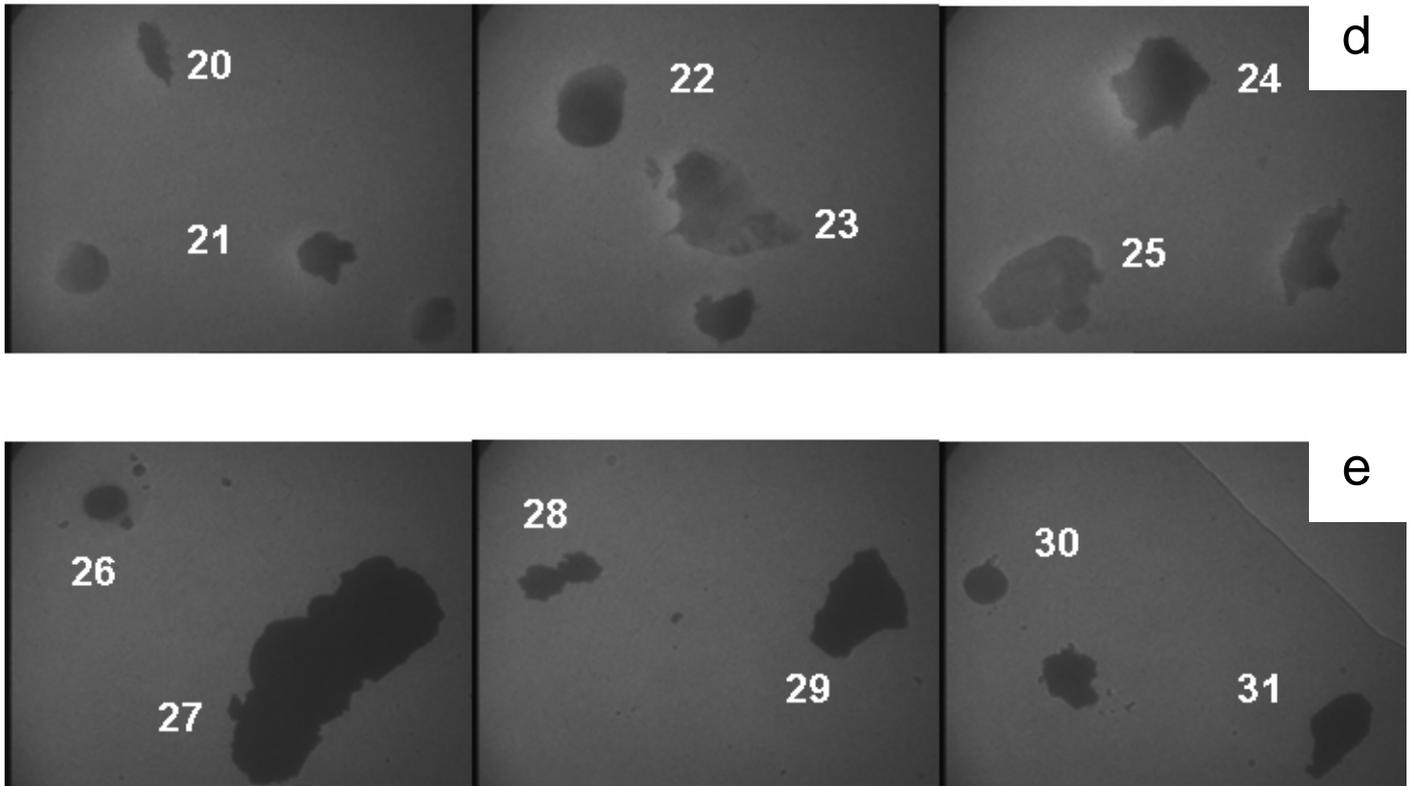
**Ejemplo de algunas Imágenes de partículas atmosféricas  
obtenidas con el TEM y sus correspondientes valores de  
dimensión fractal ( $D_f$ ).**

**Día 15 de marzo del 2006**

- I. Horario de la mañana**
- II. Horario del mediodía**
- III. Horario de la noche.**

## I. Horario de la mañana





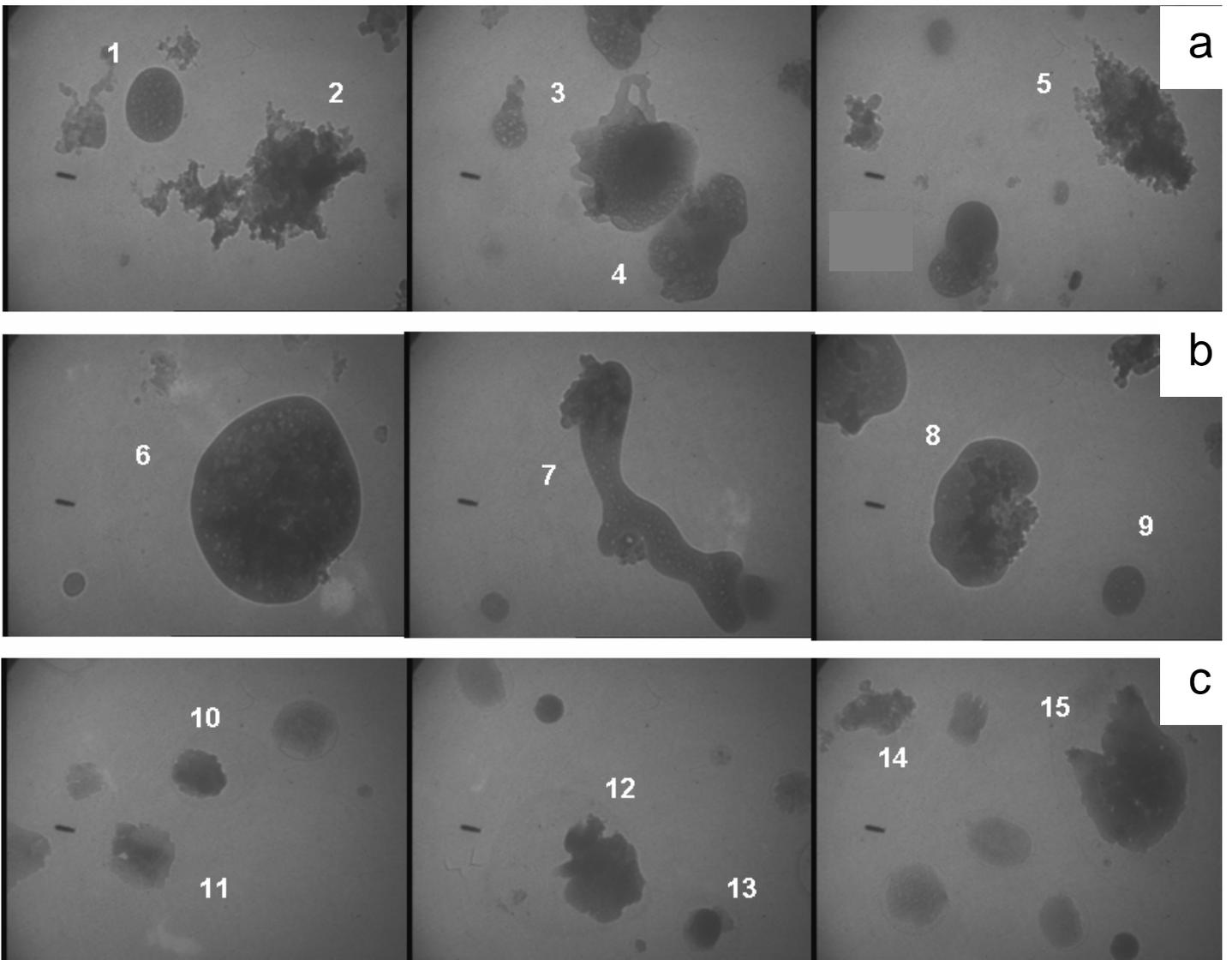
**Figura 4.2.** Imágenes de partículas atmosféricas obtenidas en con el microscopio electrónico de transmisión (TEM), en la mañana del día 15 de marzo. Los tamaños de partículas muestreados fueron: a) 0.18, b) 0.32, c) 0.56, d) 1.0 y e) 1.8  $\mu\text{m}$ .

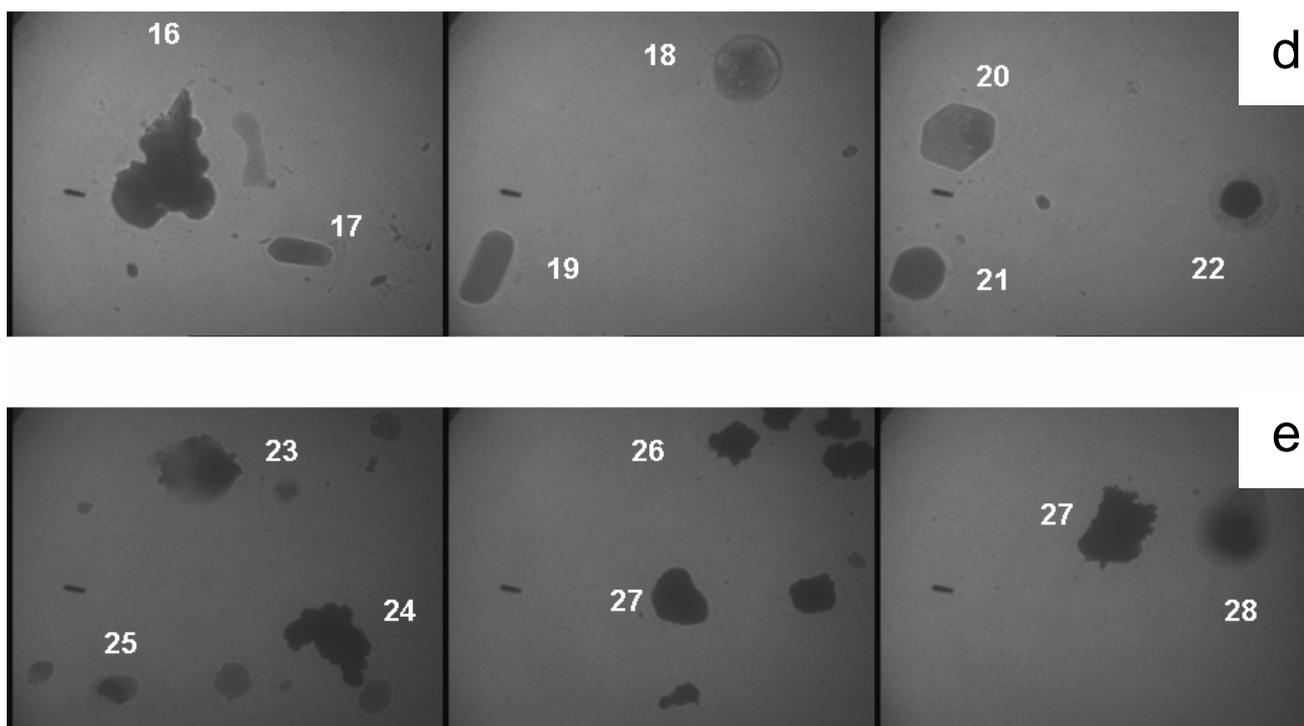
### Valores de dimensión fractal

Partícula	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Df	1.22	1.08	1.20	1.18	1.23	1.13	1.17	1.22	1.24	1.24	1.15	1.06	1.19	1.13	1.10

Partícula	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Df	1.05	1.05	1.16	1.10	1.11	1.03	1.02	1.11	1.10	1.09	1.03	1.04	1.11	1.05	1.03

