



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA**

**“MEDICIÓN DE PARTÍCULAS SUBMICROMÉTRICAS UTILIZANDO
UN CLASIFICADOR ELECTROSTÁTICO Y UN CONTADOR
DE PARTÍCULAS DE CONDENSACIÓN”**

T E S I S

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

**P R E S E N T A:
LUCÍA CAUDILLO MURILLO**

**DIRECTOR
DR. OSCAR AUGUSTO PERALTA ROSALES**

COMITÉ DE TITULACIÓN
DRA. TELMA GLORIA CASTRO ROMERO (*Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM*)
DRA. DARA SALCEDO GONZÁLEZ (*Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación, UNAM*)
DR. HARRY ALVAREZ OSPINA (*Facultad de Ciencias, UNAM*)
DR. GIOVANNI ALBERTO CARABALÍ SANDOVAL (*Instituto de Geofísica, UNAM*)

CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO, NOVIEMBRE 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Siglas utilizadas en este trabajo

BC. *Black Carbon* (Carbono Negro).

CE. *Electrostatic Classifier* (Clasificador Electrostático).

CO. Monóxido de carbono.

DMA. *Differential Mobility Analyzer* (Analizador de Movilidad Diferencial).

dN/dLogDp. Función de distribución normalizada o concentración numérica normalizada expresada en cm^{-3} .

lpm. Litros por minuto.

NCN. Núcleos de Condensación de Nube.

NO_x. Óxidos de nitrógeno.

N_{M1}. Concentración numérica de partículas menores a 20 nm expresada en partículas/ cm^3 o bien en cm^{-3} .

N_{M2}. Concentración numérica de partículas de entre 20 nm y 100 nm expresada en partículas/ cm^3 o bien en cm^{-3} .

N_{M3}. Concentración numérica de partículas mayores a 100 nm expresada en partículas/ cm^3 o bien en cm^{-3} .

N_T. Concentración numérica total de partículas de entre 10 nm y 400 nm expresada en partículas/ cm^3 o bien en cm^{-3} .

PM_{2.5}. Material particulado con diámetro aerodinámico menor o igual que 2.5 μm .

RAMA. Red Automática de Monitoreo Atmosférico.

REDMET. Red de Meteorología y Radiación Solar.

RUOA. Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos.

SMPS. *Scanning Mobility Particle Sizer*.

SO₂. Bióxido de azufre.

PSL. *Polystyrene Latex Particles* (Partículas de látex de poliestireno).

WCPC. *Water-based Condensation Particle Counter* (Contador de Partículas de Condensación basado en Agua).

ZMVM. Zona Metropolitana del Valle de México.

Contenido

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. Objetivos	4
1.2. Hipótesis.....	4
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1. Aerosoles atmosféricos	5
2.1.1. Definición y características	5
2.1.2. Clasificación	5
2.1.3. Fuentes	7
2.2. Implicaciones de los aerosoles atmosféricos	9
2.2.1. Efectos a la salud	9
2.2.2. Efectos al clima	12
2.3. Procesos microfísicos	16
2.3.1. Modos.....	16
2.3.2. Procesos de formación, transformación y eliminación de partículas en la atmósfera	18
2.4. Distribución de tamaño de los aerosoles atmosféricos	23
2.4.1. La función de distribución.....	23
2.4.2. Momentos de la función de distribución	24
2.4.3. La distribución basada en logaritmos	26
2.4.4. La distribución log normal	28
2.4.5. Significado físico de los parámetros de la distribución log normal	28
2.5. Fundamento teórico del Espectrómetro SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer).....	30
2.5.1. Clasificador Electrostático.....	32
2.5.2. Contador de Partículas de Condensación	35

3. METODOLOGÍA	37
3.1. Sitio de muestreo	37
3.2. Montaje experimental.....	38
3.3. Verificación de la calibración	41
3.3.1. Verificación del flujo	41
3.3.2. Verificación del DMA	44
3.4. Procesamiento de los datos.....	48
3.4.1. Ajuste matemático de las distribuciones	48
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
4.1. Observaciones generales.....	49
4.2. Casos de estudio	58
4.2.1. Caso de estudio 1: Evento de nucleación	58
4.2.2. Caso de estudio 2: Crecimiento de partículas.....	66
4.2.3. Caso de estudio 3: Partículas primarias y secundarias.....	69
5. CONCLUSIONES	72
6. RECOMENDACIONES	74

ANEXOS	75
Anexo 1. Recopilación de algunas de las investigaciones que reportan la medición de distribución de tamaño de partículas atmosféricas en diversas partes del mundo	75
Anexo 2. Evolución diurna de la distribución de tamaño de partículas entre 10 nm y 400 nm durante octubre, noviembre y diciembre de 2016	76
Anexo 3. Series de tiempo de los parámetros meteorológicos y contaminantes criterio registrados por la REDMET y la RAMA en el sitio de monitoreo RUOA de la UNAM para los días medidos de octubre, noviembre y diciembre de 2016	80
Anexo 4. Contribución en porcentaje de las concentraciones numéricas N_{M1} , N_{M2} y N_{M3} a la concentración numérica total N_T para los días medidos de octubre, noviembre y diciembre de 2016	86
Anexo 5. Correlación entre la concentración másica $PM_{2.5}$ y las concentraciones numéricas N_{M1} , N_{M2} , N_{M3} y N_T para los días monitoreados de octubre, noviembre y diciembre de 2016	89
Anexo 6. Representación gráfica del ajuste matemático de las distribuciones de tamaño por hora para el día sábado 29 de octubre de 2016	91
Anexo 7. Representación gráfica del ajuste matemático de las distribuciones de tamaño por hora para el día jueves 1° de diciembre de 2016.....	92
REFERENCIAS.....	93

Relación de figuras

Figura 1. Capacidad de penetración de las partículas en el sistema respiratorio.....	9
Figura 2. Diagrama de los efectos indirectos y semi-directo de los aerosoles sobre el balance radiativo de la Tierra.....	15
Figura 3. Representación esquemática de la nucleación y subsecuente crecimiento de partículas por nucleación homogénea binaria ($H_2SO_4 + H_2O$).....	19
Figura 4. Origen, crecimiento y transformación de las partículas en la atmósfera que dan lugar a los modos.....	22
Figura 5. Distribución de tamaño de aerosoles atmosféricos expresada en términos del número de partícula, área superficial y volumen.....	27
Figura 6. Distribución típica del tamaño de aerosoles atmosféricos en función expresada en términos del número de partícula, área superficial y volumen.....	28
Figura 7. Scanning Mobility Particle Sizer.....	30
Figura 8. Esquema del Clasificador Electrostático long DMA.....	34
Figura 9. Esquema de los componentes principales del Contador de Partículas de Condensación Modelo 3787.....	36
Figura 10. Ubicación de la estación de monitoreo RUOA del Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM.....	37
Figura 11. Montaje experimental para la medición de las distribuciones de tamaño. Incluye un separador ciclónico de 2.5 μm y la toma de muestra.....	38
Figura 12. Montaje experimental para la medición de las distribuciones de tamaño incluye un Clasificador Electrostático, un Contador de Partículas de Condensación.....	39
Figura 13. Variación del flujo de muestra de los dos sistemas medidos.....	42
Figura 14. Curva de calibración del flujo medido con el estándar primario como una función del flujo de cubierta del Clasificador Electrostático.....	43
Figura 15. Esquema del sistema usado para la Verificación de la Calibración del DMA.....	44
Figura 16. Montaje experimental para la verificación de la calibración del DMA.....	45
Figura 17. Promedio de 10 mediciones de la distribución por tamaños sin corrección por cargas y con corrección.....	46
Figura 18. Ajuste de las señales de las soluciones PSL de 296 nm y 707 nm.....	47
Figura 19. Serie de tiempo de las concentraciones numéricas de partículas menores a 20 nm (N_{M1}), entre 20 nm y 100 nm (N_{M2}) y mayores a 100 nm (N_{M3}) para los días monitoreados de octubre de 2016.....	49
Figura 20. Serie de tiempo de las concentraciones numéricas de partículas menores a 20 nm (N_{M1}), entre 20 nm y 100 nm (N_{M2}) y mayores a 100 nm (N_{M3}) para los días monitoreados de noviembre de 2016.....	50
Figura 21. Serie de tiempo de las concentraciones numéricas de partículas menores a 20 nm (N_{M1}), entre 20 nm y 100 nm (N_{M2}) y mayores a 100 nm (N_{M3}) para los días monitoreados de diciembre de 2016.....	50

Figura 22. Histogramas de las concentraciones numéricas de partículas menores a 20 nm (N_{M1}) para los días monitoreados de octubre, noviembre y diciembre de 2016.	51
Figura 23. Histogramas de las concentraciones numéricas de partículas entre 20 nm y 100 nm (N_{M2}) para los días monitoreados de octubre, noviembre y diciembre de 2016.	52
Figura 24. Histogramas de las concentraciones numéricas de partículas mayores a 100 nm (N_{M3}) para los días monitoreados de octubre, noviembre y diciembre de 2016.	53
Figura 25. Contribución de las concentraciones numéricas de partículas menores a 20 nm (N_{M1}), entre 20 nm y 100 nm (N_{M2}), mayores a 100 nm (N_{M3}) en la concentración numérica total para los días monitoreados de octubre, noviembre y diciembre de 2016.	55
Figura 26. Correlación entre la concentración másica $PM_{2.5}$ y la numérica total N_T para los días monitoreados de octubre, noviembre y diciembre de 2016.	56
Figura 27. Evolución diurna de la distribución de tamaño de partículas entre 10 nm y 400 nm medidas el miércoles 19 de octubre de 2016.	58
Figura 28. Representación gráfica del ajuste matemático de las distribuciones de tamaño por hora para el día miércoles 19 de octubre de 2016 de las 8 h a las 13 h; en línea punteada están representados los datos experimentales, la línea roja es el Modo 1 (10 nm a 20 nm), la línea verde es el Modo 2 (20 nm a 100 nm) y la línea azul el Modo 3 (> 100 nm).	60
Figura 29. Evolución del modo de nucleación, Aitken y acumulación durante el tiempo en el que ocurre el evento de nucleación (10 h a 12 h) del día miércoles 19 de octubre de 2016.	61
Figura 30. Rosa de vientos de las 0 h a las 23 h del día miércoles 19 de octubre de 2016.	62
Figura 31. Panel superior: el viento expresado como un vector en función del tiempo. Panel inferior: velocidad del viento medida el miércoles 19 de octubre de 2016.	63
Figura 32. Concentración de NO, NO_x y SO_2 en partes por billón registradas el 19 de octubre de 2016 en el sitio de muestreo ubicado en el Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM.	64
Figura 33. Evolución diurna de la distribución de tamaño de partículas entre 10 nm y 400 nm medidas el sábado 29 de octubre de 2016.	66
Figura 34. Evolución de la distribución promedio horaria para partículas entre 10 nm y 400 nm medidas de las 12 h a las 17 h el sábado 29 de octubre de 2016.	67
Figura 35. Comparación de la concentración numérica en el modo de Aitken (20 nm a 100 nm) con los valores registrados de ozono, óxidos de nitrógeno, radiación solar y humedad relativa el día sábado 29 de octubre de 2016.	68
Figura 36. Evolución diurna de la distribución de tamaño de partículas entre 10 nm y 400 nm medidas el jueves 1° de diciembre de 2016.	69
Figura 37. Concentración numérica N_{M1} , N_{M2} y N_{M3} como una función del tiempo durante el jueves 1° de diciembre de 2016.	70
Figura 38. Comparación de la concentración numérica en el modo de Aitken (20 nm a 100 nm) con los valores registrados de ozono, óxidos de nitrógeno, radiación y humedad relativa para el día jueves 1° de diciembre de 2016.	70
Figura 39. Comparación de la concentración numérica en el modo de Aitken (20 nm a 100 nm) con los valores registrados de Carbono negro (BC) para el día jueves 1° de diciembre de 2016.	71

Relación de tablas

Tabla 1. Estimaciones de las emisiones mundiales de partículas primarias para el año 2000 en Tg/año	7
Tabla 2. Estimaciones de las emisiones mundiales de los precursores de aerosoles secundarias en Tg/año	8
Tabla 3. Influencia del tamaño de partícula en el número de partícula, área superficial de una masa dada de partículas.	29
Tabla 4. Características de los componentes principales del Espectrómetro SMPS.	31
Tabla 5. Calendario de las mediciones de distribución de tamaño realizadas con el espectrómetro SMPS en octubre, noviembre y diciembre de 2016.....	40
Tabla 6. Especificaciones del fabricante. Micro esferas monodispersas de poliestireno PSL – Thermo Scientific.....	45
Tabla 7. Estadísticos calculados para las concentraciones numéricas de partículas N_{M1} , N_{M2} y N_{M3} para los días monitoreados de octubre, noviembre y diciembre de 2016.	54
Tabla 8. Coeficiente de Pearson de la relación entre la concentración másica $PM_{2.5}$ y las concentraciones numéricas N_{M1} , N_{M2} , N_{M3} y N_T para los días monitoreados de octubre, noviembre y diciembre de 2016.....	57
Tabla 9. Dirección preferencial del viento por hora durante el día miércoles 19 de octubre de 2016.	62

RESUMEN

Se realizó la medición de la distribución de tamaño de partículas entre 10 nm y 400 nm utilizando el espectrómetro SMPS de TSI™, el cual consta de tres partes fundamentales: un clasificador electrostático (CE) Modelo 3080 con un analizador de movilidad diferencial (long DMA) Modelo 3081, un contador de partículas de condensación (WCPC) Modelo 3787 y un software (versión 2.1.0). El CE aprovecha la relación que existe entre la movilidad eléctrica y el tamaño de las partículas individualmente cargadas, así son clasificadas de acuerdo a esta propiedad que es inversamente proporcional a su tamaño, una vez seleccionado el tamaño de las partículas, éstas entran al WCPC y son contadas por unidad de volumen generalmente 1 cm^3 .

Las distribuciones de tamaño fueron medidas durante 30 días de los meses de octubre, noviembre y diciembre de 2016 en la estación de monitoreo RUOA del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM. Durante este tiempo, la distribución de tamaño exhibió un comportamiento variable con el tiempo, lo cual sugirió que son varios los factores que determinan esta propiedad.

Debido a la diversidad de observaciones, se reportan tres casos de estudio: el primero es sobre la formación de nuevas partículas asociado a un fenómeno de conversión gas – partícula, debido a altas concentraciones de SO_2 . El segundo reporta el crecimiento de partículas ultrafinas en las horas centrales del día, correlacionado fuertemente con la radiación solar y el ozono sugiriendo que, este crecimiento es resultado de procesos secundarios en la atmósfera. En el último caso de estudio se identificaron dos tipos distintos de partículas ultrafinas, primarias provenientes de fuentes de combustión y secundarias.

Para todos los días, se presentan las series de tiempo de las concentraciones numéricas obtenidas a partir del ajuste matemático de las distribuciones. Se calculó también la contribución porcentual de las concentraciones modales a la concentración numérica total, lo cual evidenció que la fracción ultrafina ($<100 \text{ nm}$) constituyó más del 65% de la fracción total medida.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe una gran atención alrededor del mundo sobre la calidad del aire que se respira debido a la alta concentración de contaminantes presentes (Molina y Molina, 2002). Según la Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés), más de 2 millones de personas mueren cada año a causa de la inhalación de pequeñas partículas contaminantes del aire de espacios interiores y exteriores (WHO, 2011). Sin embargo, estudios recientes indican que las asociaciones entre el material particulado y sus efectos sobre la salud humana son mucho más fuertes de lo que se estimaba inicialmente (Anderson et al., 2012). Existe evidencia experimental y epidemiológica de que las partículas más finas son responsables de una gran variedad de enfermedades no sólo del sistema respiratorio (Grana et al., 2017) sino también del cardiovascular. De hecho se ha identificado a los eventos de insuficiencia cardiaca y los infartos de miocardio como algunos de los efectos causados a corto y largo plazo por la fracción ultrafina (Bourdrel et al., 2017).

Una de las grandes ciudades alrededor del mundo que presenta este problema ambiental es la Ciudad de México (SIMAT, 2011). La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) es el área formada por la Ciudad de México y 60 municipios aglomerados, en ella habitan más de 25 millones de personas y circulan más de 5 millones de autos, por esta razón es considerada una de las megaciudades más importantes del mundo. La actividad combinada de las industrias y vehículos consume más de 45 millones de litros de combustible al día, lo que resulta, en la emisión exacerbada de contaminantes. En adición, las condiciones meteorológicas y topográficas promueven la producción de contaminantes secundarios (Meraz et al., 2015).

Es por esto que resulta de gran interés estudiar a las partículas atmosféricas, especialmente la fracción ultrafina, la cual es preferentemente evaluada por la concentración numérica. La concentración numérica puede ser calculada a partir de la distribución de tamaño propiedad que permite indagar sobre los procesos que llevan a la transformación de unas en otras, su dinámica y su influencia en el ambiente.

La distribución de tamaño de partícula es una función del tiempo y del espacio y varía notablemente según el ambiente. Esta propiedad ha sido evaluada en algunas ciudades del mundo: Jinan (Sun et al., 2016); Beijing (Wu et al., 2008); Helsinki (Hussein et al., 2004); Pittsburg (Stanier et al., 2004); Leipzig (Wehner et al., 2003); Alkmaar (Ruuskanen et al., 2001); Atlanta (Woo et al., 2001) en las que se han distinguido 3 modos: modo de nucleación (< 20 nm), modo de Aitken (20 nm a 100 nm) y modo de acumulación (100 nm a 1000 nm). En el Anexo 1 se muestra una recopilación de algunas de las investigaciones que reportan la medición de distribución de tamaño, en ella se incluye la consideración de clasificación de cada uno de los modos.

Por su parte en la Ciudad de México, Dunn et al., en 2004 midió la distribución de tamaño de nanopartículas entre 3 nm y 48 nm, en las que observó diversos eventos de nucleación; estos eventos presentaron correlación con elevadas concentraciones de dióxido de azufre (SO₂) por las mañanas y bajas concentraciones máxicas de material particulado (PM₁₀ y PM_{2.5}) por las tardes, sugiriendo un importante papel del ácido sulfúrico en la formación de nuevas partículas.

Existe también otro antecedente en la Ciudad de México, Baumgardner et al., (2000) reportó la distribución de tamaño de partículas entre 10 nm y 700 nm, las cuales fueron medidas durante dos semanas en noviembre de 1997 en la Reserva Ecológica del Ajusco al suroeste de la Ciudad de México; en esta investigación se encontró que, los cambios en las concentraciones en el modo de Aitken (10 nm a 100 nm) y Acumulación (> 100 nm) estaban relacionados con las concentraciones de monóxido de carbono (CO) y ozono (O₃), sugiriendo el vínculo entre la evolución de los aerosoles con las emisiones primarias y el crecimiento por condensación.

Sin embargo, en los últimos 13 años no se reportan mediciones de distribución de tamaño para la Ciudad de México, por este motivo el presente estudio tiene la intención de medir las distribuciones de tamaño de partículas entre 10 nm y 400 nm obtenidas en tiempo real en la estación de monitoreo RUOA del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, ubicado al sur de la Ciudad de México (19.3262 ° N, 99.1761 ° W). El propósito principal es identificar los modos presentes en el intervalo medido y conocer la concentración numérica en cada uno para estudiar la posible relación de estos parámetros con algunas variables meteorológicas y otros contaminantes.

1.1 Objetivos

- Medir la distribución de tamaño de partículas entre 10 nm y 400 nm utilizando un Clasificador Electrostático y un Contador de Partículas de Condensación con el fin de conocer la concentración numérica en cada modo e identificar patrones temporales, así como encontrar la posible relación de estas concentraciones con los parámetros meteorológicos y otros contaminantes.

Para alcanzar el objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Identificar los modos presentes en las distribuciones de tamaño medidas y con base en investigaciones previas realizar el ajuste matemático que permita conocer la concentración numérica en cada uno.
- Construir series de tiempo de las concentraciones numéricas que permitan identificar patrones temporales en caso de existir.
- Analizar a detalle algunos casos específicos con el fin de ofrecer una posible explicación a los fenómenos observados.

1.2 Hipótesis

Con la medición de la distribución de tamaños de partículas entre 10 nm y 400 nm en la Ciudad de México, se puede observar tres modos: Nucleación, Aitken y acumulación. La concentración numérica puede presentar dependencia con contaminantes atmosféricos y variables meteorológicas.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Aerosoles atmosféricos

2.1.1 Definición y características

Aunque actualmente se utilizan sin distinción, existe una importante diferencia entre los términos partículas y aerosol atmosférico. El primero se refiere a partículas suspendidas¹ en la atmósfera parcial o totalmente sólidas o líquidas, de composición química variada esencialmente diferente al agua. El aerosol por su parte, constituye una mezcla de estas partículas en un medio gaseoso (atmósfera) con tamaños entre 0.001 μm (cluster o agregado molecular) y 100 μm (pequeña gota de lluvia).

Las partículas atmosféricas varían notablemente en tamaño, composición química, solubilidad, forma, concentración y distribución en el espacio; esta diversidad de propiedades condiciona su comportamiento y da indicio sobre su origen e historia. Tanto la composición química como el tamaño pueden proporcionar información valiosa sobre las fuentes de partículas en el aire, y también determinan su comportamiento en el ambiente y destino final (DEFRA, 2005).

Una descripción completa de las partículas atmosféricas requiere especificación no sólo de su concentración, sino también de su tamaño, composición química, fase (líquida o sólida) y morfología (Seinfeld, 1986).

2.1.2 Clasificación

Por su origen

- Naturales: partículas que son emitidas por fuentes de origen natural, los polvos minerales y las cenizas volcánicas son ejemplos importantes de este grupo. También se incluyen las de origen biológico, algunas partículas naturales comprenden polen, esporas, fragmentos de plantas y animales; los océanos son un importante contribuyente de inyección a la atmósfera de microbios viables y otros microorganismos a través de las espumas marinas (Figueroa y Dávila, 2004).
- Antropogénicas: son las formadas por las actividades de los seres humanos, siendo la quema de combustibles fósiles y la quema de carbón sus principales fuentes (Alvarez, 2009). Algunos ejemplos de aerosoles antrópicos contienen sulfatos, nitratos, amonio y compuestos orgánicos volátiles.

¹ Cualquier material no gaseoso, con una tasa de sedimentación pequeña.

Por los procesos físicos y químicos que las originan

- Primarias: son emitidas en forma sólida y/o líquida directamente de la fuente. Ejemplos de aerosoles primarios son: sal marina, aerosoles provenientes de los volcanes y aerosoles orgánicos. Los procesos de combustión también emiten partículas primarias, el carbono negro que se genera en combustiones incompletas puede ser de origen primario o secundario, según la fuente y el mecanismo de formación (Peralta, 2001).
- Secundarias: no se emiten directamente de las fuentes, son más bien, resultado de reacciones químicas mediante procesos de conversión de sus precursores gaseosos a partículas. Tales partículas resultan de procesos de oxidación atmosféricos y las sustancias oxidadas pueden ser de origen natural o antropogénico (DEFRA, 2015).

Por tamaño

Según Pope y Dockery (2006), las partículas se clasifican en tres grupos,

- Gruesas: las partículas con diámetros aerodinámicos² mayores a 2.5 μm , generalmente son catalogadas como gruesas (Seinfeld, 1986), provienen principalmente de la suspensión o re-suspensión de polvo, suelo u otros materiales minerales; la agricultura, la minería, las tormentas de viento y los volcanes son ejemplos de algunas fuentes. Las partículas gruesas también incluyen sales marinas, polen, moho, esporas y otras partes de la planta.
- Finas: provienen de procesos de combustión de vehículos que utilizan diésel o gasolina, también de la quema de biomasa, quema de carbón, generación de energía y procesos industriales. Las partículas finas también son producto de transformaciones químicas, es decir, tienen un origen secundario, por ejemplo, los sulfatos y nitratos son generados a partir de las emisiones de los óxidos de azufre y nitrógeno respectivamente. El indicador más común es $\text{PM}_{2.5}$, el cual consiste en partículas con diámetro aerodinámico menor o igual a 2.5 μm .
- Ultrafinas: son típicamente definidas como partículas con diámetros aerodinámicos menores a 0.1 μm . La combustión en general es una fuente directa de partículas ultrafinas, así como de precursores para la formación de partículas secundarias, esto último puede ocurrir mediante procesos fotoquímicos y condensación de vapores semi volátiles (Kumar et al., 2010). La masa de las mismas es despreciable debido a su tamaño pequeño (Alegría, 2015).

². El diámetro aerodinámico según Flagan y Seinfeld, (1988) es el diámetro de una partícula esférica hipotética de densidad unitaria con las mismas características de movimiento que la partícula en cuestión, es decir, con la misma velocidad de asentamiento.

2.1.3 Fuentes

El Grupo Intergubernamental de expertos sobre el Cambio Climático (2001), en su reporte de bases científicas del cambio climático muestra una recopilación de las estimaciones de las emisiones de partículas de origen primario y secundario (Tabla 1 y Tabla 2). En la Tabla 1 se observa que las mayores emisiones de aerosoles carbonosos debido en gran parte a la quema de biomasa y combustibles fósiles ocurren en el hemisferio norte, de igual manera, el polvo mineral independientemente del tamaño de partícula registra la mayor emisión en este hemisferio, esto es debido a que en el norte se concentra la mayor proporción de masa continental y población. Las regiones de fuente de polvo son principalmente desiertos, lechos secos de lago y franjas semiáridas del desierto, pero también áreas en regiones más secas donde la vegetación ha sido reducida o las superficies del suelo han sido perturbadas por actividades humanas (IPCC, 2001).

Tabla 1. Estimaciones de las emisiones mundiales de partículas primarias para el año 2000 en Tg/año (IPCC, 2001).

	Hemisferio norte	Hemisferio sur	Global	Bajo	Alto
Aerosoles carbonosos					
Materia orgánica (0-2 µm)					
1. Quema de biomasa	28	26	54	45	80
2. Combustibles fósiles	28	0.4	28	10	30
3. Biogénicos (>1µm)	-	-	56	0	90
Carbono negro (0-2 µm)					
1. Quema de biomasa	2.9	2.7	5.7	5	9
2. Combustibles fósiles	6.5	0.1	6.6	6	8
3. Aeronaves	0.005	0.0004	0.006		
Polvo industrial (>1 µm)			100	40	130
Sal de mar					
d<1µm	23	31	54	18	100
d=1-16µm	1 420	1 870	3290	1000	6000
Total	1440	1900	3340	1000	6000
Polvo mineral					
d<1µm	90	17	110	-	-
d=1-2µm	240	50	290	-	-
d=2-20 µm	1470	282	1750	-	-
Total	1800	349	2150	1000	3000

Tabla 2. Estimaciones de las emisiones mundiales de los precursores de aerosoles secundarias en Tg/año (IPCC, 2001).

	Hemisferio norte	Hemisferio sur	Global	Bajo	Alto
SO₂ (como Tg de S/año)					
1. Combustibles fósiles e industria	68	8	76	60	100
2. Quema de biomasa	1.2	1.0	2.2	1	6
3. Volcanes	6.3	3.0	9.3	6	20
NO_x (como Tg de N/año)					
1. Combustibles fósiles	20	1.1	21	-	-
2. Quema de biomasa	3.3	3.1	6.4	2	12
Compuestos orgánicos volátiles					
1. Antropogénico	104	5	109	60	160
2. Terpenos	67	60	127	40	400

En la Tabla 2 se muestran las emisiones de algunos de los precursores de aerosoles, resalta la importante contribución antropogénica y ubicada en el hemisferio norte para todos los casos. Watson en 2001, reportó que aproximadamente el 50% de los compuestos orgánicos volátiles de origen antropogénico proviene de la evaporación de la gasolina y las emisiones de los vehículos.

Por su parte, en la Ciudad de México se tienen identificadas las fuentes de material particulado. En el inventario de emisiones de la Ciudad de México de 2014 se reporta que en la ZMVM se generan más de 31 000 toneladas anuales de PM₁₀, de las cuales, el 41% son PM_{2.5} (casi 13 000 toneladas). Para el caso de las PM₁₀, las vialidades pavimentadas y sin pavimentar son las categorías de mayor emisión y se generan debido a la re suspensión de polvo durante el paso vehicular. En cuanto a las PM_{2.5}, los tractocamiones por el tipo de combustible que utilizan (diésel), al igual que los autobuses y camiones pesados de carga aportan el 17% del total de este contaminante (SEDEMA, 2016).

2.2 Implicaciones de los aerosoles atmosféricos

2.2.1 Efectos a la salud

La capacidad que tienen las partículas para penetrar en las distintas regiones del sistema respiratorio es función de su tamaño. En general se puede decir que, a menor tamaño mayor la capacidad de penetración.

Tal y como se muestra en la Figura 1, en la región extra-torácica que incluye la boca, fosas nasales, la laringe y la faringe se depositan las partículas con diámetros aerodinámicos mayores a $5\ \mu\text{m}$; en la región traqueo bronquial que va de la tráquea a los bronquios las partículas de $1\ \mu\text{m}$ a $5\ \mu\text{m}$; y en la región alveolar que comprende los bronquiolos y los alvéolos penetran las partículas menores a $1\ \mu\text{m}$.

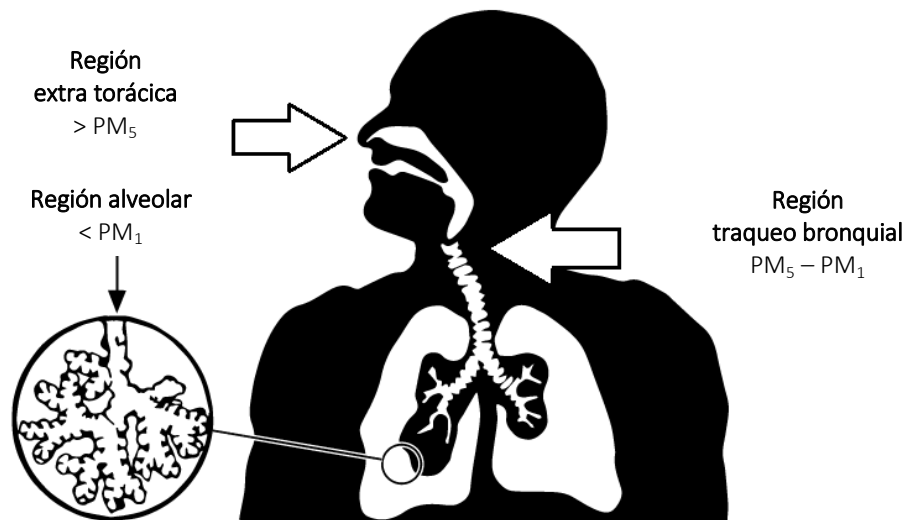


Figura 1. Capacidad de penetración de las partículas en el sistema respiratorio.

Las partículas, una vez que penetran en el organismo (son inhaladas), pueden ser exhaladas o pueden depositarse en alguna zona del tracto respiratorio. En las vías superiores quedan depositadas las partículas de mayor tamaño que pueden ser eliminadas en unos minutos mediante el estornudo o por deglución³. Las partículas que se depositan en la región traqueo bronquial son desplazadas hasta la laringe gracias al movimiento de los cilios y, posteriormente, son deglutidas (INSHT, 2006).

³. Deglución: función del organismo que consiste en tragar saliva o alimentos por vía oral, donde intervienen la boca, la faringe, el esófago y el estómago.

Una vez que las partículas ultrafinas llegan a la zona alveolar según su solubilidad hay dos posibilidades: si son solubles en agua, éstas se transfieren directamente al sistema circulatorio; si son insolubles en agua, son transportadas por los macrófagos al sistema linfático donde son almacenadas por meses o años, después de entrar en el sistema sanguíneo a través del epitelio pueden viajar a través de todo el cuerpo (Eržen et al., 2013).

Los estándares actuales de calidad del aire, establecen valores límite que son niveles fijados con base en conocimientos científicos con el fin de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana, en un periodo determinado. En materia de partículas atmosféricas, estos niveles están expresados en términos de concentraciones máxicas.

La mayoría de los estudios epidemiológicos utilizan la masa de las partículas como parámetro para determinar la deposición de éstas en las regiones pulmonares, en gran medida por la disponibilidad de datos.

Algunas publicaciones han sugerido que la fracción gruesa ($PM_{2.5-10}$) podrían tener efectos a la salud independientes a los que causa la fracción fina (Brunekreef y Forseberg, 2005). Incluso consideran que en materia de legislación se debe considerar especialmente el estudio y la regulación de las partículas gruesas por separado de las partículas finas.

De hecho se ha sugerido que las partículas gruesas están relacionadas con enfermedades respiratorias mientras que las ultrafinas con las cardiovasculares.

Otros autores han enfatizado la importancia de considerar otras propiedades de los aerosoles como el número de partícula (Witmaack, 2007; Peters et al., 1997), lo cual implica el modo de nucleación y Aitken.

Penttinen et al., en 2001, mostró tras estudiar a un grupo de 78 adultos asmáticos de la zona urbana de Helsinki, Finlandia, que la concentración numérica de partículas ultrafinas en el ambiente, se asocia negativamente con la salud respiratoria de los adultos asmáticos. Atkinson, et al. 2010 tras analizar 5 años de datos en Londres, encontró relación (con rezago de 1 día) entre la concentración numérica de partículas y mortalidad diaria y admisiones hospitalarias, particularmente para las enfermedades cardiovasculares.

Se ha demostrado (Brown et al., 2000) que las partículas de carbono negro en la región ultrafina parecen producir efectos inflamatorios pulmonares más pronunciados que los efectos causados por partículas más grandes del mismo material.

Las partículas ultrafinas pueden causar inflamación en los alveolos pulmonares, además tienen un gran potencial de translocación a la sangre y a través de la sangre a varios órganos (Eržen et al., 2013).

Eržen et al., (2013) también indican que los efectos de las partículas ultrafinas incluyen: cambios en la función respiratoria, una respuesta más intensa en caso de reacción alérgica, efectos trombogénicos, cambios en la función de los endotelios, cambios en los latidos cardíacos, aumento del desarrollo de los cambios arterioscleróticos y aumento de los marcadores que indican inflamación, así como cambios en el sistema nervioso central.

Por lo tanto, los estudios epidemiológicos que únicamente utilizan concentraciones máxicas de partículas ($PM_{2.5}$ y PM_{10}) pueden no reconocer importantes consecuencias a la salud por la exposición a partículas.

2.2.2 Efectos al clima

Las partículas atmosféricas juegan un papel muy importante en el balance radiativo de la Tierra, los efectos que causan han sido divididos en dos categorías: efectos directos y efectos indirectos.

Los efectos directos tienen que ver con el mecanismo por el cual los aerosoles dispersan o absorben radiación de longitud de onda corta y larga alterando así, el balance radiativo de la Tierra. Mientras que, los efectos indirectos se refieren a la modificación de las propiedades microfísicas de las nubes debido a la existencia de partículas en la atmósfera.

Efectos directos

El forzamiento radiativo (FR) es la influencia de una especie para alterar el flujo de energía que sale o entra en la atmósfera; el IPCC define este término como la variación, expresada en W/m^2 , del flujo radiativo (la radiación entrante menos la saliente) en la tropopausa o en la parte superior de la atmósfera, debida a una variación del causante externo del cambio climático.

El forzamiento radiativo directo de los aerosoles puede ser positivo si tienen un efecto de calentamiento o negativo si el efecto es de enfriamiento.

