

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra

Centro de Ciencias de la Atmósfera



Espectrotermografía de aeropartículas en la ciudad de México

Tesis

Que para obtener el grado de Doctor en Ciencias en Física de la  
Atmósfera

Presenta

Óscar Augusto Peralta Rosales

Dirigida por:

Darrel Baumgardner Gibson

México, DF

septiembre 2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

A Bruno

# Contenido

Resumen	6
1. Introducción	7
1.1 Aeropartículas	7
1.1.1 Efectos tóxicos de las aeropartículas	9
1.2 Técnicas térmicas de análisis de carbono	11
1.2.1 Análisis de emisión de gases (EGA)	13
1.2.2 Reacciones y cinética en la técnica de análisis térmico	14
1.2.3 Especies termográficas que contienen carbono	15
Carbono total (CT)	15
Carbono inorgánico (CI)	16
Carbono orgánico (CO)	16
Carbono negro (CN)	17
Carbono elemental (CE)	17
Carbono grafítico (CG)	18
Hollín	18
1.2.4 Interacción de especies químicas en análisis termográficos	19
1.3 Hipótesis	20
1.3 Objetivo	21
2. Procedimientos e instrumentación	22
2.1 Descripción del equipo	22
2.1.1 Impactador MOUDI	22
2.1.2 Evolved Gas Analyzer - EGA	23
2.2 Preparación de las muestras	27
2.2.1 Preparación de sustratos y cápsulas	27
2.2.2 Termogramas de compuestos orgánicos	27
2.2.3 Termogramas de emisiones de motores de diesel y gasolina	28
2.2.4 Muestras ambientales	28
Facultad de Estudios Superiores Iztacala (IZ)	29
Centro de Salud Luis Ruiz - Merced (MR)	30
Centro de Ciencias de la Atmósfera - Ciudad Universitaria (CU)	31

2.3 Validación de datos	32
2.3.1 Calibración del EGA	32
2.3.2 Propagación de errores	36
2.4 Espectrotermografía (comparación y descomposición de termogramas)	38
3. Resultados	40
3.1 Análisis termográfico de muestras de laboratorio	41
3.1.1 Termogramas de compuestos orgánicos	41
3.1.2 Termogramas de emisiones de diesel y gasolina	46
3.2 Análisis termográfico de muestras de campo	49
3.2.1 Contenido de carbono	49
3.3 Espectrotermografía	53
3.3.1 Termogramas patrón	53
3.3.2 Descomposición de termogramas	56
3.3.3 Tipos de carbono	72
4. Análisis de resultados	74
4.1 Termogramas de laboratorio	74
4.2 Termogramas patrón	75
4.3 Descomposición de termogramas	79
4.4 Tratamiento previo de las muestras	80
4.5 Comparación de patrones	82
5. Conclusiones	84
5.1 Comprobación de la hipótesis	84
5.2 Limitaciones operativas del equipo y de la campaña	85
5.3 Propuestas	88
6. Anexo 1 (calibración del Evolved Gas Analyzer)	90
6.1 Calibración de las partes del equipo	92
6.2 Calibración del LI-6252 con el controlador de flujo LI-670	93
6.3 Calibración con analitos	93
7. Anexo 2 (carteles, congresos y publicaciones)	100
7.1 Carteles	100
7.2 Participaciones en congresos	100