## II. Horario del mediodía



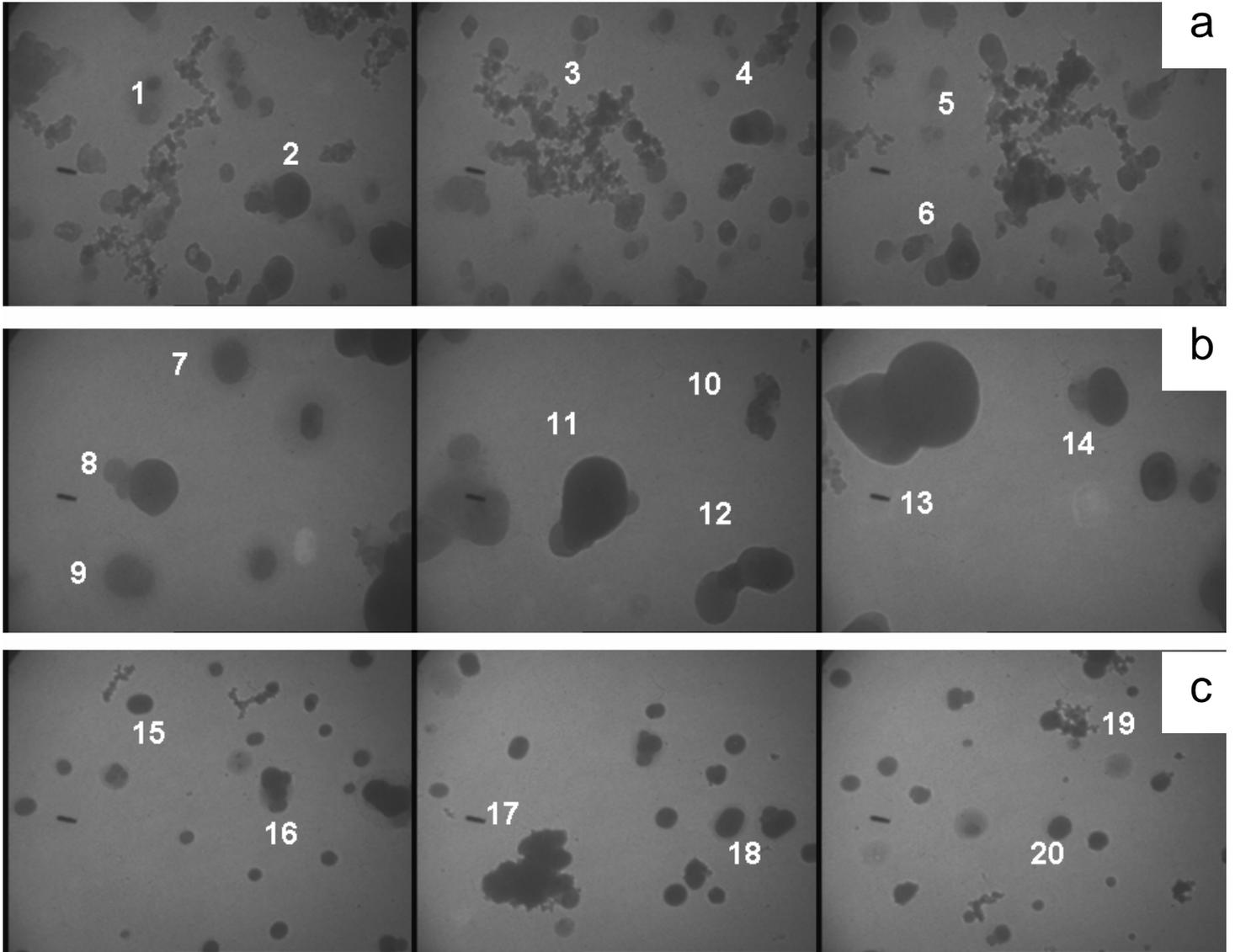


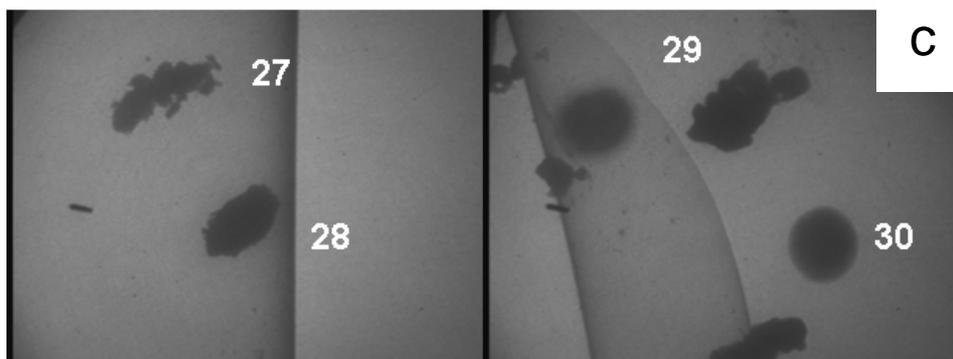
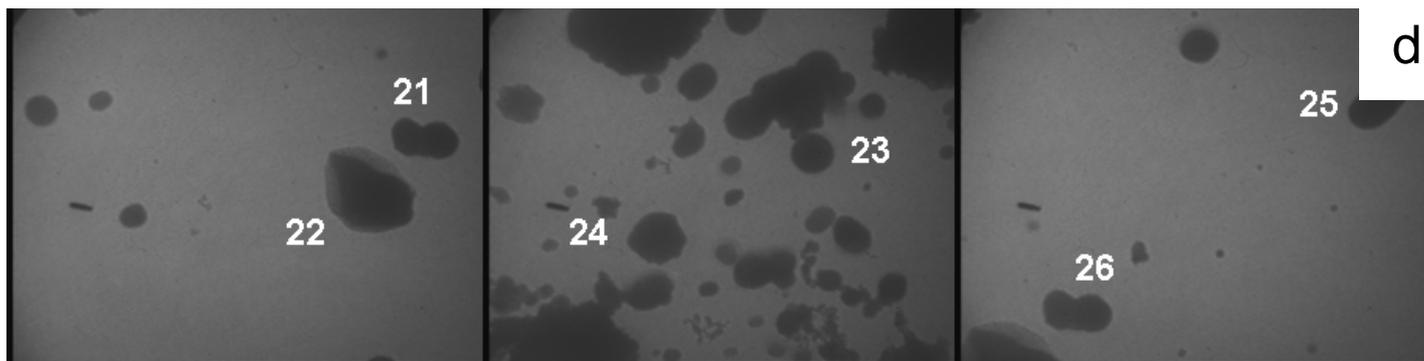
**Figura 4.3.** Imágenes de partículas atmosféricas obtenidas en con el microscopio electrónico de transmisión TEM en el mediodía del 15 de marzo. Los tamaños de partículas muestreados fueron: a) 0.18, b) 0.32, c) 0.56, d) 1.0 y e) 1.8  $\mu\text{m}$ .

Partícula	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Df	1.03	1.26	1.10	1.18	1.15	1.00	1.09	1.03	1.02	1.04	1.06	1.10	1.08	1.09	1.053

Partícula	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Df	1.10	1.01	1.02	1.02	1.01	1.01	1.02	1.07	1.07	1.08	1.07	1.08	1.04		

### III. Horario de la noche





**Figura 4.4.** Imágenes de partículas atmosféricas obtenidas en con el microscopio electrónico de transmisión TEM en la noche del día 15 de marzo. Los tamaños de partículas muestreados fueron: a) 0.18, b) 0.32, c) 0.56, d) 1.0 y e) 1.8  $\mu\text{m}$ .

Partícula	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Df	1.23	1.25	1.10	1.02	1.21	1.03	1.03	1.04	1.10	1.08	1.03	1.06	1.02	1.04	1.02

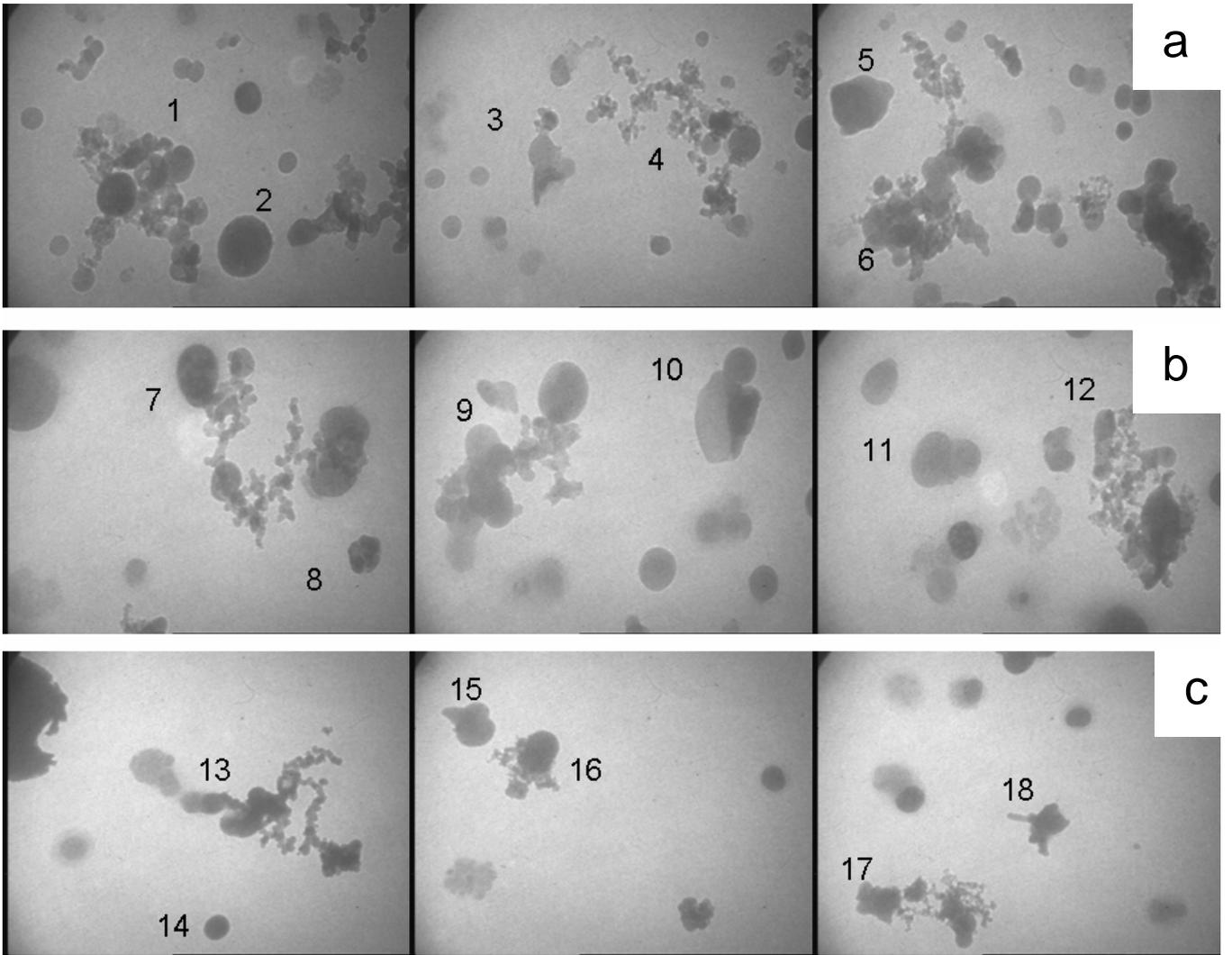
Partícula	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Df	1.02	1.08	1.02	1.02	1.12	1.01	1.02	1.10	1.04	1.02	1.02	1.18	1.03	1.05	1.05

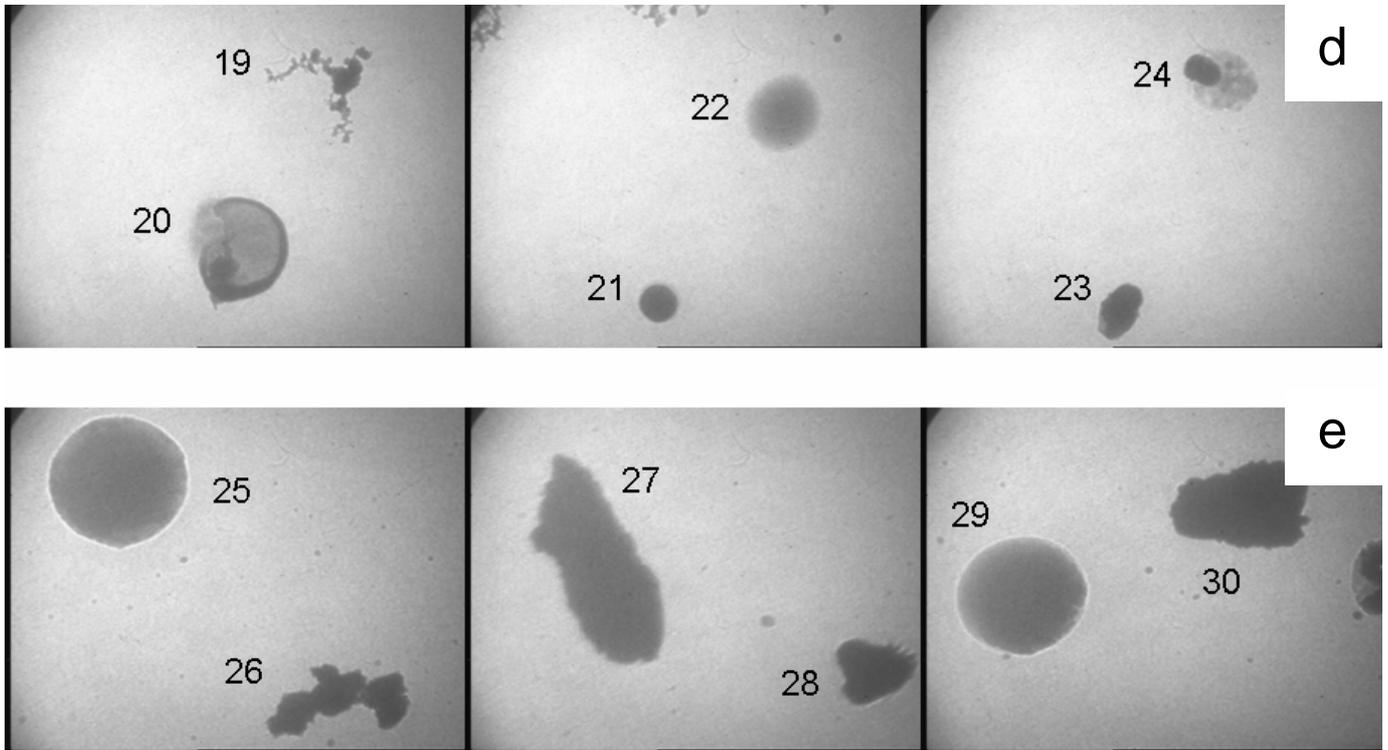
**Ejemplo de algunas imágenes de partículas atmosféricas  
obtenidas con el TEM y sus correspondientes valores de  
dimensión fractal ( $D_f$ ).**

**Día 19 de marzo del 2006**

- I. Horario de la mañana**
- II. Horario del mediodía**
- III. Horario de la noche.**