- Absorción y dispersión

Los aerosoles contienen materiales no absorbentes tales como sulfatos, nitratos y carbón orgánico, los cuales dispersan la radiación solar al espacio (Piliński et al. 1995), conduciendo a un forzamiento negativo, es decir, a un enfriamiento del sistema climático. Estas partículas también pueden estar constituidas de material absorbente, principalmente de carbono negro (CN), proveniente de la quema de biomasa y combustibles fósiles, a diferencia de los sulfatos, el CN conduce a un forzamiento radiativo positivo que compensa parcialmente los efectos de dispersión de los aerosoles.

De hecho, la presencia de pequeñas cantidades de carbono negro (CN) en la atmósfera puede resultar en grandes cantidades de radiación solar absorbida, reduciendo sustancialmente la radiación que alcanza la superficie. El CN no sólo absorbe la radiación solar incidente, sino también la reflejada por la superficie y las nubes, como respuesta, la radiación reflejada al espacio es menor y el forzamiento radiativo es positivo (Ramanathan et al., 2001). Por otro lado, la distribución espacial de las partículas también influye en el FR, el CN en el tope de la atmósfera se opone al efecto de enfriamiento causado por las partículas de sulfato, mientras que en la superficie todos los aerosoles reducen la radiación solar.

Sin embargo, la magnitud del forzamiento radiativo de los aerosoles, está asociado a grandes incertidumbres, principalmente debido a que, las fuentes de aerosoles son aún desconocidas (Dal Maso et al., 2005).

- Efecto semi – directo

Este efecto se refiere al mecanismo por el cual los aerosoles atmosféricos absorben radiación de onda corta conduciendo al calentamiento de la tropósfera que a su vez cambia la humedad relativa y la estabilidad de esta capa, con lo que influye en la formación de nubes y en la vida útil.

La absorción de radiación solar por parte de los aerosoles puede disminuir la cantidad de nubes bajas (Johnson et al, 2004), ya que este fenómeno calienta el aire circundante y reduce la humedad relativa. El calentamiento del aire circundante puede provocar la evaporación de algunas de las nubes existentes y permitir que mayor radiación solar alcance la superficie (Ramanathan et al, 2001). Esto conduce a un forzamiento radiativo positivo.

Efectos indirectos

Los aerosoles pueden modificar las propiedades microfísicas y radiativas de las nubes, así como la cantidad y tiempo de vida de éstas. En primera instancia, algunas partículas atmosféricas pueden fungir como núcleos de condensación de nube (NCN), es decir, funcionan como núcleos sobre las cuales el vapor de agua se condensa para formar gotitas de nube. El tamaño del aerosol y su solubilidad son importantes propiedades que determinan la capacidad de las partículas para actuar como NCN; de este modo sólo un subconjunto del total de las partículas puede actuar como NCN. A continuación se describen los efectos indirectos en el balance radiativo inducidos por la existencia de partículas en la atmósfera.

- Primer efecto indirecto: albedo de la nube o efecto Twomey

En su artículo publicado en 1974 Twomey concluyó que, el incremento en la contaminación generalmente lleva a un incremento en la concentración de núcleos de condensación de nube, por lo tanto aumenta la cantidad de gotitas de nube, lo cual potencializa las propiedades ópticas de la nube. Como resultado, una mayor cantidad de radiación solar es reflejada, es decir, incrementa el albedo planetario.

El agua líquida se distribuye entre más núcleos de condensación, generando nubes con numerosas gotas pequeñas.

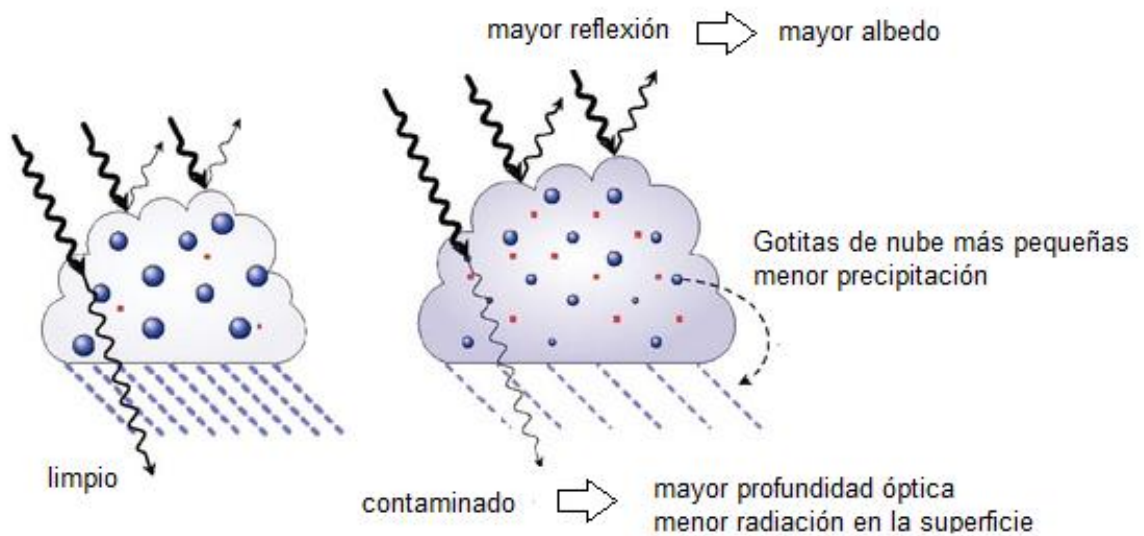
- Segundo efecto indirecto: tiempo de vida de la nube o efecto Albrecht

Los aerosoles que actúan como núcleos de condensación de nube pueden también afectar la eficiencia de precipitación, el tiempo de vida de la nube y el grosor de la misma. Albrecht en 1989 sugirió que, en regiones oceánicas donde la concentración de núcleos de condensación de nube es baja, un incremento en NCN disminuía considerablemente el tamaño promedio de las gotitas de nube formadas, lo cual reducía la producción de llovizna. Como resultado se incrementaba el contenido de agua líquida en la nube, la cantidad de nubes y el tiempo de vida.

Las nubes que se forman con muchos NCN tienen gotas más pequeñas, por lo tanto altas concentraciones de partículas atmosféricas reducen el número de gotas que puede caer de la nube en forma de lluvia o llovizna.

Las estimaciones globales del forzamiento radiativo debido a los aerosoles antropogénicos en la región de longitudes de onda solar va de -0.5 a -2.5 W/m^2 (Ramanathan et al, 2001).

Primer y segundo efecto indirecto (forzamiento radiativo negativo); menor precipitación y menor cantidad de radiación solar llega a la superficie



Efecto semi - directo (forzamiento radiativo positivo); carbono negro dentro de las nubes

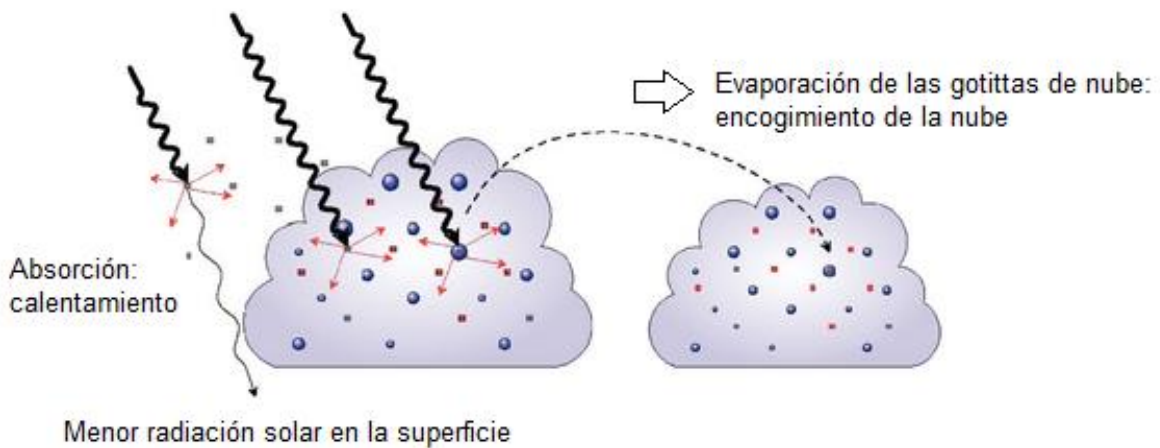


Figura 2. Diagrama de los efectos indirectos y semi-directo de los aerosoles sobre el balance radiativo de la Tierra
Modificado de www.ipcc.ch.

2.3 Procesos microfísicos

2.3.1 Modos

En términos de partículas atmosféricas, se hace referencia a cuatro modos: de nucleación, de Aitken, de acumulación y grueso. En la sección 2.4, se explica ampliamente la justificación matemática de estos modos. Cada modo tiene distintas fuentes, intervalos de tamaño, mecanismos de formación, composición química y vías de deposición (Hinds, 1999). A continuación se describen brevemente las principales características.

- Modo de nucleación (< 20 nm)

Estas partículas tienen un origen secundario; es decir, no son emitidas directamente a la atmósfera. Su principal mecanismo de formación es la nucleación (conversión gas-partícula), el cual se da a partir de la existencia de especies gaseosas de baja volatilidad inestables termodinámicamente, encontrando el estado de equilibrio en la formación de nuevas partículas (nucleación homogénea) o por condensación sobre partículas preexistentes (condensación heterogénea) (Friedlander, 2000).

Las partículas en el modo de nucleación tienen una existencia relativamente transitoria en la atmósfera ya que se transforman fácilmente en partículas más grandes y debido a su naturaleza altamente difusiva se depositan eficientemente en las superficies, como resultado de su baja masa individual y su alta tendencia al movimiento *browniano* (DEFRA, 2005). Las partículas en el modo de nucleación presentan altas concentraciones numéricas y bajas concentraciones máscas.

- Modo de Aitken (20 nm a 100 nm)

Las partículas en este modo surgen del crecimiento o coagulación de partículas del modo de nucleación, así como de la producción por fuentes de combustión primaria, como vehículos (Kulmala et al., 2004), es decir, éstas partículas tienen un origen tanto primario como secundario.

El carbono negro emitido durante procesos de combustión, mayoritariamente de motores que utilizan diésel, genera partículas en este rango de tamaños. Schwarz en 2008 mostró que la distribución de tamaños de compuestos emitidos por combustibles fósiles presentaban un pico importante en el modo de Aitken ($D_p < 100$ nm), en contraste, la quema de biomasa el pico predominaba en el modo de acumulación (100 nm $< D_p < 1$ μ m).

Algunos ejemplos de partículas en el modo de Aitken son además del carbono negro, el ácido sulfúrico y los compuestos orgánicos.

- Modo de Acumulación (100 nm a 1 μm)

Estas partículas son demasiado grandes para ser sujetas a un movimiento *browniano* rápido y demasiado pequeñas para caer rápidamente por efecto de la gravedad. Estas partículas no son removidas eficientemente por difusión o deposición y dado que, el proceso de coagulación en este intervalo de tamaño es muy lento, la precipitación es el mecanismo más importante para eliminar a estas partículas del aire (Hinds, 1999).

Es por ello que, las partículas del modo de acumulación presentan el mayor tiempo de residencia en la atmósfera (de días a semanas) y son representativas del aerosol envejecido. Algunos ejemplos de partículas en este intervalo de tamaño son el sulfato de amonio, nitrato de amonio, orgánicos y humo proveniente de la quema de biomasa.

Es importante señalar que, el tamaño de estas partículas es comparable con la longitud de onda del espectro visible, por lo tanto su existencia en la atmósfera afecta la visibilidad principalmente en áreas urbanas (Seinfeld y Pandis, 2006).

- Modo grueso (> 1 μm)

Las partículas gruesas son generadas principalmente por procesos mecánicos que involucran el desgaste por ejemplo, de superficies o la re suspensión de partículas del suelo. Contribuyen de manera más importante a este modo, el polvo mineral, la sal marina y algunas partículas carbonosas asociadas a procesos de combustión y a restos vegetales (biogénicos).

Dentro de este rango de tamaños, las velocidades de asentamiento se hacen apreciables, por lo tanto, el tiempo de vida en la atmósfera es mucho más corto que para las partículas en el modo de acumulación (DEFRA, 2005).

La formación, crecimiento y transformación de los aerosoles en un ambiente urbano se puede explicar por los fenómenos de nucleación, condensación, coagulación, deposición seca y húmeda (Fernández, 2011).

2.3.2 Procesos de formación, transformación y eliminación de partículas en la atmósfera

Nucleación

Desde el punto de vista de la termodinámica, la nucleación es el proceso por el cual una sustancia inicia una transición de fase de un estado molecular de menor orden a uno más ordenado, a partir de una fase estable pre-existente, bajo condiciones críticas de sobresaturación o de sobre enfriamiento. En la atmósfera existen dos tipos de nucleación: heterogénea y homogénea.

En la nucleación heterogénea las nuevas partículas son formadas a partir de la condensación de especies gaseosas sobre la superficie de partículas pre-existentes en la atmósfera, causando un aumento de su tamaño.

Por su parte, en la nucleación homogénea, la creación de partículas se da a partir de especies con muy baja presión de vapor, las cuales condensan para formar nuevas partículas. El caso mejor conocido de nucleación homogénea ocurre cuando el ácido sulfúrico (H_2SO_4) formado por la oxidación del bióxido de azufre (SO_2) en presencia de vapor de agua cambia de fase, este proceso es llamado nucleación binaria. Si en la atmósfera además existe amoníaco (NH_3), se lleva a cabo más fácilmente la nucleación terciaria, de esta manera se forman las gotitas de sulfato en solución, consideradas por definición partículas atmosféricas.

Es importante señalar que, la nucleación toma lugar a partir de sustancias sobresaturadas en la fase gas. El proceso más importante que causa la sobresaturación de especies en la atmósfera son las reacciones fotoquímicas: una sustancia altamente volátil se convierte en la fase gaseosa en una sustancia menos volátil, típicamente más oxidada. Por ejemplo, el SO_2 es oxidado por reacción con el radical hidroxilo (OH) formando una especie gaseosa H_2SO_4 , la cual tiene una presión de vapor baja tendiendo más fácilmente a la sobresaturación en la fase gas y por lo tanto se produce una rápida transferencia a la fase condensada (Curtius, 2009).

Una vez emitidas o formadas, las partículas pueden crecer por condensación de los vapores presentes en la atmósfera o por coagulación con otras partículas.

Condensación

En el paso inicial de la nucleación se forman embriones o aglomerados moleculares inmersos en una fase meta estable, es decir, en una mezcla gaseosa con vapores condensables donde la sobresaturación excede la unidad ($S > 1$). Existe un tamaño crítico, sobre el cual éstos son más propensos a crecer que a evaporarse, los aglomerados que sean menores a ese tamaño crítico muy probablemente se evaporaran. Mientras que, la $S > 1$ y la fase condensable exista en forma de un embrión, el vapor tenderá a condensarse y hará crecer a la partícula (Vehkamäki y Riipinen, 2012).

En la Figura 3 se ilustra el proceso de nucleación homogénea binaria ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) seguido del crecimiento por condensación. En ella se puede observar que, una vez formados los aglomerados moleculares, éstos alcanzan un tamaño crítico que les permitirá superar la barrera de energía; al estar inmersos en una mezcla de vapores sobresaturados, por ejemplo compuestos orgánicos de baja volatilidad, los embriones muy probablemente aumentarán su tamaño, hasta eventualmente crecer a tamaños suficientes para actuar como núcleos de condensación de nubes.

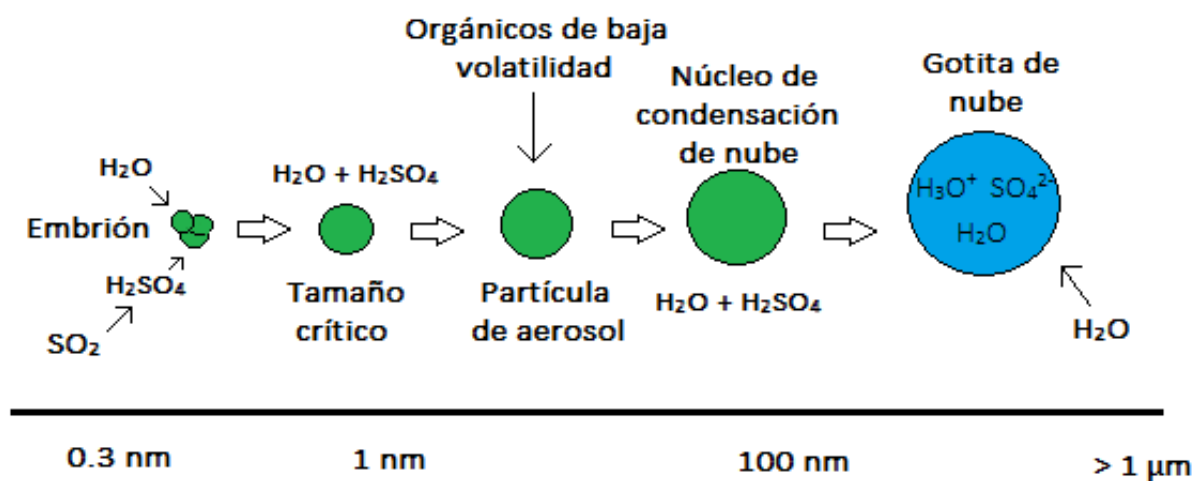


Figura 3. Representación esquemática de la nucleación y subsecuente crecimiento de partículas por nucleación homogénea binaria ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$). Modificado de Curtius, 2009.

Coagulación

La coagulación es el proceso por el cual las partículas colisionan y coalescen, este proceso es más rápido y efectivo cuando existe un alto número de partículas, lo cual resulta en general, en un incremento de tamaño de estas partículas. La coagulación es por lo tanto, un importante proceso en el cual las partículas del modo de nucleación al incrementar su tamaño se transfieren a los modos de Aitken y acumulación.

En ausencia de emisiones frescas o formación de partículas nuevas, la coagulación conduce a una gradual reducción en el número de partículas y un incremento de su tamaño promedio (DEFRA, 2005). Sin embargo, el crecimiento por condensación compite con la pérdida de partículas debido a la coagulación: cuanto más rápido sea el crecimiento de la condensación, mayor es la fracción de partículas nucleadas que sobrevivirá (Kulmala, 2013).

Deposición seca

La deposición seca es la transferencia de material atmosférico, tanto gases como partículas a la superficie, incluyendo suelo, agua y vegetación. En este proceso están involucrados varios fenómenos físicos como la sedimentación gravitacional, impactación, intercepción y difusión browniana. Este mecanismo de remoción puede ser explicado en tres pasos (Wu et al., 1992):

- Transporte aerodinámico: involucra el transporte del material a través de la capa superficial a la vecindad inmediata de la superficie. Este proceso es controlado por la difusión turbulenta.
- Transporte a través de la capa límite: difusión del material a través de la subcapa laminar adyacente a la superficie absorbente.
- Absorción por el receptor: el contaminante interacciona físicamente y/o químicamente con la superficie.

La deposición seca es caracterizada por la velocidad de deposición la cual para el caso de partículas atmosféricas, es una función de las concentraciones ambientales, distribución de tamaño así como velocidad del viento.

Zhang et al, en 2001 reportó que la impactación e intercepción fueron importantes fenómenos para partículas con diámetros aerodinámicos de $5 \mu\text{m}$, mientras que, para partículas más pequeñas ($D_p < 0.1 \mu\text{m}$) el movimiento browniano es el que domina en la velocidad de deposición.

Las partículas de tamaño intermedio tienen las velocidades de deposición más bajas debido a la relativa debilidad de sus efectos de movimiento browniano y sedimentación gravitatoria.

Deposición húmeda

La deposición húmeda ocurre cuando los contaminantes atmosféricos (gases y partículas) son incorporados por diversos mecanismos en la lluvia, nieve o niebla y llevados a la superficie. Si la integración de los contaminantes se lleva a cabo dentro de la nube, el mecanismo de remoción es la precipitación, mientras que, si los contaminantes se encuentran debajo de la nube y la precipitación se produce, la eliminación se da a través del lavado.

Rocío García en 2007, explica más a detalle los principales procesos de remoción húmeda de aerosoles:

- Remoción por nucleación: remoción de partículas que se activan, y crecen por condensación para formar gotas de nube, este mecanismo es responsable de la eliminación entre el 75 % y el 90 % de la masa total de los aerosoles.
- Remoción por impacto: este proceso se lleva a cabo debajo de la nube, en el cual gotas de lluvia colectan partículas secas por impactación. La remoción por impacto ocurre principalmente por la coagulación de partículas de aerosol con gotas de nube, que a su vez son colectadas por gotas de lluvia precipitando en un proceso de colisión-coalescencia. *Wash-out* es el nombre con el que se conoce, por su traducción en español: lavado.
- *Rain-out*: Los gases son removidos por disolución o absorción en gotas de nube, donde son transformados por reacciones químicas en fase acuosa. Este mecanismo de remoción ocurre dentro de las nubes, el contaminante absorbido puede reaccionar dentro de la nube para formar productos secundarios que también pueden ser removidos por precipitación.

García, también aclara que la mayoría de los procesos de remoción de partículas (*rain-out* y *wash-out*), probablemente se producen simultáneamente. Así, el lavado atmosférico o *scavenging*, resulta de la suma de los dos procesos, y puede entenderse como la capacidad del agua de la nube y de lluvia para captar y arrastrar partículas de la atmósfera.

Figura 4 muestra un esquema que ilustra los principales procesos de formación, transformación y eliminación de partículas en la atmósfera, también se aprecian los modos característicos que surgen al expresar la concentración numérica como una función del tamaño, en esta figura se incluyen a las partículas gigantes las cuales tienen un diámetro mayor a 10 micrómetros.

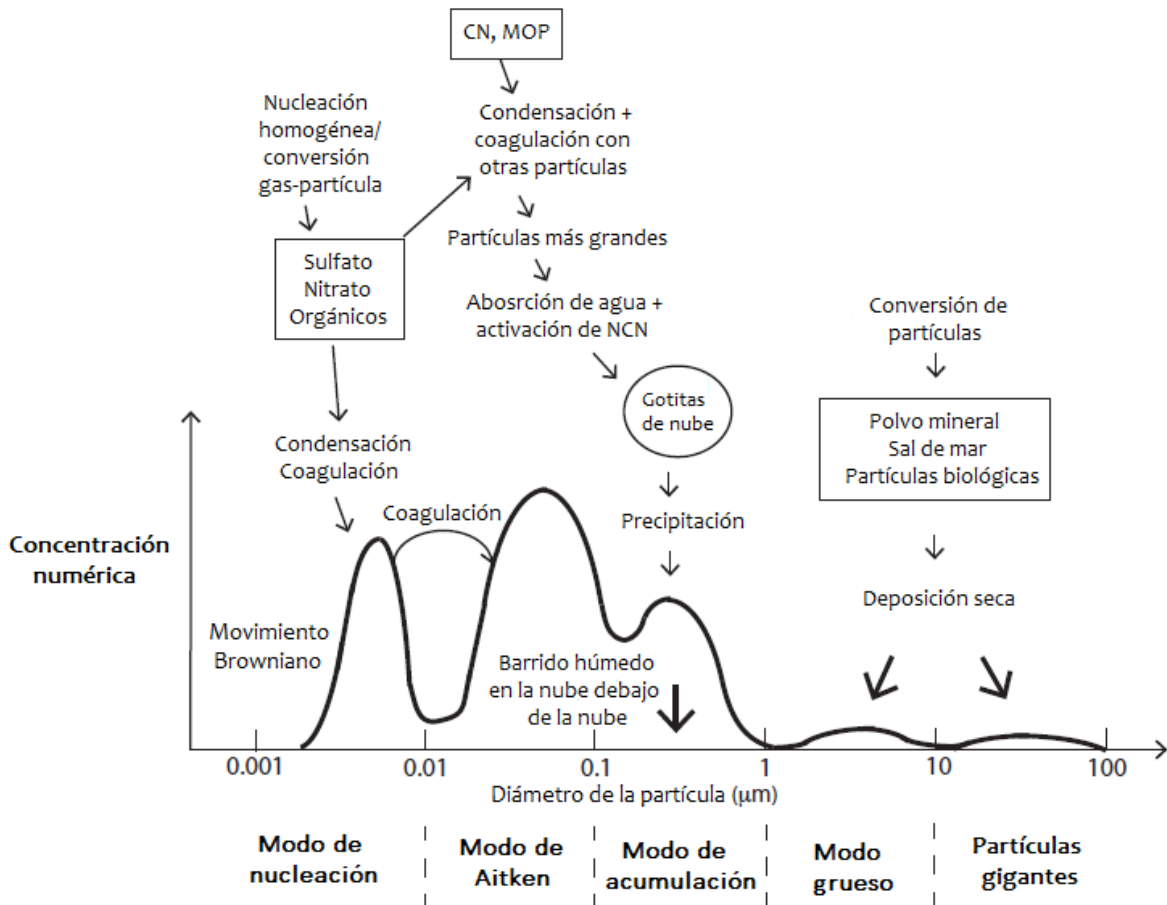


Figura 4. Origen, crecimiento y transformación de las partículas en la atmósfera que dan lugar a los modos, este esquema incluye a las partículas gigantes. Modificado de www.su.se.

2.4 Distribución de tamaño de los aerosoles atmosféricos

2.4.1 La función de distribución

De acuerdo con Seinfeld y Pandis (2006), la distribución de tamaño de una población de aerosoles atmosféricos puede ser caracterizada en términos de la concentración numérica N la cual expresa la cantidad de partículas en un volumen de aire (típicamente 1 cm^3), en consecuencia, las unidades de N son $(1/\text{cm}^3)$.

Si la gran diversidad de tamaños es dividida en intervalos discretos ($Dp_i + Dp_{i+1}$), es posible calcular la concentración numérica para cada intervalo N_i . Esta concentración es normalizada para eliminar el efecto de la amplitud del intervalo, así la función de distribución se obtiene dividiendo la concentración numérica en cada intervalo entre el intervalo de tamaño.

La forma diferencial de la función es $\frac{\Delta N_i}{\Delta Dp_i}$ la cual puede ser expresada como $\frac{dN_i}{dDp_i}$ cuando la amplitud del intervalo tiende a cero.

En ese sentido, la función de distribución es:

$$n_N(Dp) = \frac{dN}{dDp} \quad \text{Ec. 1}$$

La cual denota, el número de partículas en 1 cm^3 de aire con tamaños entre Dp y dDp , las unidades de $n_N(Dp)$ son $(1/\text{cm}^3 \mu\text{m})$ y puede entenderse como una concentración numérica normalizada por la amplitud del intervalo de tamaño.

Despejando a dN de la Ec. 1, $dN = n(Dp) dDp$, e integrando en todo el espectro de tamaños, se obtiene la concentración numérica total N en $(1/\text{cm}^3)$.

$$N = \int_0^{\infty} n_N(Dp) dDp \quad \text{Ec. 2}$$

Si la población de partículas atmosféricas presenta variabilidad espacial y temporal puede escribirse la función de distribución como $n(Dp; x, y, z, t)$ y $N(x, y, z, t)$.

2.4.2 Momentos de la función de distribución

La función de distribución también puede expresarse en términos del área superficial, volumen y masa de las partículas, en ese sentido se calculan los siguientes términos.

De acuerdo a la definición de la función de distribución (Ec. 1), con respecto a la concentración numérica; los siguientes términos expresan la función de distribución con respecto a la superficie, volumen y masa.

$$n_A(Dp) = \frac{dA}{dDp} \quad \text{Ec. 3}$$

$$n_V(Dp) = \frac{dV}{dDp} \quad \text{Ec. 4}$$

$$n_M(Dp) = \frac{dM}{dDp} \quad \text{Ec. 5}$$

A partir de la concentración numérica y bajo el supuesto de partículas completamente esféricas.

$$dA = dN * \pi Dp^2 \quad (\mu m^2 cm^{-3}) \quad \text{Ec. 6}$$

$$dV = dN * \frac{\pi}{6} Dp^3 \quad (\mu m^3 cm^{-3}) \quad \text{Ec. 7}$$

$$dM = dV * \rho(Dp) \quad (\mu g cm^{-3}) \quad \text{Ec. 8}$$

Sustituyendo las igualdades anteriores en las ecuaciones 3, 4 y 5, se obtienen las funciones de distribución con respecto a la superficie, volumen y masa de la partícula.

$$n_A(Dp) = \frac{dN * \pi Dp^2}{dDp} = n_N(Dp) \pi Dp^2 \quad (\mu m^2 \mu m^{-1} cm^{-3}) \quad \text{Ec. 9}$$

$$n_V(Dp) = \frac{\pi dN Dp^3}{6 dDp} = \frac{\pi}{6} n_N(Dp) Dp^3 \quad (\mu m^3 \mu m^{-1} cm^{-3}) \quad \text{Ec. 10}$$

$$n_M(Dp) = \left(\frac{\rho}{10^6}\right) \left(\frac{\pi}{6}\right) n_N(Dp) Dp^3 = \left(\frac{\rho}{10^6}\right) n_V(Dp) \quad (\mu g \mu m^{-1} cm^{-3}) \quad \text{Ec. 11}$$

El factor 10^6 se introduce con el fin de cambiar las unidades de densidad g/cm^3 a $\mu g/\mu m^3$.

De manera formal, los momentos de la función de distribución por tamaños, se expresan como sigue:

Momento cero (Dp^0): Concentración numérica

$$N = \int_0^{\infty} n_N(Dp) dDp \quad Ec. 12$$

Primer momento (Dp^1): Diámetro promedio

$$\overline{Dp} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} Dp n_N(Dp) dDp \quad Ec. 13$$

Segundo momento (Dp^2): Área superficial

$$A = \pi \int_0^{\infty} Dp^2 n_N(Dp) dDp \quad Ec. 14$$

Tercer momento (Dp^3): Volumen

$$V = \frac{\pi}{6} \int_0^{\infty} Dp^3 n_N(Dp) dDp \quad Ec. 15$$

O bien, a partir del volumen

$$M = \frac{\pi}{6} \int_0^{\infty} \rho Dp^3 n_N(Dp) dDp \quad Ec. 16$$

2.4.3 La distribución basada en logaritmos

La distribución representada por dN/dDp tiene varios problemas, el primero es que los valores que toma la distribución dependen del tamaño del intervalo $Dp + dDp$, así como de sus unidades, ya que el diámetro puede estar expresado en nanómetros, micrómetros o incluso en metros.

Otro problema es que, el tamaño de los aerosoles comprende varios órdenes de magnitud, esto le confiere características asimétricas a la distribución que dN/dDp no expresa de la mejor manera.

Es por ello, que surge la distribución basada en logaritmos $n_N(\log Dp) = \frac{dN}{d\log Dp}$, la cual indica el número de partículas por cm^3 con tamaños entre $\log Dp$ y $d\log Dp$, las unidades de la distribución son (cm^{-3}), debido a que $\log Dp$ es adimensional.

Formalmente no es posible calcular el logaritmo de una cantidad dimensional, así que cuando se escribe $\log Dp$ en realidad significa $\log (Dp/1)$, tomando como referencia una partícula con diámetro $1 \mu\text{m}$, que no está explícitamente indicada.

La concentración numérica total es:

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} n_N(\log Dp) d\log Dp \quad \text{Ec. 17}$$

Los límites de integración cambian ya que son independientes de la variable $\log Dp$.

El área superficial, el volumen y la masa:

$$A = \pi \int_{-\infty}^{\infty} Dp^2 n_N(\log Dp) d\log Dp = \int_{-\infty}^{\infty} n_A(\log Dp) d\log Dp \quad \text{Ec. 18}$$

$$V = \frac{\pi}{6} \int_{-\infty}^{\infty} Dp^3 n_N(\log Dp) d\log Dp = \int_{-\infty}^{\infty} n_V(\log Dp) d\log Dp \quad \text{Ec. 19}$$

$$M = \frac{\pi}{6} \int_{-\infty}^{\infty} \rho Dp^3 n_N(\log Dp) d\log Dp = \int_{-\infty}^{\infty} n_M(\log Dp) d\log Dp \quad \text{Ec. 20}$$

La función de distribución también puede ser expresada en términos del logaritmo neperiano $\ln Dp$.

A continuación se muestran las distintas notaciones.

$$n_N(Dp) = \frac{dN}{dDp}$$

$$n_N(\log Dp) = \frac{dN}{d \log Dp}$$

$$n_N(\ln Dp) = \frac{dN}{d \ln Dp}$$

$$n_A(Dp) = \frac{dA}{dDp}$$

$$n_A(\log Dp) = \frac{dA}{d \log Dp}$$

$$n_A(\ln Dp) = \frac{dA}{d \ln Dp}$$

$$n_V(Dp) = \frac{dV}{dDp}$$

$$n_V(\log Dp) = \frac{dV}{d \log Dp}$$

$$n_V(\ln Dp) = \frac{dV}{d \ln Dp}$$

Cuando se grafica la función de distribución con respecto al diámetro se obtienen gráficos como los siguientes. En la Figura 5 se muestra la misma distribución expresada en su forma común (A) y logarítmica (B), es importante notar que la gráfica $n_N(Dp) = f(Dp)$ sugiere que aproximadamente el 90% de las partículas son menores que $0.2 \mu\text{m}$, y que el modo cercano a $0.02 \mu\text{m}$ es el que contribuye de manera más importante a la concentración numérica total. Sin embargo, cuando se expresa $n_N(\ln Dp) = f(\ln Dp)$ es apreciable que el número de partículas en los dos modos es más o menos igual.

Es por ello, que la función de distribución expresada en términos de logaritmos ya sea natural o base 10, resulta más adecuada cuando se trata de abordar la distribución de tamaño de los aerosoles atmosféricos.

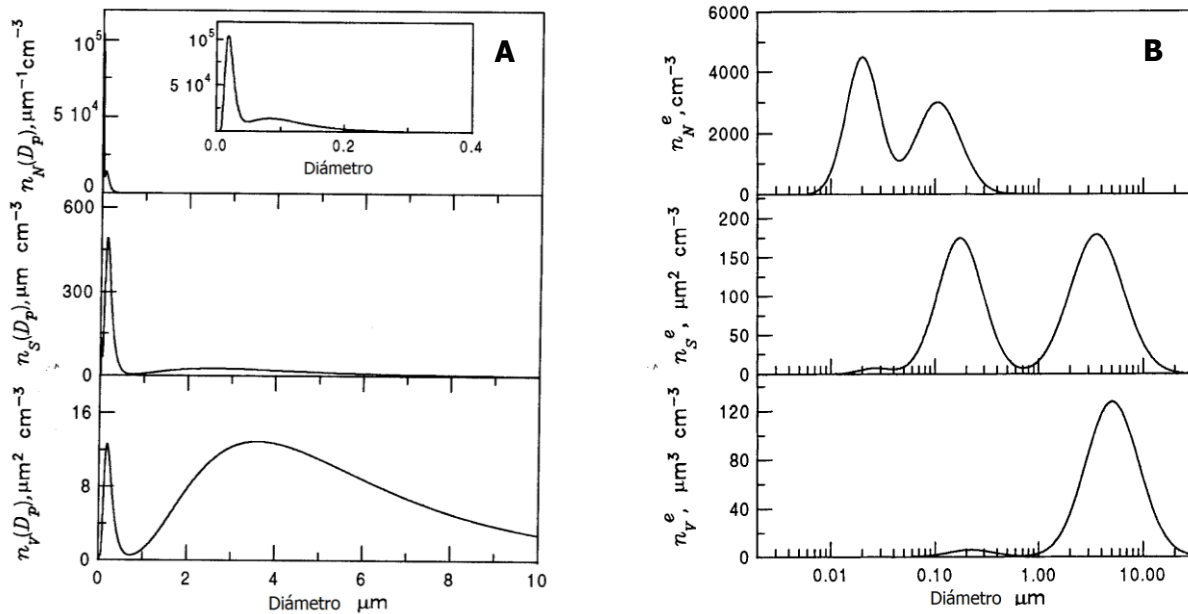


Figura 5. Distribución de tamaño de aerosoles atmosféricos expresada en términos del número de partícula, área superficial y volumen. (A) $n_N(Dp) = f(Dp)$ y (B) $n_N(\ln Dp) = f(\ln Dp)$. Modificado de Seinfeld y Pandis, 2006.

