



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

**CARACTERIZACIÓN ELEMENTAL DE PM_{15} Y $PM_{2.5}$ PARA LA
IDENTIFICACIÓN DE FUENTES CONTAMINANTES EN LA ZMCM.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA (AMBIENTAL)**

P R E S E N T A :

VALTER ARMANDO BARRERA LÓPEZ

DIRECTOR DE TESIS: MIRANDA MARTIN DEL CAMPO JAVIER

CIUDAD UNIVERSITARIA ,2005

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

CARACTERIZACIÓN ELEMENTAL DE PM_{15} Y $PM_{2.5}$ PARA LA IDENTIFICACIÓN DE FUENTES CONTAMINANTES EN LA ZMCM.

Contenido

Índice

Lista de Figuras

Lista de Tablas

Introducción

Objetivos

Hipótesis

Capítulos

1. Aerosoles. Generalidades	1
1.1 Atmósfera	1
1.1.1 Composición Química de la Atmósfera	1
1.1.2 Fenómenos Físicos de la Atmósfera	2
1.2 Capas de la Atmósfera	6
1.3 Aerosoles	9
1.3.1 Clasificación de los Aerosoles	10
1.3.2 Procesos de Formación	13
1.3.3 Fuentes de formación	15
1.3.3.1 Contaminantes Naturales.	15
1.3.3.2 Contaminantes Antropogénicos.	16
1.4. Métodos de Colecta de Partículas	16
1.4.1 Principios Físicos de los equipos de colecta de aerosoles	17
1.4.2 Clasificación de los equipos de colecta en función del estado en que captan las partículas.	19
2. Normatividad Referente a Aerosoles	23
2.1. Efectos de los Aerosoles	24
2.2.1 Efectos Globales	24
2.1.2 Efectos en la Salud Humana	26
2.2 Legislación Ambiental Mexicana Referente a la Contaminación de la Atmósfera.	30
2.3 Normas Mexicanas Vigentes para Contaminantes Atmosféricos.	34
2.4 Toxicidad de Material particulado elemental	43

3. Teoría de Modelos de Receptor	46
3.1 Modelos de Receptor.	47
3.2 Balance Químico de Masas	48
3.2.1 Método del elemento traza	48
3.2.2 Método de programación lineal	49
3.2.3 Método normal de mínimos cuadrados	49
3.2.4 Método de Mínimos Cuadrados con Varianza Efectiva	50
3.3 Modelos Multivariados	51
3.3.1 Análisis por Factores (FA)	52
3.3.2 Análisis por componentes principales (PCA)	52
3.3.2.1 Número de muestras necesarias para la aplicación de PCA	53
3.3.3 Análisis por componentes principales absolutas (APCA)	56
3.3.4 Análisis de Cúmulos	57
4. Desarrollo Experimental	61
4.1 Sitios de Muestreo	61
4.2 Selección de Equipo de Muestreo	63
4.2.1 Selección de Filtros	64
4.3 Diseño de Experimento	65
4.4 Medición de la masa de los filtros	67
4.5 Recolección de las muestras	68
4.6 Cálculo de las concentraciones elementales	68
4.7 Incertidumbre Experimentales	69
5. Resultados	71
5.1 Discusión	87
6. Conclusiones	90
Recomendaciones	95
Referencias	97
Apéndice	104
A.1 Técnicas de Análisis de Aerosoles.	104
A.2 Técnica Nuclear. Emisión de Rayos X inducida por partículas (PIXE).	107
A.2.1 Ionización.	109
A.2.2 Rayos X característicos	109
A.2.3. Sección Eficaz de Producción de Rayos X	111
A.2.4. Instrumentación para PIXE	112
A.2.5. Montaje de las muestras.	114
A.2.6. Calibración del sistema de detección de rayos X	114
A.2.7. Programa AXIL	116

Lista de Figuras.

Figura 1.1. Espectro Solar	3
Figura 1.2. Balance de Energía Terrestre	4
Figura 1.3. Capas de la Atmósfera Terrestre	8
Figura 1.4. Partícula Irregular y sus Esferas Equivalentes	12
Figura 1.6. Procesos de los aerosoles	14
Figura 1.7. Mecanismos principales y características de los Aerosoles	15
Figura 2.1. Eficiencia de depósito en el Sistema Respiratorio Humano de partículas atmosféricas en función de su tamaño	29
Figura 2.2. Distribución de PM ₁₀ por sector en la ZMCM.	40
Figura 2.3. Distribución de PM _{2.5} por sector en la ZMCM.	40
Figura 4.1. Ubicación de las estaciones de Monitoreo en la ZMCM.	61
Figura 4.2. Unidad de Filtros Apilados (SFU).	63
Figura 5.1. Concentración de la fracción fina (PM _{2.5}) para los tres sitios del monitoreo	75
Figura 5.2. Concentración de fracción gruesa para los tres sitios del monitoreo	75
Figura 5.3. Concentración de PM ₁₅ para los tres sitios del monitoreo	76
Figura 5.4. Gráfica de comparación de concentraciones obtenidas en la zona centro.	77
Figura 5.5. Dendrograma de los datos elementales obtenidos, para los tres sitios de muestreo, con la integración de datos de concentración PM ₁₀ medidos por la RAMA	81
Figura 5.6. Concentraciones por fuentes de emisión para fracción fina en la zona centro.	83
Figura 5.7. Concentración PM ₁₀ en función de la dirección del viento en la zona centro durante el mes de Marzo del 2002.	84
Figura 5.8. Concentración del factor predominante (suelo) en la zona norte. Fracción Fina.	85
Figura 5.9. Concentración del factor predominante (suelo) en la zona norte. Fracción Gruesa.	85
Figura 5.10. Concentración PM ₁₀ en función de la dirección del viento en la zona norte durante el mes de Marzo del 2002.	86
Figura A.1. Esquema de un acelerador tipo Peletrón.	105
Figura A.2. Radiaciones emitidas por un blanco para cada una de las técnicas analíticas de origen nuclear	106
Figura A.3. Principio físico fundamental de PIXE.	108
Figura A.4. Transiciones atómicas para el análisis con PIXE	110
Figura A.5. Representación esquemática del dispositivo empleado en PIXE	112
Figura A.6. Curva de respuesta típica del sistema de detección de rayos X, en función del número atómico, para líneas K.	115
Figura A.7. Espectro Característico de PIXE.	116

Lista de Tablas

Tabla 1.1 Composición Química del Aire.	2
Tabla 1.2. Tamaño de partículas y sus comparaciones	11
Tabla 1.3. Tiempo de residencia de partículas	13
Tabla 2.1. Presencia de Partículas por sección en el Sistema Respiratorio Humano	27
Tabla 2.2. Normas Oficiales Mexicanas de Contaminantes Criterio.	32
Tabla 2.3. Normas de Protección a la Salud de la Población de Partículas suspendidas.	34
Tabla 2.4. Normas de Protección a la Salud de la Población	34
Tabla 2.5. Normas de emisión de Otros Contaminantes a la Atmósfera	35
Tabla 2.6. Normas de emisión en función del tipo de fuente	36
Tabla 2.7. Norma Oficial Mexicana referente al monitoreo ambiental	36
Tabla 2.8. Consumo por tipo de combustibles en la ZMCM, 2002	37
Tabla 2.9. Consumo energético en la ZMCM por sector, 2002	38
Tabla 2.10. Emisiones de la ZMCM	38
Tabla 2.11. Emisiones de Contaminantes por Sector en la ZMCM, 2002.	39
Tabla 2.12. Características de Fuentes de Emisión de Partículas Suspendidas.	41
Tabla 2.13. Efectos en la Salud y Fuentes Emisoras de Contaminantes.	42
Tabla 4.1. Características de los lugares de monitoreo.	62
Tabla 4.2 Características de los Filtros Empleados.	64
Tabla 5.1. Concentraciones elementales medias, para el sitio Norte.	70
Tabla 5.2 Matriz de correlaciones de elementos encontrados en el análisis en la fracción fina.	71
Tabla 5.3 Matriz de correlaciones de elementos encontrados en el análisis en la fracción fina.	71
Tabla 5.4 Concentraciones elementales medias, para el sitio centro.	72
Tabla 5.5 Matriz de correlaciones de elementos encontrados en el análisis en la fracción fina.	72
Tabla 5.6 Matriz de correlaciones de elementos encontrados en el análisis en la fracción fina.	73
Tabla 5.7 Concentraciones elementales medias, para el sitio sur.	73
Tabla 5.8 Matriz de correlaciones de elementos encontrados en el análisis en la fracción fina.	74
Tabla 5.9 Matriz de correlaciones de elementos encontrados en el análisis en la fracción fina.	74
Tabla 5.10 Eigenvalores obtenidos de la matriz de correlación para la zona sur, fracción fina.	78
Tabla 5.11 Matriz de carga de factores después de rotación VARIMAX normalizada matriz B*.	78
Tabla 5.12 Perfiles de concentración de las fuentes en la fracción fina de la zona sur	79
Tabla 5.13. Tabla de comunalidades para fracción fina en la zona sur.	79
Tabla 5.14. Fuentes Identificadas con APCA en cada sitio, con su contribución relativa para cada fuente al total de masa gravimétrica medida vía PIXE.	80
Tabla 5.15. Concentración de PM _{2.5} en la fracción fina y en la zona sur.	91

INTRODUCCIÓN

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

La Ciudad de México no es la excepción, y más aun considerando sus grandes inmediaciones, mismas que se ubican dentro del mismo plato topográfico, comúnmente llamado como la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM). Resulta ser una región con más de 20 millones de habitantes, que originan el movimiento de 3.5 millones de vehículos y 35 000 industrias que consumen diariamente 40 millones de litros de combustible. Sumado a lo anterior, las características geográficas de la ZMCM originan que el aire en esta zona presente 23 % menos oxígeno que en el nivel del mar; esto propicia la mayor cantidad de inhalación respiratoria por el ser humano para obtener la dosis de oxígeno adecuada para su funcionamiento. Esto implica respirar mayores cantidades de contaminantes, originados como consecuencia de actividades antropogénicas (Garza, 1996). Mismo fenómeno ocurre con los motores, principalmente de vehículos, que al no contar con una buena combustión interna promueven una gran actividad fotoquímica precursora directamente de la formación de $PM_{2.5}$ (Beaton, 1992).

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

Los estudios de la contaminación de la ZMCM se remontan a los años sesenta (Bravo et al, 1960). A través de los años ha sido ampliamente estudiada, en función de la composición de los contaminantes del aire que se han venido presentando, modificando e incrementando. Si bien se ha logrado disminuir en años recientes contaminantes como el Plomo, Bióxido de Azufre y Monóxido de Carbono, existen otros que han aumentado ligeramente, como es el caso del ozono y las partículas (Molina, 2002).

En la actualidad un contaminante que ha obtenido un particular interés son las partículas suspendidas, mismas que son responsables de disminuir la visibilidad y de ocasionar o agravar efectos mayormente importantes en la salud humana cuando se trata de aquellas menores que $10\ \mu\text{m}$, debido a que penetran el tracto respiratorio y más aun las menores que $2.5\ \mu\text{m}$, pues pueden depositarse en los órganos respiratorios profundos o inferiores. Más aún, se han presentado estudios que han sugerido el incremento de la mortalidad (Hinds, 1999).

Si bien la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) se encarga de monitorear las PM_{10} (Fracción respirable), desde casi 10 años, sólo obtiene datos de tipo cuantitativo en cuanto su concentración masica. Por eso es necesario obtener información más detallada en su composición, como la que puede ser obtenida mediante el análisis vía la técnica de Emisión de Rayos X inducida por partículas (PIXE). Las principales ventajas de dicho análisis, son la alta sensibilidad de respuesta (1 ng del elemento medido por m^3 de aire medido), la posibilidad de obtener información acerca de más de 20 elementos simultáneamente (con números atómicos mayores que 13), y el ser una técnica no destructiva, da la oportunidad de poder complementar su información con otras técnicas nucleares para los elementos no medidos (Miranda, 1993)

Con estos datos es posible crear un modelo que asocie, con certeza, fracciones de masa de los contaminantes medidos a sus fuentes de emisión. Cuando este modelo se basa en la información de contaminantes en un específico sitio de monitoreo, recibe el nombre de modelo de receptor. De forma más específica, el método de Análisis por componentes principales absolutas (APCA), que además de ser de los modelos de receptor mayormente usados, brinda información a partir de las concentraciones de los elementos (o compuestos) medidos al identificar sus fuentes de emisión para cada una de las asociaciones de grupos de elementos a

través de una transformación de un espacio vectorial a otro con menor cantidad de dimensiones. Estos estudios han sido aplicados con éxito en la Ciudad de México desde principios de los años noventa (Vega et al, 1990; Miranda et al, 1991; Aldape et al 1991)

Este estudio comprende un estudio por medio del modelo de receptor basado en el APCA, aplicado a un conjunto de muestras elementales de aerosoles atmosféricos, previamente analizados mediante la técnica de PIXE, y complementado por un análisis por cúmulos, en tres diferentes zonas del Distrito Federal. Dichos sitios corresponden al edificio sede del Programa Universitario de Estudios Sobre la Ciudad (PUEC-UNAM), ubicado en el Centro Histórico de la Ciudad de México en la Zona Centro, el campus Iztacala de la UNAM, situado en el municipio de Tlalnepantla, la Zona Norte y el Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA-UNAM), ubicado en Ciudad Universitaria, correspondiente a la Zona Sur de la ciudad. El monitoreo se realizó durante un periodo correspondiente a los meses de enero a julio del 2002, en días alternados; con muestras colectadas por un lapso de 24 h, simultáneamente en los tres sitios, incluyendo así, un periodo seco-frío, uno seco-caliente y otro periodo de lluvias.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la actualidad un contaminante que ha obtenido un particular interés son las partículas suspendidas, mismas que son responsables de disminuir la visibilidad y de ocasionar o agravar efectos mayormente importantes en la salud humana cuando se trata de aquellas menores que $10\ \mu\text{m}$, debido a que penetran el tracto respiratorio y más aun las menores que $2.5\ \mu\text{m}$, pues pueden depositarse en los órganos respiratorios profundos o inferiores. Más aún, se han presentado estudios que han sugerido el incremento de la mortalidad (Hinds, 1999).

Si bien la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) se encarga de monitorear las PM_{10} (Fracción respirable), desde casi 10 años, sólo obtiene datos de tipo cuantitativo en cuanto su concentración masica. Por eso es necesario obtener información más detallada en su composición, como la que puede ser obtenida mediante el análisis vía la técnica de Emisión de Rayos X inducida por partículas (PIXE). Las principales ventajas de dicho análisis, son la alta sensibilidad de respuesta (1 ng del elemento medido por m^3 de aire medido), la posibilidad de obtener información acerca de más de 20 elementos simultáneamente (con números atómicos mayores que 13), y el ser una técnica no destructiva, da la oportunidad de poder complementar su información con otras técnicas nucleares para los elementos no medidos (Miranda, 1993)

Con estos datos es posible crear un modelo que asocie, con certeza, fracciones de masa de los contaminantes medidos a sus fuentes de emisión. Cuando este modelo se basa en la información de contaminantes en un específico sitio de monitoreo, recibe el nombre de modelo de receptor. De forma más específica, el método de Análisis por componentes principales absolutas (APCA), que además de ser de los modelos de receptor mayormente usados, brinda información a partir de las concentraciones de los elementos (o compuestos) medidos al identificar sus fuentes de emisión para cada una de las asociaciones de grupos de elementos a través de una transformación de un espacio vectorial a otro con menor cantidad de dimensiones. Estos estudios han sido aplicados con éxito en la Ciudad de México desde principios de los años noventa (Vega et al, 1990; Miranda et al, 1991; Aldape et al 1991)

Este estudio comprende un estudio por medio del modelo de receptor basado en el APCA, aplicado a un conjunto de muestras elementales de aerosoles atmosféricos, previamente analizados mediante la técnica de PIXE, y complementado por un análisis por cúmulos, en tres diferentes zonas del Distrito Federal. Dichos sitios corresponden al edificio sede del Programa Universitario de Estudios Sobre la Ciudad (PUEC-UNAM), ubicado en el Centro Histórico de la Ciudad de México en la Zona Centro, el campus Iztacala de la UNAM, situado en el municipio de Tlalnepantla, la Zona Norte y el Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA-UNAM), ubicado en Ciudad Universitaria, correspondiente a la Zona Sur de la ciudad. El monitoreo se realizó durante un periodo correspondiente a los meses de enero a julio del 2002, en días alternados; con muestras colectadas por un lapso de 24 h, simultáneamente en los tres sitios, incluyendo así, un periodo seco-frío, uno seco-caliente y otro periodo de lluvias.

El objetivo es determinar la composición elemental de PM_{15} Y $PM_{2.5}$ (elementos con número atómico mayor a 13) para la identificación de las fuentes contaminantes en tres sitios de la zona metropolitana de la Ciudad de México, mediante el empleo de un modelo de receptor basado en el análisis por componentes principales absolutas (APCA).

1 AEROSOLLES. Generalidades

1.1. Atmósfera

La atmósfera terrestre constituye una envolvente gaseosa de cerca de 2000 km de espesor. Transmite y altera la energía solar que controla nuestro clima; además actúa como protección contra los impactos de meteoritos y la radiación penetrante.

Una de sus características primordiales es el hecho de que su densidad disminuye al incrementarse la altura hasta el extremo de que la mitad de su masa total le corresponde únicamente a los primeros 5 km. Dependiendo de sus características se le ha dividido en capas, que guardan una relación directa con la actividad química de sus componentes.

1.1.1 Composición Química de la Atmósfera

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

Tabla 1.1 Composición Química del Aire.

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL AIRE				
GASES	Símbolo	% VOL.	TIEMPO PERMANENCIA	FUNCION AMBIENTAL
PERMANENTES				
Nitrógeno	N ₂	78.08	10 x 10 ⁶ años	Inerte como N₂, Indispensable para la vida como N
Oxígeno	O ₂	20.95	50,000 años	Indispensable para la vida, químicamente activo
Argón	Ar	0.93	-/-	Inerte
Helio	He	5.2×10 ⁻⁴	100,000,000 años	Inerte, escapa de la corteze terrestre
Neón	Ne	1.8×10 ⁻⁴	-/-	Inerte
Kriptón	Kr	1.0×10 ⁻⁴	-/-	Inerte
Xenón	Xe	8.0×10 ⁻⁶	-/-	Inerte
VARIABLES				
Bióxido de Carbono	CO ₂	3.6×10 ⁻²	15 años	Indispensable para la vida, óptimamente activo
Metano	CH ₄	1.5×10 ⁻⁴	5 años	
Hidrógeno	H ₂	5.0×10 ⁻⁵	7 años	Importante en la química atmosférica
Monóxido de Nitrógeno	N ₂ O	2.0×10 ⁻⁵	8 años	
Ozono	O ₃	2.0×10 ⁻⁶	2 años	Óptica y químicamente activo, Tóxico.
MUY VARIABLES				
Agua	H ₂ O	0.01 a 0.05	10 días	
Monóxido Carbono	CO	1.0×10 ⁻⁵	1/2 años	
Amoniaco	NH ₃	6.0×10 ⁻⁷	7 días	
Dióxido de Nitrógeno	NO ₂	1.0×10 ⁻⁷	6 días	
Dióxido Azufre	SO ₂	2.0×10 ⁻⁸	3 días	
Ácido Sulhídrico	H₂S	2.0×10⁻⁸	2 días	

Modificado: Barrera, 1996.

1.1.2 Fenómenos Físicos de la Atmósfera

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

Radiación Solar

El sol emite energía en forma de ondas electromagnéticas. La energía radiante solar emite y absorbe radiación, a todas longitudes de onda. Esta llega a la atmósfera de la Tierra a una temperatura de 6000 K, con gran cantidad de energía electromagnética. La cantidad total de energía emitida a la atmósfera terrestre es una constante de 1370 W/m²/s. Mientras que la recibida por la superficie terrestre es de 343 W/m²/s. Esta diferencia de energías es ocasionada a través de ciertos mecanismos y procesos ocurrientes en la atmósfera, principalmente dicha atenuación de energía solar se debe a la absorción de las diferentes porciones del espectro solar por constituyentes atmosféricos como el vapor del agua (H₂O), el Bióxido de Carbono (CO₂), Ozono (O₃) y Oxígeno (O₂), aunados al proceso de reflexión producida en las nubes, y a los aerosoles atmosféricos presentes tanto de origen natural como antropogénico (Godish, 2004).

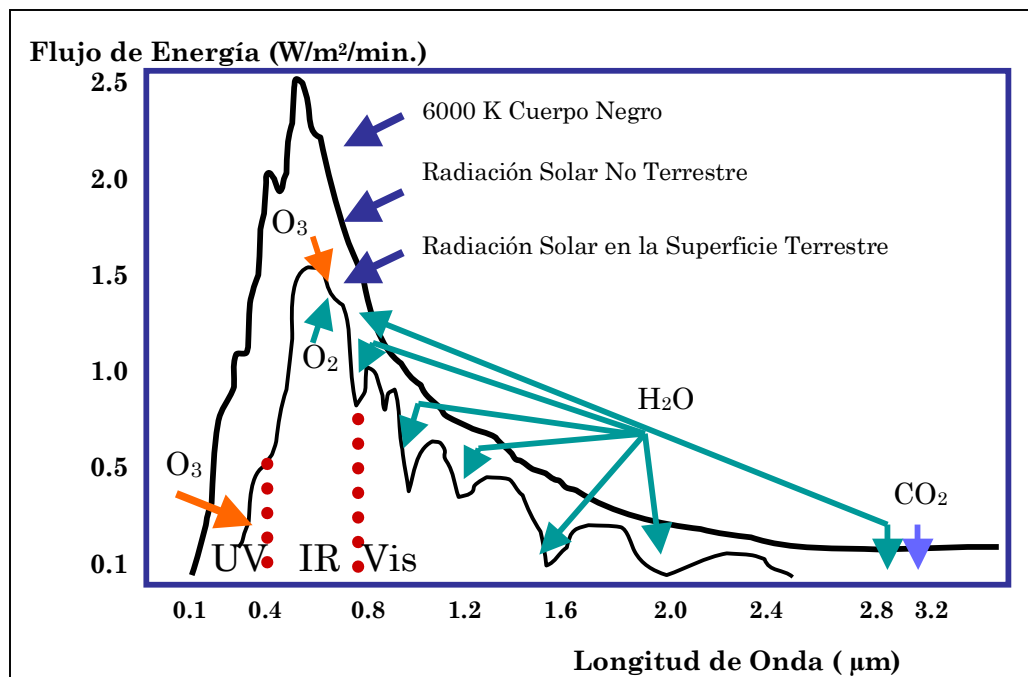


Figura 1.1. Espectro Solar

Fuente: Godish, 2004.

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

Radiación Térmica Terrestre

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

Durante la noche terrestre es posible observar el espectro de emisión térmica, donde el CO_2 y el $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ son los que absorben mayor energía. La Atmósfera es casi transparente en longitudes del infrarrojo en $7\ \mu\text{m}$ a $13\ \mu\text{m}$, región llamada ventana atmosférica. Cerca del 80% de la energía térmica emitida por dicha región, escapa al espacio. Es necesario considerar que los demás gases de invernadero aparte del CO_2 y el $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ (O_3 , CH_4 , N_2O y clorofluorocarbonos (CFCs)) presentan grandes bandas de absorción en esta región del espectro. El Vapor de Agua contribuye con absorber 5 veces más la suma de los otros gases de invernadero (Godish, 2004).

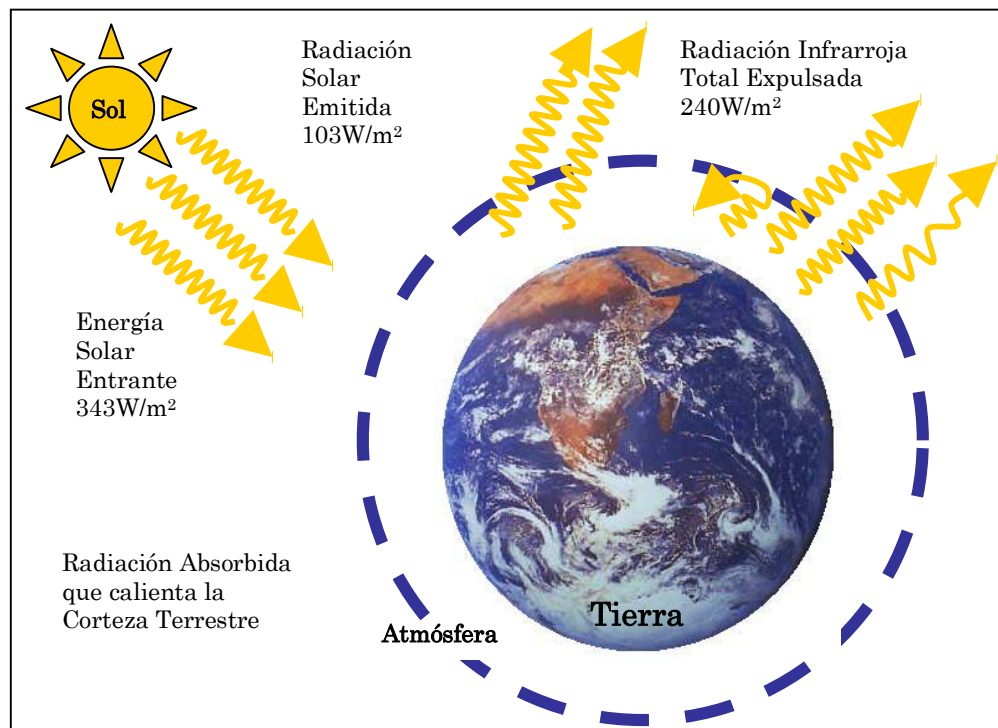


Figura 1.2. Balance de Energía Terrestre.
Modificado: Godish, 2004.

Temperatura Terrestre

La cantidad de radiación solar recibida en cualquier superficie terrestre está en función del ángulo de inclinación solar. A consecuencia de esto, la zona que más recibe y absorbe energía es la región ecuatorial. Así entonces existe una diferencia promedio de temperaturas de los polos al ecuador, de 35 °C, como resultado de esto, la energía térmica mayor es transportada hacia los polos mientras que las corrientes frías se desplazan hacia el ecuador, ambas por medio de las corrientes oceánicas y del aire. Es decir se tiende a un balance de energía, como cualquier sistema térmico. También esta energía se transfiere a través de los procesos de evaporación y condensación. Dicho desplazamiento se consideran sólo como movimientos horizontales de los fluidos. (Godish, 1991).

Gravedad

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

Densidad atmosférica

Esta variable cambia en función de la altitud. Por arriba de 80 km, su intervalo de mezclado su valor es relativamente constante y muy pequeño, debido a que el número de moléculas presentes o concentración absoluta decrece de forma exponencial con el peso. Aproximadamente el 90% de la masa atmosférica se encuentra por debajo de los 12 km de altitud y el 99% por debajo de los primeros 33 km. La masa total de la atmósfera se estima en 5×10^5 kg.

Presión atmosférica

La presión se define como la fuerza por unidad de área, es producida cuando el aire en movimiento golpea a algún objeto, rebota y le transfiere moméntum. Dicho moméntum es función de la energía cinética promedio asociada con las moléculas del aire y proporcional a la temperatura absoluta. A altas temperaturas, las moléculas tienen mayor energía cinética como consecuencia de esto la presión atmosférica aumenta (Godish, 2004).

Gradientes de Temperatura Térmica

La Atmósfera terrestre se caracteriza también por diversos gradientes de temperatura en su característica trayectoria vertical. Estos definen las zonas o capas y subcapas de la atmósfera, que se mencionan a continuación.

1.2. Capas de la atmósfera

Tropósfera

También llamada Biosfera, es considerada la capa de mayor importancia debido a que contiene el aire que respiran los seres vivos, y ocurren los fenómenos biológicos. Es la capa más baja de la atmósfera con respecto a la circunferencia de la Tierra y donde se desarrollan todos los procesos meteorológicos. Igualmente en ella es donde se efectúan los mayores movimientos verticales. Su extensión abarca de 8 km a 18 km dependiendo de la latitud y la estación del año. Su mayor extensión ocurre en el ecuador en la época de verano y la menor extensión se produce en la región polar de la Tierra durante la época de invierno. La Tropósfera tiene la característica de que en ella se lleva a cabo una disminución en la temperatura casi constante. Esta reducción se produce con respecto a la altura a un valor de 6.5 °C/ km; sin embargo en la región llamada adiabática seca este valor es de 10 °C/ km (Stern, 1986).

Esta capa de la atmósfera se divide en dos regiones, por un lado la capa límite terrestre que se extiende hasta la región llamada tropopausa y la troposfera libre hasta los 18 km de altitud. La tropopausa es una región discontinua o de transición donde el comportamiento en la temperatura es isotérmico y se encuentra entre 10 km y 18 km dependiendo de la altura, latitud, y la estación del año.

Abarca el 75% de la masa de gases totales que componen la atmósfera; el 99% de la masa de la atmósfera se encuentra bajo los 30 km. Consta particularmente de dos gases, el Nitrógeno (N₂, 78%) y Oxígeno (O₂, 21%). El 1% que resta consta principalmente de Argón (Ar) y Bióxido de Carbono (CO₂). El aire en la tropósfera incluye vapor de agua en cantidades variables de acuerdo a condiciones locales; por ejemplo, desde 0.01% en los polos hasta 5% en los trópicos (Hinds, 1999).

Estratósfera

A la altura de 32 km la temperatura del aire comienza a estabilizarse y comienza a aumentar con la altitud. A esta capa se le llama estratósfera. Se caracteriza por la baja variación en su perfil térmico entre 15 °C y 32 °C además de la ausencia de corrientes convectivas de aire (Heinke, 1999). Por esta razón la difusión en esta capa es muy lenta, además de las reacciones fotoquímicas de producción del ozono a partir del oxígeno y la radiación ultravioleta proveniente del sol.

Contiene pequeñas cantidades de los gases de la tropósfera en densidades decrecientes proporcionales a la altura. Incluye también cantidades bajas de Ozono (O_3), alrededor de 9 ppm, las cuales filtran el 99% de los rayos ultravioleta (UV) provenientes de las radiaciones solares. Esta absorción de rayos UV permite que la temperatura ascienda hasta cerca de los 0 °C; produciendo un perfil de temperaturas que permite a la estratósfera evitar turbulencias y por esta razón ser una capa muy estable. El aire en movimiento ocurre principalmente de forma horizontal. En la cercanía de los 50 km se encuentra otra inversión térmica llamada estratopausa. Por encima de ella la temperatura decrece con la altitud hasta los -90 °C a la altura de 85 km (Hinds, 1999).

Mesósfera

La mesósfera se extiende por encima de los 50 km, contiene sólo cerca del 0.1% de la masa total del aire. Se caracteriza por un mezclado vertical rápido. En esta región la temperatura decrece nuevamente con respecto a la altitud, hasta -100 °C a los 85 km de su límite superior (Godish, 2004). Es la región mas fría de la atmósfera terrestre. Dado que la concentración de ozono decrece rápidamente con la altura, puede pensarse que el descenso de la temperatura en esta capa se deba a la disminución de la absorción de radiación solar por el ozono. En la mayor altitud de esta capa ya no existen demasiadas colisiones entre moléculas debido a que se encuentran muy dispersas (Heinke, 1999).

Termósfera

Esta es la capa con mayor altitud de la atmósfera. Sobre los 85 km y hasta los 1000 km, se extiende la termósfera, también conocida como ionósfera a consecuencia de una región (de los 90 km a los 400 km de altitud), en que la ionización del aire contenido en ella es ocasionada por la acción de la radiación solar; las partículas resultantes como oxígeno y nitrógeno atómico se disponen en una serie de subcapas y son responsables de la reflexión de las ondas

de radio y absorción de las radiaciones de baja longitud de onda. Como resultado de esta situación se presenta un incremento en la temperatura de forma continua hasta cerca de los 1200 °C. La ionosfera es responsable también de la formación de la aurora boreal (luz del norte) y la aurora austral (luz del sur). A partir de energía solar proveniente con protones y electrones capturados en el campo magnético que cargan al N_2 y O_2 , produciendo su deflexión hacia los polos terrestres en forma de radiación solar. También la Ionosfera se encarga de regresar las señales de Radio AM a la Tierra (Hinds, 1999). A esta altitud, la densidad molecular es del orden de 10^{13} moléculas/cm³, a comparación de 5×10^{19} a nivel del mar (Seinfeld, 1978). Debido a la baja densidad de los gases a esas altitudes, no hay condiciones de temperatura comparables a las que existirían en la superficie terrestre.

Exósfera.

Algunas veces es aceptada como otra capa de la atmósfera o a veces incluida como parte de la Termosfera. Comienza a 500 km de altura y extiende más allá de los 1000 km; está formada por una capa de helio y otra de hidrógeno. Después de esa capa se halla una enorme banda de radiaciones (conocida como magnetosfera) que se extiende hasta unos 55000 km de altura, aunque no constituye propiamente un estrato atmosférico (Henry, 1999).

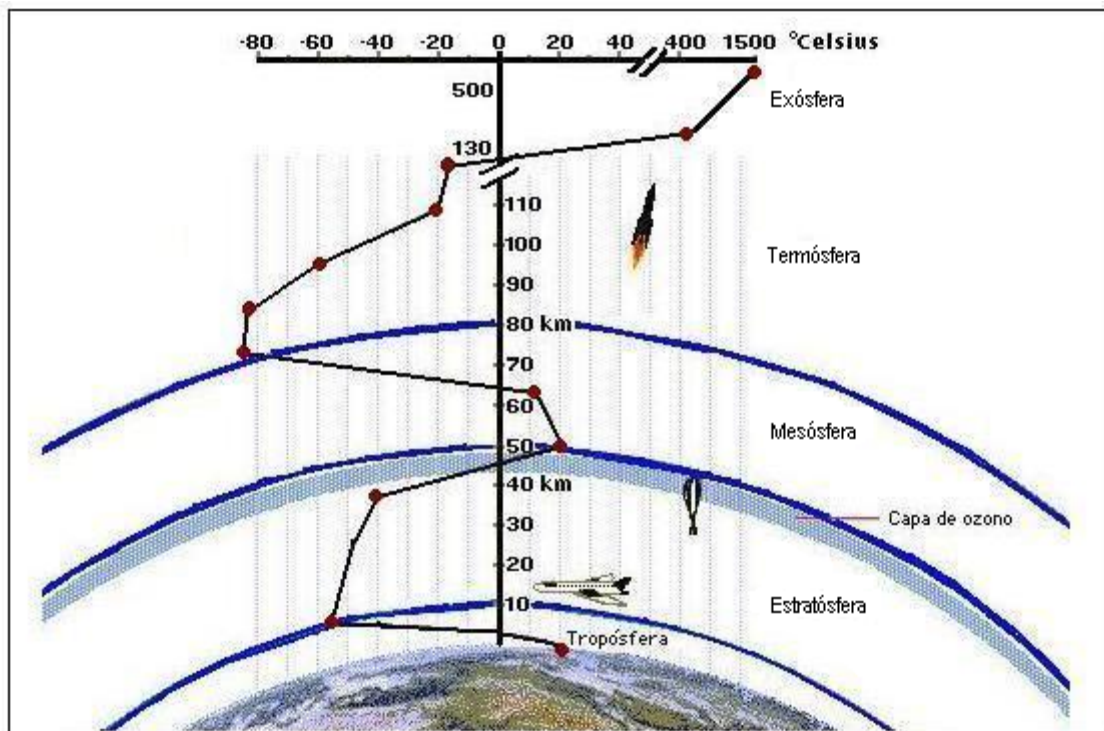


Figura 1.3. Capas de la Atmósfera Terrestre

Modificado: Galindo, 2002

1.3 Aerosoles

En las últimas décadas, el estudio de los componentes presentes en la atmósfera ha cobrado mayor interés, en especial las llamadas partículas microscópicas suspendidas en el aire, debido a las alteraciones que han producido principalmente en el medio ambiente y en la salud humana. Como ejemplo se puede citar a los humos provenientes de las plantas de generación de eléctrica, partículas fotoquímicas, brisas marinas, etc. Estos son ejemplos de partículas producidas en el aire, que también se conocen como aerosoles. Este término se define como agrupaciones de líquidos y sólidos suspendidas en un medio gaseoso.

