



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

COMBINACIÓN DEL MODELO EPA-PMF Y EL  
ANÁLISIS DE RADIOCARBONO PARA EL ESTUDIO  
DE FUENTES DE LA FRACCIÓN PM<sub>2.5</sub> DE  
AEROSOL DE LA CIUDAD DE MÉXICO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

OCTAVIO MANELIK RAMÍREZ APÁTIGA

TUTORA

DRA. CORINA SOLÍS ROSALES



CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd. Mx., 2022



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

*A mis padres.*

# Agradecimientos

A mi tutora, la Dra. Corina Solís Rosales por todo el tiempo y trabajo que ha dedicado a este proyecto y sobre todo por haber sido mi guía en este complicado proceso; su amistad y apoyo me permitieron entender mucho más a fondo la esencia del problema que en esta tesis se describe.

Al Dr. Miguel Ángel Martínez Carrillo por su total apoyo desde que inicié el servicio social, por las revisiones de esta tesis y sus valiosos consejos en mi trayectoria académica.

A la Dra. Elba Ortíz por las revisiones de este trabajo y todos los comentarios que lo enriquecieron.

A mis sinodales, Dr. Oscar Augusto Peralta Rosales, Dra. Carmen Grisela Méndez García, Dr. Miguel Ángel Martínez Carrillo, Dra. María Guadalupe Rodríguez Ceja, por la revisión de este trabajo.

A la Dra. María Rodríguez Ceja, Dra. Grisela Méndez, Fís. Arcadio Huerta y Técnico Sergio Martínez por sus valiosas enseñanzas y excelente calidad humana en todo el tiempo que pasé en el LEMA.

Al Dr. Javier Miranda Martín del Campo y Fís. Juan Carlos Pineda por los análisis de FRX.

A la Dra. Violeta Gómez por los análisis de FRX y Carbono 14.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), UNAM por su apoyo a través del proyecto IG100619.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo financiero del proyecto 314857 y el proyecto 315839.

A mis padres, Leonor y Manelik, y a mi hermano Sebastián; los tres responsables de la persona en la que me he convertido, este logro es tan mío como suyo.

A Karen por toda la ayuda y apoyo, no solo para el desarrollo de mi tesis, sino también para mi vida; eres mi mayor motivación.

A Mauricio, Fernando, Francisco, Diego, Carlos e Iván, mis grandes amigos, por acompañarme en este camino.

Al profesor José Ernesto Marquina por enseñarme con el ejemplo lo valioso de realizar apasionadamente la labor de un físico.

# Resumen

En este trabajo se aplicó el modelo de factorización de matriz positiva PMF desarrollado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés) a los datos de concentración de carbono orgánico, carbono elemental y otros 12 elementos traza de 39 muestras de filtros de  $PM_{2.5}$  que se colectaron en Ciudad Universitaria (UNAM) dentro de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) en cuatro campañas realizadas en 2015 y 2016. Con esto, se logró identificar 4, 5 y 6 fuentes de emisión de contaminantes atmosféricos, su variación temporal y se determinó el porcentaje de contribución a la materia-particulada menor a  $2.5\mu m$ .

Adicionalmente, se utilizó el análisis de carbono 14 de la fracción de carbono orgánico en los filtros para identificar y cuantificar el aporte de los precursores fósiles y no fósiles. Al realizar la misma separación con las fuentes obtenidas por el modelo PMF y comparar los resultados se concluyó que los casos de 5 y 6 factores son los que describen de mejor manera el comportamiento de los aerosoles contaminantes en esta zona debido a la amplia coincidencia entre los dos análisis realizados.

# Abstract

In this work, the positive matrix factorization model PMF developed by the U.S. Environmental Protection Agency (EPA for its acronym) was applied to the concentration data of organic carbon, elemental carbon and 12 other trace elements from 39 PM<sub>2.5</sub> samples collected in Ciudad Universitaria (UNAM) within Mexico City in four campaigns conducted in 2015 and 2016. With this, 4, 5 and 6 sources of air pollutant emissions were identified and the percentage contribution to particulate-matter of less than 2.5 $\mu$ m as well as the temporal variation of each was determined.

Additionally, carbon 14 analysis of the organic carbon fraction of the filters was used to identify and quantify the contribution of fossil and non-fossil precursors. By performing the same separation with the sources obtained by the PMF model and comparing the results, it was concluded that the cases of 5 and 6 factors are the ones that best describe the behavior of pollutant aerosols in this area due to the wide overlap between the two analyses performed.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>II</b>
<b>Resumen</b>	<b>IV</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>Introducción</b>	<b>xv</b>
<b>1. Antecedentes</b>	<b>1</b>
1.1. Aerosoles . . . . .	1
1.2. Materia Particulada PM <sub>2.5</sub> . . . . .	2
1.3. Carbono Elemental y Orgánico . . . . .	3
1.4. Ciclo del Carbono . . . . .	3
1.5. Radiocarbono . . . . .	6
1.5.1. Contexto Histórico . . . . .	6
1.5.2. Carbono 14 . . . . .	6



1.5.3.	El Contenido de Carbono 14 Después de las Pruebas Nucleares.	10
1.5.4.	Espectrometría de Masas con Aceleradores . . . . .	11
1.6.	Modelos de Receptores . . . . .	12
1.6.1.	Factorización de Matriz Positiva (PMF) . . . . .	14
<b>2.</b>	<b>Justificación y Objetivos</b>	<b>16</b>
2.1.	Justificación . . . . .	16
2.2.	Objetivo General . . . . .	17
2.3.	Objetivos Específicos . . . . .	17
<b>3.</b>	<b>Metodología</b>	<b>18</b>
3.1.	Descripción del Sitio de Muestreo . . . . .	18
3.1.1.	Ciudad de México . . . . .	18
3.1.2.	Ciudad Universitaria . . . . .	20
3.1.3.	Parámetros Meteorológicos . . . . .	21
3.2.	Composición de Aerosoles . . . . .	21
3.2.1.	Carbono Total . . . . .	22
3.2.2.	Carbono Elemental y Orgánico . . . . .	23
3.2.3.	Fluorescencia de Rayos X . . . . .	24
3.3.	Modelo PMF . . . . .	26
3.3.1.	Corrida Base . . . . .	28

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	VIII
3.3.2. Análisis Estadístico . . . . .	30
3.4. Carbono 14 . . . . .	32
3.4.1. Grafitización de Muestras . . . . .	32
3.4.2. Espectrometría de Masas con Aceleradores (EMA) . . . . .	34
3.4.3. Obtención de Porcentaje de Carbono Moderno (pMC) . . . . .	38
3.5. Carbono Contemporáneo y Carbono Fósil . . . . .	38
<b>4. Resultados</b>	<b>40</b>
4.1. PMF . . . . .	40
4.1.1. Corrida Base . . . . .	40
4.1.2. Variación Temporal . . . . .	58
4.1.3. Análisis Estadístico . . . . .	60
4.2. Carbono Contemporáneo y Carbono Fósil . . . . .	63
<b>5. Conclusiones</b>	<b>67</b>

# Índice de figuras

1.1. Diagrama del Ciclo de Carbono (Tomada de <a href="https://encolombia.com/medio-ambiente/interes-a/ciclo-del-carbono/">https://encolombia.com/medio-ambiente/interes-a/ciclo-del-carbono/</a> ) . . . . .	5
1.2. Diagrama sobre la producción de radiocarbono (Tomada de <a href="https://malagabay.wordpress.com/2014/05/22/carbon-14-willards-world/">https://malagabay.wordpress.com/2014/05/22/carbon-14-willards-world/</a> ). . . . .	9
1.3. Diagrama del pico de la bomba en el hemisferio norte (Curva verde NH2) y en México (Curva azul). . . . .	11
3.1. Vista de la zona sur de la Ciudad de México tomada desde la región del Ajusco. . . . .	18
3.2. Ubicación del sitio de muestreo de Ciudad Universitaria. 19°19'35.0" N, 99°10'34.0" O, CDMX. (Google Maps). . . . .	20
3.3. Parámetros climatológicos en la Ciudad de México durante el tiempo de muestro de acuerdo a los Resúmenes Mensuales de Temperaturas y Lluvia 2015, 2016 y 2017 del Servicio Meteorológico Nacional. . . . .	21
3.4. Figura del analizador elemental (AE) Vario Micro Cube (Tomada de <a href="https://www.elementar.com/en/about-us/history">https://www.elementar.com/en/about-us/history</a> ) . . . . .	23

3.5. Equipo automatizado de grafitización AGE III (Tomada de <a href="https://www.ionplus.ch/age3">https://www.ionplus.ch/age3</a> ) . . . . .	33
3.6. Diagrama del sistema de EMA HVE 1MV. . . . .	34
3.7. Diagrama de Fuente de Iones (Aragón Navarro, 2014) . . . . .	35
3.8. Descripción de Trayectoria Iónica en Lente Einzel (Navarro, 2014) . . . . .	36
4.1. Cambio en valores de Q para 4, 5 y 6 factores . . . . .	41
4.2. Diagrama de dispersión de las contribuciones de $PM_{2.5}$ medidas contra las observadas para 4 factores . . . . .	44
4.3. Diagrama de dispersión de las contribuciones de $PM_{2.5}$ medidas contra las observadas para 5 factores . . . . .	45
4.4. Diagrama de dispersión de las contribuciones de $PM_{2.5}$ medidas contra las observadas para 6 factores . . . . .	45
4.5. Variación temporal de las contribuciones de $PM_{2.5}$ medidas contra las observadas para 4 factores . . . . .	46
4.6. Variación temporal de las contribuciones de $PM_{2.5}$ medidas contra las observadas para 5 factores . . . . .	47
4.7. Variación temporal de las contribuciones de $PM_{2.5}$ medidas contra las observadas para 6 factores . . . . .	47
4.8. Perfiles de contribución para PMF con 4 factores . . . . .	48
4.9. Perfiles de contribución para PMF con 5 factores . . . . .	49
4.10. Perfiles de contribución para PMF con 6 factores . . . . .	50
4.11. Perfiles de contribución para PMF con 4 factores por fuente emisora . . . . .	52

4.12. Perfiles de contribución para PMF con 5 factores por fuente emisora .	52
4.13. Perfiles de contribución para PMF con 6 factores por fuente emisora .	53
4.14. Porcentaje de concentración en el que cada especie contribuye a cada uno de los 4 factores . . . . .	53
4.15. Porcentaje de concentración en el que cada especie contribuye a cada uno de los 5 factores . . . . .	54
4.16. Porcentaje de concentración en el que cada especie contribuye a cada uno de los 6 factores . . . . .	54
4.17. Diagrama circular con la contribución de cada uno de los 4 Factores a las partículas $PM_{2.5}$ . . . . .	55
4.18. Diagrama circular con la contribución de cada uno de los 5 Factores a las partículas $PM_{2.5}$ . . . . .	56
4.19. Diagrama circular con la contribución de cada uno de los 6 Factores a las partículas $PM_{2.5}$ . . . . .	56
4.20. Variación temporal de la contribución normalizada de 4 factores . . .	58
4.21. Variación temporal de la contribución normalizada de 5 factores . . .	58
4.22. Variación temporal de la contribución normalizada de 6 factores . . .	59
4.23. Comparación del porcentaje de contribución al CO de fuentes fósiles medidas con $C^{14}$ y las medidas con PMF para 5 y 6 factores considerando como fuentes fósiles a los factores (F1 + F2) para el de 5 factores y (F1 + F2 + F5) para 6 factores . . . . .	64

4.24. Comparación del porcentaje de contribución de fuentes no-fósiles medidas con  $C^{14}$  y las medidas con PMF para 5 y 6 factores considerando como fuentes no-fósiles a los factores (F3 + F5) para el de 5 factores y (F4 + F6) para 6 factores . . . . . 65

4.25. Comparación del porcentaje de contribución de fuentes no-fósiles medidas con  $C^{14}$  y las medidas con PMF para 5 y 6 factores considerando como fuentes no-fósiles a los factores (F3 + F4 + F5) para el de 5 factores y (F3 + F4 + F6) para 6 factores . . . . . 65

# Índice de tablas

3.1. $PM_{2.5}$ y composición química de las dos campañas de 2015 con promedio, media y desviación estándar de cada elemento. . . . .	25
3.2. $PM_{2.5}$ y composición química de las dos campañas de 2016 con promedio, media y desviación estándar de cada elemento. . . . .	26
4.1. Valores Q obtenidos en las corridas del modelo base y de forma experimental.	41
4.2. Valores del coeficiente de Pearson para cada elemento, para 4 5 y 6 factores. . . . .	43
4.3. Asignación de fuente emisora a factor encontrado por PMF para el caso de 4 Factores. . . . .	51
4.4. Asignación de fuente emisora a factor encontrado por PMF para el caso de 5 Factores. . . . .	51
4.5. Asignación de fuente emisora a factor encontrado por PMF para el caso de 6 Factores. . . . .	51
4.6. Comparación entre los resultados obtenidos para el aporte a las masas de $PM_{2.5}$ en este trabajo con PMF para 5 y 6 factores y los obtenidos en Vega et al. (2009) . . . . .	57

4.7. Porcentaje de correlación entre los factores de corridas BS y los factores de corrida base para PMF de 4 factores. . . . .	60
4.8. Porcentaje de correlación entre los factores de corridas BS y los factores de corrida base para PMF de 5 factores. . . . .	60
4.9. Porcentaje de correlación entre los factores de corridas BS y los factores de corrida base para PMF de 6 factores. . . . .	60
4.10. Resumen del análisis estadístico DISP para 4 factores. . . . .	61
4.11. Resumen del análisis estadístico DISP para 5 factores. . . . .	61
4.12. Resumen del análisis estadístico DISP para 6 factores. . . . .	61
4.13. Comparación del aporte de fuentes fósiles al CO (en %). Obtenido con el modelo PMF y con Carbono 14. Fuentes F1 y F2 para 5 factores y fuentes F1, F2 y F3 para 6 factores. . . . .	63
4.14. Comparación del aporte de fuentes no fósiles al CO (en %). Obtenido con el modelo PMF y con Carbono 14. Fuentes F3 y F5 para 5 factores y fuentes F4 y F6 para 6 factores. . . . .	64



# Introducción

En las últimas décadas, el problema de la calidad del aire en la Zona Metropolitana del Valle de México, en especial en la Ciudad de México ha sido persistente, de interés público y tema prioritario de investigación, ya que este trae consigo, además de problemas ambientales, problemas a la salud de la población.

La materia particulada suspendida en el aire, tanto de fuentes antropogénicas como naturales, es responsable de una fracción importante de los contaminantes atmosféricos. Además, cuando las partículas tienen un tamaño menor a  $2.5\mu m$  ( $PM_{2.5}$ ), se considera como uno de los contaminantes más dañinos para la salud dado que, dependiendo de la cantidad y el tiempo de exposición, puede ocasionar desde enfermedades respiratorias comunes hasta complicaciones graves que ultimarían en una muerte prematura.

Para generar una estrategia que combata la contaminación del aire eficientemente es necesario obtener información sobre las fuentes contaminantes y la cantidad en que estas contribuyen a los niveles de contaminación del ambiente.

En este trabajo se abordó el estudio de los aerosoles atmosféricos de la Ciudad de México a través del empleo de un modelo de receptores. El uso de estos modelos permite determinar el número de fuentes de emisión de aerosoles, el perfil de composición química de cada fuente y la cantidad con que cada fuente contribuye a los aerosoles. Adicionalmente se aplicó el análisis del carbono 14 de la fracción carbonosa de los aerosoles para determinar el aporte relativo de fuentes de origen fósil y no fósil.

El modelo de receptores usado en este trabajo, la Factorización de Matriz Positiva (PMF) es una de las formas de aproximarse a obtener información sobre las fuentes contaminantes. Su uso se ha incrementado desde el 2006 pues, al ser un modelo de receptores basado en análisis multivariado, a partir de información básica previa de las fuentes contaminantes, es posible identificar el número de factores, el perfil de especies de cada fuente, y la cantidad de masa aportada por cada factor a cada muestra individual que sea analizada.

Además de la identificación de fuentes de emisión a través del modelo PMF, el análisis de carbono 14 contenido en los aerosoles permite identificar el origen fósil o moderno de las partículas carbonosas brindando también información sobre las fuentes emisoras. En este contexto la técnica de espectrometría de masas con aceleradores con la que cuenta el Laboratorio Nacional de Espectrometría de Masas con Aceleradores (LEMA) del Instituto de Física de la UNAM, permite analizar el carbono 14 presente en muestras muy pequeñas (desde 50  $\mu\text{g}$  de carbono), por lo que es ideal para el análisis de aerosoles atmosféricos. La combinación del empleo de PMF con el análisis de carbono 14, permite por un lado identificar fuentes de emisión y por otro determinar con precisión la contribución de fuentes fósiles y no fósiles (modernas) de carbono. En este trabajo el modelo PMF se empleó para analizar las características generales de los aerosoles y el aporte de las fuentes al carbono orgánico se abordó con dos enfoques, comparando los resultados obtenidos con el modelo PMF con aquellos obtenidos mediante el análisis del carbono 14 contenido en los mismos filtros. El uso de modelos de receptores como el PMF en combinación con carbono 14 pueden ser aplicados en el futuro, en otras áreas urbanas de México y para materia particulada de mayor tamaño, por ejemplo  $\text{PM}_{2.5}$ .

# Antecedentes

## 1.1. Aerosoles

Se conoce como aerosol a las partículas sólidas o líquidas que se encuentran suspendidas en el aire y se clasifican por su tamaño aerodinámico. Además, existen dos clasificaciones secundarias sin considerar sus componentes. La primera es a partir de su fuente de origen, siendo los antropogénicos aquellos formados como consecuencia de la interacción del hombre con el ambiente, como la quema de combustible, y los biogénicos aquellos que no requieren de dicha interacción para generarse, tales como el polvo mineral resultante de la erosión de los suelos ya sea por viento o por el paso de automóviles. La segunda forma de clasificarlos es a partir de su manera de ser creados, dividiéndolos así en primarios, aquellos que son emitidos ya como partículas, y secundarios, los que se forman en la atmósfera como procesos de conversión gas-partícula (Seinfeld & Pandis, 2016).

El tipo de fuentes, la cantidad de emisiones y la meteorología son sólo algunos de los factores que determinan la composición y cantidad de aerosoles que se tendrán en una región y tiempo específica (Belis et al., 2014). No es una sorpresa que al cambiar, aunque sea ligeramente, el tiempo o el sitio de estudio se observen distintos aerosoles con diferentes concentraciones.

Los aerosoles suelen dividirse también según la región de la que provienen, dando así denominación a los aerosoles rurales, marinos y urbanos, entre otros. Los

aerosoles urbanos se originan principalmente a partir de las emisiones realizadas por la industria, los medios de transporte y generadores de energía. Estos tienden a tener mayor concentración de partículas finas de diámetro menor a  $0.1\mu\text{m}$  en zonas cercanas a la fuente de emisión. Sin embargo, dicha concentración disminuye a medida que se aleja la fuente.

## 1.2. Materia Particulada $\text{PM}_{2.5}$

La materia particulada, PM por sus siglas en inglés, se refiere a las partículas, sólidas o líquidas, en suspensión en diversos tamaños, formas, composición química, solubilidad, y diversas fuentes de origen.  $\text{PM}_{2.5}$  representan entonces a las partículas cuyo tamaño alcanza un diámetro aerodinámico máximo de  $2.5\mu\text{m}$ . Se ha determinado que en áreas urbanas el carbono elemental y orgánico pueden llegar a representar hasta el 30-50% del total de  $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_{10}$  (Putaud et al. 2004). Estas han sido de especial interés debido a que la exposición a estas partículas afecta a la salud, principalmente con afecciones cardiovasculares y respiratorias y en casos graves pueden provocar la muerte (Pope III et al., 2006).

El tamaño de la materia particulada es inversamente proporcional al riesgo que representa para la salud humana por lo tanto los  $\text{PM}_{2.5}$  tienen el potencial para causar mayor daño que los  $\text{PM}_{10}$ , por ejemplo. La exposición a estas partículas puede causar enrojecimiento de ojos e irritación de nariz y garganta para aquellas que representan una exposición superficial; sin embargo, aquellas que por su tamaño microscópico son capaces de ingresar a los pulmones, pueden provocar severas afecciones respiratorias, e incluso penetrar al torrente sanguíneo, afectando así el corazón además de los pulmones. En algunos casos dichas afecciones pueden tener como resultado una muerte prematura (Pope III et al., 2006).

### 1.3. Carbono Elemental y Orgánico

Una fracción de la materia particulada está compuesta por las partículas carbonosas denominadas carbono total (CT) que, a su vez, por las diferencias encontradas en comportamiento químico y termodinámico, es común dividirlo en dos, carbono elemental y orgánico (CE y CO respectivamente) (Szidat et al., 2004).

El carbono elemental es originado a partir de procesos de combustión incompletos, sin embargo, las condiciones bajo las cuales son realizadas hacen que las tasas de emisión de éste no sean constantes. En zonas urbanas se observa una gran cantidad de CE proveniente de la combustión en motores Diésel (McLaughlin et al., 2020), generalmente vehículos sin control de emisión, seguido por la quema de biomasa.

El CO tiene su origen en quema de biomasa y emisiones de bio-aerosoles, aunque una parte importante proviene también de la quema de combustibles fósiles. Este tipo de carbono puede ser emitido directamente, como gases o aerosoles (denominados primarios) o bien, ser resultado de reacciones químicas que oxidan los componentes orgánicos para realizar un proceso de conversión gas-partícula como es el caso de los aerosoles orgánicos secundarios (Belis et al., 2014).

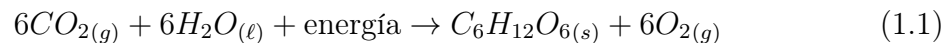
### 1.4. Ciclo del Carbono

En la Tierra es posible encontrar al carbono en distintas formas dependiendo de en qué parte de su ciclo se encuentra. El carbono es el componente principal de los organismos vivos de la Tierra. El dióxido de carbono  $CO_2$  es el cuarto gas más abundante en la atmósfera terrestre. En un intento por tratar de simplificar el ciclo del carbono se ha dividido en dos, el ciclo lento y el rápido, ambos iniciando en el  $CO_2$  gaseoso en la atmósfera.

El ciclo de carbono lento es caracterizado por tener un contacto mínimo con

seres vivos. Este empieza cuando el  $CO_2$  atmosférico se combina con gotas de lluvia, formando un compuesto ácido, para ser precipitado a la superficie terrestre. Este compuesto se adentra en la litosfera y, dada su característica ácida, a su paso va disolviendo rocas que liberan iones de  $K$ ,  $Mg$  y  $Ca$ . Estos iones son arrastrados por ríos hacia los mares donde formarán carbonatos, por ejemplo, carbonato de calcio  $Ca(HCO_3)_2$ , con los que organismos marinos formarán sus conchas. A la muerte de estos organismos, las conchas formarán parte del suelo marino y a través de procesos geoquímicos se irá incorporando a las capas terrestres. Una vez que se encuentra dentro de las capas, este es liberado a la atmósfera de nuevo por erupciones volcánicas en forma de  $CO$ . Es hasta este último paso donde el humano ha llegado a interferir con dicho ciclo pues en la extracción de combustibles fósiles como petróleo y gas también se puede liberar a la atmósfera el carbono.

El ciclo rápido es el que tiene interacción directa con los seres vivos. Inicia cuando las plantas, al realizar el proceso de fotosíntesis, transforman el dióxido de carbono gaseoso de la atmósfera en oxígeno y azúcares como se muestra en la ecuación 1.1 (Seinfeld & Pandis, 2016).



Donde  $CO_2$  representa al dióxido de carbono gaseoso en la atmósfera,  $H_2O$  agua,  $C_6H_{12}O_6$  glucosa,  $O_2$  el oxígeno y la energía proviene de los fotones que llegan desde el sol.