2.4.4. La distribución log normal

Whitby en 1978 demostró que las mediciones de distribución de tamaño de aerosoles atmosféricos pueden ser ajustadas como una suma de funciones log normales. La función multi-log normal es expresada matemáticamente como:

$$n_N(\log Dp) = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{(2\pi)^{\frac{1}{2}} \log \sigma_i} \exp\left(-\frac{(\log Dp - \log \bar{Dp}_i)^2}{2 \log^2 \sigma_i}\right) \quad \text{Ec. 21}$$

Donde N_i es la concentración numérica, \bar{Dp}_i es el diámetro promedio y σ_i la desviación estándar de los i modos log normales. De esta manera, son suficientes tres parámetros para la descripción total de la distribución de tamaño de los aerosoles atmosféricos.

2.4.5. Significado físico de los parámetros de la distribución log normal

En aerosoles ambientales cada modo es representado por una distribución log normal. El origen y la historia de las partículas en la atmósfera determinan en qué medida cada modo contribuye a la distribución total.

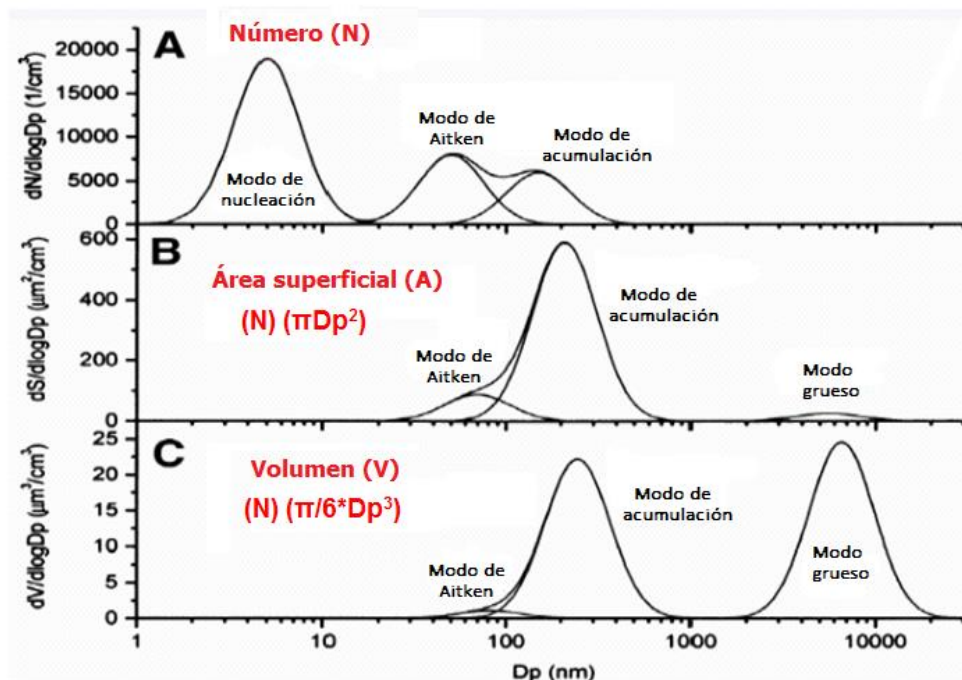


Figura 6. Distribución típica del tamaño de aerosoles atmosféricos en función expresada en términos de: (A) número de partícula, (B) área superficial y (C) volumen. Modificado de Dr. Brice Temime, Departamento de Química, Universidad Colegio Cork.

Típicamente si se grafica $dN/d\log D_p$ como una función del diámetro de la partícula son apreciables tres modos: nucleación, Aitken y acumulación. Mientras que, si la propiedad exhibida es el área superficial el modo de nucleación es imperceptible y el modo grueso aparece. Si la función de distribución ahora se expresa en términos del volumen el modo grueso se vuelve importante.

Las partículas más pequeñas son mucho más abundantes en número, mientras que, el volumen y por consiguiente la masa es una propiedad muy importante en las más grandes.

Tabla 3. Influencia del tamaño de partícula en el número de partícula, área superficial de una masa dada de partículas (Harrison et al, 2000).

Diámetro de la partícula (μm)	Número relativo de partículas	Área superficial relativa
10	1	1
1	10^3	10^2
0.1	10^6	10^4
0.01	10^9	10^6

Según Harrison et al., (2000) (Tabla 3), la masa de una partícula de 10 μm es equivalente a la masa de 10^3 partículas de 1 μm o 10^6 partículas de 0.1 μm o incluso a la de 10^9 partículas de 0.01 μm .

La elección de una u otra distribución depende de los fines de estudio. Por ejemplo si existe interés en conocer la habilidad de los aerosoles para actuar como núcleos de condensación de nube, la concentración numérica resulta de mayor utilidad que las demás propiedades, la superficie resulta más interesante cuando se quiere conocer las propiedades radiativas de las partículas, ya que ésta propiedad determina la cantidad de radiación solar que puede ser dispersada. En cambio, el volumen y la masa son utilizados para obtener información acerca de la masa total de aerosol atmosférico depositado.

2.5. Fundamento teórico del Espectrómetro SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)

El espectrómetro SMPS de TSI™ se utiliza ampliamente como el método estándar para medir distribuciones de tamaño de partículas suspendidas en el aire. También se utiliza habitualmente para realizar mediciones precisas del tamaño de nanopartículas.

El SMPS está basado en una técnica discreta e independiente del índice de refracción de la partícula. Tiene un alto grado de precisión y repetibilidad. El equipo con el que cuenta el Centro de Ciencias de la Atmósfera consta de tres principales elementos:

- Clasificador electrostático Modelo 3080 con un analizador de movilidad diferencial (long DMA) Modelo 3081
- Contador de partículas de condensación WCPC Modelo 3787
- Y el software Aerosol Instrument Manager®

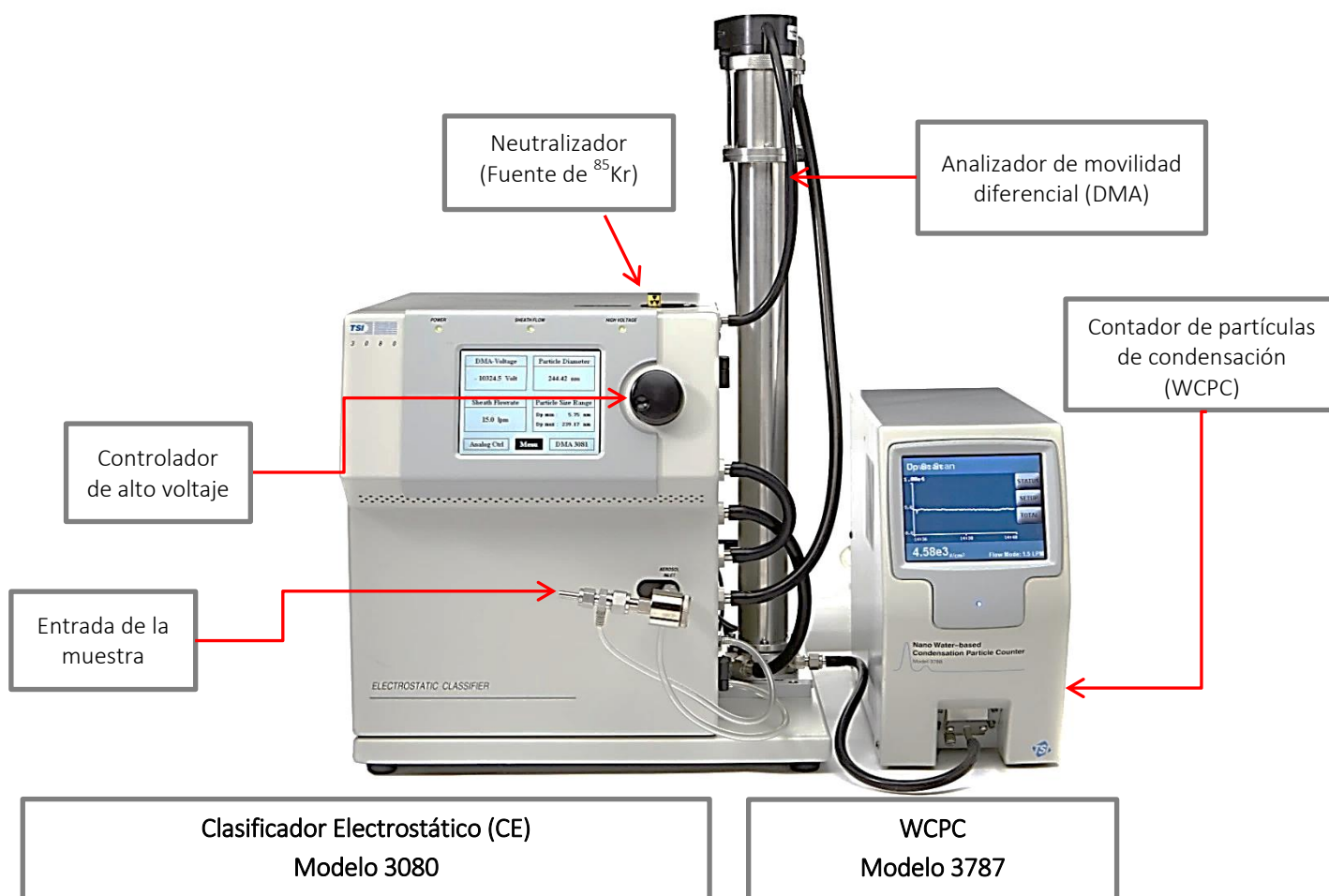


Figura 7. Scanning Mobility Particle Sizer
Modificado de Manual SMPS de TSI, 2009.

Tabla 4. Características de los componentes principales del Espectrómetro SMPS.

Elemento	Modelo	Número de serie	Características
Clasificador electrostático (CE)	3080	71244049	Intervalo de tamaño de Partícula 10 to 1000 nm Flujo de cubierta 2 to 15 lpm Aerosol 0.2 to 1.5 lpm Sin Bypass
	DMA largo 3081	3077A - 0523	Fuente Radioactiva ⁸⁵ Kr 10mCi (370 Mbq) Tiempo de vida media 10.7 años
Contador de Partículas de Condensación (WCPC)	3787	3787160901	Flujo bajo 0.6 lpm Flujo alto 1.5 lpm Respuesta < 2 s Mín. detectable 5 nm Máx. detectable > 3 µm De 0 a 2.5x10 ⁵ partículas/cm ³

Descripción de la técnica

El Clasificador Electrostático aprovecha la relación inversamente proporcional que existe entre la movilidad eléctrica y el tamaño de las partículas individualmente cargadas. El DMA es el principal componente para generar el fraccionamiento de los aerosoles. Una vez que el Clasificador Electrostático ha seleccionado el tamaño de las partículas, éstas entran en el WCPC y son contadas por unidad de volumen generalmente 1 cm³.

Las partículas dentro del WCPC, se conducen a través de una cámara de saturación, la cual se encuentra a una temperatura que permite la evaporación de agua destilada. El flujo monodisperso junto con el vapor ingresan a continuación en el denominado tubo de condensación, que está a una temperatura inferior permitiendo la condensación del vapor sobre las partículas, actuando así como núcleos de condensación. De esta forma, las partículas incrementan su tamaño y pueden ser contadas por un método óptico.

2.5.1 Clasificador Electrostático (CE)

La principal función del clasificador electrostático consiste en separar por tamaños a las partículas mediante el aprovechamiento de la movilidad eléctrica. A continuación se describe la secuencia que permite esta separación.

En primera instancia, el flujo polidisperso ingresa al clasificador electrostático a través de un impactador inercial u orificio crítico, este impactador tiene dos funciones: impedir la entrada al sistema de medida de aquellas partículas con un tamaño superior a uno determinado y medir el flujo polidisperso. El flujo que ha atravesado el impactador de entrada es a continuación expuesto a altas concentraciones de iones bipolares radioactivos provenientes de una fuente radioactiva ^{85}Kr cuya función es cargar eléctricamente a las partículas por un proceso denominado cargado por difusión.

Vivas (2007), explica detalladamente que las partículas de aerosol que son inicialmente neutras ganaran cargas eléctricas por la colisión con los iones; mientras que las partículas inicialmente cargadas perderán su carga lentamente principalmente por la atracción de iones de carga opuesta, como resultado de la competencia entre estos dos procesos, de carga y de neutralización, se alcanza un estado de carga de equilibrio, con partículas neutras y partículas cargadas positiva y negativamente; las fracciones de partículas positivas y negativas son comparables y comúnmente se utiliza la Ley de Boltzmann para predecir la distribución de cargas⁴.

Una vez que las partículas han sido cargadas eléctricamente son conducidas al Analizador de Movilidad Diferencial (DMA), desarrollado inicialmente por Knutson y Whitby en 1975. El DMA consiste en dos cilindros concéntricos de metal, mientras que el cilindro exterior está conectado a tierra, se aplica una tensión negativa controlada al cilindro interior; dos flujos laminares: el aerosol cargado y un flujo de cubierta libre de partículas, fluyen a través de un espacio anular entre los dos cilindros (Hogrefre, 2007). Al aplicar un voltaje específico, sólo las partículas con una movilidad eléctrica específica, la cual es función de la carga y el tamaño, pasaran a través del DMA.

Para obtener una distribución de tamaño, el voltaje es aplicado exponencialmente. Wang y Flagan en 1990 fueron los primeros en señalar que el uso de una rampa de voltaje exponencial facilitaría el análisis en el DMA (Collins, 2004).

⁴ Esta distribución tiene una carga media de cero, ya que las distribuciones de cargas positivas y negativas son iguales; por esta razón a los cargadores bipolares radioactivos se les llama típicamente, neutralizadores.

La movilidad eléctrica (Z_p) está definida como la capacidad que tienen las partículas cargadas para moverse en un campo eléctrico y se expresa matemáticamente como:

$$Z_p = \frac{neC}{3\pi\mu D_p} \quad \text{Ec. 22}$$

Donde n es el número de cargas elementales, e la carga elemental (1.6×10^{-19} Coulomb); C es el factor de corrección de Cunningham⁵, μ es la viscosidad del gas y D_p el diámetro de la partícula expuesta al campo eléctrico.

Así mismo, la movilidad eléctrica depende de las características geométricas del DMA, Knutson (1975) determinó esta relación.

$$Z_p^* = \frac{q_{sh}}{2\pi VL} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad \text{Ec. 23}$$

Y el ancho de banda de movilidad ΔZ_p : $\Delta Z_p = \frac{q_a}{q_{sh}} Z_p^* \quad \text{Ec. 24}$

Donde q_{sh} es el flujo de cubierta libre de partículas, q_a es flujo del aerosol a través del clasificador, V el voltaje promedio aplicado en el cilindro interno, L la longitud de la región de clasificación dentro del DMA, r_1 y r_2 son los radios anulares interior y exterior respectivamente.

De esta manera, el clasificador electrostático consigue que las partículas se muevan a través del DMA de acuerdo a su movilidad eléctrica que es inversamente proporcional a su tamaño, así las partículas pequeñas tendrán una mayor movilidad eléctrica que las partículas más grandes y saldrán más rápidamente del CE para conducirse al Contador de Partículas de Condensación.

⁵. El coeficiente de Cunningham se utiliza para tener en cuenta los efectos no continuos al calcular el arrastre sobre partículas pequeñas.

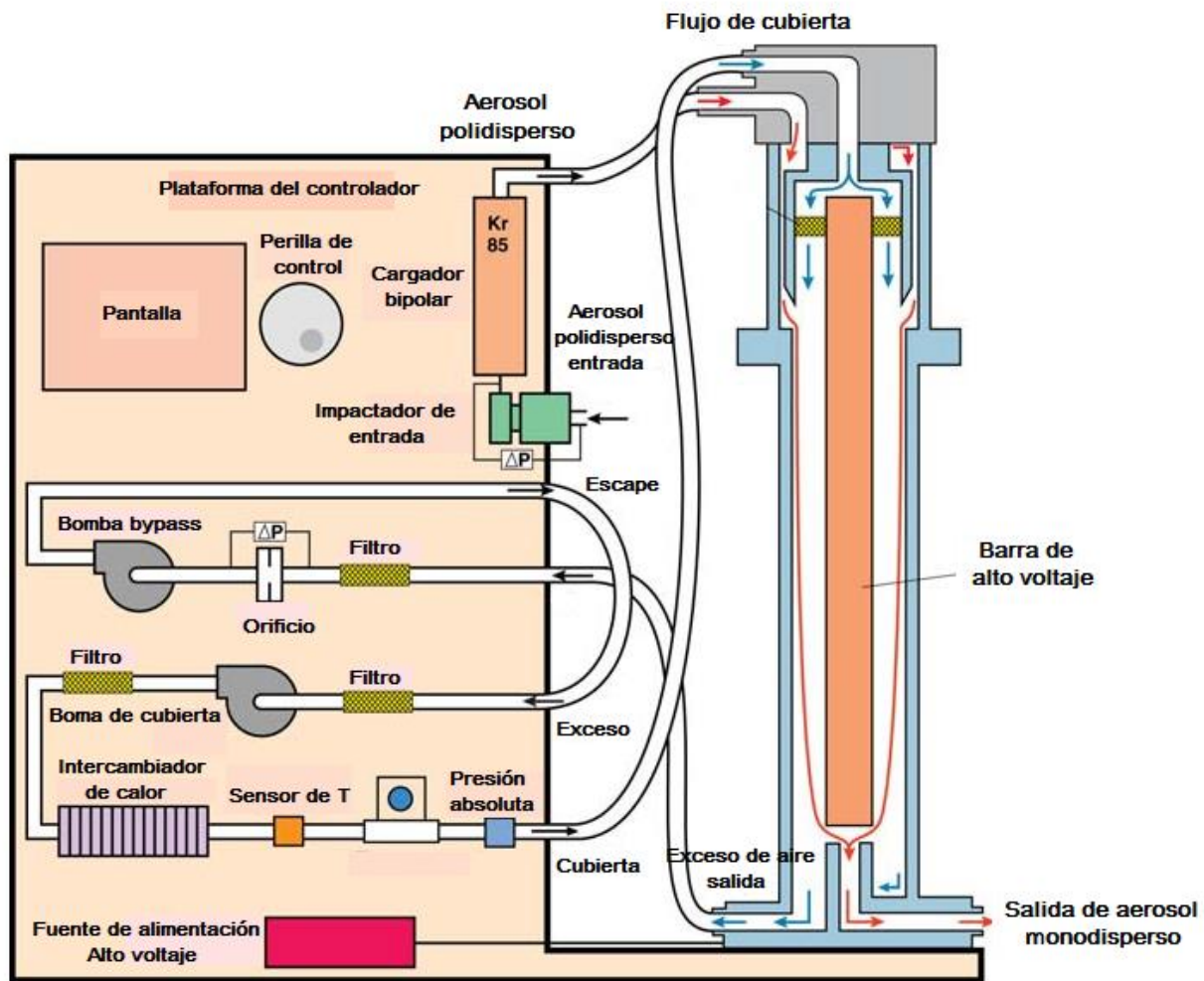


Figura 8. Esquema del Clasificador Electrostático long DMA. Modificado de Manual SMSP de TSI, 2009.

2.5.2 Contador de Partículas de Condensación

La función principal del WCPC es hacer crecer a las partículas provenientes del CE mediante la condensación de vapor de agua sobre su superficie, alcanzando un tamaño óptimo para su posterior detección óptica.

En la primera etapa, las partículas se conducen a través de una cámara de saturación, la cual se encuentra a una temperatura que permite la evaporación del agua, posteriormente el vapor de agua y las partículas entran al tubo de condensación que se encuentra a una temperatura inferior, permitiendo la condensación del vapor sobre las partículas, de esta manera las partículas actúan como núcleos de condensación.

Cuando el vapor condensa sobre las partículas, éstas incrementan su tamaño a 2 o 3 micrómetros (TSI, 2010), así pueden ser contadas de manera efectiva por un método óptico, mediante el fenómeno de dispersión de luz. Cuando un haz de luz ilumina una partícula, la energía de la fuente de radiación es redirigida o absorbida, la redirección de la energía se llama dispersión (Sommer et al., 1993b).

El mecanismo por el cual las partículas provenientes del Clasificador Electrostático crecen dentro del Contador de Partículas de Condensación es la condensación heterogénea. En este mecanismo, el vapor que rodea a las partículas alcanza un cierto grado de sobresaturación medido como una razón de saturación (P/P_s), la cual es definida como la presión parcial de vapor real dividida por la presión de vapor de saturación para una temperatura dada (TSI, 2013).

Para una razón de saturación dada, el vapor puede condensarse en partículas sólo si son lo suficientemente grandes, el tamaño mínimo de una partícula capaz de actuar como núcleo de condensación se denomina diámetro de Kelvin y se evalúa a partir de la siguiente relación:

$$\frac{P}{P_s} = \exp \frac{(4\gamma M)}{\rho R T d} \text{ Ec. 25}$$

Donde γ es la tensión superficial del fluido condensable; M el peso molecular del fluido condensable; ρ la densidad del fluido condensable; R la constante universal del gas ideal; T la temperatura absoluta y d el diámetro de Kelvin. El grado de sobresaturación determina el menor diámetro de Kelvin de una partícula a partir del cual ésta pueda ser activada (Stolzenburg, 1991).

El diámetro de Kelvin define el diámetro crítico de equilibrio en el que una gotita es estable, es decir no hay condensación ni evaporación así, las partículas líquidas con diámetros menores que el diámetro crítico de equilibrio se evaporarán y las partículas más grandes crecerán aún más por condensación (TSI, 2013). En la Figura 9 se muestra un esquema de los principales componentes del Contador de Partículas de Condensación.

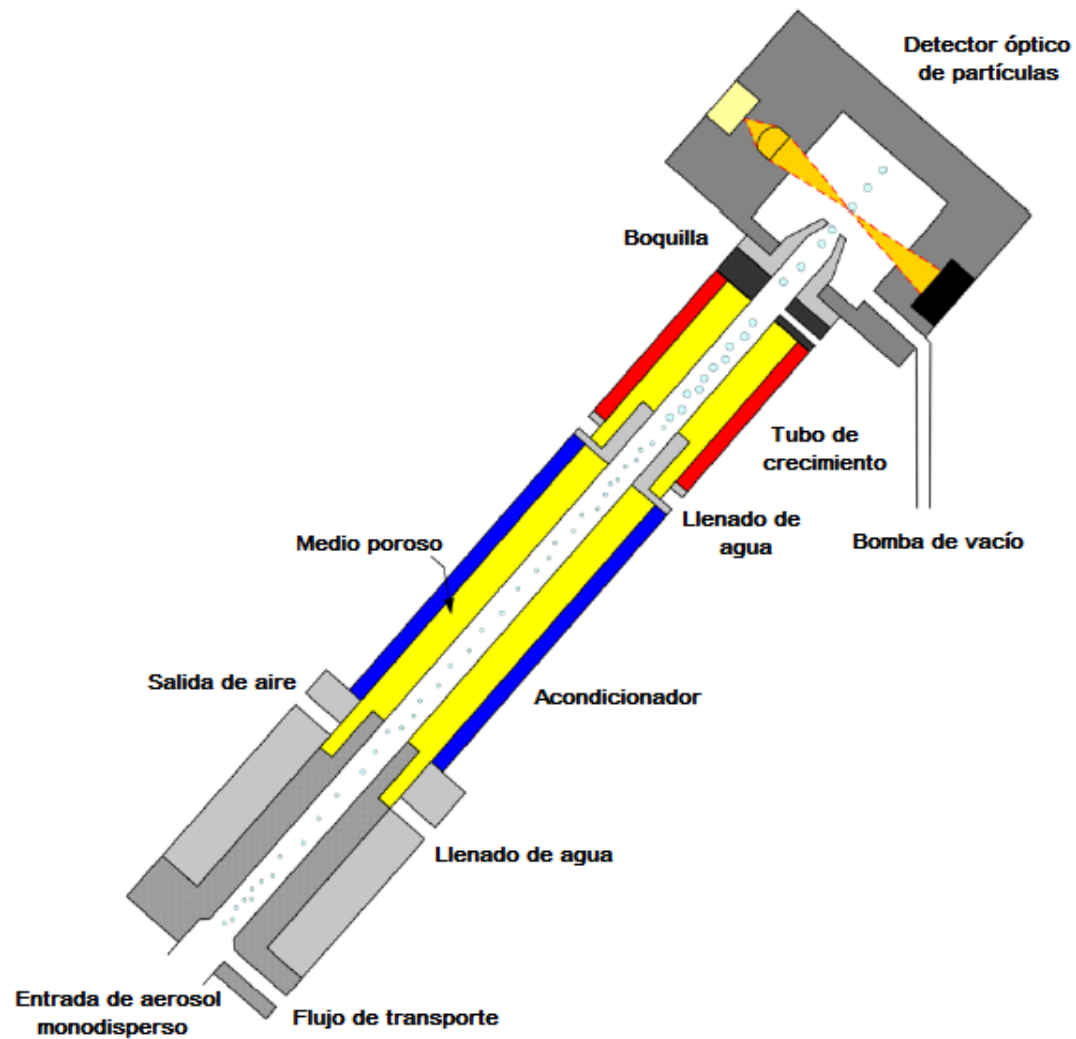


Figura 9. Esquema de los componentes principales del Contador de Partículas de Condensación Modelo 3787. Modificado de Manual WCPC de TSI, 2013.

3. METODOLOGÍA

3.1 Sitio de muestreo

Las distribuciones de tamaño fueron medidas en la estación de monitoreo de la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA) del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) localizado al sur de la Ciudad de México (19.3262 ° N, 99.1761 ° W) a una altitud de 2 280 metros sobre el nivel del mar.

El CCA está situado a unos 500 m del Centro de Transferencia Modal de Ciudad Universitaria⁶ y se encuentra dentro de la zona de Institutos del campus universitario, además de los edificios, está rodeado por áreas verdes con cubierta vegetal permanente, el uso de suelo en la zona es básicamente habitacional (Peralta, 2001). El sitio de muestreo se localiza en una zona que está influenciada por emisiones vehiculares de las calles y avenidas de las colonias aledañas, así como de los propios automóviles que circulan dentro del campus universitario (Pavia, 2017).

Uno de los principales objetivos de la estación de monitoreo RUOA es fortalecer la capacidad de observación de parámetros atmosféricos de calidad y fomentar la investigación en áreas afines, actualmente se mide de manera continua parámetros meteorológicos, gases de efecto invernadero (CO₂, H₂O(g) y CH₄), contaminantes criterio (O₃, NO_x, CO, SO₂ y PM_{2.5}), carbono negro, distribución de tamaño de gotas, campos eléctricos y perfiles de aerosoles. En la Figura 10 se muestra una imagen satelital de las inmediaciones al sitio de muestreo.

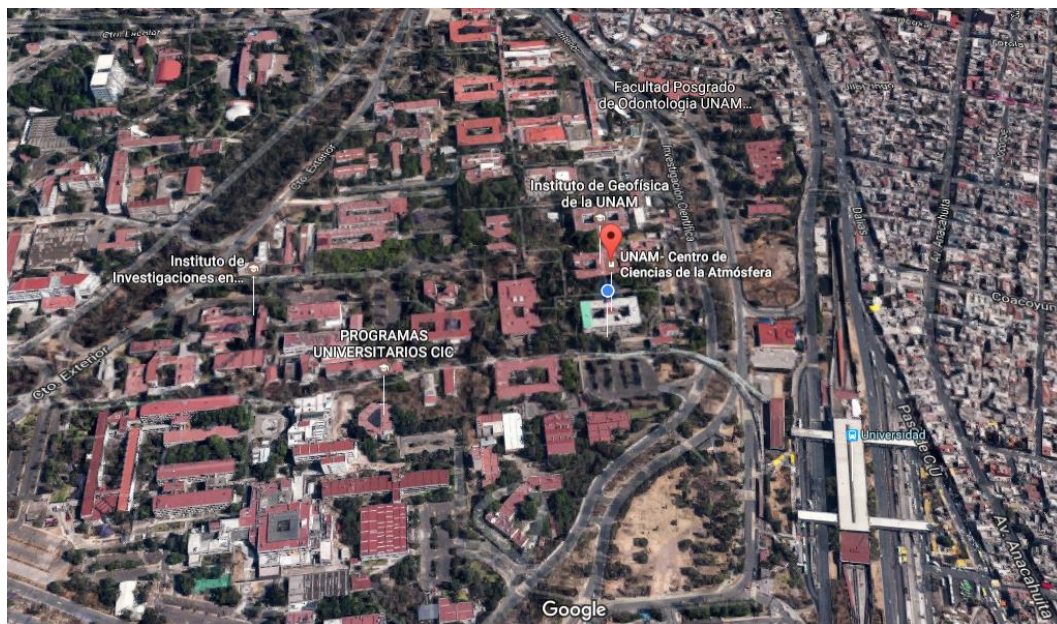


Figura 10. Ubicación de la estación de monitoreo RUOA del Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM.

Tomado de: www.google.com.mx/maps

⁶ Conocido coloquialmente como metro CU.

3.2 Montaje experimental

Medición de distribuciones de tamaño

El espectrómetro SMPS de TSI™ el cual incluye un clasificador electrostático (CE) Modelo 3080 con un analizador de movilidad diferencial (long DMA) Modelo 3081 y un contador de partículas de condensación (WCPC) Modelo 3787, fue montado en la estación de monitoreo RUOA descrita en la sección 3.1; antecediendo al SMPS, en el techo, se colocó un separador ciclónico de 2.5 μm cuya función es permitir solamente el paso de partículas sólidas suspendidas en el aire con tamaños menores a 2.5 micrómetros.

La tubería utilizada para transportar la muestra hacia el SMPS está hecha de silicona conductiva con un diámetro interno de 0.19 pulgadas, este material reduce la acumulación de carga estática y minimiza la pérdida de partículas en la pared de la tubería. En la Figura 11 y Figura 12 se muestran las partes fundamentales del esquema del montaje experimental para la obtención de las distribuciones.



Figura 11. Montaje experimental para la medición de las distribuciones de tamaño. Incluye un separador ciclónico de 2.5 μm y la toma de muestra.

Condiciones experimentales del SMPS

Se utilizó un impactador de diámetro crítico 0.071 cm, los flujos de cubierta y de muestra fueron ajustados a 7.0 lpm y 0.6 lpm respectivamente; con esta relación de flujos el SMPS puede evaluar partículas entre 10 nm y 400 nm. La muestra de aerosol polidisperso fue tomado del aire. El tiempo total de escaneo de la muestra en el CE fue de 2 minutos con 15 segundos. Las distribuciones fueron registradas cada 5 minutos.

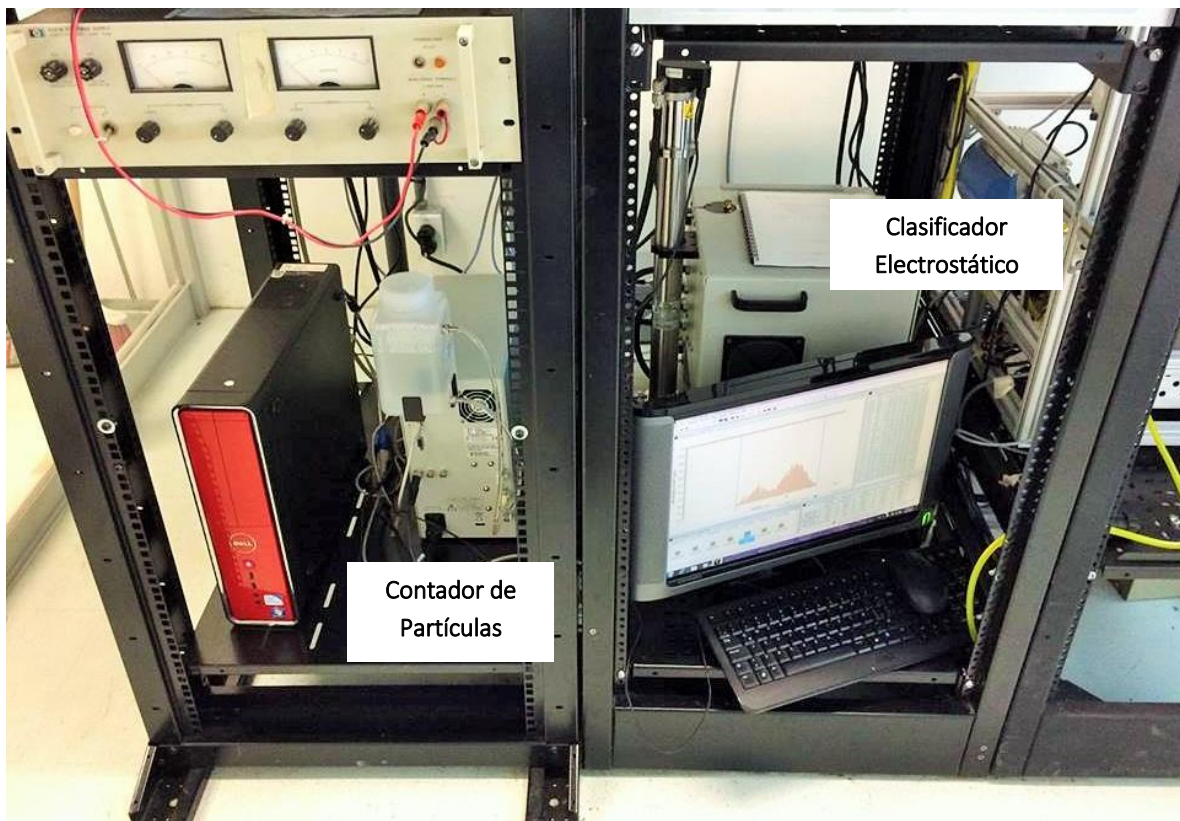


Figura 12. Montaje experimental para la medición de las distribuciones de tamaño incluye un Clasificador Electrostático, un Contador de Partículas de Condensación.

Días monitoreados

La Tabla 5 muestra el calendario de los días monitoreados en octubre, noviembre y diciembre de 2016. Los recuadros marcados en rosa son los días que el equipo midió continuamente durante las 24 horas, es decir, se obtuvieron 288 distribuciones de tamaño por día. En contraste, los recuadros verdes indican los días que el equipo no midió continuamente (menos de 288 distribuciones). Cabe mencionar que, en los días que ocurrió la interrupción del equipo, se tienen datos suficientes para estudiar la mayor parte del día.