Los aerosoles son sistemas de dos fases, que consisten del tipo de partícula que lo integra, así como del gas que lo rodea. De tal forma que aquéllos que se encuentren en el sistema gaseoso del aire o atmósfera, serán conocidos como aerosoles atmosféricos. El término de aerosoles se utiliza para partículas inferiores a 50 μm (Parker, 1993).

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

El estudio de cualquier fenómeno producido por los aerosoles requiere de conocimientos en física, química, fisicoquímica e ingeniería; de esta forma se ha promovido el desarrollo tecnológico para su estudio, abarcando desde el control de la contaminación del aire, toxicología de inhalación, en la física y química atmosférica además del campo de la higiene ocupacional y en la salud radiológica (Heinke, 1999).

1.3.1 Clasificación de los Aerosoles

Los aerosoles poseen un complicado carácter químico, además de propiedades físicas complejas y varían ampliamente dependiendo de su origen y tamaño (Figura 1.3). De esta manera se pueden clasificar en función de su tamaño, masa, densidad, morfología y composición química. Sin embargo, el parámetro más importante para caracterizar el comportamiento de los aerosoles es el tamaño de partícula, debido a que todas sus demás propiedades se encuentran fuertemente vinculadas a éste, aunque no es el único que las gobierna (Spurny, 1999).

El tamaño de los aerosoles está regulado por procesos físicos: por un lado el límite superior depende de la fuerza de la gravedad, mientras que el inferior de los procesos de coagulación. Generalmente se expresa en términos del diámetro aerodinámico medio (DAM), definido anteriormente como el diámetro de partícula que divida en dos partes iguales un conglomerado de partículas ordenando todos sus diámetros del menor al mayor (Parker, 1993). Sin embargo en la actualidad dicho término se asocia a la comparación con el diámetro de una esfera perfecta del mismo tamaño, con la densidad igual a la del agua, que presente la misma velocidad de sedimentación (Masters, 1991).

$$d_a = \left(\frac{18\mu v_t}{C p_w g} \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

donde: d_a es el diámetro aerodinámico, μ : viscosidad del gas, v_t : velocidad de sedimentación, C : factor de corrección de Cunningham al coeficiente de Stokes, p_w : densidad del agua y g : aceleración gravitacional (Spurny, 1999).

También se agrupa regularmente en función del diámetro de Stokes d_s , el cual se explica como el diámetro de una esfera que tenga la misma velocidad de caída e igual densidad que la partícula en cuestión. Esto se observa en la figura 1.4.

Existe una distribución de tamaños de los aerosoles presentes en la naturaleza, que presenta un carácter bimodal, debido a algunas características atribuibles a procesos de transformación de carácter físico y químico.

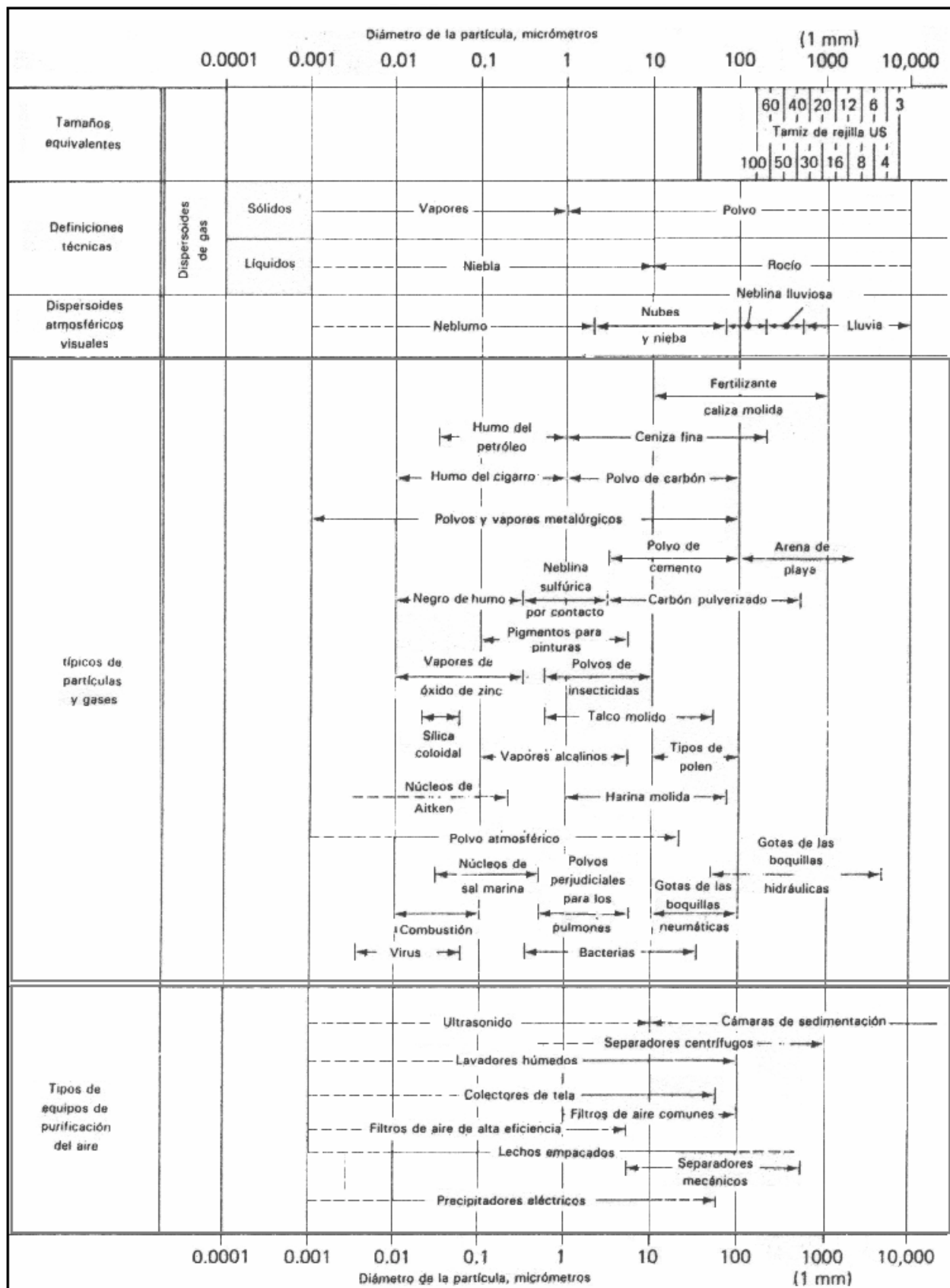


Tabla 1.2. Tamaño de partículas y sus comparaciones

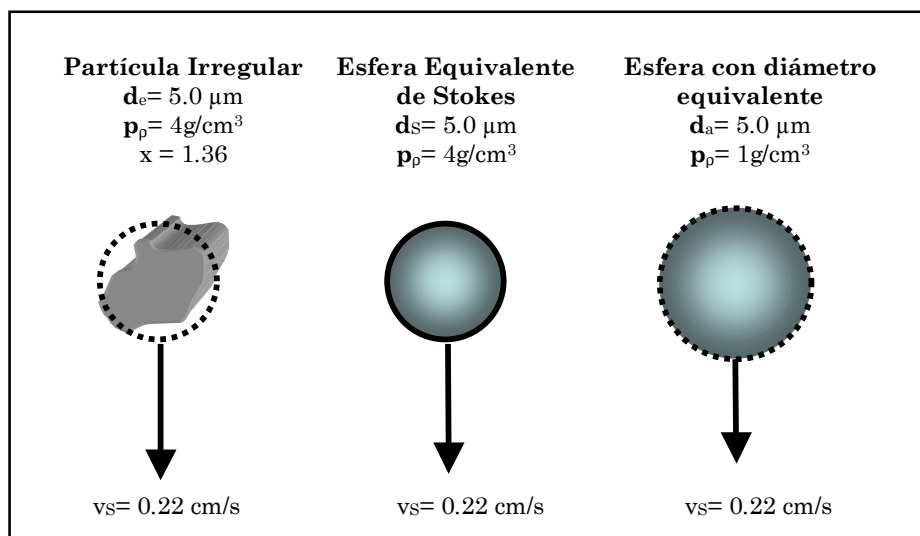


Figura 1.4. Partícula Irregular y sus Esferas Equivalentes.

Modificado: Hinds 1999.

Una de las principales aplicaciones del diámetro de Stokes es la determinación de la velocidad de sedimentación en la que una partícula permanecerá suspendida hasta su depósito dentro de un sistema gaseoso, en particular el aire, y donde intervienen diferentes fuerzas como la gravitacional y conocido generalmente como tiempo de residencia.

El tiempo de residencia de los aerosoles es una función de la densidad, tamaño de partícula y de su localización en la atmósfera. Para partículas en el intervalo de $0.1 \mu\text{m}$ a $10 \mu\text{m}$ de radio, el tiempo de residencia en la tropósfera es aproximadamente de una semana; a diferencia del correspondiente a las partículas que se encuentran en la estratósfera, donde su tiempo varía de meses a años. Es decir, el tiempo de residencia se hace mayor en función de la disminución de tamaño de las partículas. La variación del tiempo de residencia con la altitud es una consecuencia de diversos factores, principalmente la distribución del vapor de agua (que afecta a los procesos de remoción y conversión) y de la distribución vertical de un número de reactivos importantes que se producen fotoquímicamente (siendo el ozono y el radical (OH) los más importantes). (Hocken, 1998).

En la tabla 1.3 se presenta la velocidad de sedimentación para esferas perfectas suspendidas en aire a una temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 1.3. Tiempo de residencia de partículas

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

Fuente: Hocken 1998.

1.3.2. Procesos de Formación

El origen de los aerosoles es diverso, pues pueden producirse a partir de gases emitidos y de moléculas de vapor, que tienen la posibilidad de reaccionar químicamente en la fase gaseosa y de esta manera absorberse para formar una partícula, la cual a su vez puede reaccionar o ser transportada a alguna capa de la atmósfera. Estas partículas emitidas a su vez podrían coagularse con otras, crecer por la absorción con otras moléculas de vapor o ser removidas por la incorporación de ellas en gotas. También existen otros tipos de aerosoles producidos por tormentas de polvo o de origen mecánico y marino (Spurny, 2000)

- Procesos Internos

Coagulación

Se presenta en los aerosoles ocurre cuando las partículas colisionan unas con otras debido al movimiento relativo entre ellas, de esta manera se adhieren y forman más grandes. Representa el fenómeno íter-partículas más importante. Cuando el movimiento relativo entre las partículas es Browniano, dicho proceso espontáneo se llama coagulación térmica, mientras que cuando el movimiento relativo proviene de fuerzas externas, como las eléctricas, efectos aerodinámicos o incluso la gravedad, se le conoce como coagulación cinemática (Godish, 2004)

Condensación y Evaporación.

La condensación representa el principal método de formación de los aerosoles en la naturaleza y el más importante proceso de transferencia de masa entre fases gaseosas y particuladas. Este proceso requiere generalmente de un vapor sobresaturado y se inicia por la presencia de partículas pequeñas conocidas como núcleos de crecimiento o iones que actúan como sitios de formación de partículas. Por otro lado el ciclo reversivo del crecimiento

está relacionado estrechamente con la evaporación. Importante también en aplicaciones en el secado de los llamados rocíos y en la formación de partículas llamadas núcleos*, así como sales de núcleos marinos (Hinds, 1999).

Nucleación. Al proceso que se genera cuando un vapor supersaturado sin la asistencia de centros de crecimiento o iones forma partículas se la llama Nucleación Homogénea. Es un método de formación poco común para el vapor de agua, pero posible en otros vapores o gases.

- Procesos Externos (Spurny, 2000).

Las fuerzas externas que más afectan a los aerosoles son:

Difusión. Generada a consecuencia de una diferencia entre concentraciones

Convección. Intercambio de energía debido a grandes masas de materia que forman remolinos y producen calor. Y lá migración de partículas ocasionadas por fuerzas externas

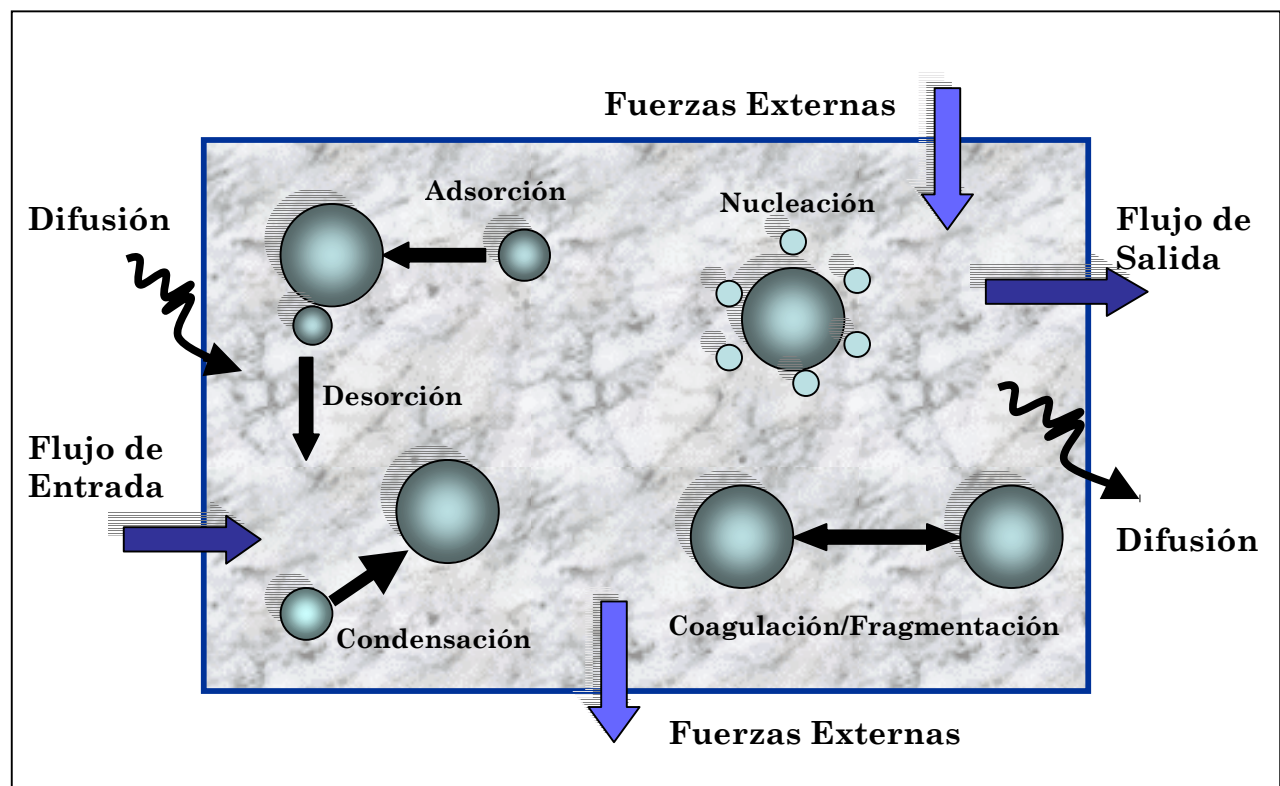


Figura 1.6. Procesos de los aerosoles.

Modificado: Spurny 2000.

*No son núcleos atómicos

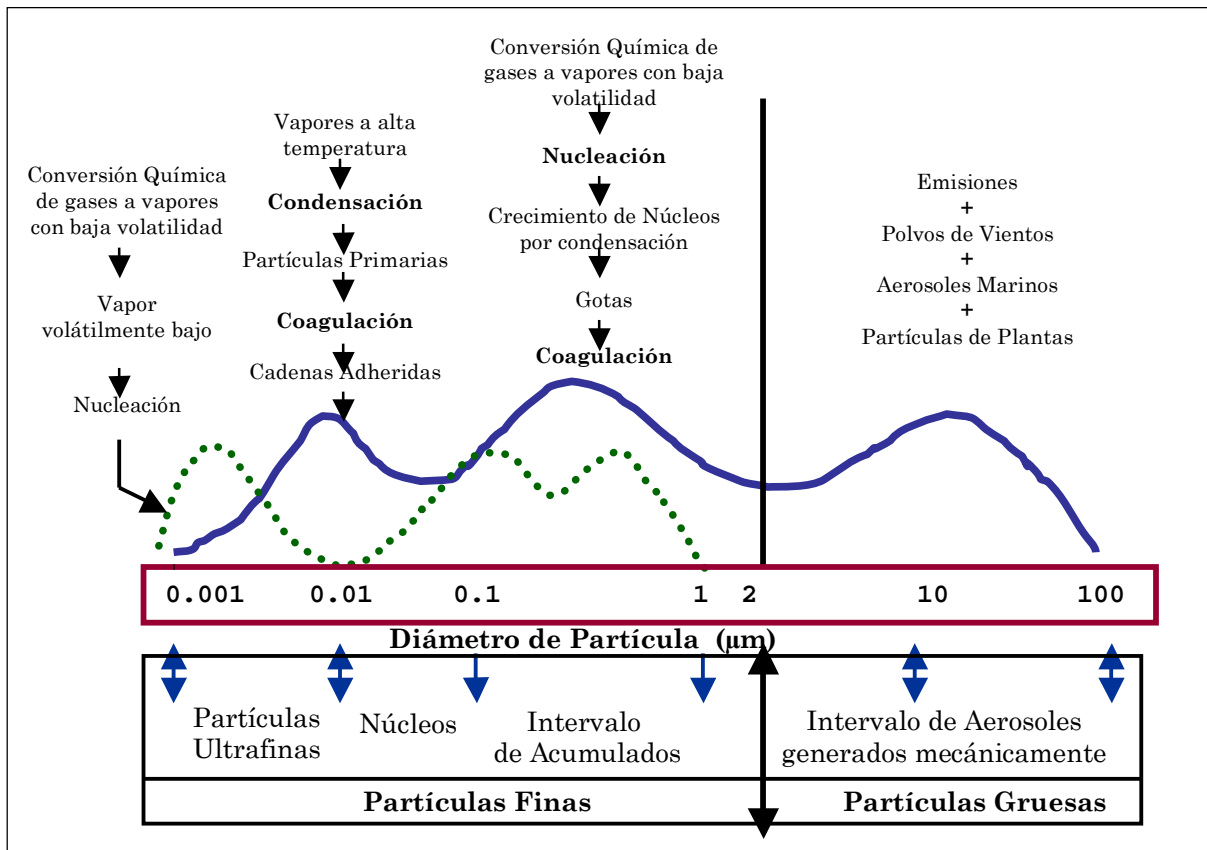


Figura 1.7. Mecanismos principales y características de los Aerosoles
 Modificado: (Hopke 1985; Godish, 2004)

1.3.3. Fuentes de Formación

Los aerosoles como contaminantes del aire se pueden clasificar de acuerdo a sus fuentes de formación en dos categorías;

1.3.3.1 Contaminantes Naturales.

Este término se asigna aquellos contaminantes que están presentes en la Tierra por su misma naturaleza; éstos incluyen a los ocasionados al proceso de erosión, actividad volcánica e incendios forestales naturales, es decir, todos los derivados de estos procesos como el polvo, cenizas y gases volcánicos y de incendios forestales, ozono producido por descargas eléctricas, gases convertidos de forma natural a partículas y olores producto de la descomposición natural, así como ésteres y terpenos de la vegetación. También se incluye a las partículas emitidas y producidas a partir de la condensación de compuestos orgánicos volátiles producidos por plantas y árboles, llamados materiales biogénicos (Godish, 2004).

1.3.3.2 Contaminantes Antropogénicos.

Por otro lado, existen también los de origen Antropogénico, asignado a todos aquellos contaminantes creados por el hombre, los cuales son los principales factores del incremento de la contaminación en el aire urbano. Entre ellos se incluyen los emitidos de partículas antropogénicas como hollín, humo, polvo de caminos, etc. y los productos de la conversión de gases antropogénicos. Los aerosoles atmosféricos como contaminantes del aire, se clasifican de acuerdo con su origen, como contaminantes primarios, si son emitidos directamente del proceso a la atmósfera o contaminantes secundarios, a los formados como resultado de una reacción química (Heinke, 1999).

1.4. Métodos de Colección de Partículas.

En términos de control en la contaminación del aire, existen varios puntos clave a considerar; éstos están orientados a seleccionar los contaminantes en función de su concentración y su naturaleza. Si bien lo más efectivo es que no se generen dichos contaminantes, a veces esto no es posible, por lo que el siguiente paso a considerar es proceder a su reducción o disminución en la atmósfera (Sell, 1992). Esto sucede particularmente cuando se tiene una gran dependencia con los productos obtenidos como pasa en las grandes ciudades. A nivel industrial, muchas veces este cambio puede ir acompañado del reemplazo de la materia prima, condiciones de operación, tipos de equipo e incluso un procedimiento mayor como el cambio de dicho proceso. Es factible que dicha alternativa, en ciertas ocasiones, sea más económica que una gran cantidad de equipos complejos para remover los contaminantes que se forman (Chow, 1995).

Si no es posible evitar la emisión de la fuente del contaminante, es necesario buscar equipos que los controlen (capturar, enmascarar, contrarrestar o transformar). Por ejemplo, algunos contaminantes pueden transformarse en energía vía combustión o por acción catalítica, el enmascaramiento se hace necesario para evitar contaminantes de malos olores; también una serie de corrientes de mal olor pueden unirse para contrarrestarlo o cancelarlo. Pero el método más utilizado en la actualidad es coleccionar el material antes de escapar a la atmósfera, evitando la formación de emisiones al aire (Perry, 1991).

Otros de los métodos mayormente usados son: la impactación, que ocurre cuando el centro de masa de la partícula está en la divergencia de las líneas aerodinámicas con un objeto estacionario; la intercepción, que sucede cuando la masa del centro de la partícula queda obstruida para atravesar un tamaño de poro de algún objeto; y la colecta de partículas por difusión ocasionada cuando las partículas pequeñas son atraídas por alguna fuerza al atravesar cierta región; dichas fuerzas pueden ser de Van der Waals, electrostáticas o químicas, suficientemente grandes para atraerlas a la superficie del objeto (Sell, 1992).

1.4.1 Principios físicos de los equipos de colecta de aerosoles

Como se puede suponer, para la selección idónea del equipo de control de contaminación del aire, existen ciertos parámetros fundamentales a considerar dependiendo de la naturaleza del contaminante como su tamaño, forma, densidad y sus propiedades eléctricas. Pero también dependen de otras condiciones como la temperatura, cantidad, humedad y el factor económico. Los principales tipos de equipos de colección de partículas son diseñados para manipular su dirección en su emisión al aire ambiente. (Sell, 1992). Éstos pueden dividirse en función de los principios físicos que los gobiernan, como se mencionan a continuación:

- **Filtración**

Esto ocurre al pasar una corriente de aire con gran cantidad de partículas a través de un material poroso. De esta forma ciertas partículas en función de su tamaño son retenidas en la superficie de dicho material, quedando la corriente de aire libre o exenta de las mismas. Un examen microscópico muestra que las partículas son colectadas por intercepción o impacto en los poros del filtro (Chow, 1995)

- **Agrandamiento de partículas**

Cuando se pasa una corriente de aire con gran número de partículas a través de una corriente suficientemente húmeda, producirá la formación de un conglomerado húmedo de partículas. Dicho conglomerado debido a su mayor peso podrá removerse fácilmente de la corriente de aire. Una gran cantidad de agua en la corriente secundaria podrá consecuentemente limpiar la corriente de aire del material particulado (Sell, 1992).

- Sedimentación por Gravedad.

Las partículas pequeñas son arrastradas a través del flujo de la corriente de aire en movimiento constante, cuando la velocidad de dicha corriente se reduce, muchas partículas especialmente las más pesadas, pueden sedimentarse en la parte baja de un colector (Perry, 1991).

- Atracción Electrostática

Las partículas se cargan electrostáticamente. Dichas partículas cargadas y presentes en la corriente de aire serán atraídas por objetos con diferente carga eléctrica. Cuando los dos objetos de diferente carga hagan contacto físico, las partículas serán neutralizadas y caerán a la parte inferior del equipo (Sell, 1992).

- Fuerzas Inerciales

Al cambiar la dirección de la corriente de aire, las partículas más pesadas tienen la tendencia a conservar su momento lineal, es decir, a continuar en la misma dirección recta. Al abandonar la trayectoria de la corriente de aire, generalmente chocan con una pared perpendicular del equipo que permite que caigan a la parte baja del colector (Sell, 1992).

No obstante, existen corrientes gaseosas con diversos tipos de partículas, en las que será necesario el uso de uno o más de los principios físicos anteriores. Así también estos fundamentos físicos pueden ser apropiados sólo para ciertos tamaños de partícula de tal forma que la eficiencia en la colección de las partículas será el principal punto en la selección del equipo (Perry, 1991).

1.4.2 Clasificación de los equipos de colecta en función del estado en que captan las partículas.

- **Sistemas Secos**

Son los sistemas más simples y que requieren menor cantidad de energía para su funcionamiento, son conocidos de forma general como colectores mecánicos secos. Son difícilmente afectados por la corrosión, excepto si la corriente presenta ese tipo de característica en sus partículas, pueden presentarse problemas con emisiones altamente higroscópicas y calientes. También son poco eficientes. Estos equipos se utilizan preferentemente para partículas grandes y densas. Son equipos particularmente grandes y de gran volumen. Los más importantes son:

Cámaras de sedimentación por gravedad

Son los sistemas más antiguos y simples en la colección de material particulado. La corriente de aire pasa por una cámara en la que se sedimentan las partículas que no tengan la suficiente energía para pasar por ésta. Se emplean para partículas con un tamaño de 40 μm a 100 μm . Su eficiencia es baja para polvo fino, mientras que su costo de operación es muy bajo.

Colectores con deflectores

A diferencia de las cámaras de sedimentación por gravedad, ésta presenta algunas paredes donde chocarán inevitablemente las partículas, quedando sin suficiente energía para pasar a través de la cámara. Son equipos baratos tanto en su costo de operación como en el de instalación. Su tamaño es menor a los anteriores. Son equipos usados como procedimiento primario, es decir, son complementados por otros equipos de mayor eficiencia. Se utilizan generalmente para partículas con un tamaño de 10 μm a 50 μm (Perry, 1991).

Ciclones

Estos equipos operan con la fuerza centrífuga como fundamento físico. Utilizan impulsores para surtir un movimiento circular al flujo de aire entrante. Este aire entra en un tubo cilíndrico orientado perpendicularmente con respecto a los impulsores, lo cual proporciona una fuerza centrífuga a las partículas del flujo de aire, haciendo que se muevan alrededor del tubo y se adhieran en éste. Se suelen agregar cierto tipo de grasas o aceites para que exista mayor adherencia., además de que presentan una gran capacidad de colecta, debido al área de reserva provista por una tolva (Sell, 1992).

Los ciclones pueden operar en condiciones altas de temperatura, tienen bajos costos iniciales y necesitan poco mantenimiento. Sin embargo, presentan poca eficiencia en partículas menores que $10\ \mu\text{m}$. Son recomendables para coleccionar partículas con un tamaño de $15\ \mu\text{m}$ a $50\ \mu\text{m}$. Se han desarrollado ciclones con diámetros pequeños y diversos y largos cilindros con velocidades altas de entrada para aumentar la eficiencia de colección en este tamaño de partículas llamados ciclones múltiples (Perry, 1991).

Precipitadores Dinámicos

Estos equipos también operan mediante el principio de fuerza centrífuga, aunque se encuentran acoplados a colectores de polvo. Esta fuerza se genera por un movimiento circular de aletas que empujan a las partículas de la corriente de aire hacia los extremos, donde caen hacia un compartimiento tipo tolva. Estos equipos son recomendables para partículas con un diámetro de $5\ \mu\text{m}$ a $20\ \mu\text{m}$, siempre y cuando las partículas no sean fibrosas o fácilmente adherentes, ya que formarían aglutinamientos en las aletas (Wark, 1998).

Colectores de Bolsas

Estos colectores proveen un método muy sencillo pero a la vez eficiente, del orden del 99 %, incluso para aquellas partículas de hasta $0.5\ \mu\text{m}$. Son equipos muy grandes similares a una aspiradora a gran escala, se emplean para la extracción de partículas secas de corrientes de gases secas y a baja temperatura. La corriente gaseosa se fuerza a pasar por los sacos, de tal forma que el material particulado queda atrapado en los sacos, que posteriormente se removerá de dicha tela. La tela se hace con materiales como algodón, fibras sintéticas y fibra de vidrio a partir de las propiedades químicas y físicas del particulado. La forma de limpieza de las bolsas puede ser periódica, intermitente o continua (Sell, 1992).

- **Colectores húmedos**

Los también llamados lavadores, utilizan una corriente de agua para incrementar la eficiencia de colección de las partículas. Estas partículas al interactuar con el agua se remueven fácilmente vía escurrimiento. También es posible que usen otros líquidos aparte del agua, para neutralizar a las partículas altamente corrosivas, como el SO_2 ; existen algunos que también remueven gases. Estos equipos pueden trabajar a altas temperaturas, su costo inicial es bajo; sin embargo el costo de operación y mantenimiento es alto, presentan emisiones que ocasionan otros problemas de contaminación, principalmente la corrosión.

Existen dos grandes tipos de colectores húmedos, los de baja energía y los de alta energía también llamados Venturi (Sell, 1992).

- Equipos de Baja energía

El equipo más usual es la cámara de sedimentación por gravedad con rociadores acoplados, la corriente gaseosa entra a la cámara, donde existen una serie de rociadores, que impactarán sobre las partículas produciendo gran turbulencia en el interior; en esta etapa muchas partículas grandes caerán por gravedad, inercia o fuerza centrífuga mientras que las pequeñas colisionarán entre ellas aumentando su tamaño e igualmente caerán a la parte baja del equipo. Estos dispositivos se encuentran provistos de rejillas perpendiculares que permiten sólo el acceso de la corriente gaseosa limpia a la parte final del equipo, atrapando el material particulado por medio del agua en canales que se sitúan en diversas etapas del equipo. Dicha agua puede reutilizarse, si se filtra previamente o si se exenta de polvo, vía otros tratamientos (Sell, 1992).

Existen dos grandes tipos de estos equipos lavadores, llamados torres de platos y torres empacadas. Los lavadores tipo torre manejan el mismo principio: generalmente son verticales y presentan platos agujerados o etapas con rociadores por encima de cada uno, impidiendo el libre tránsito de la corriente gaseosa, de tal manera que al subir a lo largo de la torre, estas partículas se recolectan en cada canaleta de la sección, saliendo solo la corriente gaseosa limpia. Se utiliza para partículas mayores que $10\ \mu\text{m}$ y aquéllas que presenten cierta carga eléctrica (Perry, 1991)

La torre empacada, como su nombre lo indica, presenta materiales tipo empaque de porcelana, y otros materiales que disminuyen el espacio dentro de la torre, es decir, promueven el contacto con el particulado, para que sólo salga la corriente de aire limpio. Este equipo se recomienda para favorecer la absorción y el enfriamiento del gas y no se aconseja usarlo para polvos cargados eléctricamente. (Sell, 1992).

- Equipos de Alta energía

Conocidos como Tubos Venturi, brindan mayor eficiencia de colecta que los equipos de baja energía. Esto se debe a que la corriente gaseosa sucia, y el líquido que lo rocía, actúan a altas velocidades (160 m/h a 800 m/h) generando demasiada turbulencia y mezclado, requeridos para una alta eficiencia de colecta; Incluso para partículas tan pequeñas como de 0.5 μm alcanzan una eficiencia por encima del 99 %. Existen diversos tipos de tubos Venturi, clasificados a partir de cómo los fluidos se insertan y de la forma en la que el vapor y el material capturado se remueven. Las desventajas son las altas caídas de presión y los altos costos de operación (Sell, 1992).

Precipitadores Electrostáticos

Son colectores muy versátiles y eficientes; Por un lado pueden operarse a una temperaturas relativamente altas, superiores a los 500 °C; y por otro se utilizan para captar partículas secas, humos y vapores con alta eficiencia, según su diseño orientado al tipo de tamaño de las partículas a captar; pero que alcanza el 99.99 % de eficiencia (Perry, 1991).

Su principio físico es la atracción electrostática. La corriente gaseosa sucia se atraviesa por en medio de dos electrodos, uno con descarga de -40 kV a -50 kV, y otro con carga neutra. La alta tensión negativa produce la emisión de electrones del electrodo de descarga, los cuales colisionan con las moléculas del gas circulante, que se ionizan y se orientan hacia el electrodo neutro o positivo. En esta etapa chocan y transfieren su carga a los diversos tipos de partículas, de tal forma que al llegar al electrodo se neutralizan. Una desventaja es que algunos polvos pueden adherirse a la pared del electrodo neutro, disminuyendo la eficiencia. Por esta razón existen algunos tipos que contienen martillos que golpean dicho electrodo o bien que los hace vibrar, promoviendo la caída de este material adherido. Se recomiendan para partículas pequeñas, corrosivas y provenientes de corrientes gaseosas a altas temperaturas. Su costo de instalación es alto pero el costo de mantenimiento bajo, en función de la alta eficiencia de colecta de estos equipos (Perry, 1991).

Existen también otros tipos de equipos para ciertos contaminantes específicos.

En el caso de la selección de equipos propios para la investigación, los equipos de muestreo tratan de responder a las inquietudes de la investigación para llevar a cabo análisis tanto elemental, químico o biológico de los contaminantes tomando en cuenta fundamentalmente: el tipo de contaminante a medir, el lugar de medición y el aspecto económico.

2. NORMATIVIDAD REFERENTE A AEROSOLES.

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

La identificación de los efectos de la contaminación del aire condujo a la clasificación de los contaminantes principales que reciben el nombre de contaminantes de criterio, que sirven de referencia para la medición de la calidad del aire al asignarles criterios o niveles permisibles basados en la salud humana y medio ambiente. El conjunto de límites basados en la salud humana se llama estándares primarios. Otro conjunto de límites diseñado para prevenir daños ambientales o a la propiedad se llaman estándares secundarios. Por esta razón, se han ido regulado desde hace mucho tiempo mediante normas, que pueden variar de un país a otro (EPA, 2005).