# I. Horario de la mañana



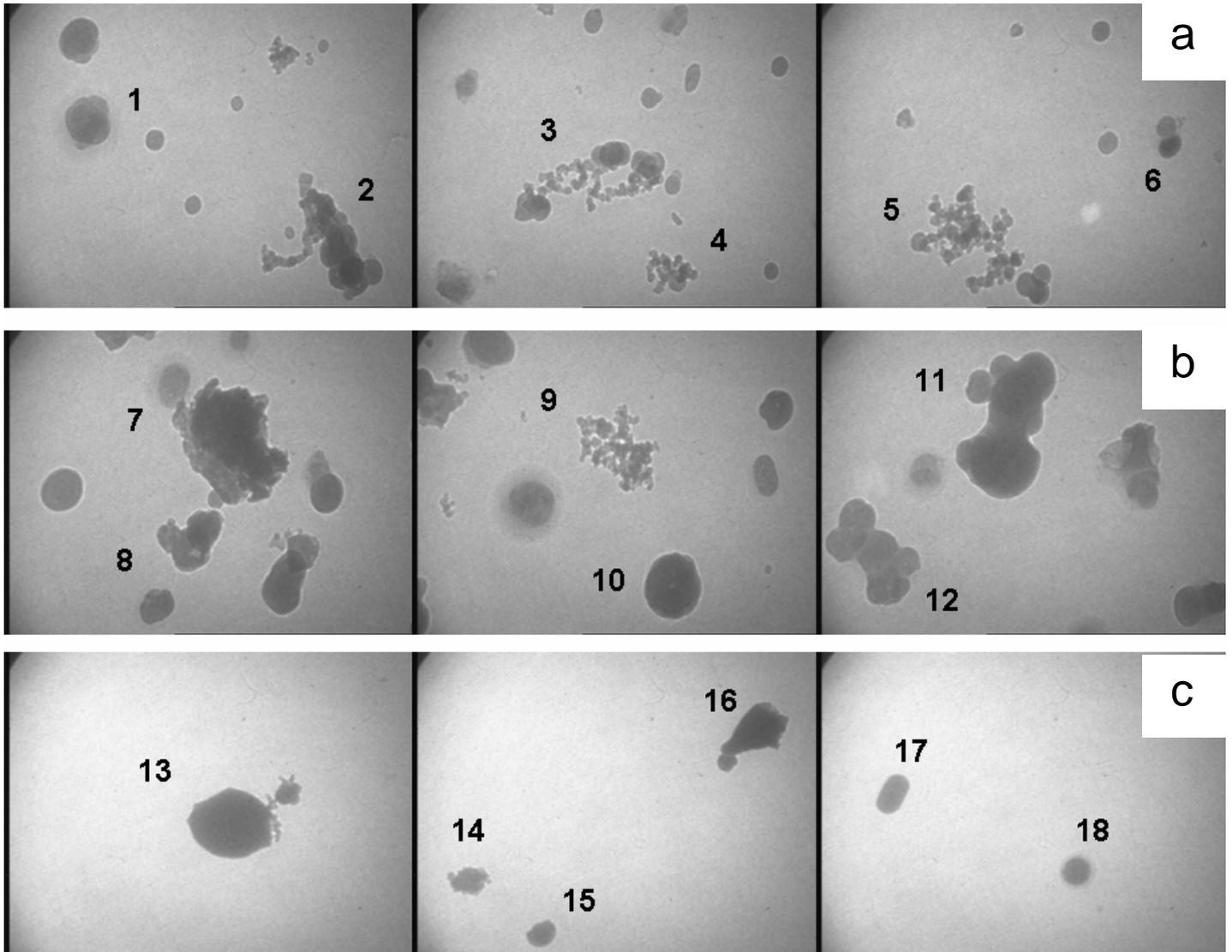


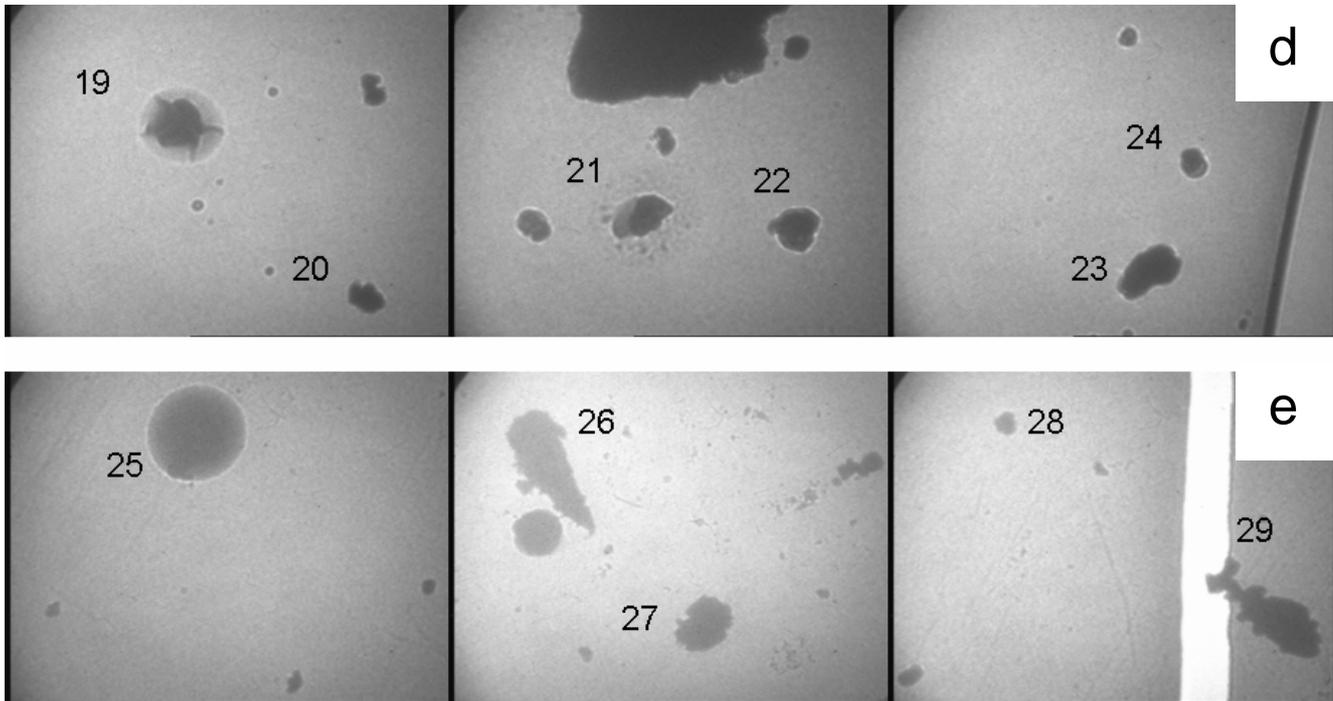
**Figura. 4.5.** Imágenes de partículas atmosféricas obtenidas en con el microscopio electrónico de transmisión (TEM), en la mañana del día 19 de marzo. Los tamaños de partículas muestreados fueron: a) 0.18, b) 0.32, c) 0.56, d) 1.0 y e) 1.8  $\mu\text{m}$ .

Partícula	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Df	1.21	1.02	1.06	1.24	1.05	1.17	1.22	1.03	1.18	1.08	1.06	1.19	1.17	1.03	1.03

Partícula	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Df	1.05	1.11	1.09	1.18	1.06	1.01	1.01	1.06	1.05	1.00	1.07	1.05	1.08	1.01	1.09

## II. Horario del mediodía



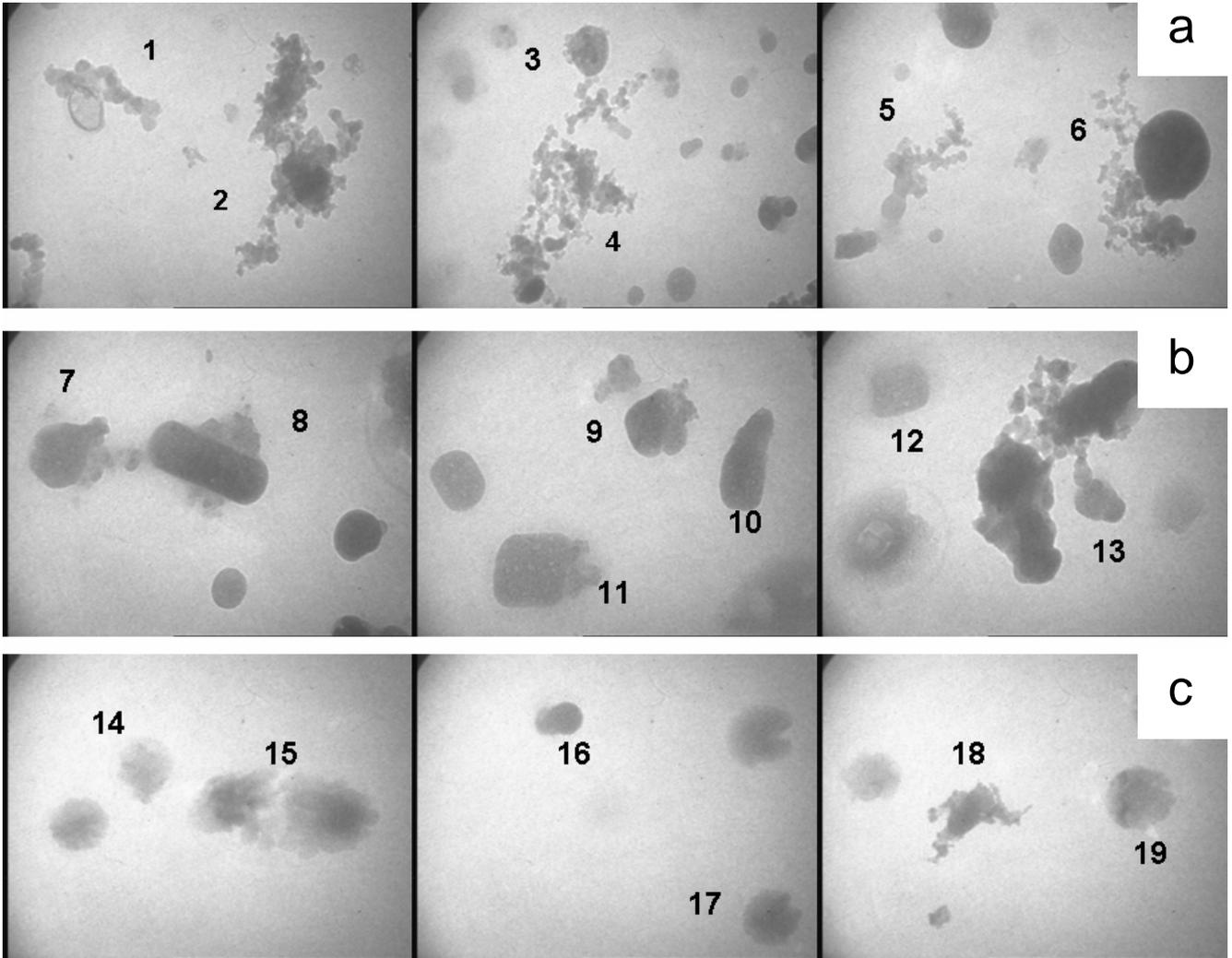


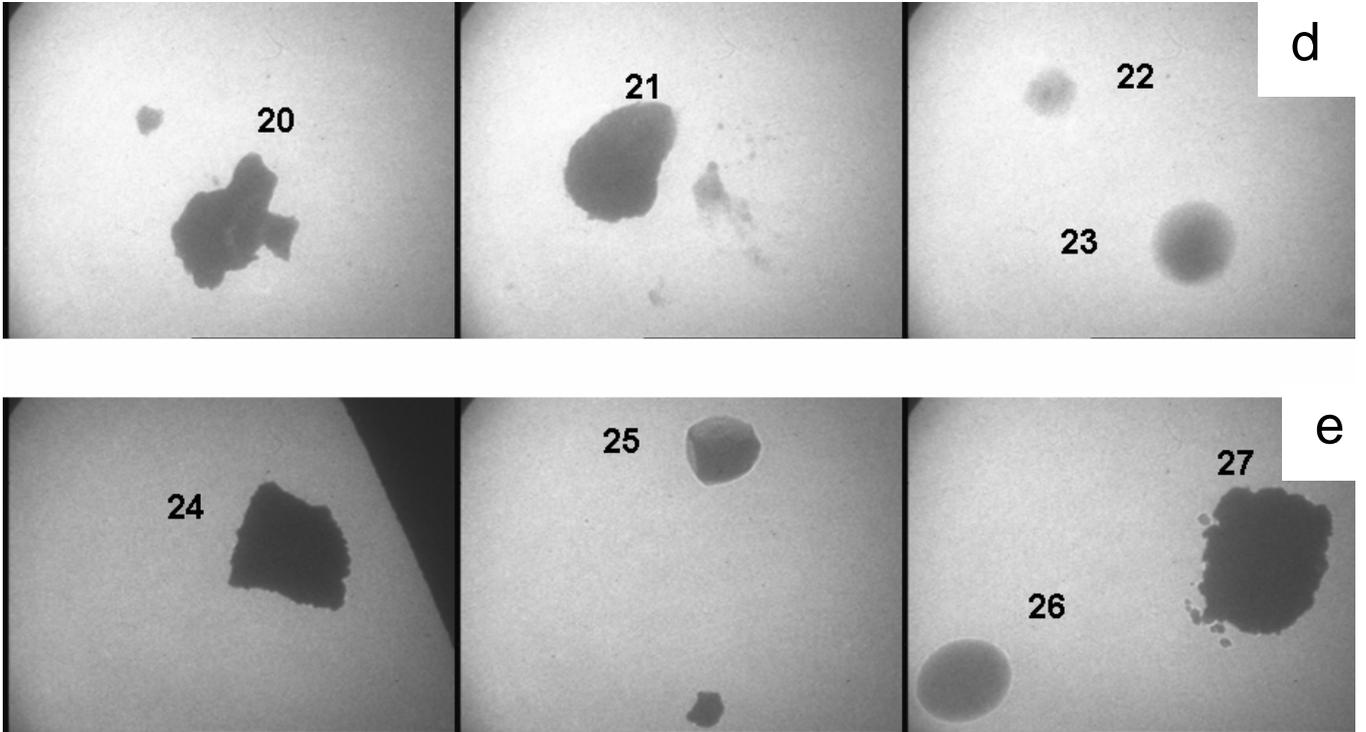
**Figura. 4.6.** Imágenes de partículas atmosféricas obtenidas en con el microscopio electrónico de transmisión (TEM), en el mediodía del 19 de marzo. Los tamaños de partículas muestreados fueron: a) 0.18, b) 0.32, c) 0.56, d) 1.0 y e) 1.8  $\mu\text{m}$ .