Tabla 5. Calendario de las mediciones de distribución de tamaño realizadas con el espectrómetro SMPS en octubre, noviembre y diciembre de 2016.

Octubre 2016						
Domingo	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado
25	26	27	28	29	30	1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30	31	1	3	4	5	6

Noviembre 2016						
Domingo	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado
30	31	1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30	1	2	3

Diciembre 2016						
Domingo	Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado
27	28	29	30	1	2	3
4	5	6	7	8	9	10

	El equipo no midió las 24 horas del día
	El equipo si midió las 24 horas del día

3.3 Verificación de la calibración

3.3.1 Verificación del flujo

Para la medición de la distribución de tamaño de partículas, es sumamente importante que el clasificador electrostático y el contador de partículas operen con flujos adecuados. Para garantizar esto, se realizó la verificación de la calibración de los flujos utilizando un caudalímetro volumétrico, el cual constituye un estándar primario, uno de los más utilizados es el Gilibrator Gilian (2 NIOSH), que consiste en una celda de vidrio de volumen conocido.

La función de la celda es proporcionar un medio para medir una película de jabón desplazándose a través del volumen conocido, de esta manera el flujo se calcula dividiendo el volumen entre el tiempo de viaje de la burbuja (Sensidyne, 2000). El tiempo de viaje es detectado con un par de sensores de infrarrojo colocados en la parte inferior y superior de la celda de vidrio.

El sistema utilizado para la verificación de la calibración está basado en la obtención de los flujos de entrada del clasificador electrostático y del contador de partículas de condensación, haciendo que el flujo aspirado por cada instrumento atraviese el estándar primario.

El contador de partículas de condensación (WCPC) cuenta con una bomba que opera a dos flujos 0.6 lpm (bajo) y 1.5 lpm (alto), se midieron los flujos de entrada de dos sistemas:

1. Únicamente del WCPC y,
2. del Clasificador Electrostático trabajando en conjunto con el WCPC (CE + WCPC).

Se realizaron 4 verificaciones a lo largo de la segunda mitad del 2016, para cada sistema se realizaron diez medidas, considerándose como flujo final el promedio obtenido.

En la Figura 13 se grafican los valores obtenidos, las líneas punteadas representan el intervalo en el que según el fabricante puede fluctuar el flujo⁷. Para el flujo alto (1.5 lpm), el intervalo permitido es mucho más amplio que para el bajo, las cuatro verificaciones realizadas para el WCPC caen dentro de los límites, sin embargo, una de las dos verificaciones realizadas para el sistema completo (CE + WCPC) excede la restricción.

⁷ El intervalo permitido para flujo bajo es de 0.570 L/min a 0.630 L/min, para flujo alto de 1.455 lpm a 1.605 lpm, estos valores fueron expedidos por el fabricante el 4 de marzo de 2016.

Por su parte, para el flujo bajo (0.6 lpm), los valores obtenidos en las últimas dos verificaciones del WCPC se encuentra entre el límite mínimo y máximo permitidos. Para el sistema completo, la última verificación también se encuentra dentro del intervalo.

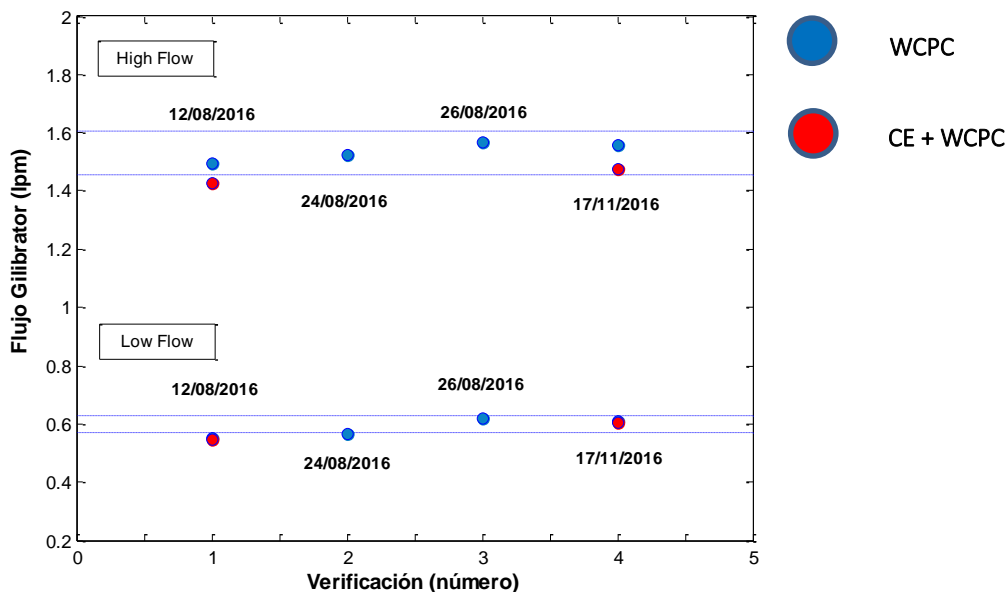


Figura 13. Variación del flujo de muestra de los dos sistemas medidos: 1) Flujo del WCPC indicado en círculos azules y 2) Flujo de CE + WCPC en círculos rojos. Las líneas punteadas indican el intervalo en el que está permitida la fluctuación del flujo.

Cabe mencionar que, entre el 12 y el 24 de agosto de 2016, se realizó un cambio de válvula recomendado por el fabricante, probablemente debido a los problemas técnicos anteriores, las primeras dos verificaciones se alejan de los valores límites.

Verificación del flujo de cubierta

Cómo se mencionó en la sección 2.5.1, el flujo de cubierta es el flujo libre de partículas que viaja junto con el flujo polidisperso a través del Analizador de Movilidad Diferencial, así mismo, el valor de este flujo se utiliza para calcular el ancho de banda de movilidad (Ec. 24). En ese sentido, fue importante la medición del flujo de cubierta del Clasificador Electrostático, la curva de calibración se observa en la Figura 14.

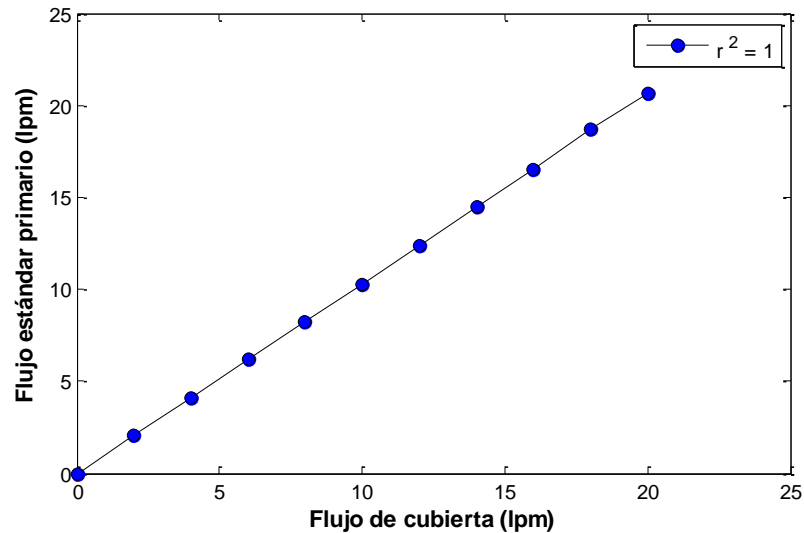


Figura 14. Curva de calibración del flujo medido con el estándar primario como una función del flujo de cubierta del Clasificador Electrostático.

La relación entre el flujo de cubierta indicado por el CE y el medido con el estándar primario presenta un coeficiente de determinación de 1, lo cual implica que, el flujo de cubierta indicado por el CE es muy cercano al flujo real, y dado que el tamaño de partícula medido por el Clasificador Electrostático se calcula tomando en cuenta las características geométricas del Analizador de Movilidad Diferencial y el valor de los flujos de muestra y de cubierta, se pueden hacer buenas aproximaciones.

3.3.2 Verificación del DMA

La verificación de la calibración del Analizador de Movilidad Diferencial, es típicamente realizada con micro esferas de poliestireno de tamaño conocido suspendidas en una solución líquida. Las partículas de látex de poliestireno (PSL por sus siglas en inglés), tienen diámetros certificados. El tamaño real de las esferas de cada suspensión se establece usando microscopía óptica (Letterman, 2001).

El sistema que permite la verificación de la calibración del DMA (Figura 15) incluye: un generador de aerosol o nebulizador cuya principal función⁸ es la creación de gotas muy finas de la solución de PSL; un secador de sílica gel para eliminar el exceso de agua y el espectrómetro SMPS que mide la distribución de tamaño de las esferas. La diferencia entre el diámetro detectado por el SMPS con el valor nominal de las PSL, indica la incertidumbre de la clasificación en tamaño (Gómez, 2013).

Se utilizaron dos tamaños diferentes de PSL, de 296 nm y de 707 nm, adecuados ambos a los intervalos de diámetros que se pueden medir con el SMPS.

Las soluciones diluidas de PSL fueron preparadas siguiendo las recomendaciones de Wang (2002):

- Solución PSL (1): 5 gotas PSL 296 nm en 200 mL de agua desionizada.
- Solución PSL (2): 8 gotas de PSL 707 nm en 200 mL de agua desionizada.

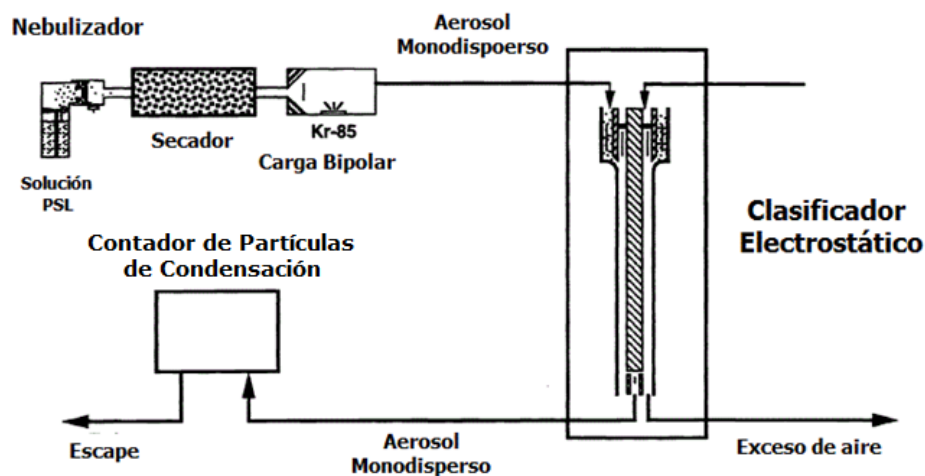


Figura 15. Esquema del sistema usado para la Verificación de la Calibración del DMA: Generador de Aerosoles (nebulizador), Clasificador Electrostático y Contador de Partículas de Condensación.

Modificado de: Scheer y Goodall, 1996.

⁸ Las partículas se producen al pulverizar una solución líquida utilizando un chorro de N₂ o aire comprimido a alta velocidad, el cual se regula gracias a un manómetro y una válvula.



Figura 16. Montaje experimental para la verificación de la calibración del DMA: Generador de Aerosoles (nebulizador), Secador, Clasificador Electrostático y Contador de Partículas de Condensación.

En la Tabla 6 se muestran las especificaciones del fabricante sobre las microesferas de poliestireno, en ella se incluye información sobre el diámetro promedio certificado, desviación estándar y otros parámetros importantes a considerar. Estas características son importantes debido a que, el fin de la verificación del DMA consiste principalmente en comparar estos parámetros certificados con los obtenidos experimentalmente.

Tabla 6. Especificaciones del fabricante. Micro esferas monodispersas de poliestireno PSL – Thermo Scientific.

Diámetro nominal (nm)	Diámetro promedio certificado (nm)	Desviación estándar (nm)	Coficiente de variación (%)	Sólidos en suspensión (%)	Fecha de certificación
300	296 ± 6	5.3	1.8	1	16/12/2009
700	707 ± 9	8.3	1.2	1	24/08/2009

En la Figura 17 se muestran las señales obtenidas de la distribución de tamaño de la solución con partículas de 296 nm y de la solución con partículas de 707 nm. Fácilmente se observan los picos que corresponden a las esferas de tamaño certificado, sin embargo, también se observan otras señales atribuidas probablemente a la humedad en el sistema u otras partículas.

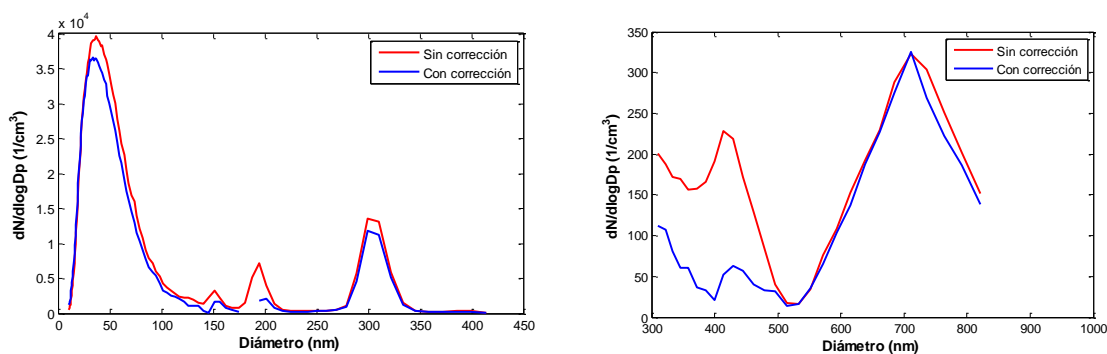
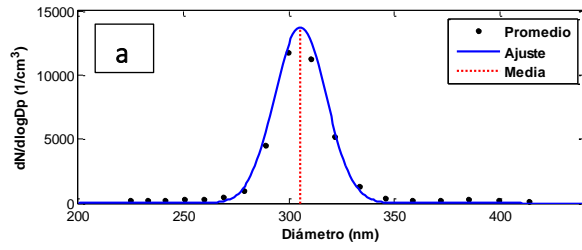


Figura 17. Promedio de 10 mediciones de la distribución por tamaños sin corrección por cargas y con corrección. Izquierda: PSL 296 nm. Derecha: PSL 707 nm.

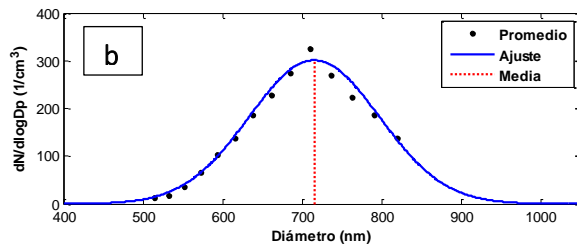
Para comparar los parámetros medidos con los reportados por el fabricante, se realizó el ajuste de la señal atribuida a las soluciones PSL. De la parametrización matemática se obtuvieron el diámetro promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación (Figura 18). Con respecto a la solución PSL de microesferas de diámetro $296 \text{ nm} \pm 6 \text{ nm}$, los parámetros obtenidos se alejan ligeramente de los reportados por el fabricante, la diferencia entre el límite máximo permitido ($296 \text{ nm} + 6 \text{ nm}$) y el diámetro obtenido es de 3.5 nm. Mientras que, para la solución de 707 nm $\pm 9 \text{ nm}$ el diámetro obtenido 715.5 nm se encuentra dentro del intervalo, sin embargo, la dispersión de los datos es notablemente más alta que la reportada.

Para obtener la mejor resolución posible, TSI recomienda que la relación de flujos de cubierta/muestra sea 10:1, sin embargo, la relación utilizada para detectar la solución de PSL de 707 nm (2:0.67) se encuentra muy por debajo de la recomendada, esto significa que, disminuyendo la relación de flujos se puede alcanzar un rango más grande de tamaño a costa de la resolución. Posiblemente esto explique la alta dispersión observada durante la medición.

Por otro lado, las soluciones PSL tienen un tiempo de vida limitado, debido a que durante el almacenamiento, las partículas certificadas son susceptibles a recubrirse con contaminantes y modificar su tamaño (Sarangi et al., 2017). En ese sentido, por el tiempo transcurrido desde la certificación, es posible también que, las desviaciones observadas se deban al aumento de tamaño de las partículas de látex.



Media= 305.5 nm
 σ = 12.2 nm
 C.V.=3.9%



Media= 715.5 nm
 σ = 81.9 nm
 C.V.=11.4%

Figura 18. Ajuste de las señales de las soluciones PSL a) 296 nm y b) 707 nm. Así como el diámetro promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación para cada ajuste.

3.4 Procesamiento de los datos

El procesamiento de los datos se realizó a partir de matrices cuyos elementos contenían el valor de la función de distribución ($dN/d\log D_p$) para cada tamaño de partícula y para cada tiempo. Con el objetivo principal de visualizar de manera preliminar la evolución de las distribuciones de tamaño, se generaron gráficos por día que expresan el valor de $dN/d\log D_p$ como una función del tamaño y del tiempo.

Posteriormente, se calculó el promedio de la función de distribución para cada hora, y con el fin de hallar la concentración numérica en cada modo, se procedió al ajuste matemático de las distribuciones.

3.4.1. Ajuste matemático

Como ya se ha indicado en la sección 2.4.4, son suficientes tres parámetros para la descripción de cada modo en la distribución de tamaño de los aerosoles atmosféricos. En ese sentido, uno de los principales objetivos de esta investigación fue realizar el ajuste matemático para la obtención de los parámetros descritos por Whitby (1978). Todas las distribuciones de tamaño (24 por día) fueron ajustadas a una función múltiple log normal⁹ (Ec. 21).

Con base en algunas consideraciones hechas por Hussein et al., (2005), se escribió un programa en Matlab 2012a para parametrizar las distribuciones horarias, y generar gráficos del ajuste realizado. Se procuró que el ajuste estuviera en concordancia con las propiedades físicas de las partículas y que tuviera congruencia matemática, esto es:

- En el intervalo medido (10 nm a 400 nm) la existencia de tres modos: < 20 nm, 20 nm a 100 nm y > 100 nm.
- Que el coeficiente de determinación $r^2 \geq 0.95$.

De esta manera los resultados arrojados por el programa son física y matemáticamente correctos.

Por último, se obtuvo una nueva matriz con las concentraciones numéricas horarias de cada modo; se construyeron series de tiempo y mapas de dispersión para averiguar la posible relación de estas variables con parámetros meteorológicos y otros contaminantes. Los parámetros meteorológicos y las concentraciones de los contaminantes criterio fueron descargados de las bases de datos: Red de Meteorología y Radiación Solar (REDMET) y Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA), las cuales se encuentran disponibles en la página web de la Secretaría de Medio Ambiente de la Ciudad de México.

⁹ Diferentes grupos de investigación poseen su propio algoritmo para ajustar distribuciones de tamaño (e.g. Whitby 1978, Whitby et al. 1991, Mäkelä et al. 2000, Birmili et al. 2001). También existen algunas versiones comerciales como DistFit_{TM} desarrollado por Chimera Technologies.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Observaciones generales

Con el objetivo de visualizar de manera preliminar la evolución de la distribución de tamaño a lo largo del día, se generaron gráficos que expresan la concentración normalizada ($dN/d\log D_p$) como una función del tiempo y del tamaño de partícula. En el Anexo 2 se muestran los gráficos para todos los días monitoreados.

En primera instancia, los gráficos revelaron que la medición de la distribución de tamaño de partículas entre 10 nm y 400 nm durante 30 días exhibe un comportamiento variable con el tiempo, lo cual sugiere que son varios los factores que determinan esta propiedad. Por esta razón, se han elegido tres casos de estudio que serán explicados en las siguientes secciones.

Para todos los días se obtuvieron los promedios horarios de la distribución y a partir de ellos se realizó el ajuste matemático para encontrar la concentración numérica en cada modo. En las figuras Figura 19, Figura 20 y Figura 21 se muestran las series de tiempo de las concentraciones numéricas N_{M1} para partículas con tamaños menores a 20 nm, N_{M2} entre 20 nm y 100 nm y N_{M3} mayores a 100 nm para los días de octubre, noviembre y diciembre de 2016.

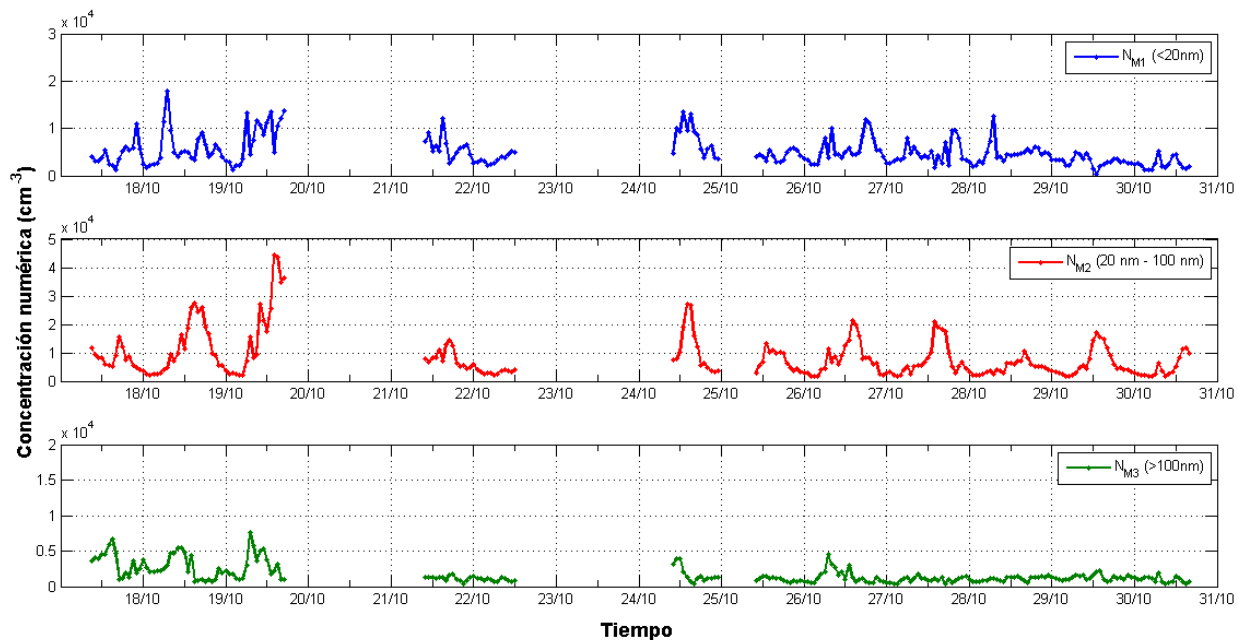


Figura 19. Serie de tiempo de las concentraciones numéricas de partículas menores a 20 nm (N_{M1}), entre 20 nm y 100 nm (N_{M2}) y mayores a 100 nm (N_{M3}) para los días monitoreados de octubre de 2016.

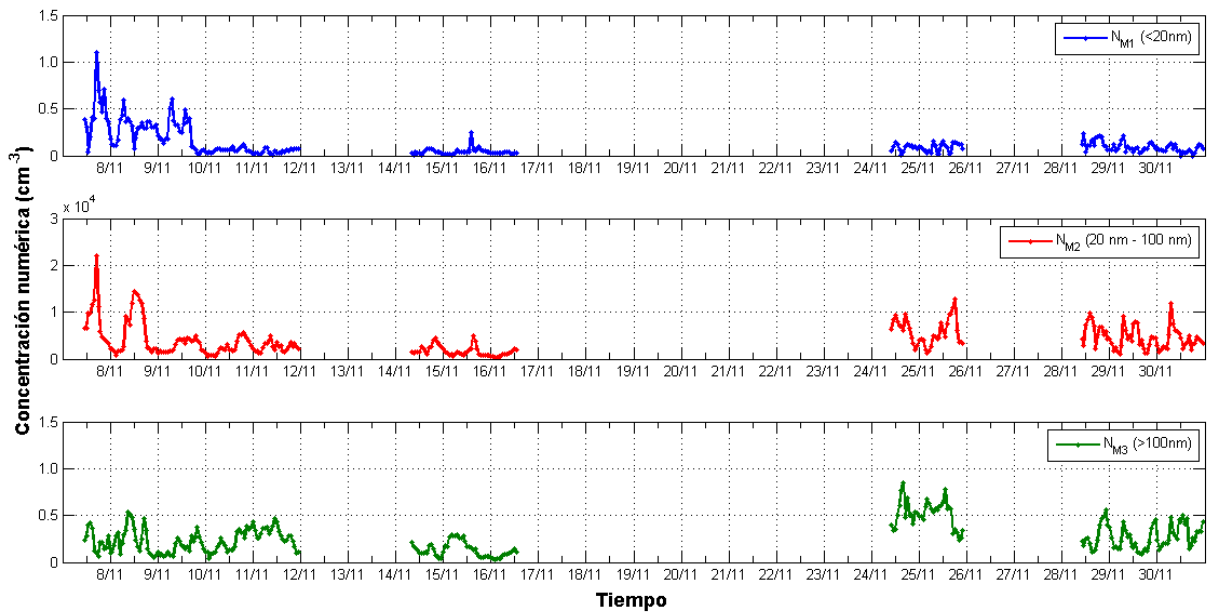


Figura 20. Serie de tiempo de las concentraciones numéricas de partículas menores a 20 nm (N_{M1}), entre 20 nm y 100 nm (N_{M2}) y mayores a 100 nm (N_{M3}) para los días monitoreados de noviembre de 2016.

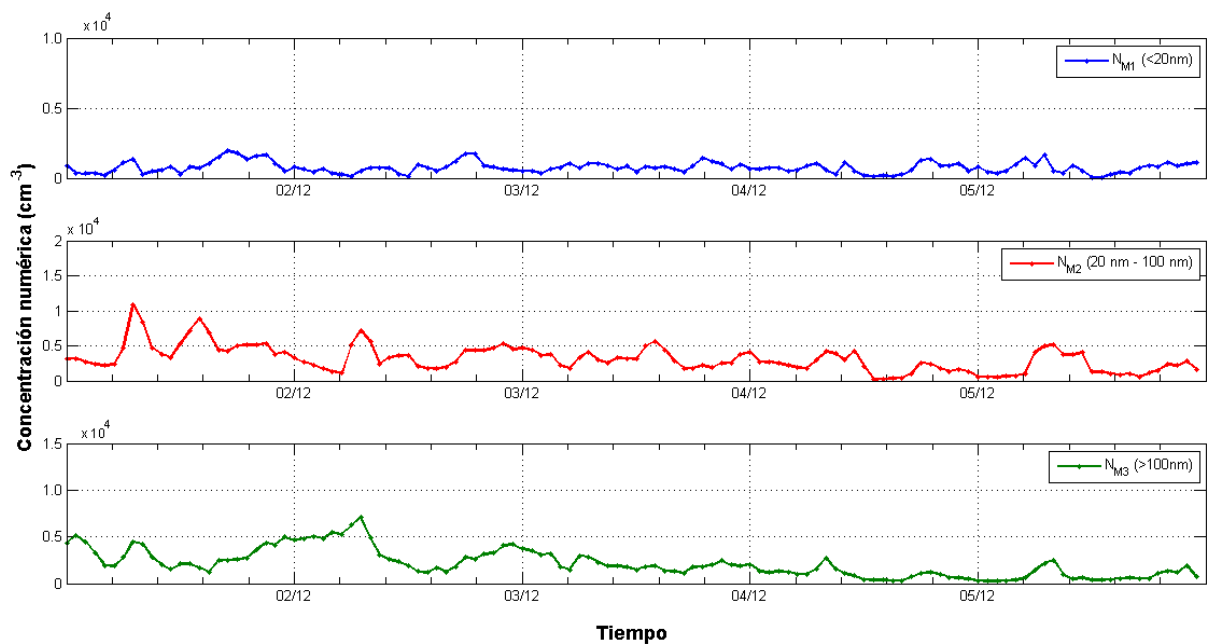


Figura 21. Serie de tiempo de las concentraciones numéricas de partículas menores a 20 nm (N_{M1}), entre 20 nm y 100 nm (N_{M2}) y mayores a 100 nm (N_{M3}) para los días monitoreados de diciembre de 2016.

Análisis estadístico de los datos

Para visualizar el comportamiento de los datos, se generaron los histogramas de las concentraciones de cada modo en cada mes. En la Figura 22 se muestran los histogramas de la concentración numérica para partículas menores a 20 nm (N_{M1}) registradas en octubre, noviembre y diciembre.

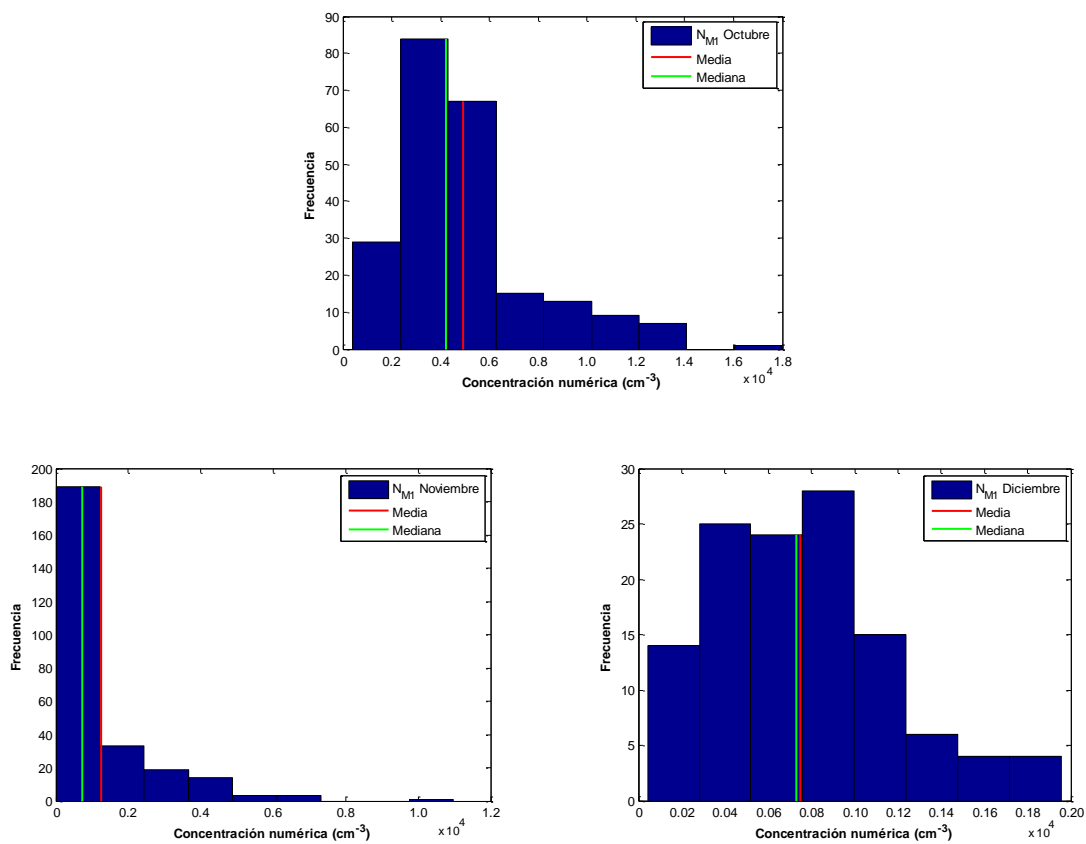


Figura 22. Histogramas de las concentraciones numéricas de partículas menores a 20 nm (N_{M1}) para los días monitoreados de octubre, noviembre y diciembre de 2016.

Los histogramas de las concentraciones numéricas revelan que en ningún caso N_{M1} se comporta de manera normal; octubre y noviembre exhiben distribuciones asimétricas con sesgo positivo, es decir, la mayor cantidad de observaciones se concentran en valores bajos y existen algunos casos con valores altos que parecen no pertenecer a la distribución, en ambos histogramas la media es mayor que la mediana. En diciembre la distribución es más uniforme, la media y la mediana tienen valores muy cercanos, sin embargo, en este mes también se presentan las concentraciones N_{M1} más bajas, la mayor concentración registrada en diciembre es cercana a 2000 partículas/ cm^3 , mientras que para octubre y noviembre se registran 18000 partículas/ cm^3 y 11000 partículas/ cm^3 respectivamente.

Con respecto al comportamiento de las concentraciones numéricas de partículas entre 20 nm y 100 nm las distribuciones de octubre y noviembre presentan sesgo positivo. La distribución de diciembre muestra una alta ocurrencia de concentraciones bajas y posteriormente se observa un cambio abrupto que revela un número bajo de observaciones con altas concentraciones.

En todos los casos la media es mayor que la mediana y los valores más altos registrados para los tres meses fueron aproximadamente 45000 partículas/cm³, 20000 partículas/cm³ y 11000 partículas/cm³.

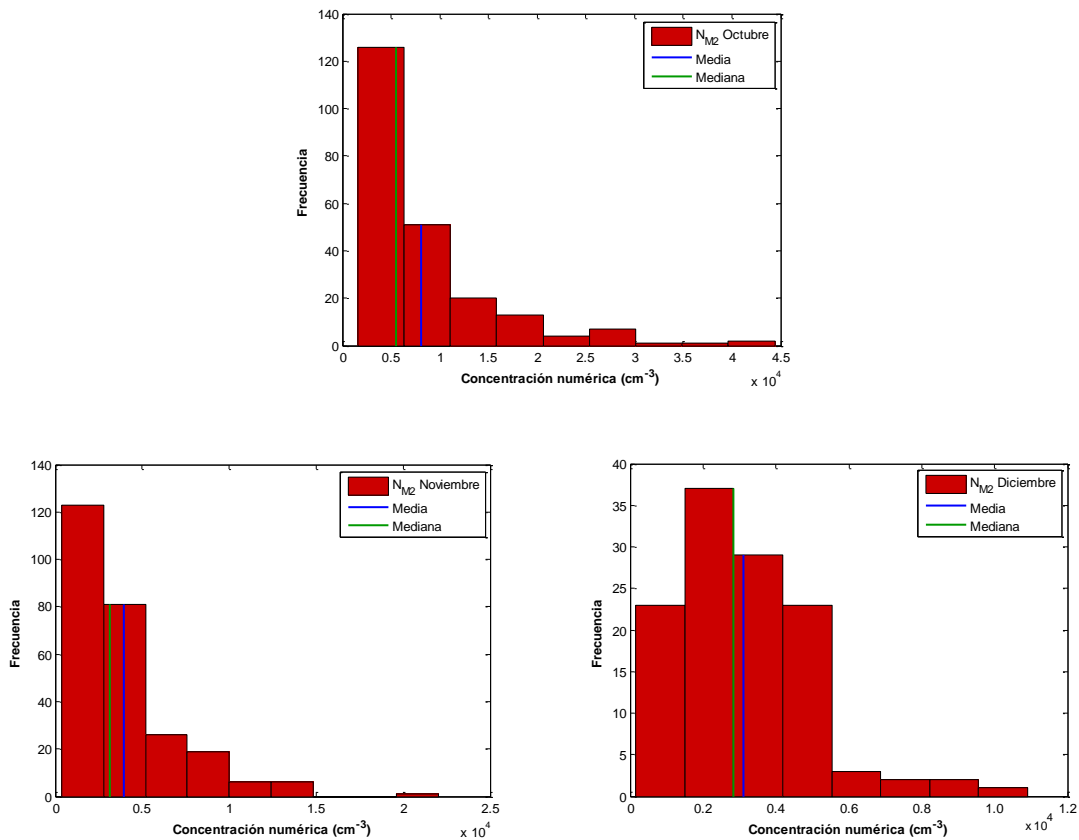


Figura 23. Histogramas de las concentraciones numéricas de partículas entre 20 nm y 100 nm (N_{M2}) para los días monitoreados de octubre, noviembre y diciembre de 2016.