En lo que respecta a los contaminantes del aire, el control jurisdiccional esta en manos de los diversos niveles gubernamentales de cada país, basados en instituciones especializadas. Un organismo con reconocimiento internacional es la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (*US-EPA*), que se encarga de analizar información reciente sobre los efectos en la salud humana, de los contaminantes en el medio ambiente. Este análisis conduce a revisiones del *National Ambient Air Quality Standards (US-NAAQS)*, que aporta indicadores o normas de calidad del aire que permitan regular los contaminantes así como sus fuentes de formación. Un ejemplo de esto, en el caso de partículas, resulta la inclusión reciente de un nuevo indicador para medir las concentraciones de las partículas respirables, las llamadas $PM_{2.5}$, definidas como partículas menores o iguales que a 2.5 micrómetros de diámetro aerodinámico medio (DAM).

De esta manera, se tiene el enfoque en el caso del control de la contaminación del aire, de lograr un control de emisiones hasta el nivel más bajo posible congruente con la tecnología disponible y dentro de la limitante económica (Heinke, 1999).

2.1. Efectos de los Aerosoles

El impacto de los aerosoles como contaminante atmosférico, hace necesario agrupar sus efectos a partir de sus fuentes de emisión, para medir su impacto y con ello generar normatividad que sirva para regularla y principalmente controlarla; sin embargo es necesario conocer sus diversos impactos en los medios o sistemas en los que se presenta. A continuación se explican los efectos más importantes de los aerosoles atmosféricos.

2.1.1 Efectos Globales

La atmósfera se ve afectada por diversos contaminantes que al variar en su concentración y tiempo de residencia, producen cambios que pueden ocurrir a nivel local, regional o global en función de la magnitud de longitud del transporte, el movimiento en la tropósfera y la acumulación de los contaminantes con larga vida (Hinds, 1999).

Los aerosoles son agentes pueden modificar grandemente las condiciones en la atmósfera del planeta. Como se sabe, los aerosoles formados principalmente por fenómenos naturales, constituyen cerca del 80% de aerosoles producidos anualmente; de ellos los procesos con mayor contribución son los aerosoles naturales producidos por polvo terrestre y las sales marinas; sin embargo el aumento de aerosoles antropogénicos ha producido que sean considerados como una fuente directa en cambios en las condiciones terrestres, como el calentamiento global terrestre e indirecta como en el caso del agujero de ozono en la capa terrestre (Hinds, 1999).

Ejemplo de esto, resulta el aumento del agujero de la capa de ozono que se genera a partir de bajas temperaturas durante el invierno en la estratosfera polar, donde sustancias como ácido nítrico, y vapor de agua condensada generan nubes; estas superficies sirven como sitios donde se lleva a cabo la conversión catalítica de compuestos clorados, como los clorofluorocarbonos (CFCs), cloro molecular (Cl_2) y ácido hipocloroso (HOCl). Así, durante el

verano polar, el sol disocia estos compuestos en cloro atómico, que reaccionan con el ozono presente para formar oxígeno y monóxido de cloro, que a su vez es convertido nuevamente a cloro atómico, generando la repetición del ciclo con la subsiguiente destrucción de ozono (Hinds, 1999).

Por otro lado, el calentamiento global se debe al cambio en el clima del planeta, definido como el promedio de la temperatura de la superficie global y que está en función del balance de energía terrestre, descrita anteriormente (Ver Figura 1.3). Así la energía solar que no se absorbe en la atmósfera y/o la reflejada por las nubes y gases como el CO₂ y el vapor de agua (además de otros), es absorbida por la superficie terrestre y convertida a longitudes de onda grandes de radiación infrarroja. Así la atmósfera actúa como paneles de invernadero permitiendo sólo el paso de bajas ondas de luz visible y retardando el flujo de largas ondas grandes de energía infrarroja de vuelta al espacio. Su efecto principal es el aumento de la temperatura hasta de 15 °C, en ciertos lugares.

Si bien el dióxido de carbono ha aumentado en casi 30% desde 1750, principalmente ocasionado por el uso de combustibles fósiles, el mayor deterioro ha sido también ocasionado por el aumento de otros gases en la atmósfera como; el metano que ha aumentado su presencia en casi 150% desde la época industrial, el N₂O emitido por procesos biológicos en el suelo, combustibles fósiles e incluso fertilizantes, el Ozono troposférico y sustancias como los CFCs, particularmente (descritas anteriormente).

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

También han ocasionado daño estético a gran número de materiales, que incluyen monumentos históricos, al ocasionar efectos adversos tanto por mecanismos químicos como

físicos, particularmente en metales, piedras carbónicas, pinturas, gomas así como diversos materiales de construcción. El daño físico ocurre como resultado de un efecto abrasivo de partículas acarreadas que se impactan en las superficies así como por efecto del depósito de polvo. Mientras que por la parte química, a consecuencia de reacciones entre los contaminantes y el material en cuestión y ayudados también por gases de absorción, que resulta en un daño irreversible a los materiales. Se han observado daños en construcciones metálicas como consecuencia de reacciones con los óxidos de azufre (SO_x), específicamente en estatuas de bronce o edificaciones de hierro, también ocasionan un ataque indirecto a aleaciones con zinc que al reaccionar con gases ácidos destruyen materiales carbónicos como piedras calizas ó el mármol (Spurny, 1999)

2.1.2 Efectos en la Salud Humana

Al igual que en los anteriores casos el efecto producido por los aerosoles depende de su composición, concentración y tamaño. Sin embargo el efecto que más interesa es el peligro que representa a la salud de los seres vivos y principalmente a la salud del ser humano. Esto a consecuencia de muchos estudios epidemiológicos que han mostrado asociaciones significativas en los niveles de partículas atmosféricas y enfermedades en el ser humano; como diversos síntomas respiratorios, agravamientos de afecciones respiratorias, cambios en el funcionamiento pulmonar y cardiovascular e incluso incrementa la mortalidad (Braga, 2003), (Godish, 2004), (Spurny, 1999), (Molina, 2002).

En el ser humano, los daños que pueden causar los aerosoles atmosféricos están en función de la probabilidad de que penetren en el sistema respiratorio. Esto resulta una constante muy clara debido a que el ser humano inhala por medio de su sistema respiratorio, aproximadamente de 10000 a 25000 L de aire por día, extendidos en una región de 75 m² con lo cual podemos evidenciar la presencia de muchos contaminantes particulados dañinos para su salud (Hinds, 1999). Desde el punto de vista del depósito respiratorio, el sistema respiratorio humano puede dividirse en tres regiones, a partir de la función que realizan, estructura, patrones de flujo de aire, tiempo de residencia y sensibilidad al depósito de partículas. La primera sección es la nasofaríngea, que incluye órganos como la nariz, boca, faringe y laringe. Representa el mecanismo inicial de defensa en el ser humano, al restringir el paso del material particulado dentro del aire, mismo que se calienta y humedece. A los aerosoles que penetran y se depositan hasta esta región son conocidos para efectos de

investigación médica como inhalables. La segunda sección es llamada tráqueobronquial, región donde se intercambia el aire desde la traquea a las terminales de los bronquiolos. Y la tercera conocida como región alveolar o pulmonar, donde el aire intercambiado a través de todas las secciones precesoras, se deposita. Se les conoce como aerosoles torácicos y respirables, respectivamente (Shapiro, 1987).

El depósito de las partículas se efectúa con los mismos principios producidos en un filtro, sin embargo existen ciertas diferencias. Durante la filtración ocurre un flujo de mezcla en un estado de flujo de tipo laminar, mientras que en la respiración, el depósito ocurren un sistema de geometría cambiante con un flujo que se modifica con el tiempo y dirección de los ciclos o inhalaciones. Esto produce mayor dificultad para conocer las verdaderas dimensiones de los daños que pueden ocurrir en el sistema respiratorio humano (Hinds, 1999)

El paso del aire a través de las distintas regiones respiratorias hasta su llegada a la superficie alveolar, se produce a través de 23 inhalaciones secuenciales en promedio en habitantes adultos. Las primeras 16 inhalaciones llegan a la región traqueobronquial, y las restantes a las cavidades alveolares (Hinds, 1999). Estas inhalaciones se efectúan mediante cinco diferentes mecanismos de depósito, como impactación inercial, difusión, sedimentación gravitacional, intercepción (mecanismos de colecta mecánico), y por atracción electrostática. Esto se debe a que el aire entrante cambia constantemente de dirección así como en la velocidad con la que entra a cada sección del sistema respiratorio y por consiguiente su proceso. Descrito a continuación en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Presencia de Partículas por sección en el Sistema Respiratorio Humano

Conducto	Diámetro (mm)	Longitud (mm)	Sección Transversal (cm ²)	Velocidad (mm/s)	Tiempo de Residencia (ms)
Tráquea	18	120	2.5	3900	30
Bronquios	12	48	2.3	4300	11
Lóbulos bronquiales	8.3	19	2.1	4600	4.1
Bronquios con cartílago	1.9	6.4	6.9	1400	4.4
Terminales Bronquiales	1.1	3.9	20	520	7.4
Bronquiolos	0.74	2.3	69	140	16
Terminal en bronquiolos	0.60	1.6	180	54	31
Ductos Alveolares	0.43	0.7	3200	3.2	210
Alvéolos	0.41	0.5	72000	0.9	550

*Hinds, 1999.

El mecanismo de impactación es ocasionado por el cambio de dirección del aire, con lo cual es mayormente fundamental para las partículas más grandes (5 μm a 10 μm), que siguen su inercia anterior depositándose generalmente en las bifurcaciones, traqueal y menores. Por otro lado la sedimentación es el principal mecanismo para las partículas menores (2.5 μm a 5 μm), en cavidades horizontales y/o donde el flujo es lento las dimensiones son pequeñas, como en las regiones alveolares. Mientras que para las partículas menores que 1 μm , la difusión ocasionada por el contacto de las partículas y las diversas superficies como resultado del movimiento aleatorio y tiempos de residencia largos, representa el mecanismo que los gobierna. La intercepción y la atracción electrostática son menos importantes y sólo se presentan bajo condiciones especiales. La intercepción se lleva a cabo cuando una partícula por sus dimensiones físicas no puede penetrar a una cavidad menor ocasionando bloqueos, como partículas fibrosas, las cuales generalmente son largas. Y la atracción electrostática se presenta con partículas cargadas, que se depositan por repulsión mutua con otra de distinta carga dentro de las cavidades (Hinds, 1999).

Esto se determina mediante el modelo de depósito de la *Comisión Internacional de Protección Radiología (ICRP)*, que consiste en determinar el depósito total, por medio de mediciones del aire inhalado y exhalado bajo condiciones controladas. De esta manera se varía el tamaño de los aerosoles según la sección a estudiar, propiciando los mecanismos ya mencionados mediante la frecuencia y el volumen inhalado. En la figura 2.1., se presenta la eficiencia con la cual ciertas partículas entran al sistema respiratorio humano, en función de su tamaño y la profundidad a la que penetran en el cuerpo humano (Hinds, 1999).

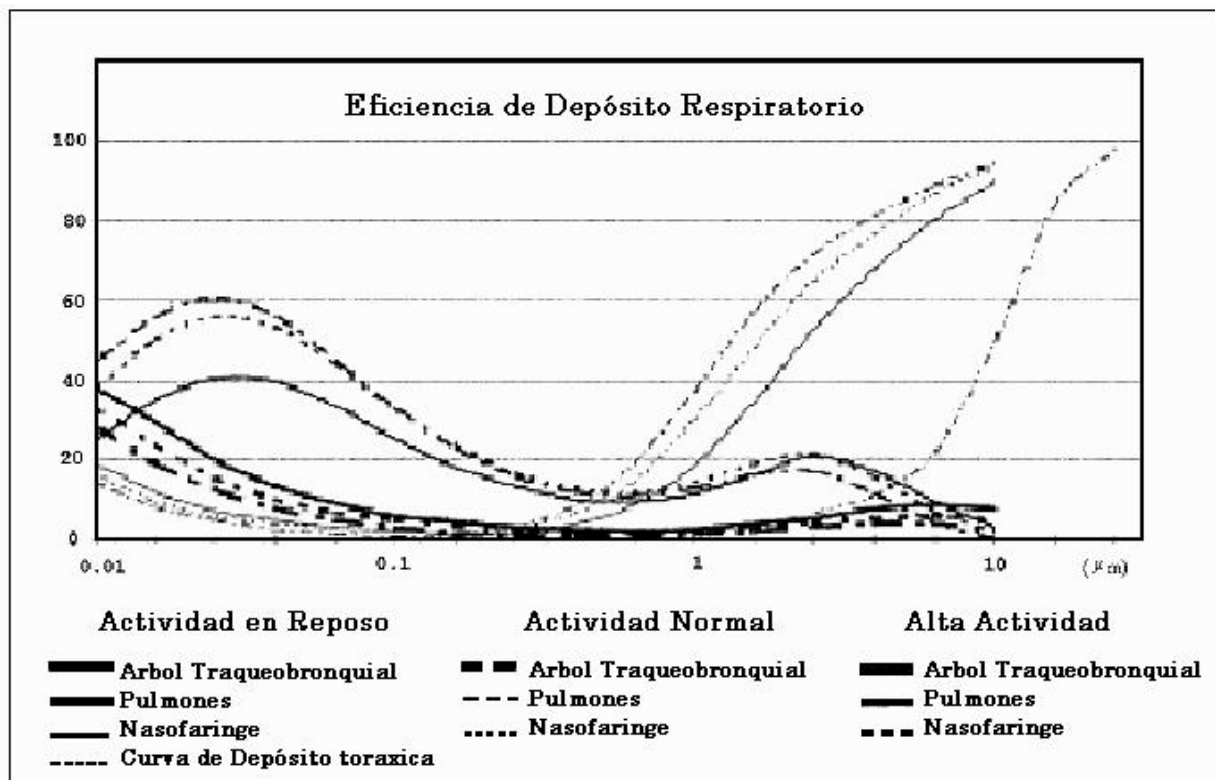


Figura 2.1. Eficiencia de depósito en el Sistema Respiratorio Humano de partículas atmosféricas en función de su tamaño.

*(Chow, 1995).

Investigaciones epidemiológicas han mostrado un incremento en enfermedades respiratorias en diversas ciudades, con un incremento en las partículas PM_{10} , incluso los esfuerzos no sólo se han orientado hasta las partículas $\text{PM}_{2.5}$, sino existen estudios específicos para partículas menores que $0.1 \mu\text{m}$ llamadas ultrafinas, que muestran efectos tóxicos en los tejidos pulmonares, como el hierro (Fe), que produce óxidos y radicales libres que reaccionan en el organismo, produciendo inflamaciones y otros males.

Otro daño a la salud de los seres vivos constituye también la reducción de visibilidad a consecuencia de la acumulación en gran número de partículas acarreadas por el viento desde otro sitio con diferente clima. Esto depende de la región en la que se encuentre, pero generalmente ésta viene acompañada por la combinación de SO_2 , y/o partículas de azufre que en combinación con altas temperaturas y humedades, abundante luz solar entrante y reducción de la capa de mezcla vertical ocasionan condiciones favorables para la producción de bruma. Mientras que la visibilidad representa una medición de la luz dispersada horizontalmente, la turbidez representa la medida vertical de decremento de la misma luz.

2.2. Legislación Ambiental Mexicana Referente a la Contaminación de la Atmósfera.

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

La contaminación atmosférica es un fenómeno que responde a múltiples factores, lo que hace compleja una gestión exitosa de la política ambiental. Por esta razón resulta importante legislar cada componente que pueda resultar desfavorable a la salud humana, es decir, que produzca al menos cierta toxicidad. Así entonces, los esfuerzos han sido dirigidos desde hace décadas a la regulación de cada uno de dichos factores, como pueden ser; fuentes fijas, combustibles, etc. Considerando un vasto número de factores considerablemente como los mecanismos económicos, institucionales, normativos y regulatorios, capaces de llevar a la práctica estas posibilidades, cada una de ellas conlleva distintas opciones tecnológicas, con un determinado costo-beneficio y un impacto social y económico diferente (Serrano, 1996).

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

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

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

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

Esta estructura jurídica es insuficiente en cuanto a contenido, compatibilidad con la realidad e intervalo de aplicabilidad; Debido a que se refieren a las técnicas empleadas y en casos

específicos se acepta acudir a normas internacionales o de países con tecnologías más desarrolladas donde las cuestiones ambientales se han tomado en cuenta muchos años antes. En los términos que establece la Constitución, la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, la SEMARNAT y la Secretaría de Salud, se orientan esfuerzos a frenar el crecimiento de la contaminación, buscando que cada sector contribuya de acuerdo con sus propias emisiones y su grado de peligrosidad.

La estructura legal en México en lo que se refiere a contaminación de la atmósfera se menciona a continuación, siguiendo su orden jerárquico.

Bases Constitucionales.

- **Artículo 4.** Este artículo establece el derecho a la protección a la salud que comprende de manera parcial el derecho a un medio ambiente sano, en los términos de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente. Es decir, incluye la idea de la protección de la salud humana ante los efectos adversos del ambiente.
- **Artículo 25.** En este artículo, existe un apartado que se refiere al uso, en beneficio general, de los recursos productivos cuidando su conservación y el medio ambiente, como condición para apoyar e impulsar a las empresas de los sectores social y privado de la economía.
- **Artículo 27.** Este artículo otorga un sustento legal a la protección de los recursos naturales al disponer que la nación tendrá el derecho de imponer a la propiedad privada las modalidades que dicte el interés público, así como el de regular, en beneficio social, el aprovechamiento de los elementos naturales susceptibles de apropiación.

*Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, 2004.

Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente.

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

El título cuarto de esta Ley se refiere a la protección del ambiente. Dentro de este título, el capítulo primero se aboca a la prevención y control de la contaminación de la atmósfera, previendo la regulación de las Normas Oficiales Mexicanas en materia de los Contaminantes Criterio (SEMARNAT, 1998).

Tabla 2.2. Normas Oficiales Mexicanas de Contaminantes Criterio.

Contaminante NOM	Principio de Detección	Valores Limite Permisibles		
		Exposición Aguda		Exposición Crónica
		Concentración y tiempo promedio	Frecuencia Máxima Aceptable	Concentración y tiempo promedio
Ozono (O ₃) NOM-020-SSA1-1993	Químico-luminiscente. Fotometría de luz UV.	0.11 ppm 1 hr	1 vez al año en 3 años	-----
Monóxido de Carbono (CO) NOM-021-SSA1-1993	Infrarrojo No dispersivo (NDIR).	11 ppm 8 hrs.	1 vez al año	-----
Dióxido de Azufre (SO ₂) NOM-022-SSA1-1993	Flourescencia Pulsante.	0.13 ppm 24 hrs.	1 vez al año	0.03 ppm prom. anual
Dióxido de Nitrógeno (NO ₂) NOM-023-SSA1-1993	Químico-luminiscente.	0.21 ppm 1 hr	1 vez al año	-----
Partículas Suspendidas Totales(PST) NOM-024-SSA1-1993	Gravimétrico.	260 (µg/m ³) 24 hrs.	1 vez al año	75 (µg/m ³) prom. Anual.
Partículas menores que 10 µm (PM ₁₀). NOM-025-SSA1-1993	Gravimétrico.	150 (µg/m ³) 24 hrs.	1 vez al año	50 (µg/m ³) prom. Anual.
Partículas menores que 2.5 µm (PM _{2.5}). NOM-025-SSA1-1993	Gravimétrico.	65 (µg/m ³) 24 hrs.	1 vez al año	15 (µg/m ³) prom. Anual.
Proyecto de NOM. Plomo (Pb). NOM-026-SSA1-1993	Espectroscopia de Absorción atómica	-----	-----	1.5 (µg/m ³) prom. Anual.

*SEMARNAT, 1998.

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

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

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

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

De acuerdo con la Ley General del Equilibrio Ecológico para la Protección al Ambiente (LGEEPA, 1995), todas las emisiones de contaminantes en la atmósfera, deben ser reducidas o controladas. Para lo cual, la SEMARNAT, en coordinación con la Secretaría de Salud, expide normas que establecen los niveles máximos permisibles de emisión por contaminante y por fuente y, además, podrán requerir la instalación de equipos de control de emisiones a quienes realicen actividades contaminantes en zonas conurbanas ubicadas en dos o más entidades federativas y cuando se trate de bienes o zonas de jurisdicción federal. Además, la SEMARNAT expide los procedimientos certificados para la medición de las emisiones de contaminantes en la atmósfera (Jiménez, 2001).

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

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

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

En la licencia de funcionamiento se especifica: la periodicidad con la que debe presentarse el inventario de emisiones, la periodicidad para realizar la evaluación de sus emisiones y monitoreo perimetral, las medidas y acciones que deben realizarse en caso de una

contingencia y el equipo requerido para prevenir y controlar la contaminación de la atmósfera. La Secretaría podrá fijar en la licencia de funcionamiento los niveles máximos de emisión específicos para fuentes fijas cuyos procesos particulares no pueden encuadrarse dentro de los comprendidos por las normas oficiales mexicanas.

2.3.1 Normas Mexicanas Vigentes para Contaminantes Atmosféricos.

Tabla 2.3. Normas de Protección a la Salud de la Población de Partículas suspendidas.

Norma de emisión	Regulación
NOM-024-SSA1-1993	Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto a partículas suspendidas totales (PST). Valor permisible para la concentración de partículas suspendidas totales en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.
NOM-025-SSA1-1993	Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto a partículas menores que 10 μm (PM_{10}) y 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$). Valor permisible para la concentración de partículas de 10 μm (PM_{10}) y 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.
NOM-CCAT-006-ECOL/1993	Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas provenientes de fuentes fijas.

Tabla 2.4. Normas de Protección a la Salud de la Población

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

Tabla 2.5. Normas de emisión de otros contaminantes a la Atmósfera.

Norma de emisión	Regulación
NOM-039-ECOL-1993	Niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de bióxido y trióxido de Azufre y neblinas de Ácido sulfúrico, en plantas productoras de Ácido sulfúrico.
NOM-040-ECOL-1993	Niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas así como los requisitos de control de emisiones fugitivas, provenientes de las fuentes fijas dedicadas a la fabricación del cemento.
NOM-041-ECOL-1999	Límites permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de los vehículos automotores en circulación que usan gasolina como combustible.
NOM-042-ECOL-1999	Niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas suspendidas provenientes del escape de vehículos automotores nuevos en planta, así como los hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diesel del mismo, con peso bruto vehicular que no exceda los 3, 857 kgs.
NOM-043-ECOL-1993	Niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas provenientes de fuentes fijas.
NOM-044-ECOL-1993	Niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas suspendidas totales y opacidad de humo provenientes del escape de motores nuevos que usan diesel como combustible y que se utilizarán para la propulsión de vehículos automotores con peso bruto vehicular que no exceda los 3, 857 kgs.
NOM-045-ECOL-1996	Niveles máximos permisibles de opacidad de humo proveniente del escape de vehículos automotores en circulación que usan diesel o mezclas que incluyan diesel como combustible.
NOM-046-ECOL-1993	Niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de bióxido de Azufre, neblinas de trióxido de Azufre y Ácido sulfúrico, provenientes de procesos de producción de Ácido Dodecibencensulfónico en fuentes fijas.
NOM-048-ECOL-1993	Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas provenientes de fuentes fijas.
NOM-050-ECOL-1993	Establece los niveles máximos permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de vehículos automotores en circulación que usan gas licuado de petróleo, gas natural, u otros combustibles alternos como combustible.
NOM-051-ECOL-1993	Establece los niveles máximos permisibles en peso de azufre en el combustible líquido gasóleo industrial que se consuma por las fuentes fijas en la zona metropolitana de la Ciudad de México.
NOM-075-ECOL-1995	Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles provenientes del proceso de los separadores agua-aceite de las refinerías del petróleo.
NOM-076-ECOL-1995	Establece los niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno provenientes del escape, así como de hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible, que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural, y otros combustibles alternos y que se utilizan en la propulsión de vehículos automotores, con peso bruto vehicular mayor de 3,857 kgs. Nuevos en planta.

NOM-085-ECOL-1994	Establece para Fuentes Fijas, que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones, los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, bióxido de Azufre y óxidos de nitrógeno, los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento indirecto por combustión, así como los niveles máximos permisibles de emisión de bióxido de Azufre en los equipos de calentamiento directo por combustión.
NOM-097-ECOL-1995	Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de material particulado y óxidos de nitrógeno en los procesos de fabricación de vidrio en el país.
NOM-105-ECOL-1996	Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas totales y compuestos de azufre reducido total proveniente de los procesos de recuperación de químicos de las planta de fabricación de celulosa.
NOM-121-ECOL-1997	Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles provenientes de las operaciones de recubrimiento de carrocerías nuevas en plantas de automóviles, unidades de uso múltiple, de pasajeros y utilitarios; carga y camiones ligeros, así como el método para calcular sus emisiones.
NOM-123-ECOL-1998	Establece el contenido máximo permisible de compuestos orgánicos volátiles, en la fabricación de pinturas de secado al aire base disolvente para uso doméstico y los procedimientos para la determinación del contenido de los mismos en pinturas y recubrimientos.

Tabla 2.6. Normas de emisión en función del tipo de fuente.

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

Tabla 2.7. Norma Oficial Mexicana referente al monitoreo ambiental

Monitoreo ambiental	Regulación
NOM-035-ECOL_1993	Establece los métodos de medición para determinar la concentración de partículas suspendidas totales en el aire ambiente y el procedimiento para la calibración de los equipos de medición.

Uno de los esfuerzos más importantes que se han hecho en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), es la creación de un inventario de emisiones, cuyo objetivo primordial, es cuantificar o estimar las emisiones anuales de contaminantes atmosféricos para un determinado lugar o ciudad. Las actividades de gestión de la calidad del aire, exigen la actualización del mismo, tanto de la información básica que se requiere como de lo concerniente a los métodos de estimación de las emisiones contaminantes.

La importancia de los inventarios de emisiones, como instrumento estratégico para la gestión de la calidad del aire, es ampliamente reconocida a nivel internacional. Su valor es de tal magnitud para la ZMCM, que desde 1990 constituye la base sobre la cual se han elaborado los programas para el mejoramiento de la calidad del aire instrumentados en el país. Para ello, en específico, el Gobierno del Distrito Federal, a través de la Secretaría del Medio Ambiente, desarrolla inventarios con calidad y que actualmente presentan, la cuantificación disgregada de las emisiones por tipo de fuente, categoría o subsector, la variación temporal y espacial de las emisiones contaminantes generadas en la ZMCM. Así mismo, con estos inventarios, clasifican de forma más precisa a los sectores de mayor contribución por tipo de contaminante, e identifican a las fuentes a las que deben aplicarse medidas de control; además realiza el análisis de costo-efectividad de las medidas de control y evalúa los programas de mejoramiento de la calidad del aire vigentes en la ZMCM. En la Tabla 2.8, se muestra el consumo diario promedio de combustibles en el año 2002, estimado en 298 mil barriles equivalentes de gasolina; es decir 47 millones de litros por día, expresado en el consumo por tipo de combustible. Es importante mencionar que aunque el consumo de gas natural es abundante, sólo genera 6.4 MJ por barril, a diferencia de los demás combustibles que en promedio generan más de 5,000 MJ por barril de combustible. Así mismo, se muestra el consumo de energía por sector (Tabla 2.9) y las emisiones debidas a cada contaminante (Tabla 2.10).

Tabla 2.8. Consumo por tipo de combustibles en la ZMCM, 2002

Tipo de combustible	Consumo [miles de barriles/ año]
Gasolina	44,584
Gasóleo Doméstico	2
Pemex Diesel	10,554
Diesel Industrial bajo Azufre	1,720
Gas Natural	34 968,397
Gas LP	19,279

* Inventario de Emisiones de la ZMCM (SMA. DF, 2002)

Tabla 2.9. Consumo energético en la ZMCM por sector, 2002

Sector	Consumo energético	
	[PJ]	[%]
Transporte	290	53
Industria	194	35
Residencial Comercial	49	9
Servicios	16	3
Total	548	100

* Inventario de Emisiones de la ZMCM (SMA. DF, 2002)

Tabla 2.10. Emisiones de la ZMCM

Tipo de Contaminante	Emisión [ton/día]
PM ₁₀	66
PM _{2.5}	18
SO ₂	25
CO	5,322
NO _x	516
COV's	1,396

* Inventario de Emisiones de la ZMCM (SMA. DF, 2002)

Las características geográficas y climáticas de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, se consideran como uno de los principales factores que condicionan la acumulación o dispersión de los contaminantes generados por procesos antropogénicos. En la tabla 2.11., se muestran las toneladas de partículas menores que 10 μm (PM₁₀), partículas menores a 2.5 μm (PM_{2.5}), bióxido de azufre (SO₂), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos totales (COT), compuestos orgánicos volátiles (COV), metano (CH₄) y amoníaco (NH₃), en función del tipo de fuente, que se generaron durante el año 2002. Mismas que se clasifican a continuación:

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

Tabla 2.11. Emisiones de Contaminantes por Sector en la ZMCM, 2002.

Emisiones	Sector								Total (ton/año)
	Fuentes Puntuales		Fuentes de Área		Fuentes Móviles		Vegetación y Suelo		
	(ton/año)	(%)	(ton/año)	(%)	(ton/año)	(%)	(ton/año)	(%)	
PM₁₀	4246	18.2	12621	54.0	4444	19.0	2071	8.9	23328
PM_{2.5}	610	9.1	2145	31.9	3518	52.3	456	6.8	6729
SO₂	3579	41.9	41	0.5	4929	57.7	N/A	N/A	8549
CO	6880	0.4	7242	0.4	1927101	99.3	N/A	N/A	1941223
NO_x	19543	10.7	9725	58.1	156311	28.8	590	2.3	186169
COT	75933	10.7	411750	58.1	204347	28.8	16644	2.3	708674
CH₄	763	0.5	152560	93.1	10565	6.4	N/A	N/A	163888
COVs	71072	14.5	213790	43.6	188530	38.5	16644	3.4	490036
NH₃	225	1.3	13236	78.2	3472	20.5	N/A	N/A	16933

*Modificado: Inventario de Emisiones de la ZMCM (SMA. DF, 2002)

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

Antecedentes de Partículas menores que 10 µm y 2.5 µm (PM₁₀ y PM_{2.5}) en la ZMCM.

Según el inventario de emisiones, la generación de partículas en la ZMCM se debe principalmente a los caminos sin pavimentar, sector que forma parte de las fuentes de área. En total, se tienen aproximadamente 23,000 toneladas anuales de PM₁₀. De éstas, los caminos sin pavimentar aportan el 45% y los caminos pavimentados el 7%. Otros sectores con relevancia son las fuentes puntuales con el 18%, así como los tractocamiones y la erosión eólica con el 9% cada uno. Estudios atmosféricos de la ZMCM, mencionan que las PM₁₀ son de origen geológico en un intervalo de 50% a 60%, con base en el inventario, lo cual está dentro del los intervalos de medición de dichos estudios. La distribución de partículas por sector se muestra en las figuras 2.2 y 2.3. Las PM_{2.5}, se estiman en 6,730 toneladas anuales, siendo el principal generador los tractocamiones con una aportación del 29% (1,944 ton/año), le sigue en orden de importancia los caminos sin pavimentar con un 23%, así como los autobuses

(8%). En conjunto, las fuentes puntuales generan el 9%, y por último, la erosión y los vehículos particulares 7% y 6% respectivamente.

En las figuras 2.2 y 2.3 muestra la distribución de partículas para el año 2002 a partir del inventario de emisiones de la ZMCM.

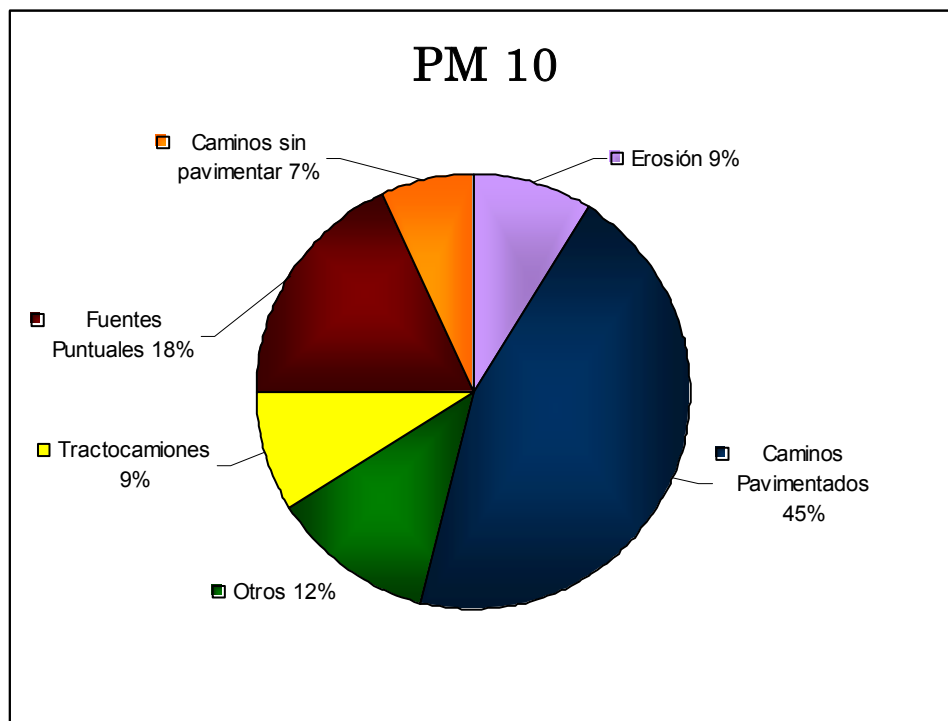


Figura 2.2. Distribución de PM₁₀ por sector en la ZMCM. (SMA. DF, 2002)

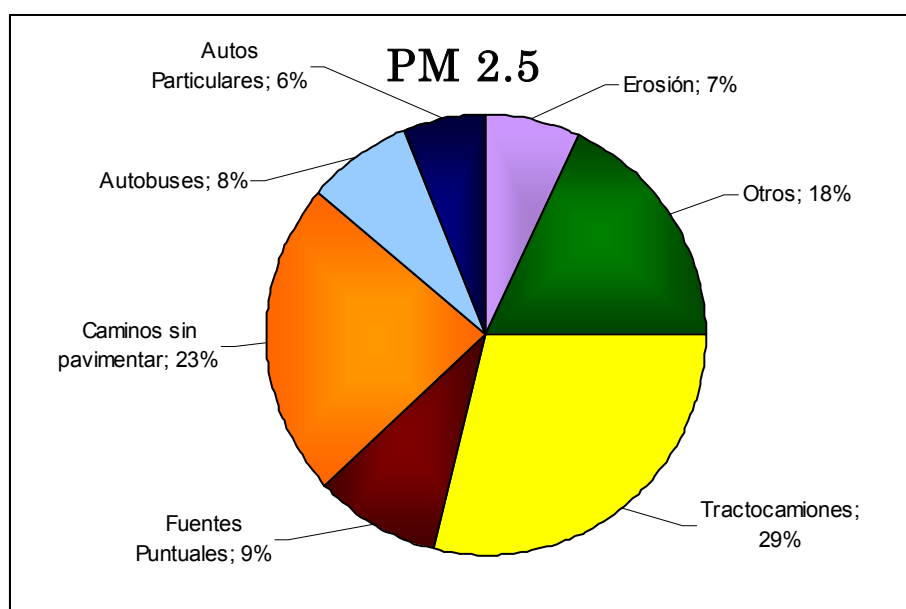


Figura 2.3. Distribución de PM_{2.5} por sector en la ZMCM. (SMA. DF, 2002)

De igual manera, en la Tabla 2.12., se muestra el origen de algunas partículas suspendidas, ya sea en forma elemental o en iones a las fuentes de emisión correspondiente.