Partícula	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Df	1.02	1.12	1.03	1.16	1.24	1.04	1.10	1.04	1.28	1.01	1.08	1.04	1.06	1.11	1.05

Partícula	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Df	1.05	1.06	1.07	1.09	1.03	1.03	1.04	1.03	1.02	1.10	1.09	1.07	1.04	1.07	

### III. Horario de la noche





**Figura. 4.7.** Imágenes de partículas atmosféricas obtenidas en con el microscopio electrónico de transmisión (TEM), en la noche día 19 de marzo. Los tamaños de partículas muestreados fueron: a) 0.18, b) 0.32, c) 0.56, d) 1.0 y e) 1.8  $\mu\text{m}$ .

Partícula	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Df	1.10	1.24	1.16	1.27	1.21	1.21	1.05	1.05	1.07	1.03	1.03	1.03	1.13	1.14	1.09

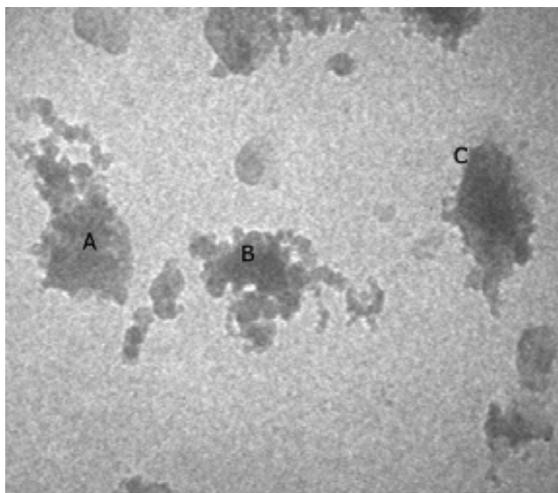
Partícula	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Df	1.03	1.15	1.22	1.05	1.09	1.03	1.23	1.02	1.03	1.01	1.06	1.09			

## **ANEXO 3**

### **COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS**

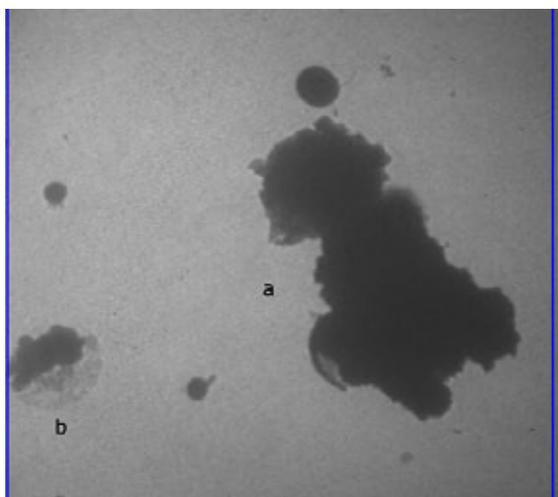
## PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS MUESTREADAS EN LA MAÑANA DEL DÍA 15

### ➤ Partículas con diámetro aerodinámico de 0.18 µm



PARTICULA	ELEMENTO											
	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Fe	Co
a	21.7	4.6					6.1				33.3	34.4
b	28.0	3.6					6.2				30.7	31.5
c	25.8	3.8					5.3				32.4	32.6

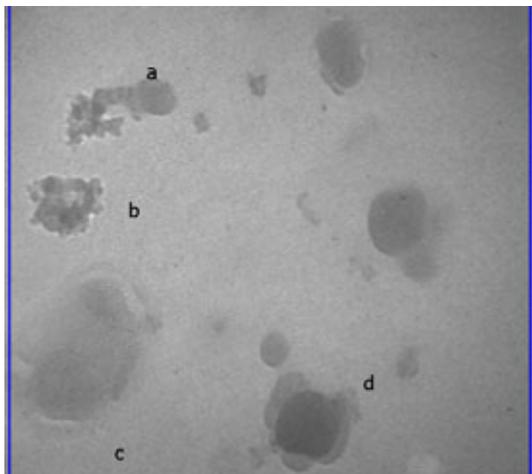
### ➤ Partículas con diámetro aerodinámico de 1.8 µm



PARTICULA	ELEMENTO										
	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Fe
a	5.8	15.7		4.7	2.2	5.3	19.0	3.9		1.0	
b	18.6	30.4					15.5		15.9		
c	45.9	17.0	2.5				6.6	10.0	1.6		0.5

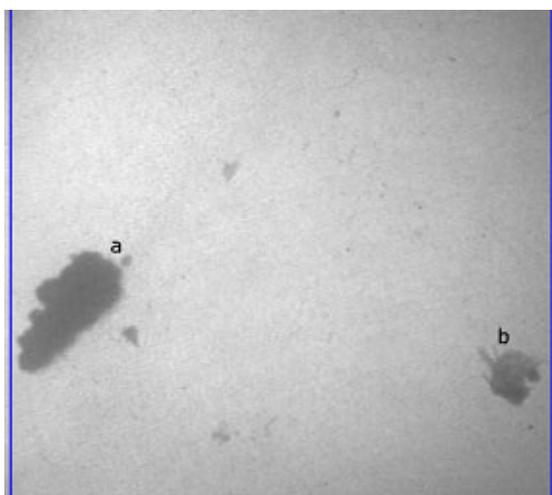
## PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS MUESTREADAS EN EL MEDIODIA DEL DIA 15

- **Partículas con diámetro aerodinámico de 0.18  $\mu\text{m}$**



PARTICULA	ELEMENTO											
	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Fe	Cu
<b>a</b>	27.9	2.6					1.7	0.5		1.3		66.0
<b>b</b>	35.6	3.5					1.7	0.6		1.4		56.6
<b>c</b>	31.6	3.3				0.2	0.2	1.6				62.1

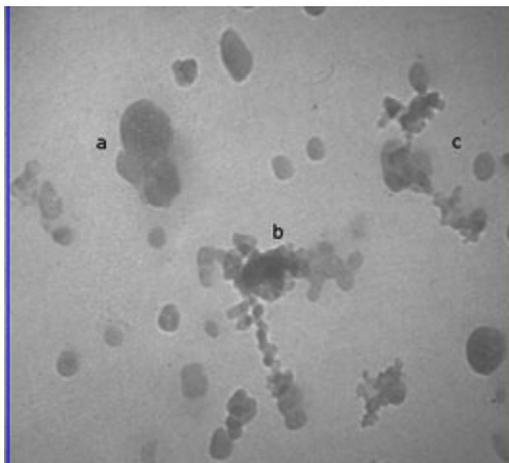
- **Partículas con diámetro aerodinámico de 1.8  $\mu\text{m}$**



PARTICULA	ELEMENTO											
	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Fe	Cu
<b>a</b>	4.8	27.2			11.4	9.5	21.7	1.4	0.7	0.9	7.1	12.1
<b>b</b>	38.2	9.0				1.6	6.7				1.5	43
<b>c</b>	3.8	20.8		3.0	2.1	8.9	14.4				29.5	10.7

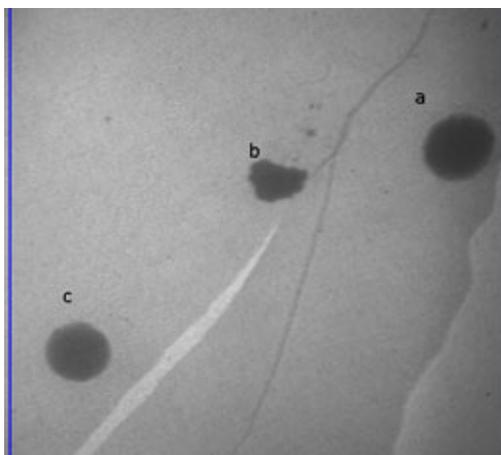
## PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS MUESTREADAS EN LA NOCHE DEL DIA 15

➤ **Partículas con diámetro aerodinámico de 0.18  $\mu\text{m}$**



PARTICULA	ELEMENTO											
	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Fe	Cu
a	74.3	9.1					2.8	4.7		9.1		
b	80.3	8.4					3.6	1.0		6.7		
c	79.0	8.4					3.6	3.2		5.9		

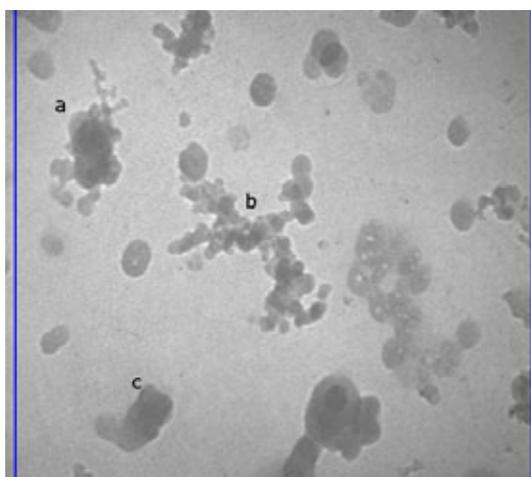
➤ **Partículas con diámetro aerodinámico de 1.8  $\mu\text{m}$**



PARTICULA	ELEMENTO													
	C	O	N	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Fe	Cu	Co	
a	1.7	7.8	0.2	31.0			2.3	1.8	3.4		25.0		26.7	
b	2.5	12.0				16.1					27.7		24.4	
c	3.1	2.9									43.0		47.1	

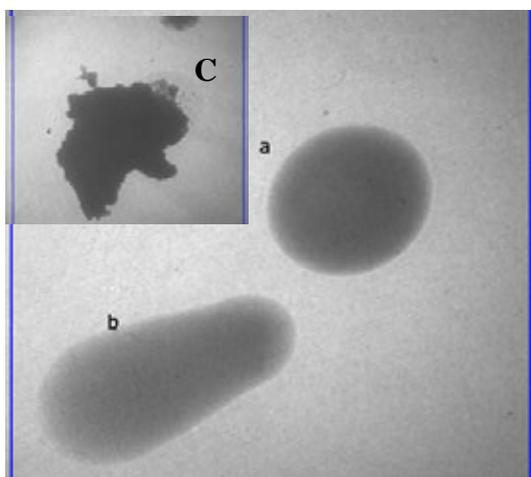
**PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS MUESTREADAS EN LA MAÑANA DEL DIA  
19**

➤ **Partículas con diámetro aerodinámico de 0.18 µm**



PARTICULA	ELEMENTO										
	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Fe
a	3.9	18.4		67.7	3.5		0.3	4.0	0.9	0.6	
b	7.5	21.8		62.3	3.9		0.5	2.5	0.9	0.6	
c	2.3	19.4		1.6	2.8	14.8	24.3	0.7		5.3	24.3

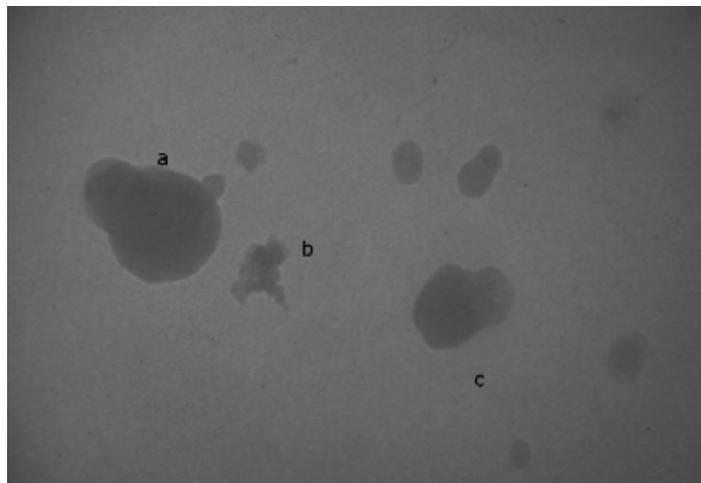
➤ **Partículas con diámetro aerodinámico de 1.8 µm**



PARTICULA	ELEMENTO										
	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Fe
a	77.4	11.1					4.8	2.4		4.4	
b	77.9	11.1					9.0	0.9		1.1	
c	50.6	16.7					30.2	1.2			

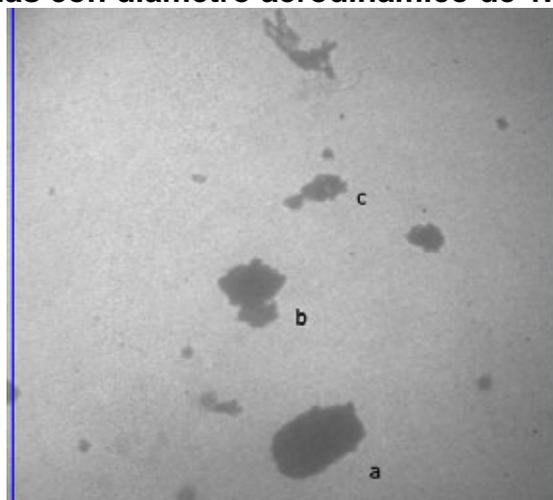
## PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS MUESTREADAS EN EL MEDIODÍA DEL DIA 19