## Tablas

Tabla 1.1 Técnicas de análisis térmicos	12
Tabla 1.2 Especies de carbono que detecta la técnica de EGA	19
Tabla 2.1 Parámetros de operación del EGA	26
Tabla 2.2 Calendario de muestreo de la campaña	29
Tabla 2.3 Termograma promedio de los blancos de campo y estadísticas básicas	34
Tabla 2.4 Calibración del EGA con el estándar NIST SRM 1649a	35
Tabla 2.5 Intervalo de operación y precisión de los instrumentos	36
Tabla 2.6 Propagación de errores (RSS) en el equipo	37
Tabla 3.1 Propiedades de los compuestos orgánicos	42
Tabla 3.2 Temporada, lugar y hora de recolección de las muestras validadas	51
Tabla 3.3 Masa, carbono total y fracción de carbono en las muestras	52
Tabla 3.4 Porcentaje de concordancia, bondad de ajuste normalizada ( $\chi^2_*$ ) y coeficiente de correlación (r) de los patrones más importantes de cada subgrupo	56
Tabla 3.5 Espectrotermografía del patrón primario 1 – 10 $\mu\text{m}$	58
Tabla 3.6 Espectrotermografía del patrón primario 0.56 $\mu\text{m}$	59
Tabla 3.7 Espectrotermografía del patrón primario 0.32 $\mu\text{m}$	60
Tabla 3.8 Espectrotermografía del patrón primario 0.18 $\mu\text{m}$	61
Tabla 3.9 Espectrotermografía del patrón secundario 1 – 10 $\mu\text{m}$	62
Tabla 3.10 Espectrotermografía del patrón secundario 0.56 $\mu\text{m}$	63
Tabla 3.11 Espectrotermografía del patrón secundario 0.32 $\mu\text{m}$	64
Tabla 3.12 Espectrotermografía del patrón secundario 0.18 $\mu\text{m}$	65
Tabla 3.13 Espectrotermografía de diesel	66
Tabla 3.14 Espectrotermografía de referencias de gasolina	69
Tabla 4.1 Características de los termogramas que pertenecen a los patrones	79
Tabla 6.1 Estadísticas de los análisis de KHP a 35 °CPM (°C min <sup>-1</sup> )	96
Tabla 6.2 Factor de recuperación y rezago térmico por tasa de calentamiento	99

## Figuras

Figura 2.1 Corte transversal de dos etapas del MOUDI	23
Figura 2.2 Diagrama de operación del EGA	24
Figura 2.3 Curva de calibración de CT con el estándar SRM 1649a	35
Figura 3.1 Termogramas normalizados de sustancias orgánicas	43
Figura 3.2 Termogramas normalizados de sustancias orgánicas (continuación)	44
Figura 3.3 Suma algebraica de termogramas. En las imágenes inferiores, la línea sólida representa el análisis de la mezcla y la punteada la suma algebraica de termogramas de las sustancias individuales	45
Figura 3.4 Termogramas de emisiones de diesel y gasolina, según diámetro aerodinámico	47
Figura 3.5 Fracciones de carbono de emisiones de diesel y gasolina, según el diámetro aerodinámico de partículas	48
Figura 3.6 Histograma de frecuencia del carbono total de las muestras recolectadas en campo	50
Figura 3.7 Patrones de termogramas con carbono total debajo del límite de cuantificación (LOD). Los termogramas se agruparon según el diámetro aerodinámico de las partículas. Los porcentajes indican la concordancia del patrón al grupo	54
Figura 3.8 Patrones de termogramas con carbono total arriba del límite de cuantificación (LOQ), agrupados por diámetro aerodinámico de partícula. Los porcentajes indican la concordancia para cada grupo	55
Figura 3.9 Espectrotermografía de patrón primario (1 – 10 $\mu\text{m}$ )	58
Figura 3.10 Espectrotermografía de patrón primario (0.56 $\mu\text{m}$ )	59
Figura 3.11 Espectrotermografía de patrón primario (0.32 $\mu\text{m}$ )	60
Figura 3.12 Espectrotermografía de patrón primario (0.18 $\mu\text{m}$ )	61
Figura 3.13 Espectrotermografía de patrón secundario (1 – 10 $\mu\text{m}$ )	62
Figura 3.14 Espectrotermografía de patrón secundario (0.56 $\mu\text{m}$ )	63
Figura 3.15 Espectrotermografía de patrón secundario (0.32 $\mu\text{m}$ )	64
Figura 3.16 Espectrotermografía de patrón secundario (0.18 $\mu\text{m}$ )	65