Tabla 2.12. Características de Fuentes de Emisión de Partículas Suspendidas.

Fuente	Tamaño de Partícula Predominante	Porcentaje de abundancias químicas másicas			
		Menor que 0.1%	De 0.1 a 1%	De 1 a 10 %	Mayor que 10%
Polvo de pavimento	Gruesa (2.5 a 10 µm)	Cr, Sr, Pb, Zr.	SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , K ⁺ , P, S, Cl, Mn, Zn, Ba, Ti.	Carbono Elemental (C), Al, K, Ca, Fe.	Carbono Orgánico (OC), Si,
Polvo de Camino sin pavimentar	Gruesa	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , P, Zn, Sr, Ba.	SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , K ⁺ , P, S, Cl, Mn, Ba, Ti.	OC, Al, K, Ca, Fe	Si.
Construcciones, Edificios	Gruesa	Cr, Mn, Zn, Sr, Ba.	SO ₄ ²⁻ , K ⁺ , S, Ti.	OC, Al, K, Ca, Fe	Si.
Suelo de Agricultura	Gruesa	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , Cr, Zn, Sr.	SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , K ⁺ , S, Cl, Mn, Ba, Ti.	OC, Al, K, Ca, Fe	Si.
Suelo Natural	Gruesa	Cr, Mn, Zn, Sr, Ba.	Na ⁺ , EC, P, S, Cl, Ti.	OC, Al, Mg, K, Ca, Fe.	Si.
Caudal de Lagos y Ríos	Gruesa	Mn, Sr, Ba.	Na ⁺ , Ti.	SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , OC, Al, S, Cl, K, Ca, Fe.	Si.
Vehículos Automotores.	Fina (menor a 2.5 µm)	Cr, Ni, Y, Sr, Ba.	Cl, Al, Si, P, Ca, Mn, Fe, Zn, Br, Pb.	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , S.	OC, EC.
Incendio Forestal	Fina	Ca, Mn, Fe, Zn, Br, Rb, Pb.	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , S	K ⁺ , K, Cl ⁻ , Cl.	OC, EC.
Combustión de Aceite Residual	Fina	K ⁺ , OC, Cl, Ti, Cr, Co, Ga, Se.	NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , Zn, Si, Fe.	V, OC, EC, Ni.	S, SO ₄ ²⁻ .
Incinerador	Fina	V, Mn, Cu, Ag, Sn.	K ⁺ , Al, Ti, Zn, Hg.	NO ₃ ⁻ , Na ⁺ , EC, Si, S, Ca, Fe, Br, La, Pb.	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , OC, Cl.
Calderas de Carbón	Fina	Cl, Cr, Mn, Ga, As, Se, Br, Rb, Zr.	NH ₄ ⁺ , P, K, Ti, V, Ni, Zn, Sr, Ba, Pb.	SO ₄ ²⁻ , OC, EC, Al, S, Ca, Fe.	Si.
Plantas de Energía por Combustóleo.	Fina	V, Ni, Se, As, Br, Ba.	Al, Si, P, K, Zn.	NH ₄ ⁺ , OC, EC, Na, Ca, Pb.	SO ₄ ²⁻ , S
Fundición Fina	Fina	V, Mn, Sb, Cr, Ti	Cd, Zn, Mg, Na, Ca, K, Se.	Fe, Cu, As, Pb.	S
Quemadores de Antimonio	Fina	V, Cl, Ni, Mn.	SO ₄ ²⁻ , Sb, Pb.	S	No esta Reportado
Aerosoles Marinos	Fina y Gruesa	Ti, V, Ni, Sr, Zr, Pd, Ag, Sn, Sb, Pb.	Al, Si, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Ba, La.	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , OC, EC.	Cl, Cl ⁻ , Na, Na ⁺ .

* Inventario de Emisiones de la ZMCM (SMA.DF, 2002)

2.4 Toxicidad elemental de partículas

En la Tabla 2.13., se muestra la toxicidad para cada elemento, en cuanto a los efectos originados a la salud humana, así como sus principales fuentes de emisión.

Tabla 2.13. Efectos en la Salud y Fuentes Emisoras de Contaminantes.

CONTAMINANTE (No. Atómico)	PELIGROS POTENCIALES , EFECTOS EN LA SALUD Y FUENTES DE EMISIÓN
Sodio (11)	Sus emanaciones en forma de gases son altamente irritantes y/o corrosivas a membranas mucosas piel y ojos. Fuentes de Emisión: Presente en aerosoles marinos.
Magnesio (12)	Su inhalación produce irritación en los tejidos de la membrana mucosa, ojos y piel. Reacciona con agua en el conducto bronquial formando hidróxido de Magnesio causante de efectos adversos en los pulmones. Se encuentra como contaminante natural, normalmente en el suelo.
Aluminio (13)	Los efectos en ingestión pueden ocurrir de forma retardada. Daña los tejidos de la membrana mucosa, ojos, piel y tracto respiratorio superior. Además puede producir aluminosis y después fibrosis pulmonar. Sus compuestos, pueden producir pérdida de memoria, demencia e incluso convulsiones. Su acumulación en el cerebro es causante de Alzheimer. VLU: 10 µg/m ³ de aire; sales solubles 2 µg/m ³ de aire; alquilos 2 µg/m ³ de aire; humos de soldadura 5 µg/m ³ de aire. Industrias de Pinturas e impermeabilizantes, en equipo químico y conductores eléctricos. Además en fuegos artificiales.
Silicio (14)	Su inhalación puede producir daño al aparato respiratorio y resultar en silicosis, la cual es una enfermedad crónica de los pulmones. Se encuentra en diferentes tipos de suelo.
Fósforo (15)	Es un agente muy reactivo y por esta razón se considera muy tóxico. Produce irritación en piel y tracto respiratorio En concentraciones altas afecta al hígado, riñones, pulmones y al sistema nervioso. VLU: 0.1 µg/m ³ de aire. Industria química de fertilizantes. En emisiones de aviones y automóviles que utilizan sus derivados como inhibidor.
Azufre (16)	Es un agente altamente tóxico, sus compuestos derivados causan una severa irritación tanto en los ojos, membranas mucosas, piel y tracto respiratorio. También causan sinergismo. Además causan sofocación y otras enfermedades respiratorias. Producto del consumo de carbón y en su mayoría de ciertos combustibles de origen fósil.
Cloro (17)	Agente muy reactivo capaz de reaccionar con compuestos inorgánicos como orgánicos. Su inhalación puede ser altamente toxica o incluso fatal. Ocasiona irritación en los ojos, nariz y garganta, además de quemaduras en la piel. Puede producir graves daños pulmonares. Industria química de producción de blanqueadores y eventuales derrames en su transportación.

Potasio (19) continúa	Produce gases inflamables al contacto con agua, que al ser inhalados causan severas irritaciones en la piel, ojos y membranas mucosas. En la fabricación de fuegos artificiales (pólvora), en forma de humo.
Calcio (20)	Daña los tejidos de la membrana mucosa, tracto respiratorio superior, ojos y piel. Su inhalación en gases puede ser fatal o causante de convulsiones y daños pulmonares. Industria de fertilizantes, alimenticia y de fármacos.
Escandio (21)	Los trastornos se producen en el tracto respiratorio, hígado, riñones, sangre, piel y ojos además produce dolor de cabeza, fiebre, e irritación de garganta.
Titanio (22)	Sus óxidos producidos en incendios causan peligro severo a la salud. Su inhalación puede causar irritación en el tracto respiratorio. Se encuentra presente en el suelo y en pinturas.
Vanadio (23)	Su ingestión es altamente tóxica, puede ocurrir en forma retardada, produce vapores peligrosos. También produce efectos fisiológicos de severidad variada en el tracto respiratorio y gastrointestinal. Además inhibe la síntesis de colesterol. Se encuentra en combustibles, así como industrias de aleación y de refinación de vanadio.
Cromo (24)	En su estado elemental no tiene una alta toxicidad pero sus compuestos pueden causar fibrosis pulmonar y neumosinosis. VLU: Para polvo y vapores 0.5 µg/m ³ de aire. Industria química y metalúrgica.
Manganeso (25)	La Absorción por la piel, inhalación e ingestión produce neumonía. Además puede ser causante de envenenamiento del sistema nervioso central. VLU: En humo 1 µg/m ³ de aire; metal y la mayoría de compuestos 5 µg/m ³ de aire. Altos hornos productores de compuestos de hierro y manganeso así como soldaduras.
Hierro (26)	Produce pigmentación de los pulmones, sus óxidos derivados actúan como medios transportadores de carcinógenos y de dióxido de azufre en zonas profundas de los pulmones. VLU: Vapor de Óxidos 5 µg/m ³ , para sales solubles 1 µg/m ³ . Plantas de acero, y de incineración. Además del uso de aceites combustibles.
Cobalto (27)	Su inhalación puede causar mareo, dificultad respiratoria, así como ardor en la boca, garganta y pecho. También causa sinergismo. VLU: 0.05 µg/m ³ de aire. Industria metalúrgica generalmente como subproducto.
Níquel (28)	Se ha reportado que en ratones la inhalación del níquel y sus compuestos pueden producir cáncer pulmonar y de seno. VLU: En metal 1µg/m ³ de aire, compuestos solubles 0.1 µg/m ³ . Industria metalúrgica y en la quema de ciertos aceites y aditivos.
Cobre (29)	Su vía principal de acceso al cuerpo humano es por inhalación de polvos y por absorción en la piel. VLU: Para humo 0.2 µg/m ³ , polvo y niebla 1 µg/m ³ . Industria química y metalúrgica. Subproducto de la extracción de Plata.
Zinc (30)	Su inhalación puede causar fatiga, garganta seca, escalofrío y disnea. Sus emanaciones en forma de gases son irritantes y/o corrosivas. Procesos de galvanizado de zinc y en la manufactura de latón.
Arsénico (33)	Cualquier tipo de contacto puede ser altamente tóxico e inclusive fatal. Se absorbe en el cuerpo vía gastrointestinal y por inhalación, sus síntomas son irritación en el tracto respiratorio, trastornos gastrointestinales, además de

continúa	ulceración de las fosas nasales y dermatitis. VLU: exposición estándar para trabajadores 10 µg/m ³ de aire, compuestos arsénicos y solubles 200 µg/m ³ . Industria de la construcción y de asbestos. Subproducto de la fundición del cobre y plomo.
Selenio (34)	Cualquier tipo de contacto puede ser altamente tóxico e inclusive fatal. Es un agente causante de irritación en ojos, piel y garganta, además puede producir fiebre, disnea, disturbios visuales y bronquitis. Refinería de gases y combustión de residuos industriales. Incineración de desperdicios, como papel.
Bromo (35)	Los efectos en ingestión pueden ocurrir de forma retardada. Puede causar lesiones muy severas, irritación al tracto respiratorio, ojos, piel y membranas mucosas además de daño a tejidos. VLU: 0.1 ppm en aire; 0.7 µg/m ³ . Presente en ciertos tipos de combustibles.
Plata (47)	Emanaciones de plata causan irritación en los ojos, nariz y tracto respiratorio, este elemento se acumula en el cuerpo humano, sus compuestos respirables causan Argirismo. VLU: Para metal 0.1 µg/m ³ de aire; compuestos solubles 0.01 µg/m ³ de aire. Industria de extracción de metales.
Cadmio (48)	Es altamente venenoso y mortal en grandes cantidades, al ser inhalado también puede ser causante de náusea, vómito, dolor de cabeza y de estómago, choque muscular, congestión de pulmones y bronconeumonía. VLU: 0.05 µg/m ³ de aire. Industria de extracción de metales, refinería, galvanizado. Producto de gasolinas, baterías y fertilizantes.
Mercurio (80)	Produce gases irritantes y tóxicos. Cuando existen emanaciones con altas concentraciones de este elemento o de sus compuestos puede causar daños potenciales como bronquitis, neumonitis, dolor de pecho, diarrea e insuficiencia respiratoria. VLU: Para metal, compuestos orgánicos e inorgánicos 0.05 µg/m ³ de aire; para compuestos de alquilo 0.01 µg/m ³ de aire. Industria minera y de refinación de mercurio y en ciertos pesticidas.
Plomo (82)	Sus rutas de entrada son aire, agua y comida. Además, es acumulable, sus efectos tóxicos pueden presentarse en forma retardada, incluyen la ataxia, vómito, dolor de cabeza, alucinaciones, convulsiones e incluso coma. Puede producir gastritis y deterioro del hígado, además al contacto con fuego produce gases irritantes, corrosivos y tóxicos. VLU: Humos, polvos y compuestos inorgánicos 0.15 µg/m ³ de aire. Se encuentra en ciertas gasolinas, pesticidas, también es producido por combustión de aceites y carbón, e industrias de fundición.

*Guia Norteamericana de respuesta en caso de emergencia, 1996

*Shapiro, 1987

*Lockerham, 1994

*Patnaik, 1992

*Spedding, 1992

*Casarett, 1996

* West, 1989.

CARACTERIZACIÓN ELEMENTAL DE PM₁₅ Y PM_{2.5} PARA LA IDENTIFICACIÓN DE FUENTES CONTAMINANTES EN LA ZMCM.

Objetivo: Determinar la composición elemental de PM₁₅ Y PM_{2.5} (elementos con número atómico mayor a 13) para la identificación de las fuentes contaminantes en tres sitios de la zona metropolitana de la Ciudad de México, mediante el empleo de un modelo de receptor basado en el análisis por componentes principales absolutas (APCA).

Objetivos Parciales:

- Determinar las concentraciones elementales obtenidas mediante la técnica nuclear de Emisión de Rayos X inducida por partículas para los tres sitios de muestreo.
- Comparar las mediciones de las concentraciones elementales obtenidas mediante la técnica nuclear de Emisión de Rayos X inducida por partículas de este trabajo con otras investigaciones semejantes anteriores.
- Encontrar las concentraciones elementales más significativas, así como los posibles episodios para cada sitio, obtenidas mediante (PIXE).
- Complementar las asociaciones elementales con un estudio por análisis de cúmulos para cada sitio.

Hipótesis: Por medio de un estudio estadístico con la técnica de APCA, se pueden identificar las principales fuentes de emisión para tres sitios de la zona metropolitana de la Ciudad de México, que permita sugerir acciones para la mejora del aire ambiente de dichos sitios.

3. TEORÍA DE MODELOS DE RECEPTOR.

Como se sabe, el estudio de la calidad del aire ambiente representa un problema demasiado complejo, pero a la vez muy importante. Esto se debe a que envuelve una serie de factores a estudiar que por singulares resultan complejos en su estudio, y al estar ligados unos con otros, adquieren mayor atención y notoriedad. Entre estos factores se puede mencionar la identificación de fuentes de materiales emitidos al aire, la estimación cuantitativa de los intervalos de emisión de los contaminantes, el comportamiento del transporte ocasionado por el viento o movimiento horizontal del aire, las sustancias emitidas de las fuentes a las diversas locaciones y el conocimiento de las transformaciones físicas y químicas del sistema (Hopke, 1991). Por esta razón, es necesario el uso de herramientas que ayuden a la compilación de todas estas variables y que ayuden a la modelación del comportamiento total de los contaminantes en la atmósfera.

Estos esfuerzos han sido encaminados desde hace 30 años, al desarrollo de modelos matemáticos que prevean dicho comportamiento y que ayuden a la visualización futura de eventos posibles ante ciertas condiciones; como estimados en los cambios de las concentraciones aerotransportadas que podrían observarse a partir de la variación de ciertas acciones a realizar, como la inclusión de nuevas y diferentes fuentes de emisión.

De esta manera la enorme complejidad del sistema llamado atmósfera, como se observó en el capítulo primero, hace necesaria la simplificación de ciertas variables para hacer el modelo más manejable. Aún así, en ocasiones se requiere de grandes cantidades de información. Por esto es necesario el uso de otras instancias que permitan obtener resultados de manera efectiva y eficiente para el manejo de las estrategias de la calidad del aire. Particularmente que ayuden a la identificación de fuentes y el parámetro de aportación de cada contaminante en dicha fuente.

Para predecir o determinar el impacto de una fuente emisora de contaminantes sobre un sitio específico, se desarrollaron inicialmente los modelos de dispersión, que representan un método común o tradicional. Estos establecen que la contribución de la fuente j al receptor S_j es el producto de una tasa de emisión E_j y un factor de dispersión D_j , de modo que;

$$S_j = D_j E_j \quad (3.1)$$

Las fórmulas de dispersión se clasifican de acuerdo a la fuente emisora, que puede ser de tipo lineal, puntual o superficial y presentan como parte fundamental el manejo de las variables meteorológicas.

En contraposición a lo anterior, los modelos de receptor comienzan con las concentraciones de contaminantes observadas en un sitio. A partir de éstas se intenta atribuir las a diferentes fuentes emisoras, de las cuales se sabe la composición, es decir se infieren relaciones entre las concentraciones medidas a las aportaciones de cada fuente o grupos de fuentes (Miranda, 1996).

3.1 Modelos de Receptor.

Existen diversos acercamientos al análisis del modelo de receptor que se han aplicado acertadamente como el Balance Químico de Masas (CMB), y los métodos de receptor multivariados.

- Principio de Conservación de Masa

La totalidad de los modelos de receptor al igual que los modelos de dispersión están basados en la suposición de la conservación de la masa, por ello utilizan un análisis de balance de masa. Sin embargo los modelos de receptor se caracterizan por asociar cada uno de los componentes encontrados a la fuente que lo emite. También, puede ser posible que cierto contribuyente elemental presente una serie de fuentes asociadas pero independientes una de otra, de tal forma que la suma de estas será su contribución total llamada C_T , siendo una concentración de contaminante [ng/m^3], al modelo según la ecuación (Hopke, 1991).

$$C_T = C_a + C_b + C_c + \dots \quad (3.2)$$

Por lo contrario, en ciertas ocasiones las fuentes pueden presentar más de un constituyente elemental, siendo esta fuente producto de dos o más cofactores, por un lado la cantidad emitida por la fuente A_{CF} [ng/mg], así como la ya presente en el sistema global, (en este caso la atmósfera) f_F [mg/m^3].

$$C_F = A_{CF} \times f_F \quad (3.3)$$

La aproximación normal para obtener un conjunto de datos en un modelo de receptor radica en determinar un gran número de constituyentes químicos, como concentraciones elementales en un número suficiente de muestras. La ecuación del balance de masa puede extenderse para contabilizar todos los posibles elementos en la cantidad de muestras colectadas como contribuyentes individuales de las diferentes fuentes independientes.

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p A_{ik} f_{jk} \quad (3.4)$$

donde X_{ij} : es la i -ésima concentración elemental medida en la muestra j [ng/m³], A_{ik} es la concentración gravimétrica del i -ésimo elemento en el material en la fuente k [ng/mg] y por último f_{jk} es la concentración másica del material aerotransportado de la fuente k contribuyente en la muestra j [mg/m³].

3.2 Balance Químico de Masas

El concepto del modelo del balance de masa atmosférico fue asociado en sus inicios a la obtención de componentes específicos y su asociación a un particular tipo de fuente para desarrollar balances de masa de las partículas aerotransportadas. Subsecuentemente se utilizaron mayor cantidad de especies químicas que fuentes generalmente en modelos de arreglos de caja para estimar las contribuciones en masa de las fuentes (Friedlander, 1978).

Cuando la propiedad i es de naturaleza química, se dice que es un balance químico de masa, siendo a_{ij} la fracción de masa de la contribución j que tiene la propiedad i en el receptor

$$C_i = \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j \quad , i = 1, 2, \dots, n \quad (3.5)$$

Si se miden n propiedades químicas de la fuente y el emisor, existen n ecuaciones del tipo anterior. Si el número de fuentes p , es tal que $p \leq n$, las contribuciones de las fuentes S_j se pueden calcular al resolver el sistema de ecuaciones.

Existen varios métodos para resolver dichos sistemas, los cuales se describen a continuación:

3.2.1 Método del elemento traza

Este método hace la suposición que cada fuente tiene una propiedad única y que no comparte con ninguna otra fuente. De esta forma la ecuación se convierte en;

$$S_j = \frac{C_t}{a_{ij}} \quad (3.6)$$

para cada fuente j con su propia traza t .

Este método funciona adecuadamente cuando se cumple con los siguientes requisitos:

- a_{ij} se conoce bien en la fuente y el receptor y no varía entre ambos
- C_t se puede medir confiablemente en la muestra
- La concentración de la propiedad t en el receptor proviene únicamente de la fuente j .

3.2.2 Método de programación lineal

Se aplica un proceso de maximización de la suma de las concentraciones de las fuentes, sujeta a las condiciones $0 \leq S_j \leq M$ donde M es la concentración total de las partículas y

σ_{C_i} es la incertidumbre en la medición C_i , entonces

$$C_i + 3\sigma_{C_i} \geq \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j \quad (3.7)$$

3.2.3 Método normal de mínimos cuadrados

Dentro de este procedimiento, los valores más probables de S_j cuando $n \gg p$ se encuentran con la minimización de x^2 .

$$x^2 = \sum_{i=1}^n \frac{\left(C_i - \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j \right)^2}{\sigma_{C_i}^2} \quad (3.8)$$

O bien en términos matriciales, la ecuación (3.5) se escribe como

$$C = AS \quad (3.9)$$

ecuación en que C es un vector $(n \times 1)$ de las concentraciones observadas, A es la matriz $n \times p$ de la composición de la fuente, y S es el vector $p \times 1$ de las contribuciones de la fuente. Siendo la solución a la ecuación previa.

$$S = (A'WA)^{-1} A'WC \quad (3.10)$$

donde W es una matriz diagonal con $\sigma_{C_i}^{-2}$ en dicha diagonal.

Este método tiene la ventaja de propagar la incertidumbre en la medición. Si se supone que la medición en la fuente de emisión no tiene incertidumbre, mientras que sí la hay en las mediciones en el receptor, la incertidumbre en las contribuciones de las fuentes está dada por los elementos de la matriz (Miranda, 1996)a.

$$(A'WA)^{-1} \quad (3.11)$$

3.2.4 Método de Mínimos Cuadrados con Varianza Efectiva

El método descrito por la ecuación (3.9), no incluye la incertidumbre de las variables medidas en los aerosoles del receptor. Por tanto, para incluir el efecto de las incertidumbres en las fuentes es necesario aplicar un modelo modificado, que emplea la varianza efectiva $V_{ef,i}$, dada por:

$$V_{ef,i} = \sigma_{Ci}^2 + \sum_{j=1}^p \sigma_{aj}^2 S_j^2 \quad (3.12)$$

donde σ_{aj} es la incertidumbre asociada a la medición de la emisión de la fuente, así entonces, la función que debe minimizarse de la ecuación (3.8) es:

$$x^2 = \sum_{i=1}^n \frac{\left(C_i - \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j \right)^2}{\left(\sigma_{Ci}^2 + \sum_{j=1}^p \sigma_{aj}^2 S_j^2 \right)} \quad (3.13)$$

Puesto que la solución de la varianza efectiva depende de las contribuciones de la fuente, y éstas son desconocidas, se debe proceder a un procedimiento iterativo. En cada repetición se evalúa una S_j , la cual se usa para calcular una nueva varianza efectiva, de donde se calcula otra S_j , y así sucesivamente. Las estimaciones de la incertidumbre se obtienen de los elementos de la diagonal de la matriz (Miranda, 1996)a.

$$(A'V_{ef}^{-1}A)^{-1} \quad (3.14)$$

donde V_{ef}^{-1} es una matriz diagonal cuyos elementos son iguales a los inversos de las cantidades definidas por la ecuación (3.12).

3.3 Modelos Multivariados

Los modelos de balance químico de masa utilizan la información química (o de separación de tamaños) de una sola muestra. Por esta razón, no pueden incorporar variaciones espaciales (como pueden ser varios sitios de muestreo) o temporales (como periodos de muestreo o monitoreos). Estas situaciones están comprendidas en los llamados métodos multivariados (Hair, 1995).

Los modelos multivariados son aquellos métodos estadísticos que analizan simultáneamente mediciones de cada elemento u objetos a investigar. Se emplean cuando es necesario un análisis simultáneo de más de dos variables. Un problema en su estudio, representa que el término multivariable, significa para algunos autores, el examinar la relación entre más de dos variables, mientras que para otros utilizan el término solo para cuando hay problemas donde todas las variables múltiples se asume que presentan distribución normal multivariada. Pero en realidad, para que se considere verdaderamente como multivariada, es necesario que todas las variables deban ser aleatorias e interrelacionadas en las formas que sus diferentes efectos no puedan ser significativamente interpretadas por separado. Además, alcanzan el objetivo de medir, definir y predecir el grado de interrelación entre las variables (peso combinado de las variables) (Hair, 1995).

Estos procedimientos estadísticos emplean una serie de m mediciones de la componente del aerosol i durante el periodo o el sitio de muestreo k . A partir de la ecuación (3.5). Según la siguiente ecuación:

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^p a_{ij} S_{jk} \quad , k=1, \dots, m. \quad (3.15)$$

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

Entre los métodos multivariados más ampliamente utilizados, se pueden mencionar:

- Análisis por Factores (FA)
- Análisis por Componentes Principales (PCA)
- Análisis por Factores con Transformación en el blanco (TTFA)
- Regresión Lineal Múltiple (RLM)

*(Hopke, 1991).

3.3.1 Análisis por Factores (FA)

Esta técnica multivariada ha sido empleada en diversas disciplinas en las últimas dos décadas, incluso grandemente en ciencias sociales. Se utiliza para examinar patrones subyacentes o interrelaciones de un gran número de variables en una matriz. Y determinar si la información puede o no ser condensada o adicionada en cierta clase o acumulado de componentes o también llamados factores (Kline, 1994).

Así entonces, tiene por objetivo la reducción de datos por medio de su agrupamiento, en factores que permitan explicar las interrelaciones y grado de dicha significancia entre ellos. Así como identificar o detectar estructuras o patrones simples de comportamiento entre dichas variables.

El empleo de esta herramienta busca detectar si las variables observadas pueden ser total o parcialmente explicadas en términos de un menor número de variables o factores. Representa una técnica multivariada que busca reducir datos de matrices a sus menores dimensiones mediante el uso de un espacio de factor ortogonal. Incluso si las variables independientes no fueron medidas directamente (Miranda, 1996)a.

Un análisis de factores bien realizado responde a las siguientes preguntas; ¿Cuántos diferentes factores son necesarios para explicar el patrón de relaciones entre las diversas variables?, ¿Cuál es la naturaleza de esos factores o variables independientes inferidas? y ¿Qué tan bien los factores hipotéticos explican los datos observados? (Darlington, 1993).

3.3.2 Análisis por componentes principales (PCA)

Esta técnica representa un caso algo similar al anterior, sin embargo su principio radica en un estudio estadístico más detallado. Y brinda un resultado bien aclarado estadísticamente, donde es necesario obtener una solución exacta a problemas muy artificialmente elaborados, es decir, donde las variables sean obtenidas por diversas formas de medición.

El análisis por componentes principales, provee un procedimiento matemático que transforma un número o posibles números de variables correlacionadas en un menor número de variables no correlacionadas a las que se llama componentes principales. Así, la primera

solución del componente principal representará lo más posible sobre la variabilidad de los datos y de la misma manera, los posteriores componentes principales lo harán para la variabilidad restante. Por esto, el mayor obstáculo es asignar adecuadamente la representación de los componentes principales de la gran cantidad de datos medidos y después el identificar satisfactoriamente el nuevo significado de las variables resultantes (Hair, 1995).

3.3.2.1 Número de muestras necesarias para la aplicación de PCA

Para poder aplicar el análisis por componentes principales (PCA), es necesario obtener información suficiente para dicha evaluación, este número de muestras está en función del número de elementos que fue posible observar mediante alguna técnica, en el caso particular, vía PIXE.

De esta forma, si se miden las V variables (elementos) en N muestras, el número de grados de libertad es NV . Como la media, la desviación normal y las correlaciones se utilizan en el análisis de PCA, éstos reducen el número de grados de libertad. Así entonces, este número D queda definido según la siguiente ecuación:

$$D = NV - V - \frac{V(V+1)}{2} \quad (3.16)$$

donde V es el número de medias calculadas y $\frac{V(V+1)}{2}$, es el número de desviaciones estándar y correlaciones. Así, dividiendo entre el número de variables resulta:

$$\frac{D}{V} = N - \frac{(V+3)}{2} \quad (3.17)$$

Si el cociente $\frac{D}{V}$ es mayor que 30 datos, el PCA será adecuado estadísticamente. Entonces el número de muestras es:

$$N \triangleright 30 + \frac{V+3}{2} \quad (3.18)$$

De tal manera, que si se tienen 15 elementos detectados, el número mínimo de muestras debe ser 39 datos.

El primer paso para la aplicación de este análisis (PCA), a un conjunto de N muestras en donde se han cuantificado V variables, es la normalización de las concentraciones x_{ij} medidas en el conjunto (Maenhut, 1987).

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_i}{S_i} \quad (3.19)$$

donde x_{ij} ; es la concentración (ng/m³) del elemento i ($i = 1, 2, \dots, V$) en la muestra j ($j = 1, 2, \dots, N$), \bar{x}_i es la concentración promedio del elemento i en las N muestras, S_i es la desviación estándar de las concentraciones del elemento i , z_{ij} : concentración normalizada adimensional, que tienen un promedio de cero y desviación estándar de 1.

El modelo PCA se escribe entonces como:

$$z_{ij} = \sum_{k=1}^p b_{ik} g_{kj} \quad (3.20)$$

o ejemplificado en forma matricial

$$Z = BG \quad (3.21)$$

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

Para determinar los elementos de la matriz B , se calcula inicialmente la matriz de correlación $R = ZZ'$, siendo Z' la transpuesta de Z . La Matriz R se calcula directamente a partir de las concentraciones elementales medidas.

Posteriormente, se calculan los eigenvalores de R , junto con los eigenvalores unitarios correspondientes. Finalmente se calculan las columnas de B , como versiones escaladas de los eigenvalores, de tal manera que;

$$\sum_{i=1}^v b_{ik}^2 = \lambda_k \quad (3.22)$$

siendo λ_k el eigenvalor de k .

El procedimiento anterior da como resultado V eigenvalores, o datos porcentuales de la varianza extraída de los factores, los cuales son necesarios para expresar la varianza total del conjunto. Sin embargo, sólo unos cuantos eigenvalores explican entre 80 % y 90 % de la varianza total, en una gran cantidad de ocasiones. Así pues, si sólo se retienen las primeras p componentes, que expresen ese porcentaje señalado de la varianza, se tendrá un espacio vectorial reducido (Miranda, 1996)a.

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

$$h_i^2 = \sum_{k=1}^p b_{ik}^2 \quad (3.23)$$

Precisamente el empleo de las comunalidades establece la diferencia entre análisis por componentes principales y análisis por factores. En el segundo caso, se utiliza una matriz de correlación diagonal modificada, que tiene las comunalidades en vez de los eigenvalores como elementos. El resto del proceso es idéntico (Miranda, 1996)a.

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

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

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

$$C^* = SB^* \quad (3.24)$$

donde C^* es una matriz cuyas columnas c_k^* , contienen las concentraciones relativas (en ng/m^3) de cada elemento en el material particulado de la fuente k . S es una matriz diagonal, cuyos elementos son las desviaciones estándar s_i . Cada uno de los elementos b_i^* tiene, además, una incertidumbre asociada, que puede calcularse a través de la siguiente ecuación (Kreysig, 1985).

$$\delta b_i^* = \max \left(\left\| \frac{z_+ - 1}{z_+ + 1} \right\|, \left\| \frac{z_- - 1}{z_- + 1} \right\| \right) \quad (3.25)$$

en la que

$$\text{In}z_{\pm} = \text{In} \left(\frac{1 + b_i^*}{1 - b_i^*} \right) \pm \frac{2 \times 1.96}{\sqrt{N - 3}} \quad (2.26)$$

3.3.3 Análisis por componentes principales absolutas (APCA)

Después de la rotación VARIMAX, existe una matriz rotada G^* de registros de componentes principales, con dimensión $(p \times N)$. Estos registros están correlacionados con el impacto o contribución de cada fuente sobre el elemento. Sin embargo, puesto que se calculan a partir de las concentraciones normalizadas, los registros también están normalizados. De tal forma que sólo reflejan desviaciones con respecto a la media.

Existe una forma de encontrar la contribución absoluta de las fuentes. El método se conoce como análisis por componentes principales absolutas (APCA) (Thurston, 1985). Para ello se calcula primero el registro para concentraciones normalizadas, en que la medición es exactamente igual a cero.

$$(z_o)_{ij} = \frac{0 - \bar{x}_i}{S_i} = -\frac{\bar{x}_i}{S_i} \quad (3.27)$$

donde $(z_o)_{ij}$ es la concentración normalizada para cero absoluto, de la cual se calculan los registros absolutos de componentes principales en el cero absoluto G_{Op}^* .

$$G_{Op}^* = \sum_{i=1}^p B_{pi}^* (z_o)_i \quad (3.28)$$

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

$$A^* = G^* - G_o^* \quad (3.29)$$

donde las columnas de G_o^* son idénticamente iguales a los valores obtenidos con la ecuación (3.28). Además, se puede demostrar que los registros de A^* de la ecuación (3.29), son exactamente los que se habrían obtenido si se usarán las concentraciones x_{ij} sin normalizar, en vez de las z_{ij} de la ecuación (3.16).

3.3.4. Análisis de Cúmulos

Es una técnica multivariada en la cual no se tiene una hipótesis definida, y que todavía se clasifica como dentro de la fase experimental de la investigación. Organiza los datos observados en estructuras significativas, al desarrollar estructuras axonómicas. En cierto sentido, el análisis de cúmulos encuentra la “solución más significativa posible”. La técnica de análisis de cúmulos se ha aplicado previamente y con éxito en muchos sectores, en los que se necesite agrupar una gran cantidad de datos en pilas significativas y manipulables matemáticamente.

Una herramienta típica en el estudio de cúmulos representa el árbol jerárquico, que se descifra de la siguiente manera. Se considera una grafica horizontal, en la izquierda de la gráfica se empieza con cada objeto como clase, y que va disminuyendo el criterio de lo que es más critico a lo que no lo es. Es decir, se flexibiliza el criterio de decidir que uno o más objetos formen parte del mismo cúmulo, como resultado, se ligarán cada vez más a objetos y agregando cúmulos cada vez más grandes de elementos disímiles. Por ultimo, todos los elementos se juntan en una sola pila. Así, el eje horizontal denota la distancia de ligadura. Sin embargo también la clasificación puede ocurrir en el eje vertical, siendo éste mismo eje el que denote la distancia de ligadura (Galindo, 2004).

Por tanto, para cada nodo en la gráfica (donde un nuevo cúmulo se forma) se puede leer en el eje referido la distancia criterio a la cual los elementos respectivos se ligaron en un nuevo cúmulo. Cuando los datos contienen una estructura clara por lo que se refiere a los cúmulos de objetos que son similares entre sí, entonces esta estructura se reflejará a menudo en el árbol jerárquico como ramas distintas. Así, el resultado de análisis exitoso para este método, se podrá saber al interpretar dichos cúmulos o ramas (Galindo, 2004).