### ➤ Partículas con diámetro aerodinámico de 0.18 $\mu\text{m}$



PARTICULA	ELEMENTO											
	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Fe	Cu
a	60.1	8.1					1.8	1.3		4.1		24.5
b	43.6	5.9					3.1					47.4
c	37.4	5.2					3.0	7.1		2.3		

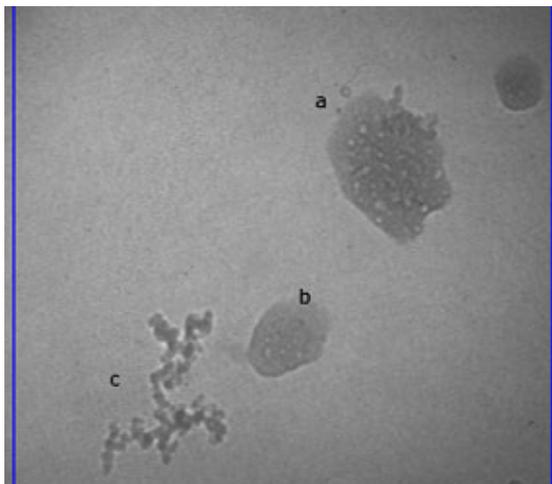
### ➤ Partículas con diámetro aerodinámico de 1.8 $\mu\text{m}$



PARTICULA	ELEMENTO											
	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Fe	Cu
a	2.5	31.5			2.8	8.6	38.4			1.7	2.7	11.0
b	6.8	23.6		9.3	6.4	8.4	20.8			1.7	2.5	19.0
c	15.5	22.0			1.7	5.6	18.5			0.9	1.8	31.7

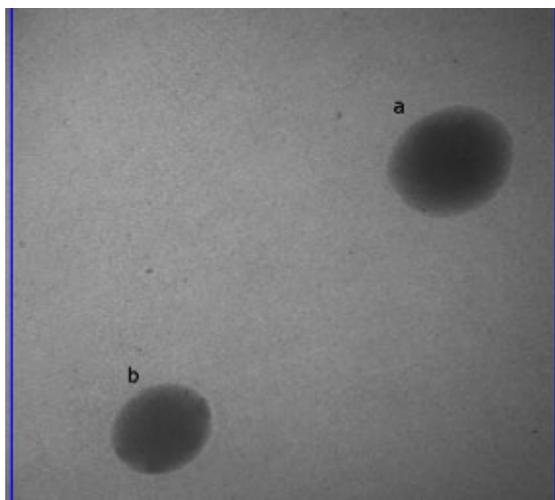
## PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS MUESTREADAS EN LA NOCHE DEL DÍA 19

- Partículas con diámetro aerodinámico de 0.18  $\mu\text{m}$



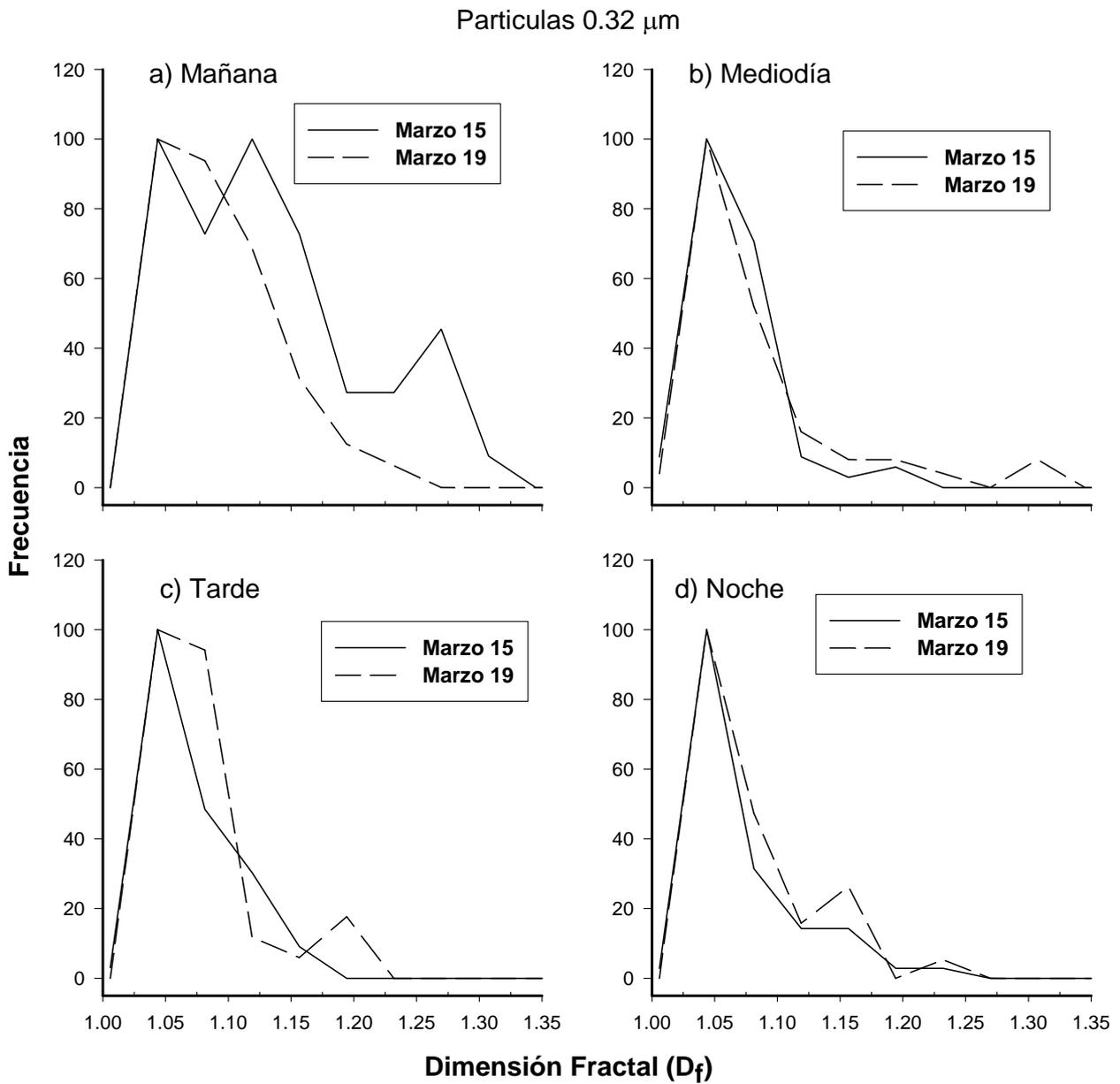
PARTICULA	ELEMENTO										
	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Fe
a	59.9	61.7					5.6	4.2		4.7	9.3
b	61.7	6.6					6.0	4.8			10.7
c	71.9	9.2					6.6				7.1

- Partículas con diámetro aerodinámico de 1.8  $\mu\text{m}$

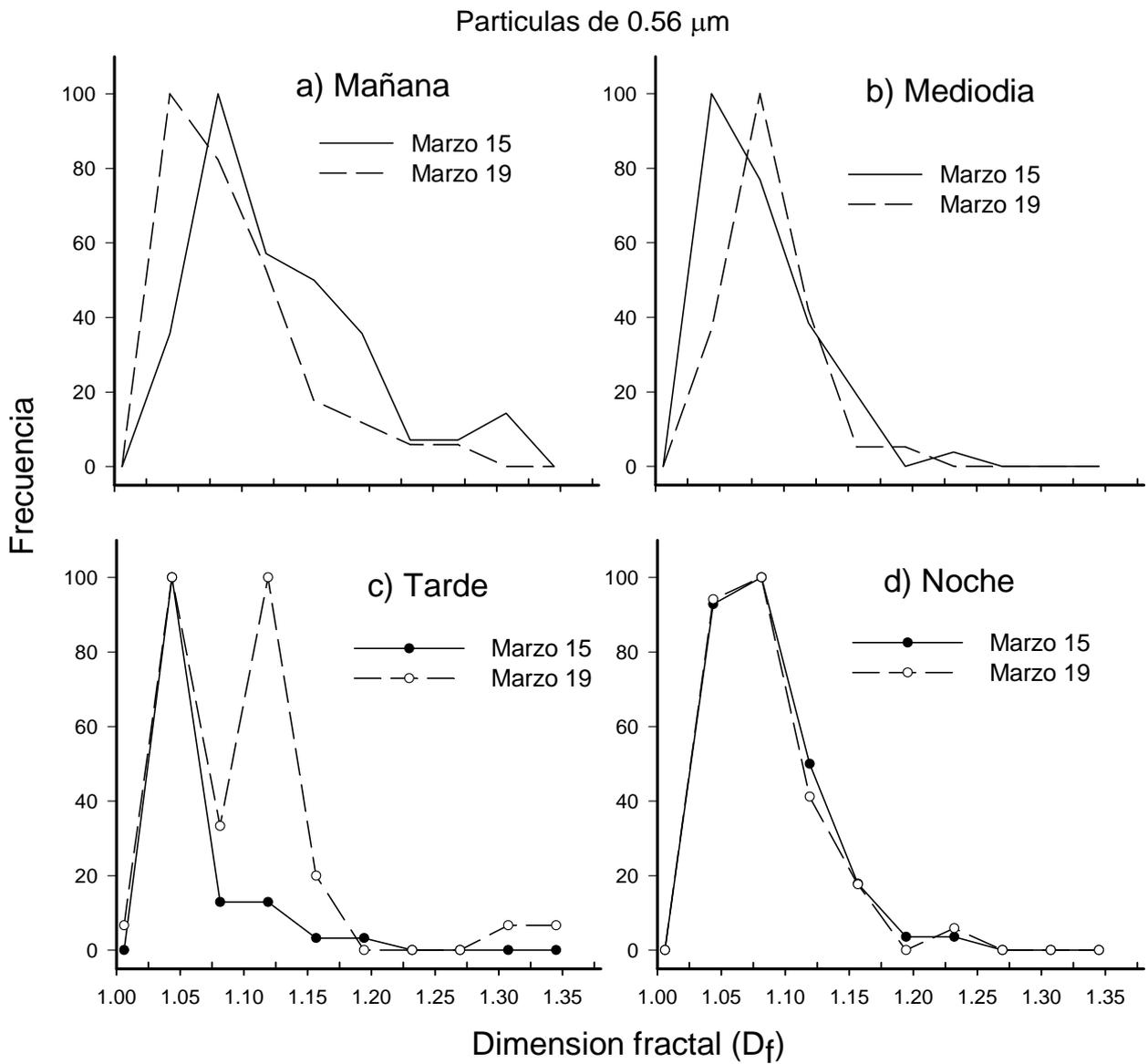


PARTICULA	ELEMENTO										
	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Fe
a	22.9	29.6				1.0	3.0	0.8	1.1		1.6
b	4.6	19.9		64.9	4.2		0.4	4.9		0.6	0.5
c	6.2	20.1		63.8	4.3		0.4	3.3	0.8	0.6	0.6

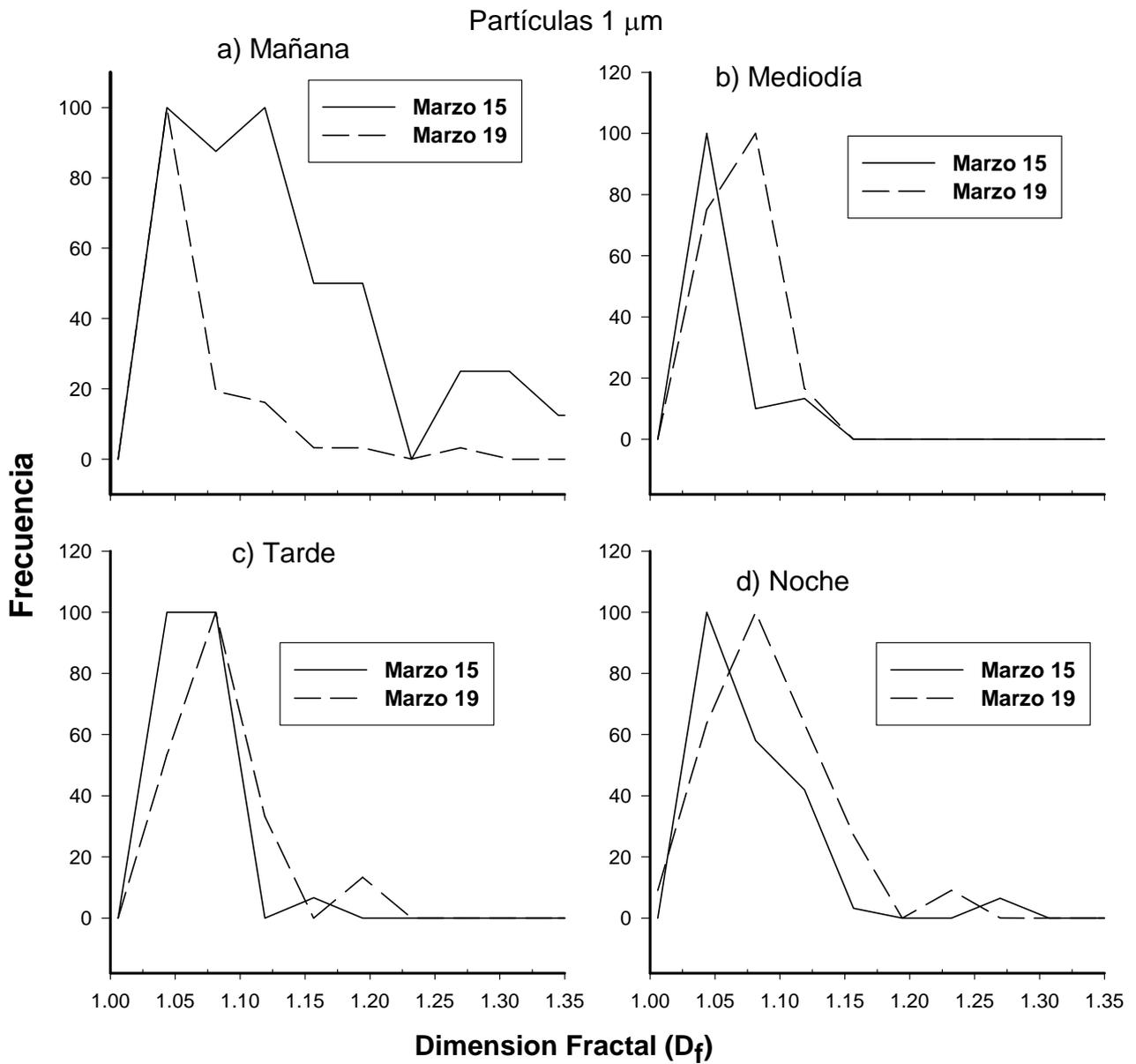
## ANEXO 4: CURVAS DE DISTRIBUCIÓN MORFOLÓGICA (CDM)



**Figura 4.8.** Curvas de distribución morfológica para las partículas con diámetro aerodinámico  $d_{50}=0.32 \mu\text{m}$ , muestreadas en cada periodo de medición: mañana, mediodía tarde y noche de los días 15 y 19 de Marzo en el sitio T1.