El carbono entra al resto de los seres vivos al alimentarse de las plantas y se utiliza la glucosa para procesos biológicos. Una parte del carbono regresa a la atmósfera como deshecho de la respiración, tanto de animales como plantas, en forma de  $CO_2$ . La otra se integra al organismo y se utiliza para la síntesis de proteínas, azúcares y componentes de carbono para formar piel, dientes y huesos entre otras estructuras. Al morir, el carbono regresa a la atmósfera a través del proceso de descomposición de los cuerpos.

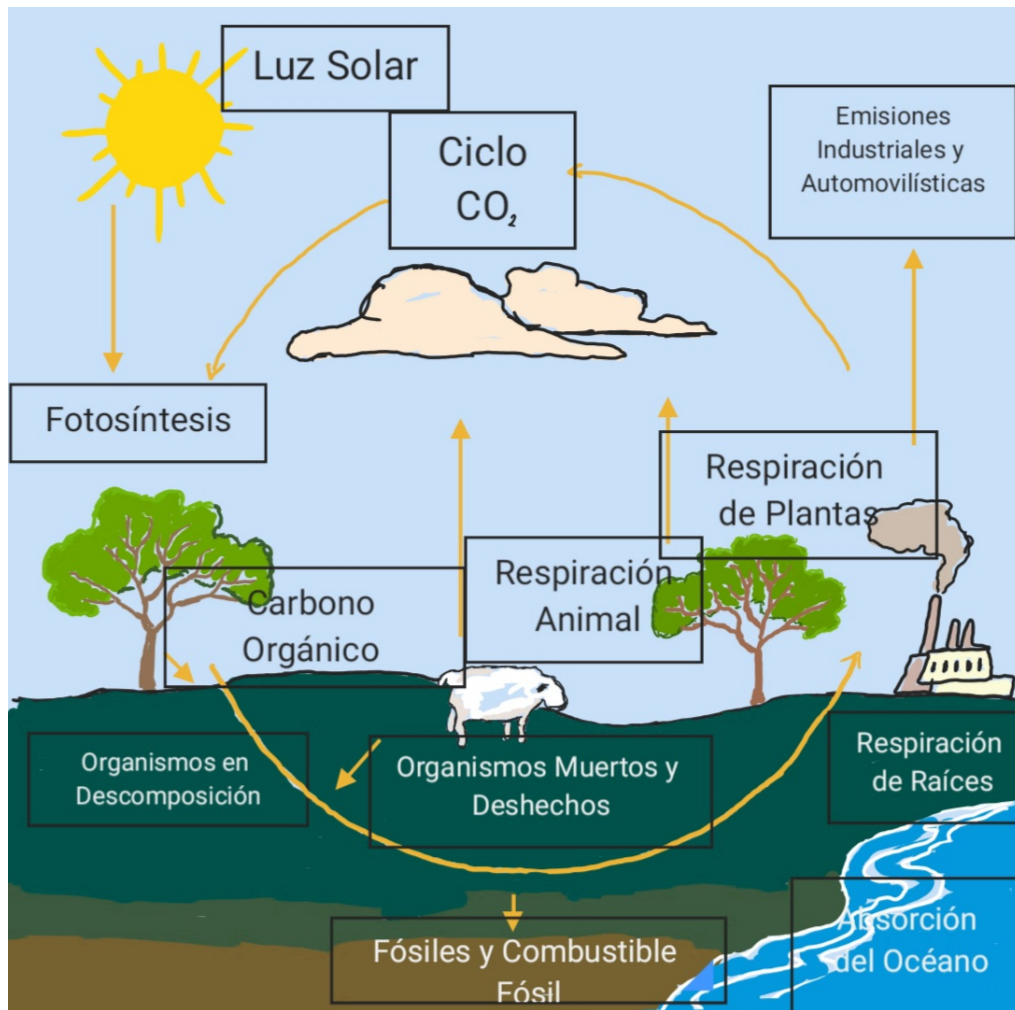


Figura 1.1: Diagrama del Ciclo de Carbono (Tomada de <https://encolombia.com/medio-ambiente/interes-a/ciclo-del-carbono/>)

Al estudiar el ciclo rápido del carbono se observa que este ingresa y sale de los organismos vivos mientras permanecen vivos, esto es, hay un equilibrio dinámico. Es por esto que la premisa de la cual se parte para el análisis y datación con carbono 14, es que su concentración en los seres vivos es idéntico al de la atmósfera. Al morir, se detiene el intercambio, se rompe el equilibrio y las concentraciones de carbono 14 se fijan a la vez que su concentración comienza a decaer. Este es el principio del uso de carbono 14 para la datación de compuestos orgánicos.

## 1.5. Radiocarbono

### 1.5.1. Contexto Histórico

El químico estadounidense Willard F. Libby desarrolló el método de datación de compuestos orgánicos a partir de su contenido de carbono 14 y con una incertidumbre de entre 200 y 300 años. Este fue el final de una serie de investigaciones que empezó con el estudio de los efectos que los rayos cósmicos podrían tener en la atmósfera terrestre (Currie, 2004).

Libby en 1946 postuló la existencia del carbono 14 así como su cualidad de isótopo cosmogénico y, aunque no fue posible detectarlo en compuestos vivos hasta algunos meses después, su trasfondo como químico le indicaba que no deberían existir restricciones para esto. Fue hasta 1955 cuando presentó el primer método de datación junto con casi 1000 muestras ya fechadas (Currie, 2004). Este método consideraba la actividad presente e inicial de la muestra a partir del conocimiento previo de la vida media del radiocarbono. El trabajo fue apoyado por arqueólogos que dieron validez a sus estimaciones, así como por físicos que mejoraron la técnica de detección de la actividad del radiocarbono con decaimiento tipo  $\beta$  (Libby, 1947).

Actualmente, con la implementación de espectrometría de masas con aceleradores, es posible fechar utilizando carbono 14 a partir de masas cada vez más pequeñas y obtener incertidumbres de una centésima parte de las que llegó a obtener Libby. El legado que empezó hace 74 años y la vigencia que tiene, fue reconocido a través del premio Nobel en química que se otorgó a Libby en 1960 (Currie, 2004).

### 1.5.2. Carbono 14

Se conocen como isótopos a átomos del mismo elemento con distinto número de neutrones. Para el caso del carbono existen los isótopos carbono 12, carbono 13 y



carbono 14, todos con 6 protones y 6 electrones, el cambio en su estructura atómica radica en el número de neutrones, siendo este de 6, 7 y 8 respectivamente. Aunque en la naturaleza es posible encontrar a estos tres isótopos del carbono, sólo el carbono 14 es inestable y decae emitiendo una partícula beta, por esto se le conoce como radiocarbono.

El isótopo de carbono 14 se forma en la atmósfera superior, consecuencia del choque de neutrones de rayos cósmicos con átomos de nitrógeno como se muestra en la ecuación 1.2. La colisión desprende un protón y genera el carbono 14.



Donde  $n$  representa a un neutrón proveniente de rayos cósmicos,  ${}_7^{14}N$  al nitrógeno que se encuentra en la atmósfera,  ${}_6^{14}C$  el carbono 14 formado y  $p$  el protón que se libera después del choque.

El carbono recién formado reacciona con el oxígeno molecular de la atmósfera y forma  ${}^{14}\text{CO}_2$  que entra al ciclo del carbono y se incorpora al tejido de las plantas mediante la fotosíntesis. De esta forma entra como parte de la cadena alimenticia a todos los seres vivos del planeta y, aunque no se descarta que también sea posible que entre mediante la respiración alguna parte de  ${}^{14}\text{CO}_2$ , esta última es demasiado baja como para que sea considerable.

La relación de 1 átomo de carbono 14 por cada  $10^{12}$  átomos de carbono 12 se conserva al formar el dióxido de carbono y por tanto al entrar a la biósfera. Es por esto que puede considerarse que los niveles de carbono 14 en seres vivos son comparables con los de la atmósfera.

El proceso de radiación que ocurre en el radiocarbono se conoce como radiación tipo beta y se describe en la ecuación 1.3 (Gómez et al., 2018).



Donde  ${}^{14}_6\text{C}_8$  representa el carbono 14 al que ocurre el decaimiento,  ${}^{14}_7\text{N}_7$  es el nitrógeno que se formó,  $e^-$  es el electrón o partícula beta que se emite y  $\bar{\nu}$  representa al antineutrino que acompaña a la partícula beta.

La radiación beta ocurre en átomos que, debido a su número mayor de neutrones en relación al número de protones, se consideran inestables. Para contrarrestar dicha inestabilidad, dentro del átomo ocurre un proceso en el que uno de los neutrones se transforma en un protón, un electrón y un anti-neutrino. El átomo conserva al protón y expulsa a los otros componentes, siendo el electrón expulsado a cierta velocidad la partícula beta. El número de protones, electrones y neutrones del átomo inicial se altera y por esto, el átomo en sí se transforma; en este caso nitrógeno 14 cambia a carbono 14.

El momento en el que esto ocurre no se puede saber con precisión para un átomo en particular, es por esto que se tiene el concepto de vida media. La vida media se refiere al tiempo en que la mitad de una muestra de átomos radioactivos habrá decaído y en el caso del carbono 14 es de  $5730 \pm 47$  años. El hecho de que este tiempo sea tan largo, hace que este elemento sea el más utilizado para la datación de compuestos orgánicos hasta alrededor de 50,000 años antes del presente (Gómez et al., 2018).

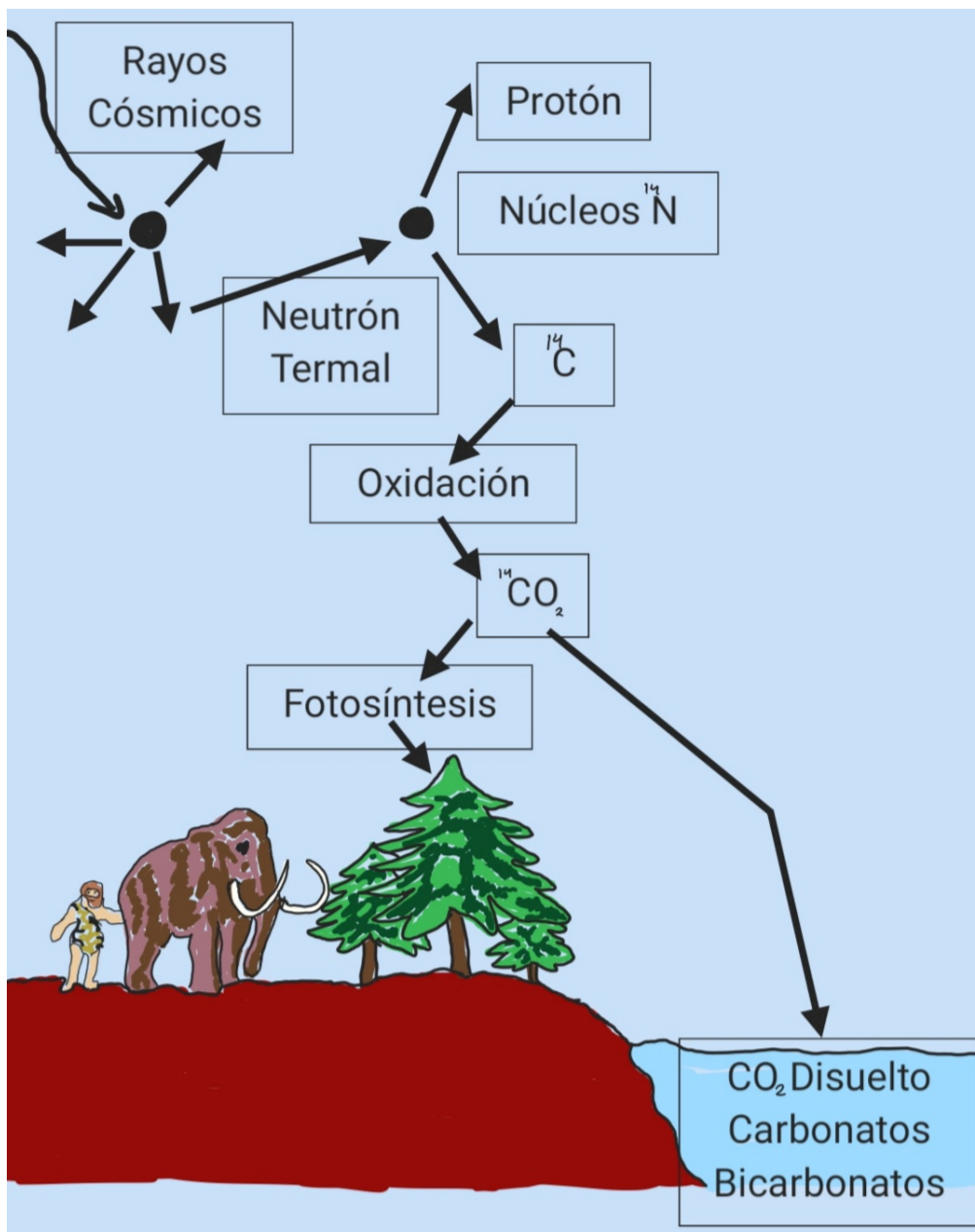


Figura 1.2: Diagrama sobre la producción de radiocarbono (Tomada de <https://malagabay.wordpress.com/2014/05/22/carbon-14-willards-world/>).

### 1.5.3. El Contenido de Carbono 14 Después de las Pruebas Nucleares.

Además del origen cosmogénico que se describió para el carbono 14 en la ecuación 1.2, a mediados del siglo XX ocurrieron eventos que provocaron la misma reacción pero esta vez con un origen antropogénico.

La bomba nuclear es un arma que libera una gran cantidad de energía en forma de una explosión a partir de reacciones nucleares. Las primeras fueron creadas por el Proyecto Manhattan durante la Segunda Guerra Mundial y dos fueron detonadas en 1945 dándole conclusión a la misma. Después de este suceso, las pruebas nucleares siguieron hasta 1962 (Graven, 2015) y con esto, neutrones fueron liberados al ambiente con la energía suficiente para que, al ser capturados por el nitrógeno, se diera la reacción descrita por la ecuación 1.2.

Los estudios del nivel de carbono 14 en la atmósfera mostraron un importante aumento de este radioisótopo descrito en la figura 1.3 donde se puede apreciar su rápido crecimiento hasta llegar a un máximo, conocido como el pico de la bomba, en el año 1963, y a partir de entonces, con la firma del tratado de prohibición parcial de ensayos nucleares, comenzó su descenso de manera exponencial (Graven, 2015).

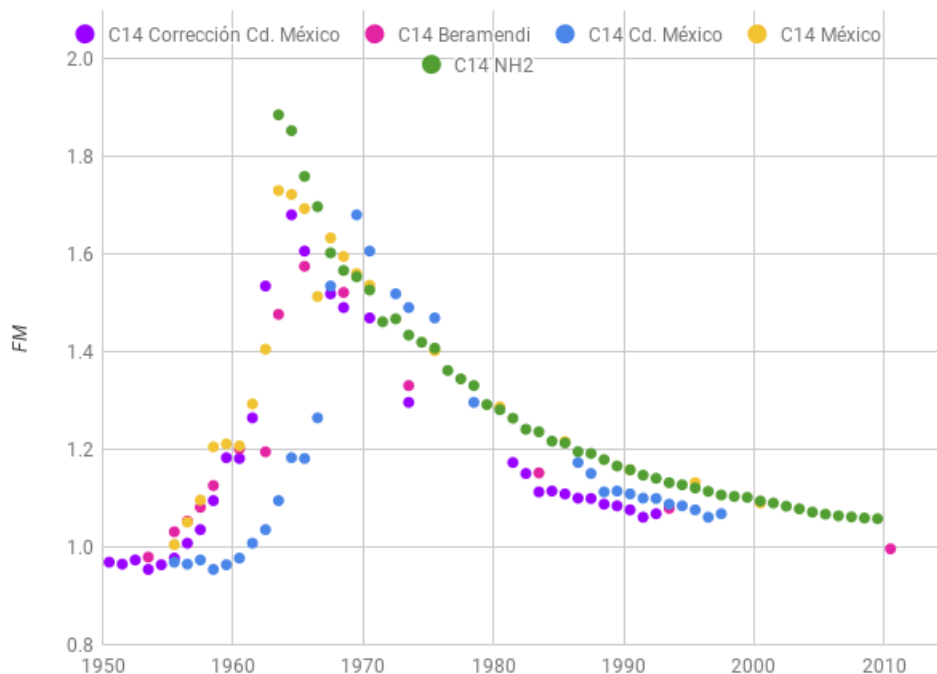


Figura 1.3: Diagrama del pico de la bomba en el hemisferio norte (Curva verde NH2) y en México (Curva azul).

#### 1.5.4. Espectrometría de Masas con Aceleradores

La espectrometría de masas con aceleradores (EMA) surge en 1977 como alternativa a las técnicas de medición de ese momento, proponiendo solución a dos problemas principales (Muller, 1977).

El primero se refiere al de la espectrometría de masas convencional que detecta átomos de elementos a partir de sus masas atómicas, pero no le es posible distinguir entre isóbaros. Dicho problema hacía que al tratar medir átomos de carbono 14, se midieran también átomos de nitrógeno 14, volviendo inútil a la técnica para mediciones en radiocarbono. El segundo problema se refiere a la gran cantidad de material que era necesario para realizar medidas con las técnicas de centelleo líquido y contadores de gas proporcional. Estas técnicas miden las emisiones de partículas

$\beta$  producidas por el decaimiento de carbono 14 (14 desintegraciones por minuto para 1 gramo de carbono). La obtención de muestras del orden de 1 gramo de carbono no siempre es posible y dado que el número de emisiones de partículas  $\beta$  es directamente proporcional a la cantidad de carbono, existen magnitudes para las cuales se necesitarían tiempos demasiado largos para detectar alguna emisión por lo que la datación con radiocarbono estaría acotada sólo para muestras “grandes” de entre 1 y 10 gramos.

Esquemáticamente, la técnica de EMA se puede resumir en los siguientes procesos acoplados: ionizar, acelerar y separar átomos de una muestra según su masa, carga y energía para finalmente ser cuantificados gracias a las técnicas instrumentales desarrolladas en la física nuclear experimental. Las energías de aceleración pueden ser de hasta 10 MeV, 3 órdenes de magnitud mayor a las que se utilizan en la espectrometría de masas convencional. Estos altos niveles permiten la detección de isótopos incluso en concentraciones de  $1 \times 10^{15}$ , por lo que EMA permite trabajar con 1 mg de carbono o menos, es decir realizar muestras bastante pequeñas. Este hecho es de principal importancia al analizar muestras de aerosoles atmosféricos capturados en filtros, cuya masa colectada normalmente es inferior al miligramo.

## 1.6. Modelos de Receptores

El diseño de políticas sobre la calidad del aire, y la elaboración de planes para el control de las fuentes de emisiones para reducir la contaminación atmosférica es complejo y especialmente difícil si no se conoce el origen. En esta dirección, los modelos de receptor aplicados a las emisiones atmosféricas emplean las características físicas y químicas de la materia-particulada depositada en los filtros (receptor), para identificar y cuantificar la contribución de cada fuente en el filtro. Son diversos los métodos y modelos que se pueden utilizar. Sin embargo, los que más se utilizan para materia particulada en regiones urbanas son los modelos basados en la solución

de ecuaciones multilineales y que no requieren procesos químicos o meteorológicos demasiado complejos (Belis et al., 2014).

Los modelos de receptores comprenden técnicas de diversos tipos que se utilizan para determinar la identidad de las fuentes de emisión que contribuyen a la concentración de determinados contaminantes en lugares específicos. De estos los denominados químicos se basan en la identificación de perfiles de fuente de emisión y su relación con las concentraciones halladas en un punto determinado. En ese caso se supone que las concentraciones de las sustancias químicas que componen la materia particulada se encuentran asociadas con las fuentes generadoras de éstas (Hopke, 2003).

Este tipo de modelos suelen ejecutarse bajo dos métodos: el CMB (balance químico de masa) y el análisis de variables múltiples. Cada uno requiere de información específica de entrada y de características determinadas en los datos experimentales a analizar. El CMB es un modelo de tipo estadístico lineal, requiere del conocimiento previo de los perfiles de emisión de aquellas fuentes que podrían aportar a los niveles de materia-particulada observados en un punto de interés (Cooper and Watson, 1980).

Por otra parte, los modelos basados en el análisis multivariable, conocidos como modelos bilineales, corresponden a métodos estadísticos comunes a diversas disciplinas científicas y a través de los cuales se pretende extraer e identificar las características que sean similares al interior de un cierto conjunto de datos (Hopke, 1985). Estos modelos consideran las mismas variables que el CMB pero en este caso el conocimiento del perfil de emisión de las fuentes no es un requerimiento. Si bien esto hace que dichos modelos sean universalmente aplicables, la interpretación de los resultados producidos por los mismos requiere de un conocimiento más específico en lo que se refiere a las características del punto bajo estudio, tanto de mayores tamaños muestrales durante el ejercicio de caracterización de la materia-particulada, como de las posibles fuentes que pueden influenciar la concentración de ésta, a través de una extensa revisión bibliográfica.

### 1.6.1. Factorización de Matriz Positiva (PMF)

La metodología PMF se basa en el principio de análisis de factores (fuentes de emisión) por medio de un robusto algoritmo de mínimos cuadrados con cortos tiempos de respuesta (Ramadan et al., 2003). Este método impone una restricción de no negatividad para los resultados referentes a las cargas para cada uno de los elementos identificados, así como para los puntajes factoriales.

El PMF al igual que la mayoría de los métodos estadísticos que se utilizan para el proceso de identificación de fuentes requiere un elevado número de muestras (típicamente superior a 50 en cada punto de medición pues se debe considerar la posible pérdida de datos atípicos). La aplicación de PMF puede llevarse a cabo mediante el uso de herramientas disponibles de forma gratuita y pública por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés); su descarga, así como la adquisición de guías de uso, puede efectuarse en su página oficial <https://www.epa.gov/air-research/positive-matrix-factorization-model-environmental-data-analyses>.

El modelo requiere que se conozca la incertidumbre experimental para clasificar elementos en matrices y los limita a ser no-negativos. De esta manera identifica fuentes de emisión de contaminantes resolviendo la ecuación matricial 1.4 característica de los modelos de receptor (Belis et al., 2014).

$$\mathbf{X} = \mathbf{GF} + \mathbf{E} \quad (1.4)$$

Donde  $\mathbf{X}$  representa a la matriz ( $n \times m$ ) de concentración de elementos en el ambiente;  $\mathbf{F}$  a la matriz ( $p \times m$ ) de perfil de fuente;  $\mathbf{G}$  a la matriz ( $n \times p$ ) de contribuciones de cada fuente y  $\mathbf{E}$  representa a la matriz de residuos no considerados por el modelo donde cada elemento  $e_{ij}$  está representado por la ecuación 1.5.



$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} \quad (1.5)$$

Donde  $x_{ij}$  representa la contribución del contaminante  $j$  en la muestra  $i$ ;  $g_{ik}$  la contribución de la fuente  $k$  a la muestra  $i$  y  $f_{kj}$  representa la concentración del contaminante  $j$  en la fuente  $k$ .

Al resolver esta ecuación con PMF se busca calcular los valores  $g_{ik}$  y  $f_{kj}$ , dado un número de factores  $p$ , que mejor se adecúan para reconstruir la matriz  $X_{ij}$ , es decir, que minimice el valor de los elementos de la matriz de residuos  $e_{ij}$ .

# Justificación y Objetivos

## 2.1. Justificación

El cambio climático y la contaminación atmosférica son grandes problemas a nivel global; en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), debido a su enorme concentración de población, los efectos negativos de ambos problemas son especialmente perniciosos. Los aerosoles carbonosos, compuestos por carbono orgánico y carbono elemental, son responsables de dichos procesos que contribuyen al cambio climático a nivel local y global, además de tener efectos negativos sobre la salud humana.