Por su parte, las concentraciones numéricas de partículas mayores a 100 nm exhiben en los tres periodos un comportamiento asimétrico con sesgo positivo, de igual manera que en los casos anteriores, el valor de la media es ligeramente mayor que la mediana. Las concentraciones registradas más altas en los tres periodos son cercanas a 8000 partículas/cm³.

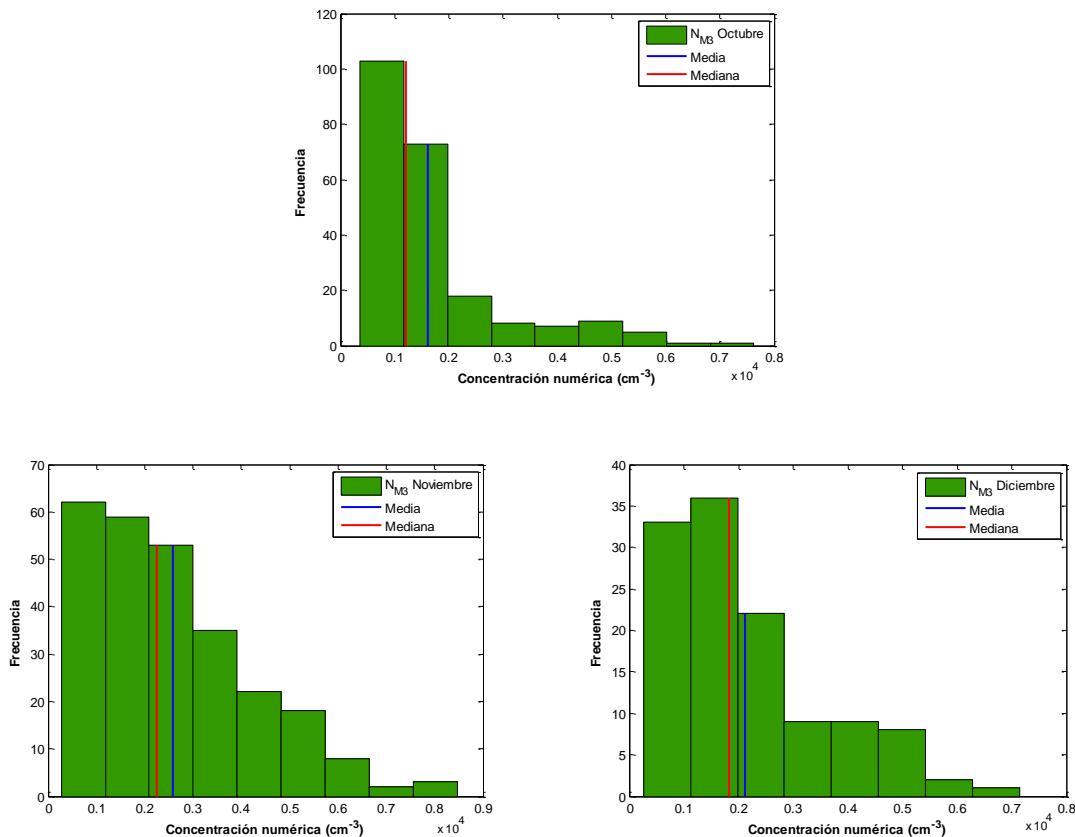


Figura 24. Histogramas de las concentraciones numéricas de partículas mayores a 100 nm (N_{M3}) para los días monitoreados de octubre, noviembre y diciembre de 2016.

La Tabla 7 resume los principales estadísticos para las concentraciones numéricas N_{M1} , N_{M2} y N_{M3} registradas en los tres periodos. En todos los casos, la media > mediana > moda lo cual es indicativo de distribuciones con sesgo positivo, de hecho el valor calculado del sesgo siempre es mayor a cero.

En referencia a la concentración promedio de partículas menores a 20 nm, el valor más alto se registra en octubre, mes en el que existe una mayor dispersión en los datos, el valor de la mediana en este mes cuadruplica las medianas de noviembre y diciembre. De la misma manera que para N_{M1} , las mayores concentraciones de partículas entre 20 nm y 100 nm se registraron en octubre, la dispersión de los datos en noviembre y diciembre es menor que en octubre. La mediana del primer mes duplica a las medianas de noviembre y diciembre. A diferencia de los casos anteriores, la concentración promedio N_{M3} más alta se registra en noviembre, sin embargo las medianas en los tres meses presentan diferencias con valores menores a 1 000 partículas/ cm^3 , la dispersión de los datos es similar en los tres periodos.

Tabla 7. Estadísticos calculados para las concentraciones numéricas de partículas N_{M1} , N_{M2} y N_{M3} para los días monitoreados de octubre, noviembre y diciembre de 2016.

N_{M1} (< 20 nm)	Media (cm^{-3})	Mediana (cm^{-3})	Moda (cm^{-3})	Desviación estándar (cm^{-3})	Varianza (cm^{-6})	Sesgo	$q_{0.25}$ (cm^{-3})	$q_{0.75}$ (cm^{-3})
Octubre	4.9×10^3	4.2×10^3	1.9×10^3	2.9×10^3	8.4×10^6	1.5	2.9×10^3	5.7×10^3
Noviembre	1.2×10^3	0.74×10^3	0.7×10^3	1.4×10^3	2.0×10^6	2.7	0.4×10^3	1.2×10^3
Diciembre	0.75×10^3	0.73×10^3	0.3×10^3	0.40×10^3	1.7×10^5	0.7	0.4×10^3	0.9×10^3
N_{M2} ($20 - 100$ nm)	Media	Mediana	Moda	Desviación estándar	Varianza	Sesgo	$q_{0.25}$	$q_{0.75}$
Octubre	8.1×10^3	5.5×10^3	3.1×10^3	7.2×10^3	5.2×10^7	2.2	3.2×10^3	9.8×10^3
Noviembre	3.9×10^3	3.1×10^3	1.3×10^3	3.2×10^3	9.9×10^6	1.8	1.7×10^3	4.9×10^3
Diciembre	3.1×10^3	2.8×10^3	2.5×10^3	1.8×10^3	3.4×10^6	1.1	1.8×10^3	4.2×10^3
N_{M3} (> 100 nm)	Media	Mediana	Moda	Desviación estándar	Varianza	Sesgo	$q_{0.25}$	$q_{0.75}$
Octubre	1.6×10^3	1.2×10^3	0.4×10^3	1.3×10^3	1.6×10^6	2.1	0.8×10^3	1.7×10^3
Noviembre	2.6×10^3	2.2×10^3	1.0×10^3	1.6×10^3	2.7×10^6	0.9	1.2×10^3	3.5×10^3
Diciembre	2.1×10^3	1.8×10^3	0.2×10^3	1.5×10^3	2.2×10^6	1.0	1.0×10^3	2.8×10^3

Contribución de las concentraciones modales a la concentración total

La contribución de las concentraciones modales a la concentración total es diferente para cada periodo, para evidenciar esto, se construyeron diagramas de pastel con la intención de señalar el porcentaje que representa N_{M1} , N_{M2} y N_{M3} de la N_T . En el Anexo 4 se muestran los diagramas para cada día, en la Figura 25 únicamente los promedios mensuales.

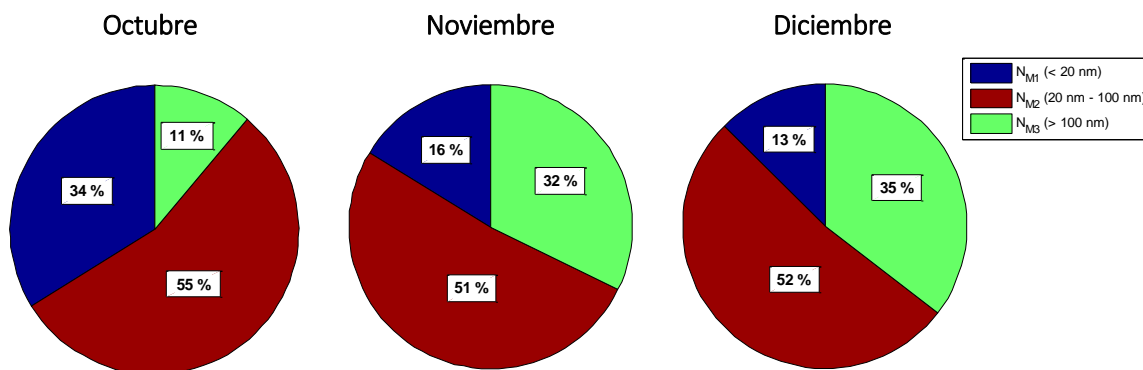


Figura 25. Contribución de las concentraciones numéricas de partículas menores a 20 nm (N_{M1}), entre 20 nm y 100 nm (N_{M2}), mayores a 100 nm (N_{M3}) en la concentración numérica total para los días monitoreados de octubre, noviembre y diciembre de 2016.

La fracción de partículas menores a 20 nm medidas en octubre es sustancialmente mayor que en noviembre y diciembre, las partículas en el modo de Aitken son comparables en los tres meses y las mayores a 100 nm en noviembre y diciembre casi triplican en porcentaje a las registradas en octubre.

El porcentaje de partículas ultrafinas (< 100 nm) representa el 89% del total en octubre, el 67% en noviembre y el 65% en diciembre. Woo et al., 2001 tras un año de medición en Atlanta, reporta que un 89% de la concentración numérica total corresponde a partículas menores a 100 nm. El porcentaje promedio de todo el periodo es cercano a 74 % valor que a pesar de representar el promedio de tres meses de medición no está muy alejado de lo hallado en Atlanta.

Relación entre $PM_{2.5}$ y la concentración numérica total N_T

La relación entre $PM_{2.5}$ expresada en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y la concentración numérica total (cm^{-3}) se muestra en la Figura 26, la cual contiene los diagramas de dispersión para los días estudiados de octubre, noviembre y diciembre de 2016. Como se puede observar, no existe una correlación aparente entre las concentraciones máscas y numéricas.

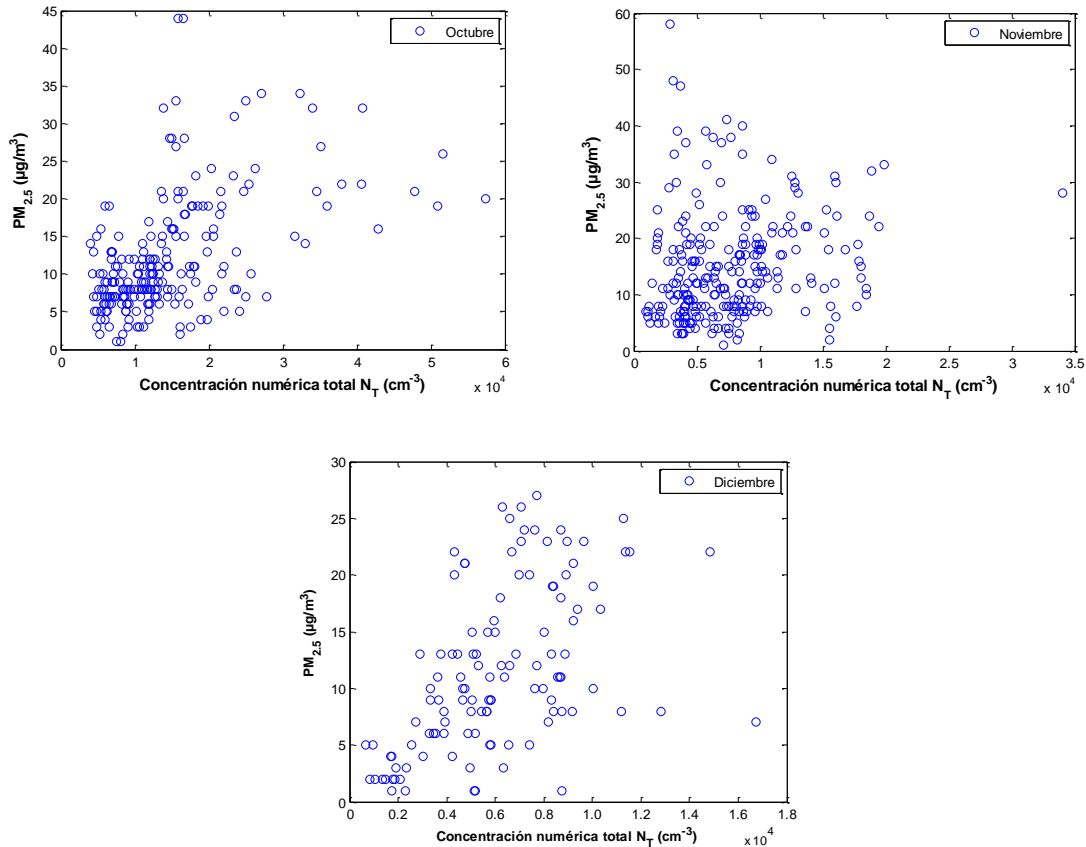


Figura 26. Correlación entre la concentración máscas $PM_{2.5}$ y la numérica total N_T para los días monitoreados de octubre, noviembre y diciembre de 2016.

Woo et al., en 2001 relacionó la concentración numérica con la volumétrica expresada en ($\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$) la cual es fácilmente convertible a concentración máscas mediante la incorporación de la densidad y encontró que no existe relación evidente.

Sin embargo, existen estudios más detallados que indican que sí existe relación entre estos dos parámetros y que, el grado de correlación cambia significativamente dependiendo del tamaño de partícula, por ejemplo Rodríguez et al., en 2007, analizó la relación que existe entre las concentraciones máscas y las numéricas en Milán, Barcelona y Londres, concluyendo que las concentraciones numéricas de las partículas entre 10 nm y 100 nm no mostraron correlación positiva o negativa, mientras que, las mayores a 100 nm exhibieron una alta correlación con $PM_{2.5}$.

En ese sentido, resultó interesante calcular el coeficiente de Pearson para los datos obtenidos, en seguida se muestra una tabla con los valores. En el Anexo 5 se puede consultar los gráficos de dispersión correspondientes.

Tabla 8. Coeficiente de Pearson de la relación entre la concentración máscas $PM_{2.5}$ y las concentraciones numéricas N_{M1} , N_{M2} , N_{M3} y N_T para los días monitoreados de octubre, noviembre y diciembre de 2016.

Mes de 2016	N_{M1} (<20 nm)	N_{M2} (20 nm – 100 nm)	N_{M3} (> 100 nm)	N_T (10 nm – 400 nm)
Octubre	0.21	0.48	0.45	0.51
Noviembre	0.09	0.21	0.04	0.19
Diciembre	0.00	0.26	0.76	0.54

En general se puede decir, que el coeficiente de correlación r cambia según el intervalo de tamaño de partícula. Para octubre los coeficientes más altos ocurren cuando se relaciona las concentraciones numéricas N_{M2} y N_{M3} con $PM_{2.5}$, en noviembre el valor más alto se registra para N_{M2} y en diciembre para N_{M3} . Los tres periodos tienen en común registrar el valor más bajo de r para las partículas más pequeñas. Una posible explicación a esto, es el hecho de que la masa de las partículas aumenta con el tamaño de las mismas, recordando la secciones anteriores, se ha estimado que la masa de una partícula de 10 μm es equivalente a la masa de 10^9 partículas de 0.01 μm .

Estos resultados sugieren que, altas concentraciones numéricas de partículas que incluyen a la fracción ultrafina no necesariamente implican altas concentraciones máscas de $PM_{2.5}$, en ese sentido, es posible que en los estándares actuales de calidad del aire no se estén reconociendo todos los efectos a la salud por la exposición a partículas.

Algunos autores¹⁰ dedicados a la medición de distribución de tamaño de partículas finas y ultrafinas, insisten en considerar la concentración numérica en estudios epidemiológicos para determinar los efectos a la salud que, en gran medida son diferentes a los causados por las partículas gruesas, para incorporarlos en los estándares de calidad de aire.

¹⁰ Wittmaack, 2007; Brunekreef y Forsberg, 2005; Peters et al., 1997.

4.2. Casos de estudio

4.2.1 Caso de estudio 1: Evento de nucleación

En la Figura 27 se puede observar la evolución diurna de la distribución de tamaño de partículas entre 10 nm y 400 nm registrada el día miércoles 19 de octubre de 2016.

Entre las 6 h y las 8 h existen apreciables concentraciones normalizadas de partículas entre ≈ 10 nm y 40 nm, a las 10 h la concentración de partículas con tamaños cercanos a 10 nm sube precipitadamente hasta 8×10^4 partículas/cm³, entre las 10 h y las 12 h la concentración fluctúa entre 8×10^4 partículas/cm³ y 6×10^4 partículas/cm³, en el mismo periodo de tiempo, el diámetro de las partículas alcanza los 50 nm. A partir de las 14 h también se observan altas concentraciones de partículas con tamaños entre 20 nm y 50 nm.

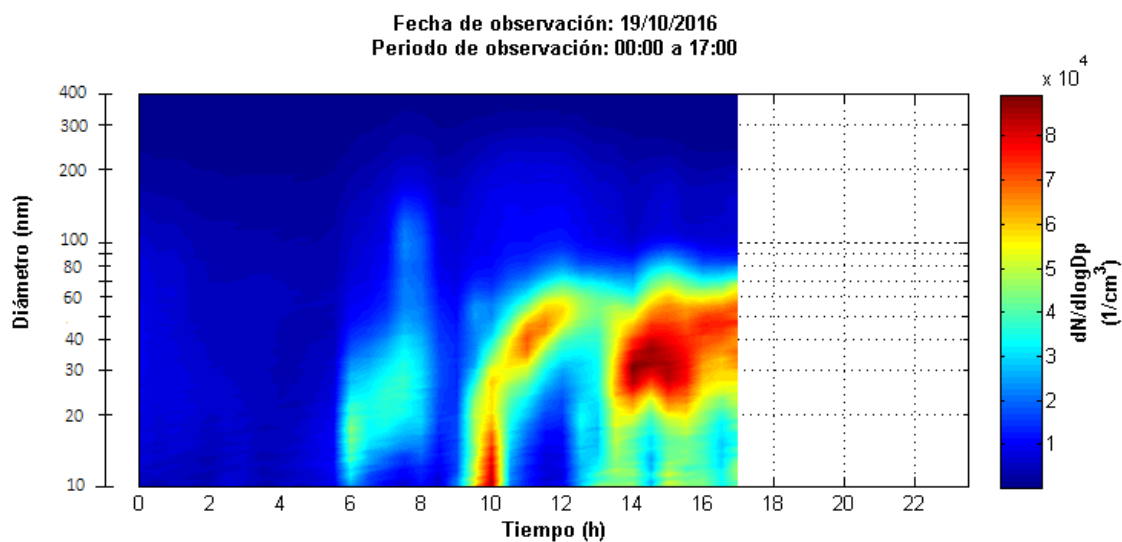


Figura 27. Evolución diurna de la distribución de tamaño de partículas entre 10 nm y 400 nm medidas el miércoles 19 de octubre de 2016.

El hecho de observar altas concentraciones de partículas con tamaños muy pequeños es indicio de la ocurrencia de un probable evento de nucleación.

Los eventos de nucleación según Dal Masso y Kulmala (2005), pueden ser identificados si se observan los siguientes indicadores:

- Un nuevo modo aparece en la distribución.
- El modo debe iniciar en el intervalo de nucleación (< 20 nm).
- El modo debe prevalecer por algunas horas y mostrar señales de crecimiento.

Ajuste matemático

La Figura 28 es la representación gráfica del ajuste matemático de las distribuciones de tamaño horarias para un periodo que describe el evento de nucleación. El significado físico del área bajo la curva de cada modo es la concentración numérica expresada en partículas/cm³ o bien, en cm⁻³. Los datos experimentales están representados por la línea punteada negra, el modo 1 por la línea azul, el modo 2 por la línea roja, el modo 3 por la línea verde y finalmente, la suma de las tres funciones por la línea gris.

Si se observa el ajuste realizado para la distribución de tamaño de las 10 h, se puede notar la existencia de 3 modos, el modo 1 muestra señales de incluir a partículas menores a 10 nm, el modo 2 exhibe concentraciones apreciables de partículas y el modo 3 es apenas perceptible. Para las 11 h, el modo 1 disminuye en área y el modo 2 se desplaza ligeramente a la derecha. Una de las posibilidades es que ésta sea una señal de crecimiento de partículas, es decir, con el tiempo las partículas del modo 1 registradas a las 10 h aumentan su tamaño por mecanismos como condensación/coagulación. De esta manera para las 11 h, el modo 2 incluye partículas existentes en ese intervalo de tamaño y las crecidas provenientes del modo de nucleación.

Por otro lado, el modo de nucleación es apreciable desde las 8 h, sin embargo a las 10 h la altura del modo es mayor a las observadas para ese intervalo de tiempo.

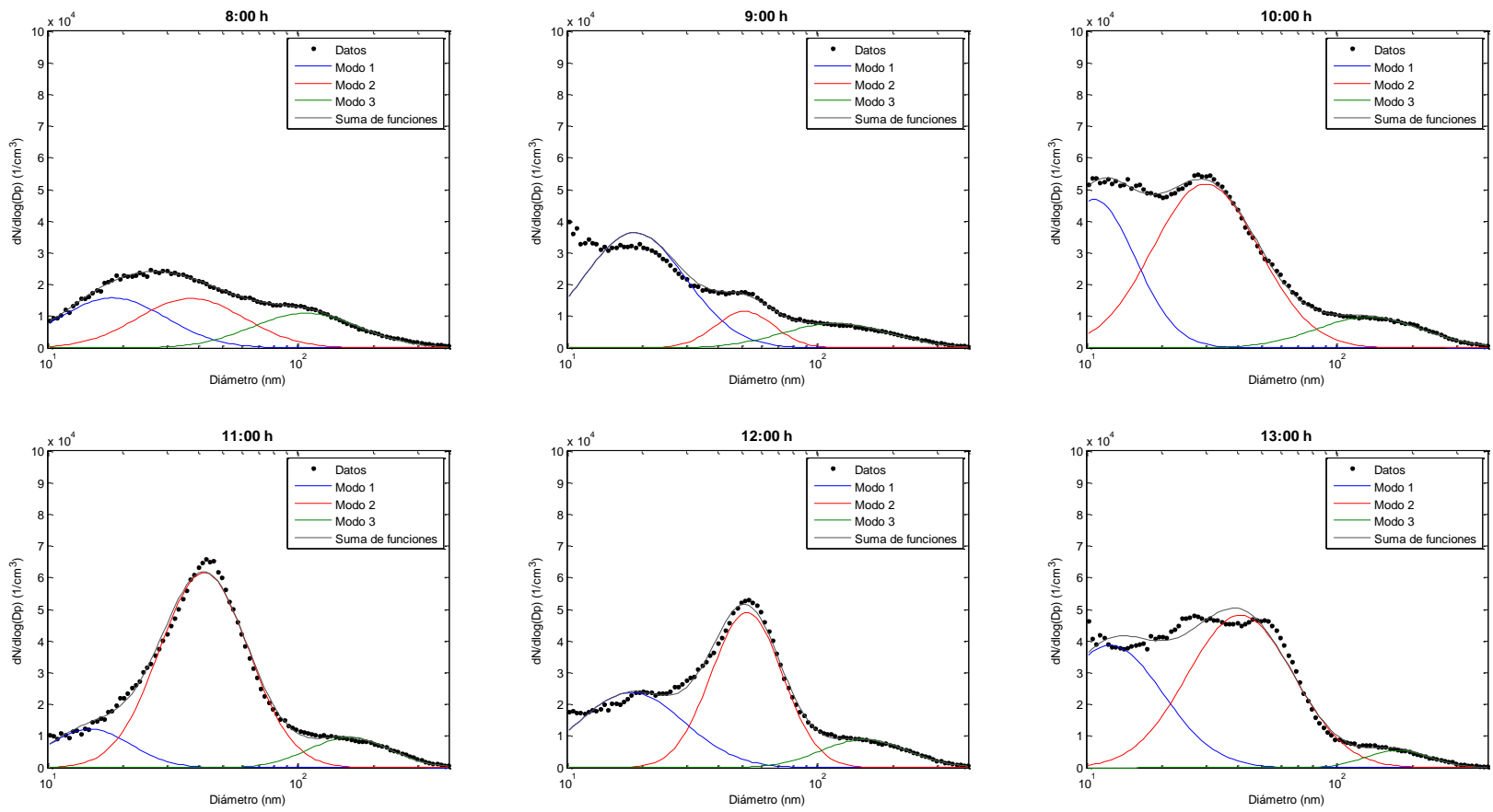


Figura 28. Representación gráfica del ajuste matemático de las distribuciones de tamaño por hora para el día miércoles 19 de octubre de 2016 de las 8 h a las 13 h; en línea punteada están representados los datos experimentales, la línea roja es el Modo 1 (10 nm a 20 nm), la línea verde es el Modo 2 (20 nm a 100 nm) y la línea azul el Modo 3 (> 100 nm).

La Figura 29 muestra cómo cambian los modos de nucleación, Aitken y acumulación con respecto al tiempo para el periodo en el que ocurre el evento de nucleación (10 h a 12 h). El diámetro promedio (D_p) del modo de nucleación y de Aitken aumenta con el tiempo. Para el modo de acumulación, el D_p aumenta sólo de las 10 h a las 11 h y después disminuye.

La evolución del diámetro promedio hacia tamaños mayores en los modos de nucleación y de Aitken prueba que las partículas están creciendo. Bajo este contexto, se demuestra el tercer indicador de Dal Masso y Kulmala (2005): a partir del tiempo donde ha sido detectado el evento de formación de nuevas partículas (10 h), el modo de nucleación persiste por al menos 1 hora y muestra señales de crecimiento.

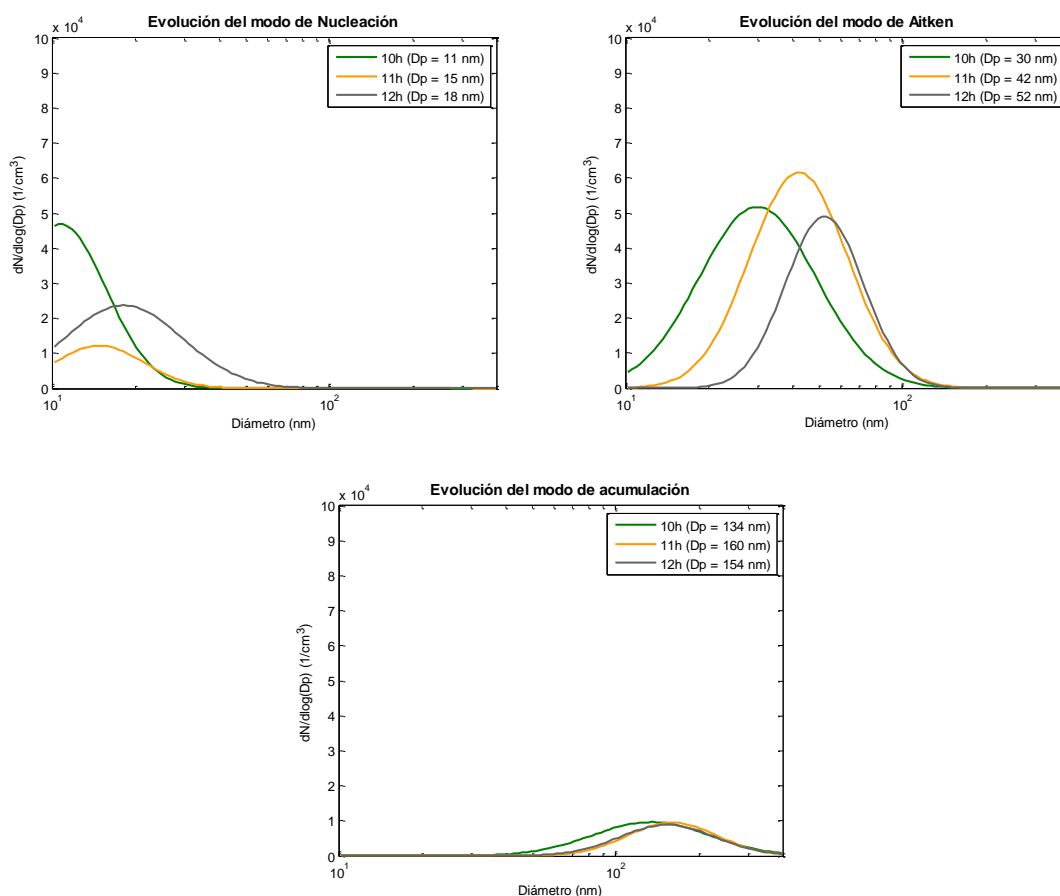


Figura 29. Evolución del modo de nucleación, Aitken y acumulación durante el tiempo en el que ocurre el evento de nucleación (10 h a 12 h) del día miércoles 19 de octubre de 2016.

Dirección preferencial del viento

Es interesante observar (Ver Figura 27) cómo entre las 8 h y las 9 h cambia abruptamente la concentración normalizada, para averiguar la posible causa de este cambio se analizaron los vientos dominantes. La Figura 30 muestra la rosa de vientos para el día 19 de octubre de 2016, la mayor parte del tiempo los vientos registrados ese día vinieron del norte y oeste, siendo la dirección norte la que registró las velocidades más altas (3.6 m/s a 5.7 m/s).

Para hacer un análisis más detallado, se construyó la Tabla 9, la cual señala la dirección en grados y la dirección preferencial para cada hora, en ella se puede notar que, en las primeras horas del día, los vientos registrados vienen mayoritariamente del oeste y oeste suroeste y justamente a las 9 h la dirección del viento cambia a este sureste.

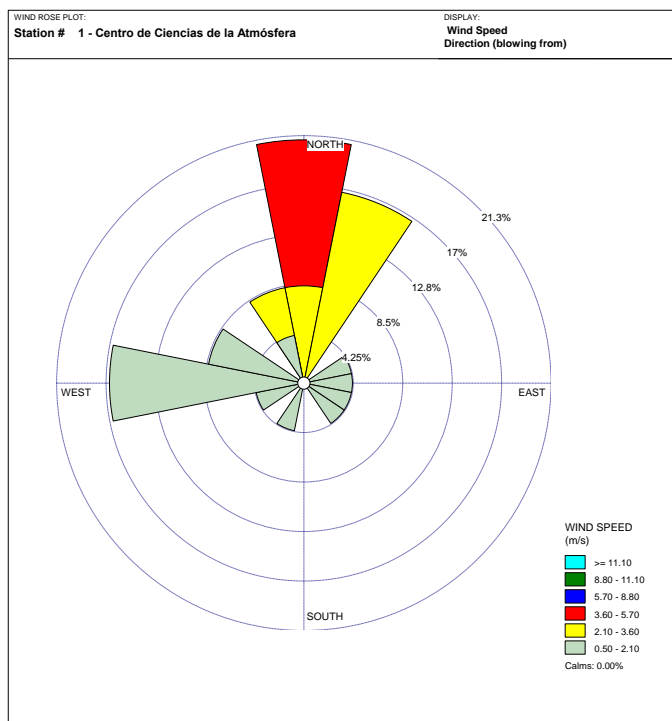


Figura 30. Rosa de vientos de las 0 h a las 23 h del día miércoles 19 de octubre de 2016.

Tabla 9. Dirección preferencial del viento por hora durante el día miércoles 19 de octubre de 2016.

Hora	Dirección (grados)	Dirección preferencial
0	283.0	O
1	279.3	OSO
2	266.6	OSO
3	280.9	OSO
4	276.0	OSO
5	285.8	O
6	210.4	S
7	283.5	O
8	254.5	SO
9	138.4	ESE
10	93.5	ENE
11	102.4	E
12	61.8	NE
13	16.6	N
14	13.2	N
15	4.4	N
16	1.9	N
17	358.1	NNO

Este cambio en la dirección del viento, se puede apreciar mejor en la Figura 31, en el panel superior se grafica el viento como un vector para cada hora del día, la dirección está indicada por la orientación de la flecha y la longitud del vector es proporcional a su velocidad. Es perceptible que a las 9 h, el vector del viento tiene un cambio evidente de orientación, la cual se mantiene más o menos constante hasta las 12 h. A partir de las 13 h la dirección es mayoritariamente norte. La velocidad por su parte, aumenta gradualmente a lo largo del día hasta alcanzar 4 m/s.

Esta evidencia apoya la idea de que la variación en la concentración normalizada entre las 8 h y 9 h es reflejo de un cambio de dirección del viento.

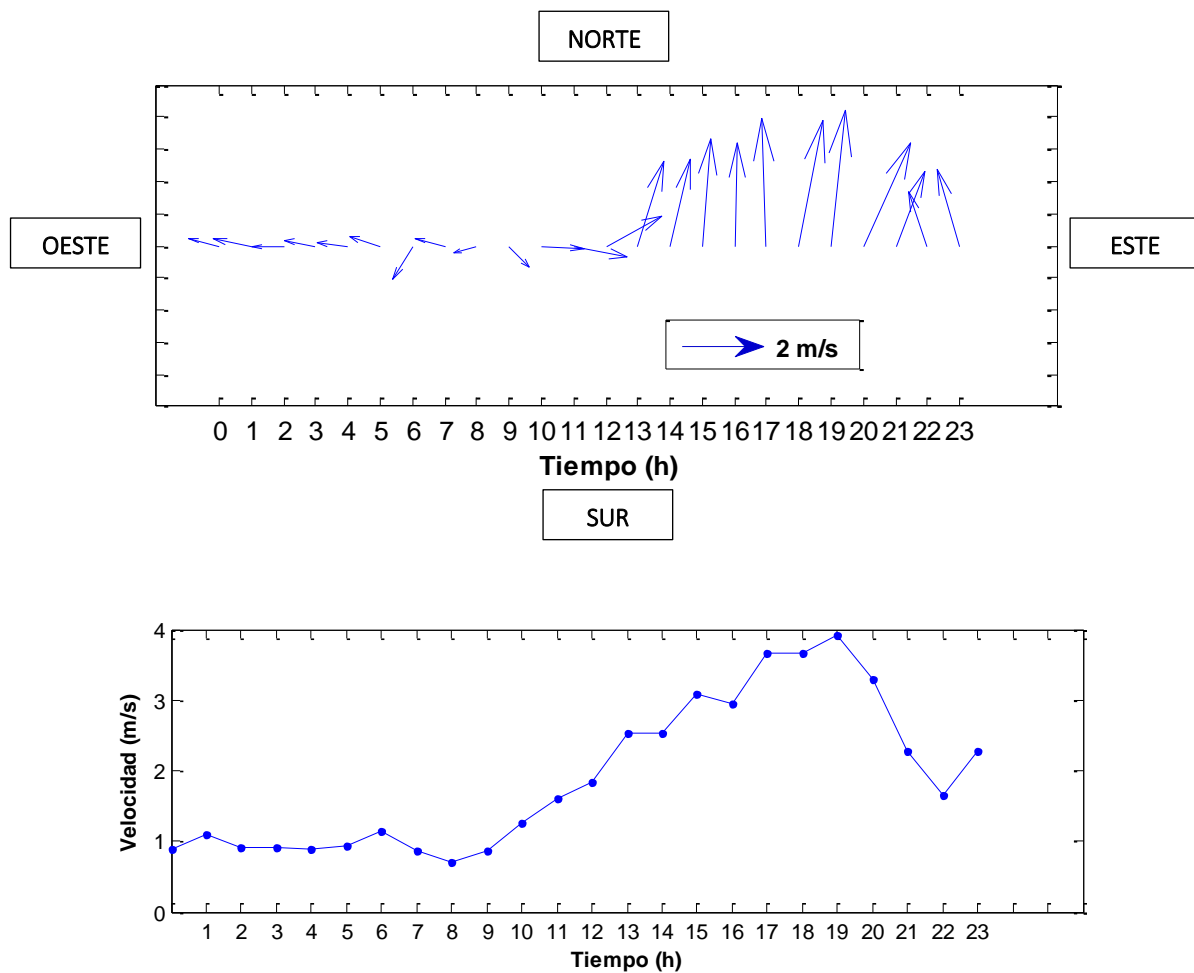


Figura 31. Panel superior: el viento expresado como un vector en función del tiempo. Panel inferior: velocidad del viento medida el miércoles 19 de octubre de 2016.