**Figura 4.9.** Curvas de distribución morfológica para las partículas con diámetro aerodinámico  $d_{50}=0.56 \mu\text{m}$ , muestreadas en cada periodo de medición: mañana, mediodía tarde y noche de los días 15 y 19 de Marzo en el sitio T1.



**Figura 4.8.** Curvas de distribución morfológica para las partículas con diámetro aerodinámico  $d_{50}=1.0 \mu\text{m}$ , muestreadas en cada periodo de medición: mañana, mediodía tarde y noche de los días 15 y 19 de Marzo en el sitio T1.

## **ANEXO 5: PRUEBA DE HIPOTESIS ESTADISTICA**

### **Inferencia estadística (pruebas de hipótesis)**

Estas pruebas siempre se realizan usando dos hipótesis alternas. La hipótesis nula es la similitud entre las variables comparadas y la alterna es la diferencia entre ellas. Estas últimas dos posibilidades hacen que las pruebas de hipótesis puedan expresarse a dos colas (variables diferentes) o a una cola de las distribuciones (una variable mayor que la otra) (Miller, 1992).

- **El primer paso antes de realizar la prueba estadística fue analizar sus varianzas mediante una prueba de hipótesis la cual se explica a continuación.**

### **Hipótesis relativas a dos variancias**

Cuando se comparan dos métodos de medición se debe saber si dan resultados comparables. También es necesario conocer si las incertidumbres son comparables. Por eso es que se comparan las variancias con una prueba F de Snedecor. Para ello se calcula la F experimental con:

$$F_{\text{exp}} = \frac{s_a^2}{s_b^2}$$

Con  $n_a-1$  grados de libertad para el numerador y  $n_b-1$  grados de libertad para el denominador.

La hipótesis nula considera que las variancias experimentales son iguales. La decisión de aceptarla o rechazarla depende de cual sea la hipótesis alterna y para ello se utiliza la siguiente tabla:

Hipótesis alterna	Estadístico de prueba	Rechazar la hipótesis nula si:
$s_1^2 < s_2^2$	$F_{\text{exp}} = \frac{s_2^2}{s_1^2}$	$F_{\text{exp}} > F_{\alpha}$ (con $n_2 - 1, n_1 - 1$ grados de lib.)
$s_1^2 > s_2^2$	$F_{\text{exp}} = \frac{s_1^2}{s_2^2}$	$F_{\text{exp}} > F_{\alpha}$ (con $n_1 - 1, n_2 - 1$ grados de lib.)
$s_1^2 \neq s_2^2$	$F_{\text{exp}} = \frac{s_M^2}{s_m^2}$	$F_{\text{exp}} > F_{\alpha/2}$ (con $n_M - 1, n_m - 1$ grados de lib.)

La constante  $\alpha$  es el riesgo máximo que estamos dispuestos a correr,  $F_{\alpha}$  es el valor de tablas de la F de Snedecor con  $n_1-1$  grados de libertad para el numerador y  $n_1-1$  grados de libertad para el denominador, también lo podemos calcular en excel con la ecuación:  $F_{\alpha} = \text{DISTR.F.INV}(\alpha, n_2-1, n_1-1)$  para la primera hipótesis alterna,  $F_{\alpha} = \text{DISTR.F.INV}(\alpha, n_1-1, n_2-1)$  para la segunda y  $F_{\alpha/2} = \text{DISTR.F.INV}(\alpha/2, n_M-1, n_m-1)$  para la hipótesis alterna de desigualdad.

Si se rechaza la hipótesis nula, al hacerlo se hace con un riesgo  $\alpha_{\text{exp}}$ . Este riesgo  $\alpha_{\text{exp}}$  se puede aproximar interpolando en la tabla F de Snedecor con  $n_1-1$  grados de libertad para el numerador y  $n_2-1$  grados de libertad para el denominador y un valor  $F_{\text{exp}}$  de la F de Snedecor, o bien se puede calcular en

Excel con la ecuación: riesgo experimental = DISTR.F ( $F_{exp}$ ,  $n_a-1$ ,  $n_b-1$ ) donde los subíndices a y b son los ya indicados arriba.

- **De acuerdo al resultado de la prueba de hipótesis aplicada a las varianzas, se escoge la prueba de hipótesis adecuada. A continuación se describe los dos métodos que se pueden usar.**

### Hipótesis relativas a dos medias

Esta prueba se utiliza cuando se requiere comparar dos resultados experimentales, ya sea que se desee conocer si dos muestras son iguales o si dos métodos de análisis arrojan resultados comparables. En mediciones químicas se tiene el problema de tener estimadores de la media y la variancia obtenidos de muestras pequeñas, por lo que antes de hacer esta prueba se debe comparar las variancias de las dos muestras (léase mas adelante en hipótesis relativas a dos variancias). Dependiendo de si las variancias son comparables o no, se usaran dos pruebas ligeramente diferentes:

- **Comparación entre dos medias de muestras con variancias comparables.**

Calculamos el valor experimental de la variable t de student:

$$t_{exp} = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} \quad \phi = n_1 + n_2 - 2$$

La hipótesis nula es que las dos medias son comparables, la decisión de aceptación o rechazo se toma según la siguiente tabla:

Hipótesis alterna	Rechazamos la hipótesis nula si:
$\bar{x}_1 < \bar{x}_2$	$t_{exp} < -t_\alpha$
$\bar{x}_1 > \bar{x}_2$	$t_{exp} > t_\alpha$
$\bar{x}_1 \neq \bar{x}_2$	$t_{exp} < -t_{\alpha/2}$ ó $t_{exp} > t_{\alpha/2}$

Donde  $\alpha$  es nuevamente el riesgo máximo que estamos dispuestos a correr,  $t_\alpha$  es el valor de tablas de la t de student con  $n_1 + n_2 - 2$  grados de libertad. , también se puede calcular en Excel con la ecuación:  $t_\alpha = \text{DISTR.T.INV}(2*\alpha, n_1 + n_2 - 2)$  para las dos primeras hipótesis alternas y  $t_{\alpha/2} = \text{DISTR.T.INV}(\alpha, n_1 + n_2 - 2)$  para la hipótesis alterna de desigualdad.

Si se rechaza la hipótesis nula, se hace con un riesgo  $\alpha_{exp}$  Este riesgo  $\alpha_{exp}$  se puede aproximar interpolando en la tabla t student para  $n_1 + n_2 - 2$  grados de libertad y un valor  $t_{exp}$  de la t de student, o bien se puede calcular en Excel con la ecuación: riesgo experimental = DISTR.T ( $t_{exp}$ ,  $n_1 + n_2 - 2$ , 1) para las dos primeras hipótesis alternas y riesgo experimental = DISTR.T ( $t_{exp}$ ,  $n_1 + n_2 - 2$ , 2) para la hipótesis alterna de desigualdad.

➤ *Comparación entre dos medias de muestras con variancias diferentes.*

Calculamos el valor experimental de la variable t de student según:

$$t_{\text{exp}} = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}$$

La hipótesis nula es que las dos medias son comparables, la decisión de aceptación o rechazo se toma según la siguiente tabla:

Hipótesis alterna	Rechazamos la hipótesis nula si:
$\bar{x}_1 < \bar{x}_2$	$t_{\text{exp}} < -t_{\alpha}$
$\bar{x}_1 > \bar{x}_2$	$t_{\text{exp}} > t_{\alpha}$
$\bar{x}_1 \neq \bar{x}_2$	$t_{\text{exp}} < -t_{\alpha/2}$ ó $t_{\text{exp}} > t_{\alpha/2}$

Los grados de libertad ( $\phi$ ) se calculan ahora con la ecuación:

$$\phi = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1 - 1} + \frac{\left(\frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2 - 1}}$$

Nuevamente  $\alpha$  es el riesgo máximo que se puede correr,  $t_{\alpha}$  es el valor de tablas de la t de student con  $\phi$  grados de libertad, también se puede calcular en Excel con la ecuación:  $t_{\alpha} = \text{DISTR.T.INV} ( 2*\alpha, \phi )$  para las dos primeras hipótesis alternas y  $t_{\alpha} = \text{DISTR.T.INV} ( \alpha, \phi )$  para la hipótesis alterna de desigualdad. Si se rechaza la hipótesis nula, se hace con un riesgo  $\alpha_{\text{exp}}$ . Este riesgo  $\alpha_{\text{exp}}$  se puede aproximar interpolando en la tabla t student para  $\phi$  grados de libertad y un valor  $t_{\text{exp}}$  de la t de student, o bien se puede calcular en Excel con la ecuación: riesgo experimental =  $\text{DISTR.T} ( t_{\text{exp}}, \phi, 1 )$  para las dos primeras hipótesis alternas y riesgo experimental =  $\text{DISTR.T} ( t_{\text{exp}}, \phi, 2 )$  para la hipótesis alterna de desigualdad

**DATOS ESTADISTICOS CORREPONDIENTES AL RESUMEN  
DE LOS RESULTADOS MOSTRADOS EN LA TABLA 3.2.7**

### Partículas de 0.18 µm

riesgo =	5% MAÑANA	
	dia 15	dia 19
nº datos =	36	54
<b>media =</b>	<b>1.15</b>	<b>1.1</b>
<b>incertidumbre =</b>	<b>+/- 0.03</b>	<b>+/- 0.02</b>
desv. stdr. =	0.07797977	0.06408448
coef. de variación % =	6.76385818	5.8515734
t de student =	2.03010792	2.00574595
variancia =	0.00608084	0.00410682

riesgo =	5% MEDIODIA	
	dia 15	dia 19
nº datos =	32	44
<b>media =</b>	<b>1.09</b>	<b>1.08</b>
<b>incertidumbre =</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>
desv. stdr. =	0.05821204	0.06086473
coef. de variación % =	5.35806578	5.6584861
t de student =	2.03951344	2.01669217
variancia =	0.00338864	0.00370452

riesgo =	5% TARDE	
	dia 15	dia 19
nº datos =	56	37
<b>media =</b>	<b>1.07</b>	<b>1.08</b>
<b>incertidumbre =</b>	<b>0.01</b>	<b>0.02</b>
desv. stdr. =	0.04435446	0.05715823
coef. de variación % =	4.15985563	5.30823636
t de student =	2.00404477	2.02809399
variancia =	0.00196732	0.00326706

riesgo =	5% NOCHE	
	dia 15	dia 19
nº datos =	32	50
<b>media =</b>	<b>1.09</b>	<b>1.11</b>
<b>incertidumbre =</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>
desv. stdr. =	0.05821204	0.07205817
coef. de variación % =	5.35806578	6.46969467
t de student =	2.03951344	2.0095752
variancia =	0.00338864	0.00519238

### Partículas de 0.32 µm

riesgo =	5% MAÑANA	
	dia 15	dia 19
nº datos =	50	50
<b>media =</b>	<b>1.11</b>	<b>1.08</b>
<b>incertidumbre =</b>	<b>0.02</b>	<b>0.01</b>
desv. stdr. =	0.07362565	0.04511893
coef. de variación % =	6.61339914	4.19547073
t de student =	2.0095752	2.0095752
variancia =	0.00542074	0.00203572

riesgo =	5% MEDIODIA	
	dia 15	dia 19
nº datos =	63	39
<b>media =</b>	<b>1.052</b>	<b>1.06</b>
<b>incertidumbre =</b>	<b>0.009</b>	<b>0.01</b>
desv. stdr. =	0.03417163	0.0396821
coef. de variación % =	3.24898936	3.75631566
t de student =	1.9989715	2.02439415
variancia =	0.0011677	0.00157467

riesgo =	5% TARDE	
	dia 15	dia 19
nº datos =	67	50
<b>media =</b>	<b>1.045</b>	<b>1.06</b>
<b>incertidumbre =</b>	<b>0.008</b>	<b>0.02</b>
desv. stdr. =	0.03299437	0.06396499
coef. de variación % =	3.1570851	6.02136813
t de student =	1.9965644	2.0095752
variancia =	0.00108863	0.00409152

riesgo =	5% NOCHE	
	Día 15	Día 19
nº datos =	59	37
<b>media =</b>	<b>1.05</b>	<b>1.06</b>
<b>incertidumbre =</b>	<b>0.01</b>	<b>0.02</b>
desv. stdr. =	0.04659879	0.048894
coef. de variación % =	4.42939992	4.60547837
t de student =	2.00171747	2.02809399
variancia =	0.00217145	0.00239062

riesgo =	5% MAÑANA	
	Día 15	Día 19
nº datos =	43	47
<b>media =</b>	<b>1.11</b>	<b>1.07</b>
<b>incertidumbre</b>	<b>+/-</b>	<b>+/-</b>
=	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>
desv. stdr. =	0.06639598	0.05119694
coef. de		
variación % =	6.00300085	4.7700589
t de student =	2.01808168	2.01289557
variancia =	0.00440843	0.00262113