La exposición al aumento de  $10\mu/gm^3$  de partículas  $PM_{2.5}$  a corto plazo (alrededor de 1 y 3 días) implica un aumento de entre el 0.4 % y 1.4 % en el riesgo de desencadenar enfermedades respiratorias, cardiovasculares y cardiopulmonares e incluso cáncer de pulmón (Schwartz, 2000). A pesar de ser este un porcentaje relativamente bajo, al analizar estudios de exposición a un aumento igual de partículas  $PM_{2.5}$  a largo plazo (alrededor de 10 años) se observó un aumento en el riesgo de padecer enfermedades cardiovasculares y cardiopulmonares de entre el 9 % y el 28 % mientras que para cáncer pulmonar fue de entre 14 % y 44 % (Pope III et al., 2006).

Estudios previos empleando carbono 14 han mostrado que la actividad industrial y la quema de combustibles fósiles son las fuentes principales de los compuestos orgánicos, ambas antropogénicas; además, fuentes biogénicas como la quema de biomasa

representan también una fracción importante (Solís et al., 2015). Este trabajo hace uso del análisis de carbono 14 en el carbono orgánico, así como de un modelo de receptores PMF, Factorización de Matriz Positiva, para establecer las posibles fuentes que los originan, así como su variación temporal y relación con otros parámetros para obtener información adicional.

## 2.2. Objetivo General

Aplicar el modelo de factorización de matriz positiva y el análisis de carbono 14, para identificar las fuentes de emisión y su contribución a la fracción  $PM_{2.5}$  de aerosoles atmosféricos colectados en Ciudad Universitaria de la Ciudad de México, durante 4 campañas realizadas en los años 2015-2016.

## 2.3. Objetivos Específicos

1. Utilizar los resultados de la composición de elementos químicos, carbono orgánico y carbono elemental junto con el modelo PMF para determinar la contribución de las fuentes de emisión a la fracción  $PM_{2.5}$  de aerosoles atmosféricos colectados en Ciudad Universitaria durante dos periodos anuales, la estación fría de noviembre y diciembre la estación seca de febrero a abril durante cuatro campañas realizadas en los años 2015-2016.
2. Emplear el análisis de carbono 14 para identificar y cuantificar el aporte de los precursores fósiles y no fósiles de la fracción orgánica de aerosoles atmosféricos.

# Metodología

## 3.1. Descripción del Sitio de Muestreo

### 3.1.1. Ciudad de México

La Ciudad de México, con  $1485 \text{ km}^2$  es la zona urbana más grande de la república mexicana y una de las más grandes a nivel mundial. La cobertura de necesidades para una población de 8.9 millones de habitantes (INEGI, 2016) resulta en toneladas de contaminantes emitidos a la atmósfera a diario.



Figura 3.1: Vista de la zona sur de la Ciudad de México tomada desde la región del Ajusco.

La principal fuente de emisión de contaminantes a la atmósfera en la Ciudad de México es el transporte con una flota vehicular de 2,322,423 vehículos de los cuales únicamente el 8% son de transporte público. El transporte, en particular de carga pesada tiene un gran aporte a la emisión de partículas  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ , afectando a la salud de los habitantes. No obstante, la necesidad de movilidad de personas, bienes y productos que la expansión de la CDMX ha provocado, hace que sea imposible evitar que el número de vehículos que circulan aumente.

La industria representa al segundo mayor emisor de contaminantes de la CDMX. Se estima que existen más de 32,000 industrias en la ciudad (INEGI, 2016) pero, debido a diversas consideraciones que van desde el tipo de proceso productivo hasta el número de empleados, sólo 875 están sujetas a regulación. Casi la mitad de las industrias reguladas (el 47%) se encuentran establecidas en únicamente tres delegaciones, Iztapalapa, Azcapotzalco y Gustavo A. Madero. La industria de mayor representatividad es la alimentaria, seguida por la química y en tercer lugar la de impresión.

En 2016 la atmósfera de la Ciudad de México recibió alrededor de 11,000 toneladas de  $PM_{10}$  y más de 5,000 toneladas de  $PM_{2.5}$

### 3.1.2. Ciudad Universitaria



Figura 3.2: Ubicación del sitio de muestreo de Ciudad Universitaria.  $19^{\circ}19'35.0''$  N,  $99^{\circ}10'34.0''$  O, CDMX. (Google Maps).

Ciudad Universitaria abarca 176.5 hectáreas de extensión, en las cuales destaca una gran cantidad de áreas verdes que incluyen la Reserva Ecológica del Pedregal de San Ángel.

A diario es concurrida por miles de estudiantes, académicos y trabajadores administrativos, lo cual hace que se caracterice como una zona de gran tránsito local.

La figura 3.2 muestra el Instituto de Física, en el que se realizó el muestreo. Se ubica al norte de una reserva ecológica y al oeste de un desarrollo habitacional densamente poblado, externo a Ciudad Universitaria.

### 3.1.3. Parámetros Meteorológicos

Se realizaron campañas de muestreo de aerosoles durante 4 temporadas entre el 2015 y el 2016 en el edificio Colisur del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), dentro de Ciudad Universitaria, Ciudad de México: La temporada T1, correspondiente al periodo marzo-abril 2015; la T2, correspondiente al periodo noviembre-diciembre 2015; T1<sub>a</sub>, que corresponde al periodo enero-febrero 2016 y la temporada T1<sub>b</sub>, correspondiente al periodo febrero-marzo 2016. Caracterizadas por un clima frío y seco como se muestra en las gráficas 3.3 con una temperatura y precipitación promedio de 17.8°C y 45.43 mm respectivamente.

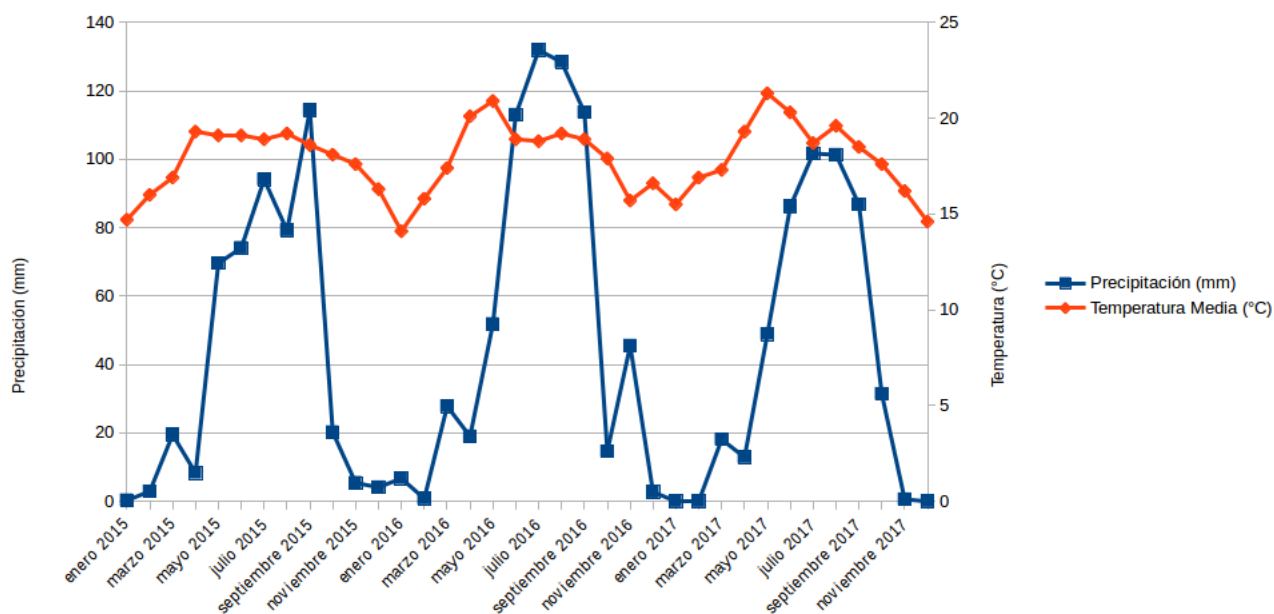


Figura 3.3: Parámetros climatológicos en la Ciudad de México durante el tiempo de muestreo de acuerdo a los Resúmenes Mensuales de Temperaturas y Lluvia 2015, 2016 y 2017 del Servicio Meteorológico Nacional.

## 3.2. Composición de Aerosoles

El muestreo de aerosoles se realizó con filtros de cuarzo (Pallflex 2500 de 20×25cm QAT-UP; Pall Sciences, Ann Arbor, MI, USA) y un muestreador de alto volumen de

PM<sub>2.5</sub> con flujo de 1.9 m<sup>3</sup>/min (Graseby Andersen SA-2000H) en periodos de 48 horas para cada filtro. Estos se almacenaron en papel aluminio a una temperatura de 4°C que garantiza la minimización de pérdida de componentes por evaporación y manipulación. (Gómez, 2020).

Cada filtro fue dividido en tres partes: una destinada al análisis de carbono total, carbono elemental y carbono orgánico, otra para determinar sus componentes elementales con fluorescencia de rayos X y por último para el análisis de carbono 14.

### 3.2.1. Carbono Total

El primer paso para obtener los contenidos de carbono orgánico y elemental consistió en obtener el carbono total (CT) de cada filtro. Para esto se tomó una pequeña muestra del filtro (de 1 cm<sup>2</sup> y de masa de PM<sub>2.5</sub> conocida) y se envolvió en un crisol de estaño para posteriormente someterlo a una combustión a 950°C en un analizador elemental (AE) Vario Micro Cube (Elementar Analysensysteme GmbH) como el que se muestra en la figura 3.4 (Gómez, 2020). Este AE determina con su propio software el contenido de carbono (CT) del filtro.





Figura 3.4: Figura del analizador elemental (AE) Vario Micro Cube (Tomada de <https://www.elementar.com/en/about-us/history>)

### 3.2.2. Carbono Elemental y Orgánico

El CT, al componerse únicamente del carbono elemental y orgánico, cumple la sencilla ecuación 3.1. Por lo tanto, una vez que se tiene el valor de CT, el problema se reduce a determinar uno de ellos (en este caso el CO) y obtener el otro (CE) despejando la ecuación.

$$CT = CO + CE \quad (3.1)$$

Utilizando el mismo AE de la figura 3.4, para obtener el CO se utilizó una porción de filtro conteniendo una masa conocida (6 cuadrados de 1.75 cm por lado que en total contienen alrededor de 13 mg de aerosol) y se realizó una oxidación térmica a temperaturas de 700, 650, 600, 550 y 500°C junto con una exposición de 80 segundos a una corriente de oxígeno  $O_2$  para generar dióxido de carbono  $CO_2$ . Con estas temperaturas únicamente se quema el CO de la muestra (dejando el CE sin

quemar en el filtro) y su porcentaje es mostrado automáticamente por el software de AE. El protocolo para extraer la fracción de CO fue descrito previamente (Gómez, 2020).

### 3.2.3. Fluorescencia de Rayos X

La fluorescencia de rayos X es la técnica analítica más utilizada para determinar la composición elemental de una gran variedad de materiales. Todos los instrumentos de FRX son diseñados alrededor de dos componentes, la fuente de rayos X primarios (Tubo de rayos X) que puede contener un colimador que modifica el haz y un detector. Rayos X primarios son emitidos por la fuente y dirigidos hacia la muestra. Cuando el haz choca con los átomos de la muestra, reacciona, generando rayos X secundarios que son colectados y procesados por el detector. (Espinosa et al., 2012)

#### Principio

Dentro de un átomo estable se encuentran el núcleo y capas de electrones con diferentes niveles energéticos orbitando a su alrededor. Cuando uno de los rayos X primarios de alta energía choca con el átomo, perturba su equilibrio y provoca la expulsión de un electrón de un nivel bajo de energía, dejando un espacio libre. Para restaurar la estabilidad, un electrón de un nivel más alto de energía llena este vacío y la diferencia de energía es emitida en forma de rayos X secundarios. La energía de rayos X secundarios es característica para cada elemento, es decir, FRX provee con información cualitativa acerca del elemento. Sin embargo, también es una técnica cuantitativa. Los rayos X emitidos por los átomos en la muestra son colectados por un detector y procesados en un analizador para generar un espectro que muestra los picos de intensidad de los rayos X contra su energía. La energía identifica al elemento y su intensidad identifica la cantidad presente en la muestra. El analizador usa esta información para calcular la composición elemental de la muestra. FRX tiene las ventajas de ser no destructivo y requiere escasa o nula preparación de la muestra

(Verma, 2007).

Para determinar los elementos traza presentes en el material particulado, se empleó un espectrómetro de FRX construido en el Instituto de Física de la UNAM. Este se compone de un tubo de rayos X Oxford con ánodo de Rodio y un detector XR-100CR Si-PIN Amptek (Bedford, MA, USA) que tiene resolución en el rango de 180eV a 5.9 KeV y fue calibrado con estándares de película delgada MicroMatter (Vancouver, Canadá). Al detector se introdujo en un marco de diapositiva un recorte del filtro de  $1.5 \times 2.5$  cm. A partir de la obtención del espectro con el programa ORTEC ADC y la integración con el código QXAS-AXIL (versión WinQXAS) (Espinosa et al., 2012), fue posible medir las concentraciones de Mg, Al, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Zn en cada muestra (Gómez, 2020).

Los promedios, medias y desviación estándar de estas concentraciones, junto con las de CO, CE y  $PM_{2.5}$  de 39 filtros, se muestran en las tablas 3.1 y 3.2 para cada una de las temporadas.

Elemento	T1 mar-abr 2015			T2 nov-dic 2015		
	Promedio	Media	Desviación Estándar	Promedio	Media	Desviación Estándar
$PM_{2.5}$ ( $\mu g/m^3$ )	19.00	14.93	7.64	21.69	23.56	9.08
CO ( $\mu g/m^3$ )	5.03	4.58	1.59	6.07	6.49	2.10
CE ( $\mu g/m^3$ )	0.47	0.38	0.33	0.90	0.80	0.73
Mg ( $\mu g/m^3$ )	0.06	0.07	0.02	0.05	0.05	0.01
Al ( $\mu g/m^3$ )	0.16	0.17	0.04	0.17	0.15	0.08
P ( $\mu g/m^3$ )	0.01	0.01	0.007	0.01	0.01	0.01
S ( $\mu g/m^3$ )	0.28	0.24	0.10	0.41	0.39	0.26
Cl ( $\mu g/m^3$ )	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03	0.02
K ( $\mu g/m^3$ )	0.09	0.10	0.03	0.11	0.10	0.05
Ca ( $\mu g/m^3$ )	0.14	0.14	0.07	0.15	0.06	0.26
Ti ( $\mu g/m^3$ )	0.02	0.02	0.012	0.02	0.02	0.01
V ( $\mu g/m^3$ )	0.016	0.016	0.01	0.02	0.02	0.01
Cr ( $\mu g/m^3$ )	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.006
Fe ( $\mu g/m^3$ )	0.09	0.08	0.04	0.14	0.11	0.13
Zn ( $\mu g/m^3$ )	0.03	0.03	0.01	0.06	0.05	0.04

Tabla 3.1:  $PM_{2.5}$  y composición química de las dos campañas de 2015 con promedio, media y desviación estándar de cada elemento.

Elemento	T1a ene-feb 2016			T1b feb-mar 2016		
	Promedio	Media	Desviación Estándar	Promedio	Media	Desviación Estándar
$PM_{2.5}$ ( $\mu g/m^3$ )	19.71	22.06	8.95	17.79	19.64	10.73
CO ( $\mu g/m^3$ )	5.42	5.83	2.27	4.82	4.61	2.55
CE ( $\mu g/m^3$ )	1.00	1.14	0.59	0.89	0.88	0.58
Mg ( $\mu g/m^3$ )	0.06	0.06	0.01	0.07	0.07	0.02
Al ( $\mu g/m^3$ )	0.20	0.17	0.08	0.23	0.18	0.15
P ( $\mu g/m^3$ )	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
S ( $\mu g/m^3$ )	0.31	0.34	0.18	0.47	0.35	0.30
Cl ( $\mu g/m^3$ )	0.03	0.03	0.01	0.03	0.03	0.01
K ( $\mu g/m^3$ )	0.11	0.11	0.09	0.14	0.09	0.11
Ca ( $\mu g/m^3$ )	0.20	0.13	0.18	0.21	0.05	0.30
Ti ( $\mu g/m^3$ )	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02
V ( $\mu g/m^3$ )	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01
Cr ( $\mu g/m^3$ )	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01
Fe ( $\mu g/m^3$ )	0.16	0.14	0.10	0.16	0.07	0.18
Zn ( $\mu g/m^3$ )	0.04	0.04	0.02	0.05	0.05	0.03

Tabla 3.2:  $PM_{2.5}$  y composición química de las dos campañas de 2016 con promedio, media y desviación estándar de cada elemento.

### 3.3. Modelo PMF

Para resolver con PMF la ecuación 1.4 (sección 1.6.1) característica de los modelos de receptor se utilizó el programa gratuito desarrollado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos conocido como EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0. Este, respecto a otros programas como PMF2 y ME-2, cuenta con la ventaja de ser una interfaz gráfica de usuario, (GUI) por sus siglas en inglés, que permite la representación de información por medio de objetos gráficos.

PMF utiliza la matriz X compuesta por dos partes, una referente a la concentración de elementos en el ambiente con valores  $x_{ij}$  y otra a la incertidumbre de medición para cada uno con valores  $u_{ij}$ . Para una mejor aproximación en el análisis multivariado se ofrece la opción de caracterizar a cada elemento como fuerte, débil o malo dependiendo del valor obtenido en la relación señal-ruido descrita por la ecuación 1.4:

$$\left(\frac{S}{N}\right)_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_{ij} \quad (3.2)$$

para

$$d_{ij} = \begin{cases} \frac{x_{ij} - u_{ij}}{s_{ij}}, & \text{si } x_{ij} > u_{ij} \\ 0, & \text{si } x_{ij} \leq u_{ij} \end{cases}$$

Donde  $d_{ij}$  representa un parámetro en función de las concentraciones de elementos  $x_{ij}$  y sus incertidumbres  $u_{ij}$  para definir la relación señal-ruido  $\frac{S}{N}$  que indica si la variación en las medidas es real o se encuentra dentro del ruido de los datos.

Entonces, un elemento será considerado bueno (fuerte) para un valor  $\frac{S}{N} > 1$ , en cuyo caso se utilizará la incertidumbre tal como es reportada; débil para un valor  $0.5 < \frac{S}{N} < 1$ , que triplicará la incertidumbre antes de ingresarla al modelo; y malo para valores  $\frac{S}{N} < 0.5$  que excluirá a dicho elemento del análisis (Norris et al., 2014).

Una vez determinado el número y la condición de los factores ya es posible resolver la ecuación 1.4; sin embargo, el análisis con modelos de receptor no genera un resultado único, sino que puede brindar un número extenso de resultados, todos matemáticamente correctos. La manera en la que se determina cuál es el número de factores que mejor representa el caso estudiado depende de indicadores cuantitativos.

En primer lugar, para determinar los perfiles y contribuciones de cada factor, EPA PMF 5.0 realiza típicamente 20 corridas y obtiene para cada una un parámetro de bondad de ajuste Q, descrito por la ecuación 3.3.

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[ \frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (3.3)$$

Mediante las corridas el programa busca minimizar el valor de Q. Existen dos versiones de Q para cada corrida del modelo, Q(true) que se calcula incluyendo todos los datos introducidos y Q(robust) que excluye aquellos datos que no se ajusten al modelo.

Los resultados reportados son siempre los descritos por  $Q(\text{robust})$  dado que estos no sufren afecciones por datos atípicos, sin embargo, una relación  $Q(\text{true})-Q(\text{robust})$  mayor a 1.5 indica un exceso de valores atípicos y, por lo tanto, inconsistencias en el modelado.

Un buen ajuste se logra cuando  $Q(\text{true})$  y  $Q(\text{robust})$  se acercan al valor teórico de  $Q$ . Las 20 corridas deben converger para que la  $Q(\text{robust})$  más pequeña sea destacada y sea posible obtener la información de dicha corrida. La convergencia de corridas es en sí otro parámetro de ajuste al modelo pues indica que las incertidumbres de cada elemento son apropiadas y que los parámetros introducidos son adecuados.

Adicional a  $Q(\text{true})$  y  $Q(\text{robust})$ , es posible calcular un tercer valor para parámetro  $Q$  denominado por  $Q(\text{exp})$  y que se describe en la ecuación 3.4 y representa a la  $Q$  teórica o el valor esperado de este. La relación  $Q(\text{true})/Q(\text{exp})$  es un parámetro efectivo para evaluar las soluciones obtenidas en PMF (Wang et al., 2017).

$$Q(\text{exp}) = nm - p(n + m) \quad (3.4)$$

Para un análisis de  $n$  elementos en  $m$  filtros y un número de factores  $p$  determinado por el usuario.

### 3.3.1. Corrida Base

Los resultados de la corrida base con menor  $Q(\text{robust})$  se muestran automáticamente en las siguientes pestañas:

- **Análisis residual:**

En esta sección se muestran histogramas correspondientes a cada elemento analizado

- **Gráfica de dispersión y Serie temporal Obs/Pred:**

Se muestran dos tipos de gráfica para cada elemento, ambas con la fundamental utilidad de determinar qué elementos se adaptan de buena forma al modelo. En la primera se comparan las concentraciones observadas contra las predichas por el modelo con la recta unidad y se brinda información sobre el coeficiente de Pearson  $r^2$  (los valores  $r^2 \sim 1$  se ajustan de excelente manera mientras que  $r^2 \sim 0$  indica que las concentraciones modeladas no tienen relación con las observadas). En la segunda se muestra la comparación entre estos valores pero mostrando el cambio temporal, facilitando así la exclusión de valores atípicos que el modelo no pueda predecir de forma adecuada.

- **Perfiles y Contribución:**

Se muestra una gráfica por cada factor resuelto donde se muestra el porcentaje de contribución de cada elemento a dicho factor y, en escala logarítmica, la concentración de contribución. A esto se le llama el perfil de contribución y es la principal herramienta al momento de determinar a qué fuente contaminante corresponde cada factor.

- **Huella de Factores:**

En esta sección se muestra una sola gráfica donde se agrupa la información contenida en los perfiles de contribución de las fuentes de emisión. Resume en porcentajes el aporte que realiza cada elemento a los distintos factores. Se usa como recurso adicional en la determinación de las fuentes de emisión de contaminantes correspondientes a cada factor así como para determinar la distribución de factores para cada elemento.

- **Contribución de Factores de Emisión:**

En esta última sección de resultados de la corrida base se muestran gráficas circulares con la distribución de cada elemento entre los factores que se encontraron previamente con PMF.

### 3.3.2. Análisis Estadístico

El software EPA PMF 5.0 cuenta con diferentes herramientas estadísticas para la estimación de errores que brindan información acerca de la calidad de resultados que fueron obtenidos. A partir del análisis de estas es posible determinar qué resultado es el más confiable y, por consecuencia el que modela de mejor manera el fenómeno.

- **Bootstrap (BS)**

La primera herramienta que se tiene a disposición es la prueba Bootstrap (BS) que se utiliza para identificar si un pequeño conjunto de observaciones puede tener influencia en la solución generada. Esta incluye los efectos de errores aleatorios principalmente y, en menor medida los efectos de ambigüedad rotacional.

La ambigüedad rotacional se deriva de la infinidad de soluciones similares que existen en la implementación de modelos multilineales como PMF. Esto se debe a que, para cualquier par de matrices, es posible generar una infinidad de variaciones de estas a partir de una simple rotación.

Un conjunto de datos “Bootstrap” (BS) se construye a partir de un muestreo aleatorio de bloques de observación de los datos originales; la longitud de estos bloques depende de los datos introducidos y es determinada por el usuario. Este proceso se repite hasta que el tamaño del conjunto de datos BS sea igual al del conjunto de datos original.