El método de unión o árbol de cúmulos utilizan desigualdades o las distancias entre los objetos cuando forman los cúmulos. Estas distancias pueden estar basadas en una sola dimensión o en múltiples dimensiones. La manera más sencilla de calcular las distancias entre los objetos en un espacio multidimensional es calculando las distancias Euclidianas. Si se tuviera un espacio bidimensional o tridimensional esta medida sería la distancia geométrica real entre los objetos en el espacio. Sin embargo, al algoritmo de unión le es asignado una distancia que sea la más significativa para el investigador y entonces depende del mismo, el seleccionar el método correcto para la aplicación específica. En el análisis de cúmulos se pueden calcular las distancias mediante varios métodos, que se describen en seguida.

Distancia Euclidiana: Es el método empleado con mayor frecuencia para el cálculo de la distancia; consiste simplemente en obtener la distancia geométrica en un espacio multidimensional:

$$d(x, y) = \sqrt{\sum_i (x_i - y_i)^2} \quad (3.33)$$

Distancia Euclidiana al cuadrado: Se emplea el término al cuadrado de la distancia euclidiana para dar un peso progresivamente mayor a los objetos que se encuentran más alejados:

$$d(x, y) = \sum_i (x_i - y_i)^2 \quad (3.34)$$

Distancia Chebychev: Este tipo de distancia se emplea en casos donde se requiera definir dos objetos como “diferentes” si son disímiles en cualquiera de las dimensiones:

$$d(x, y) = \max |x_i - y_i| \quad (3.35)$$

Distancia Manhattan: Consiste simplemente en el promedio de las diferencias entre las dimensiones. En la mayoría de los casos, esta distancia ofrece resultados similares a los de la distancia Euclidiana simple. Sin embargo, en esta medida, el efecto de grandes diferencias se amortigua:

$$d(x, y) = \sum_i |x_i - y_i| \quad (3.36)$$

Distancia de Potencia: Se emplea cuando se quiere aumentar o disminuir el peso progresivo que se ha colocado en dimensiones en las que los respectivos objetos son muy diferentes.

$$d(x, y) = \left(\sum_i |x_i - y_i|^p \right)^{1/r} \quad (3.37)$$

donde r y p son parámetros definidos por el usuario. El parámetro p controla el peso progresivo que se pone en las diferencias en las dimensiones individuales, el parámetro r controla el peso progresivo que se pone en las diferencias más grandes entre objetos. Si r y p son iguales a 2, entonces esta distancia es igual a la distancia Euclidiana.

Porcentaje de discordancia: Esta medida se emplea si los datos para las dimensiones incluidas en el análisis son categóricos en la naturaleza.

$$d(x, y) = \frac{\text{número de } x_i \neq y_i}{i} \quad (3.38)$$

Una vez que se han ligado varios objetos a una pila, es necesario contar con un sistema de unión o regla de ligadura que permita determinar cuándo dos cúmulos son lo suficientemente similares como para ligarlos juntos. Los principales son:

Método de Ligadura Simple: también conocido como del vecino más cercano. En éste método la distancia entre los cúmulos es determinada por la distancia de los dos objetos más cercanos en los diferentes cúmulos. En cierto modo, esta regla ligará objetos para formar cúmulos y éstos cúmulos resultantes representarán largas cadenas.

Método de Ligadura Completa: Análogamente al método anterior a éste se le conoce como del vecino más alejado. Donde la distancia entre cúmulos está determinada por la distancia más grande entre dos objetos cualesquiera en los diferentes cúmulos. Este método se ajusta muy bien en los casos donde los objetos forman grupos distintos, y sucede lo contrario cuando los cúmulos tienden a formar largos grupos o cadenas.

Método UPGMA: La distancia entre dos cúmulos se calcula como el promedio de la distancia entre los pares de objetos en los dos diferentes cúmulos. Se recomienda cuando los objetos forman grupos distintos, sin embargo, también funciona parcialmente bien con cúmulos del tipo de cadenas alargadas.

Método WPGMA: Es parecido al anterior, excepto que en los cálculos, el tamaño del cúmulo respectivo se usa como peso. Así, este método deberá emplearse cuando se intuye que el tamaño de los cúmulos es muy diferente.

Método UPGMC: La distancia entre cúmulos es determinada como la diferencia entre los centroides, definidos como el punto medio del espacio multidimensional derivado por las dimensiones. En otras palabras el centroide representa el centro de gravedad para cada cúmulo.

Método WPGMC: Es muy parecido al anterior, pero introduce un peso en los cálculos para considerar las diferencias en los tamaños de los cúmulos. De tal manera, que cuando hay o se intuya la presencia de diferencias considerables en los tamaños del cúmulo, este método se recomienda sobre el anterior.

Método de Ward: Este método, a diferencia de los demás, utiliza un análisis de acercamiento de la varianza para evaluar las distancias entre cúmulos. Intenta minimizar el error de la suma de cuadrados de cualquiera de dos cúmulos hipotéticos que puedan formarse en cada paso. Este método se considera muy eficaz; sin embargo, tiende a crear cúmulos de tamaño pequeño.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Como se ha mencionado la situación geográfica de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, es una variable bastante compleja y única para el estudio de los contaminantes del aire; por esta razón ha adquirido mucho interés por parte de investigadores de todo el mundo. A continuación se explican los pasos realizados durante el monitoreo.

4.1. Sitios de Muestreo

Para llevar a cabo este trabajo, al estudiar las características de los aerosoles presentes en la ZMCM es necesario conocer la situación geográfica de la misma. Esta, se localiza en la región central de la República Mexicana, a una altura de 2,240 metros sobre el nivel del mar (msnm); forma parte de una cuenca parcialmente cerrada de 9,560 km² de superficie. Rodeada por una cadena montañosa formada por las sierras del Ajusco, Chichinautzin, Nevada, Las Cruces, Guadalupe y Santa Catarina, que alcanza su nivel más alto hacia el sur, con 3,952 msnm, mientras que en el norte la altura máxima es de 3,000 msnm [18]; debido a estas características, el contenido de oxígeno del aire de la ZMCM es aproximadamente 23% menor que al nivel del mar, lo cual contribuye a que los sistemas de combustión sean poco eficientes y emitan mayor cantidad de contaminantes además de impedir una adecuada dispersión de contaminantes, propiciando su estancamiento.

Asociado a esto, su latitud a 19° N, ocasiona que reciba una radiación solar intensa que acelera la formación fotoquímica de los contaminantes atmosféricos. Así mismo, su ubicación en el centro del país permite que a lo largo del año resulte afectada por sistemas anticiclónicos, lo que provoca viento débil en superficie y cielo despejado, a causa de la estabilidad atmosférica, con la consecuente dificultad para la dispersión de contaminantes.

Las condiciones meteorológicas y climáticas de la ZMCM, permiten reconocer una estación húmeda (lluvias) y una estación de secas que se caracteriza por presentar contenidos de humedad baja; sin embargo, las variaciones de temperatura de hasta 15 °C que se presentan en esta última estación permiten dividirla en dos estaciones: Seca-Caliente y Seca-Fría. La primera comprende de marzo a mayo y la segunda de noviembre a febrero (Molina, 2002).

La elección de los lugares se hizo considerando factores de accesibilidad, económicos y principalmente geográficos, debido a que se ha determinado en anteriores monitoreos,

elevados niveles de contaminación, además de que proveen condiciones típicas y que siguen el comportamiento de dispersión de contaminantes, particularmente por el efecto de valle montaña. También se considera obtener información acerca de una zona industrial, una zona habitacional y una zona de actividades concentradas y alto tránsito poblacional y vehicular. Así y debido al apoyo de sus autoridades para la realización de este proyecto, los tres lugares utilizados fueron: En la Zona Sur, la Ciudad Universitaria, en particular (Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA-UNAM)), en la Zona Centro, el edificio sede del Programa Universitario de Estudios Sobre la Ciudad (PUEC-UNAM), ubicado en el Centro Histórico de la Ciudad de México, y en la Zona Norte, el campus Iztacala de la UNAM, en el municipio de Tlalnepantla.



Figura 4.1. Ubicación de las estaciones de Monitoreo en la ZMCM.

Las características de los tres lugares seleccionados se describen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Características de los lugares de monitoreo

Sitio de Muestreo	Latitud	Longitud	Altitud Aprox. (msnm)	Cercanía Industrial (km)	Otras características
Zona Sur CCA-UNAM	19°18'N	99°10'W	2300	2	Zona escolar con tráfico regular
Zona Centro PUEC-UNAM	19°24'N	99°16'W	2400	8	Alto congestionamiento vehicular
Zona Norte CI-UNAM	19°30'N	99°8'W	2300	5	Zona habitacional con tráfico regular

4.2 Selección de Equipo de Muestreo

Para la colección de muestras en este estudio se utilizó un equipo de Filtración Selectiva, conocido como Unidad de Filtros Apilados (SFU-500), (SFU por sus siglas en inglés, *Stacked Filter Unit*) del diseño de la Universidad de California en Davis, debido a sus características principales como son su fácil manejo, transportación y la relación entre eficiencia y bajo costo. El SFU se ha utilizado desde 1976, en la U.C. de Davis y avalado por la US-EPA (*Environmental Protection Agency.*); además lo recomienda el Organismo Internacional de Energía Atómica para el análisis elemental de aerosoles mediante técnicas basadas en aceleradores de partículas (OIEA, 1995).

Este equipo es un colector de volumen bajo (absorbe de 5 L a 20 L por minuto), cuyo principio consiste en la filtración selectiva, es decir, la colecta efectiva de partículas retenidas mediante el tamaño uniforme de poro de filtros de Policarbonato y el depósito posterior de las partículas con menor tamaño que el punto de corte en otro filtro de menor tamaño de poro, vía intercepción o impacto fuera de los poros del filtro (Chow, 1995).

El SFU consiste en dos filtros colocados en serie que colectan las partículas en dos fracciones, por medio de las características de poro en los filtros de policarbonato (Cahill, 1979), a partir de un flujo de aire entrante absorbido por una bomba de vacío. El flujo del aire bombeado se conoce mediante un rotámetro, previamente calibrado con un medidor de flujo digital

certificado marca Cole Parmer, que indica el tiempo real durante el cual estuvo funcionando la unidad. Mientras que el tiempo de operación se mide mediante un horómetro. Con esto es posible calcular el volumen total del aire que ingresó a través de los filtros.

Su forma de colección, por medio de su boquilla de depósito, asemeja el tracto respiratorio humano. Estos equipos se han empleado con éxito tanto en interiores como exteriores; también se han utilizado para estudios de laboratorio y aplicaciones sanitarias.

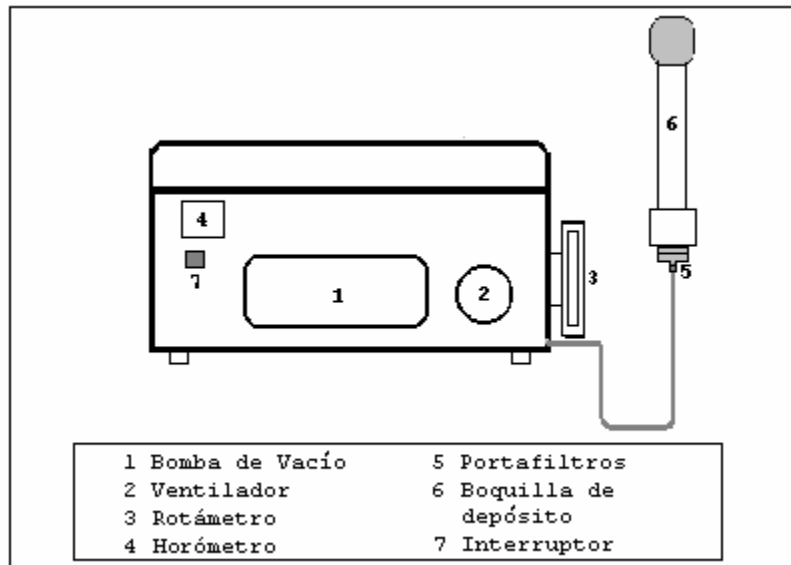


Figura 4.2. Unidad de Filtros Apilados (SFU).

4.2.1 Selección de Filtros

Como se ha visto, los equipos requieren flujos de operación específicos para que se mantengan en la cercanía del punto de corte de cada uno de ellos. El punto de corte (d_{50}) es el diámetro aerodinámico (DAM) al que el 50% de las partículas colectadas penetran el tamaño de poro del filtro (Bounicure, 1992). Mientras que el tamaño al cual se colecta el 100% de las partículas con un diámetro aerodinámico menor al punto de corte y 0% de partículas con un radio aerodinámico mayor al punto de corte se le denomina pendiente (*slope*) (Chow, 1995).

Por esta razón algunos equipos presentan controladores de flujo que permiten que esta medición no varíe considerablemente. Sin embargo, también es necesario que cada equipo de monitoreo cuente con un particular tipo de filtros de colecta que permitan su mejor funcionamiento y obtener un posterior mejor análisis; estos filtros consisten en mezclas de

material fibroso o membranas plásticas que permiten la colecta de material en ellos por medio de la incrustación, intercepción y depósito. Entre las características fundamentales que los filtros deben tener se citan las siguientes:

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

(Chow, 1995):

Para este trabajo, los filtros que responden mejor a las anteriores características se describen en la tabla 4.2; por esta razón su selección.

Tabla 4.2 Características de los Filtros Empleados

Característica	Fracción Fina	Fracción Gruesa
Material del Filtro	Policarbonato	Policarbonato
Diámetro	25 mm	47 mm
Tamaño de Poro	0.4 μm	8 μm
Espesor	2.5 μm	2,5 μm
Marca y Modelo	Nuclepore 110607	Nuclepore 111114

4.3. Diseño de Experimento

Para llevar a cabo un efectivo análisis del material particulado, resulta primordial obtener una buena colecta. Por esto, es necesario considerar los diversos parámetros que pueden afectar al monitoreo, como pueden ser: la temperatura y la humedad, la velocidad del viento, humedad, presión así como la concentración y el tipo de material a captar, por mencionar sólo algunos. Sin embargo, el parámetro principal del equipo de muestreo resulta la eficiencia de sus curvas de colecta y por ello resulta adecuado propiciar el muestreo con la misma velocidad a lo largo del evento.

Esta observación resulta necesaria debido a que en la actualidad existen técnicas analíticas con gran sensibilidad para el estudio de las partículas, mismas que se han orientado consistentemente a obtener información cada vez mejor y más precisa acerca de la composición química de los aerosoles, en particular de los antropogénicos (Spurny, 1999).

Principalmente cuando se trabaja con partículas con DAM menor que $15\ \mu\text{m}$, y menores, la capacidad de colecta de estas partículas se vuelve muy sensible en función a la cantidad de materia que se desea absorber, debido a los factores antes mencionados.

La Unidad de Filtros Apilados (SFU) debe cumplir con ciertas especificaciones para efectuar un buen muestreo. Entre ellas se puede citar que dicha unidad debe colocarse a una altura sobre el suelo entre 2 m y 15 m, debe protegerse de preferencia de la exposición directa a la luz solar y a la lluvia, no debe haber árboles a una distancia menor a 5 m de su ubicación, ni paredes en una distancia de al menos 1.5 m.

Las especificaciones fundamentales de este monitoreo fue delimitar el flujo de operación a 10 L/min, a través del portafiltros, en el cual se colocaron dos filtros secuencialmente de características ya definidas para la captura de PM_{15} y $\text{PM}_{2.5}$. El primero captura partículas de entre (PM_{15} - $\text{PM}_{2.5}$), conocidas como fracción gruesa, mientras que aquéllas que atraviesen el tamaño del poro del primer filtro, partículas con diámetro aerodinámico menor que $2.5\ \mu\text{m}$, se depositan en el segundo filtro, siendo conocidas como $\text{PM}_{2.5}$ o fracción fina.

El periodo de colecta de las muestras abarcó de enero a julio del 2002, en días alternados (el cambio de muestra se realiza cada tercer día); las muestras se colectan por un lapso de 24 h, comenzando a las 8:00 h, simultáneamente en los tres sitios, incluyendo así, un periodo seco-frío, uno seco-caliente y otro periodo de lluvias.

Así entonces, para llevar a cabo un orden en el monitoreo, se le asigna una clave de cuatro caracteres, para la identificación del sitio de muestreo, y esta forma se obtienen registros de cada filtro expuesto, así como las características del muestro por medio de hojas de registro, que incluyen; tiempo real de muestreo, el flujo inicial y final, situación meteorológica, nombre del operador y cualquier otra situación particular.

Principalmente la realización del presente trabajo consistió en dos aspectos fundamentales: el primero, la colección de muestras en los tres lugares y segundo, el uso de la técnica PIXE para su análisis y el posterior uso del programa AXIL, para interpretar los espectros obtenidos y obtener las concentraciones de cada elemento. Conceptos que se explican detalladamente en el Apéndice A.

4.4 Medición de la masa de los filtros

Los filtros utilizados para la colecta de partículas deben someterse a un proceso previo a su exposición. Para esta etapa se emplea una electrobalanza Ohaus, modelo 200GD, con resolución de 10 μg . Cada filtro, antes de introducirse en la balanza, se expone a una irradiación con partículas alfa emitidas por un irradiador de ^{210}Po , con una rejilla de policarbonato entre el filtro y la fuente. Esto se hace para eliminar la carga electrostática en los filtros. Después se introduce el filtro en la electrobalanza y se aguarda alrededor de 1 minuto hasta que se estabiliza la lectura. Una vez medida la masa del filtro, se registra y se monta el filtro dentro de la sección adecuada del portafiltros. Debe tenerse el cuidado de colocar un soporte de polipropileno (25 mm de diámetro) debajo del filtro que contendrá la fracción fina, para lograr que el depósito sobre él sea uniforme. Además los filtros fueron preacondicionados durante 24 hrs., a la temperatura y humedad similares al monitoreo, que oscilaron en temperaturas entre 20 °C y 25 °C, y de 30% a 40% en humedad relativa.

Dependiendo del estudio específico del que se trate, cada uno de los filtros tiene una clave que lo identifica, al igual que otra para los portafiltros. Por cada caja de filtros usada se guarda uno limpio, en la misma caja, como referencia (blanco). Éstos se utilizan para tener información de filtros solamente expuestos en el lugar de muestreo, es decir, sin que absorban flujos de aire, utilizados como referencia del lugar; son los llamados blancos de campo.

Cabe señalar que la forma usual en la que se miden los aerosoles, son la concentración másica, expresada como la masa de la materia particulada en una unidad de volumen, generalmente expresada en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. De esta manera, se puede definir la concentración masica gravimétrica, como la diferencia entre las mediciones de la masa final e inicial, que se obtiene al pasar una cantidad de volumen de aire entrante durante un periodo de tiempo, según la ecuación 4.1.

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

donde C_g es la concentración másica (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$), m_i es la masa del filtro previo a su exposición, m_f es la masa del filtro posterior al muestreo y V_{abs} es el volumen de aire absorbido durante el periodo de toma de muestra. (Miranda, 1993).

4.5 Recolección de las muestras

Además de haber tomado en cuenta aspectos, como la ubicación de las unidades de muestreo, la medición de masas de los filtros, el tipo de filtros adecuados para el análisis con PIXE, su almacenamiento y transporte, así como la colecta propiamente dicha, es primordial seguir con una buena metodología para obtener el análisis elemental de los filtros expuestos.

Posterior al haber guardado la información perteneciente a cada filtro en las hojas de registro, se devuelven al Instituto de Física, donde se revisa que la hoja de registro contenga todos los datos necesarios.

Los filtros expuestos se retiran en un lapso no mayor a tres días desde su devolución. Después de medir su masa se almacena el filtro en una caja Petri limpia, debidamente etiquetada (con el número del filtro y la etiqueta del color correspondiente al sitio de muestreo). Las cajas con los filtros se almacenan en una gaveta limpia, para proceder a su análisis en el acelerador Peletrón.

4.6 Cálculo de las concentraciones elementales

Generalmente los espectros de rayos X por dispersión de energía consisten en picos aproximadamente Gaussianos correspondientes a cada una de las líneas de emisión características de cada átomo, que componen a cada muestra estudiada. Estos picos se encuentran superpuestos con un fondo continuo de radiación. Para obtener la cantidad o intensidad de los rayos X registrados en cada línea de emisión presente en el espectro, se debe proceder a sustraer el fondo de radiación e integrar el número de cuentas de cada pico, es decir, las áreas de cada pico de rayos X, con sus respectivas incertidumbres.

Esto lo efectúa el programa de cómputo QXAS/AXIL, desarrollado por el Organismo Internacional de Energía Atómica. Con él se obtienen las áreas de cada pico de rayos X, con sus respectivas incertidumbres por medio del método de mínimos cuadrados no lineales, una función continua al fondo de radiación y funciones aproximadamente gaussianas a los picos.

Después de que los espectros colectados se analizan e integran con el programa Axil, se obtienen las áreas debajo de los picos de rayos X de los elementos encontrados. Éstas, a su vez, mediante la carga integrada y la curva de respuesta del sistema de detección, son

convertidas a contenidos elementales expresados en ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Así también, se incluye el volumen de aire bombeado durante el día de muestreo para obtener el contenido por cada metro cúbico de aire, y considerando el área total del filtro, lo anterior se expresa en la siguiente ecuación

$$C_i = \frac{N_{x,i}A}{Qk_iV} \quad (4.2)$$

donde C_i es la concentración del elemento i , $N_{x,i}$ es el número de fotones en el pico de rayos X del elemento i , A es el área del filtro, k_i es la respuesta del detector para ese elemento, Q es la carga total incidente y V es el volumen bombeado.

4.7 Incertidumbre Experimental

La incertidumbre de una medida representa un parámetro asociado con el resultado de esa medida, que caracteriza la dispersión de los valores que se podrían atribuir razonablemente al mensurado.

La evaluación tipo A es el método de evaluación de la incertidumbre por medio del análisis estadístico de una serie de observaciones (Miranda, 2001).. En la mayoría de los casos, la mejor estimación del valor esperado μ_q de una cantidad q , y para la cual se realizaron n mediciones independientes q_k es la media aritmética o promedio \bar{q} .

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

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

$$S^2(q_k) = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n \left(q_k - \bar{q} \right)^2 \quad (4.4)$$

Esta cantidad, con su raíz cuadrada positiva $S(q_k)$, conocida como desviación típica experimental, caracterizan la variabilidad de los valores observados q_k , es decir, su dispersión alrededor de la media \bar{q} . Por otro lado, la mejor estimación de la varianza de la

media $\sigma_2(\bar{q}) = \frac{\sigma^2}{n}$ se expresa según:

$$S^2\left(\bar{q}\right) = \frac{S^2(q_k)}{n} \tag{4.5}$$

La varianza experimental de la media, junto con su raíz cuadrada positiva $S(\bar{q})$, llamada desviación típica experimental de la media, cuantifican el grado en que \bar{q} estima el valor esperado de q , y se puede utilizar como una medida de la incertidumbre de \bar{q} .

Es decir, la evaluación tipo A de la incertidumbre típica de un conjunto de medias x_k , tal como se señaló previamente, se obtiene con la siguiente ecuación:

$$u(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \tag{4.6}$$

donde n es el número de muestras, \bar{x} es la media aritmética o promedio de las concentraciones del muestreo y x_i es concentración en el muestreo i . (Miranda, 2001).

5. RESULTADOS.

Una vez analizada cada una de las muestras obtenidas mediante el equipo SFU durante el periodo de monitoreo correspondientes a la fracción fina y gruesa y después de aplicarles la técnica de PIXE, (mediante una irradiación con un haz de protones con una energía de 2.2 MeV producida por el acelerador de partículas Peletrón), fue posible identificar la presencia de 15 elementos en la fracción fina y 15 para la fracción gruesa, según el sitio de toma de muestras. A partir de ello se obtuvieron las concentraciones promedio durante el monitoreo, que a continuación se presentan, además de las matrices de correlación obtenidas para cada fracción.

Sin embargo, sólo se presenta, la metodología fundamental para llevar a cabo el método de APCA para la zona sur, debido a la gran cantidad de datos obtenidos durante el proceso de obtención de resultados.

Para la zona norte se encontraron las siguientes concentraciones elementales promedio que se muestra en la tabla 5.1, así como las matrices de correlación presentadas en las tablas 5.2 y 5.3., obtenidas a partir de la matriz de correlación R (Ver página 53).

Tabla 5.1. Concentraciones elementales medias, para el sitio Norte.

Elemento	Fracción Fina (ng/m ³)	Fracción Gruesa (ng/m ³)
Si	-- --	820.9 (89.3)
S	759.6 (60.5)*	317.4 (47.3)
Cl	17.3 (3.9)	122.5 (14.9)
K	99.3 (8.0)	201.2 (48.4)
Ca	164.3 (11.9)	866.1 (87.3)
Ti	11.7 (0.8)	52.1 (4.6)
V	10.9 (1.9)	9.1 (3.0)
Cr	2.9 (0.2)	7.2 (0.7)
Mn	8.2 (0.8)	14.3 (1.3)
Fe	140.7 (9.8)	460.7 (41.9)
Ni	1.4 (0.2)	1.7 (0.5)
Cu	5.4 (1.6)	3.4 (0.4)
Zn	79.1 (8.8)	56.7 (8.4)
Se	3.6 (0.4)	-- --
Pb	30.0 (4.6)	8.2 (1.4)
Total de Muestras	52	52

* Los números entre paréntesis representan la Incertidumbre Tipo A.

Tabla 5.2 Matriz de correlaciones de elementos encontrados en el análisis en la fracción fina.

	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Se	Pb
S	1													
Cl	0.08	1												
K	0.79	0.05	1											
Ca	0.75	0.17	0.85	1										
Ti	0.62	0.24	0.80	0.92	1									
V	0.46	0.10	0.25	0.29	0.17	1								
Cr	0.29	-0.10	0.41	0.34	0.31	0.03	1							
Mn	0.49	0.39	0.42	0.59	0.54	0.37	0.34	1						
Fe	0.63	0.20	0.71	0.90	0.88	0.27	0.34	0.76	1					
Ni	0.67	0.08	0.44	0.42	0.29	0.78	-0.03	0.41	0.33	1				
Cu	0.09	0.84	-0.01	0.11	0.17	-0.02	-0.04	0.31	0.11	0	1			
Zn	0.46	0.51	0.43	0.61	0.55	0.40	0.26	0.73	0.73	0.33	0.32	1		
Se	0.25	-0.20	0.17	0.29	0.25	-0.07	0.36	0.15	0.37	-0.13	-0.06	0.26	1	
Pb	0.40	0.46	0.41	0.46	0.49	0.06	0.51	0.55	0.56	0.04	0.52	0.55	0.47	1

*Los números en negritas representan las correlaciones mayores que 0.5

Tabla 5.3 Matriz de correlaciones de elementos encontrados en el análisis en la fracción fina.

	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
Si	1													
S	0.63	1												
Cl	0.62	0.80	1											
K	0.13	0.73	0.31	1										
Ca	0.92	0.80	0.69	0.36	1									
Ti	0.84	0.66	0.51	0.40	0.89	1								
V	0.72	0.72	0.66	0.16	0.79	0.52	1							
Cr	0.68	0.68	0.62	0.25	0.74	0.54	0.79	1						
Mn	0.87	0.75	0.63	0.37	0.93	0.89	0.67	0.70	1					
Fe	0.89	0.73	0.59	0.41	0.93	0.96	0.59	0.61	0.93	1				
Ni	0.68	0.71	0.65	0.18	0.76	0.46	0.97	0.78	0.63	0.55	1			
Cu	0.36	0.45	0.52	0.16	0.47	0.45	0.43	0.35	0.46	0.48	0.37	1		
Zn	0.68	0.64	0.63	0.20	0.76	0.65	0.65	0.57	0.73	0.71	0.59	0.49	1	
Pb	0.43	0.50	0.34	0.24	0.56	0.51	0.51	0.46	0.61	0.53	0.49	0.39	0.59	1

*Los números en negritas representan las correlaciones mayores que 0.5

De igual manera, las concentraciones elementales promedio para la zona centro se muestran en la tabla 5.4, y las matrices de correlación en las tablas 5.5 y 5.6.

Tabla 5.4. Concentraciones elementales medias, para el sitio centro.

Elemento	Fracción Fina (ng/m ³)	Fracción Gruesa (ng/m ³)
Si	-- --	3373.4 (381.2)
S	770.4 (61.8)	661.0 (64.4)
Cl	37.1 (17.7)	295.4 (53.6)
K	155.3 (13.5)	391.8 (44.3)
Ca	188.8 (13.5)	1541.5 (130.5)
Ti	17.0 (1.6)	77.5 (8.1)
V	9.1 (2.0)	9.3 (2.0)
Cr	2.8 (0.2)	9.6 (0.8)
Mn	6.2 (0.4)	20.7 (1.9)
Fe	156.3 (11.0)	669.0 (69.2)
Ni	1.6 (0.3)	3.4 (0.5)
Cu	10.7 (1.8)	13.4 (1.7)
Zn	51.5 (4.8)	60.9 (8.4)
Se	2.6 (0.4)	-- --
Pb	23.6 (2.6)	11.9 (2.0)
Total de Muestras	50	50

* Los números entre paréntesis representan la Incertidumbre Tipo A.

Tabla 5.5 Matriz de correlaciones de elementos encontrados en el análisis en la fracción fina.

	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Se	Pb
S	1													
Cl	0.13	1												
K	0.57	0.63	1											
Ca	0.51	0.19	0.68	1										
Ti	-0.06	-0.07	0.18	0.60	1									
V	0.66	-0.04	0.17	0.38	0.05	1								
Cr	0.05	-0.10	0.03	0.09	0.32	-0.06	1							
Mn	0.40	-0.13	0.38	0.68	0.60	0.17	0.51	1						
Fe	0.25	-0.13	0.37	0.79	0.82	0.17	0.36	0.86	1					
Ni	0.67	0.15	0.29	0.43	0.11	0.96	0	0.21	0.21	1				
Cu	-0.11	0	-0.12	-0.07	-0.05	-0.08	0.05	0.05	0.01	-0.07	1			
Zn	0.15	-0.06	0.11	0.15	0.02	0.07	0.28	0.47	0.24	0.07	0.25	1		
Se	0.26	-0.12	0.12	0.13	0	0.09	0.12	0.13	0.04	0.05	0.05	0.19	1	
Pb	0.04	-0.09	0.01	0.12	0.03	-0.01	0.25	0.36	0.2	-0.01	0.45	0.84	0.29	1

*Los números en negritas representan las correlaciones mayores que 0.5

Tabla 5.6 Matriz de correlaciones de elementos encontrados en el análisis en la fracción fina.

	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
Si	1													
S	0.82	1												
Cl	0.50	0.56	1											
K	0.94	0.88	0.50	1										
Ca	0.86	0.83	0.22	0.89	1									
Ti	0.87	0.69	0.10	0.84	0.92	1								
V	0.28	0.52	-0.02	0.28	0.46	0.35	1							
Cr	0.03	0.22	-0.08	0.02	0.20	0.14	0.55	1						
Mn	0.83	0.65	0.06	0.81	0.91	0.96	0.37	0.23	1					
Fe	0.88	0.68	0.10	0.85	0.92	0.99	0.32	0.10	0.97	1				
Ni	0.63	0.70	0.26	0.66	0.66	0.65	0.59	0.28	0.63	0.64	1			
Cu	0.43	0.46	0.29	0.49	0.45	0.44	0.10	-0.14	0.37	0.44	0.41	1		
Zn	0.62	0.71	0.30	0.67	0.64	0.61	0.34	-0.10	0.55	0.62	0.60	0.50	1	
Pb	0.40	0.45	0.20	0.47	0.46	0.40	0.20	-0.07	0.37	0.41	0.29	0.38	0.6	1

*Los números en negritas representan las correlaciones mayores que 0.5

Por último se presentan las concentraciones elementales promedio obtenidas en la zona sur en la tabla 5.7., las respectivas matrices de correlación en las tablas 5.8 y 5.9.

Tabla 5.7. Concentraciones elementales medias, para el sitio Sur.

Elemento	Fracción Fina (ng/m ³)	Fracción Gruesa (ng/m ³)
Si	-- --	221.6 (34.0)
S	535.8 (26.2)	122.9 (12.8)
Cl	10.5 (1.1)	81.3 (3.2)
K	80.8 (6.1)	73.0 (11.0)
Ca	140.3 (11.1)	361.2 (40.1)
Ti	13.8 (1.1)	27.0 (3.0)
V	7.6 (1.0)	4.5 (0.4)
Cr	2.1 (0.1)	3.4 (0.3)
Mn	4.0 (0.2)	5.1 (0.7)
Fe	115.8 (8.2)	203.0 (24.2)
Ni	1.2 (0.1)	1.7 (0.5)
Cu	5.6 (1.7)	3.2 (0.3)
Zn	14.8 (1.2)	9.7 (0.7)
Se	0.7 (0.2)	-- --
Pb	8.8 (1.0)	-- --
Total de Muestras	39	41

* Los números entre paréntesis representan la Incertidumbre Tipo A.

Tabla 5.8 Matriz de correlaciones de elementos encontrados en el análisis en la fracción fina.

S	1													
Cl	0.13	1												
K	0.53	0.49	1											
Ca	0.52	0.43	0.74	1										
Ti	0.43	0.59	0.70	0.81	1									
V	0.46	-0.06	0.11	0.36	0.12	1								
Cr	-0.08	-0.12	-0.31	-0.33	-0.30	-0.20	1							
Mn	0.38	0.40	0.64	0.82	0.73	0.07	-0.02	1						
Fe	0.48	0.52	0.78	0.94	0.87	0.21	-0.25	0.89	1					
Ni	0.46	-0.04	0.11	0.32	0.08	0.95	-0.20	0.07	0.17	1				
Cu	-0.04	0.05	0	0.06	0.02	-0.07	-0.12	0.04	0.03	-0.06	1			
Zn	0.14	0.13	0.06	0.32	0.15	0.22	-0.14	0.40	0.30	0.27	0.66	1		
Se	0	-0.16	-0.05	0.13	-0.02	0.17	-0.20	0.21	0.09	0.21	0.64	0.82	1	
Pb	0.09	0.10	-0.03	0.15	0.06	0.15	-0.10	0.16	0.12	0.17	0.87	0.83	0.75	1

*Los números en negritas representan las correlaciones mayores que 0.5

Tabla 5.9 Matriz de correlaciones de elementos encontrados en el análisis en la fracción fina.

Si	1												
S	0.73	1											
Cl	0.72	0.72	1										
K	0.59	0.47	0.43	1									
Ca	0.87	0.91	0.84	0.54	1								
Ti	0.91	0.83	0.83	0.56	0.94	1							
V	0.22	0.60	0.35	0.28	0.51	0.4	1						
Cr	0.20	0.27	0.23	0.36	0.30	0.22	0.39	1					
Mn	0.89	0.83	0.81	0.59	0.94	0.92	0.45	0.35	1				
Fe	0.93	0.87	0.82	0.58	0.97	0.97	0.40	0.29	0.96	1			
Ni	0.35	0.57	0.47	0.27	0.59	0.56	0.40	0.02	0.45	0.54	1		
Cu	0.43	0.66	0.52	0.22	0.63	0.54	0.39	0.22	0.56	0.58	0.53	1	
Zn	0.65	0.88	0.73	0.39	0.84	0.76	0.52	0.23	0.79	0.81	0.55	0.81	1

*Los números en negritas representan las correlaciones mayores que 0.5

A partir de la información anterior es posible obtener las gráficas de concentración promedio para cada elemento en cada sitio de toma de muestras, mismas que se presentan en las figuras 5.1., 5.2. y la 5.3., perteneciente a PM₁₅, obtenida de la suma de ambas fracciones.