Figura 3.17 Espectrotermografía de diesel, diámetro aerodinámico 1.0 $\mu\text{m}$	67
Figura 3.18 Espectrotermografía de diesel, diámetro aerodinámico 0.56 $\mu\text{m}$	67
Figura 3.19 Espectrotermografía de diesel, diámetro aerodinámico 0.32 $\mu\text{m}$	68
Figura 3.20 Espectrotermografía de diesel, diámetro aerodinámico 0.18 $\mu\text{m}$	68
Figura 3.21 Espectrotermografía de gasolina, diámetro aerodinámico 1.0 $\mu\text{m}$	70
Figura 3.22 Espectrotermografía de gasolina, diámetro aerodinámico 0.56 $\mu\text{m}$	70
Figura 3.23 Espectrotermografía de gasolina, diámetro aerodinámico 0.32 $\mu\text{m}$	71
Figura 3.24 Espectrotermografía de gasolina, diámetro aerodinámico 0.18 $\mu\text{m}$	71
Figura 3.25 Fracciones de carbono en termogramas del LOQ	73
Figura 4.1 Frecuencias relativas de termogramas, clasificados por hora y lugar, que concuerdan con algún patrón del grupo LOQ.	77
Figura 4.2 Patrones termográficos sin clasificación por tamaños	78
Figura 4.3 Análisis termográfico de muestras lavadas previamente en agua desionizada	81
Figura 4.4 Patrones del grupo LOQ, termogramas de diesel y gasolina y estándar SRM 1649a, según el diámetro aerodinámico de partícula.	83
Figura 6.1 Cálculo del contenido de carbono de una muestra	90
Figura 6.2 Curva de calibración con KHP	94
Figura 6.3 Termogramas de KHP a distintas concentraciones	95
Figura 6.4 Calibración con SRM 1649a a dos tasas de calentamiento	97
Figura 6.5 Termogramas de SRM 1649a en dos tasas de calentamiento	98

## Resumen

Las aeropartículas urbanas contienen carbono, el cual puede alterar el medio ambiente al modificar las propiedades físicas y químicas de la atmósfera, así como impactar en la salud de los habitantes de las ciudades, al estar relacionado con enfermedades respiratorias y de exposición crónica. Los procesos industriales y de combustión incompleta son los principales productores de carbono en partículas urbanas, en especial en la zona metropolitana del valle de México, donde se concentra un 30% de la industria nacional y circulan diariamente más de 3.5 millones de automóviles.

Con el fin de conocer más sobre estos corpúsculos, se realizó una campaña para recolectar aeropartículas urbanas y determinar su contenido de carbono, y así establecer patrones de su concentración en función de actividades humanas o de propiedades de la atmósfera metropolitana.

La técnica analítica empleada para determinar carbono en muestras se llama *evolved gas analysis*. Este procedimiento termográfico permite intercomparar los resultados de los análisis de las muestras. El método de comparación de los análisis termográficos se ha llamado espectrotermografía. Se validaron 92 muestras de aeropartículas urbanas y con ellas se establecieron ocho patrones comunes que representan entre 30 y 42% de la población de muestras validadas, según su diámetro aerodinámico.

La técnica *evolved gas analysis* es rápida y precisa en la cuantificación de carbono total en muestras, pero para realizar determinaciones de otras especies de carbono, incluso en sus términos más burdos, como carbono orgánico o elemental, hay que tomar en cuenta las propiedades de operación del aparato y su funcionamiento, así como diversas características de las muestras. La espectrotermografía sirve para comparar el contenido de carbono de análisis termográficos futuros y establecer las formas más comunes que representan contenidos específicos de carbono. Sin embargo, para realizar intercomparaciones se debe acotar el método de operación del equipo, así como las propiedades de las muestras, de modo que haya certidumbre en los resultados.

# 1. Introducción

Muchos procesos de combustión incompleta emiten al medio ambiente partículas con carbono que absorben y dispersan radiación, tienen propiedades refractarias y pueden convertirse en núcleos de condensación de nube, por lo que son capaces de alterar las propiedades físicas y químicas de la atmósfera, así como su balance radiativo. Además, representan un peligro para la salud, ya que sirven como superficies de reacción para gases y especies potencialmente tóxicas.