Después de generar un número de conjuntos de datos BS, comúnmente 50 para un análisis preliminar, 100 para garantizar la robustez de la estadística (Norris et al., 2014) y 400 para un reporte completo (Brown et al., 2015), se modela cada uno con PMF y se realiza una comparación entre los factores BS obtenidos en cada corrida BS y los factores obtenidos en la corrida base. Se asigna entonces cada factor BS con el factor de la corrida base que mayor correlación tenga, siempre que la correlación sea mayor a la definida por el usuario.



En el archivo de resumen del bootstrap se puede observar una tabla donde se muestra cuántas de las corridas BS asignaron un factor BS al factor correspondiente de la corrida base. Idealmente se debería tener una relación de uno a uno. Sin embargo, se considera que cualquier factor con una asignación mayor al 80% está siendo mapeado de la manera correcta; mientras que, si es menor a este valor, indicaría que hay demasiados factores. Dos o más podrían estar haciendo referencia al mismo factor y debería ser inspeccionado por otro análisis estadístico.

- **Displacement (DISP)**

La segunda herramienta estadística con la que se cuenta es la estimación del error de desplazamiento del modelo base (DISP) por la abreviatura del inglés “Displacement”. Esta prueba tiene la finalidad de determinar la ambigüedad rotacional a la que está expuesta la solución de PMF. Para lograr esto, se desplaza del valor ajustado a cada elemento perteneciente a la matriz de perfil de fuente  $\mathbf{F}$  de la solución base de PMF suficientemente lejos tal que  $Q(\text{robust})$  sufra un cambio que se denota como  $dQ^{max}$ . El modelo genera resultados para los valores  $dQ^{max} = 4, 8, 15, 25$  de manera que se estimen  $j \times p$  intervalos para cada  $dQ^{max}$  en un modelo con  $j$  elementos y  $p$  factores.

Los resultados que brinda este modelo de estimación de error son dos números seguidos de una matriz  $(4 \times p)$  donde  $p$  representa el número de factores. El primer número es el indicador de error donde un 0 representa la ausencia de errores al correr el modelo. Si este primer valor es distinto de cero, se considera como inválido el análisis y en particular 6 ó 9 indican que la corrida fue interrumpida. El segundo valor indica la mayor caída de  $Q$  observada durante el análisis.

En la matriz  $(4 \times p)$  representa el cambio que tuvo en la cuenta de factores para cada  $dQ^{max} = 4, 8, 15, 25$ .

- **Bootstrap-Displacement (BS-DISP)**

Por último, el programa cuenta con la herramienta estadística de estimación de error Bootstrap - Displacement (BS-DISP) que es una combinación de las dos mencionadas anteriormente. Esta cuenta con la ventaja de considerar tanto la ambigüedad rotacional como los errores aleatorios pero la desventaja de ser un método en extremo tardado por lo que se sugiere que el número de Bootstraps utilizado para este método sea no mayor a 50 para pruebas y de 100 para publicación de resultados (Norris et al., 2014).

La combinación de los métodos se da de la siguiente forma: cada conjunto de datos BS resulta en una solución localizada aleatoriamente en el espacio de soluciones rotacionalmente accesible y es evaluada con la herramienta estadística DISP que determina una aproximación para el espacio alrededor de dicha solución. Al analizarse de esta forma, estas aproximaciones de espacios rotacionalmente accesibles para soluciones aleatorias representan tanto a las incertidumbres de errores aleatorios como a los de ambigüedad rotacional (Brown et al., 2015).

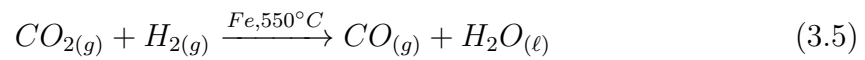
## 3.4. Carbono 14

### 3.4.1. Grafitización de Muestras

El carbono orgánico contenido en el filtro se convirtió en  $CO_2$  mediante la combustión a  $530^\circ C$  con 80 segundos de inyección de  $O_2$  en el AE (figura 3.4). El  $CO_2$  obtenido se empujó con helio hasta el equipo automatizado de grafitización AGE III (Ion Plus) mostrado en la figura 3.5 controlado por la computadora a la que se encuentra acoplado.

El  $CO_2$  llega a un tubo Pyrex (Schott Duran) al que previamente se le añadieron 5mg de hierro que funciona como catalizador de la reacción. Los tubos con hierro previamente reducido y  $CO_2$  se calentaron a  $550^\circ C$  con los hornos del equipo y se inyectó un flujo de hidrógeno hasta que, como se muestra en la ecuación 3.5, se generó

monóxido de carbono y agua. Una vez más se realiza el proceso de calentamiento a  $550^{\circ}\text{C}$  junto con el catalizador y el flujo de hidrógeno, lo cual produce el depósito del carbono en forma de grafito como se muestra en la ecuación 3.6.



Se obtuvo así la mezcla de grafito con hierro que fue prensado a un cátodo de aluminio para ser introducido al acelerador.

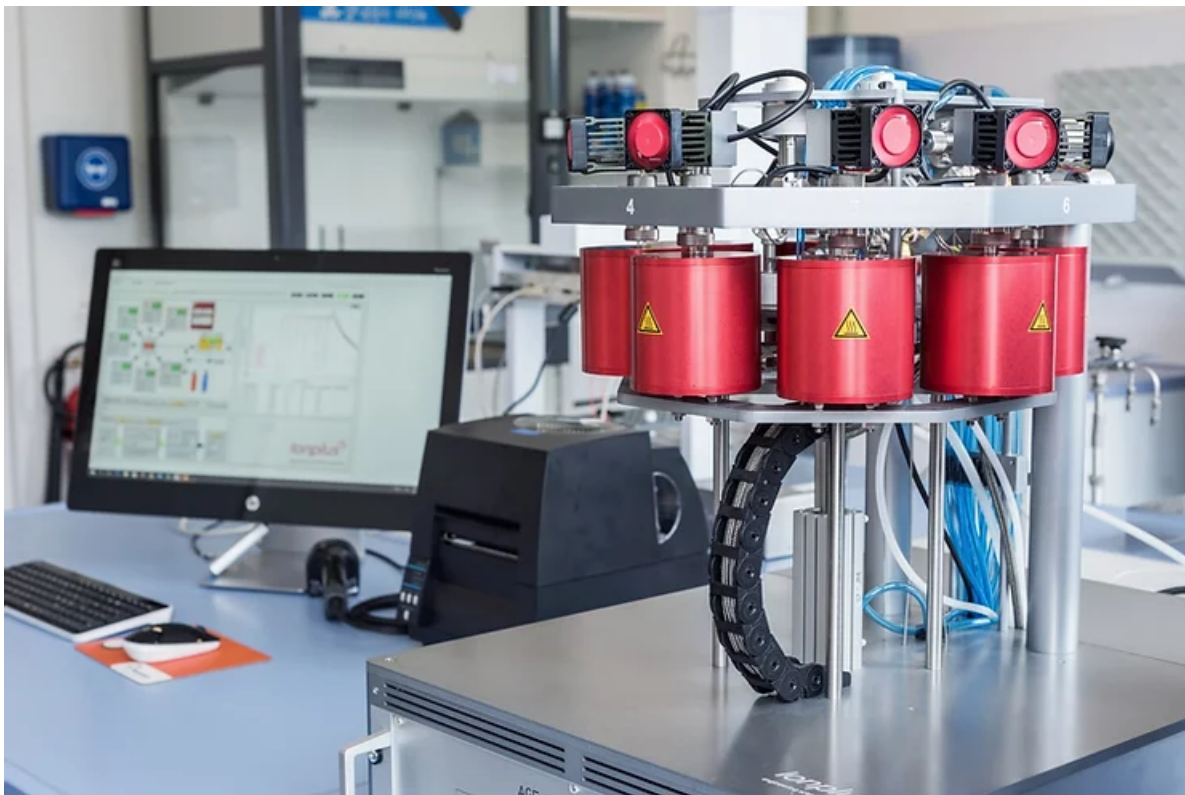


Figura 3.5: Equipo automatizado de grafitización AGE III (Tomada de <https://www.ionplus.ch/age3>)

### 3.4.2. Espectrometría de Masas con Aceleradores (EMA)

El Laboratorio de Espectrometría de Masas con Aceleradores (LEMA) del Instituto de Física de la UNAM cuenta con un acelerador Tandetrón de 1 MV de la empresa High Voltage Engineering Europa (figura 3.6). En este equipo es posible analizar, además del carbono 14, otros isótopos, como por ejemplo berilio 10, aluminio 26, yodo 129, calcio 41, cloro 36 y diferentes isótopos de plutonio.

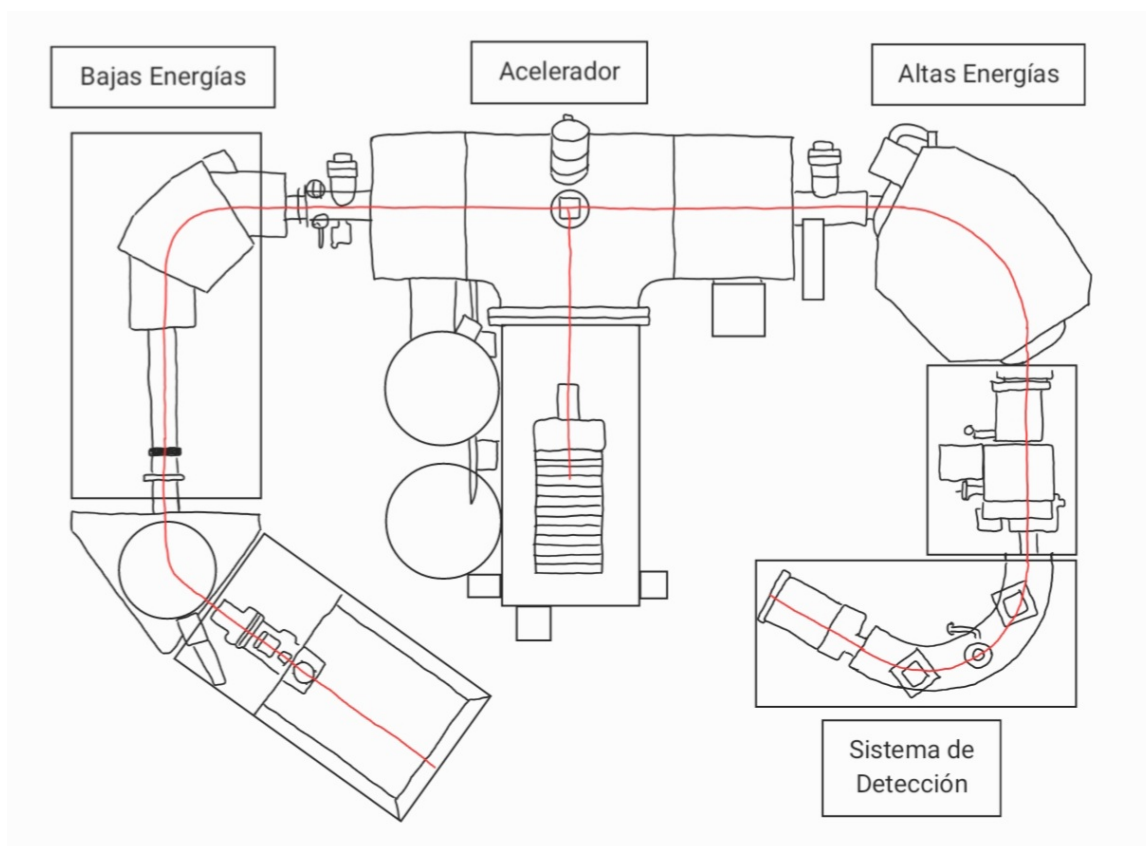


Figura 3.6: Diagrama del sistema de EMA HVE 1MV.

El grafito prensado en el cátodo, se coloca en un porta-cátodo y se introduce en el carrusel de muestras desde donde es, posteriormente, inyectado en el acelerador para ser analizado.

El proceso inicia en la zona de bajas energías evaporando cesio (Cs) hacia el ionizador (placa de tantalio) que se encuentra a una temperatura de  $1100^{\circ}\text{C}$ , debido

a una corriente de 17.9 A que circula en este y con un voltaje de -27.72 kV. Mediante ionización térmica, el cesio se convierte en  $\text{Cs}^+$  y dada la diferencia del potencial entre el ionizador y el cátodo (que tiene carga negativa de -35 kV) se forma un haz de cesio acelerado que choca contra la muestra cediendo una energía mayor que la energía de ligadura, dándose el proceso de sputtering o erosión catódica. Como resultado de esto, se liberan partículas, entre ellas aniones de la muestra que, al tener también carga negativa, son repelidos hacia el electrodo situado en el ionizador, donde serán acelerados, creando así un haz de iones negativos como se muestra en la figura 3.7.

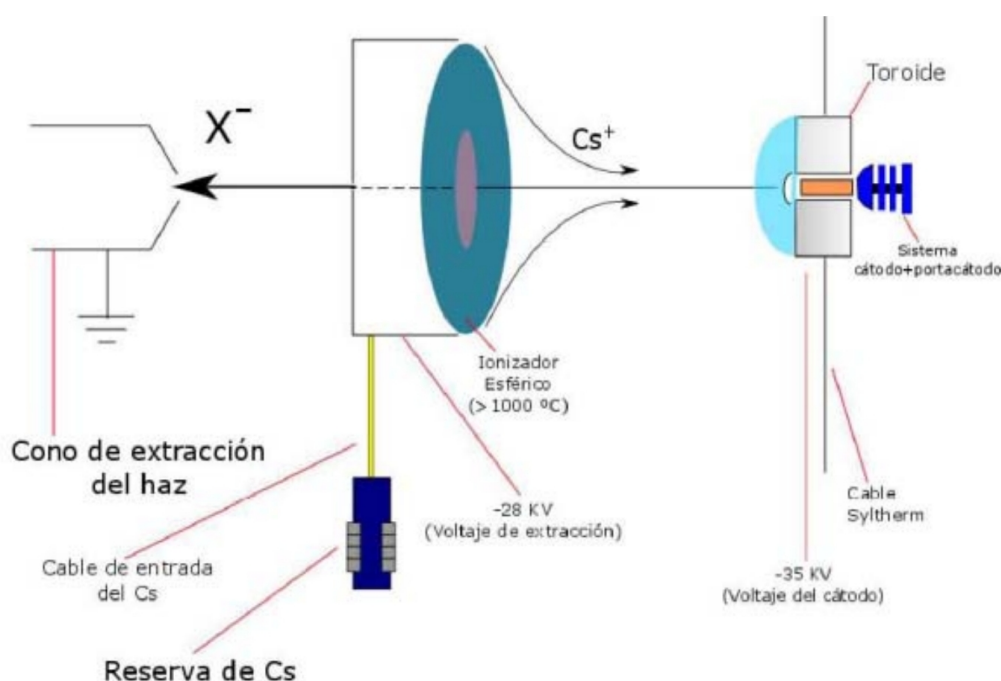


Figura 3.7: Diagrama de Fuente de Iones (Aragón Navarro, 2014)

En la zona de bajas energías se encuentra el inyector, el cuál introduce el haz de iones en el acelerador. Cuenta con un *Y-Steerer* y una lente electrostática Einzel que focalizan al haz manteniendo su energía. El *Y-Steerer* consta de dos electrodos planos que focalizan el haz hacia el centro del tubo en el plano vertical y la lente consiste en tres cilindros en la entrada del imán de baja energía, el cilindro central se encuentra a un potencial constante y los laterales a tierra como se muestra en la figura 3.8 (Lara Lima, 2016).

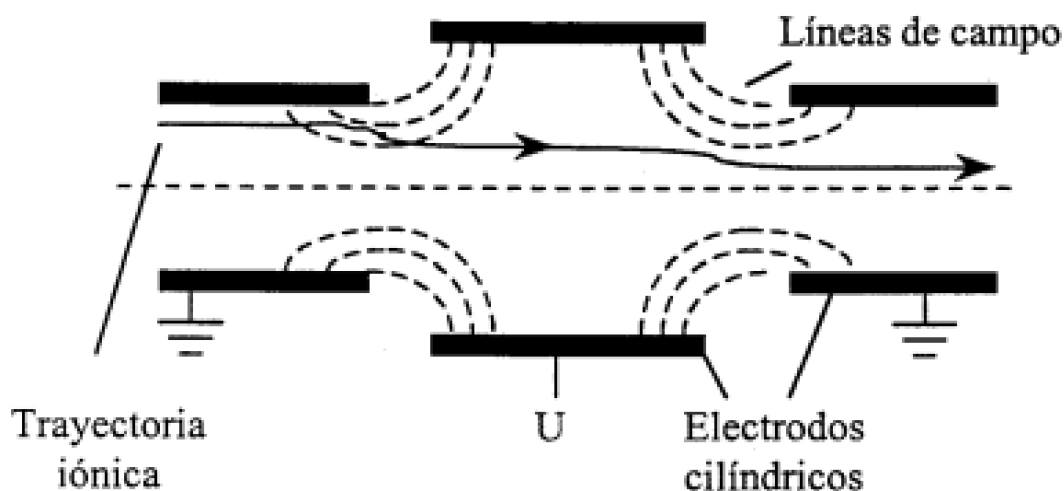


Figura 3.8: Descripción de Trayectoria Iónica en Lente Einzel (Navarro, 2014)

Una vez que el haz se encuentra focalizado, pasa por un deflector electrostático esférico el cual cuenta con un haz en función de la carga y energía de las partículas. Este filtro consta de dos placas paralelas con una diferencia de potencial entre ellas, logrando así realizar un enfoque vertical y horizontal, modificando la trayectoria del haz. Después de esto, el haz es sometido a una segunda focalización hasta llegar al deflector magnético en la que actúan de manera simultánea otro lente Einzel, dos *Y-Steerer* perpendiculares.

El haz entra en un filtro magnético de baja energía donde es posible determinar cuál de los isótopos que componen el haz entra en él. Dado que la trayectoria que describe una partícula cargada en un campo magnético depende de su carga, masa e intensidad del campo y el haz tiene una carga constante, es posible modular la intensidad de un campo magnético para separar el haz en carbono 12, carbono 13 y carbono 14. Dada la enorme abundancia de los primeros dos isótopos respecto al último, los tiempos durante los que se inyectan al acelerador son de  $100 \mu s$ ,  $100 \mu s$  y  $9.75 ms$  respectivamente.

El tanque de aceleración cuenta con 2 tubos, uno de bajas energías, por donde

se introducen las partículas, y uno de altas energías, por donde salen los iones del tanque. El voltaje del tanque de aceleración se genera mediante radiofrecuencia en la parte exterior del tanque. El voltaje producido es transportado en forma de cascada mediante una serie de dínodos hacia el centro del tanque. El haz inyectado entra por el tubo de aceleración de baja energía y es continuamente acelerado debido a la enorme diferencia de potencial del tanque (1MV) hasta llegar al canal de *Stripping*. En este punto el haz choca con el gas de argón (stripper), provocando que los aniones del haz pierdan electrones y por tanto, cambie su carga a positiva. Ahora con una carga del mismo signo que la del generador, los iones son repelidos y acelerados hacia el tubo de aceleración de altas energías.

A la salida del acelerador se le conoce como la zona de altas energías y es ahí donde se realiza una última selección de partículas, al someterlas a un último campo magnético que separará las trayectorias del haz según su masa, carga y energía. Los isótopos de carbono 12 y carbono 13 son colectados en cajas de Faraday mientras que la trayectoria descrita por el haz compuesto por isótopos de carbono 14 le permite continuar el camino hacia la última etapa (Zugasti, 2017).

La etapa de detección es la última del proceso de aceleración. En esta, el haz de carbono 14 entra en una cámara de ionización con gas isobutano entre un par de placas metálicas paralelas cargadas de manera que hay dos ánodos y dos cátodos. Los iones del haz ionizan el gas al entrar, provocando un par ión-electrón. Debido al campo eléctrico generado por las placas paralelas, los electrones son desviados hacia los ánodos. La energía que aquí se recolecta representa la energía total que depositó el ion y a partir de esta se obtiene el cociente isotópico al compararlo con la de uno de los isótopos estables (Lara Lima, 2016).

Además de las muestras, para obtener un resultado correcto, es necesario analizar blancos (cátodos con grafito sin carbono 14) y estándares (muestras cuyo porcentaje de carbono moderno es conocido).

### 3.4.3. Obtención de Porcentaje de Carbono Moderno (pCM)

Esencialmente la información que se obtiene de la aceleración de cada muestra son la corriente de carbono 12, la relación  $\frac{^{13}C}{^{12}C}$  y las cuentas de carbono 14. A partir de ellas un programa desarrollado en Python clasifica entre blancos, estándares y muestras y elimina el valor del blanco para realiza correcciones a partir de ajustes lineales. Esto para poder calcular el porcentaje de carbono moderno (pCM). El pCM de la muestra está descrito por la ecuación 3.7 (Solís et al., 2014).

$$\text{pCM}_{muestra} = 100 \left[ \frac{(^{14}C/^{12}C)_{muestra}}{(^{14}C/^{12}C)_{std}} \right] \quad (3.7)$$

## 3.5. Carbono Contemporáneo y Carbono Fósil

Es posible analizar por separado las componentes del carbono orgánico dependiendo de su origen, si es carbono derivado de la quema de biomasa y las emisiones por la vegetación, como polen o esporas, (CB) o si es derivado de la quema de combustible fósil (CF). Al ser el carbono un isótopo radiactivo que se desintegra con una vida media de 5730 años, el CF carecerá de carbono 14 ya que proviene de combustibles fósiles que tienen millones de años, mientras que el CB tendrá un carbono 14 cercano al del  $CO_2$  atmosférico contemporáneo (Szidat et al., 2004, 2009).

La concentración de CB se puede calcular a partir del pCM y se describe en la ecuación 3.8. Dado que el CO puede derivarse únicamente de quema de biomasa o quema de combustibles fósiles, si se conoce la concentración total de CO y CB, es posible calcular CF como se muestra en la ecuación 3.9 (Takahashi et al., 2007).

$$\text{CB} = \frac{\text{pCM}}{100} \times \text{CO} \times f \quad (3.8)$$



con  $f = \frac{100}{p_{CM^*}}$  tal que  $p_{CM^*} = 101.65 \pm 0.25$  para 2015-2017 (Gómez, 2020).

$$CF = CO - CB \quad (3.9)$$

Las ecuaciones 3.8 y 3.9 son análogas al calcular CB y CF del carbono elemental, sustituyendo las concentraciones de CO por CE (Takahashi et al., 2007).

# Resultados

## 4.1. PMF

### 4.1.1. Corrida Base

El muestreo se realizó en las temporadas ya mencionadas (sección 3.1.3) en periodos de 48 horas por lo que en un principio se contaba con información de 70 filtros. Sin embargo, en las ejecuciones de prueba del software los valores de Q mencionados en la sección 3.3 eran demasiado altos; por esto, se redujo el número de muestras eliminando los datos atípicos con los que el modelo tenía complicaciones y denominando a los restantes como “filtros válidos”.

De esta forma se introdujeron al software dos archivos de Excel, uno correspondiente a las concentraciones de 15 elementos (Carbono Orgánico y Elemental,  $PM_{2.5}$  y elementos traza) para los 39 filtros válidos y otro correspondiente a las incertidumbres de cada medida. Las tablas 3.1 y 3.2 muestran los valores promedio, media y desviación estándar obtenidos para las siguientes temporadas: T1 (marzo-abril de 2015), T2 (noviembre-diciembre de 2015), T1a (enero-febrero de 2016) y T1b (febrero-marzo de 2016). Pero dada la poca cantidad de filtros válidos, el modelo PMF se aplicó a la totalidad de filtros de las 4 campañas.

Por los valores obtenidos de la relación señal-ruido descrita en la ecuación 3.2

(sección 3.3) para cada elemento, se determinó que todos entraran en la categoría “Fuerte”. Un paso crítico en la aplicación del modelo PMF es la determinación del número de factores. El usuario puede escoger cuantos factores quiera, pero los parámetros  $Q(\text{true})$  y  $Q(\text{robust})$  permitirán determinar el número óptimo de factores.