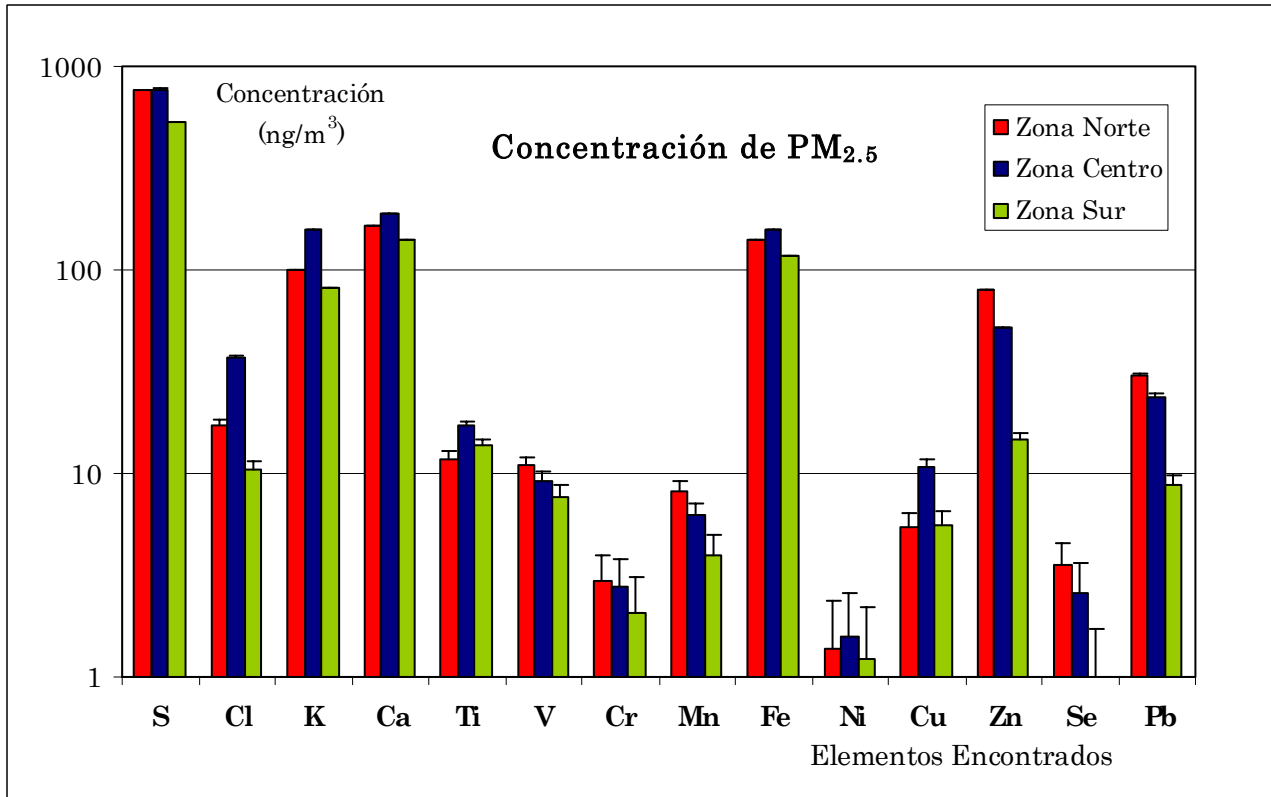


Figura 5.1. Concentración de la fracción fina (PM_{2.5}) para los tres sitios del monitoreo

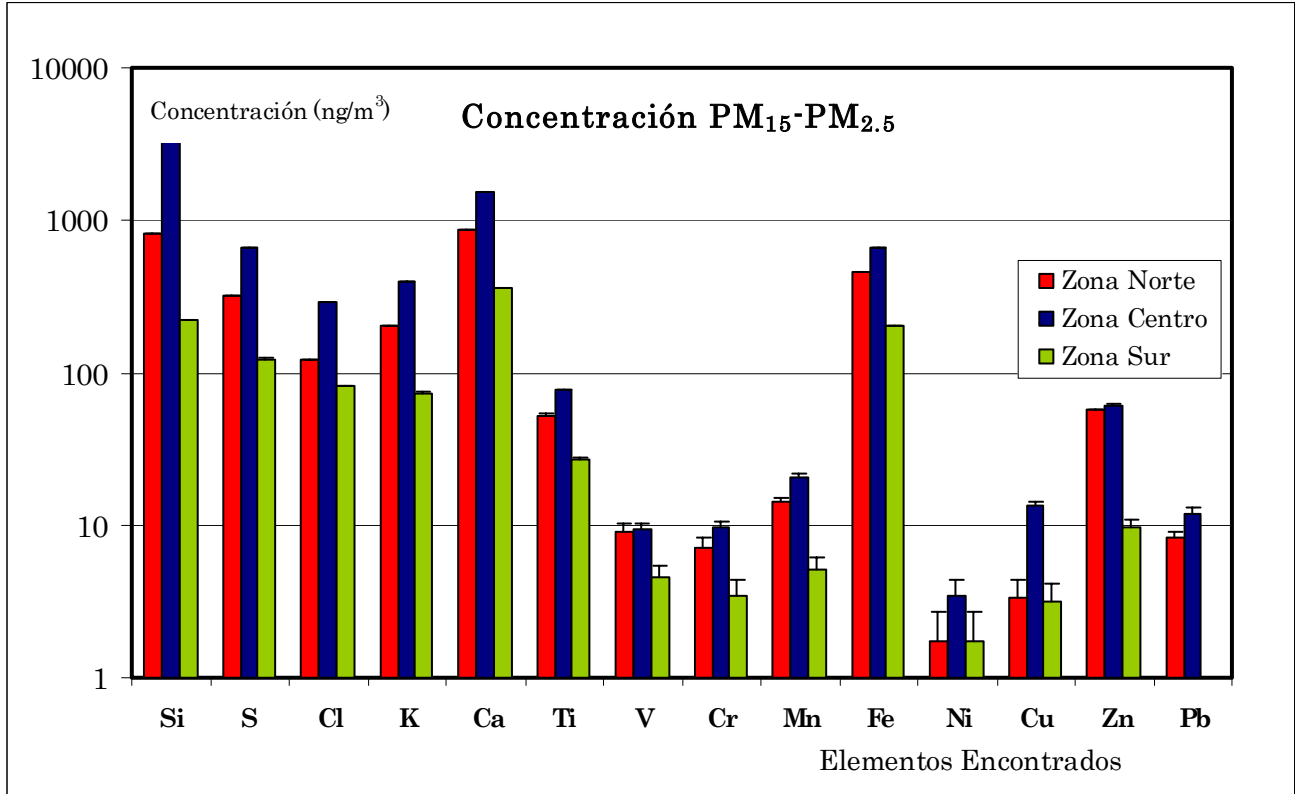


Figura 5.2. Concentración de fracción gruesa para los tres sitios del monitoreo

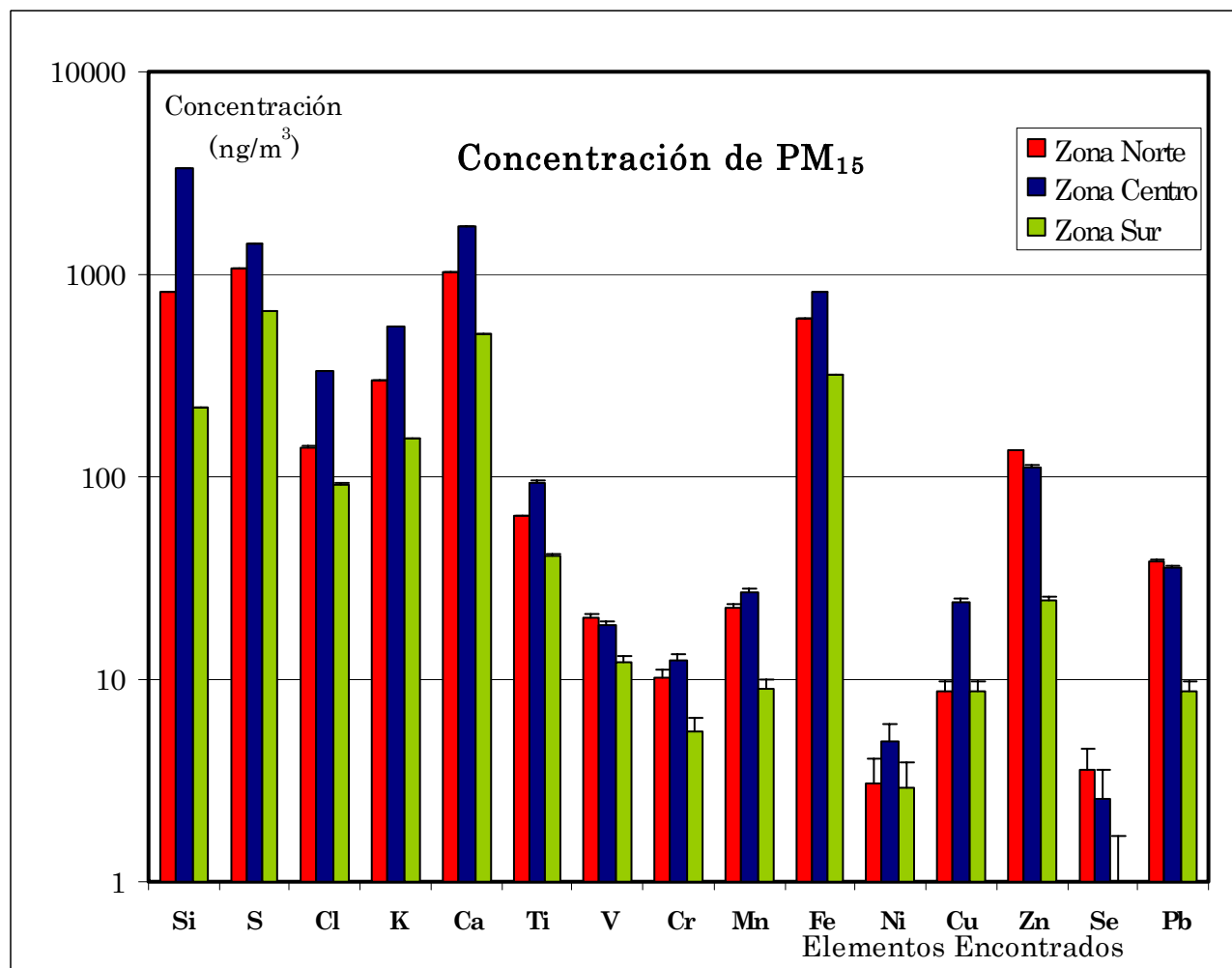


Figura 5.3. Concentración de PM₁₅ para los tres sitios del monitoreo

En la figura 5.4. se observa la comparación de las masas medidas vía gravimétrica y PIXE durante el monitoreo para el sitio ubicado en la zona centro, donde se aprecia una tendencia similar en las concentraciones medidas, lo cual refuerza la apreciación de una adecuada colección de muestras.

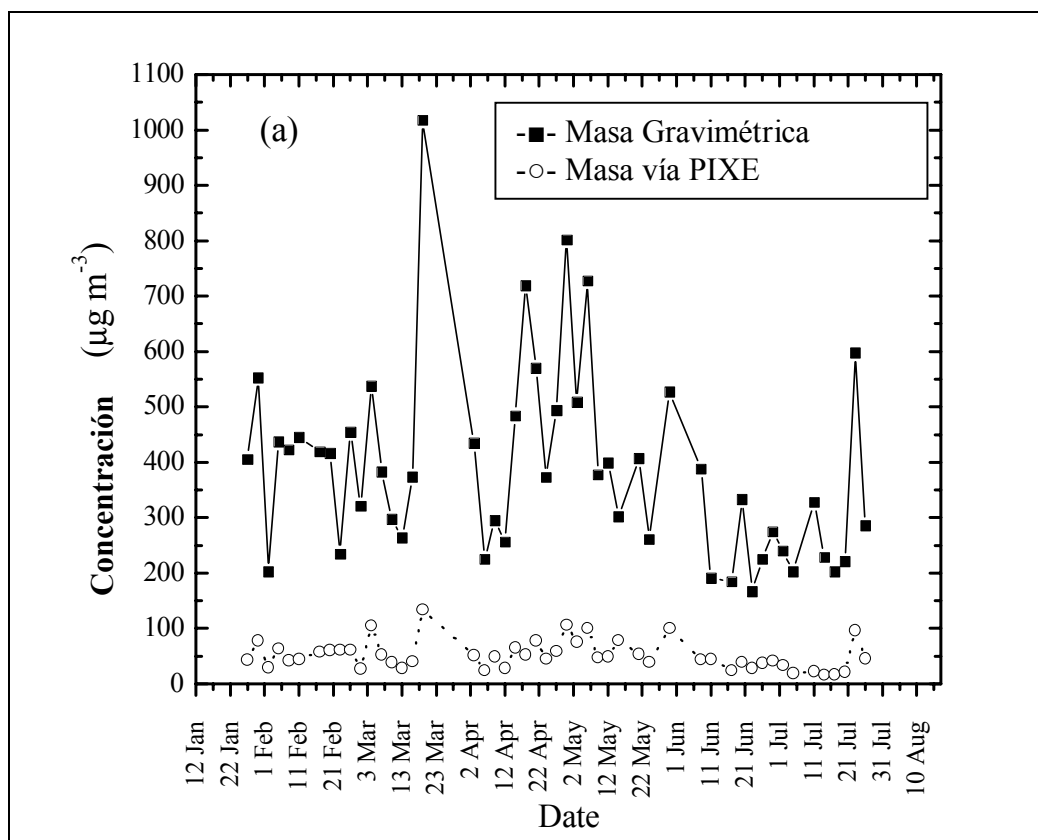


Figura 5.4. Gráfica de comparación de concentraciones obtenidas en la zona centro.

Como se explicó anteriormente y con base en la mejor ilustración, a continuación se explica el seguimiento de datos primordial para aplicar el método multivariado de APCA, correspondiente al sitio de monitoreo en la Zona Sur (CCA-UNAM), para la fracción fina.

Por medio del programa STATISTICA/W (Statsoft, 1993) y utilizando las tablas de las matrices de correlación R , es posible obtener los eigenvalores, de los cuales es necesario seleccionar aquéllos con número mayor que 1 o bien los necesarios para obtener una varianza acumulada mayor que 80%, con lo cual se puede decir que ya se tiene definido el sistema. Cada eigenvalor indica un número con posible asociación a una fuente de emisión correspondiente a varios grupos de elementos correlacionados. En la tabla 5.10 se presentan los datos obtenidos así como los porcentajes de varianza.

Tabla 5.10 Eigenvalores obtenidos de la matriz de correlación para la zona sur, fracción fina

Componente	Eigenvalor	Porcentaje de Varianza Total	Acumulación de Eigenvalores	Porcentaje Acumulado
1	5.27	37.62	5.27	37.6
2	3.20	22.83	8.46	60.4
3	2.10	15.00	10.56	75.4
4	1.02	7.29	11.58	82.7

Hecho lo anterior, se observa que con sólo cuatro factores vistos en la columna de componentes, fue posible obtener una varianza acumulada satisfactoria. Con lo cual se prosigue a la obtención de la matriz **B** de cargas de factores, misma a la que posteriormente se le aplica una rotación VARIMAX, para obtener la matriz **B*** rotada o normalizada, consiguiendo una mejoría en la varianza, es decir, se maximizó.

En la tabla 5.11, se muestra dicha matriz, donde se distinguen las cargas mayores a un valor de 0.6 que muestran la posible asociación entre elementos a una cierta fuente obtenidas de la ecuación 3.24. También se muestra la varianza explicada con cada factor, el porcentaje total de la varianza, así como la incertidumbre obtenida por medio de la ecuación 3.25.

Cabe mencionar que las matrices **G** de registro de los factores no se muestran por ser de dimensión $p \times N = 4 \times 39$.

Tabla 5.11 Matriz de carga de factores después de rotación VARIMAX normalizada matriz B*

Elemento	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
S	0.48 (0.19)	-0.02 (0.31)	0.59 (0.15)	-0.15 (0.55)
Cl	0.65 (0.13)	0.00 (0.28)	-0.20 (0.65)	0.14 (0.26)
K	0.84 (0.06)	-0.08 (0.42)	0.10 (0.26)	0.17 (0.25)
Ca	0.88 (0.05)	0.12 (0.26)	0.31 (0.23)	0.10 (0.26)
Ti	0.90 (0.04)	0.00 (0.27)	0.05 (0.27)	0.14 (0.26)
V	0.04 (0.27)	0.07 (0.27)	0.95 (0.02)	0.11 (0.26)
Cr	-0.20 (0.64)	-0.11 (0.48)	-0.13 (0.52)	-0.94 (0.03)
Mn	0.87 (0.05)	0.20 (0.25)	0.06 (0.27)	-0.25 (0.74)
Fe	0.96 (0.02)	0.09 (0.26)	0.16 (0.26)	0.02 (0.27)
Ni	0.02 (0.27)	0.10 (0.26)	0.95 (0.02)	0.10 (0.26)
Cu	0.00 (0.28)	0.88 (0.05)	-0.17 (0.59)	0.10 (0.26)
Zn	0.20 (0.25)	0.90 (0.04)	0.17 (0.25)	-0.05 (0.37)
Se	-0.03 (0.34)	0.88 (0.05)	0.14 (0.26)	0.06 (0.27)
Pb	0.04 (0.27)	0.95 (0.02)	0.06 (0.27)	0.01 (0.27)
Var. Exp.	4.72	3.35	2.44	1.08
Por. Total	0.34	0.24	0.17	0.08

En la tabla 5.12., se muestran los perfiles de concentración C^* de las fuentes emisoras, con sus respectivas incertidumbres en paréntesis, las cuales ya se presentan en unidades de concentración másica en (ng/m³).

Tabla 5.12 Perfiles de concentración de las fuentes en la fracción fina de la zona sur

Elemento	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
S	108.7 (43.1)	-4.8 (70.3)	134.2 (34.0)	-33.2 (124.6)
Cl	6.1 (1.2)	0.0 (2.6)	-1.9 (6.0)	1.3 (2.4)
K	44.6 (3.2)	-4.2 (22.3)	5.6 (13.8)	8.8 (13.3)
Ca	84.9 (4.8)	11.7 (25.1)	30.4 (22.2)	10.1 (25.1)
Ti	8.8 (0.4)	0.0 (2.6)	0.5 (2.6)	1.4 (2.5)
V	0.3 (2.4)	0.6 (2.4)	8.4 (0.2)	1.0 (2.3)
Cr	-0.2 (0.7)	-0.1 (0.5)	-0.1 (0.6)	-1.0 (0.0)
Mn	1.7 (0.1)	0.4 (0.5)	0.1 (0.5)	-0.5 (1.5)
Fe	67.9 (1.4)	6.5 (18.5)	11.0 (18.5)	1.5 (19.2)
Ni	0.0 (0.3)	0.1 (0.3)	1.2 (0.0)	0.1 (0.3)
Cu	0.0 (4.1)	12.7 (0.7)	-2.4 (8.5)	1.5 (3.8)
Zn	2.1 (2.6)	9.3 (0.4)	1.8 (2.6)	-0.5 (3.8)
Se	0.0 (0.5)	1.2 (0.1)	0.2 (0.4)	0.1 (0.4)
Pb	0.4 (2.3)	8.2 (0.2)	0.6 (2.3)	0.1 (2.3)

* En negritas aparecen los valores significativos donde su incertidumbre es tres veces menor a dicho valor.

En la tabla 5.13., se muestran las comunalidades para cada elemento. Es necesario señalar que los valores para cada elemento se encuentran de forma acumulada en los cuatro factores e indican como se correlaciona cada uno de ellos en función de cada factor.

Tabla 5.13. Tabla de comunalidades para fracción fina en la zona sur

Elemento	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Comunalidades
S	0.23	0.23	0.58	0.60	0.56
Cl	0.43	0.43	0.47	0.49	0.60
K	0.71	0.71	0.73	0.75	0.77
Ca	0.78	0.79	0.89	0.90	0.92
Ti	0.82	0.82	0.82	0.84	0.83
V	0.00	0.01	0.91	0.92	0.93
Cr	0.04	0.05	0.07	0.94	0.92
Mn	0.76	0.80	0.80	0.87	0.91
Fe	0.91	0.92	0.95	0.95	0.96
Ni	0.00	0.01	0.92	0.93	0.92
Cu	0.00	0.77	0.80	0.81	0.86
Zn	0.04	0.85	0.88	0.88	0.87
Se	0.00	0.78	0.80	0.80	0.79
Pb	0.00	0.90	0.90	0.90	0.91

* Las letras en negritas representan los elementos que muestran asociaciones significativas para cada factor.

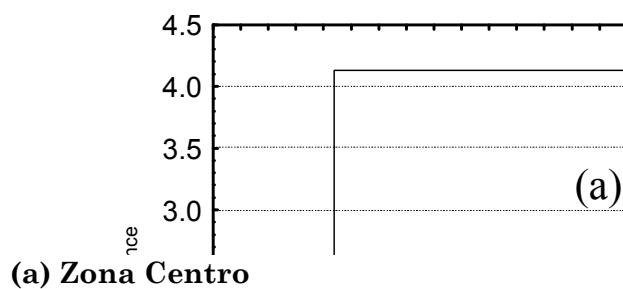
La fracción no representada en las comunidades o coeficientes de correlación corresponde a otros eigenvalores no considerados durante en análisis. De esta manera, al obtener estos valores y con las concentraciones elementales medidas, ya es posible obtener las cantidades porcentuales a cada factor o ahora fuente de emisión que intervienen en la producción de contaminantes, divididos por fracciones y por sitio de monitoreo, los cuales se presentan en la tabla 5.14.

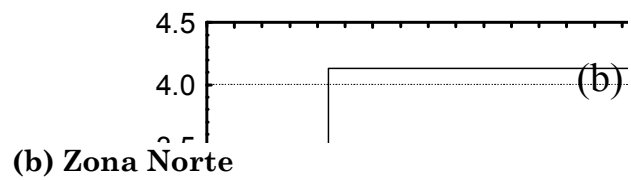
Para lograr una mayor certeza sobre las correlaciones de los elementos asociados a cada factor, fue necesario utilizar una base de datos que relaciona dichas uniones de los elementos con fuentes particulares, llamada *Speciate*, (US-EPA, 2001).

Tabla 5.14. Fuentes Identificadas con APCA en cada sitio, con su contribución relativa para cada fuente correspondiente al total de masa gravimétrica medida vía PIXE.

Sitio de Muestreo	Varianza Explicada	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Norte Fracción Fina	82 %	Suelo S, K, Ca, Ti, Fe. 5.4%	Industria 1 Cl, Mn, Cu, Zn, Pb. 0.23%	Industria 2 Cr, Se, Pb. 0.054%	Combustible S, V, Ni. 3.5%
Norte Fracción Gruesa	87%	Combustible S, Cl, Ca, V, Cr, Ni. 0.64%	Humos S, K. 0.29%	Suelo Si, Ca, Ti, Mn, Fe. 7.1%	Industria Cu, Zn, Pb. 0.016%
Centro Fracción Fina	81%	Combustible S, V, Ni. 13%	Suelo Ca, Ti, Mn, Fe. 6.3%	Sales Cl, K. 1.6%	Industria 1 Cu, Zn, Se, Pb. 3.1%
Centro Fracción Gruesa	86%	Suelo Si, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe. 10%	Combustible S, V, Ni, Cr. 0.014%	Sulfatos S, Cl. 0.48%	Industria Cu, Zn, Pb. 0.14%
Sur Fracción Fina	83%	Suelo Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe. 3.1%	Industria 1 Cu, Zn, Se, Pb. 0.73%	Combustible S, V, Ni. 2.5%	Industria 2 Cr. 0.026%
Sur Fracción Gruesa	83%	Suelo Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe. 9.7%	Combustible /Industria 1 S, V, Ni, Cu, Zn. 0.48%	Industria 2 V, Cr. 0.019%	--

Posterior a la aplicación de APCA, se empleó el análisis de cúmulos. Los resultados obtenidos a partir de esta técnica estadística se ejemplifican en la figura 5.5, para cada una de las sitios de muestro. Es de notar que se utilizaron todos los datos obtenidos tanto de la fracción fina como gruesa, así como los datos de concentración de PM_{10} de la estación de monitoreo más cercana a nuestros sitios de toma de muestras obtenidos por la RAMA, con el fin de explicar su posible correlación con los grupos de elementos de diferente tamaño, es decir, que partículas son las que se asocian más a las PM_{10} dentro de cada sitio, consiguiendo otra información sobre su composición. Esta información se puede comparar con los datos obtenidos por medio del APCA.





(c)

(c) Zona Sur

Figura 5.5. Dendrograma de los datos elementales obtenidos, para los tres sitios de muestreo, con la integración de datos de concentración PM_{10} medidos por la RAMA.

Es posible obtener una cierta diferencia entre los factores correspondientes al APCA y lo visto en los diversos dendogramas, lo cual es justificable debido a que la rotación VARIMAX ayuda a separar constituyentes secundarios pero presentes en un mismo factor.

En seguida se muestra la gráfica 5.6., en donde aparecen la concentración obtenida por cada asociación de elementos o fuentes de emisión, para la fracción fina en la misma zona centro, durante el periodo de toma de muestras completo.

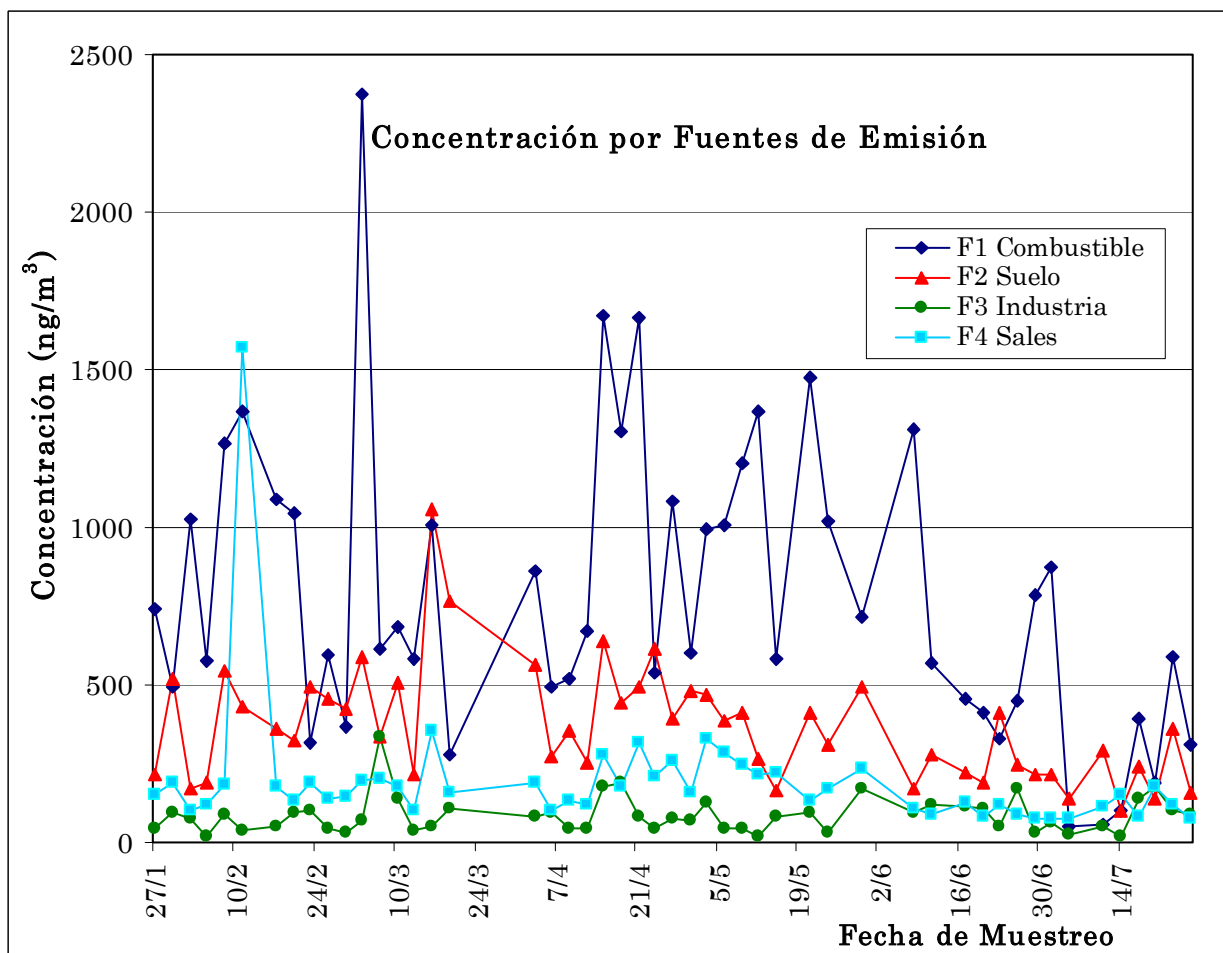


Figura 5.6. Concentraciones por fuentes de emisión para fracción fina en la zona centro.

Para entender un poco mejor el comportamiento de las partículas en esta zona y así asociarlo con una fuente, se construyó una comúnmente llamada Rosa de Vientos, misma que se observa en la figura 5.7. y que señala la concentración PM_{10} como función del viento en 24 h., medida por la RAMA en la estación más cercana (Estación Merced) al sitio de muestreo de la zona centro, para el periodo de marzo del 2002. La dirección norte corresponde a 0°.

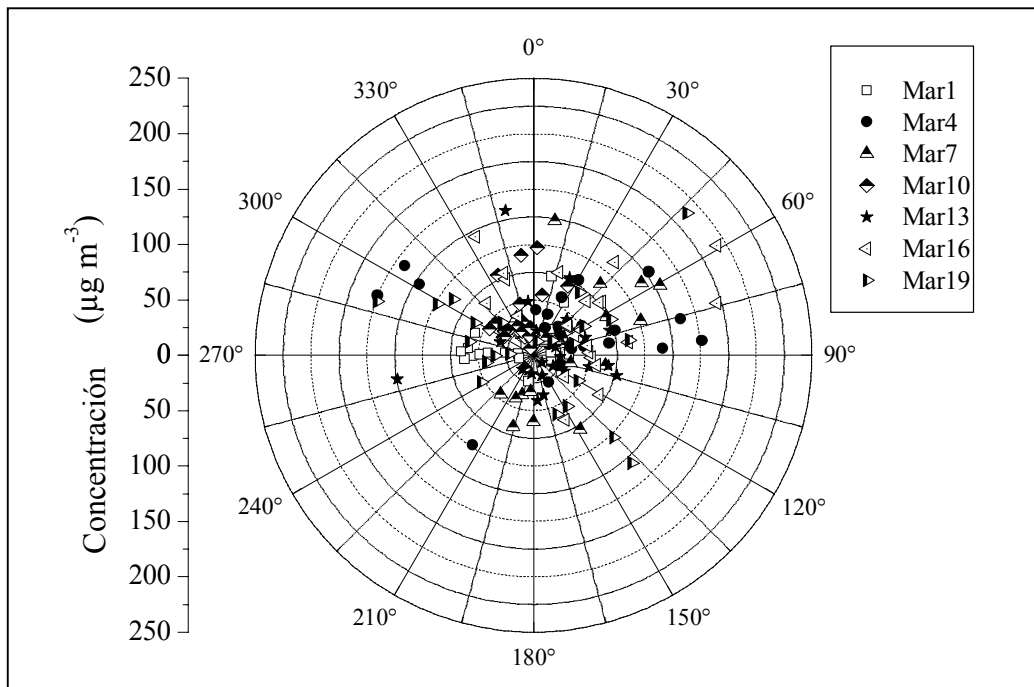


Figura 5.7. Concentración PM₁₀ en función de la dirección del viento en la zona centro durante el mes de Marzo del 2002. (SMA. DF, 2002).

En las figuras 5.8 y 5.9 se muestra la fuente de emisión o factor principal a la dispersión de la contaminación del aire, para cada una de las fracciones (en este caso fue el suelo para ambas, con contribuciones en masa gravimétrica de 5.4% y 7.1% respectivamente), así como otros elementos que resultan importantes debido a su presencia. Además se aprecian también posibles eventos ocurridos durante el periodo de monitoreo correspondientes al sitio de la zona norte, que señalan un posible efecto correspondiente a una gran quema de combustibles con un comportamiento atmosférico inusual o bien una contribución natural como podría ser el caso del volcán Popocatépetl. En la figura 5.10 aparece la rosa de vientos para dicha zona.

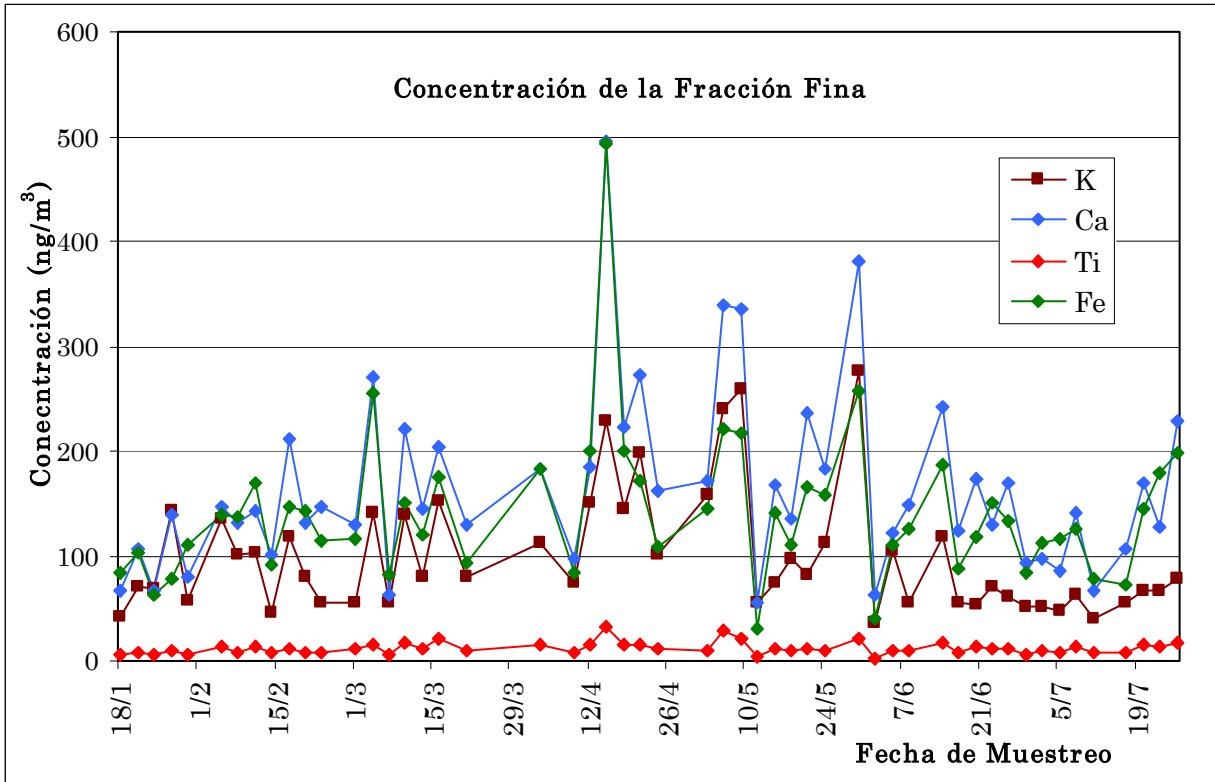


Figura 5.8. Concentración del factor predominante (suelo) en la zona norte.