Gases precursores

Las concentraciones de los contaminantes gaseosos NO, NO_x y SO₂ registradas por la RAMA el 19 de octubre de 2016 se muestran en la Figura 32. El óxido nítrico y los óxidos de nitrógeno exhiben las más altas concentraciones a las 7 h, el SO₂ por su parte duplica su concentración (≈ 10 ppb a 20 ppb) en tan sólo una hora dando lugar a uno de los máximos justo a las 10 h donde se observan también las altas concentraciones de partículas con Dp ≈ 10 nm. La [SO₂] baja paulatinamente hasta alcanzar otro máximo a las 15 h.

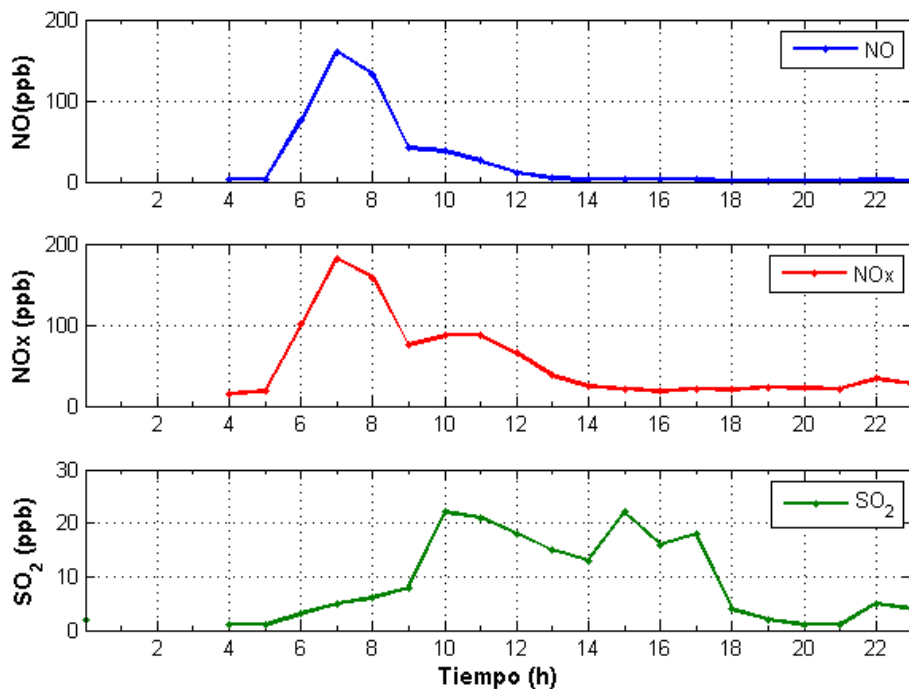


Figura 32. Concentración de NO, NO_x y SO₂ en partes por billón registradas el 19 de octubre de 2016 en el sitio de muestreo ubicado en el Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM.

El incremento en la concentración de SO₂ y el cambio en la dirección del viento coinciden con el inicio de este evento, mientras el evento ocurre (10 h – 12 h) la dirección del viento permanece más o menos constante.

Dunn et al., (2004) identificó en la Ciudad de México que, posterior al inicio de los eventos de nucleación, la dirección del viento permanecía constante, lo cual sugiere que la formación de nuevas partículas era un evento regional ocurriendo simultáneamente en una gran masa de aire.

Como ya se ha mencionado en la sección 2.3.2, uno de los mecanismos de formación de nuevas partículas más comunes en la atmósfera es la conversión del SO_2 (g) a H_2SO_4 (ac) en un proceso denominado nucleación homogénea, en este proceso el SO_2 reacciona con el radical hidroxilo OH^- y en presencia de vapor de agua producen ácido sulfúrico. Debido a que, el inicio del evento de nucleación coincide con un máximo importante en la concentración de SO_2 , es probable que éste sea el precursor gaseoso que dio lugar a la formación de partículas.

Ahora bien, Kulmala et al., (2007) propone que la formación de nuevas partículas se lleva a cabo por procesos que toman lugar en partículas con diámetros menores a 3 nm, posiblemente las altas concentraciones de SO_2 generaron partículas menores a 10 nm que por el límite de detección del equipo no fue posible observar.

Los procesos de coagulación y condensación pueden ocurrir simultáneamente, se sabe que, en ausencia de emisiones frescas, la coagulación conduce a una gradual reducción en el número de partículas y a un incremento de su tamaño (DEPRA, 2005). Por otro lado, la condensación compite con la pérdida de partículas debido a la coagulación, si la condensación ocurre más rápidamente que la coagulación, la fracción de partículas nucleadas que sobrevivirá será mayor (Kulmala, 2013).

Resulta difícil identificar cuál es el proceso dominante que causó el aumento de tamaño en las partículas, sin embargo se puede notar que, mientras el evento de nucleación ocurre la concentración normalizada al inicio del evento es cercana a 8×10^4 partículas/cm³, transcurridas dos horas se reduce a aproximadamente 6×10^4 partículas/cm³. El SO_2 por su parte después de las 10 h disminuye paulatinamente para alcanzar otro máximo a las 15 h. Es probable que debido a la reducción en el número de partículas, la coagulación haya sido el proceso dominante.

4.2.2 Caso de estudio 2: Crecimiento de partículas

En la Figura 33 se muestra la evolución diurna de la distribución de tamaño para el día sábado 29 de octubre de 2016, en ella se puede observar que, entre las 8 h y las 11 h existen concentraciones normalizadas cercanas a 2×10^4 partículas/cm³ de partículas con tamaños menores a 50 nm.

Al medio día la concentración aumenta hasta aproximadamente 3×10^4 partículas/cm³ y eventualmente alcanza un máximo de 4.5×10^4 partículas/cm³, en cuanto al tamaño de las partículas se puede apreciar que, de las 12 h a las 16 h el tamaño registrado aumenta con el tiempo¹¹.

Es importante señalar que, después de las 17 horas la concentración disminuye abruptamente así como el tamaño. El resto del día, las concentraciones normalizadas para todo el espectro de tamaños medido son menores a 1×10^4 partículas/cm³.

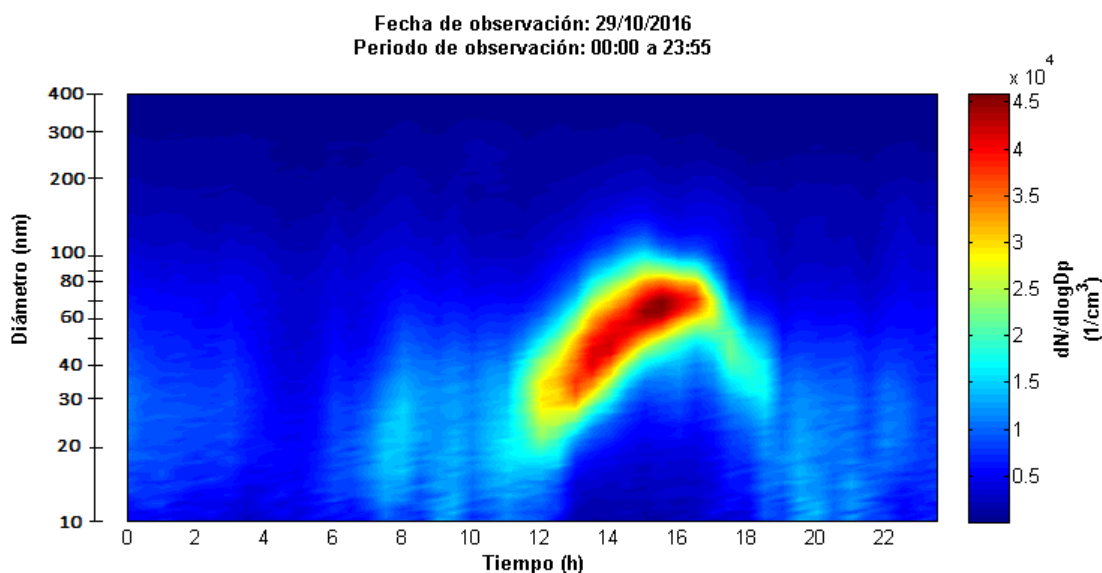


Figura 33. Evolución diurna de la distribución de tamaño de partículas entre 10 nm y 400 nm medidas el sábado 29 de octubre de 2016.

¹¹ La concentración y el tamaño crecientes generan una figura peculiar que ha sido nombrada por Kulmala como *Banana shape* y así ha sido identificada en la mayoría de sus observaciones.

La Figura 34 muestra la distribución promedio horaria para las partículas medidas entre las 12 h y las 17 h, así como el diámetro promedio en el modo de Aitken el cual fue calculado mediante el ajuste matemático, mismo que se muestra completo en el Anexo 6.

De acuerdo a la siguiente figura, el diámetro promedio aumenta con el tiempo y a las 17 h disminuye abruptamente. De las 12 h a las 16 h el diámetro promedio evoluciona hacia tamaños mayores a una tasa de 9.4 nm h^{-1} .

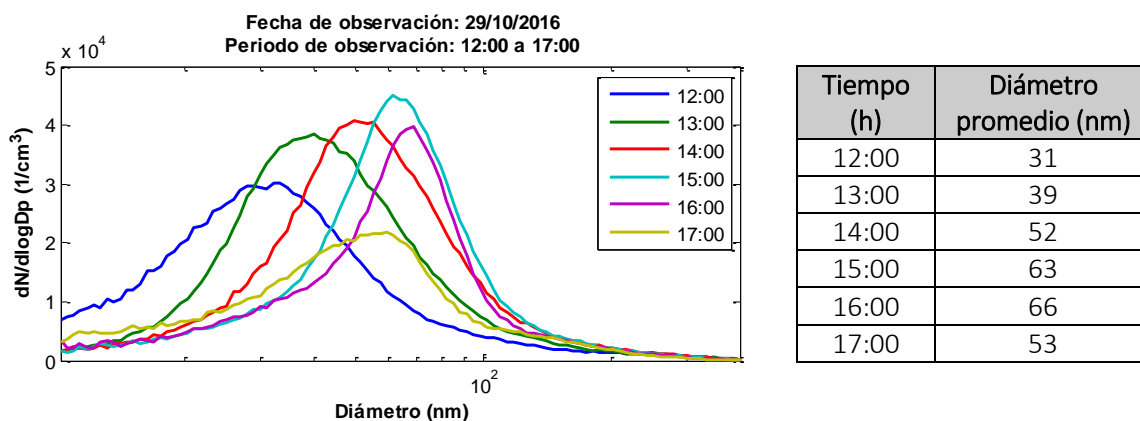


Figura 34. Evolución de la distribución promedio horaria para partículas entre 10 nm y 400 nm medidas de las 12 h a las 17 h el sábado 29 de octubre de 2016.

El intervalo de tamaño en el que fluctúa el diámetro promedio (31 nm a 66 nm) corresponde como ya se ha mencionado al modo de Aitken, las partículas de este modo pueden tener un origen tanto primario como secundario; para encontrar una posible explicación a este fenómeno, se compararon las concentraciones de los contaminantes criterio y algunos parámetros meteorológicos con la concentración numérica en el modo de Aitken (N_{M2}).

La concentración numérica en el modo de Aitken no es una concentración normalizada, de hecho es el resultado de integrar la función que describe al modo en el intervalo de tamaño de 20 nm a 100 nm, sus unidades son partículas/cm³ o bien cm⁻³.

La Figura 35 ilustra los promedios horarios para ozono O₃, óxidos de nitrógeno NO_x, radiación solar y humedad relativa en relación con la concentración numérica en el modo de Aitken. El perfil de N_{M2} es muy similar al del ozono, ambos presentan mínimas concentraciones por la mañana y máximas entre las 13 h y las 15 h. Mientras tanto, los óxidos de nitrógeno exhiben un único máximo a las 8 h.

Los NO_x son catalogados como contaminantes de origen primario, y según el inventario de emisiones publicado por la SEDEMA, para el año 2014 el sector transporte representó el 78% de la emisión, siendo los autos particulares los que tienen la mayor contribución. De este modo, los NO_x pueden ser considerados como indicadores de la emisión vehicular. Por otro lado, el ozono es un contaminante secundario ya que se forma a partir de reacciones químicas complejas que involucran los óxidos de nitrógeno y los compuestos orgánicos volátiles, así como la presencia de la radiación solar.

En lo que respecta a los parámetros meteorológicos, el N_{M2} presenta una relación directa con la radiación solar e inversa con la humedad relativa. Kumar et al., (2014) señala que específicas condiciones meteorológicas, como intensa radiación solar y baja humedad relativa favorecen la formación de partículas secundarias. En ese sentido, es probable que el crecimiento observado esté relacionado con la producción secundaria de partículas.

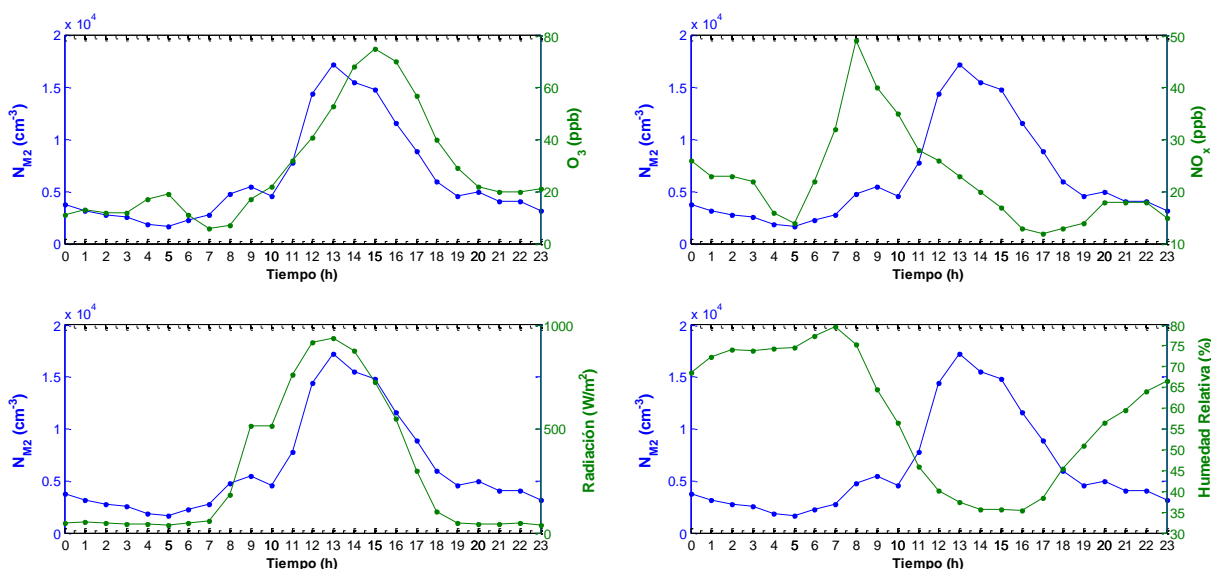


Figura 35. Comparación de la concentración numérica en el modo de Aitken (20 nm a 100 nm) con los valores registrados de ozono, óxidos de nitrógeno, radiación solar y humedad relativa el día sábado 29 de octubre de 2016.

El día presentado es el ejemplo más claro del segundo caso de estudio, sin embargo, también se observó un comportamiento similar los días 24, 25, 26 y 29 de octubre; 7, 8, 15 y 28 de noviembre y el 3 de diciembre.

4.2.3 Caso de estudio 3: Partículas primarias y secundarias

De acuerdo a la Figura 36, existen dos periodos de tiempo durante del 1° de diciembre de 2016 donde las concentraciones normalizadas alcanzan hasta 3×10^4 partículas/cm³. De las 12 h a las 15 h se observa lo que parece ser un caso de crecimiento de partículas, similar al descrito en la sección 4.2.2 en tanto la concentración y el diámetro aumentan. Por la mañana, entre las 6 h y las 8 h son notables las partículas entre aproximadamente 20 nm y 60 nm. El resto del día las concentraciones son menores a 1.5×10^4 partículas/cm³.

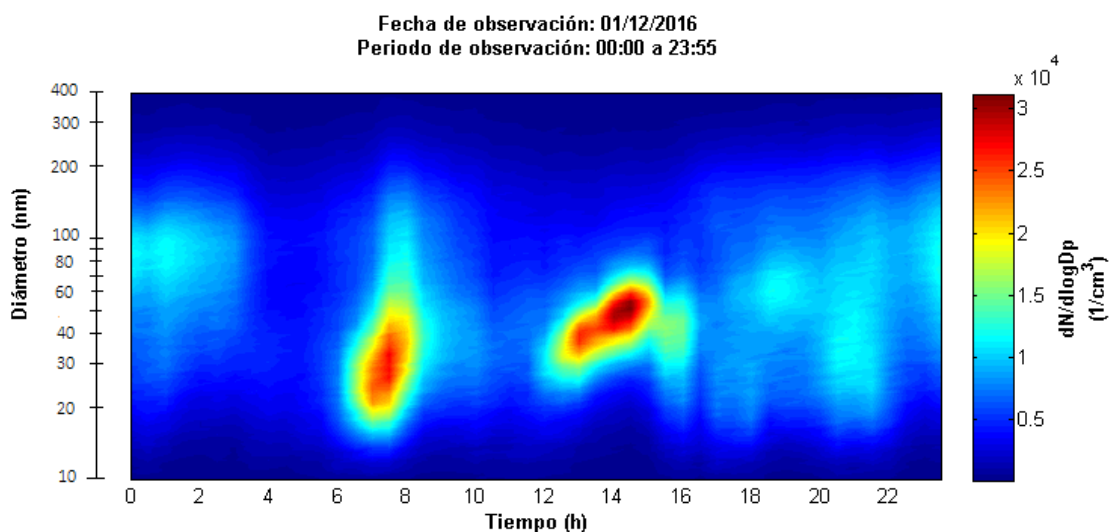


Figura 36. Evolución diurna de la distribución de tamaño de partículas entre 10 nm y 400 nm medidas el jueves 1° de diciembre de 2016.

Para estudiar con mayor detalle el cambio en la distribución a lo largo del día, se realizó el ajuste matemático (Anexo 7) y se obtuvo el área bajo la curva en cada modo, es decir, la concentración numérica. En la Figura 37 se muestran las concentraciones N_{M1} , N_{M2} y N_{M3} como una función del tiempo.

Las menores concentraciones se obtuvieron en el modo de nucleación, seguido del modo de acumulación, estos dos modos parecen no tener una tendencia marcada, más bien exhiben un comportamiento variable con el tiempo. En contraste, la concentración en el modo de Aitken presenta dos máximos cercanos a $12\,000$ partículas/cm³ en dos momentos particulares del día: a las 7 h y a las 14 h.

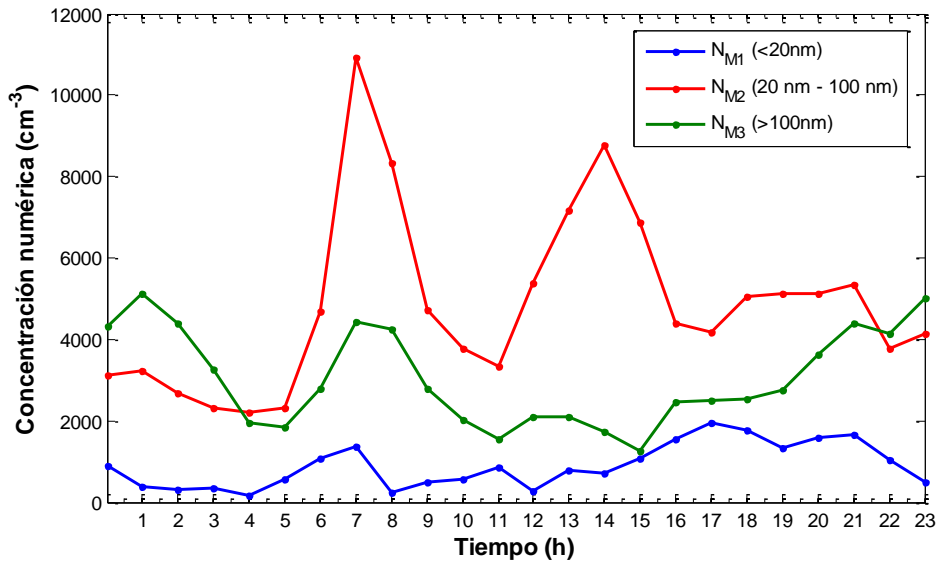


Figura 37. Concentración numérica N_{M1} , N_{M2} y N_{M3} como una función del tiempo durante el jueves 1° de diciembre de 2016.

Es posible que las partículas entre 20 nm y 100 nm estén relacionadas con algunos parámetros, en ese sentido, se revisaron las concentraciones de los contaminantes criterio, así como algunos datos meteorológicos, en la Figura 38 se muestran 4 de los parámetros con los que resultó interesante la comparación.

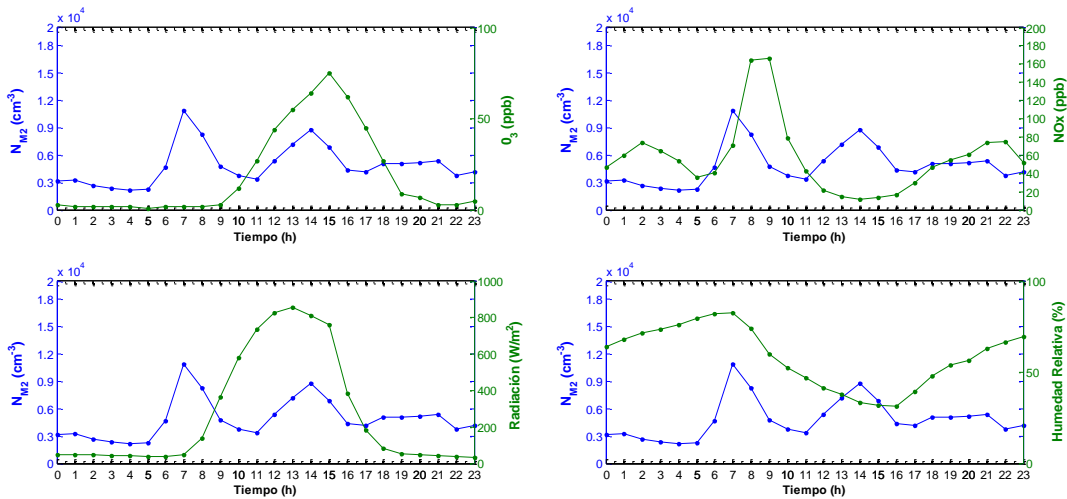


Figura 38. Comparación de la concentración numérica en el modo de Aitken (20 nm a 100 nm) con los valores registrados de ozono, óxidos de nitrógeno, radiación y humedad relativa para el día jueves 1° de diciembre de 2016.

El primer máximo de la mañana de N_{M2} se presenta una hora antes que el máximo de NO_x , así mismo, el segundo máximo de la tarde de N_{M2} ocurre una hora antes que el máximo de O_3 , por su parte la humedad relativa alcanza el valor más alto a las 7 h y decrece progresivamente a lo largo del día, la radiación solar es máxima entre las 12 h y las 14 h.

Kulmala et al., (2004) hace especial énfasis en que las partículas del modo de Aitken provienen también de fuentes de combustión primaria, como se ha visto en la sección 2.3.1 se han realizado investigaciones que demuestran que, la distribución de tamaños de compuestos emitidos por combustibles fósiles presentan un pico importante en este modo. Wu et al., (2008) tras varios años de medición en Beijing encontró que la concentración numérica en el modo de Aitken presentaba un pico importante por la mañana debido a las emisiones vehiculares. El carbono negro se produce en la combustión incompleta e ineficiente de combustibles fósiles, biocombustibles y biomasa, por esta razón resultó de gran interés comparar la concentración de este contaminante con la de N_{M2} , medidos el mismo día y sitio de muestreo (Figura 39).

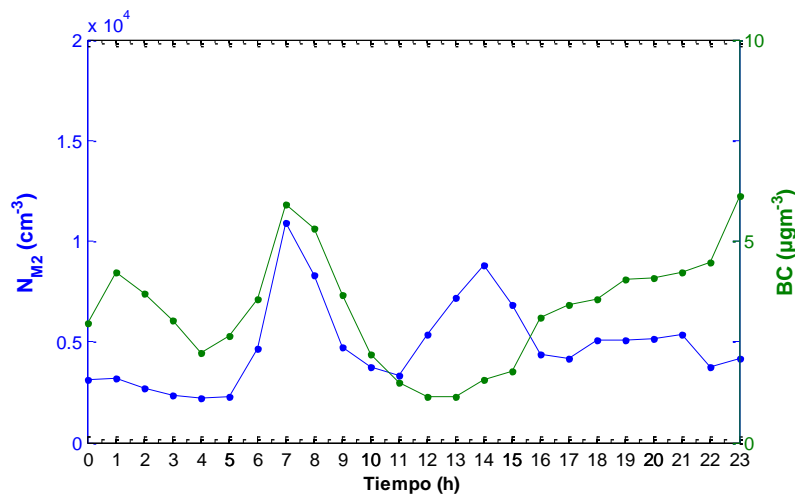


Figura 39. Comparación de la concentración numérica en el modo de Aitken (20 nm a 100 nm) con los valores registrados de Carbono negro (BC) para el día jueves 1° de diciembre de 2016.

Tanto la concentración numérica N_{M2} con la concentración másica de Carbono Negro presentan un máximo importante a la misma hora, lo cual sugiere que posiblemente provienen de la misma fuente. Aunque existen trabajos¹² que afirman que los compuestos emitidos por combustibles fósiles presentan un pico importante en el modo de Aitken, no se puede afirmar con seguridad que las partículas de Aitken observadas a las 7 h del 1° de diciembre sean efectivamente Carbono Negro. Comportamientos similares al observado el 1° de diciembre, ocurrieron los días 30 de octubre y 29 de noviembre de 2016

¹² Schwarz, (2008) citado en la sección 2.3.1.

5. CONCLUSIONES

La distribución de tamaño de partículas entre 10 nm y 400 nm medida durante 30 días exhibió un comportamiento variable con el tiempo, lo cual sugiere que son varios los factores que determinan esta propiedad.

En el intervalo medido se identificaron 3 modos: < 20 nm, 20 nm y 100 nm y > 100 nm los cuales fueron reconocidos de acuerdo a la clasificación por tamaños como modo de nucleación, modo de Aitken y modo de acumulación respectivamente.

Mediante el ajuste matemático fue posible calcular la concentración numérica horaria para los tres modos y se denominaron como N_{M1} , N_{M2} y N_{M3} . Las concentraciones más altas de N_{M1} y N_{M2} se presentaron en los días de octubre de 2016, alcanzando concentraciones de hasta 18 000 y 45 000 (cm^{-3}) respectivamente. Las concentraciones más altas de N_{M3} fueron comparables en los tres meses.

La fracción de partículas menores a 20 nm medidas en octubre es sustancialmente mayor que en noviembre y diciembre, las partículas en el modo de Aitken son similares en los tres meses y las mayores a 100 nm en noviembre y diciembre casi triplican en porcentaje a las registradas en octubre. La fracción ultrafina (<100 nm) constituyó más del 65% de la fracción total medida.

No se identificó relación aparente entre la N_T y $PM_{2.5}$.

No fue posible identificar patrones temporales y debido a la diversidad de observaciones se eligieron tres casos de estudio.

Del primer caso de estudio

Se reconoció un caso de formación de nuevas partículas, de acuerdo a las consideraciones de Dal Masso y Kulmala, 2005 asociado posiblemente a altas concentraciones de SO_2 por un proceso de conversión gas-partícula. Un cambio súbito en la concentración normalizada fue relacionado a un cambio en la dirección del viento. Mientras el evento de nucleación ocurrió, la dirección del viento permaneció más o menos constante lo cual puede ser indicio de la formación de partículas ocurriendo simultáneamente en una masa de aire, estos resultados están en concordancia con los reportados por Dun et al., 2004 para la Ciudad de México.

De los 30 días monitoreados, el único caso de formación de nuevas partículas se observó el miércoles 19 de octubre de 2016.

Del segundo caso de estudio

Se comprobó el crecimiento de partículas en las horas centrales del día (12h a las 16h) del 29 de octubre de 2016, en tanto el diámetro promedio aumentó con el tiempo a una tasa de 9.4 nm h^{-1} . El tamaño de las partículas en crecimiento se dio en el rango de las partículas de Aitken cuya concentración a lo largo del día tuvo una relación directa con el O_3 y radiación solar e inversa con la humedad relativa y que de acuerdo a Kumar et al., 2014 se trata de partículas secundarias.

El fenómeno de crecimiento descrito en este caso de estudio fue observado con más frecuencia, de los 30 días monitoreados se percibieron eventos similares los días 24, 25, 26 y 29 de octubre; 7, 8, 15 y 28 de noviembre y el 3 de diciembre.

Del tercer caso de estudio

Se identificaron dos concentraciones máximas de N_{M_2} el 1° de diciembre de 2016, la primera asociada con la concentración másica de carbono negro y el segundo con el ozono, lo cual sugiere que fueron observados dos tipos distintos de partículas de Aitken, primarias provenientes de fuentes de combustión y secundarias. El 30 de octubre y el 29 de noviembre se observaron fenómenos similares.

6. RECOMENDACIONES

Aunque el espectrómetro SMPS se utiliza ampliamente como el método estándar para medir distribuciones de tamaño es necesario realizar calibraciones de manera periódica, por tal motivo es recomendable utilizar PSL con una fecha de certificación cercana a la medición.

Se sugiere medir de manera continua con el fin de obtener la mayor cantidad de información, o bien, diseñar campañas específicas para estudiar por ejemplo, sólo eventos de nucleación. En ese caso, las mediciones podrían realizarse desde las primeras horas de la mañana hasta medio día.

El programa realizado en Matlab funciona para calcular la concentración numérica en cada modo, bajo la suposición de la existencia de 3 modos. Se recomienda afinar este código e incluir las consideraciones explicadas a detalle por Hussein et al en 2005, o bien realizar el ajuste matemático con los softwares especialmente aplicados a distribución de tamaño que actualmente son comercializados.

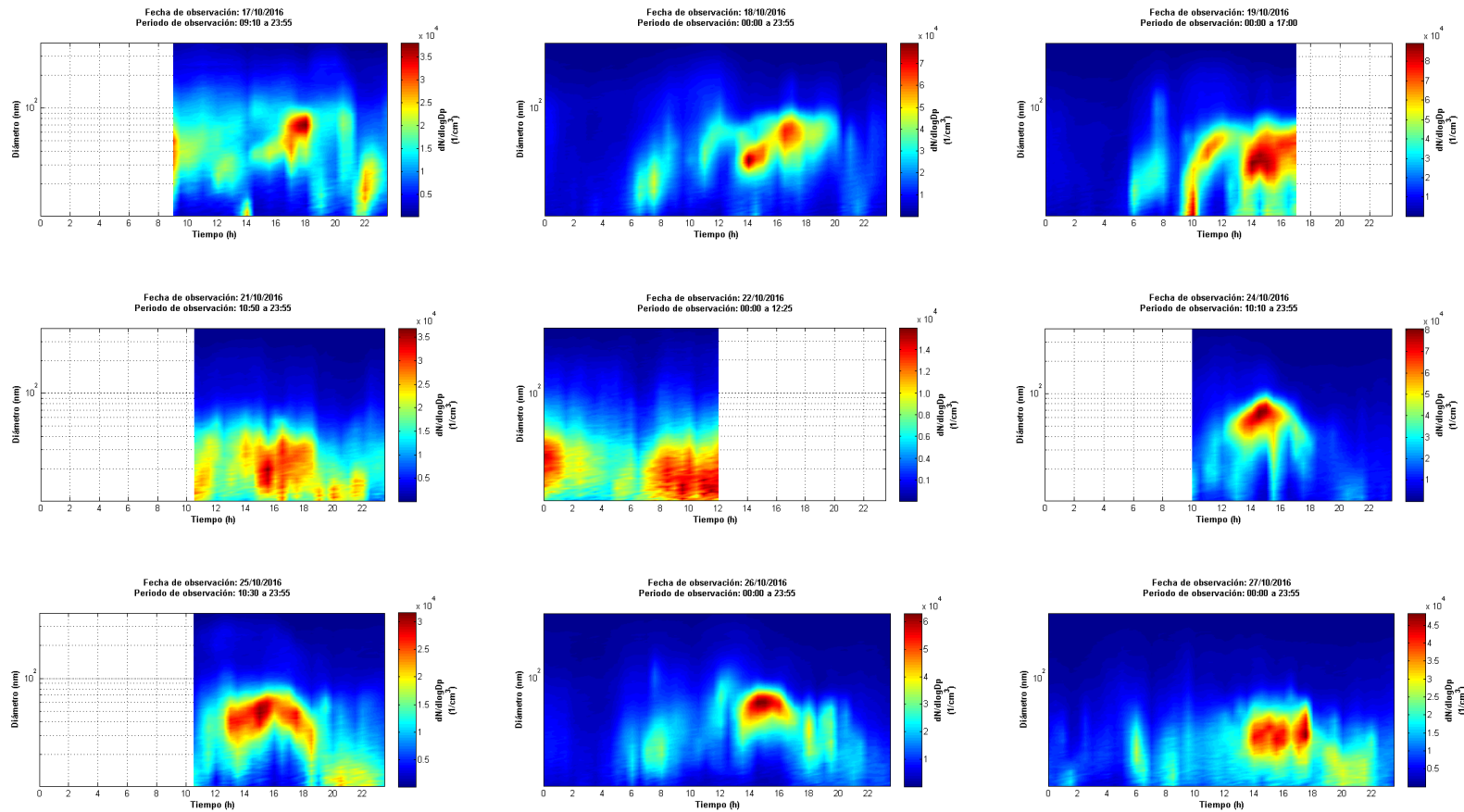
Para próximas investigaciones referentes al tema, se sugiere investigar acerca de las concentraciones de algunos compuestos orgánicos volátiles con el fin de indagar sobre los procesos de condensación/coagulación para poder ofrecer una explicación más amplia sobre el crecimiento de partículas.