Se realizaron 20 corridas del modelo base para un número de factores igual a 4, 5 y 6; y un número inicial aleatorio que representa el punto de inicio para las iteraciones de la corrida base que en cada caso resultó de 72, 9, 90 respectivamente. Posterior a esto se tomó la corrida con menor  $Q(\text{robust})$  que se muestran para cada caso en la tabla 4.1 y en la gráfica 4.1.

	4 Factores	5 Factores	6 Factores
Corrida con menor $Q(\text{robust})$	16	7	8
$Q(\text{true})$	10727.50	5332.26	2385.00
$Q(\text{robust})$	5094.00	3109.83	1965.90
$Q(\text{true})/Q(\text{robust})$	2.11	1.71	1.21
$Q(\text{true})/Q(\text{exp})$	29.07	16.93	9.14

Tabla 4.1: Valores  $Q$  obtenidos en las corridas del modelo base y de forma experimental.

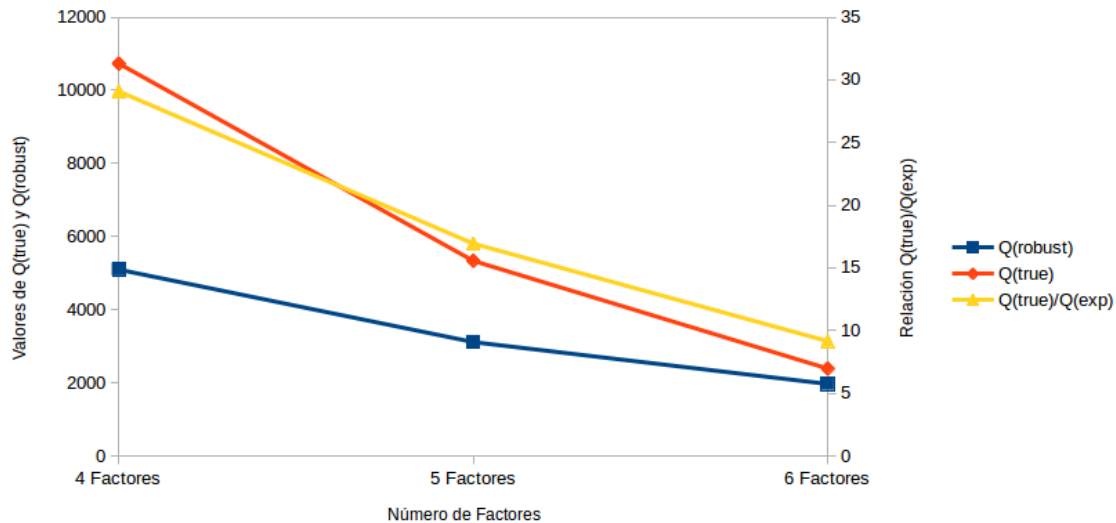


Figura 4.1: Cambio en valores de  $Q$  para 4, 5 y 6 factores

Los resultados obtenidos a partir de este momento, como se mencionó anteriormente,

son para la corrida que tuvo el menor valor de  $Q(\text{robust})$ .

A partir de corridas prueba del modelo de PMF se determinó que los días con niveles de  $PM_{2.5}$  demasiado altos, tales como los ocasionados por el exceso de fuegos artificiales que se presentan a finales de año (12, 24 y 31 de diciembre) afectaban de forma importante la solución del modelo, por lo que estas fechas fueron eliminadas de todo análisis posterior. La existencia de datos atípicos se debe a situaciones no regulares en el comportamiento de los contaminantes atmosféricos que serían imposibles de predecir por el modelo, como por ejemplo los fuegos artificiales en fiestas decembrinas.

La gráfica 4.1 muestra que, al elevar el número de factores, los valores de  $Q$  descendieron y a pesar de que el descenso más radical se observa al pasar de 4 a 5 factores, el modelo con mayor consistencia hasta el momento resultó el de 6 factores ya que la relación  $Q(\text{true})/Q(\text{exp})$  es de 1.21, como se indica en la tabla 4.1 y cualquier modelo con una relación  $Q(\text{true})/Q(\text{exp})$  mayor a 1.5 indica inconsistencias con los datos modelados (Brown et al., 2015). El caso de 5 factores supera este margen, pero lo hace por una cantidad bastante pequeña  $\left(\frac{Q(\text{true})}{Q(\text{exp})}_{(5 \text{ Factores})} = 1.71\right)$  por lo que no será considerado inconsistente. El caso de 4 factores se continuó analizando a pesar de no cumplir con esta especificación debido a que el análisis con otras herramientas estadísticas lo hacían notar como una buena solución.

- **Gráfica de dispersión Obs/Pred:** La tabla 4.2 muestra los coeficientes de correlación de Pearson para cada parámetro obtenido en los casos de 4, 5 y 6 factores.

Elemento	$r^2$ 4 Factores	$r^2$ 5 Factores	$r^2$ 6 Factores
$PM_{2.5}$	0.96	0.99	0.99
CO	0.90	0.90	0.94
CE	0.99	0.9	0.99
Mg	0.22	0.53	0.59
Al	0.82	0.95	0.95
P	0.95	0.95	0.95
S	0.99	0.99	0.99
Cl	0.50	0.53	0.58
K	0.63	0.74	0.97
Ca	0.98	0.99	0.99
Ti	0.85	0.90	0.90
V	0.43	0.44	0.49
Cr	0.27	0.53	0.47
Fe	0.93	0.94	0.95
Zn	0.46	0.48	0.82

Tabla 4.2: Valores del coeficiente de Pearson para cada elemento, para 4 5 y 6 factores.

En la tabla 4.2 puede verse que, para CO y CE, y en general en el comportamiento de la materia particulada  $PM_{2.5}$ , se tuvo un excelente modelado ya que el coeficiente de correlación de Pearson nunca fue menor a 0.9. Sin embargo, se observa para los elementos Mg, V, Cr y Zn valores del coeficiente de Pearson menores a 0.5 y para Cl y K menores a 0.65. Lo cual no invalida el modelo, sino que indica que el usuario debe hacer una revisión para, en caso de que estos afecten la estabilidad del modelo, considerar a esos elementos como débiles. Si es el caso, se debe aumentar tres veces la incertidumbre de medición, o en casos extremos eliminarlos (Norris et al., 2014). No se realizaron cambios dado que el modelado de estos 6 elementos no afectó la predicción del modelo para los 9 elementos restantes y más aún, que el coeficiente de Pearson aumentó en todos los casos al aumentar el número de factores (a excepción del coeficiente correspondiente a Cr al pasar de 5 a 6 elementos).

Las figuras 4.2 a 4.4 muestran la relación entre la masa de  $PM_{2.5}$  calculada con el modelo PMF para cada muestra y la masa total medida. Los coeficientes de Pearson fueron de 0.96, 0.99 y 0.99 por lo cual se considera que tienen una correlación casi perfecta siendo ligeramente mejor para los modelos de 5 y 6

factores que para el de 4 factores.

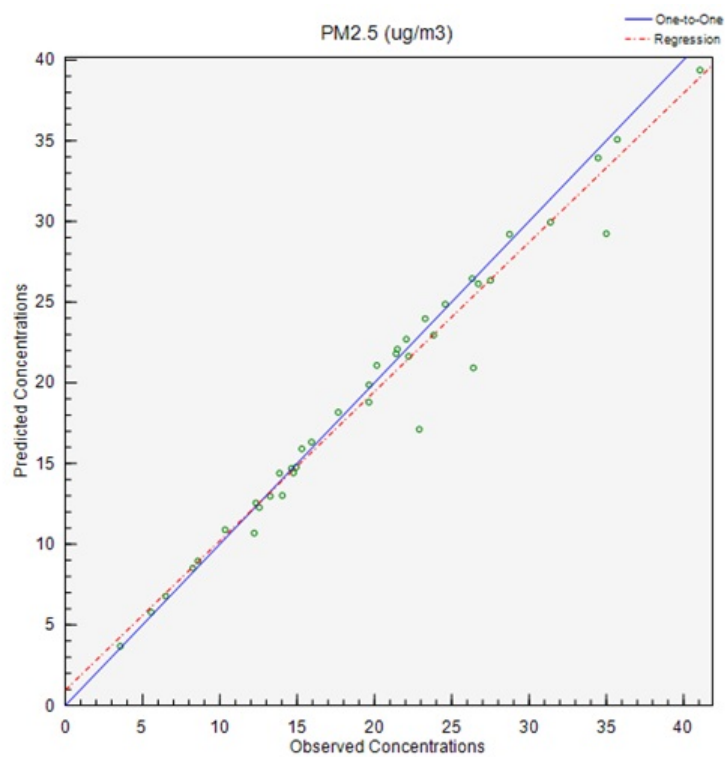


Figura 4.2: Diagrama de dispersión de las contribuciones de  $PM_{2.5}$  medidas contra las observadas para 4 factores

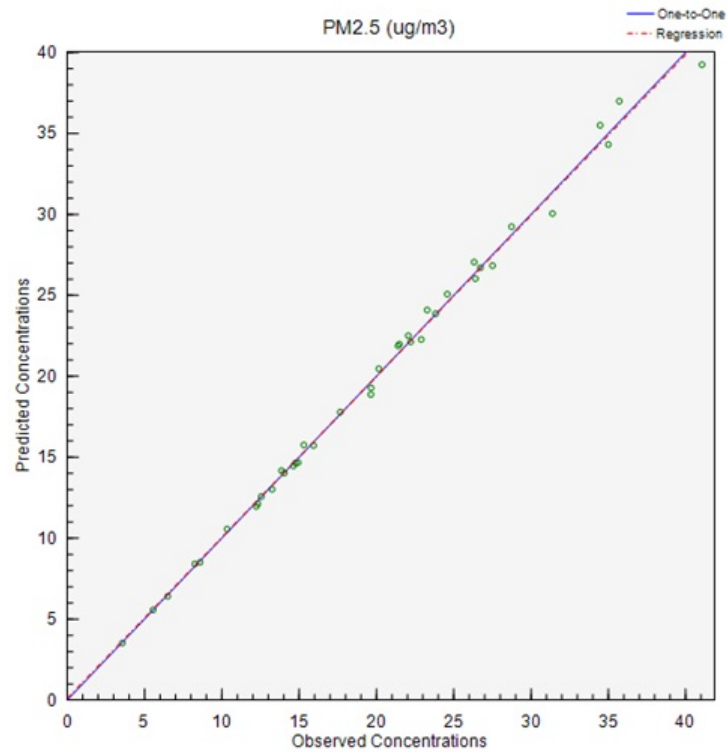


Figura 4.3: Diagrama de dispersión de las contribuciones de  $PM_{2.5}$  medidas contra las observadas para 5 factores

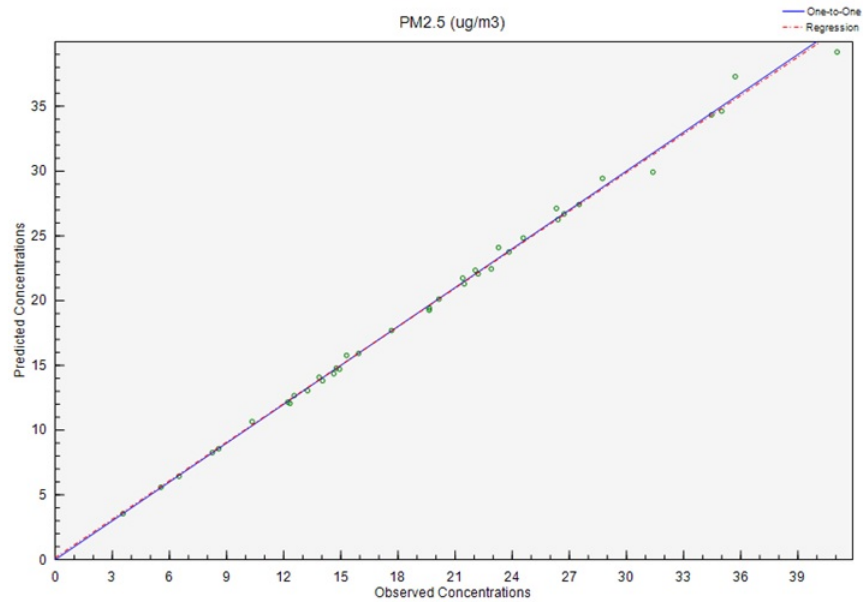


Figura 4.4: Diagrama de dispersión de las contribuciones de  $PM_{2.5}$  medidas contra las observadas para 6 factores

- **Serie temporal Obs/Pred:**

Las figuras 4.5, 4.6 y 4.7 muestran la comparación de la variación temporal de los valores de  $PM_{2.5}$  medidos y los obtenidos con el modelo para 4, 5 y 6 factores respectivamente. Para los tres casos el modelo logra explicar casi toda la masa de  $PM_{2.5}$  de las muestras, es decir, sin importar si la masa medida era muy alta o muy baja, la información que tiene el modelo le permite predecir de manera acertada su comportamiento temporal. Cada línea vertical en la gráfica representa una fecha de medición y cuando el espacio entre ellas es mayor se refiere a un cambio de temporada.

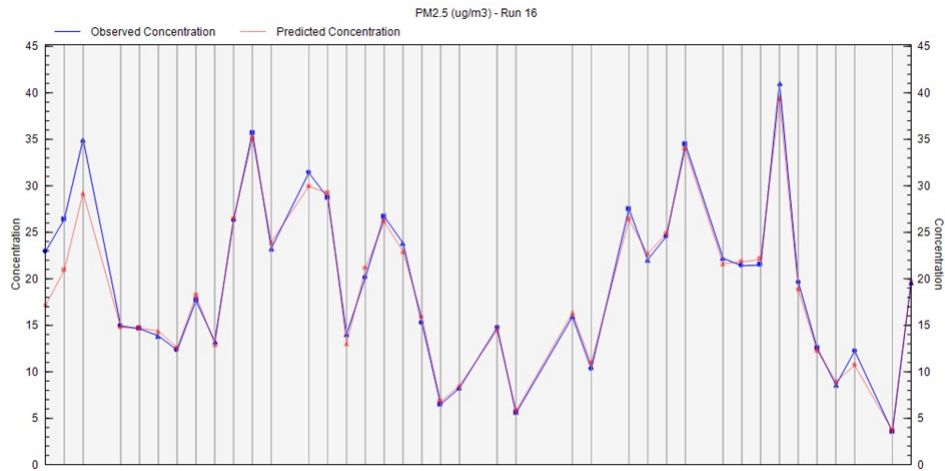


Figura 4.5: Variación temporal de las contribuciones de  $PM_{2.5}$  medidas contra las observadas para 4 factores



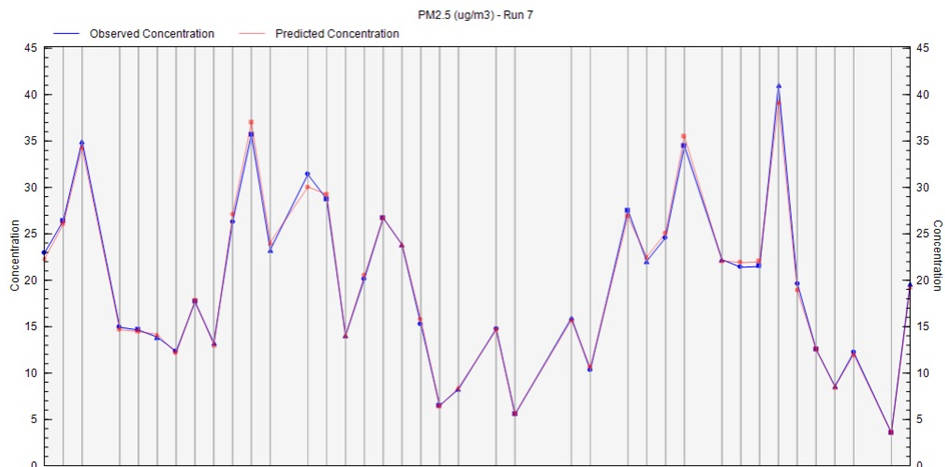


Figura 4.6: Variación temporal de las contribuciones de  $PM_{2.5}$  medidas contra las observadas para 5 factores

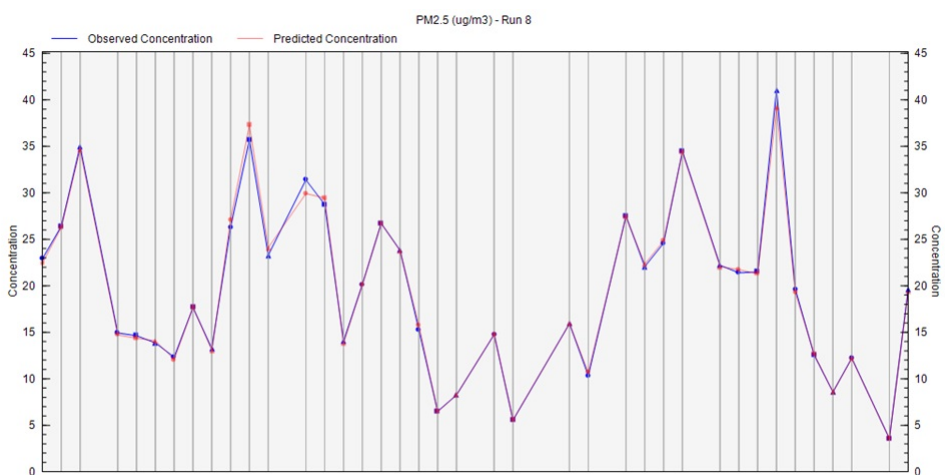


Figura 4.7: Variación temporal de las contribuciones de  $PM_{2.5}$  medidas contra las observadas para 6 factores

#### ■ Perfiles y Contribución:

Al correr el programa se obtienen los perfiles de fuentes y las contribuciones de las fuentes. Las figuras 4.8, 4.9, y 4.10 muestran los perfiles para los casos 4, 5 y 6 factores. De la asociación de las especies y de la comparación con perfiles publicados en la literatura, es posible atribuir cada factor a un tipo de fuente de emisión.