### Partículas de 0.56 µm

riesgo =	5% MEDIODIA	
	Día 15	Día 19
nº datos =	62	36
<b>media =</b>	<b>1.06</b>	<b>1.07</b>
<b>incertidumbre</b>	<b>+/-</b>	<b>+/-</b>
=	<b>0.01</b>	<b>0.01</b>
desv. stdr. =	0.04341795	0.03335898
coef. de		
variación % =	4.09559658	3.12423116
t de student =	1.99962357	2.03010792
variancia =	0.00188512	0.00111282

riesgo =	5% TARDE	
	Día 15	Día 19
nº datos =	41	41
<b>media =</b>	<b>1.05</b>	<b>1.08</b>
<b>incertidumbre</b>	<b>+/-</b>	<b>+/-</b>
=	<b>0.01</b>	<b>0.02</b>
desv. stdr. =	0.03432922	0.0666609
coef. de		
variación % =	3.28455588	6.18823735
t de student =	2.02107537	2.02107537
variancia =	0.0011785	0.00444368

riesgo =	5% NOCHE	
	Día 15(Me)	Día 19
nº datos =	75	44
<b>media =</b>	<b>1.068</b>	<b>1.06</b>
<b>incertidumbre</b>	<b>+/-</b>	<b>+/-</b>
=	<b>0.009</b>	<b>0.01</b>
desv. stdr. =	0.04089755	0.04225749
coef. de		
variación % =	3.83036298	3.9770055
t de student =	1.99254347	2.01669217
variancia =	0.00167261	0.0017857

### Partículas de 1.0 µm

riesgo =	5% MAÑANA	
	Día 15	Día 19
nº datos =	37	45
<b>media =</b>	<b>1.12</b>	<b>1.05</b>
<b>incertidumbre</b>	<b>+/-</b>	<b>+/-</b>
=	<b>0.03</b>	<b>0.01</b>
desv. stdr. =	0.09139722	0.04556743
coef. de		
variación % =	8.15161424	4.34886739
t de student =	2.02809399	2.01536755
variancia =	0.00835345	0.00207639

riesgo =	5% MEDIODIA	
	Día 15	Día 19
nº datos =	37	23
<b>media =</b>	<b>1.032</b>	<b>1.047</b>
<b>incertidumbre</b>	<b>+/-</b>	<b>+/-</b>
=	<b>0.008</b>	<b>0.009</b>
desv. stdr. =	0.02526475	0.020297
coef. de		
variación % =	2.44916136	1.93826488
t de student =	2.02809399	2.07387306
variancia =	0.00063831	0.00041197

riesgo =	5% TARDE	
	Día 15	Día 19
nº datos =	31	30
<b>media =</b>	<b>1.046</b>	<b>1.07</b>
<b>incertidumbre</b>	<b>+/-</b>	<b>+/-</b>
=	<b>0.009</b>	<b>0.02</b>
desv. stdr. =	0.02536003	0.04109512
coef. de		
variación % =	2.42387916	3.85314949
t de student =	2.04227245	2.04522961
variancia =	0.00064313	0.00168881

riesgo =	5% NOCHE	
	Día 15	Día 19
nº datos =	65	30
<b>media =</b>	<b>1.06</b>	<b>1.07</b>
<b>incertidumbre</b>	<b>+/-</b>	<b>+/-</b>
=	<b>0.01</b>	<b>0.02</b>
desv. stdr. =	0.04432413	0.04496549
coef. de		
variación % =	4.18985312	4.19441167
t de student =	1.99772963	2.04522961
variancia =	0.00196463	0.0020219

### Partículas de 1.8 $\mu\text{m}$

riesgo =	<b>5 MAÑANA</b>	
	Día 15	Día 19
nº datos =	42	41
<b>media =</b>	<b>1.08</b>	<b>1.05</b>
	<b>+/-</b>	<b>+/-</b>
<b>incertidumbre =</b>	<b>0.02</b>	<b>0.01</b>
desv. stdr. =	0.05510337	0.04709754
coef. de variación % =	5.11999773	4.47632955
t de student =	2.01954095	2.02107537
variancia =	0.00303638	0.00221818

riesgo =	<b>5 MEDIODIA</b>	
	Día 15	Día 19
nº datos =	65	32
<b>media =</b>	<b>1.057</b>	<b>1.08</b>
	<b>+/-</b>	<b>+/-</b>
<b>incertidumbre =</b>	<b>0.008</b>	<b>0.02</b>
desv. stdr. =	0.03169281	0.05452514
coef. de variación % =	2.99719574	5.03042955
t de student =	1.99772963	2.03951344
variancia =	0.00100443	0.00297299

riesgo =	<b>5 TARDE</b>	
	Día 15	Día 19
nº datos =	61	47
<b>media =</b>	<b>1.1</b>	<b>1.1</b>
	<b>+/-</b>	<b>+/-</b>
<b>incertidumbre =</b>	<b>0.01</b>	<b>0.02</b>
desv. stdr. =	0.04671005	0.05635733
coef. de variación % =	4.25772654	5.11577463
t de student =	2.0002978	2.01289557
variancia =	0.00218183	0.00317615

riesgo =	<b>5 NOCHE</b>	
	Día 15	Día 19
nº datos =	31	33
<b>media =</b>	<b>1.05</b>	<b>1.05</b>
	<b>+/-</b>	<b>+/-</b>
<b>incertidumbre =</b>	<b>0.01</b>	<b>0.01</b>
desv. stdr. =	0.03786268	0.03596102
coef. de variación % =	3.60985141	3.43308275
t de student =	2.04227245	2.03693333
variancia =	0.00143358	0.0012932

## **PRUEBAS DE HIPÓTESIS**

## PRUEBA DE HIPOTESIS PARTICULAS DE 0.18µm

Hipótesis sobre las medias, comparación entre dos medias		MAÑANA			
Posibles hipótesis alternas:	t de Student	t de tablas	Resultado:	Decisión:	
$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$	3.835563595	1.987289823	diferente	Rechazar Ho, con riesgo $\alpha = 0.000235075$	
Hipótesis sobre las variancias, comparación entre dos variancias					
$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$		riesgo $\alpha = 0.05$			
Posibles hipótesis alternas:	F de Snedecor	F de tablas	Resultado:	Decisión:	
$H_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	1.480669551	1.809180173	igual	Aceptar Ho	

Hipótesis sobre las medias, comparación entre dos medias		MEDIODÍA			
$H_0: \mu_1 = \mu_2$		riesgo $\alpha = 0.05$			
Posibles hipótesis alternas:	t de Student	t de tablas	Resultado:	Decisión:	
$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$	0.77785153	1.99254347	igual	Aceptar Ho	
Hipótesis sobre las variancias, comparación entre dos variancias					
$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$		riesgo $\alpha = 0.05$			
Posibles hipótesis alternas:	F de Snedecor	F de tablas	Resultado:	Decisión:	
$H_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	1.09321575	1.97729823	igual	Aceptar Ho	

Hipótesis sobre las medias, comparación entre dos medias		TARDE			
$H_0: \mu_1 = \mu_2$		riesgo $\alpha = 0.05$			
Posibles hipótesis alternas:	t de Student	t de tablas	Resultado:	Decisión:	
$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$	-0.99811458	1.98637711	igual	Aceptar Ho	
Hipótesis sobre las variancias, comparación entre dos variancias					
$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$		riesgo $\alpha = 0.05$			
Posibles hipótesis alternas:	F de Snedecor	F de tablas	Resultado:	Decisión:	
$H_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	1.66066836	1.79180754	igual	Aceptar Ho	

Hipótesis sobre las medias, comparación entre dos medias		NOCHE			
$H_0: \mu_1 = \mu_2$		riesgo $\alpha = 0.05$			
Posibles hipótesis alternas:	t de Student	t de tablas	Resultado:	Decisión:	
$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$	-1.80178208	1.99006339	igual	Aceptar Ho	
Hipótesis sobre las variancias, comparación entre dos variancias					
$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$		riesgo $\alpha = 0.05$			
Posibles hipótesis alternas:	F de Snedecor	F de tablas	Resultado:	Decisión:	
$H_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	1.53228949	1.95381336	igual	Aceptar Ho	

## PRUEBA DE HIPOTESIS PARTICULAS DE 0.32µm

Hipótesis sobre las medias, comparación entre dos medias				MAÑANA
<b>Ho:</b> $\mu_1 = \mu_2$ , riesgo $\alpha=$ 0.05				
<b>Posibles hipótesis alternas:</b>	<b>t de Student</b>	<b>t de tablas</b>	<b>Resultado:</b>	<b>Decisión:</b>
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\mu_1 \neq \mu_2$	3.10026939	1.98968629	diferente	<b>Rechazar Ho, riesgo = 0.002659518</b>
Hipótesis sobre las variancias, comparación entre dos variancias				
<b>Ho:</b> $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ , riesgo $\alpha=$ 0.05				
<b>Posibles hipótesis alternas:</b>	<b>F de Snedecor</b>	<b>F de tablas</b>	<b>Resultado:</b>	<b>Decisión:</b>
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	2.66281304	1.76218854	diferente	<b>Rechazar Ho, riesgo = 0.00040989</b>

Hipótesis sobre las medias, comparación entre dos medias				MEDIODÍA
<b>Ho:</b> $\mu_1 = \mu_2$ , riesgo $\alpha=$ 0.05				
<b>Posibles hipótesis alternas:</b>	<b>t de Student</b>	<b>t de tablas</b>	<b>Resultado:</b>	<b>Decisión:</b>
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\mu_1 \neq \mu_2$	-1.73782108	1.99546891	igual	<b>Aceptar Ho</b>
Hipótesis sobre las variancias, comparación entre dos variancias				
<b>Ho:</b> $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ , riesgo $\alpha=$ 0.05				
<b>Posibles hipótesis alternas:</b>	<b>F de Snedecor</b>	<b>F de tablas</b>	<b>Resultado:</b>	<b>Decisión:</b>
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	3.75841846	1.67815207	diferente	<b>Rechazar Ho, con riesgo a= 1.8196E-06</b>

Hipótesis sobre las medias, comparación entre dos medias				TARDE
<b>Ho:</b> $\mu_1 = \mu_2$ , riesgo $\alpha=$ 0.05				
<b>Posibles hipótesis alternas:</b>	<b>t de Student</b>	<b>t de tablas</b>	<b>Resultado:</b>	<b>Decisión:</b>
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\mu_1 \neq \mu_2$	-0.62737684	1.98397147	igual	<b>Aceptar Ho</b>
Hipótesis sobre las variancias, comparación entre dos variancias				
<b>Ho:</b> $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ , riesgo $\alpha=$ 0.05				
<b>Posibles hipótesis alternas:</b>	<b>F de Snedecor</b>	<b>F de tablas</b>	<b>Resultado:</b>	<b>Decisión:</b>
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	1.34852166	1.74728692	igual	<b>Aceptar Ho</b>

Hipótesis sobre las medias, comparación entre dos medias				NOCHE
<b>Ho:</b> $\mu_1 = \mu_2$ , riesgo $\alpha=$ 0.05				
<b>Posibles hipótesis alternas:</b>	<b>t de Student</b>	<b>t de tablas</b>	<b>Resultado:</b>	<b>Decisión:</b>
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\mu_1 \neq \mu_2$	-0.62737684	1.98397147	igual	<b>Aceptar Ho</b>
Hipótesis sobre las variancias, comparación entre dos variancias				
<b>Ho:</b> $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ , riesgo $\alpha=$ 0.05				
<b>Posibles hipótesis alternas:</b>	<b>F de Snedecor</b>	<b>F de tablas</b>	<b>Resultado:</b>	<b>Decisión:</b>
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	1.34852166	1.74728692	igual	<b>Aceptar Ho</b>

## PRUEBA DE HIPOTESIS PARTICULAS DE 0.56µm

Hipótesis sobre las medias, comparación entre dos medias					MAÑANA
<b>Ho:</b> $\mu_1 = \mu_2$ , riesgo $\alpha=$ 0.05					
Posibles hipótesis alternas:	t de Student	t de tablas	Resultado:	Decisión:	
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\mu_1 \neq \mu_2$	2.63287656	1.98728982	diferente	Rechazar Ho, con riesgo a= <b>0.0099995</b>	
Hipótesis sobre las variancias, comparación entre dos variancias					
<b>Ho:</b> $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ , riesgo $\alpha=$ 0.05					
Posibles hipótesis alternas:	F de Snedecor	F de tablas	Resultado:	Decisión:	
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	1.68188218	1.81339572	igual	<b>Aceptar Ho</b>	

Hipótesis sobre las medias, comparación entre dos medias					MEDIODÍA
<b>Ho:</b> $\mu_1 = \mu_2$ , riesgo $\alpha=$ 0.05					
Posibles hipótesis alternas:	t de Student	t de tablas	Resultado:	Decisión:	
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\mu_1 \neq \mu_2$	-0.91016655	1.98498426	igual	<b>Aceptar Ho</b>	
Hipótesis sobre las variancias, comparación entre dos variancias					
<b>Ho:</b> $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ , riesgo $\alpha=$ 0.05					
Posibles hipótesis alternas:	F de Snedecor	F de tablas	Resultado:	Decisión:	
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	1.69399882	1.85893612	igual	<b>Aceptar Ho</b>	