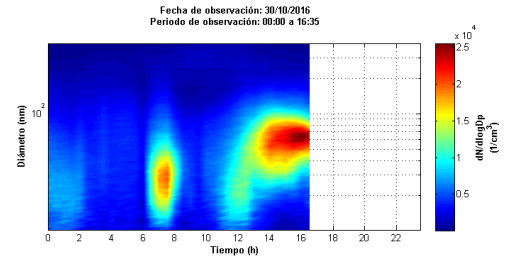
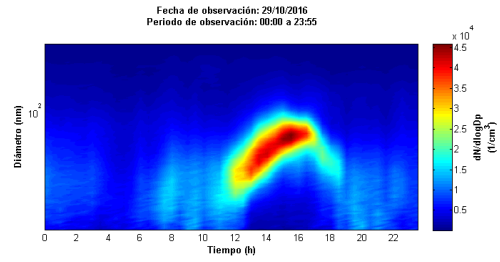
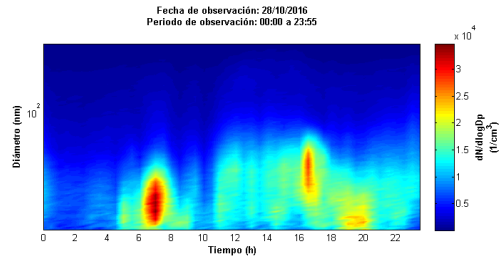
Anexo 1. Recopilación de algunas de las investigaciones que reportan la medición de distribución de tamaño de partículas atmosféricas en diversas partes del mundo.

Lugar	Año medición	Modo de nucleación	Modo de Aitken	Modo de acumulación	Referencia
Jinan, China	Invierno 2009	10 nm a 20 nm	20 nm a 100 nm	100 nm a 1000 nm	Sun et al., 2016
Ciudad de México, México	Abril-Mayo 2003	3 - 48 nm Eventos de nucleación	No reportado	No reportado	Dunn et al, 2004
Ciudad de México, México	Noviembre 1997	No reportado	10 nm a 100 nm	100 nm a 700 nm	Baumgardner et al., 2000
Londres, Inglaterra	1998-1999	< 100 nm	No mencionada	100 nm a 2000 nm	Harrison, et al, 2000
Beijing, China	2004	3 nm a 20 nm	20 nm a 100 nm	100 nm a 1000 nm	Wu et al., 2008 y retoma Kumar, et al, 2014;
Helsinki, Finlandia	2004	8 nm a 30 nm	20 nm a 100 nm	90 nm a 400 nm	Hussein et al., 2004 y retomna Wu et al., 2008
Alkmaar, Holanda	2001	No reportado	10 nm a 100 nm	100 nm a 500 nm	Ruuskanen et al., 2001 y retoma Wu et al., 2008
Leipzig, Alemania	2003	3 nm a 20 nm	20 nm a 100 nm	100 nm a 800 nm	Wehner et al., 2003 y retoma Wu et al., 2008
Pittsburgh, USA	2004	3 nm a 20 nm	20 nm a 100 nm	100 nm a 1000 nm	Stanier et al., 2004 y retoma Wu et al., 2008
Atlanta, USA	2001	3 nm a 10 nm	10 nm a 100 nm	100 nm a 2000 nm	Woo et al., 2001 y retoma Wu et al., 2008
Típicamente	2012	1 nm a 30 nm	20 nm a 100 nm	30 nm a 300 nm	Se menciona en Heal et al., 2012
Típicamente	2012	< 20 nm	20 nm a 100 nm	80 nm a 1000 nm	Gómez Moreno et al., 2012

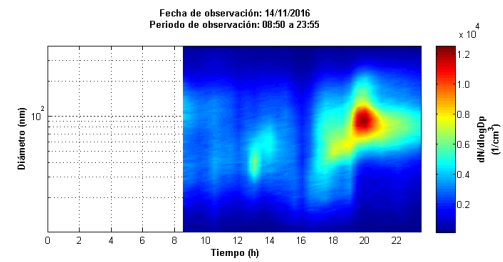
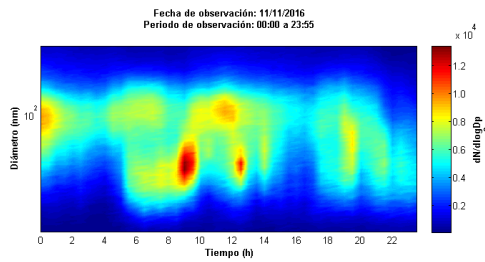
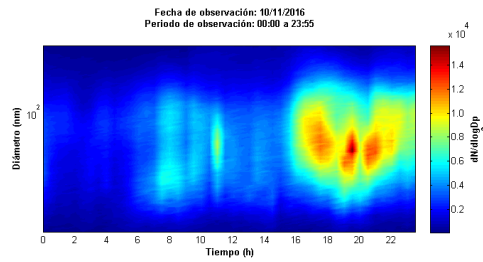
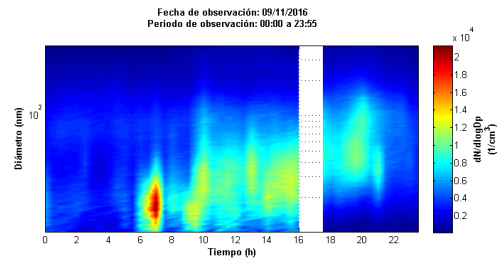
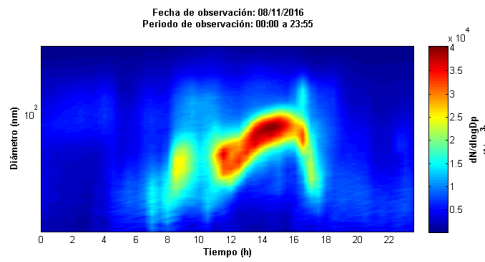
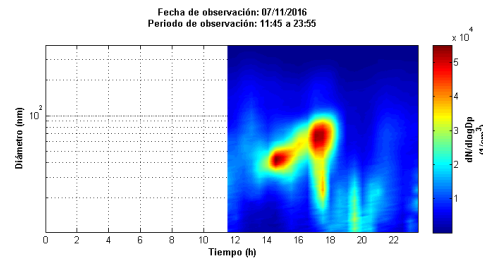
Anexo 2. Evolución diurna de la distribución de tamaño de partículas entre 10 nm y 400 nm durante octubre, noviembre y diciembre de 2016.

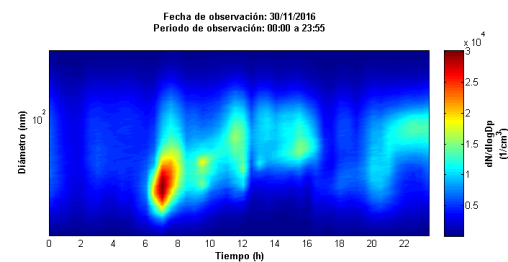
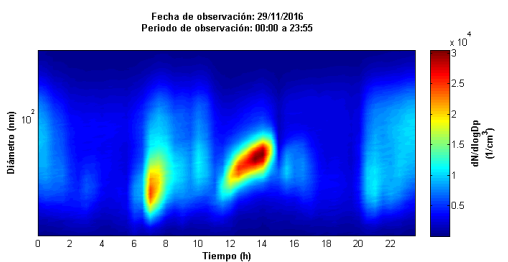
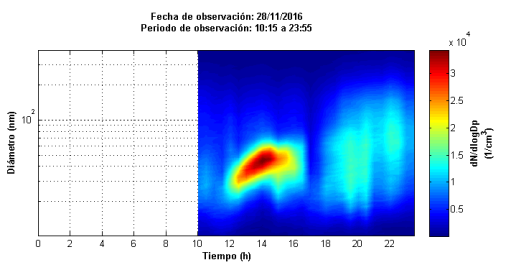
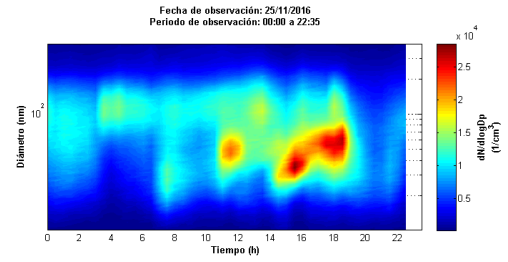
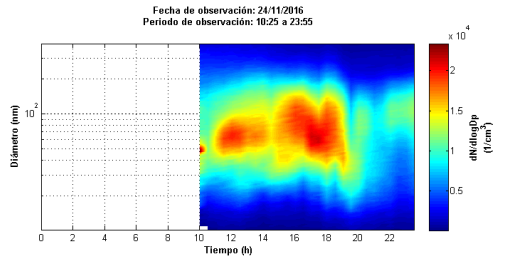
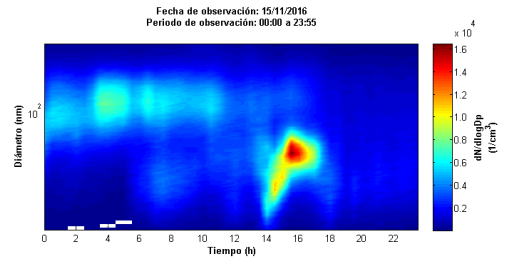
OCTUBRE 2016



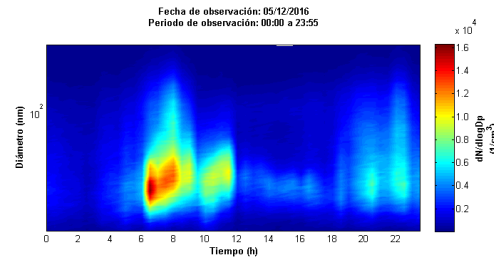
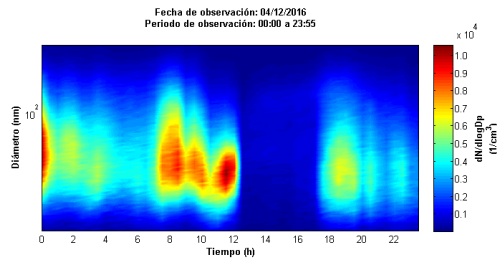
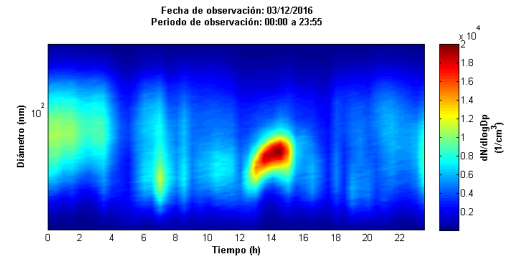
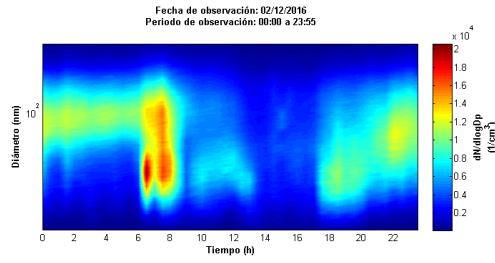
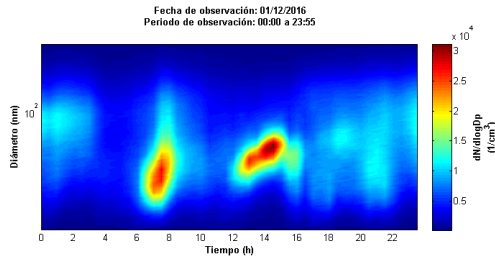


NOVIEMBRE 2016





DICIEMBRE 2016

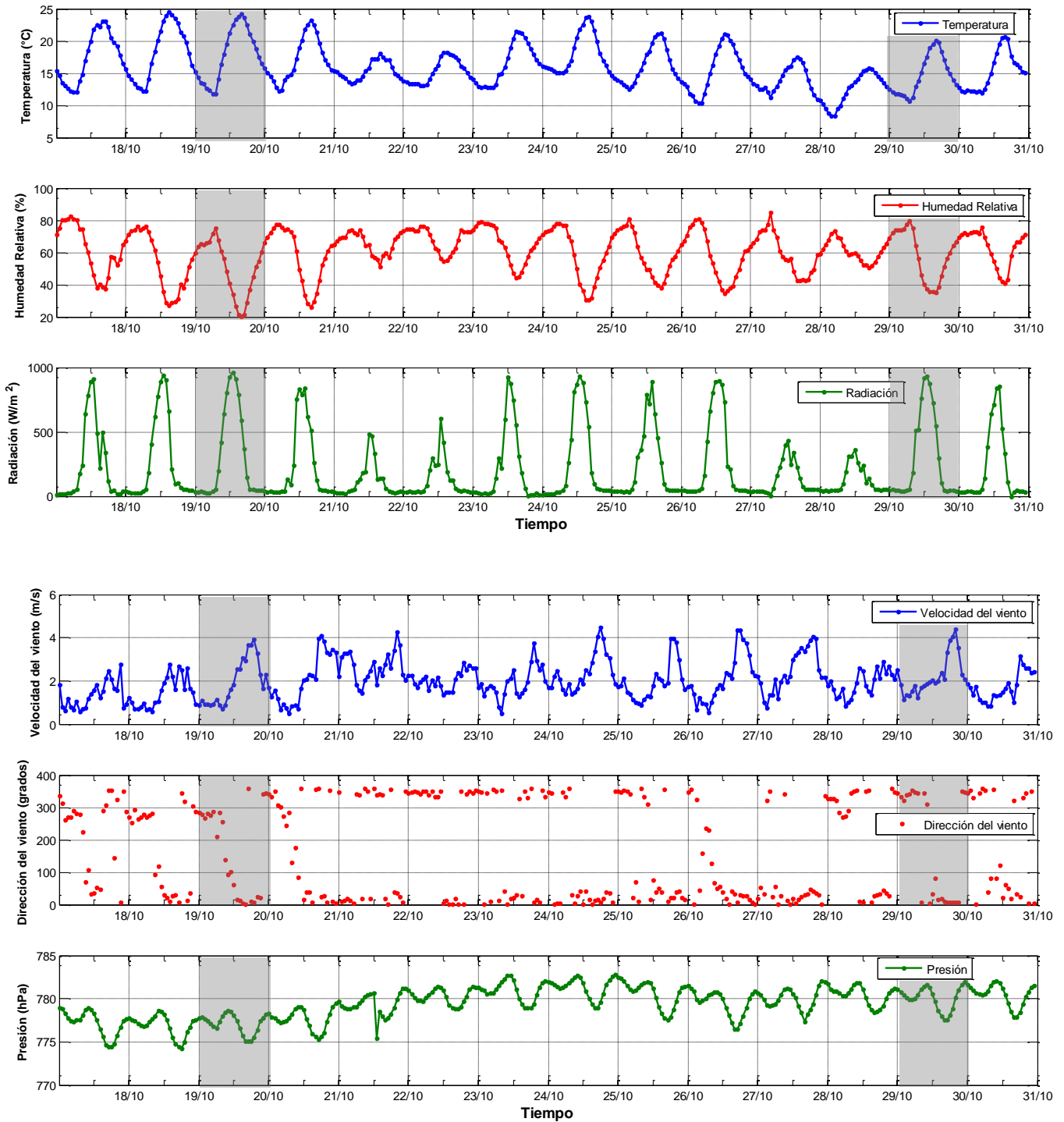


Anexo 3. Series de tiempo de los parámetros meteorológicos y contaminantes criterio registrados por la REDMET y la RAMA en el sitio de monitoreo RUOA de la UNAM para los días medidos de octubre, noviembre y diciembre de 2016.

OCTUBRE 2016

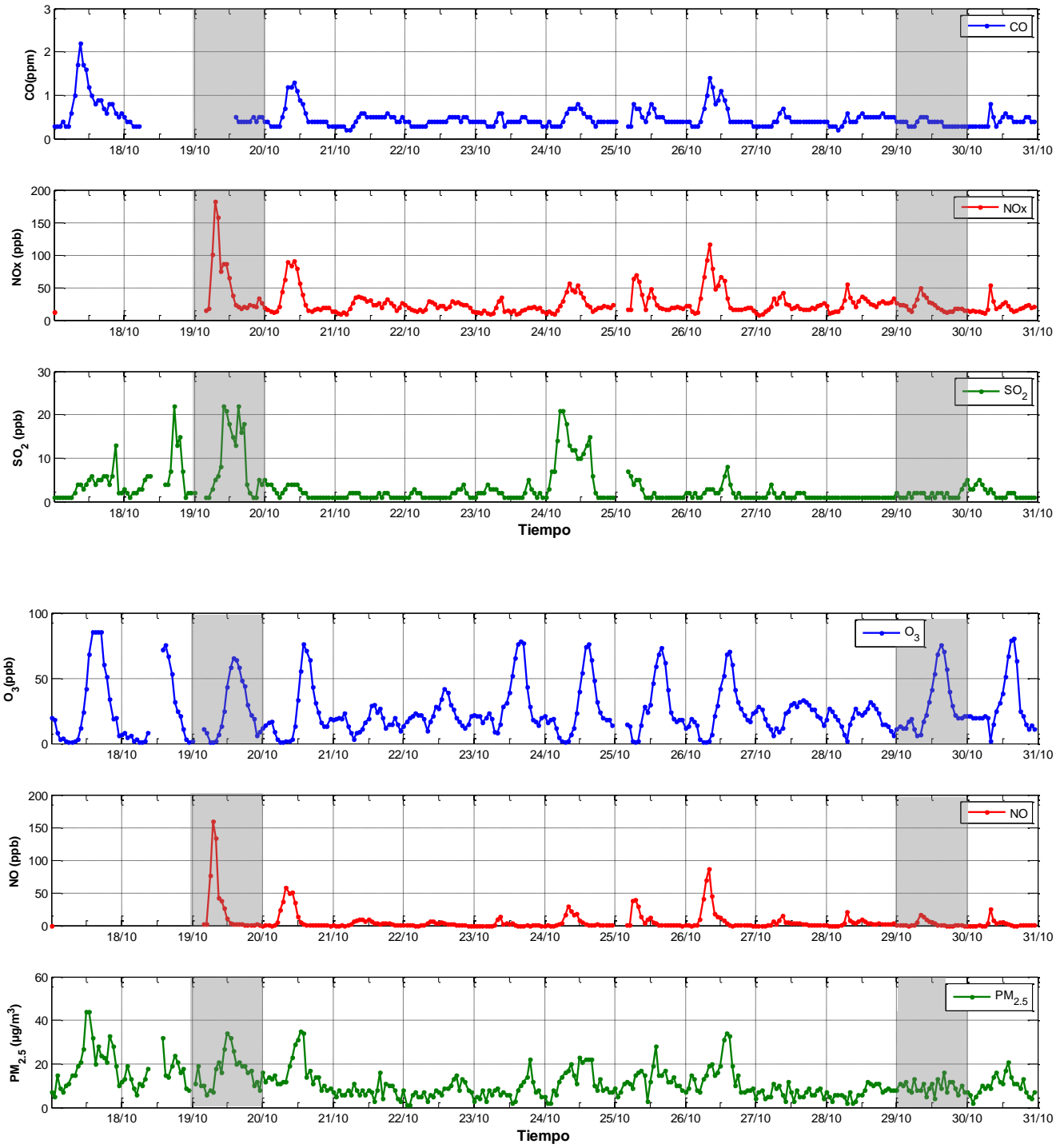
1er caso de estudio
Evento de nucleación

2do caso de estudio
Crecimiento

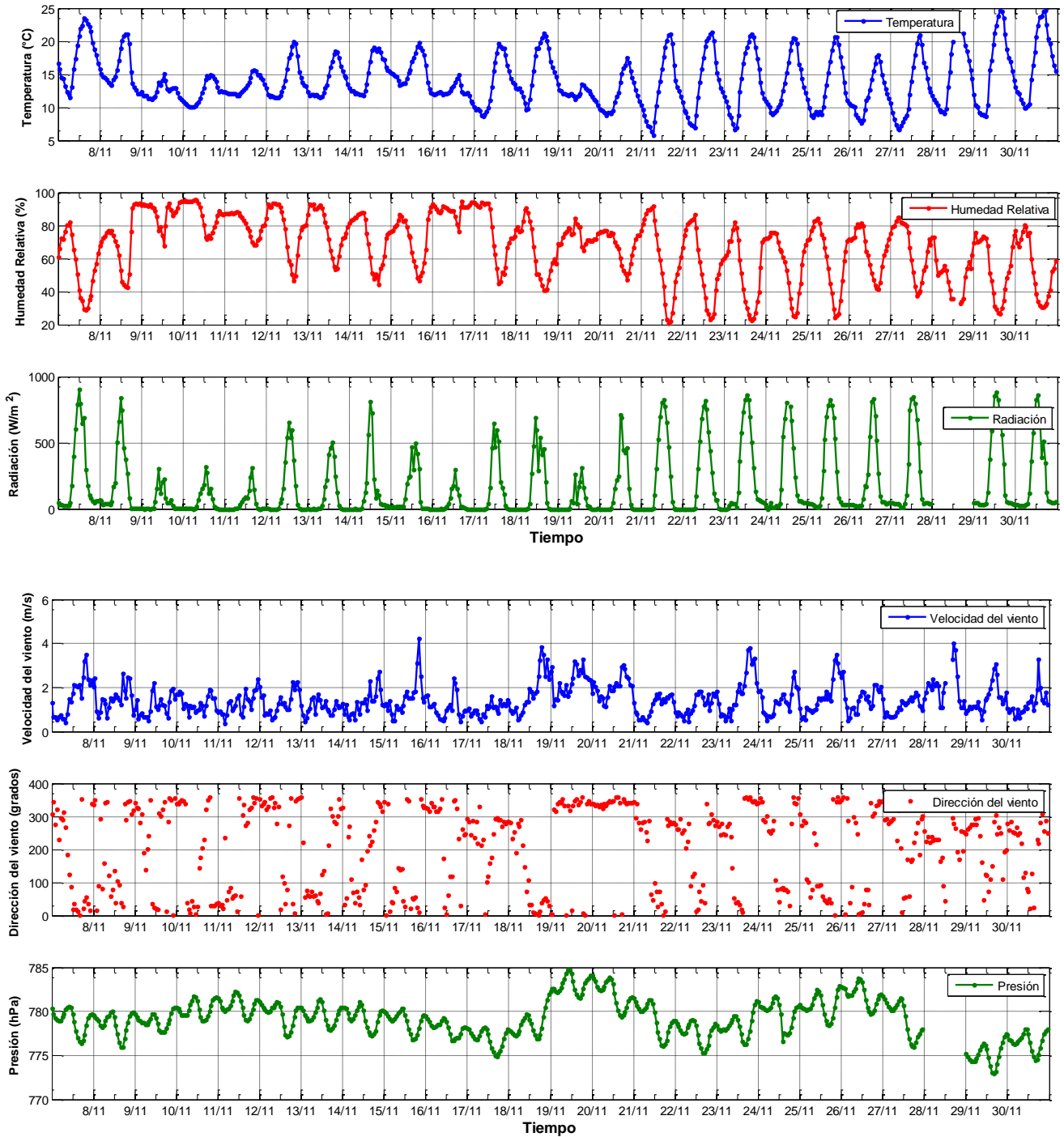


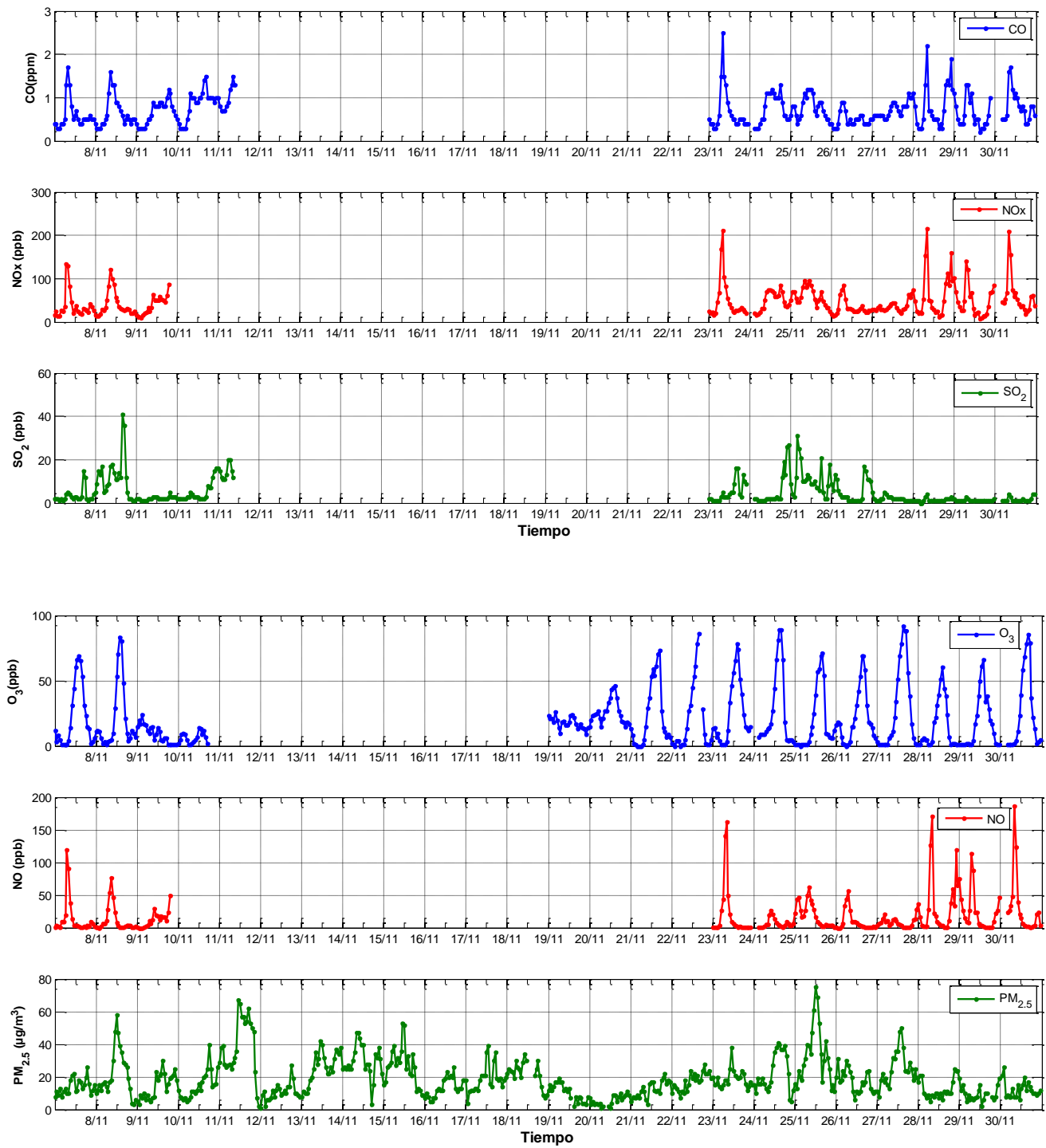
1er caso de estudio
Evento de nucleación