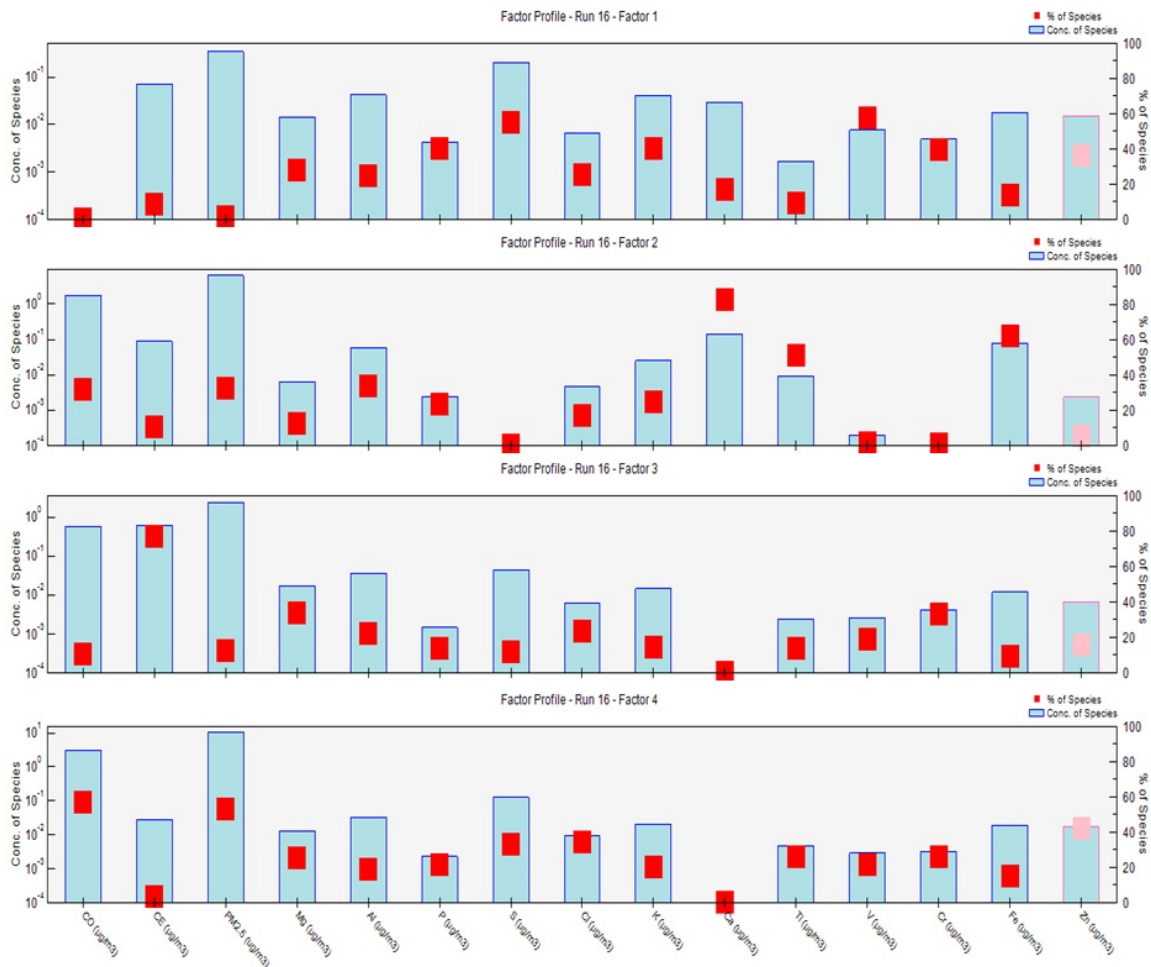


Figura 4.8: Perfiles de contribución para PMF con 4 factores

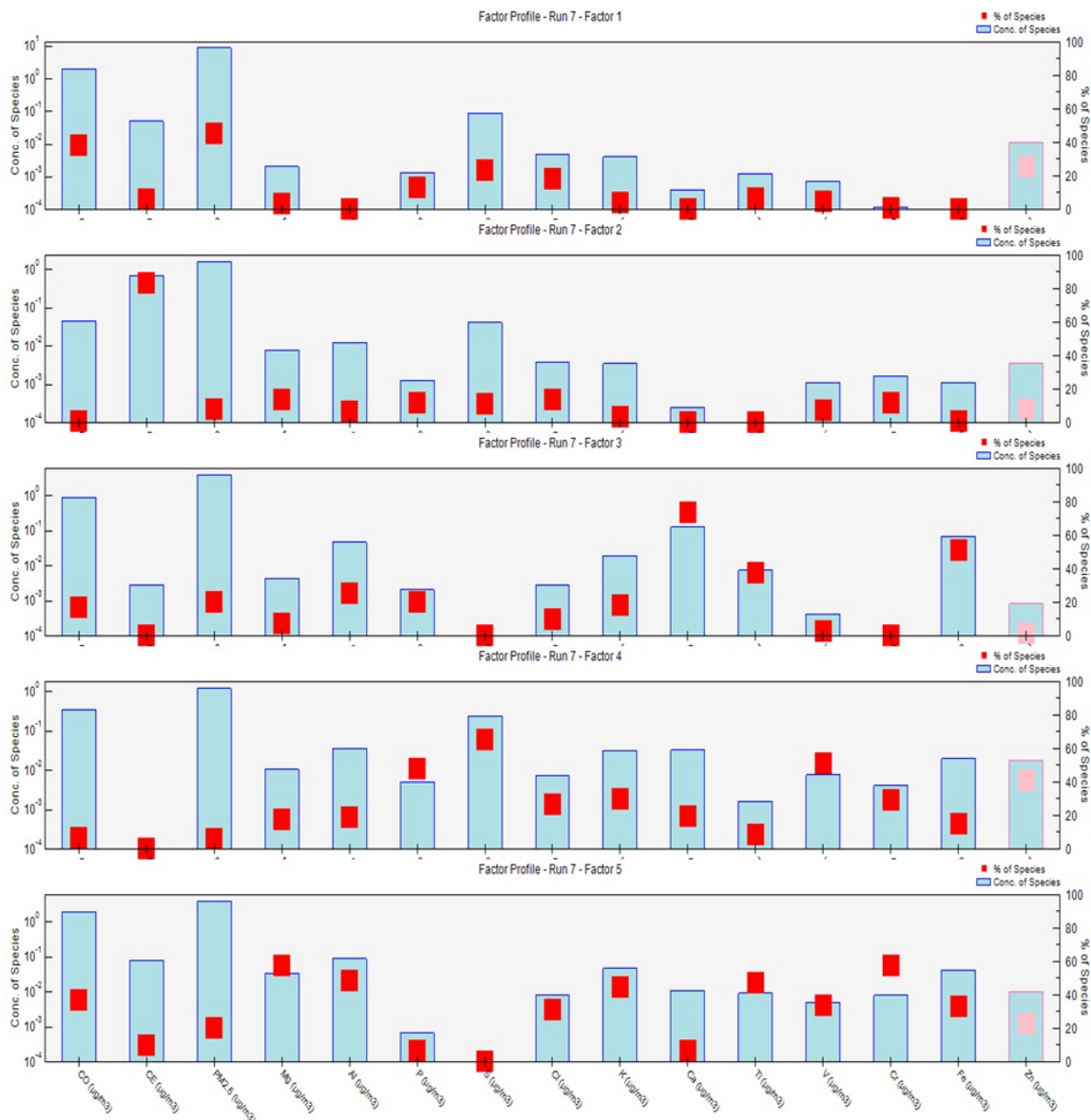


Figura 4.9: Perfiles de contribución para PMF con 5 factores

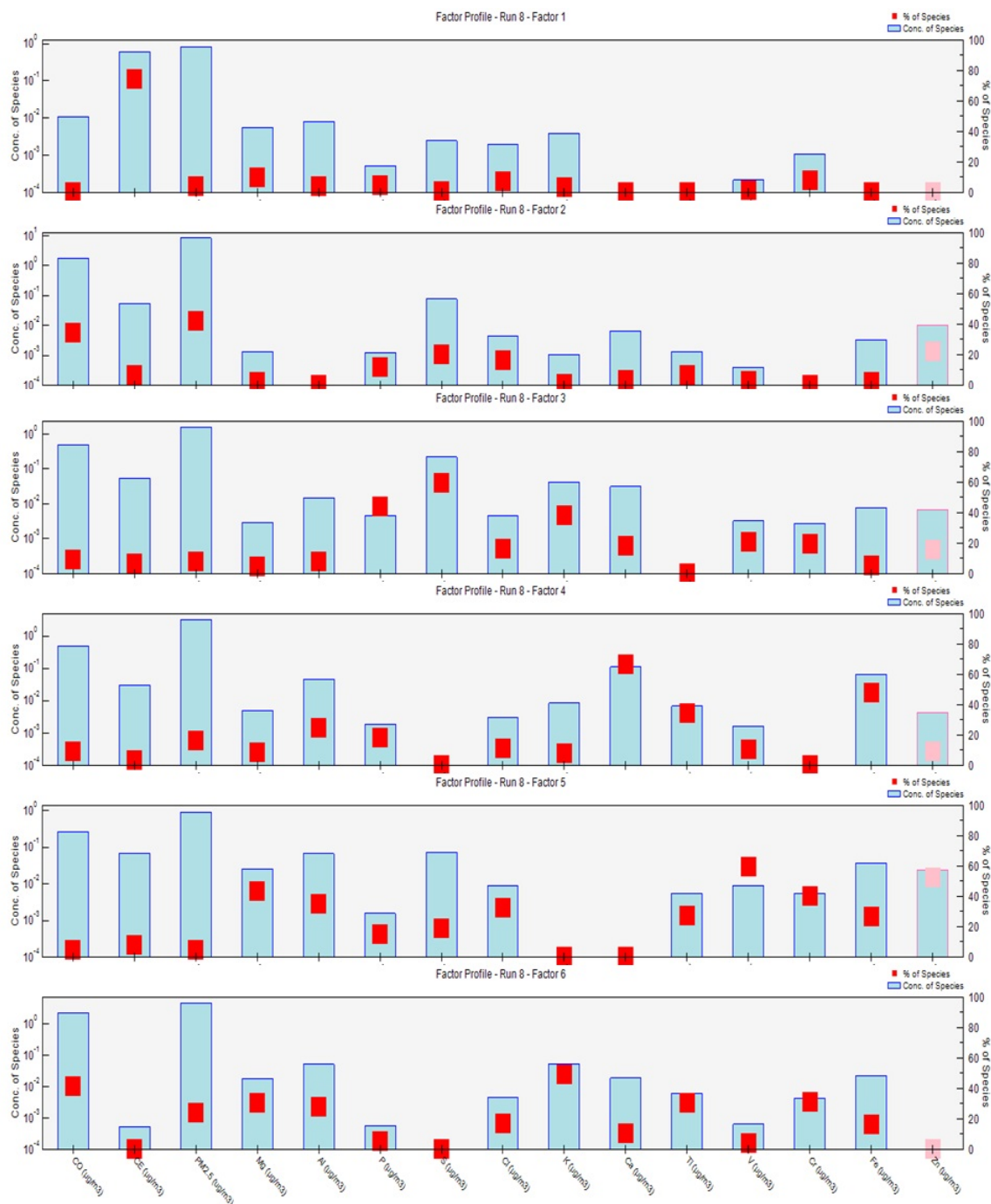


Figura 4.10: Perfiles de contribución para PMF con 6 factores

Una vez que se identificaron los tipos de fuentes y su contribución es posible determinar el aporte de cada fuente que contribuyó a una muestra.

Con base en el perfil de contribución (figura 4.11) y las huellas digitales (4.14)

para 4 factores se generó la tabla 4.3 que contiene los elementos característicos de cada factor para así relacionarlo con la fuente contaminante correspondiente (Vega et al., 2010, Solís et al., 2017, Manousakas et al., 2017). Un proceso análogo se realizó con las figuras 4.12 y 4.15 correspondientes al perfil de contribuciones y huellas digitales de 5 factores y las figuras 4.13 y 4.16 correspondientes a los de 6 factores.

Factor	Elemento Traza	Fuente Emisora
1	S, Al, K, Ca, Fe, Zn	Industria
2	Ca, Fe, Al	Polvo Mineral
3	CE, S, Al, Mg, K, Fe, Zn, Cl.	Vehicular (Diésel)
4	CO, S, Al, K, Fe, Zn, Mg	Vehicular (Gasolina)

Tabla 4.3: Asignación de fuente emisora a factor encontrado por PMF para el caso de 4 Factores.

Factor	Elemento Traza	Fuente Emisora
1	CO, S, Zn, Cl	Vehicular (Gasolina)
2	CE, S, Al, Mg, Zn, Cl, K	Vehicular (Diésel)
3	Ca, Fe, Al, K	Polvo Mineral
4	S, V, P, Al, Ca, K	Caleras/Aerosoles Secundarios
5	CO, Al, K, Fe, Mg, Ca, Zn	Quema de Biomasa

Tabla 4.4: Asignación de fuente emisora a factor encontrado por PMF para el caso de 5 Factores.

Factor	Elemento Traza	Fuente Emisora
1	CE, Al, Mg, K, S, Cr, Cl	Vehicular (Diésel)
2	CO, S, Zn, Ca, Cl	Vehicular (Gasolina)
3	CO, S, K, Ca, Al	Caleras/Aerosoles Secundarios
4	Ca, Fe, Al	Polvo Mineral
5	S, Al, Fe, Mg, Zn	Planta generadora de Energía
6	CO, K, Al, Fe, Ca, Mg, Ti, Cr	Quema de Biomasa

Tabla 4.5: Asignación de fuente emisora a factor encontrado por PMF para el caso de 6 Factores.

Una vez identificadas las fuentes podemos observar en las figuras 4.8, 4.9, y 4.10 que las fuentes que más contribuyen a CO son los vehículos a gasolina y la quema de biomasa. En cambio en el CE predominan las fuentes provenientes de vehículos Diésel.

Las figuras 4.11, 4.12 y 4.13 muestran las contribuciones (en  $\mu g/m^3$ ) de cada fuente identificada a la masa total de  $PM_{2.5}$  arrojados por el modelo para 4, 5 y 6 factores.

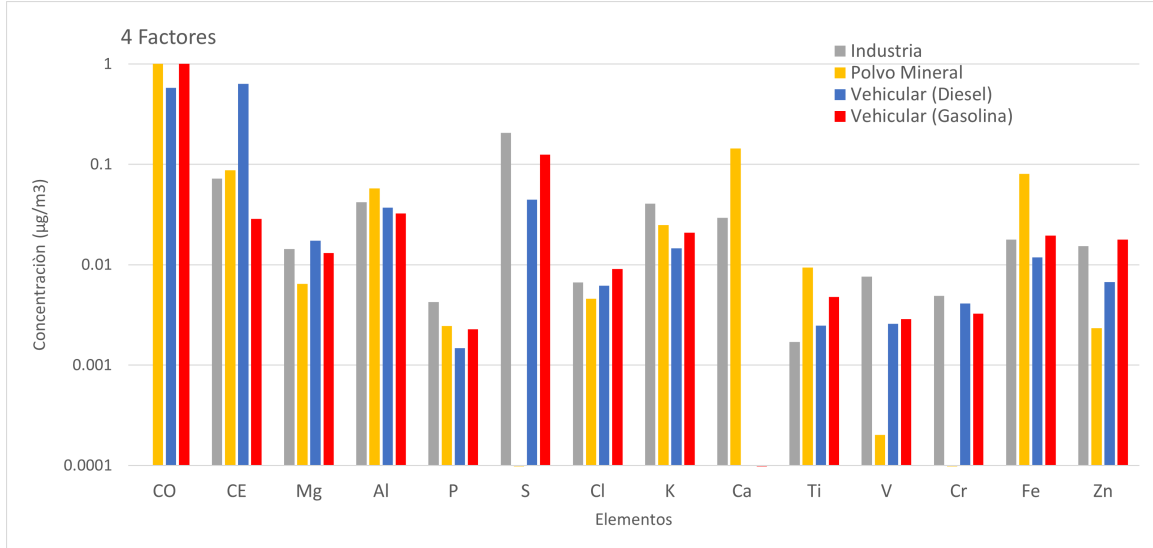


Figura 4.11: Perfiles de contribución para PMF con 4 factores por fuente emisora

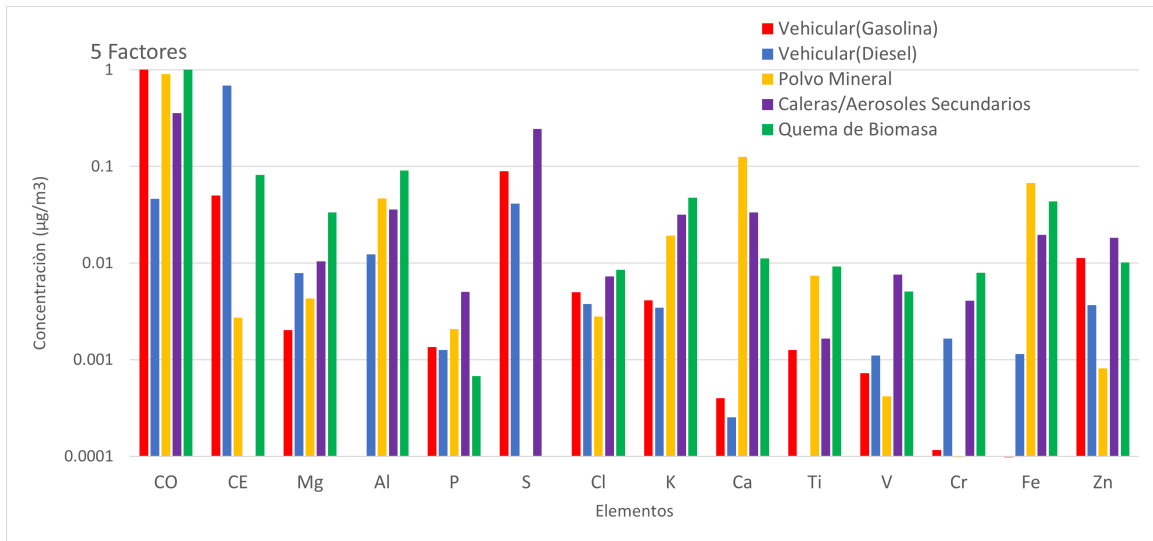


Figura 4.12: Perfiles de contribución para PMF con 5 factores por fuente emisora

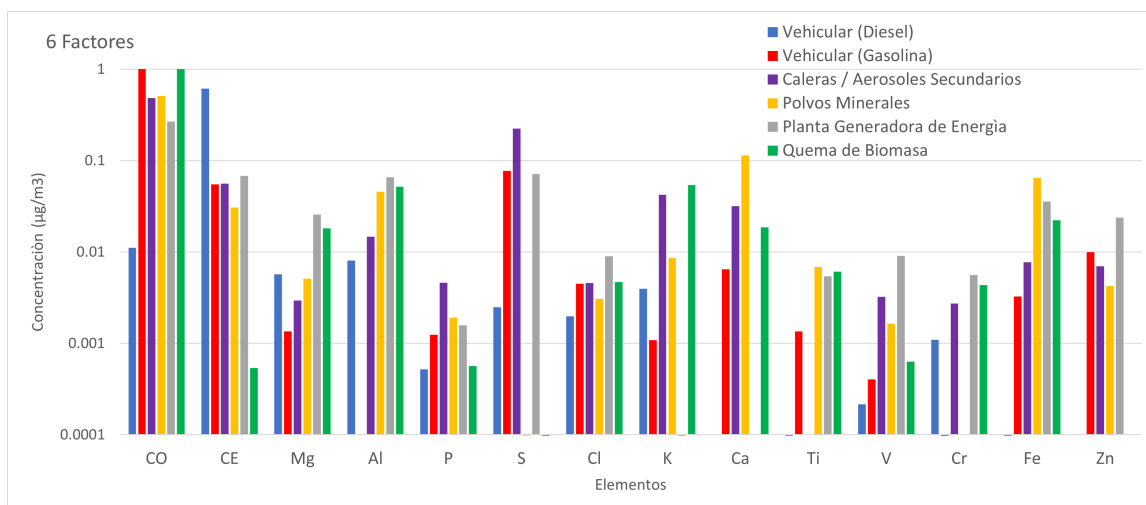


Figura 4.13: Perfiles de contribución para PMF con 6 factores por fuente emisora

■ **Huella de Factores:**

Las figuras 4.14, 4.15 y 4.16 representan el porcentaje de contribución de cada elemento a cada factor en gráficos de barras apilados. Esta forma de visualización es de utilidad para verificar la correcta asignación de nombres a los factores.

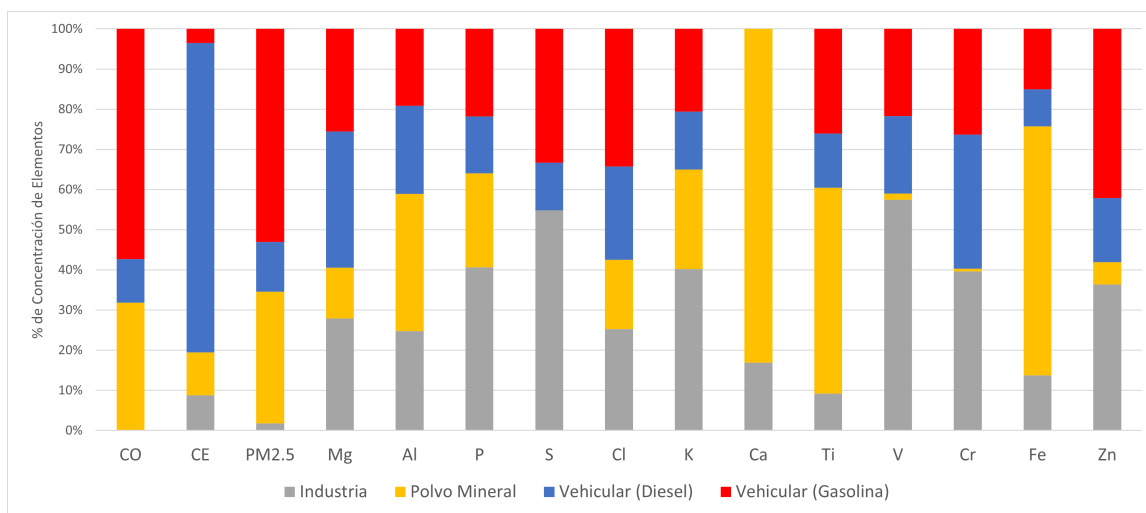


Figura 4.14: Porcentaje de concentración en el que cada especie contribuye a cada uno de los 4 factores

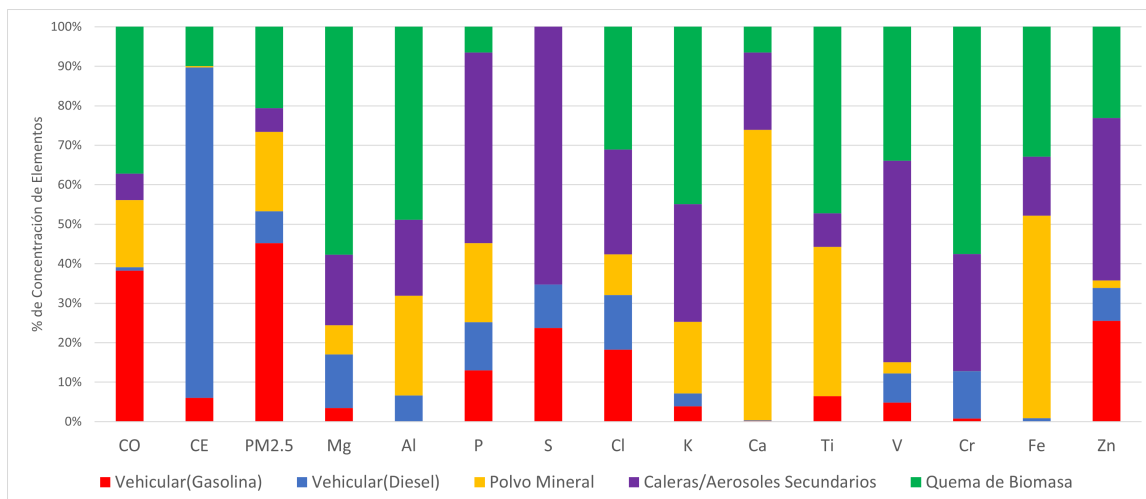


Figura 4.15: Porcentaje de concentración en el que cada especie contribuye a cada uno de los 5 factores

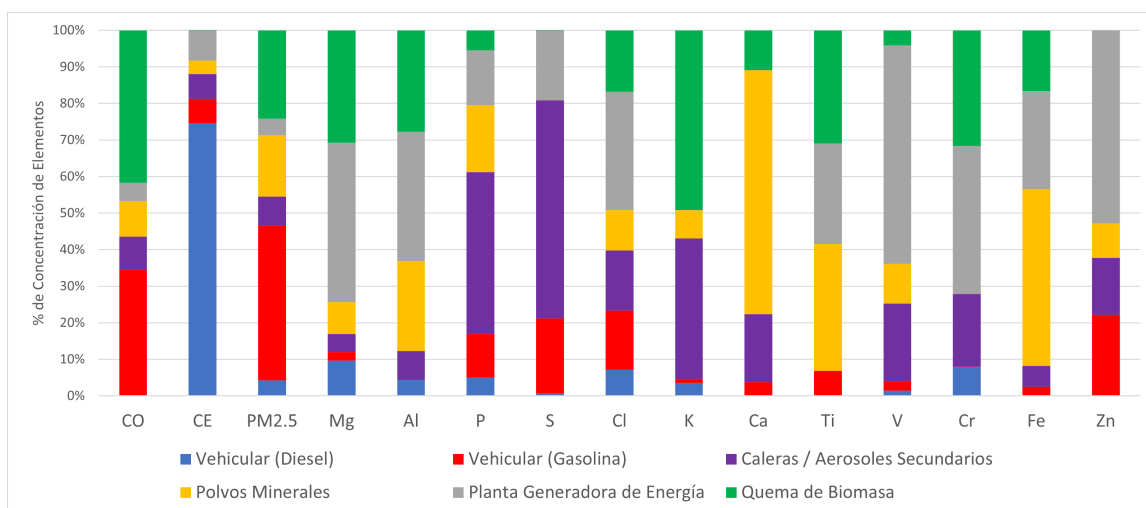


Figura 4.16: Porcentaje de concentración en el que cada especie contribuye a cada uno de los 6 factores

■ **Contribuciones de Factores:**

Las figuras 4.17, 4.18 y 4.19 representan el aporte promedio de cada fuente obtenido en el modelo PMF para 4, 5 y 6 factores respectivamente.



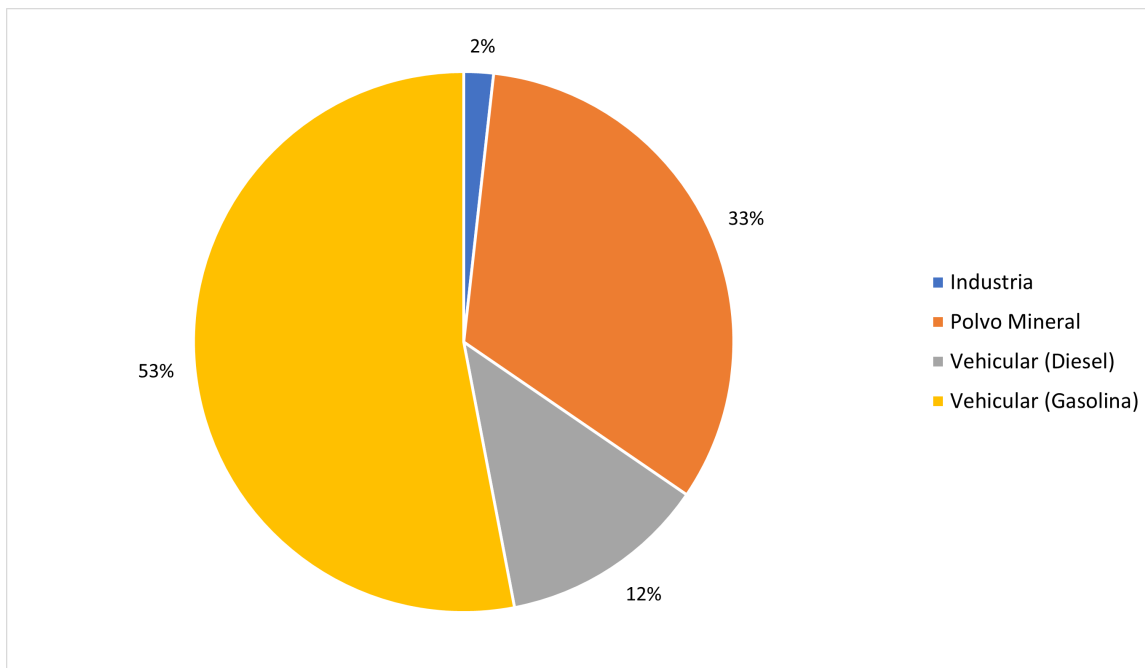


Figura 4.17: Diagrama circular con la contribución de cada uno de los 4 Factores a las partículas  $PM_{2.5}$

Las fuentes que más contribuyen a la masa de  $PM_{2.5}$  son los vehículos a gasolina y el polvo industrial, seguido por los vehículos Diésel y en mucho menor importancia las emisiones industriales para 4 factores.

Respecto a 5 y 6 factores, los perfiles son similares (polvo mineral (20 y 17%), emisiones por vehículos de gasolina (45 y 42%) vehículos Diésel (8 y 4%) caleras/emisiones secundarias (6 y 8%) y biomasa (21 y 24%). Para el caso de 6 factores, un factor corresponde a las emisiones por la generación de energía eléctrica con 5%.