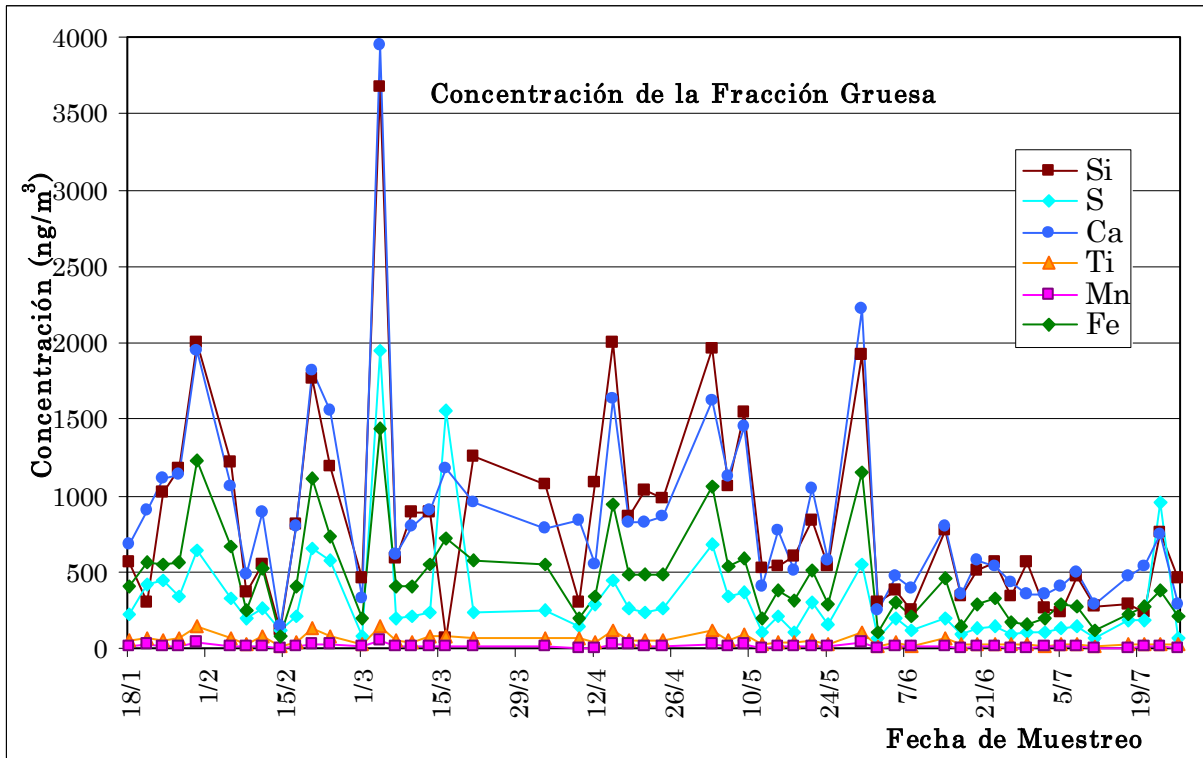


Figura 5.9. Concentración del factor predominante (suelo) en la zona norte.

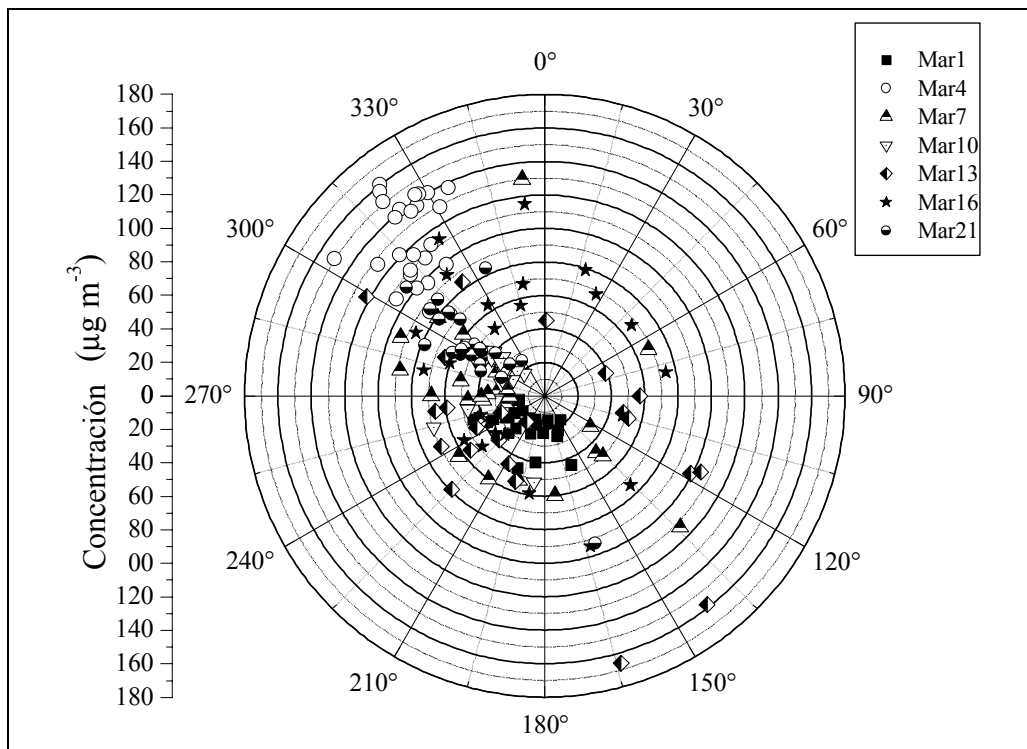


Figura 5.10. Concentración PM_{10} en función de la dirección del viento en la zona norte durante el mes de Marzo del 2002. (SMA. DF, 2002).

5.1 Discusión

A partir de los resultados anteriores, puede discutirse lo siguiente:

Como se explicó anteriormente se efectuaron mediciones de las masas de los filtros de las partículas en la fracción fina y gruesa para las tres zonas (54 muestras en la zona norte, 50 en la zona centro y 40 en la zona sur), obteniendo así concentraciones de partículas $PM_{2.5}$ y $PM_{15} - PM_{2.5}$, así como concentraciones de elementos más pesados que Al, mediante la técnica de PIXE. Con ellas se construyeron tablas de composición elemental vistas en las tablas 5.1., 5.4. y 5.7., acompañadas de sus respectivas incertidumbres tipo A. Esto fue resultado de llevar a cabo una metodología detallada durante el monitoreo, con el fin de efectuar adecuadamente la colecta de partículas atmosféricas, y con el propósito de acarrear el mínimo error experimental en lo subsiguiente.

En lo que respecta a dichas muestras obtenidas, se realizó un análisis de varianza con un nivel de significancia al 95% (Wackerly, 2002; Espinosa, 2004). Con lo anterior fue factible determinar si las medias de las concentraciones elementales se pueden considerar como iguales en los tres sitios. La prueba de análisis de varianza, señaló que hay evidencia suficiente para afirmar que existe diferencia significativa del promedio de concentraciones en los tres sitios.

Si bien, las condiciones meteorológicas en la ZMCM representan un factor determinante en la concentración y dispersión de los contaminantes atmosféricos, durante este trabajo se pudo constatar que los máximos de concentración se producen en el periodo seco, y que al empezar la temporada de lluvia, las concentraciones disminuyen notablemente. En cuanto a los vientos superficiales, se observó la presencia dominante de los correspondientes al noroeste, que posiblemente dispersarían los contaminantes hacia la zona centro de la ciudad y a menor escala hacia el sur. También se observan habitualmente vientos provenientes del este, que arrastran polvos del lago de Texcoco hacia el centro.

Los resultados de concentraciones elementales muestran en lo general, una mayor concentración elemental para la fracción fina en la zona centro (50 muestras colectadas), particularmente en elementos mayormente tóxicos, como S, Cl, Fe, Cu y Ni, además de otros con menor toxicidad como K, Ca y Ti. Por otro lado, la zona norte (52 muestras colectadas)

también cuenta con concentraciones mayores en elementos como Pb y Se, que son de alta toxicidad, además de V, Cr, Zn y Mn. Y la zona sur resultó con 39 muestras colectadas, la que presentó menores concentraciones elementales e inclusive no se detectaron valores de Se, en ninguna muestra.

En el caso de la fracción gruesa, la zona centro presentó las mayores concentraciones para todos los elementos registrados (Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, y Pb). En este caso se distinguen concentraciones significativamente mayores de Si, Cl, Ca, Mn, Fe asociadas al suelo, además de la presencia consistente del Cu con la medición de la fracción fina, lo cual implica la presencia de fuentes emisoras constantes. También estas altas concentraciones pueden ser ocasionadas a altas emisiones producidas vía combustibles y a los factores meteorológicos, debido a la llegada de vientos provenientes del norte durante las primeras horas del día.

En la zona sur se presentaron las menores concentraciones; además, se observaron diferencias significativas de las concentraciones elementales de $PM_{2.5}$, con respecto a la fracción gruesa, principalmente en contribuciones debidas a combustibles, con elementos tales como S, V, Ni, Cu y Zn. Esto, a diferencia de elementos relacionados por el suelo, normalmente presentes en la fracción gruesa (Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe). Cabe señalar que no se observó la presencia de Pb, resultado que tiene buen acuerdo con respecto a otros estudios publicados previamente (Miranda, 2000; Miranda, 2004b).

En las zonas norte y centro también se encontró una mayor concentración de elementos antropogénicos. Por la parte industrial se distinguen elementos como: Cu, Zn, Pb, Se, V, Ni y Cr, en ambas fracciones. Además, se encontraron contribuciones características del tipo de suelo de la zona (Si, K, Ca, Ti, Fe y Mn), en ambas fracciones de los dos sitios y con la inclusión de S, K y Ti en la fracción gruesa de la zona centro. También se registró un alto contenido de Se en dichas zonas, acompañado de un fondo continuo de humo, debido a la probable combustión de materia orgánica. Por otra parte, los vientos dominantes que caracterizan al área geográfica de interés, parecen arrastrar los aerosoles de la zona norte hacia el Centro Histórico. Además, la zona centro presenta altas contribuciones de suelo por el polvo arrastrado del Lago de Texcoco, que debería ser regenerado, como una solución alternativa.

Es de mencionar que las masas obtenidas de forma gravimétrica para PM_{15} fueron comparadas con datos PM_{10} de las estaciones de la RAMA más cercanas a los sitios de monitoreo de este trabajo, con el fin de obtener una referencia sobre el adecuado uso de los equipos de muestreo y la colecta obtenida a partir de ellos. Se logró una alta proximidad entre ambos datos, con los respectivos factores técnicos como humanos, que fueron poco ocasionales. Además se muestra una tendencia muy parecida entre las mediciones gravimétricas medidas en los tres sitios y las masas obtenidas por medio de PIXE, pero en concentraciones mucho menores debido a que esta técnica no detecta componentes de origen orgánico, que contribuyen con un poco más del 60% de la masa total colectada que representa el nivel promedio para la Ciudad de México, según estudios previos (Molina, 2002; Miranda, 2004b).

Al ser aplicado el método de análisis de componentes principales a las concentraciones elementales obtenidas, se determinaron asociaciones de elementos correspondientes a fuentes de emisión, como ejemplo; el suelo (según el tipo del mismo, es decir, su sitio de colecta), donde se observa la presencia de Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, y Fe. Otra asociación distinguida en los tres sitios fue la compuesta por S, V y Ni que en conjunto, predicen la emisión debida a combustibles utilizados en la Ciudad de México, como la gasolina y el combustóleo, o con la inclusión de Cu y Zn, que se puede asociar a un particular tipo de industria, como la mecánica, o la de fundición.

De igual forma se encontraron asociaciones particulares en cada sitio, como las de origen industrial encontradas en la fracción fina de la zona centro con Cu, Se, Zn y Pb, y donde también se distinguen asociaciones debidas a sales (Cl y K), que pueden relacionarse con la contribución de polvos fugitivos provenientes del Lago de Texcoco. Esta situación se observó en estudios anteriores (Miranda, 2004b). Por otra parte, en la fracción gruesa existe una presencia de Sulfatos (S y Cl).

En la zona norte se observan en la fracción fina grupos de elementos de tipo industrial, como la metálica con Cl y Cu, o con asociación de Mn, Fe, Zn y Se señalada como Industria 1, que su origen es posiblemente de complejos industriales de la zona que no se identificaron. También hay otras con origen incierto como Cr, Se y Pb, llamada en este trabajo Industria 2. Mientras que en la fracción gruesa destaca la concentración producida por humos (S y K).

Por último, en la zona sur se identificó la menor cantidad de fuentes de emisión (además de suelo y combustible), que pone en manifiesto la menor actividad industrial de la zona. Sin embargo, se observaron asociaciones del giro industrial con V y Cr para la fracción gruesa y para la fracción fina de Cu, Zn, Se y Pb, existiendo otra emisión separada que produce Cr. En estos resultados fue posible alcanzar varianzas explicadas satisfactorias (mayores al 80%), con cuatro factores generalmente, siendo la excepción la fracción gruesa del sur, con sólo tres factores.

Una vez identificadas las asociaciones de elementos y para contar con otra referencia, se reconocieron los grupos por medio de un análisis de cúmulos. Aquí, los elementos forman grupos, como se muestra en la figura 5.5., donde se empleó la correlación r de Pearson y el método de Ward. Se aplicó para las dos fracciones medidas, además de incluir los datos de PM_{10} de la estación de monitoreo más cercana de la RAMA. Ahí aparecen varios grupos dentro del dendrograma, donde se correlacionan elementos tales como: S, V y Ni (producido por la quema de combustibles); K, Ca, Ti y Fe (por el levantamiento del polvo); Mn, Cu, Se, y Pb (debido a la industria); Cl y Cr (no identificados, aunque probablemente sean también de origen industrial). Esta información también se obtuvo por medio del APCA. Se observa igualmente que las contribuciones de elementos en la fracción gruesa, como su contraparte en la fracción fina, se agrupan en diferentes ramificaciones, con excepción del V, Ni y Cu para los tres casos del monitoreo.

En cuanto a las agrupaciones de PM_{10} , y según el análisis de cúmulos, en la zona centro se infiere que dicha agrupación se debe en su mayoría a elementos de suelo en su fracción gruesa, como Fe, Ti, Mn y Ca. En la zona sur se encontró una alta asociación con K de ambas fracciones y en la zona norte, la asociación de PM_{10} se debió en su mayoría al S de la fracción fina y con contribuciones de V de ambas fracciones, además de Cr de la fracción gruesa y Ni de la fracción fina.

También fueron perceptibles ciertos episodios correspondientes al mes de marzo, originando altas concentraciones de S, principalmente en la fracción fina. Se puede atribuir esto sobre todo a fuentes antropogénicas, por las cercanías de la industria a los sitios de muestreo, e incluso existe la posibilidad que estén relacionados con vientos provenientes del noroeste, conductores de emisiones provenientes de la planta productora de energía eléctrica de Tula, o

bien por las emisiones del volcán Popocatepetl. Si éste fuera el caso, se tendrían aerosoles secundarios, por la reacción del SO₂ volcánico con otros gases o partículas. Más aún, en este último caso sería necesaria la existencia de corrientes de aire elevadas que, primero, transporten las emisiones volcánicas hacia el noroeste, y después sean arrastradas hacia la zona urbana por los vientos de baja altura. Existe además presencia de Fe en concentraciones considerables, en ambos tamaños de partícula, originada en su mayoría por fuentes naturales, como el suelo y en menor medida a fuentes antropogénicas, como pueden ser plantas de acero o el uso de aceites combustibles.

Se encuentra además la presencia de V en ambas fracciones, lo cual representa un factor inequívoco de una enorme cantidad de combustóleo, cuyo uso, por otro lado, está prohibido por los reglamentos en ciertos procesos industriales de la ciudad y fuentes móviles. Además, su asociación con elementos como S, y Ni predicen la quema de combustibles, así que es razonable tener concentraciones más altas de esos elementos en el norte, causados por la cercanía con la industria. De igual forma es posible asegurar que el sitio del sur contiene las menores concentraciones de contaminantes debidos a combustibles y por tanto es la zona más limpia.

Comparando los resultados obtenidos con otros trabajos de años anteriores, con los presentes en este trabajo (Año 2002) para la zona sur, en la fracción fina, se puede corroborar la disminución de contaminantes de cierta importancia, en elementos como S, Fe, Zn, y principalmente Pb, que representa un factor inequívoco y fácilmente apreciable del cambio del tipo de gasolina. En la Tabla 5.15., se presentan algunas comparaciones de dichos estudios.

Tabla 5.15 Concentración de PM_{2.5} en la fracción fina y en la zona sur.

Elemento	Año 1990 (a)	Año 1995 (b)	Año 2001 (c)	Año 2002
S	2.1	1.300 (0.102)	0.287 (0.022)	0.536 (0.026)
Fe	0.8	0.260 (0.020)	0.053 (0.005)	0.116 (0.008)
Zn	1.2	0.110 (0.010)	0.017 (0.003)	0.148 (0.001)
Pb	1.1	1.059 (0.059)	0.009 (0.001)	0.009 (0.001)

*(a) Vega, 1991 *(b) Miranda, 2000 *(c) Miranda 2004b

Lo anterior muestra la disminución de dichos elementos contaminantes en las partículas, siendo este hecho un logro conjunto de la comunidad (autoridades, empresas y ciudadanos en general). Sin embargo, aún es necesario continuar las acciones para mejorar el aire de la ZMCM.

6 CONCLUSIONES.

Si bien existen estudios que han permitido obtener avances considerables en la calidad del aire de la ZMCM es necesario continuar con esfuerzos que alcancen un mejor resultado a los problemas de contaminación del aire, pues los altos índices de emisiones persistentes en la ciudad, originan una atmósfera cambiante en cuanto a sustancias contaminantes.

Uno de los contaminantes que requieren mayores esfuerzos en su investigación son los aerosoles atmosféricos, los cuales producen principalmente efectos nocivos en la salud humana, además de daño a edificios y monumentos, lluvia ácida y falta de visibilidad. Dentro de sus dimensiones más perjudiciales, son las de 10 μm y particularmente las de 2.5 μm , debido a que son capaces de penetrar el tracto respiratorio humano, formando su depósito.

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

Debido a las características en composición de los aerosoles atmosféricos, y a la información que puede obtenerse a partir de las técnicas analíticas basadas en el acelerador Peletrón del IF-UNAM, se ha encontrado que la aplicación en el estudio de los aerosoles presenta grandes ventajas. De esta manera, empleando la Técnica de Emisión de Rayos X inducida por partículas (PIXE), fue posible obtener los datos de composición elemental de las muestras de PM_{15} y $\text{PM}_{2.5}$ obtenidas mediante el monitoreo en tres zonas, correspondientes al norte, centro y sur de la ZMCM. Dicho análisis de PIXE permitió la identificación de 15 elementos en la mayoría de las muestras (Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se y Pb).

Así también, se compararon dichos resultados con estudios anteriores, encontrando ciertas similitudes en cuanto a las concentraciones elementales obtenidos vía PIXE. Si bien, esta técnica no permite observar la presencia de compuestos orgánicos y de elementos menores de número atómico (13), fue posible determinar que la suma de estos corresponde a casi el 70% del material colectado vía gravimétrica. Dicha información es consecuente a la obtenida por otros trabajos (Spurny, 1999; Miranda, 2004b; SMA-DF, 2002).

De igual forma, se buscó identificar posibles episodios durante el monitoreo, de esta forma se observó la presencia de S como componente del suelo, debido a la posible reacción del mismo para la formación de SO₂, ocasionado por las emisiones del volcán Popocatepetl durante el mes de Marzo del 2002 o influida además por combustibles (Jiménez, 2001). Esta presencia en el suelo fue corroborada con un microanálisis por sonda de electrones (EPMA) (Rosas, 2004), así como de compuestos de Cl y K, que pueden relacionarse con la contribución de polvos fugitivos provenientes del Lago de Texcoco.

Una vez medidas las concentraciones elementales en los aerosoles atmosféricos, mediante el método multivariado de análisis por componentes principales (APCA), y después de aplicarle una rotación *VARIMAX* normalizada, fue posible la interpretación de los resultados, identificando las principales fuentes que contribuyen a la contaminación de cada sitio, al asignar elementos que corresponden a un particular tipo de fuente. Además dicho método permite obtener información cuantitativa las contribuciones al total de la masa medida. De esta manera se indagó sobre la contribución de dichas fuentes, suponiendo que sus emisiones poseen ciertas características químicas, que permiten que sólo aparezcan en determinados compuestos observando así asociaciones que corresponden a diversas fuentes antropogénicas como asociaciones de tipo necesariamente industrial, o debidas al suelo y a combustibles.

Este estudio permitió observar diferencias fundamentales en las propiedades de los aerosoles producidos por las diversas fuentes. En general, los aerosoles naturales tienen dimensiones mayores que 2.5 µm, siendo en su mayoría aerosoles antropogénicos los menores a dicho tamaño. Además se evidenció la diferencia en cuanto a su composición química según el lugar de monitoreo y por consiguiente su fuente de emisión, situación que de alguna manera funciona como distintivo para atacar dicha zona particularmente.

Además, se realizó un análisis de cúmulos para obtener las asociaciones de elementos a las fuentes donde se correlacionan los elementos por sus fuentes de emisión, donde se puede observar la presencia de varios grupos o elementos correlacionados como S, V y Ni, producto de combustión de combustibles como diesel o combustóleo; K, Ca, Ti y Fe, producto de polvos fugitivos; Mn, Cu, Zn, Se y Pb provenientes de industrias; además de Cr y Cu, que aún no se tiene identificado su origen, pero posiblemente de tipo industrial. De tal forma que dio la posibilidad de corroborar la información del método de APCA, e incluso se asociaron las

fuentes con las PM_{10} , para observar su origen predominante en cada zona. Se puede señalar que se encontraron diferencias significativas en las concentraciones tanto elementales como de masa gravimétrica en los tres sitios estudiados. La zona sur presenta generalmente las menores concentraciones en ambas fracciones y por medio del análisis de cúmulos se encontró que la mayoría de estos contribuyentes son ocasionados por emisiones fugitivas de polvos. En el norte se muestran evidencias claras del origen industrial de las PM_{10} , como lo reporta la RAMA.

RECOMENDACIONES.

Es necesario aceptar de manera oficial, el aún proyecto de norma ambiental para proteger la salud de la población por exposición a $PM_{2.5}$. ($65 \mu\text{g}/\text{m}^3$, promedio de 24 horas y $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, promedio anual). Esto porque aparentemente dicho tamaño de partículas son las que han ocasionado mayores incrementos en daños a la salud tanto en morbilidad (aumento de casos en enfermedades respiratorias crónicas como síntomas asmáticos, bronquitis crónica, tos y reducción en la función pulmonar) y mortalidad (aumento en defunciones originadas por daños en el sistema respiratorio como cáncer de pulmón o causas de tipo cardiovascular) (Molina, 2002; Miranda, 2004a).

Debido a las todavía altas emisiones de S en todas las zonas y principalmente en las zonas Norte y Centro, es necesario dar una respuesta inmediata a este problema. Si bien representaría un costo económico considerablemente alto, se puede sugerir el cambio de gasolina y diesel, a alguna que presente menor cantidad de dicho elemento y la modificación de otros tipos de combustible, ya sea el cambio en algunos procesos de combustión a gas natural u otras fuentes alternativas de energía. Igualmente se plantea tener un mayor control y seguimiento al material combustible que se utiliza principalmente en las zonas industriales, además de la aplicación rigurosa de la normatividad ambiental en materia de contaminación del aire.

En el caso de otras emisiones particulares observadas en este trabajo, como la emisión de Se y la emisión de Cr y Cl, es necesario dar seguimiento a este tipo de análisis para obtener una información más confiable.

A partir de los párrafos anteriores es posible comprender, aunque de una forma sencilla, la utilidad que tienen las técnicas de origen nuclear en el estudio de los aerosoles atmosféricos. Puesto que permite análisis multielementales en corto tiempo, y con buena sensibilidad, es posible plantear el establecimiento de redes de monitoreo en gran escala, no sólo dentro de las ciudades, sino también en regiones remotas o centros de estudios particulares como hospitales o industrias. Otro trabajo específico, es la obtención de los perfiles de emisión dentro de las mismas fuentes. Como ejemplo, se puede pensar en industrias metalmeccánicas, cementeras, etc. Esto facilitará la identificación de las fuentes contribuyentes a un sitio particular en un modelo de receptor.

La búsqueda de soluciones a los problemas ya existentes en el aspecto de aerosoles atmosféricos, al igual que la prevención de otros futuros, requiere del dominio de técnicas analíticas de este tipo, las cuales, además, se conocen y manejan en México desde hace un largo tiempo.

Este trabajo muestra la importancia de conocer la composición de los aerosoles atmosféricos, así como las contribuciones de las fuentes mismas que representan una importante clave para buscar la reducción de sus emisiones, y para evitar que aparezcan nuevas fuentes sin regulación alguna. Desde luego, esto resultará en una mejora de calidad de aire en cualquier lugar que se pretenda incorporar estos estudios.

Por tal motivo es necesario continuar con los estudios para poder identificar puntualmente las posibles fuentes de emisión de donde provienen los aerosoles. Además, con base en estas investigaciones, los resultados obtenidos servirán como información para identificar los posibles daños a la salud humana.

APÉNDICE A.

A.1 Técnicas de Análisis de Aerosoles.

Hasta finales de la década de los sesenta, los métodos de análisis predominantes para evaluar el material particulado y los contaminantes gaseosos presentes en la atmósfera se limitaban al uso de técnicas como titulación, la colorimetría, la polarografía y la difracción de rayos X.

Con el paso del tiempo y con la aplicación de técnicas en desarrollo pertenecientes a otras áreas de la investigación, el análisis de contaminantes, alcanzó un carácter cada vez mas exhaustivo, profundo y preciso.

Un ejemplo de esto, son los avances de la Física nuclear, que desde los años de 1930 están muy ligados al desarrollo de los aceleradores de partículas. Estos instrumentos nos dan la posibilidad de obtener haces de partículas con una masa determinada y energía bien definida.

Su principio de operación radica en acelerar partículas cargadas aplicando un campo eléctrico constante generado por un electrodo de alta tensión llamado terminal. Este alto potencial, en el caso del acelerador de partículas electrostático tipo Peletrón (como el perteneciente al IF-UNAM), se produce con un proceso de doble aceleración de iones, debido al transporte de cargas eléctricas a la terminal mediante un rápido movimiento de una cadena o cinturón de barras metálicas y plásticas alternadas. La carga acumulada incrementa uniformemente la tensión de la terminal) [arqueometria].

Por otro lado, este dispositivo posee una fuente de iones negativos, externa al tanque del acelerador. Esta terminal atrae estos iones negativos proporcionándoles una energía eV , donde e es la carga del electrón y V es el potencial de la terminal. En el centro del tanque existe un convertidor de iones negativos en positivos llamados *stripper*, que puede ser de naturaleza de gas a baja presión o de una pequeña lamina de carbono. Estos iones positivos son acarreados por la terminal, por lo cual se suma una energía neV al haz de iones, siendo n el estado de carga del ion o el número de electrones que perdió (Miranda, 1996)a.

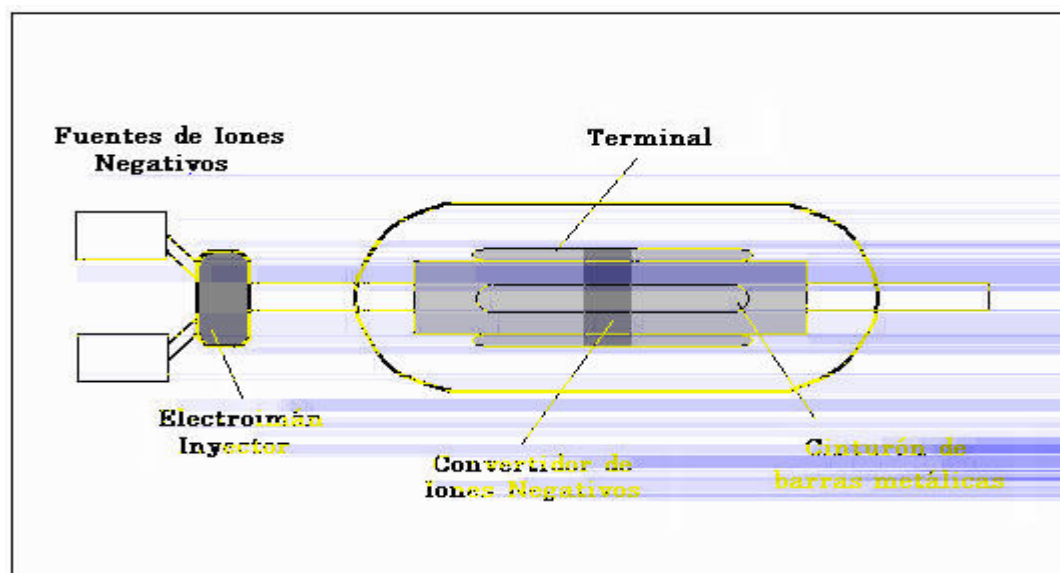


Figura A.1. Esquema de un acelerador tipo Peletrón.

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

De este modo, surgieron métodos (solo se profundiza en técnicas analíticas por análisis de iones) como la Espectrometría por Retrodispersión de Rutherford (conocida como RBS, por sus siglas en inglés), ocasionada cuando existen interacciones elásticas con el núcleo del átomo específico que puedan dispersar el haz de ion entrante en forma de colisiones. Análisis con reacciones nucleares (NRA), si el haz entrante interactúa con los núcleos produciendo otras partículas ligeras. Análisis por detección de retrocesos elásticos (ERDA), cuando se produce una colisión nuclear elástica, el análisis por dispersión elástica de protones (PESA), ocasionado cuando el haz de iones es dispersado en el mismo sentido donde fue irradiado, la emisión de rayos gamma inducida por partículas (PIGE), si existen interacciones inelásticas con el núcleo del átomo objetivo que produzcan rayos gamma al dispersar el haz de iones entrante y la emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE) (Respaldiza, 1997). Dentro de estas técnicas, algunas han sido frecuentemente utilizadas en los últimos para la caracterización de aerosoles (Tabla A.1), en particular el uso de estas se encuentra en función del elemento que se requiera cuantificar.

Tabla A.1. Características de las Técnica analíticas por haces de Iones en el estudio de aerosoles

Técnica analíticas por haces de Iones	Elementos a Cuantificar	Limite Inferior de Detección Sugerido
Emisión de Rayos X inducida por partículas (PIXE)	Elementos desde (Na hasta U)	1 ng/m ³
Emisión de Rayos gamma inducida por partículas (PIGE)	Elementos Ligeros (Li,B,F,Na,Mg,Al,Si)	50 ng/m ³
Análisis por dispersión Elástica de Protones (PESA)	análisis de Hidrógeno	20 ng/m ³
Espectrometría por Retrodispersión de Rutherford (RBS)	Elementos muy ligeros (C,N,O)	100 ng/m ³

En la figura A.2. se muestra esquemáticamente el principio de cada una de las técnicas basadas en haces iónicas, que pueden complementar los estudios, de tal forma que es posible obtener información de la mayoría de elementos de la tabla periódica y considerando que un haz de iones siempre incide y que el blanco siempre emerge algún tipo de radiación, característico a cada técnica.

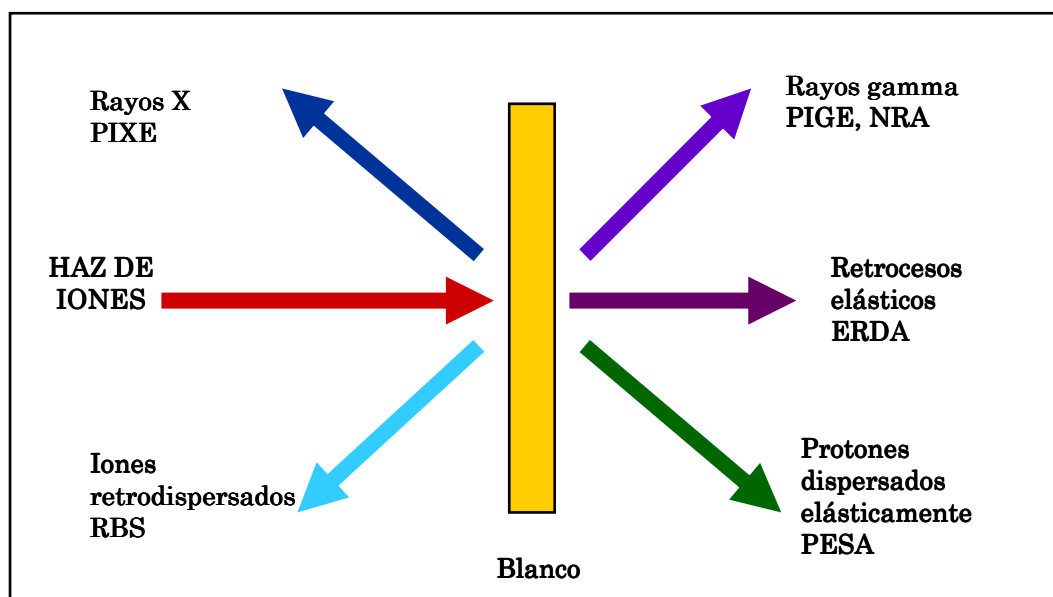


Figura A.2. Radiaciones emitidas por un blanco para cada una de las técnicas analíticas de origen nuclear

*Landsberger, 2004.

A.2 Técnica Nuclear. Emisión de Rayos X inducida por partículas (PIXE).

A medida que se han desarrollado la medición de los aerosoles atmosféricos, ha sido necesario conocer con mayor detalle, no sólo en conglomerado de partículas sino la identificación y contribuciones de los contaminantes en su estado elemental, es decir, la medida del contenido de cada elemento y su posible contribución al total de la masa medida. Por esta razón, su análisis debe de contar con una alta exactitud y sensibilidad. Esto resulta particularmente importante cuando se efectúan análisis con técnicas multielementales, como la emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE).

La técnica PIXE es un método de origen nuclear ampliamente utilizado en muchas ramas de la ciencia; una de ellas en el estudio de aerosoles atmosféricos, que ha generado buenos resultados en muchos lugares del mundo. Recientemente ha sido aceptada como técnica o método de Referencia, en la medición de material particulado por la *Enviromental Proteccion Agency (US-EPA)*.

El principio físico fundamental consiste en la ionización de las capas internas de un átomo blanco por la incidencia de un ion positivo, y la subsecuente desexcitación del átomo por el descenso de un electrón desde una capa superior para cubrir la vacante, con la emisión de un fotón de rayos X para eliminar el exceso de energía en el átomo. Para esto, se irradia el objeto con un haz de partículas cargadas, lo cual a nivel atómico tiene el efecto de expulsar algunos electrones de las capas más cercanas al núcleo de los átomos. Como consecuencia, los electrones de capas externas tienden a ocupar dichos lugares, emitiendo en el proceso rayos X que son característicos de cada átomo.