2do caso de estudio
Crecimiento



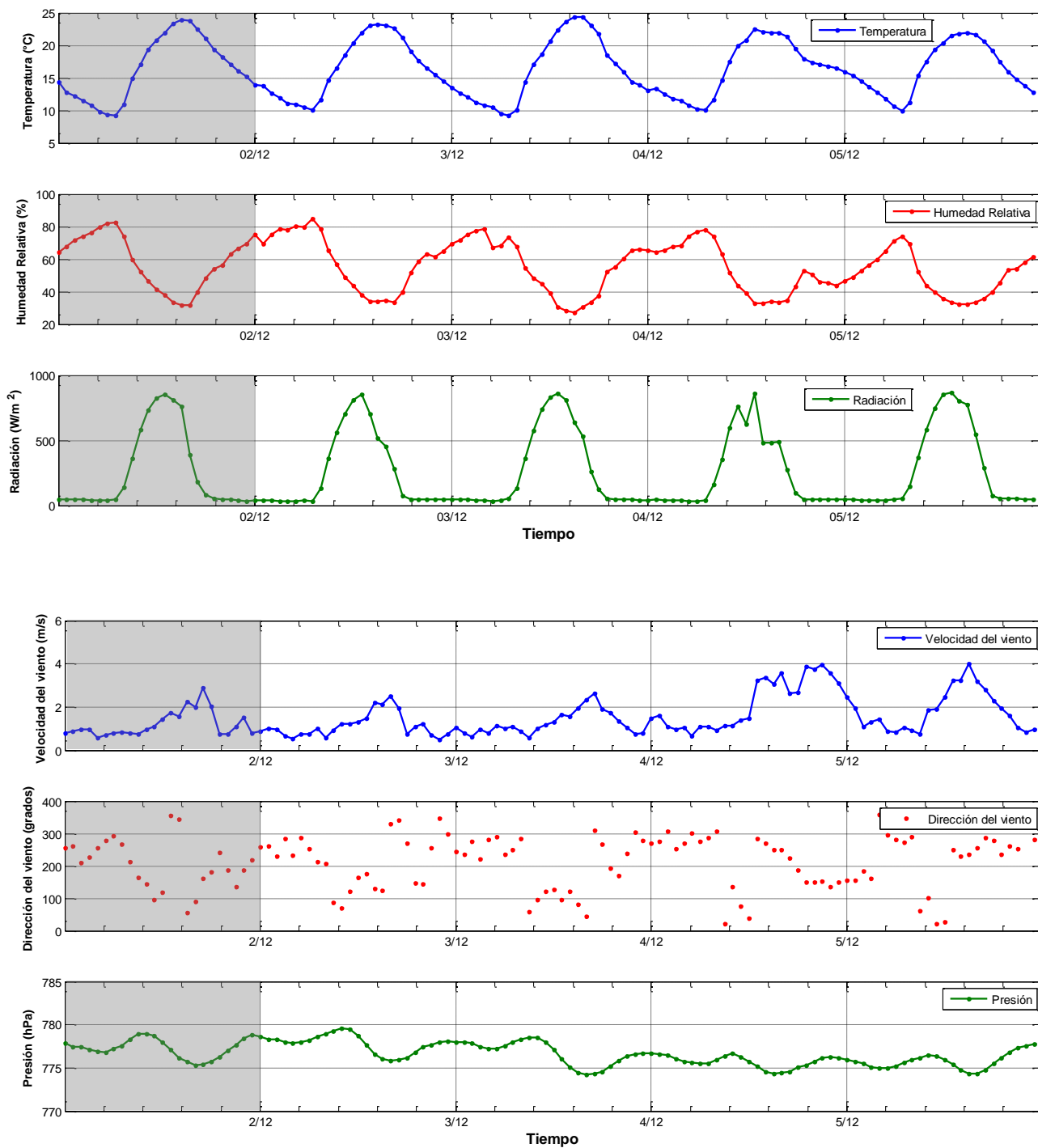
NOVIEMBRE 2016



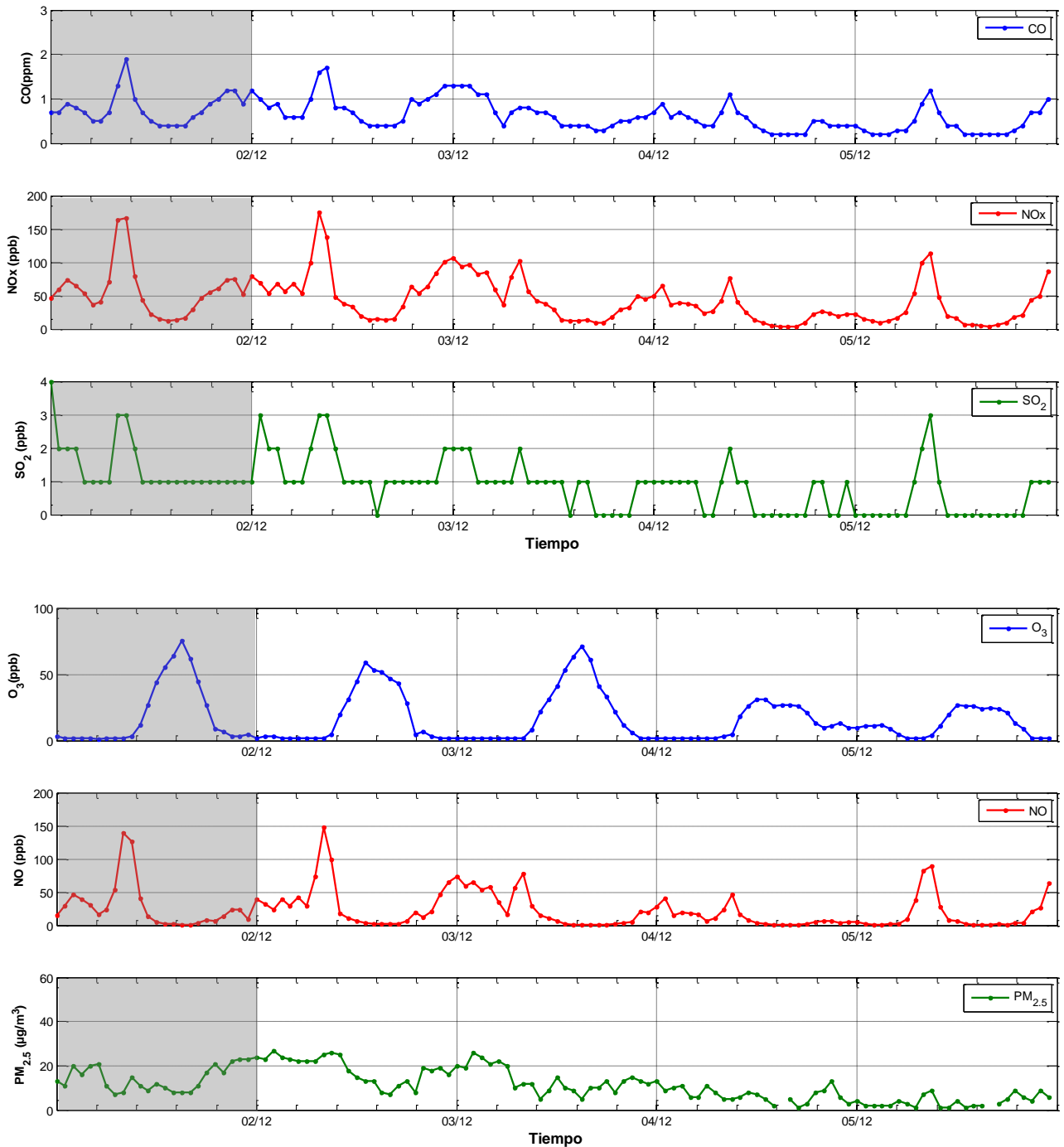


DICIEMBRE 2016

3er caso de estudio Partículas primarias y secundarias

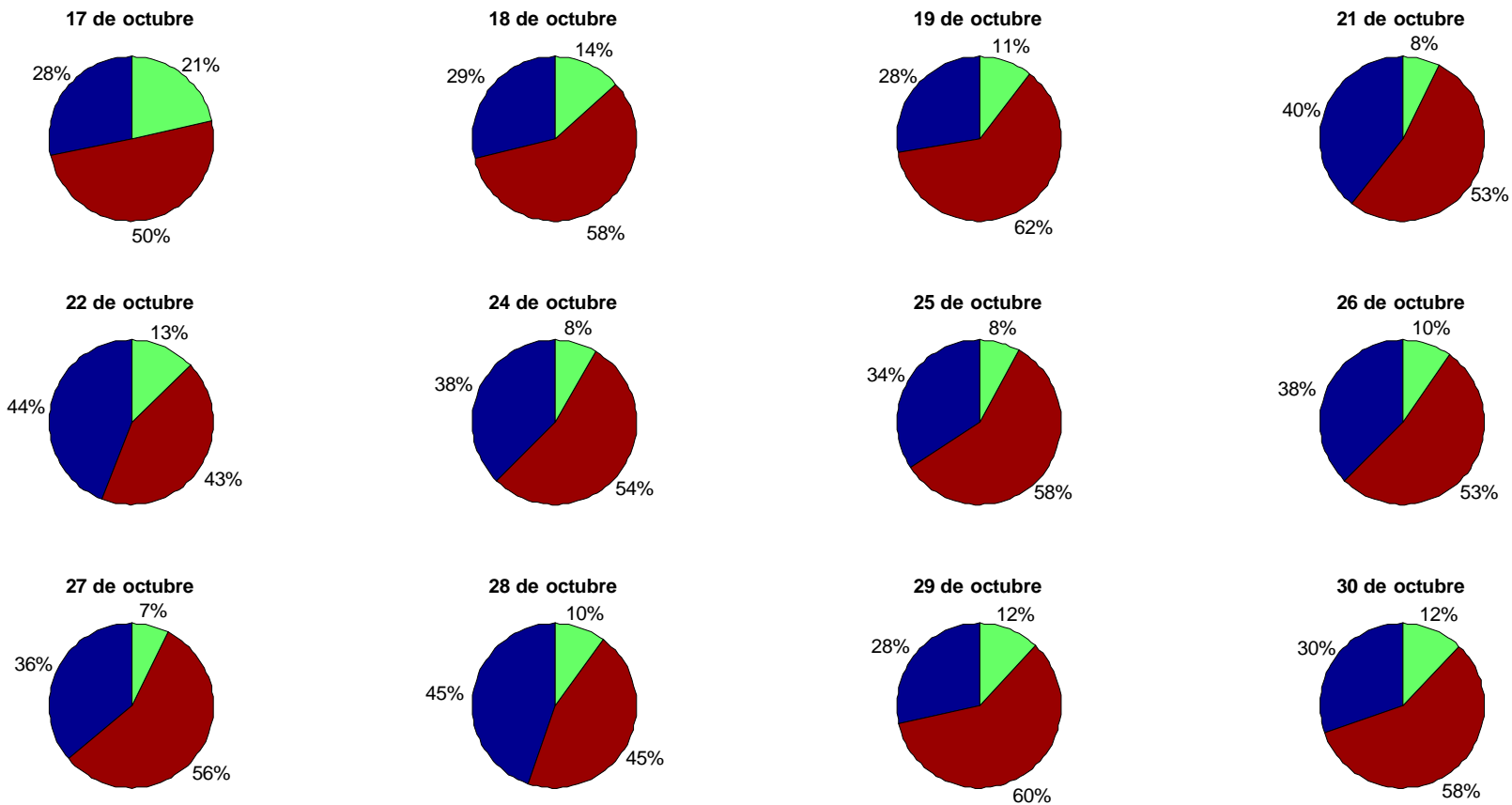


3er caso de estudio
Partículas primarias y secundarias

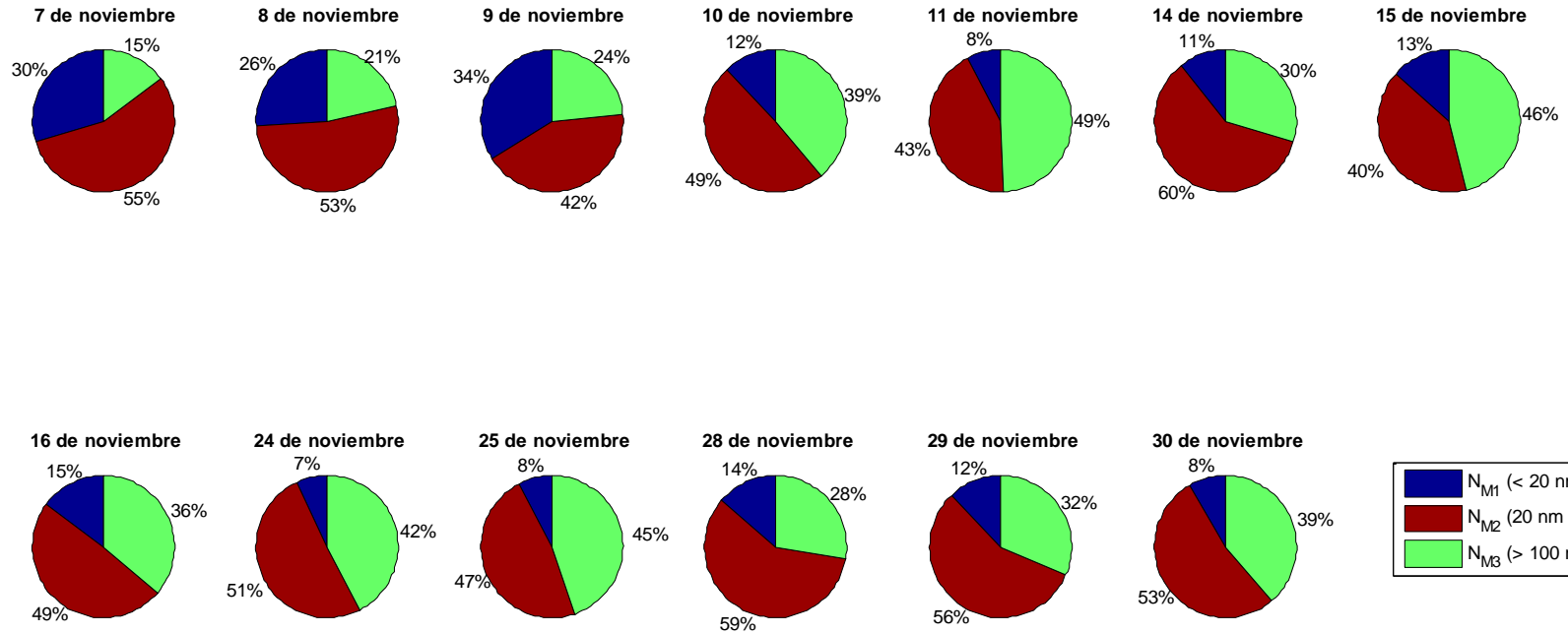


Anexo 4. Contribución en porcentaje de las concentraciones numéricas N_{M1} , N_{M2} y N_{M3} a la concentración numérica total N_T para los días medidos de octubre, noviembre y diciembre de 2016.

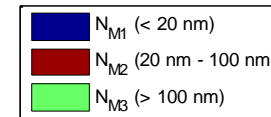
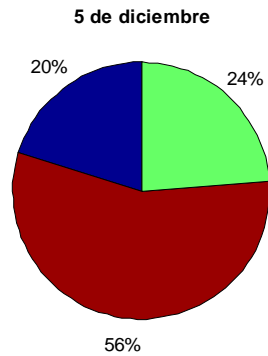
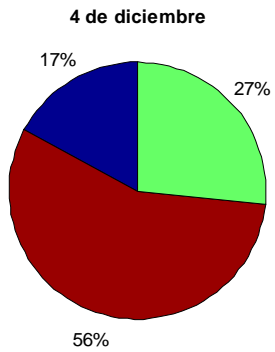
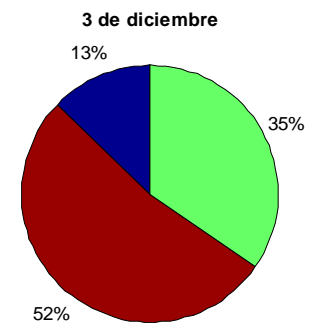
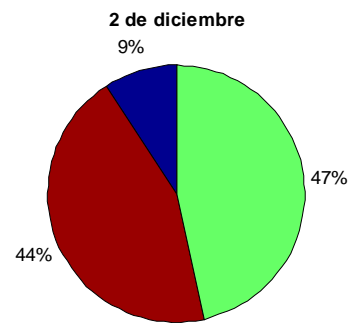
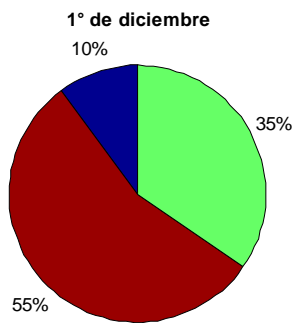
OCTUBRE 2016



NOVIEMBRE 2016

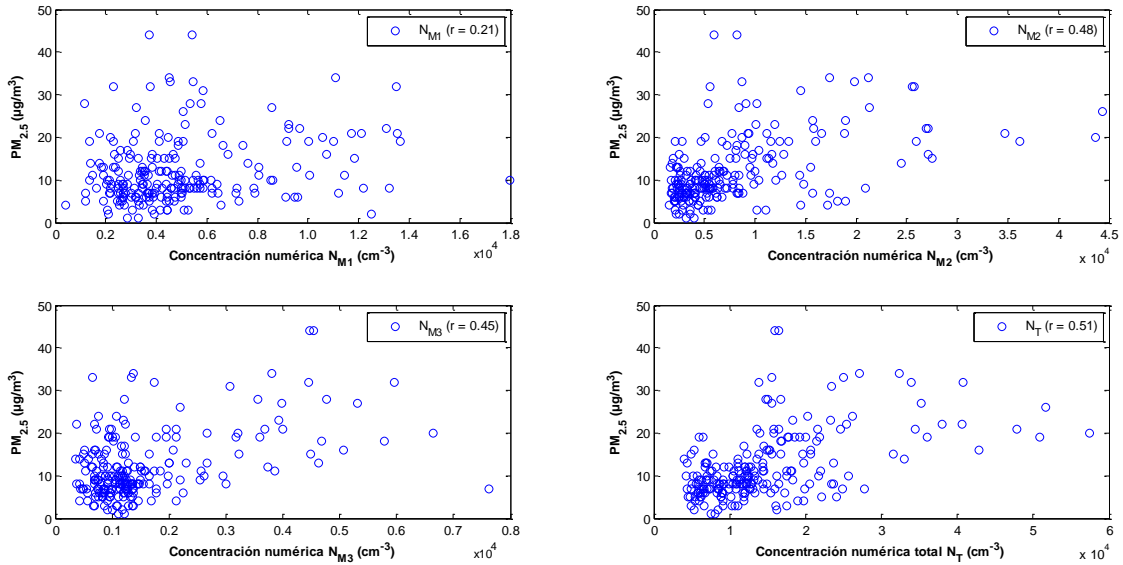


DICIEMBRE 2016

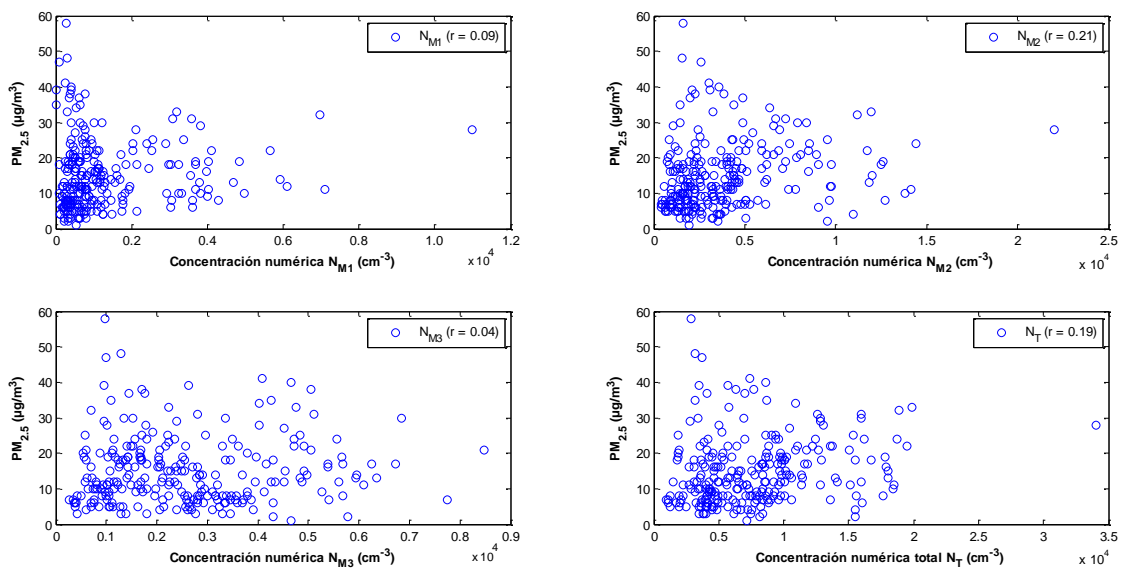


Anexo 5. Correlación entre la concentración másica $PM_{2.5}$ y las concentraciones numéricas N_{M1} , N_{M2} , N_{M3} y N_T para los días monitoreados de octubre, noviembre y diciembre de 2016.

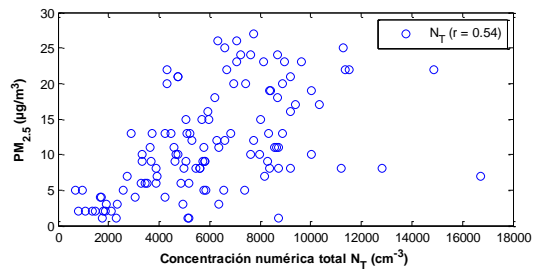
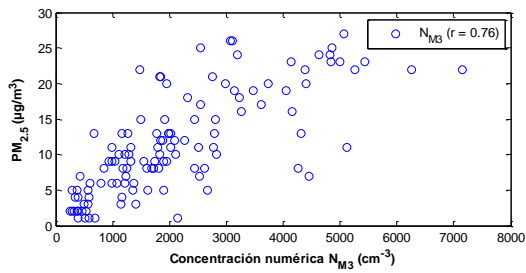
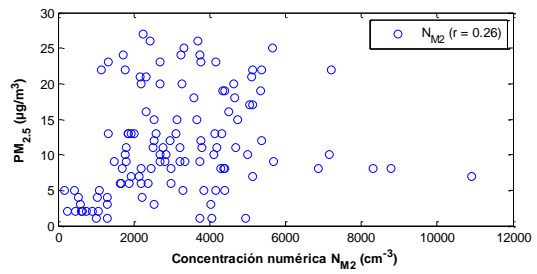
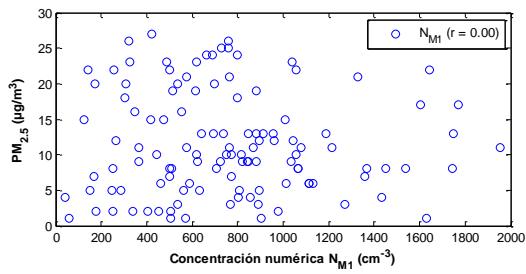
OCTUBRE 2016



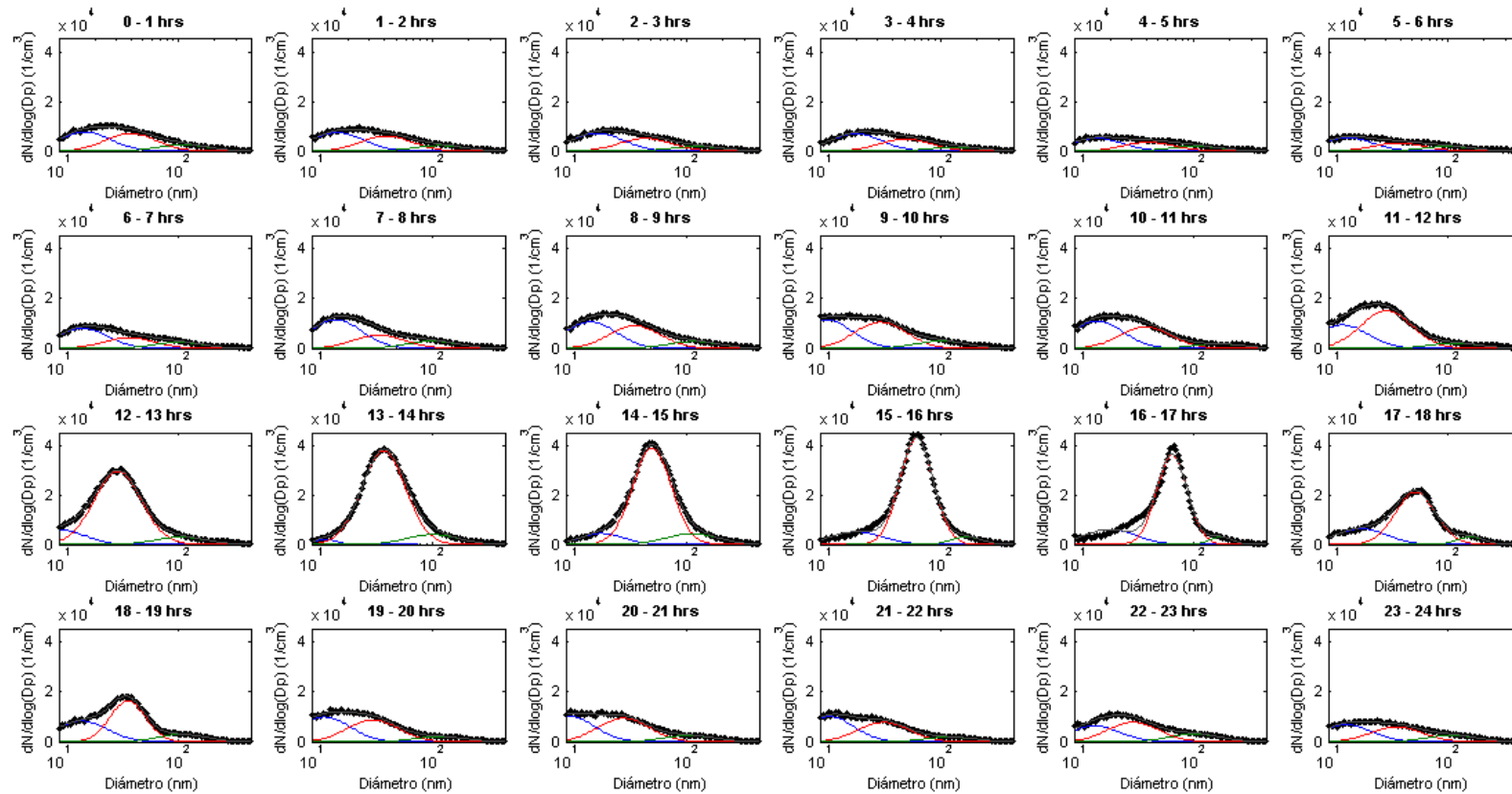
NOVIEMBRE 2016



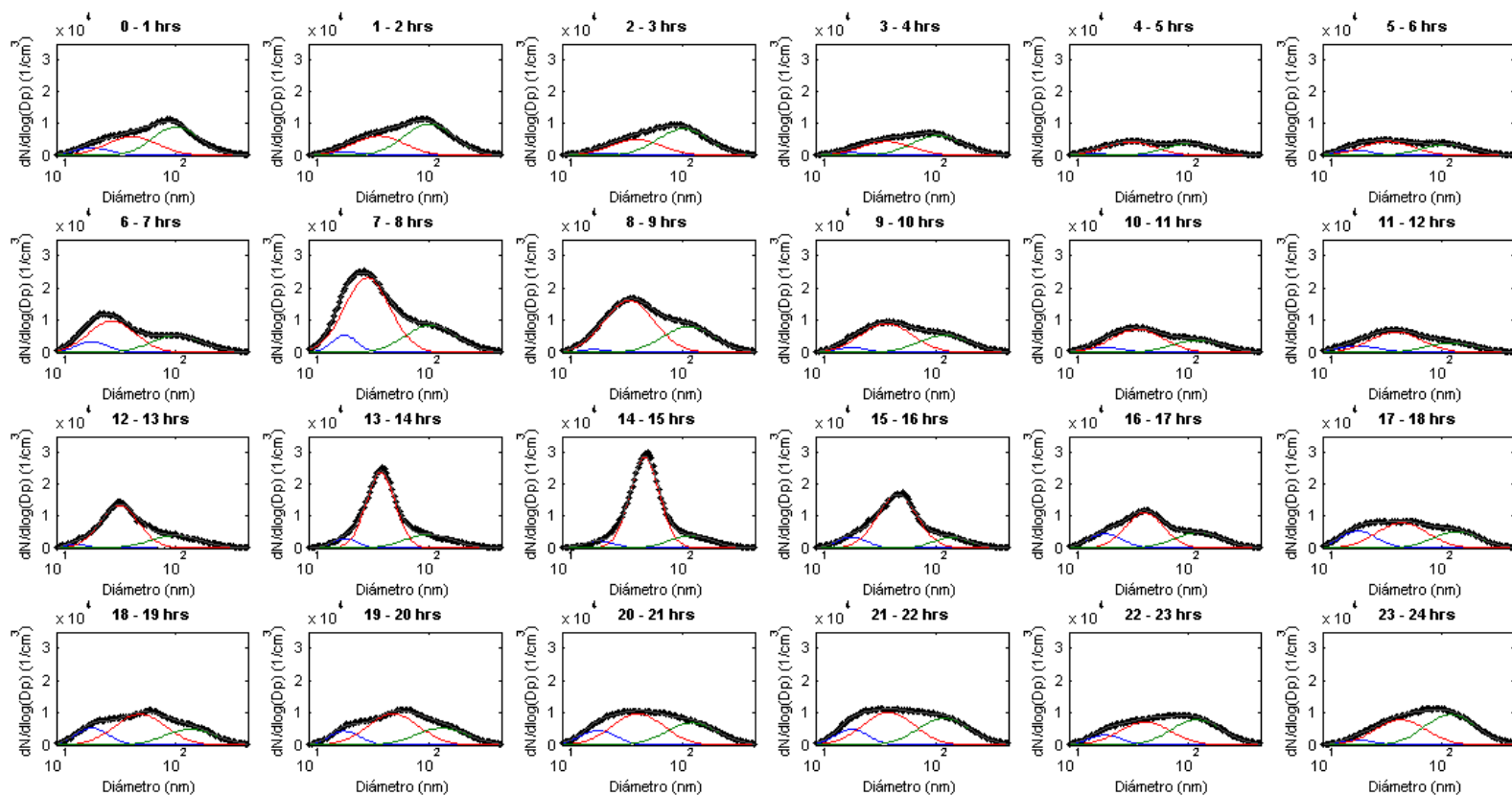
DICIEMBRE 2016



Anexo 6. Representación gráfica del ajuste matemático de las distribuciones de tamaño por hora para el día sábado 29 de octubre de 2016; en línea punteada están representados los datos experimentales, la línea azul es el Modo 1 (10 nm a 20 nm), la línea roja es el Modo 2 (20 nm a 100 nm), la línea verde el Modo 3 (100 nm a 400 nm) y la línea gris es la suma de las tres funciones.



Anexo 7. Representación gráfica del ajuste matemático de las distribuciones de tamaño por hora para el día jueves 1° de diciembre de 2016; en línea punteada están representados los datos experimentales, la línea azul es el Modo 1 (10 nm a 20 nm), la línea roja es el Modo 2 (20 nm a 100 nm), la línea verde el Modo 3 (100 nm a 400 nm) y la línea gris es la suma de las tres funciones.



REFERENCIAS

- Albrecht, B. (1989). Aerosols, Cloud Microphysics, and Fractional Cloudiness. *Science*, 245, 1227-1230.
- Alegría Campo, D. L. (2015). *Propiedades microfísicas de los aerosoles troposféricos derivadas de medidas de fotómetro solar y Lidar en el Valle de Aburrá* [Tesis de Maestría]. Universidad Nacional de Colombia.
- Alvarez Ospina, H. (2009). *Calidad del aire en una región cafetalera, Pancho Viejo, Veracruz* [Tesis de Maestría]. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Atkinson, R., Fuller, G., Anderson, H., y Armstrong, B. (2010). Urban ambient particles metrics and health: a time - series analysis. *Epidemiology*, 21(4), 501-511.
- Baumgardner, D., Raga, G., Kok, G., Rosas, I., Báez, A., y Novakov, T. (2000). On the evolution of aerosol properties at a mountain site above Mexico City. *Journal of Geophysical Research*, 105(D17), 22243-22253.
- Bourdrel, T., Bind, M.-A., Béjot, Y., Morel, O., y Argacha, J.-F. (2017). Cardiovascular effects of air pollution. *Archives of Cardiovascular Disease*, 1875-2136.
- Brown, D., Stone, V., Findlay, P., MacNee, W., y Donaldson, K. (2000). Increased inflammation and intracellular calcium caused by ultrafine carbon black is independent of transition metals or other soluble components. *Occupational and Environmental Medicine*, 57, 685-691.
- Brunekreef, B., y Forsberg, B. (2005). Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health. *European Respiratory Society*, 26(2), 309-318.
- Collins, D., Cocker, D., Richard, F., y John, S. (2004). The Scanning DMA Transfer Function. *Aerosol Science and Technology for Aerosol Research*, 38, 833-850.
- Curtis, J. (2009). Nucleation of atmospheric particles. *The European Physical Journal*, 1, 199-209.
- Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P. P., y Lehtinen, K. (2005). Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland. *Boreal Environment Research*, 10, 323-336.
- DEFRA. (2005). *Particulate Matter in the United Kingdom*. Recuperado de: uk-air.defra.gov-uk.
- Dunn, M., Jiménez, J., Baumgardner, D., Castro, T., McMurry, P., y Smith, J. (2004). Measurements of Mexico City nanoparticle size distributions: observations of new particle formation and growth. *Geophysical Research Letters*, 31, 1-4.
- Eržen, I., Otorepec, P., y Lesjak, V. (2013). *Ultrafine particles in ambient air and health*. Instituto de Protección a la Salud de Eslovenia. Recuperado de: okolje.maribor.si:81/okolje/domov.

- Fernández Camacho, R. (2011). *Origen y características de las partículas finas y ultrafinas en el aire ambiente de Huelva* [Tesis de Doctorado]. Universidad de Huelva.
- Figueruelo, J., y Dávila, M. (2004). *Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales*. Barcelona: Reverté.
- Friedlander, S. (2000). *Smoke, Dust, and Haze (Segunda ed.)*. Los Ángeles, California: Oxford University Press.
- García Martínez, R. (2007). *Determinación de metales pesados en la precipitación pluvial de una zona urbana y de una zona rural* [Tesis de Doctorado]. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Gómez, F., Sorribas, M., Alonso, E., Artiñano, B., Juncal, V., y Piñeiro, M. (2013). *Medio ambiente: partículas ultrafinas y sus instrumentos de medida*. Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial. Recuperado de: www.inta.es.
- Goodall, R., y Scheer, B. (1996). Selection of calibration particles for scanning surface inspection systems. *SPIE journals*, 2862, 104-118.
- Grana, M., Toschi, N., Vicentini, L., Pietroiusti, A., y Magrini, A. (2017). Exposure to ultrafine particles in different transport modes in the city in Rome. *Environmental Pollution*, 228, 201-210.
- Harrison, R. M., Shi, J. P., Xi, S., Khan, A., Mark, D., Kinnersley, R., y Yin, J. (2000). Measurement of number, mass and size distribution of particles in the atmosphere. *The Royal Society*, 358, 2567-2580.
- Hinds, W. (1999). *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles (Segunda ed.)*. Los Ángeles, California: Wiley.
- Hogrefe, O., y G., G. (2001). *Standar Operating Procedure (SOP) for field operation the Scanning Mobility Particles Sizer (TSI Model 3936)*. Atmospheric Science Research Center. Recuperado de: www.asrc.cestm.albany.edu.
- Hussein, T., Dal Maso, M., Petäjä, T., Koponen, I., Paatero, P., Aalto, P., . . . Kulmala, M. (2005). Evaluation of an automatic algorithm for fitting the particle number size distributions. *Boreal Environment Research*, 10, 337-355.
- Hussein, T., Puustinen, A., Aalto, P., Mäkelä, J., Hämeri, K., y Kulmala, M. (2004). Urban aerosol number size distributions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 391-411.
- INSTH. (2006). *CR-03/2006. Toma de muestras de aerosoles. Muestreadores de la fracción inhalable de materia particulada*.

- IPCC. (2001). *Climate Change 2001: IPCC Third Assessment Report*. Recuperado de: old.grida.no//climate/ipcc_tar/index.htm
- Johnson, B., Shine, K., y Forster, P. (2004). The semi-direct aerosol effect: Impact of absorbing aerosols on marine stratocumulus. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 130, 1407-1422.
- Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H., y Nieminen, T. (2013). Direct observations of atmospheric aerosol nucleation. *Science*, 339, 943-946.
- Kulmala, M., Riipinen, I., Sipilä, M., Manninen, H. (2007). Toward Direct Measurement of Atmospheric Nucleation. *Science*, 218, 89-92.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petaja, T., Dal Maso, M., Lauri, A., y Kerminen, V. (2004). Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Journal of Aerosol Science*, 35, 143-176.
- Kumar, P., Robins, A., Vardoulakis, S., y Britter, R. (2010). A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory controls. *Atmospheric Environment*, 44(39), 5035-5052.
- Kumar, P., Morawska, L., Birmili, W., Paasonen, P. (2014). Ultrafine particles in cities. *Environment International*, 66, 1-10.
- Letterman, R. (2001). *Development of a count performance evaluation procedure for on line particle counters used in drinking water treatment*. Syracuse University. Recuperado de: rdletter.mysite.syr.edu.
- Meraz, M., Rodríguez, E., Femat R., Echeverría J., Álvarez J., (2015). Statistical persistence of air pollutants (O_3 , SO_2 , NO_2 and PM_{10}) in Mexico City. *Physica A*, 427, 202-2017.
- Molina, M., y Molina, L. (2002). *Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment*. Cambridge: Springer Science + Business Media, B.V.
- Pavia, R. (2016). *Eficiencia de absorción de masa de carbono elemental y propiedades ópticas de partículas atmosféricas $PM_{2.5}$* [Tesis de Maestría]. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Penttinen, P., Timonen, K., Tittanen, P., Mirme, A., Ruuskanen, J., y Pekkanen, J. (2001). Ultrafine particles in urban air and respiratory health among adult asthmatics. *European Respiratory Society*, 17, 428-435.
- Peralta Rosales, O. A. (2001). *Determinación de carbón negro a partir de monóxido de carbono en la Ciudad de México* [Tesis de Maestría]. Universidad Nacional Autónoma de México.

- Peters, A., Wichmann, E., Tuch, T., Heunrich, J., y Heyder, J. (1997). Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 155, 1376-1383.
- Pilinis, C. (1995). Sensitivity of direct climate forcing by atmospheric aerosols to aerosol size and composition. *Journal of Geophysical Research*, 100(D9), 18739-18754.
- Pope III, C., y Dockery, D. (2006). Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *Air & Waste Management Association*, 56, 709-742.
- Ramanathan, V., Crutzen, J., Kiehl, T., y Rosenfeld, D. (2001). Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle. *Science's Compass*, 294, 2119-2124.
- Rodríguez, S., Van Dingenen R., Putaud J., Dell'Acqua A., Pey J., Querol, X., Alastuey, A., Chenery, S., Ho, K., Harrison, R. (2007). A study on the relationship between mass concentrations, chemistry and number size distribution of urban fine aerosols in Milan, Barcelona and London. *Atmospheric, Chemistry and Physics*, 7, 2217-2232.
- Ruuskanen, J., Tuck, T., Ten, H., Peters, A., Khlystov, A., Mirme, A., . . . Pekkanen, J. (2001). Concentrations of ultrafine, fine and PM_{2.5} particles in three European cities. *Atmospheric Environment*, 35, 3729-3738.
- Sarangji, B., Aggarwal, S., Gupta, P., (2017). Performance check of particle size standards within and after shelf-life using differential mobility analyzer. *Journal of Aerosol Science*, 103, 24-37.
- Schwarz, J., Gao, J., Spackman, J., Watts, L., Thomson, D., y Fahey, D. (2008). Measurement of the mixing state, mass and optical size of individual black carbon particles in urban and biomass burning emissions. *Geophysical Research Letters*, 35, 1-5.
- SEDEMA. (2016). *Inventario de Emisiones de la Ciudad de México 2014*. Ciudad de México: Secretaria del Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México.
- Seinfeld, J. (1986). *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*. Michigan: Wiley.
- Seinfeld, J. H., y Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change (Tercera ed.)*. Estados Unidos de América: Wiley.
- Sensidyne. (2000). *Gilian Gilibrator Operation and Service Manual*. Florida: Sensidyne.
- Stanier, C., Khlystov, A., y Pandis, S. (2004). Ambient aerosol size distributions and number concentrations measured during the Pittsburgh Air Quality Study (PAQS). *Atmospheric Environment*, 38, 3275-3284.
- Stolzenburg, M., y McMurry, P. (1991). An ultrafine aerosol condensation nucleus counter. *Aerosol Science and Technology*, 14, 48-65.

- Sun, Y., Zhou, X., y Wang, W. (2016). Aerosol size distributions during haze episodes in winter in Jinan, China. *Particuology*, 28, 77-85.
- TSI. (2010). *Operation and service manual. Scanning Mobility Particle Sizer*. Minnesota: Trust, Science, Innovation.
- TSI. (2013). *Operation and Service Manual. Condensation Particle Counter*. Minnesota: Trust, Science, Innovation.
- TSI. (2013). *Operation and service manual. General purpose water-based condensation particle counter*. Minnesota: Trust, Science, Innovation.
- TSI. (2013). *Operation and service manual. General purpose water-based Condensation Particle Counter Model 3787*. Minnesota: Trust, Science, Innovation.
- Twomey, S. (1974). Pollution and the Planetary Albedo. *Atmospheric Environment*, 8, 1251-1256.
- Vehkamäki, H., y Riipinen, I. (2012). Thermodynamics and kinetics of atmospheric aerosol particle formation and growth. *Chemical Society Reviews*, 41, 5160-5173.
- Vivas, M. (2007). *Cargadores de Aerosoles Submicrométricos: Cargador Bipolar Radiactivo de Baja Actividad y Cargador Unipolar Corona* [Tesis de Doctorado]. Universidad Carlos III de Madrid.
- Wang, X. (2002). *Optical particle counter (OPC) measurements and pulse height analysis (PHA) data inversion* [Tesis de Maestría]. University of Minnesota.
- Wehner, B., y Wiedensohler, A. (2003). Long term measurements of submicrometer urban aerosols: statistical analysis for correlations with meteorological conditions and trace gases. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 867-879.
- Whitby, K. H. (1978). The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment*, 12, 135-159.
- WHO. (2011). *World Health Organization*. Recuperado de: www.who.int.
- Wittmaack, K. (2007). In Search of the Most Relevant Parameter for Quantifying Lung Inflammatory Responseto Nanoparticle Exposure: Particle Number, Surface Area, or What? *Environmental Health Perspectives*, 115(2), 187-194.
- Woo, K., Chen, D., Pui, D., y McMurry, P. (2001). Measurement of Atlanta size distributions: observations of ultrafine particle events. *Aerosol Science and Technology*, 34, 75-87.
- Wu, Y.-L., Davidson, C., Dolske, D., y Sherwood, S. (1992). Dry deposition of atmospheric contaminants: the relative importance of aerodynamic, boundary layer, and surface resistances. *Aerosol Science and Techonology*, 16, 65-81.

Wu, Z., Hu, M., Lin, P., Liu, S., Wehner, B., y Wiedensohler, A. (2008). Particle number size distribution in the urban atmosphere of Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 42, 7967-7980.

Zhang, L., Gong, S., Padro, J., y Barrie, L. (2001). A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. *Atmospheric Environment*, 35, 549-560.