Hipótesis sobre las medias, comparación entre dos medias					TARDE
<b>Ho:</b> $\mu_1 = \mu_2$ , riesgo $\alpha=$ 0.05					
Posibles hipótesis alternas:	t de Student	t de tablas	Resultado:	Decisión:	
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\mu_1 \neq \mu_2$	-2.73685269	2.00099536	diferente	Rechazar Ho, con riesgo a= <b>0.00818407</b>	
Hipótesis sobre las variancias, comparación entre dos variancias					
<b>Ho:</b> $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ , riesgo $\alpha=$ 0.05					
Posibles hipótesis alternas:	F de Snedecor	F de tablas	Resultado:	Decisión:	
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	3.77063556	1.87519737	diferente	Rechazar Ho, con riesgo a= <b>2.7616E-05</b>	

Hipótesis sobre las medias, comparación entre dos medias					NOCHE
<b>Ho:</b> $\mu_1 = \mu_2$ , riesgo $\alpha=$ 0.05					
Posibles hipótesis alternas:	t de Student	t de tablas	Resultado:	Decisión:	
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\mu_1 \neq \mu_2$	0.65815563	1.98044753	igual	<b>Aceptar Ho</b>	
Hipótesis sobre las variancias, comparación entre dos variancias					
<b>Ho:</b> $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ , riesgo $\alpha=$ 0.05					
Posibles hipótesis alternas:	F de Snedecor	F de tablas	Resultado:	Decisión:	
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	1.06761041	1.67881956	igual	<b>Aceptar Ho</b>	

## PRUEBA DE HIPOTESIS PARTICULAS DE 1.0 $\mu\text{m}$

Hipótesis sobre las medias, comparación entre dos medias				MAÑANA
<b>Ho:</b> $\mu_1 = \mu_2$				, riesgo $\alpha=$ 0.05
Posibles hipótesis alternas:	t de Student	t de tablas	Resultado:	Decisión:
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\mu_1 \neq \mu_2$	4.4522405	2.00855907	diferente	<b>Rechazar Ho, con riesgo a= 4.7757E-05</b>
Hipótesis sobre las variancias, comparación entre dos variancias				
<b>Ho:</b> $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$				, riesgo $\alpha=$ 0.05
Posibles hipótesis alternas:	F de Snedecor	F de tablas	Resultado:	Decisión:
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	4.02306325	1.8625771	diferente	<b>Rechazar Ho, con riesgo a= 2.07E-05</b>

Hipótesis sobre las medias, comparación entre dos medias				MEDIODÍA
<b>Ho:</b> $\mu_1 = \mu_2$				, riesgo $\alpha=$ 0.05
Posibles hipótesis alternas:	t de Student	t de tablas	Resultado:	Decisión:
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\mu_1 \neq \mu_2$	-2.50058688	2.00171747	diferente	<b>Rechazar Ho, con riesgo a= 0.01524647</b>
Hipótesis sobre las variancias, comparación entre dos variancias				
<b>Ho:</b> $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$				, riesgo $\alpha=$ 0.05
Posibles hipótesis alternas:	F de Snedecor	F de tablas	Resultado:	Decisión:
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	1.54940971	2.23070005	igual	<b>Aceptar Ho</b>

Hipótesis sobre las medias, comparación entre dos medias				TARDE
<b>Ho:</b> $\mu_1 = \mu_2$				, riesgo $\alpha=$ 0.05
Posibles hipótesis alternas:	t de Student	t de tablas	Resultado:	Decisión:
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\mu_1 \neq \mu_2$	-2.3099843	2.01063472	diferente	<b>Rechazar Ho, con riesgo a= 0.02523388</b>
Hipótesis sobre las variancias, comparación entre dos variancias				
<b>Ho:</b> $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$				, riesgo $\alpha=$ 0.05
Posibles hipótesis alternas:	F de Snedecor	F de tablas	Resultado:	Decisión:
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	2.62591714	2.08266059	diferente	<b>Rechazar Ho, con riesgo a= 0.00549375</b>

Hipótesis sobre las medias, comparación entre dos medias				NOCHE
<b>Ho:</b> $\mu_1 = \mu_2$				, riesgo $\alpha=$ 0.05
Posibles hipótesis alternas:	t de Student	t de tablas	Resultado:	Decisión:
<b>H<sub>1</sub>:</b> $\mu_1 \neq \mu_2$	-1.43890238	1.98580177	igual	<b>Aceptar Ho</b>
Hipótesis sobre las variancias, comparación entre dos variancias				
<b>Ho:</b> $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$				, riesgo $\alpha=$ 0.05
Posibles hipótesis alternas:	F de Snedecor	F de tablas	Resultado:	Decisión:

$H_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	1.02914879	1.80891176	igual	Aceptar Ho
-----------------------------------	------------	------------	-------	------------

### PRUEBA DE HIPOTESIS PARTICULAS DE 1.8 $\mu\text{m}$

Hipótesis sobre las medias, comparación entre dos medias				MAÑANA
$H_0: \mu_1 = \mu_2$				, riesgo $\alpha = 0.05$
Posibles hipótesis alternas:	t de Student	t de tablas	Resultado:	Decisión:
$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$	2.13882753	1.98968629	diferente	Rechazar Ho, con riesgo $\alpha = 0.03546152$
Hipótesis sobre las variancias, comparación entre dos variancias				
$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$				, riesgo $\alpha = 0.05$
Posibles hipótesis alternas:	F de Snedecor	F de tablas	Resultado:	Decisión:
$H_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	1.36886259	1.8700713	igual	Aceptar Ho

Hipótesis sobre las medias, comparación entre dos medias				MEDIODIA
$H_0: \mu_1 = \mu_2$				, riesgo $\alpha = 0.05$
Posibles hipótesis alternas:	t de Student	t de tablas	Resultado:	Decisión:
$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$	-2.54486093	2.01954095	diferente	Rechazar Ho, con riesgo $\alpha = 0.01479233$
Hipótesis sobre las variancias, comparación entre dos variancias				
$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$				, riesgo $\alpha = 0.05$
Posibles hipótesis alternas:	F de Snedecor	F de tablas	Resultado:	Decisión:
$H_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	2.95986648	1.79048004	diferente	Rechazar Ho, con riesgo $\alpha = 0.00071319$

Hipótesis sobre las medias, comparación entre dos medias				TARDE
$H_0: \mu_1 = \mu_2$				, riesgo $\alpha = 0.05$
Posibles hipótesis alternas:	t de Student	t de tablas	Resultado:	Decisión:
$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$	-0.46087181	1.9825972	igual	Aceptar Ho
Hipótesis sobre las variancias, comparación entre dos variancias				
$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$				, riesgo $\alpha = 0.05$
Posibles hipótesis alternas:	F de Snedecor	F de tablas	Resultado:	Decisión:
$H_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	1.45572774	1.71464597	igual	Aceptar Ho

Hipótesis sobre las medias, comparación entre dos medias				NOCHE
$H_0: \mu_1 = \mu_2$				, riesgo $\alpha = 0.05$
Posibles hipótesis alternas:	t de Student	t de tablas	Resultado:	Decisión:
$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$	0.15021022	1.9989715	igual	Aceptar Ho
Hipótesis sobre las variancias, comparación entre dos variancias				
$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$				, riesgo $\alpha = 0.05$
Posibles hipótesis alternas:	F de Snedecor	F de tablas	Resultado:	Decisión:
$H_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	1.10855881	2.04083629	igual	Aceptar Ho

## ANEXO 6: CODIGO EN FORTRAN PARA CALCULAR LA DIMENSION FRACTAL DE LAS PARTICULAS.

A continuación, solo se mostrara la secuencia de pasos para calcular la dimensión fractal de 5 partículas, los demás pasos se han omitido por que son sucesiones repetidas.

```
! WALK, version 3
! Fractal Dimension by Modified Structured Walk (for Pixels)
!
! By Michael Newman <newman@vgmusic.com>
!
! Program lines with "CC" are lines used for debugging,
! temporarily deactivated.
!
! Progress:
! Test to read Scion Exported X-Y coordinate file.
! Also should find minimum X and minimum Y values.
! 12-21-2000
! 12-22-2000 working on filling in points in between Scion coords
!     Can now fill in square and circle points!!!!
!     Can get Feret Diameter
! 12-23-2000 Now able to calculate percentages of Feret Diameters
!     Now able to get perim and step data out and do rest in
!     Excel!!!
! 12-28-2000 Adding debugging print lines
! 12-30-2000 Trying to make whole program into subroutine
!     Succeeded!!!
! 01-05-2000 Version of walked used for output02.txt

! Declare Variables:

! Integers
    INTEGER
COUNT,READA,READB,MAXCOUNT,COORDX(10000),COORDY(10000),MIN
    +X,MINY,NCOORDX(50000),NCOORDY(50000),I,J,K,K2,DIFFX,ABSDIFFX,ZERO,
+I2,COUNT2,DIFFY,ABSDIFFY,ABSDIFFYLESS1,COUNTLESS1,ABSDIFFXLESS1,CO
+UNTJ,NCOUNT,SCOUNT,DIAM05,DIAM10,DIAM15,DIAM20,DIAM25,DIAM30,FIX,F
    +IX1,FIX2,ONE

! Reals
    REAL
DIAM,MAXDIAM,LDIAM05,LDIAM10,LDIAM15,LDIAM20,LDIAM25,LDIAM30,
+DISTSTEP,DISTSUM05,DISTSUM10,DISTSUM15,DISTSUM20,DISTSUM25,DISTSUM
+30,LDISTSUM05,LDISTSUM10,LDISTSUM15,LDISTSUM20,LDISTSUM25,LDISTSUM
    +30,SUMX,SUMY,SUMXY,SUMXX,N,FRACTDIM

! Variables Shared Between Main Program and Subroutine
    COMMON COUNT, NCOUNT, MAXDIAM, FRACTDIM
```

```

! Open collective output file: OUTPUT.TXT
  OPEN (UNIT=23,FILE='OUTPUT.TXT',STATUS='UNKNOWN')

! Open Each Coordinate File, Run Subroutine, Then Print to OUTPUT.TXT

  OPEN (UNIT=24,FILE='p1.txt',STATUS='UNKNOWN')
  CALL WALKIT()
  WRITE(23,3001) COUNT, NCOUNT, MAXDIAM, FRACTDIM
3001 FORMAT (1X,'p1',3X,I5,3X,I5,3X,F8.2,3X,F8.3)
  CLOSE (UNIT=24)

  OPEN (UNIT=24,FILE='p2.txt',STATUS='UNKNOWN')
  CALL WALKIT()
  WRITE(23,3002) COUNT, NCOUNT, MAXDIAM, FRACTDIM
3002 FORMAT (1X,'p2',3X,I5,3X,I5,3X,F8.2,3X,F8.3)
  CLOSE (UNIT=24)

  OPEN (UNIT=24,FILE='p3.txt',STATUS='UNKNOWN')
  CALL WALKIT()
  WRITE(23,3003) COUNT, NCOUNT, MAXDIAM, FRACTDIM
3003 FORMAT (1X,'p3',3X,I5,3X,I5,3X,F8.2,3X,F8.3)
  CLOSE (UNIT=24)

  OPEN (UNIT=24,FILE='p4.txt',STATUS='UNKNOWN')
  CALL WALKIT()
  WRITE(23,3004) COUNT, NCOUNT, MAXDIAM, FRACTDIM
3004 FORMAT (1X,'p4',3X,I5,3X,I5,3X,F8.2,3X,F8.3)
  CLOSE (UNIT=24)

  OPEN (UNIT=24,FILE='p5.txt',STATUS='UNKNOWN')
  CALL WALKIT()
  WRITE(23,3005) COUNT, NCOUNT, MAXDIAM, FRACTDIM
3005 FORMAT (1X,'p5',3X,I5,3X,I5,3X,F8.2,3X,F8.3)
  CLOSE (UNIT=24)

! SUBROUTINE!!!

  SUBROUTINE WALKIT()

! Integers
  INTEGER
COUNT,READA,READB,MAXCOUNT,COORDX(10000),COORDY(10000),MINX,
  +MINY,NCOORDX(50000),NCOORDY(50000),I,J,K,K2,DIFFX,ABSDIFFX,ZERO,I2
+,COUNT2,DIFFY,ABSDIFFY,ABSDIFFYLESS1,COUNTLESS1,ABSDIFFXLESS1,COUN
+TJ,NCOUNT,SCOUNT,DIAM05,DIAM10,DIAM15,DIAM20,DIAM25,DIAM30,FIX,FIX
  +1,FIX2,ONE

! Reals
  REAL
DIAM,MAXDIAM,LDIAM05,LDIAM10,LDIAM15,LDIAM20,LDIAM25,LDIAM30,
+DISTSTEP,DISTSUM05,DISTSUM10,DISTSUM15,DISTSUM20,DISTSUM25,DISTSUM
+30,LDISTSUM05,LDISTSUM10,LDISTSUM15,LDISTSUM20,LDISTSUM25,LDISTSUM
  +30,SUMX,SUMY,SUMXY,SUMXX,N,FRACTDIM

```

```
! Variables Shared Between Main Program and Subroutine
COMMON COUNT, NCOUNT, MAXDIAM, FRACTDIM
```

```
! Set initial values of variables
```

```
COUNT = 0
COUNT2 = 0
NCOUNT = 0
SCOUNT = 0
I = 1
ZERO = 0
ONE = 1
MAXCOUNT = 10000
MINX = 100000
MINY = 100000
```

```
! Make sure Scion export file doesn't have too many lines
```

```
5 READ (24,*,END=25) READA, READB
```

```
    COUNT = COUNT + 1
    GO TO 5
```

```
END
```