El tipo de rayos X emitidos y la intensidad de los mismos se asocia con la clase de elementos presentes (sólo son detectables aquellos elementos cuyo número atómico es superior al del Magnesio) y la cantidad en que se encuentran.

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

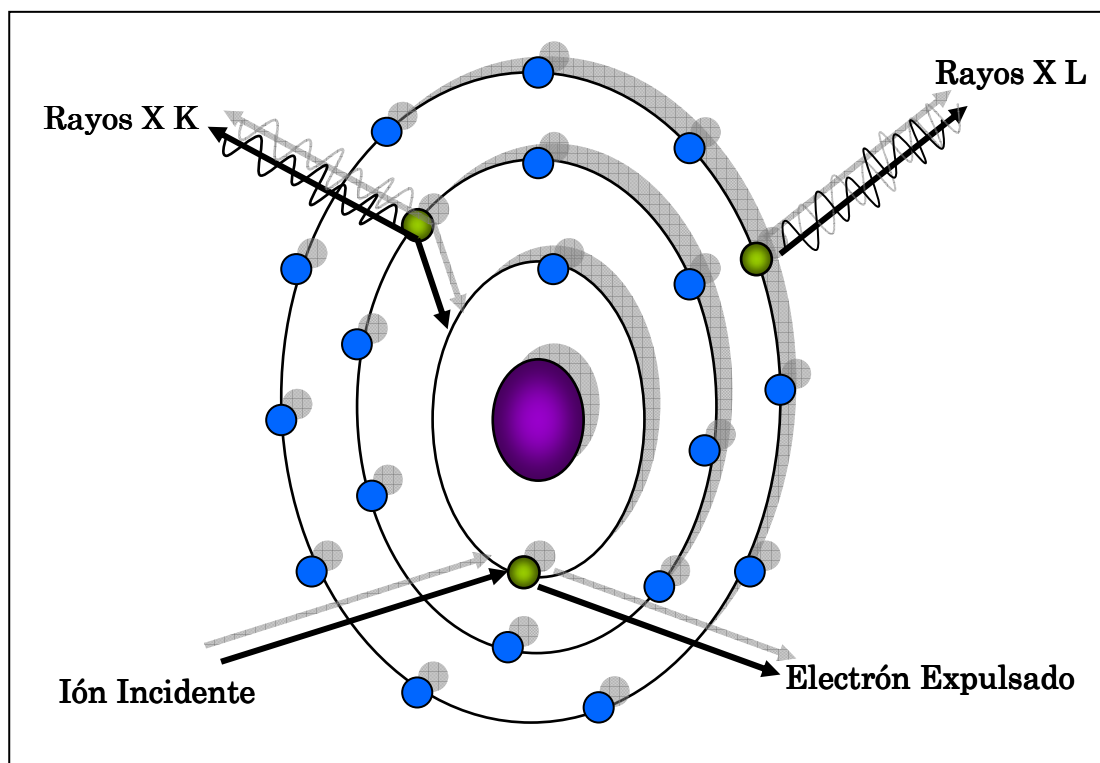


Figura A.3. Principio físico fundamental de PIXE.

*Lugo, 2004.

La técnica PIXE fue introducida por S.A.E. Johansson en 1970; desde entonces su uso se ha extendido a muchas disciplinas no sólo científicas sino también humanísticas como la antropología e historia del arte. El uso de esta técnica como método analítico se justifica principalmente por las ventajas que presenta, como la capacidad de detectar simultáneamente varios elementos, lo que la convierte en una técnica de análisis multielemental (Landsberger, 2004). Además, es una técnica no destructiva, es decir, no existen cambios considerables en la composición y estado de la muestra ocasionados durante el proceso analítico. En él, los especímenes se someten a una transferencia de calor moderada, equivalente a la pérdida de la energía del haz en él.

También proporciona una alta sensibilidad, que permite realizar mediciones hasta de algunos microgramos del elemento por cada gramo de muestra (ppm), ideales para el análisis de aerosoles atmosféricos. Presenta igualmente una alta rapidez en su análisis.

A.2.1 Ionización.

Uno de los fenómenos fundamentales que se debe conocer en esta técnica es la ionización de los átomos, la cual se refiere a que cuando una partícula con carga penetra sobre un material, produce la remoción de electrones de los átomos que componen al material. De tal forma que cuando esta partícula cargada pasa cerca de los electrones, reciben un impulso debido a la interacción Coulombiana (Johansson, 1988). Como consecuencia de esta interacción dependerá que el electrón salga expulsado del átomo y se produzca el fenómeno llamado ionización.

La partícula cargada puede seguir viajando a través del material, pero su energía habrá disminuido debido a que transmitió parte de ella al electrón.

A.2.2 Rayos X característicos

Al proceso en el cual, los fotones de rayos X característicos que se producen después de la ionización, y debido a la tendencia natural de los electrones a acomodarse para dejar al átomo en su estado de energía más bajo o base, llenarán rápidamente la vacante creada, en particular los electrones de niveles superiores. A esta energía liberada en la transición del estado excitado al estado base traducida en fotones se les conoce como rayos X característicos (Miranda, 1996)a.

Si el electrón de una capa externa con una energía E_x , ocupa una vacante en una capa interna con una energía E_i , se emite un fotón característico de energía.

$$E_{xi} = E_x - E_i$$

Debido a la existencia de niveles de energía discretos en un átomo, el electrón expelido en el proceso puede corresponder a diferentes capas, al igual que el electrón que ocupa la vacante. Por lo tanto es posible que el electrón que llena la vacante pueda provenir de diferentes subcapas, lo cual resulta válido siempre y cuando sea congruente con las reglas de selección en transiciones atómicas.

Si la vacante se crea en la capa **K** del átomo, entonces se libera un fotón **X K** característico cuando la vacante se ocupa. La probabilidad de transición de cada línea hace que aparezca una cierta cantidad de líneas **K**, de líneas **L**, de líneas **M**, etc.

La línea **K** más intensa será la línea **K α** y la siguiente la **K β** . Cada una de estas líneas está a su vez compuesta de cierto número de transiciones, que se reconocen por subíndices (1,2...), de tal forma que se denota la existencia de las líneas **K α ₁**, **K β ₁**, **K α ₂**, **K β ₂** etc.

En la figura A.4 se muestra la nomenclatura llamada *Siegbahn*, en ella se puede observar que la máxima energía que se puede producir de un fotón de la serie **K**, es cuando la vacante, la ocupa un electrón libre y la correspondiente energía del fotón es entonces la energía de enlace de la capa **K**. Las vacantes creadas en las capas más externas debido al electrón caído en la capa **K**, se llenarán subsecuentemente y se emitirán los rayos característicos de las series **L**, **M**, **N**, etc. La energía aumenta en función del número atómico de los elementos.

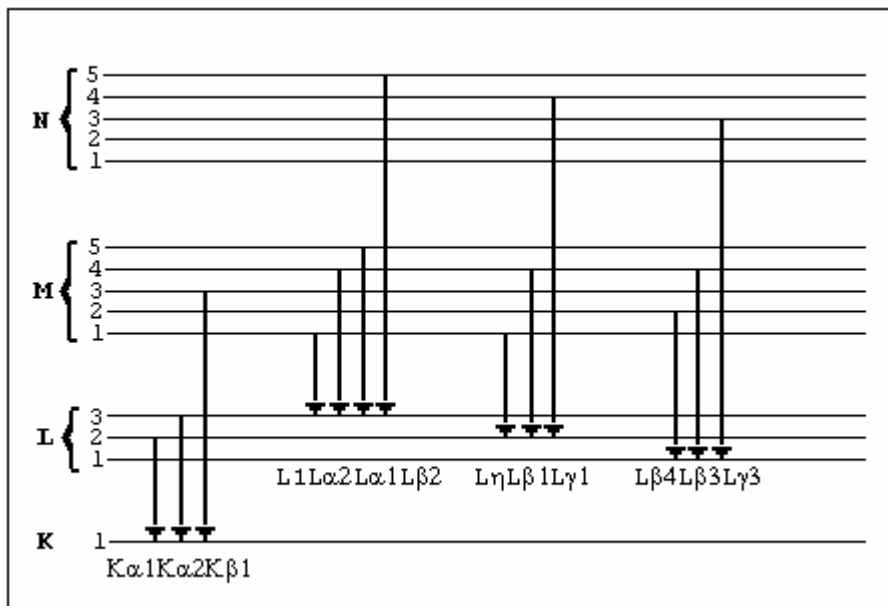


Figura A.4. Transiciones atómicas para el análisis con PIXE
*Lugo, 2004.

De esta forma los rayos X característicos emitidos de la muestra se superpondrán a un continuo, originando un espectro compuesto de muchas líneas de rayos X característicos. El principal parámetro analítico (concentración mínima detectable) se determina por el cociente de intensidad entre las líneas características y el fondo continuo.

A.2.3. Sección Eficaz de Producción de Rayos X

La sección eficaz de producción de rayos X se define como la probabilidad de producir los rayos X característicos por la incidencia de las partículas cargadas. Existen varios modelos para su predicción. Sin embargo el que más se acerca a los resultados experimentales es la aproximación ECPSSR (Miranda, 1996). La sección eficaz es una magnitud física que depende del proyectil, su energía de incidencia y del átomo específico. Para las líneas K se relaciona con la probabilidad de ionizar el átomo o sección eficaz de ionización, a través de la ecuación:

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

donde $\sigma_{x,i}$ es la sección eficaz de producción de rayos X, $\sigma_{I,K}$ es la sección eficaz de ionización, ω_K indica la producción de fluorescencia y P_i es la intensidad relativa a posibles transiciones que producen radiación en la línea i.

Así mismo:

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

A.2.4. Instrumentación para PIXE

El dispositivo requerido para la técnica de PIXE, es representado en el esquema A.5. de acuerdo a este, se produce un haz de partículas con energía de incidencia E_0 , colimado por un sistema electro-óptico, proveniente de un acelerador electrostático bombardea la muestra con un ángulo de incidencia θ_i con respecto a la normal a la superficie de la muestra. La muestra está compuesta por elementos $k = 1, 2, \dots, n$, con correspondiente número atómico Z_k y una concentración relativa dada por $C(Z_k)$. El número de partículas incidentes para una cierta concentración acumulada se determina con un integrador de corriente

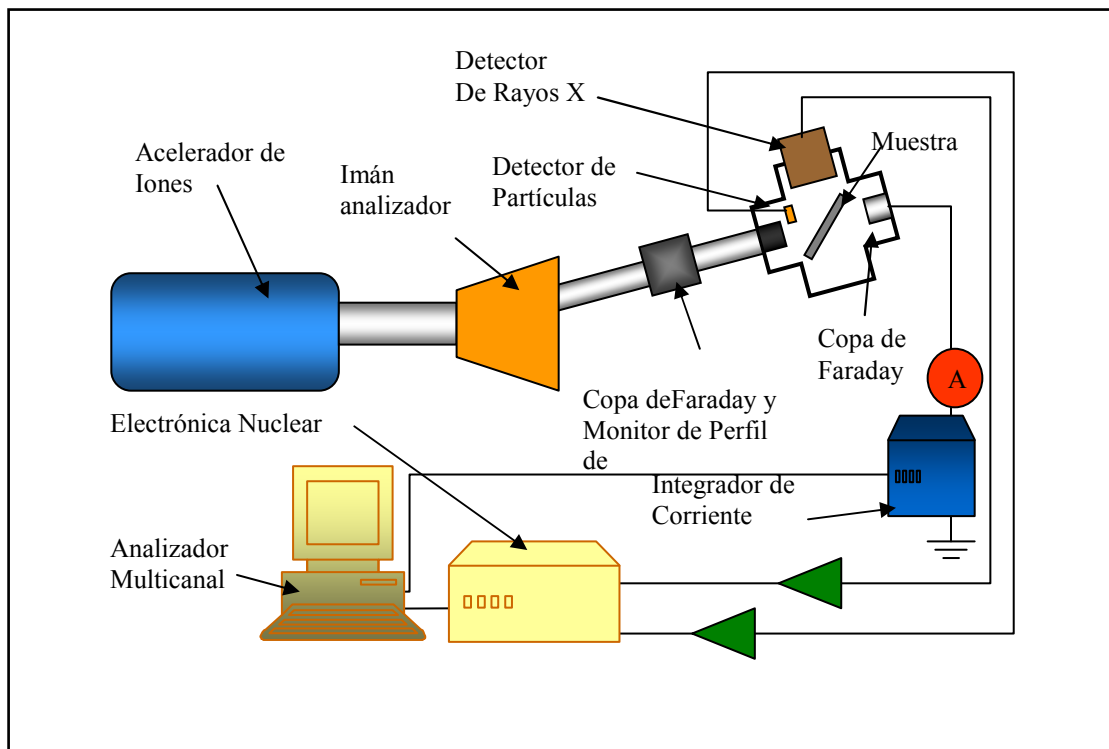


Figura A.5. Representación esquemática del dispositivo empleado en PIXE.

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

A.6.), específicamente un preamplificador, un amplificador, un analizador multicanal y una computadora que almacena la información.

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

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

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

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

La cámara de irradiación está construida en acero inoxidable y se encuentra al alto vacío, hecho mediante una bomba turbomolecular, trabajando a una presión típica de 10^{-5} torr.

Entre el vacío de la cámara y el detector de rayos X hay una ventana de Mylar de 12 ± 2 μm de espesor. Las muestras se montan en una regleta de aluminio, que permite colocar hasta 6 muestras por turno, y deslizable verticalmente. El diámetro del haz puede variar entre 1 mm y 5 mm, según el tipo de estudio deseado (normalmente 5 mm para los filtros obtenidos con el SFU). Para la aplicación de las otras técnicas es necesario montar otros detectores. (Miranda, 1996).

Con la finalidad de efectuar el análisis elemental, se siguen los procedimientos descritos enseguida.

A.2.5. Montaje de las muestras.

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

Ahí las señales se cuantifican y ordenan por su energía para producir el espectro correspondiente, lo que no es más que una representación gráfica de la cantidad de pulsos que se reciben de cada tipo de energía. Como se ha mencionado, cada elemento emite un tipo característico de rayos X, que están en un cierto intervalo de niveles de energía. Así la aparición de pulsos en un intervalo determinado en el espectro, delata la presencia de un elemento específico y la cantidad de pulsos que se reciben de cierto nivel de energía permite determinar la proporción en que se encuentra el elemento.

A.2.6. Calibración del sistema de detección de rayos X

El sistema de detección de rayos X se calibra mediante la irradiación con un haz de protones (con energías típicas de entre 2.0 MeV y 2.5 MeV) de patrones elementales en forma de película delgada marca MicroMatter (Deer Harbor, WA, EUA). Las películas son de un espesor aproximado de $(50 \pm 5\%) \mu\text{g}/\text{cm}^2$, depositadas sobre Mylar de 3.5 μm de espesor. Los compuestos de las películas son: Al, SiO, GaP, CuS, NaCl, KI, CaF₂, ScF₃, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Bi, CsBr, Au, Pb, Bi y TiCl. Con estos patrones se obtienen curvas de respuesta del sistema de detección (en unidades de número de fotones de

rayos X de un pico particular por cada microcoulomb del haz de iones y por cada $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ del elemento en cuestión, como función de su número atómico). Los últimos cuatro se usan para una curva basada en líneas L alrededor del Pb, mientras que el resto se refiere a una curva de líneas K.

En la figura A.6, muestra una curva de sensibilidad típica para estas últimas líneas. Para obtener una curva de sensibilidad apropiada es conveniente tomar tres espectros por elemento y se calcula la media.

El espectro es obtenido al graficar en número de fotones de rayos X como función de su energía, presentada según la posición del pico en el espectro perteneciente a cada elemento presente en la muestra irradiada. El número de cuentas es ese pico corresponde a la cantidad del elemento en la misma. Un espectro característico se muestra en la figura A.7.

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

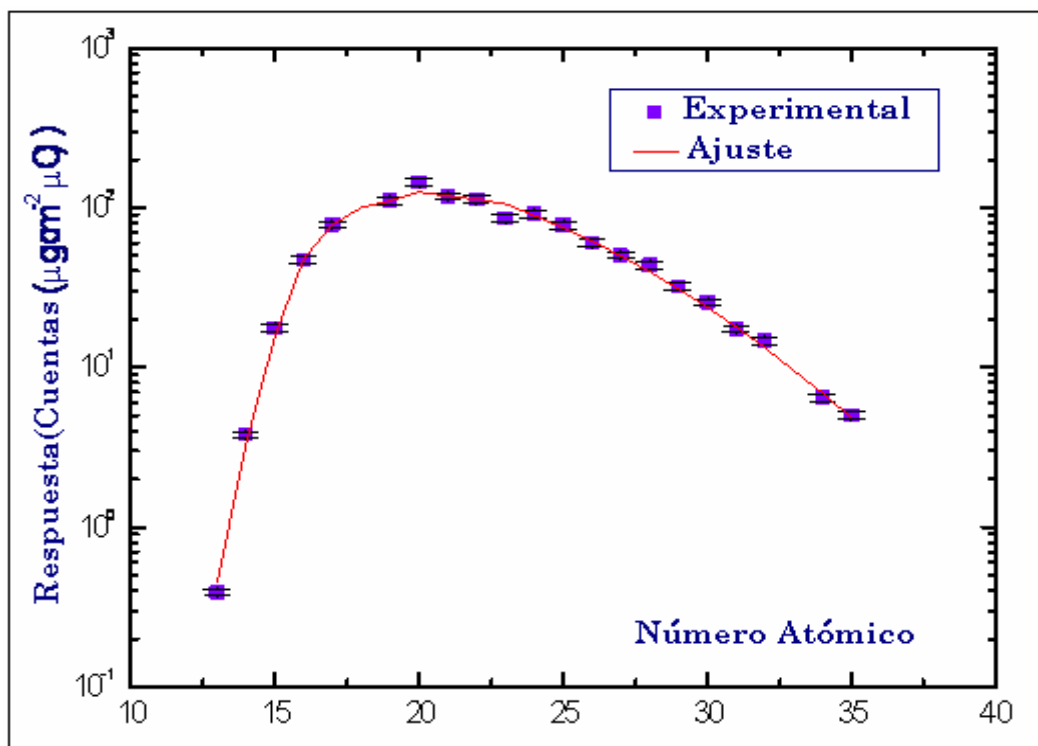


Figura A.6. Curva de respuesta típica del sistema de detección de rayos X, en función del número atómico, para líneas K.

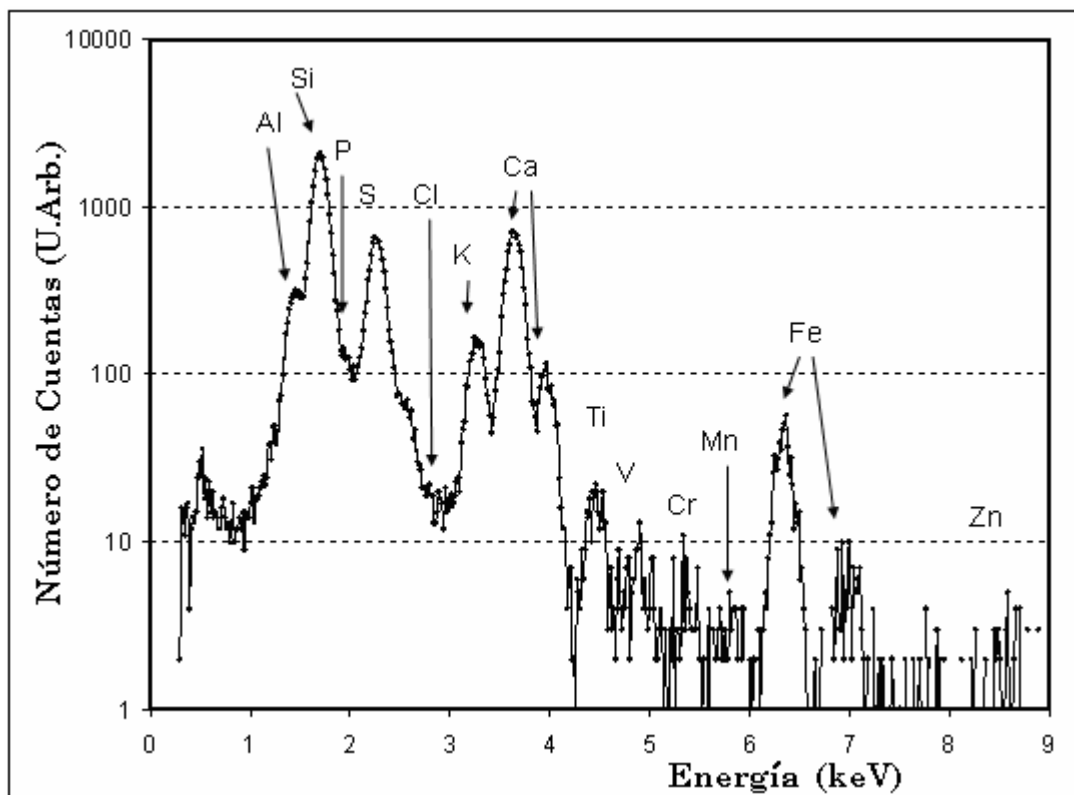


Figura A.7. Espectro Característico de PIXE.

A.2.7. Programa AXIL

Los espectros colectados se analizan mediante el programa de cómputo QXAS/AXIL, desarrollado por el Organismo Internacional de Energía Atómica. Con dicho programa se obtiene la deconvolución de los espectros de rayos X por dispersión de energía obtenidos por medio de (PIXE) ó de Fluorescencia de Rayos X (XRF). Esto a partir de la obtención del área bajo la curva para cada pico del espectro, (de fondo continuo de rayos X y de forma aproximadamente gaussiana, visto en el esquema A.8.), representado en forma de número de cuentas, en una localización particular de energía para cada elemento. Es decir, permite establecer el fondo del espectro para que el área bajo cada pico sea sólo la que corresponde al elemento en cuestión.

También es posible seleccionar una región en particular para determinar sólo los posibles elementos identificados en la muestra. Además, permite hacer un ajuste de la radiación de fondo de rayos X, mediante la sustracción de un espectro de un filtro sin exponer, también llamado blanco, de tal modo que se obtiene una corrección al espectro.

REFERENCIAS.

Aldape F., Flores M. J.

Source Apportionment of fine Airborne Particulate Matter collected in the Mexico City Metropolitan Area, International Journal of PIXE. Vol. (14) 147-160, (2004).

Barrera V. A.

Tesis de Licenciatura (Facultad de Química, UNAM, México, 2002).

Beaton S. P., Bishop G.A., Stedman D. H.

Emission Characteristics of Mexico City Vehicules. Journal of the Air & Waste Management Association. Vol. (42) 1424-1429, (1992).

Bounicore A., Davis W.

Air Pollution Engineering Manual (Van Nostrand Reihold, E.U.A., 1992).

Braga A. L., Zanobetti A., Schwartz J.

Journal of Occupational Enviromental. Med. Vol. (43), (2003).

Bravo A.H.

Variation of different pollutants in the atmosphere of Mexico City. Journal of the Air Pollution Control Association. Vol. (10) 447-449, (1960).

Bravo A. H., Sosa E. R., Torres J. R.

Los Criterios y Metodologías para medir la Calidad del Aire. “La Contaminación Atmosférica en México, sus causas y efectos en la Salud”. Comisión Nacional de Derechos Humanos, México, (1992).

Buffle J., Van Leeuwen H. P.

Enviromental Particles (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry). Vol. (I). (E.U.A.,1993).

Cahill A. T., Eldred A. R., Feeney P., Beveridge P., Kent L. W.

The Stacked Filter Unit Revisited. Air Quality Group, Crocker Nuclear Laboratory University of California, Davis, CA. (E.U.A., 1979).

Cahill A. T.

Manual on Aerosol Analysis Via Stacked Filter Units. Air Quality Group, Crocker Nuclear Laboratory University of California, Davis, CA. (1979).

Cahill A. T., Eldred A. R., Barone J., Ashbaugh L.

Ambient Aerosol Sampling with Stacked Filter Units. Air Quality Group, Crocker Nuclear Laboratory University of California, Davis, CA. 95616. (1979).

Casarett S. D.

Toxicology, The Basic Science of Poisson.(Mc Graw Hill, E.U.A., 1996).

- Chow J. C.
Journal of the Air & Waste Management Association. Vol. (45) 345-360, (1995).
- Cooper D. C., Alley F.C.
Air pollution Control, A design Approach (Waveland Press, Inc. E.U.A., 1994).
- Corbitt A. R.
Standard Handbook Enviromental Engineering. (Mc Graw Hill, E.U.A., 1990).
- Crespo-Sosa I.
Tesis de Licenciatura. (Facultad de Química, UNAM, México, 1997).
- Darlington R. B.
Factor Analysis, Review of Educational Research (E.U.A., 1993).
- Díaz R.V., Aldape F., Flores M J.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B Vol. (189) 249-253, (2002).
- Donn W.
Meteorology (Mc Graw Hill, E.U.A., 1965).
- Espinosa A. A.
Tesis de Licenciatura (Facultad de Química, UNAM, México, 2004).
- Figueruelo E. Juan., Martín M. D.
Química Física del Medio Ambiente (Reverté México, 2001)
- Feldman L.C., Mayer J.W.
Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis (North Holland, Nueva York, 1986)
- Friedlander S. K.
Chemical Element Balances and Identification of Air Pollution Sources, Enviromental Sci. Technol. (E.U.A., 1973).
- Galindo O. S.
Tesis de Licenciatura (Facultad de Química, UNAM, México, 2004).
- Garza G.
Uncontrolled Air Pollution In Mexico City. Cities Vol. (13) 315-328, (1996).
- Godish T.
Air Quality (Lewis Publishers, E.U.A., 2004)
- Godish Thad.
Indoor Air Pollution Control (Lewis Publishers, E.U.A., 1989).
- Hair Jr. J. F., Anderson R. E., Tatham R. L., Black W. C.
Multivariate Data Analysis (Prentice Hall, E.U.A., 1995).

- Heinke W. G., Henry J. G.
Ingeniería Ambiental (Prentice Hall, México, 1999).
- Heck R., Farrauto R.
Catalytic Air Pollution Control, Comercial Technology (Van Nostrand Reinhold, E.U.A., 1995).
- Hinds W. C.
Aerosol Technology. Properties Behavior and Measurement of Airborne Particles (John Wiley and Sons Inc., E.U.A., 1999)
- Hocken B. M.
Handbook of Chemical Technology and Pollution Control (Academia Press, E.U.A., 1998).
- Hopke K. P.
Receptor modelling for Air Quality Management (Elsevier, E.U.A., 1991).
- Jiménez Cisneros B.
La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnologías apropiadas. (Limusa, México, 2001).
- Johansson, S.A.E., Campbell J.L.
PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis (John Wiley and Sons, Chichester, 1988).
- Kline P.
An easy guide to Factor Analysis. (Routledge, Great Britain, 1994).
- Kreysig P.
Introducción a la Estadística Matemática (Limusa, México, 1985)
- Lannefors H., Carlsson L. E.
Comparison of some Ambient Aerosol Samplers in combination with PIXE Analysis. X-Ray Spectrometry. Vol. (12) 138-147, (1983).
- Lawrence H. K., Walker M. M.
Handbook of Air Toxics, Sampling, Analysis and Properties (Lewis Publishers, E.U.A., 1995).
- Licht W.
Air Pollution Control Engineering. Basic Calculations for Particle Collection (Marcel Dekker, E.U.A., 1980).
- Lockerham G. L., Shane S. B.
Basic Environmental Toxicology, (CRC Press, E.U.A., 1994).
- Landsberger S., Creatchman M.
Elemental Analysis of Airborne Particles (Gordon and Breach Science Publishers, E.U.A., 2004).

- Lodge Jr. J.
Methods of Air Sampling and Analysis (Lewis Publishers, E.U.A., 1989).
- López-Suárez A.
Análisis de Aerosoles Atmosféricos en el Suroeste de la Ciudad de México Utilizando Técnicas de Origen Nuclear. (Facultad de Ciencias, UNAM, México, 1996).
- Lugo M.F.
Tesis de Doctorado. Secciones Eficaces de producción de rayos X-l por impacto de iones pesados sobre tierras raras. (U.A.E.M México, 2004).
- Madronich S., Flocke F., Orlando J., Atlas E.
MIRAGE-Mex: Mexico City Pollution Outflow Experiment. Science Overview Doc., 2004.
- Maenhut W., Cafmeyer J.
Journal of Trace Microprobe Techniques. Vol. (5) 135-158, (1987).
- Masters M. G.
Introducción to Environmental Engineering and Science (Prentice Hall, E.U.A., 1991).
- Miranda J., Zironi E., Michaelian K.
Notas del Primer Curso Regional sobre aplicaciones de los Aceleradores de Partículas. (IFUNAM, México, 1993)b.
- Miranda J., Cahill T.A., Morales R., Aldape F., Flores M., Diaz R.V.
Determination of elemental concentrations in atmospheric aerosols in Mexico City using Proton Induced X-Ray Emission, Proton Elastic Scattering and Laser Absorption. Vol. (28) 2299-2306, (1994)
- Miranda J.
Técnicas Analíticas de Origen Nuclear: Un Curso Introductorio (Instituto de Física, UNAM, México, 1996)a.
- Miranda J., Andrade E., López Suarez A., Ledesma R., Cahill T.A., Wakabayashi P.H.
A Receptor model for Atmospheric Aerosols from a Southwestern site in Mexico City. Atmospheric Environmental. Vol. (30) 3471-3479, (1996)b.
- Miranda J.
Studies of Atmospheric Aerosols in large urban areas using PIXE: an Overview. Nucl. Instr. And Meth B, Vol. (109) 439-444., (1996)c.
- Miranda J.
Modelos de Receptor para Aerosoles Atmosféricos México, 1996)d.
- Miranda J., Rodríguez L., de Lucio O. G.
A New Beam Line for Characteristic X-Ray Experiments at the Pelletron Accelerator. Rev. Mex. Fís., Vol. (46) 365-372, (2000)a

- Miranda J., Crespo I., Morales M. A.
Enviromental Science and Poll. Res. Vol. (7) 14-18, (2000)b.
- Miranda J.
Evaluación de la Incertidumbre en los Datos Experimentales (Instituto de Física, UNAM, México, 2001).
- Miranda J., Barrera V., Espinoza A., Alfaro Moreno E., García-Cuellar C., Osornio Vargas A. R.
PIXE Analysis of Atmospheric Aerosols related to their Cytotoxic and Genotoxics Effects (2004)a.
- Miranda J., Barrera V., Espinoza A., et al.
PIXE Analysis of Atmospheric Aerosols from Three sites in Mexico City, Nuclear Instruments and Methods B. 219-220, 157-160 México (2004)b.
- Molina L. T., Molina M. J.
Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2002)
- Ness S.
Air Monitoring for Toxic Exposures (Van Nostrald Reinhold, E.U.A., 1991).
- Paredes-Gutiérrez R, López-Suárez A, Miranda J, Andrade E, González JA. Rev. Int. Contaminación Ambiental. Vol. (13) 81. (1997)
- Parker C. R.
Aerosol Science and Technology (Mc Graw Hill, E.U.A., 1993).
- Patnaik P.
A Compressive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances (Van Nostrald Reihold, E.U.A., 1992).
- Perry H. R.
El Manual del Ingeniero Químico. (Mc Graw Hill, México, 1992).
- Raga G. B., Baumgardner D., Castro T., Martínez-Arroyo A., Navarro-González R.
Atmospheric Enviromental. Vol. (35) 4041, (2001)
- Respaldiza M.A., Gómez-Camacho J.
Applications of Ion Beam Analysis Techniques to Arts and Archaeometry (Secretariado de Publicaciones del a Universidad de Sevilla, 1997)
- Rosas Pérez I., Ruiz Suárez G., Raga G, Miranda J., Oleschko C., Castillejos M., Retama Hernández A., Osornio Vargas A. R.
Evaluation of the relationship composition-toxicity of PM₁₀, and PM_{2.5} in three zones of Mexico City, Final Report to Comisión Ambiental Metropolitana and Massachusetts Institute of Technology. UNAM: Mexico City, 2004.

- Schnoor J.
Environmental Modeling. Fate and Transport of Pollutants in Water, Air and Soil. (John Wiley, E.U.A., 1996).
- Seinfeld J. H.
Contaminación Atmosférica. Fundamentos Físicos y químicos (Mc Graw Hill, España, 1978).
- Sell N. J.
Industrial Pollution Control: Issues and Techniques (Van Nostrand Reinhold, E.U.A., 1992).
- Serrano R. O., Ponciano-Rodríguez G.
La Situación Ambiental en México (PUMA-UNAM, México, 1996).
- Seung S. P., Young J. K.
Source contributions to fine particulate matter in an urban atmosphere. Chemosphere Vol.(59) 217-226 (2005)
- Shapiro B. A., Harrison R. A., Trout C. A.
Aplicaciones Clínicas de la Terapéutica Respiratoria. (Prensa Medica Mexicana, México, 1987).
- Spedding D. J.
Environmental Toxicants Humans Exposures and their Health Effects (Morton Lippmann, E.U.A., 1992).
- Spurny K. R.
Analytical Chemistry of Aerosols (Lewis Publishers, E.U.A., 1999).
- Spurny K. R.
Aerosol Chemical Processes in the Environment (Lewis Publishers, E.U.A., 2000).
- Stern A.
Air Pollution Vol. I-VII (Academic Press, E.U.A., 1986).
- Thurston G, D., Spengler J.D.
Atmospheric Environment. Vol. (19) 9-25, (1985)
- Vega E, García I, Apam D, Ruiz M. E, Barbiaux M.
Journal of the Air & Waste Management Association. Vol. (47) 47-524, (1997)
- Vega E., Mugica V., Reyes E., Sánchez G., Chow J.C., Watson J. G.
Atmospheric Environmental. Vol. (35) 4033. (2001).
- Vega E, Reyes E., Ruiz H., García J., Sánchez G., Martínez-Villa G., González G., Chow J.C., Watson J.G.
Journal of the Air & Waste Management Association. Vol. (54) 786-798, (2004).
- Wackerly D. D., Mendenhall III, W.
Estadística Matemática con Aplicaciones. (Thompson, E.U.A., 2002).

Wark K., Warner C. F., Davis W. T.
Air Pollution, Its Origin and Control (Addison-Wesley, E.U.A., 1998).

Warner M.
Análisis de los Contaminantes del Aire (Paraninfo, España, 1981).

West J.B.
Fisiología Respiratoria (Argentina, 1989).

Constitución política de los Estados Unidos Mexicanos. (Porrúa, México, 1998)

Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (México 1998).

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

Guía Norteamericana de respuesta en caso de emergencia (Mc Graw Hill, E.U.A., 1996).

Statistica/W (Stasoft, Tulsa, Oklahoma, 1993)

Environmental Protection Agency. EPA Speciate V3.2.2002
<http://www.epa.gov.ttn/chief7software/speciate7> [23/06/2004]

Secretaría del Mar y Recursos Naturales. <http://www.semarnat.gob.mx> [1/2/2005]

Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal. <http://www.sma.df.gob.mx> [1/5/2005]