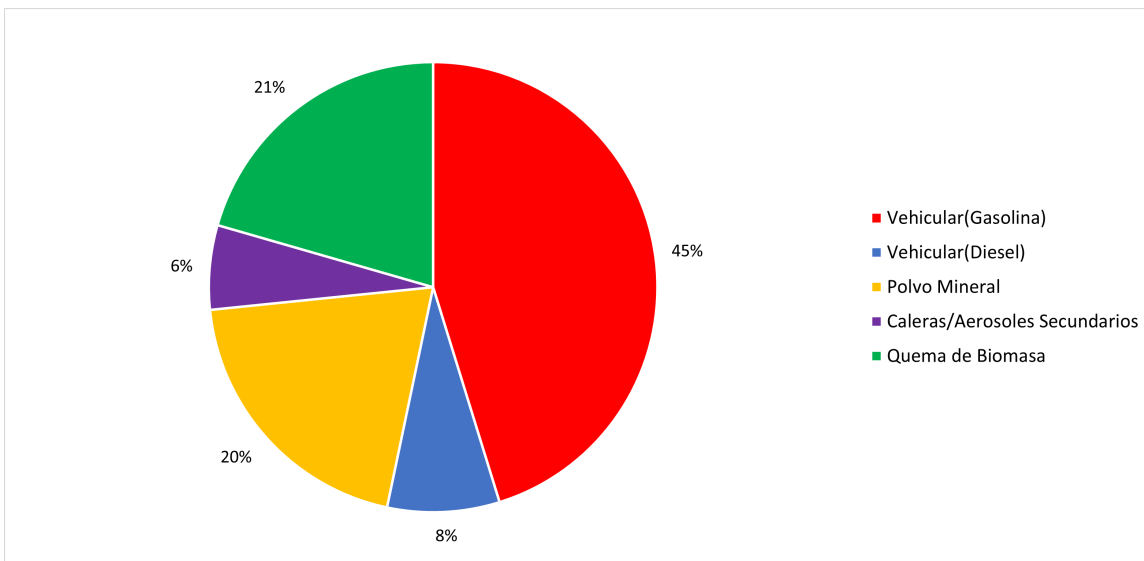


Figura 4.18: Diagrama circular con la contribución de cada uno de los 5 Factores a las partículas  $PM_{2.5}$

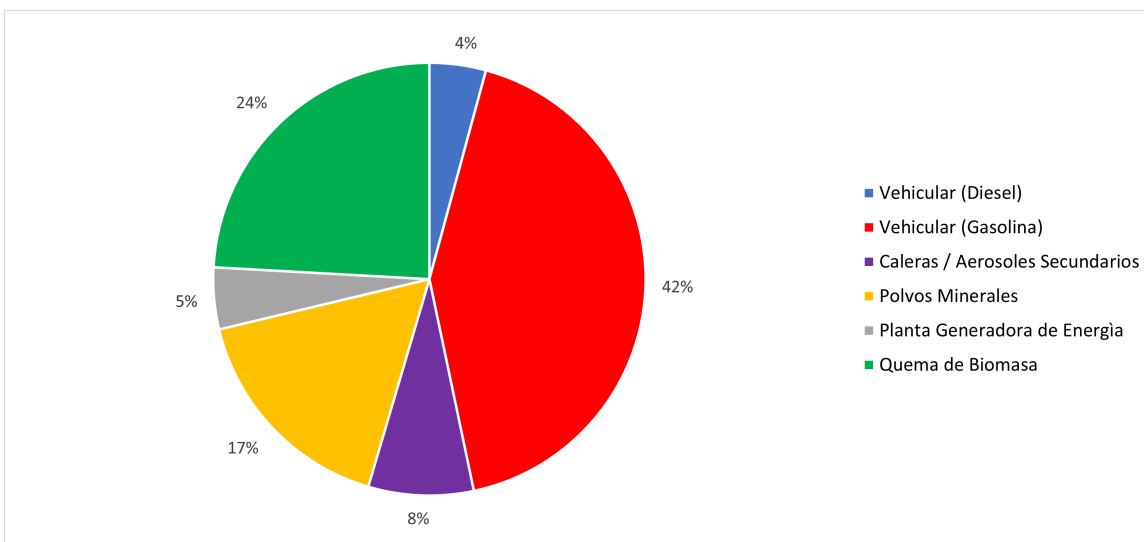


Figura 4.19: Diagrama circular con la contribución de cada uno de los 6 Factores a las partículas  $PM_{2.5}$

Fuente Emisora	% de Contribución PMF 5 Factores (Este Trabajo)	% de Contribución PMF 6 Factores (Este Trabajo)	% de Contribución (Vega 2009)
Vehicular (Gasolina)	45.2	42.45	32
Vehicular (Diésel)	8.1	4.2	
Polvo Mineral	20.1	16.7	9
Caleras / Aerosoles Secundarios	6.1	7.9	22
Quema de Biomasa / Quema de Basura	20.6	24.31	13 (quema) + 2 (incineración) + 5 (cocina)
Planta Generadora de Energía (CFE, Refinería)	-	4.6	-

Tabla 4.6: Comparación entre los resultados obtenidos para el aporte a las masas de  $PM_{2.5}$  en este trabajo con PMF para 5 y 6 factores y los obtenidos en Vega et al. (2009)

Los resultados obtenidos con 4, 5 o 6 factores, concuerdan en que la principal fuente de emisión de partículas que aporta a la masa de  $PM_{2.5}$  corresponde a los vehículos de gasolina. Si se consideran 4 factores, la contribución de emisiones por vehículos de gasolina es seguida por emisión de polvo mineral, vehículos Diésel e industria. Cuando se consideran 5 y 6 factores, se observa un aporte similar por emisión de quema de biomasa que de caleras (demoliciones y construcciones) y aerosoles secundarios. Los valores obtenidos para las distintas fuentes son comparables a los reportados en estudios previos por Vega et al. (2009). La principal diferencia es un mayor aporte de alrededor 10 - 20% en las fuentes vehiculares y de polvo mineral observados en este trabajo. Esto podría ser resultado del aumento en número de vehículos en la Ciudad de México que pasó de 4,120,535 en 2009 a 4,997,606 en 2015 y 5,220,651 en 2016, es decir un aumento del 17.54% y 21.07% (INEGI, 2019). Con 6 factores, es posible distinguir una fuente más de emisiones proveniente de las plantas generadoras de energía.

### 4.1.2. Variación Temporal

Se obtuvo adicionalmente, para cada caso, una gráfica de la contribución de cada factor a la masa de cada uno de los filtros medidos. La gráfica está normalizada tal que el promedio de todas las contribuciones para cada factor tiene un valor de 1, esto permitió comparar la variación temporal de cada factor. Dichas gráficas se muestran en las figuras 4.20, 4.21 y 4.22 para 4, 5 y 6 factores respectivamente.

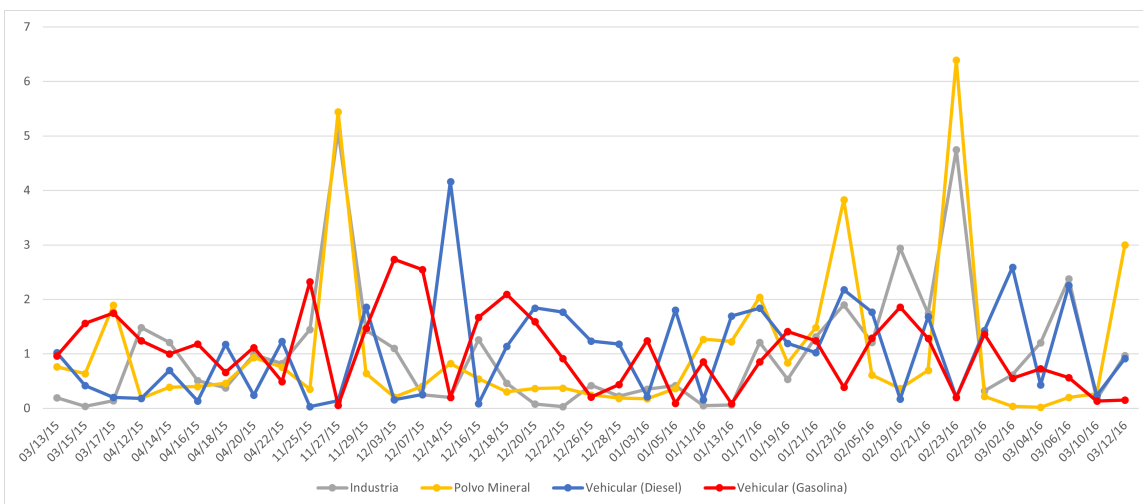


Figura 4.20: Variación temporal de la contribución normalizada de 4 factores

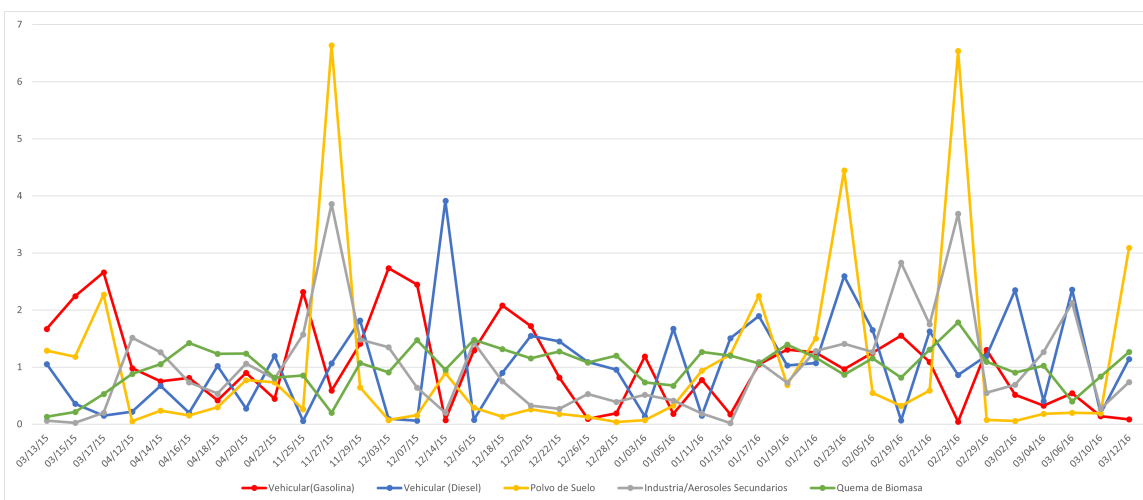


Figura 4.21: Variación temporal de la contribución normalizada de 5 factores

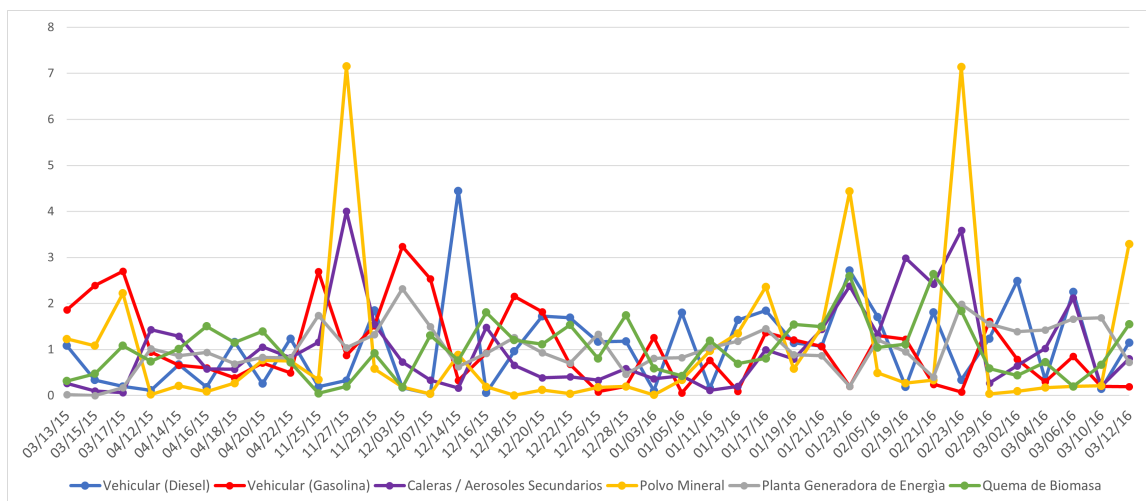


Figura 4.22: Variación temporal de la contribución normalizada de 6 factores

En estas figuras se observa que la fuente vehicular (gasolina) que a pesar de no tener un comportamiento constante, sus puntos máximos fueron siempre entre semana (martes, miércoles y jueves).

Por otro lado, la fuente vehicular (Diésel) tuvo un aumento del 2015 al 2016 con contribuciones máximas en diciembre 2015 y enero 2016.

La fuente de polvo mineral tuvo un comportamiento estable salvo en tres fechas: 27 de noviembre del 2015, 23 de enero del 2016 y 23 de febrero del 2016; en estas fechas se observaron contribuciones elevadas para algunas fuentes y prácticamente nulas para otros. Esto podría deberse a una mayor intensidad de los vientos dado que, a pesar de que el modelo no los considera atípicos, fueron días con una cantidad de materia particulada superior a la normal.

Las fuentes contaminantes de industria (para el modelo de 4 factores), industria /aerosoles secundarios (para el modelo de 5 factores) y caleras/aerosoles secundarios y planta generadora (para el modelo de 6 factores) tuvieron un comportamiento similar entre sí, presentando contribuciones mínimas en fines de semana, principalmente en domingo y, salvo la fuente contaminante asociada con la planta generadora, presentaron un descenso en su contribución en los meses de diciembre y enero.

Por último, la fuente de quema de biomasa, presente únicamente en los modelos de 5 y 6 factores, tiene un comportamiento más regular que fue ligeramente más alto en los meses de febrero y abril (considerados dentro del periodo de estiaje).

### 4.1.3. Análisis Estadístico

Las tablas 4.7 - 4.9 muestran el análisis estadístico Bootstrap para 4, 5 y 6 factores:

Bootstrap (%)	F1	F2	F3	F4	No mapeado
BS F1	87	3.75	0	6.75	2.5
BS F2	0	99.5	0	0	0.5
BS F3	0	0	99.75	0.25	0
BS F4	0.5	0.5	0	94.75	4.25

Tabla 4.7: Porcentaje de correlación entre los factores de corridas BS y los factores de corrida base para PMF de 4 factores.

Bootstrap (%)	F1	F2	F3	F4	F5	No mapeado
BS F1	96	0	0.25	2	0	1.75
BS F2	0	99.75	0	0	0	0.25
BS F3	0	0	100	0	0	0
BS F4	0.5	0.25	0.75	99.7	0.25	0.75
BS F5	1.75	0.75	0.75	5.5	88.75	5.5

Tabla 4.8: Porcentaje de correlación entre los factores de corridas BS y los factores de corrida base para PMF de 5 factores.

Bootstrap (%)	F1	F2	F3	F4	F5	F6	No mapeado
BS F1	99.75	0	0	0	0	0	0.25
BS F2	0	94.25	0.25	0.25	1.75	1	2.5
BS F3	0.25	0.5	84	1	5	2.25	7
BS F4	0	0	0	99.75	0	0	0.25
BS F5	0.5	1.75	3.25	0.75	81.5	2	10.25
BS F6	0.25	1.25	7	0.25	4	81.5	5.75

Tabla 4.9: Porcentaje de correlación entre los factores de corridas BS y los factores de corrida base para PMF de 6 factores.

El análisis estadístico Bootstrap tuvo un mapeo superior al 95 % para 4 factores, 94 % para 5 y 89 % para 6 factores en todos los casos. Además, como se muestra en las tablas 4.7, 4.8 y 4.9, se relacionó de cada factor con el factor BS en más del 80 % de las corridas, por lo tanto, se considera que en ningún modelo se efectuó una sobre-estimación de factores. Sin embargo, los resultados mostraron que esta correlación entre factores y factores BS disminuyó conforme se aumentó el número de factores hasta llegar al mínimo para el factor 5 y 6 de la corrida de 6 factores de 81.5 %. Esto indica que para los casos evaluados no se asociaron errores aleatorios pero un mayor número de factores en el modelo estaría tratando de describir a partir de dos o más factores la misma fuente emisora, por lo que se decidió no incluir dicho análisis.

Las tablas 4.10 - 4.12 muestran el análisis estadístico Disp para 4, 5 y 6 factores:

Displacement	0			-0.384	
$dQ^{max} = 4$	0	0	0	0	0
$dQ^{max} = 8$	0	0	0	0	0
$dQ^{max} = 15$	0	0	0	0	0
$dQ^{max} = 25$	0	0	0	0	0

Tabla 4.10: Resumen del análisis estadístico DISP para 4 factores.

Displacement	0				-0.112	
$dQ^{max} = 4$	0	0	0	0	0	0
$dQ^{max} = 8$	0	0	0	0	0	0
$dQ^{max} = 15$	0	0	0	0	0	0
$dQ^{max} = 25$	0	0	0	0	0	0

Tabla 4.11: Resumen del análisis estadístico DISP para 5 factores.

Displacement	0			-0.155		
$dQ^{max} = 4$	0	1	0	0	2	3
$dQ^{max} = 8$	0	2	1	0	4	7
$dQ^{max} = 15$	0	3	1	0	6	10
$dQ^{max} = 25$	0	3	2	0	8	13

Tabla 4.12: Resumen del análisis estadístico DISP para 6 factores.

De los tres conjuntos de datos, los correspondientes a 4 y 5 factores no registraron intercambios evidentes en el análisis estadístico Disp, mostrado en las tablas 4.10 y 4.11. Estos son indicadores de ausencia de ambigüedad rotacional en estas soluciones de PMF. Además, la mayor caída de  $Q$  se tuvo de -0.384 para 4 factores y -0.112 para 5 factores.

Para el caso de 6 factores, a pesar de mostrar un valor pequeño para la caída de  $Q$  igual a -0.155, se presentaron diversos intercambios desde  $dQ^{max} = 4$  (tabla 4.12). Al aumentar el número de factores es común que se presenten cambios en DISP (Paatero et al., 2014). Sin embargo, esto indica que la solución tiene una gran cantidad de ambigüedad rotacional y la solución debe de ser interpretada tomando esta consideración (Norris et al., 2014).

Debido a la enorme cantidad de cuentas que se deben realizar para obtener los resultados del análisis estadístico se recomienda que el número de elementos activos para este análisis sea de entre 3 y 7 (Brown et al., 2014) y se realice con menos de 100 BS (Norris et al., 2014). No obstante, los tiempos de corrida BS-DISP en computadora tomaron más de 24 horas y ninguno con un resultado distinto al de error incluso al disminuir el número de BS a 50 y el número de elementos característicos a 3. Se concluye que el equipo computacional con el que se contaba no fue suficiente para procesar esta herramienta estadística dado que existen reportes de que los tiempos de corrida BS-DISP en computadora para 4 elementos y 50 BS pueden llegar a ser de hasta 16 horas en Windows 7 64-bit, procesador de 3.1 GHz y 4GB de memoria RAM (Brown et al., 2014).

Los resultados brindados por las herramientas indican que todos los modelos pueden ser utilizados con la única restricción de considerar ambigüedad rotacional para el caso de 6 Factores. A pesar de ello, el valor del parámetro dado por la relación  $Q(\text{true})/Q(\text{exp})$  resulta demasiado grande para el caso de 4 Factores, por lo que no se consideró como una posible solución al problema.



## 4.2. Carbono Contemporáneo y Carbono Fósil

Los análisis de carbono 14, como se discutió en la sección 3.5, hacen que sea posible separar entre el porcentaje de contribución de fuentes fósiles y no fósiles. Por esto, con los valores promedio del contenido de carbono 14 en el carbono orgánico, se obtuvo el aporte de las fuentes fósiles y no fósiles. También se hizo una asignación de fuentes fósiles y no fósiles, a partir del modelo PMF y fueron clasificadas de la siguiente manera:

- Fuentes Fósiles: Vehicular (gasolina), vehicular (Diésel) y Planta generadora de energía, correspondientes a los factores F1 y F2 en el modelo de 5 factores y F1, F2 y F5 en el modelo de 6 factores (Vega et al., 2010).
- Fuentes No-Fósiles: Polvo mineral y quema de biomasa correspondientes a los factores F3 y F5 en el modelo de 5 factores y F4 y F6 en el modelo de 6 factores (Vega et al., 2010).

La tabla 4.13 y la figura 4.23 muestran la comparación de la contribución relativa (en %) de las fuentes fósiles al CO obtenida con el modelo PMF y a partir del carbono 14. La tabla 4.14 y la figura 4.24 muestra la comparación de la contribución relativa (en %) de las fuentes no fósiles al CO obtenida con el modelo PMF y a partir del carbono 14. En un principio no se incluyó la fuente de Caleras/aerosoles secundarios pues se considera que esta fuente cuenta con emisiones fósiles y no-fósiles combinadas.

Temporadas	PMF 5 Factores	Carbono 14	PMF 6 Factores
T1 (mar-abril) 2015	43.0	41.6	34.5
T2 (nov-dic) 2015	48.7	48.1	34.0
T1a (ene-feb) 2016	39.3	35.8	41.1
T1b (feb-mar) 2016	35.0	34.0	30.9

Tabla 4.13: Comparación del aporte de fuentes fósiles al CO (en %). Obtenido con el modelo PMF y con Carbono 14. Fuentes F1 y F2 para 5 factores y fuentes F1, F2 y F3 para 6 factores.

Temporadas	PMF 5 Factores	Carbono 14	PMF 6 Factores
T1 (mar-abril) 2015	57.0	58.4	48.8
T2 (nov-dic) 2015	51.3	51.9	48.3
T1a (ene-feb) 2016	60.7	51.4	49.3
T1b (feb-mar) 2016	65.0	52.0	51.4

Tabla 4.14: Comparación del aporte de fuentes no fósiles al CO (en %). Obtenido con el modelo PMF y con Carbono 14. Fuentes F3 y F5 para 5 factores y fuentes F4 y F6 para 6 factores.

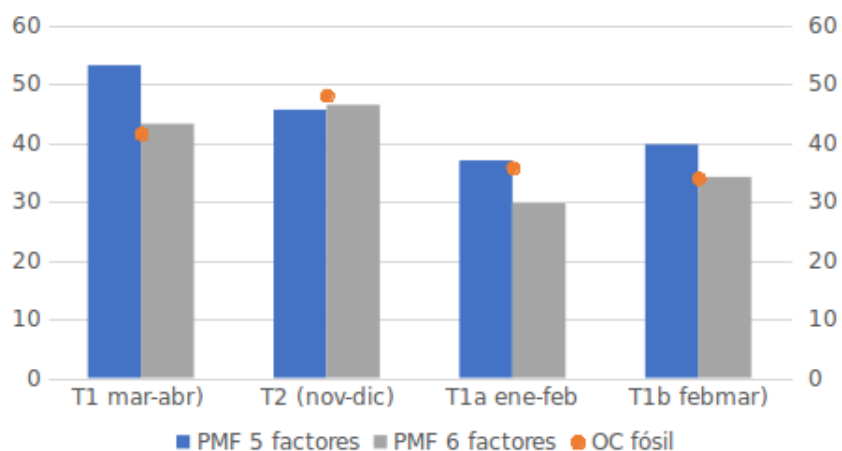


Figura 4.23: Comparación del porcentaje de contribución al CO de fuentes fósiles medidas con  $C^{14}$  y las medidas con PMF para 5 y 6 factores considerando como fuentes fósiles a los factores (F1 + F2) para el de 5 factores y (F1 + F2 + F5) para 6 factores

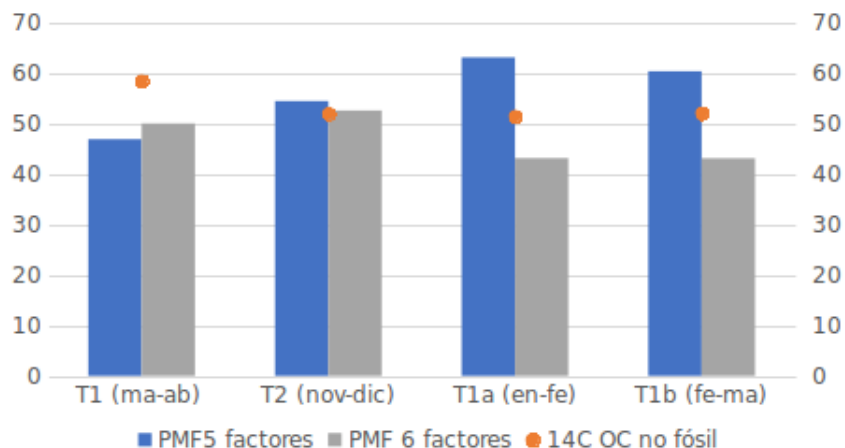


Figura 4.24: Comparación del porcentaje de contribución de fuentes no-fósiles medidas con  $C^{14}$  y las medidas con PMF para 5 y 6 factores considerando como fuentes no-fósiles a los factores (F3 + F5) para el de 5 factores y (F4 + F6) para 6 factores

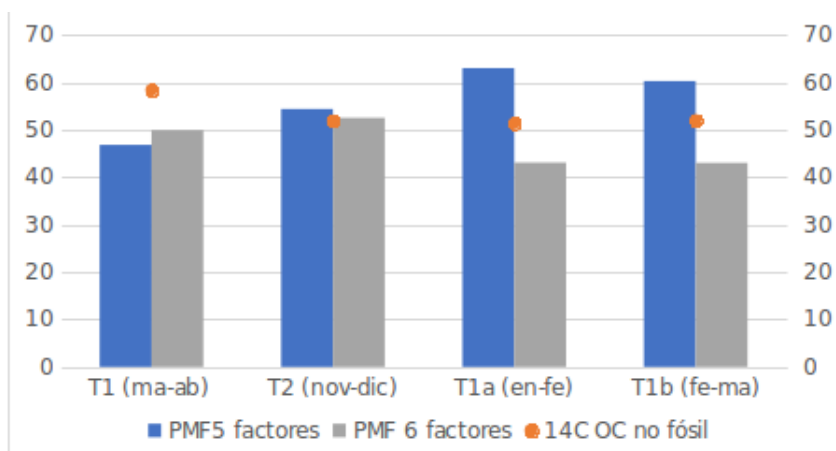


Figura 4.25: Comparación del porcentaje de contribución de fuentes no-fósiles medidas con  $C^{14}$  y las medidas con PMF para 5 y 6 factores considerando como fuentes no-fósiles a los factores (F3 + F4 + F5) para el de 5 factores y (F3 + F4 + F6) para 6 factores

En la gráfica que muestra el porcentaje de contribución de las fuentes fósiles (figura 4.23), el PMF y carbono 14 arrojan valores muy similares, excepto en la temporada T1 2015 en el que el porcentaje de carbono orgánico fósil fue poco más de 10 % menor que el porcentaje de contribución de fuentes fósiles medido con PMF para el caso de 5 factores. El PMF de 6 factores muestra valores prácticamente iguales o menores al obtenido con carbono 14 excepto para T1a, en donde PMF sobre-estimó

en alrededor de 10 % al CO no-fósil (Figura 4.24).

Se repitió la gráfica del porcentaje de contribución de fuentes no-fósiles añadiendo como factor no-fósil a las Caleras/Aerosoles secundarios correspondiente a los factores F4 en el modelo de 5 factores y F3 en el modelo de 6 factores y se eliminó al polvo mineral (figura 4.25). La eliminación del factor de polvo mineral resultó en una sub-estimación de los valores calculados contra el carbono 14.

# Conclusiones

Se utilizaron modelos de Factorización de Matriz Positiva para identificar y caracterizar las cinco fuentes de emisión (Vehicular (gasolina), vehicular (Diésel), Polvo mineral, caleras/ aerosoles secundarios y quema de Biomasa) y seis (las 5 ya mencionadas más la planta generadora de energía) de contaminantes que contribuyen a las partículas  $PM_{2.5}$  que se encuentran en aerosoles en Ciudad Universitaria dentro de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM).

Se ha encontrado que aquellos que mejor lo describen son los modelos de cinco y seis factores; aunque este último presenta ambigüedad rotacional, esto es, que las pequeñas medidas de incertidumbre provocaron que se acortaran los intervalos de la prueba estadística DISP, presentando así este tipo de error.

Los resultados de la variación temporal muestran aumentos en las contribuciones de fuente vehicular gasolina para los días entre semana y un descenso para las fuentes industriales (caleras, planta generadora y aerosoles secundarios) en los fines de semana. El estiaje de febrero a abril sí es notorio en la fuente de quema de biomasa para los casos de 5 y 6 factores.

La influencia de los factores meteorológicos no son evidentes dado que las campañas se realizaron en temporada de secas para la Ciudad de México. A pesar de que las fiestas decembrinas no se pudieron incluir, al ser considerados como atípicos por el modelo, se tiene un aumento notorio para el factor vehicular (Diésel) para el 14 de diciembre del 2015. Esta fuente contaminante es caracterizada como se muestra en

las tablas 4.3, 4.4 y 4.5 principalmente por carbono elemental y azufre, entre otros elementos, por lo que este aumento podría estar detectando contaminantes remanentes de la gran cantidad de fuegos artificiales característicos del 12 de diciembre.

Además, se puso en práctica un modelo de caracterización de fuentes con carbono 14 que mostró resultados similares a los obtenidos con PMF en casi todos los casos analizados.

La utilidad final de implementar ambos modelos radica en que se validan mutuamente. Pero, a pesar de que existen fuentes (como las caleras/aerosoles secundarios) que pueden ser clasificadas como una combinación de fósil y no-fósil, en general las fuentes fueron razonablemente seleccionadas a partir de los marcadores.

El análisis de carbono 14 brinda información previa al modelado con PMF que da una idea al usuario sobre el número de factores y la caracterización que se puede esperar. O bien, un último filtro de calidad (adicional a los proporcionados por EPA PMF 5.0) que asegure que el modelo encontrado realmente describe el número correcto de las principales fuentes de emisión de contaminantes de la zona estudiada.

# Bibliografía

- [1] Aldape, F., Flores M.J., Flores A.J., Retama-Hernández, A., & Rivera-Hernández, O. (2005). Elemental Composition and Source Identification of PM 2.5 Particles Collected in Downtown Mexico City. *International Journal of PIXE*, 15(03n04), 263-270.
- [2] Andrade, E., Solís, C., Canto, C.E., de Lucio, O.G., Chavez, E., Rocha, M.F., Villanueva, O. & Torreblanca, C.A. (2014) A new AMS Facility in Mexico. Radiocarbon dating and compositional analysis of pre-Columbian human bones. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 332, 303-307.
- [3] Belis, C. A., Karagulian, F., Larsen, B. R., & Hopke, P. K. (2013). Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmospheric Environment*, 69, 94-108.
- [4] Belis, C.A., Larsen, B., Amato, F., El Haddad, I., Favez, O., Harrison, R., Hopke, P., Nava, S., Paatero, P., Prevot, A., Quass, U., Vecchi, R., & Viana, M. (2014). European guide on air pollution source apportionment with receptor models. European Union.
- [5] Brown, S. G., Eberly, S., Paatero, P., & Norris, G. A. (2015). Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results. *Science of the Total Environment*, 518, 626-635.

- [6] CONAGUA - Servicio Meteorológico Nacional (2017) Precipitación a Nivel Nacional y por Entidad Federativa 2017. [Tabla]. Recuperado de <https://smn.conagua.gob.mx/es/climatologia/temperaturas-y-lluvias/resumenes-mensuales-de-temperaturas-y-lluvias>
- [7] CONAGUA - Servicio Meteorológico Nacional (2017) Temperatura Media a Nivel Nacional y por Entidad Federativa 2017. [Tabla]. Recuperado de <https://smn.conagua.gob.mx/es/climatologia/temperaturas-y-lluvias/resumenes-mensuales-de-temperaturas-y-lluvias>
- [8] CONAGUA - Servicio Meteorológico Nacional (2016) Precipitación a Nivel Nacional y por Entidad Federativa 2016. [Tabla]. Recuperado de <https://smn.conagua.gob.mx/es/climatologia/temperaturas-y-lluvias/resumenes-mensuales-de-temperaturas-y-lluvias>
- [9] CONAGUA - Servicio Meteorológico Nacional (2016) Temperatura Media a Nivel Nacional y por Entidad Federativa 2016. [Tabla]. Recuperado de <https://smn.conagua.gob.mx/es/climatologia/temperaturas-y-lluvias/resumenes-mensuales-de-temperaturas-y-lluvias>
- [10] CONAGUA - Servicio Meteorológico Nacional (2015) Precipitación a Nivel Nacional y por Entidad Federativa 2015. [Tabla]. Recuperado de <https://smn.conagua.gob.mx/es/climatologia/temperaturas-y-lluvias/resumenes-mensuales-de-temperaturas-y-lluvias>
- [11] CONAGUA - Servicio Meteorológico Nacional (2015) Temperatura Media a Nivel Nacional y por Entidad Federativa 2015. [Tabla]. Recuperado de <https://smn.conagua.gob.mx/es/climatologia/temperaturas-y-lluvias/resumenes-mensuales-de-temperaturas-y-lluvias>
- [12] Cooper, J. A., & Watson Jr, J. G. (1980). Receptor oriented methods of air particulate source apportionment. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 30(10), 1116-1125.



- [13] Currie, L. A. (2004). The remarkable metrological history of radiocarbon dating [II]. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 109(2), 185.
- [14] Diaconis, P., & Efron, B. (1983). Computer-intensive methods in statistics. *Scientific American*, 248(5), 116-131.
- [15] Duangkaew, S., Limpaseni, W., & Suwattiga, P. (2013). Carbon composition of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Bangkok ambient air from a city center sampling site. *Rangsit J. Arts Sci*, 3(1).
- [16] El Haddad, I., Marchand, N., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J.L., Cozic, J., Chauvel, C., Armengaud, A., Robin, D., & Jaffrezo, J.L. (2011). Primary sources of PM<sub>2.5</sub> organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(5), 2039–2058.
- [17] Engelkemeir, A. G., Hamill, W. H., Inghram, M. G., & Libby, W. F. (1949). The half-life of radiocarbon (C 14). *Physical Review*, 75(12), 1825.
- [18] Espinosa A.A., Reyes-Herrera J., Miranda J., Mercado F., Veytia M. A., Cuautle M. & Cruz J.I. (2012). Development of an X-ray fluorescence spectrometer for environmental science applications. *Instr. Sci. Tech.* 40 (6), 603-617.
- [19] Gadi, R., Sharma, S. K., & Mandal, T. K. (2019). Seasonal variation, source apportionment and source attributed health risk of fine carbonaceous aerosols over National Capital Region, India. *Chemosphere*, 237, 124500.
- [20] Gómez Chávez, M., 2020. 14C Como Herramienta Para Determinar El Aporte De Fuentes Fósiles Y Contemporáneas De Aerosoles Atmosféricos De La CDMX. Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).
- [21] Gómez, V., Ortiz, E. y Solís, C. (2018). Carbono catorce en la contaminación ambiental. En Ortiz y Salazar, María Esther; Solís Rosales, Corina y Chávez Lomelí, Efraín. (1a edición), *Espectrometría de masas con aceleradores*. Laboratorio

- nacional. (pp. 226-264). Ciudad de México, México: Editorial Facultad de Ciencias-UNAM. ISBN: 9786073005944.
- [22] Gómez V., C. Solís, E. Chávez, E. Andrade, M.E. Ortiz, A. Huerta, J. Aragón, M. Rodríguez-Ceja, M.A. Martínez-Carrillo, E. Ortiz. (2016). 14 C Content in Aerosols in Mexico City. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 371, 365–369.
- [23] Heal, M. R., Naysmith, P., Cook, G. T., Xu, S., Duran, T. R., & Harrison, R. M. (2011). Application of 14C analyses to source apportionment of carbonaceous PM<sub>2.5</sub> in the UK. *Atmospheric Environment*, 45(14), 2341-2348.
- [24] Graven, Heather D. Impact of fossil fuel emissions on atmospheric radiocarbon and various applications of radiocarbon over this century."Proceedings of the National Academy of Sciences 112.31 (2015): 9542-9545.
- [25] Hopke, P. K. (1985). Receptor modeling in environmental chemistry. John Wiley & Sons.
- [26] Hopke, P. K. (2003). Recent developments in receptor modeling. *Journal of Chemometrics: A Journal of the Chemometrics Society*, 17(5), 255-265.
- [27] Hopke, P. K., Ito, K., Mar, T., Christensen, W. F., Eatough, D. J., Henry, R. C., Kim, E., Laden, F., Lall, R., Larson, T. V., Liu, H., Neas, L., Pinto, J., Stölzel, M., Suh, H., Paatero, P., & Thurston, G. D. (2006). PM source apportionment and health effects: 1. Intercomparison of source apportionment results. *Journal of exposure science & environmental epidemiology*, 16(3), 275-286.
- [28] INEGI (2016). Conociendo la Ciudad de México. Sexta edición. Recuperado de <http://www.sideso.cdmx.gob.mx/documentos/2017/diagnostico/inegi/2016/Conociendo%20la%20Ciudad%20de%20Mexico%202016.pdf>
- [29] INEGI (2019) Vehículos de motor registrados en circulación. Recuperado de [https://www.inegi.org.mx/sistemas/olap/consulta/general\\\_ver4/MDXQueryDatos.asp?#Regreso&c=13158](https://www.inegi.org.mx/sistemas/olap/consulta/general\_ver4/MDXQueryDatos.asp?#Regreso&c=13158)

- [30] Jeong, C. H., McGuire, M. L., Herod, D., Dann, T., Dabek-Zlotorzynska, D., Wang, D., Ding, L., Celo, V., Mathieu, D., & Evans, G. (2011). Receptor model based identification of PM<sub>2.5</sub> sources in Canadian cities. *Atmospheric Pollution Research*, 2(2), 158-171.
- [31] Kelly, F. J., & Fussell, J. C. (2012). Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. *Atmospheric environment*, 60, 504-526.
- [32] Killough, G. G. (1977). Diffusion-type model of the global carbon cycle for the estimation of dose to the world population from releases of carbon-14 to the atmosphere (No. ORNL-5269). Oak Ridge National Lab.
- [33] Lara Lima Octavio Alonso. 2016. Enseñanza de la Técnica de Datación con Radiocarbono por Espectrometría de Masas con Aceleradores. Material Didáctico y Libro de Apoyo. Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).
- [34] Liang, C. S., Duan, F. K., He, K. B., & Ma, Y. L. (2016). Review on recent progress in observations, source identifications and countermeasures of PM<sub>2.5</sub>. *Environment International*, 86, 150-170.
- [35] Libby, W. F. (1947). Measurement of Radioactive Tracers. *Analytical Chemistry*, 19(1), 2-6.
- [36] Liu, B., Wu, J., Zhang, J., Wang, L., Yang, J., Liang, D., Dai, Q., Bi, X., Feng, Y., Zhang, Y., & Zhang, Q. (2017). Characterization and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> based on error estimation from EPA PMF 5.0 model at a medium city in China. *Environmental Pollution*, 222, 10-22.
- [37] Manousakas, M., Papaefthymiou, H., Diapouli, E., Migliori, A., Karydas, A. G., Bogdanovic-Radovic, I., & Eleftheriadis, K. (2017). Assessment of PM<sub>2.5</sub> sources and their corresponding level of uncertainty in a coastal urban area using EPA PMF 5.0 enhanced diagnostics. *Science of the Total Environment*, 574, 155-164.

- [38] Martínez-Carrillo, M. Á., Solís, C., Isaac-Olive, K., Andrade, E., Beltrán-Hernández, R. I., Martínez-Reséndiz, G., Ramírez-Reyes, A., Calvario Rivera, C. I., & Lucho-Constantino, C. A. (2010). Atmospheric elemental concentration determined by Particle-Induced X-ray Emission at Tlaxcoapan in central Mexico, and its relation to Tula industrial-corridor emissions. *Microchemical Journal*, 94(1), 48-52.
- [39] McLaughlin, R. P., Parks, D. A., Grubb, A. I., Mason, G. S., & Miller, A. L. (2020). A predictive model for elemental carbon, organic carbon and total carbon based on laser induced breakdown spectroscopy measurements of filter-collected diesel particulate matter. *Spectrochimica Acta*, 168, 105871.
- [40] Muller, R.A., 1977. Radioisotope dating with a cyclotron. *Science*, 196:489-494.
- [41] Aragón Navarro, J. 2014. Determinación de la Medida de  $^{14}\text{C}$  por Espectrometría de Masas con Aceleradores. Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).
- [42] Norris, G., Duvall, R., Brown, S., & Bai, S. (2014). Epa positive matrix factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide, Washington, DC. Inc., Petaluma.
- [43] Olsson, I. U. (2009). Radiocarbon dating history: early days, questions, and problems met. *Radiocarbon*, 51(1), 1-43.
- [44] Ortiz, E., Solís, C., Martínez, M.A., Iuga, C., Vivier, A., Lucho-Constantino, C. A. y Beltrán-Hernández, R. I. (2011). Identificación de las fuentes emisoras de PM<sub>10</sub> en Tlaxcoapan, Hidalgo: Estudio de caso Contaminación Atmosférica y tecnologías cero emisiones. Capítulo 9 en el libro: Contaminación atmosférica y tecnologías de cero emisiones de carbón. Editado por Leopoldo García Colín y Juan Rubén Varela Ham Universidad Autónoma Metropolitana, México. 173-196. ISBN 978-607-477-504-4.

- [45] Pindado, O., & Perez, R. M. (2011). Source apportionment of particulate organic compounds in a rural area of Spain by positive matrix factorization. *Atmospheric Pollution Research*, 2(4), 492-505.
- [46] Pio, C., Cerqueira, M., Harrison, R., Nunes, T., Mirante, F., Alves, C., Oliveira, C., Verdona, A., Artíñano, B., & Matos, M. (2011). OC/EC Ratio Observations in Europe: Re-thinking the Approach for Apportionment between Primary and Secondary Organic Carbon. *Atmospheric Environment*, 45, 6121-6132.
- [47] Pope III, C. A., & Dockery, D. W. (2006). Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *Journal of the air & waste management association*, 56(6), 709-742.
- [48] Pöschl, U. (2005). Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(46), 7520-7540.
- [49] Ramadan, Z., Eickhout, B., Song, X. H., Buydens, L. M. C., & Hopke, P. K. (2003). Comparison of positive matrix factorization and multilinear engine for the source apportionment of particulate pollutants. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 66(1), 15-28.
- [50] Samara, C., Voutsas, D., Kouras, A., Eleftheriadis, K., Maggos, T., Saraga, D., & Petrakakis, M. (2014). Organic and elemental carbon associated to PM 10 and PM 2.5 at urban sites of northern Greece. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(3), 1769-1785.
- [51] Sawlani, R., Agnihotri, R., & Sharma, C. (2020). Chemical and isotopic characteristics of PM<sub>2.5</sub> over New Delhi from September 2014 to May 2015: Evidences for synergy between air-pollution and meteorological changes. *Science of The Total Environment*, 142966.
- [52] Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2016). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons.

- [53] Schwartz, J. (2000). Harvesting and long term exposure effects in the relation between air pollution and mortality. *American journal of epidemiology*, 151(5), 440-448.
- [54] Solís, C., Chávez-Lomelí, E., Ortiz, M. E., Huerta, A., Andrade, E., & Barrios, E. (2014). A new AMS facility in Mexico. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 331, 233-237.
- [55] Solís, C., Chávez, E., Ortiz, M. E., Andrade, E., Ortíz, E., Szidat, S., & Wacker, L. (2015). AMS-C14 analysis of graphite obtained with an Automated Graphitization Equipment (AGE III) from aerosol collected on quartz filters. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 361, 419-422.
- [56] Solís, C., V Gómez\*, E Ortiz, E Chávez, J Miranda, J Aragón\*, MA Martínez-Carrillo\*, T Castro, O Peralta. (2017). AMS- 14 C and chemical composition of atmospheric aerosols from Mexico City. *Radiocarbon*, 59, 321-332.
- [57] Song, Y., Zhang, Y., Xie, S., Zeng, L., Zheng, M., Salmon, L. G., Shao, M., & Slanina, S. (2006). Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Beijing by positive matrix factorization. *Atmospheric Environment*, 40(8), 1526-1537.
- [58] Spada, N. J., & Hyslop, N. P. (2018). Comparison of elemental and organic carbon measurements between IMPROVE and CSN before and after method transitions. *Atmospheric Environment*, 178, 173-180.
- [59] Sun, X., Hu, M., Guo, S., Liu, K., & Zhou, L. (2012). <sup>14</sup>C-Based source assessment of carbonaceous aerosols at a rural site. *Atmospheric Environment*, 50, 36-40.
- [60] Szidat, S., Jenk, T. M., Gäggeler, H. W., Synal, H. A., Hajdas, I., Bonani, G., & Saurer, M. (2004). THEODORE, a two-step heating system for the EC/OC determination of radiocarbon (<sup>14</sup>C) in the environment. *Nuclear Instruments and*

- Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 223, 829-836.
- [61] Takahashi, K., Hirabayashi, M., Tanabe, K., Shibata, Y., Nishikawa, M., & Sakamoto, K. (2007). Radiocarbon content in urban atmospheric aerosols. *Water, air, and soil pollution*, 185(1), 305-310.
- [62] Ten Brink, H. M., Weijers, E. P., Röckmann, T., & Dusek, U. (2010).  $^{14}\text{C}$  analysis of filter samples for source apportionment of carbon in PM in the Netherlands. Petten: ECN.
- [63] Vega, E., Lowenthal, D., Ruiz, H., Reyes, E., Watson, J. G., Chow, J. C., Viana, M., Querol, X., & Alastuey, A. (2009). Fine particle receptor modeling in the atmosphere of Mexico City. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 59(12), 1417-1428.
- [64] Vega, E., Eidels, S., Ruiz, H., López-Veneroni, D., Sosa, G., Gonzalez, E., Gasca, J., Mora, V., Reyes, E., Sánchez-Reyna, G., Villaseñor, R., Chow, J.C., Watson, J.G. & Edgerton, S.A. (2010). Particulate air pollution in Mexico City: a detailed view. *Aerosol and Air Quality Research*, 10(3), 193-211.
- [65] Verma, H. R. (2007). *Atomic and nuclear analytical methods*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1-90.
- [66] Viana, M., Kuhlbusch, T. A., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R. M., Hopke, P. K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., & Hitzenberger, R. (2008). Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results. *Journal of aerosol science*, 39(10), 827-849.
- [67] Vogt, M., Johansson, C., Mårtensson, M., Struthers, H., Ahlm, L., & Nilsson, D. (2011). Sources and composition of urban aerosol particles. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 11(9).

- [68] Vossler, T., Černíkovský, L., Novák, J., & Williams, R. (2016). Source apportionment with uncertainty estimates of fine particulate matter in Ostrava, Czech Republic using Positive Matrix Factorization. *Atmospheric Pollution Research*, 7(3), 503-512.
- [69] Wang, X., Zong, Z., Tian, C., Chen, Y., Luo, C., Li, J., Zhang, G., & Luo, Y. (2017). Combining Positive Matrix Factorization and Radiocarbon Measurements for Source Apportionment of PM 2.5 from a National Background Site in North China. *Scientific reports*, 7(1), 1-10.
- [70] Zugasti Fernández, D., 2017. Validación de la técnica de medición de radiocarbono en el Laboratorio Nacional de Espectrometría de Masas con Aceleradores (LEMA) por medio del material estándar internacional y su aplicación en Arqueología. Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).