El papel que juegan las partículas en la atmósfera y la interacción con otras especies es poco conocida, pero el conocimiento de su rol parte de perfeccionar las técnicas analíticas de identificación y cuantificación de los compuestos que las forman, ya que su compleja composición y las diminutas cantidades involucradas presentan un verdadero desafío para la ciencia<sup>1</sup>.

Este proyecto doctoral describe una secuencia estadística que determina elementos comunes en análisis termográficos de carbono de partículas atmosféricas recolectadas en tres puntos de la ciudad de México y establece patrones comparativos que intentan relacionar alguna propiedad de recolección con la composición de carbono, de modo que se pueda determinar el origen de las partículas con base en este tipo de análisis.

## 1.1 Aeropartículas

Las partículas de un aerosol atmosférico, o aeropartículas, pueden tener un origen natural (polvo, spray marino o erupciones volcánicas) o antropogénico (quema de combustibles y biomasa o procesos industriales). Ambas se eliminan a través de la precipitación seca a la superficie o de la incorporación en gotas de nube para precipitar

---

<sup>1</sup> A. Falkovich and Y. Rudich, *Environ. Science and Technology*, 2001, **35**, 2326 – 2333

posteriormente como lluvia y debido a la naturaleza de ambos mecanismos de remoción atmosférica, su tiempo de residencia puede ser de varios días<sup>2,3</sup>.

Las aeropartículas de combustión suelen cambiar de forma y composición conforme envejecen en la atmósfera. Las jóvenes tienen una estructura larga que cambia con el tiempo a una forma más esférica con recubrimientos de agua, sulfatos, nitratos y compuestos orgánicos en la superficie<sup>4</sup>.

Whitby<sup>5</sup> clasificó las aeropartículas por su distribución de diámetros en tres modos estadísticos: núcleos ( $d_p < 0.1 \mu\text{m}$ ), acumulación ( $0.1 \mu\text{m} < d_p < 1 \mu\text{m}$ ) y gruesas ( $d_p > 1 \mu\text{m}$ ). Sin embargo, dado el daño potencial que algunas partículas pueden tener en la salud, las clasificaciones se han reordenado en otras categorías; por ejemplo, partículas gruesas  $\text{PM}_{10}$  ( $2.5 < d_p < 10 \mu\text{m}$ ), finas  $\text{PM}_{2.5}$  ( $1.0 < d_p < 2.5 \mu\text{m}$ ) y ultrafinas  $\text{PM}_{0.1}$  ( $d_p < 0.1 \mu\text{m}$ ).

A escala global, la concentración de aeropartículas antropogénicas, en especial las que provienen de procesos combustión, es cientos o hasta miles de veces más grande que las provenientes de otras fuentes. Por ejemplo, Penner<sup>6</sup> menciona que la concentración promedio de carbono negro varía entre 200 y 800  $\text{ng m}^{-3}$  en las regiones rurales del hemisferio norte y decrece a niveles de 5 – 20  $\text{ng m}^{-3}$  sobre los océanos. Las aeropartículas son ubicuas en la troposfera del planeta, por lo que es muy probable que tengan un impacto global significativo y creciente. Hace algunos años, la eficiencia de combustión del carbón era diez veces menor que ahora y la emisión de partículas diez veces mayor. Sin embargo, pese a las mejoras en este proceso, la combustión ineficiente aún está presente en países no desarrollados. Consideraciones similares se aplican a fuentes automotrices; Hansen y Rosen<sup>7</sup> estimaron en 1990 que en calles de Estados Unidos 20% del total de vehículos era responsable del 65% de las emisiones.

---

<sup>2</sup> J. Seinfeld and S. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics*, 1998, John Wiley & Sons

<sup>3</sup> C. Liousse *et al*, *Journal of Geophysical Research*, 1996, **101**, 19411 – 19432

<sup>4</sup> R. Harrison and R. Grieken (editores), *Atmospheric Particles*, 1998, John Wiley & Sons

<sup>5</sup> K. Whitby, *On the Multimodal Nature of Atmospheric Aerosol Size Distribution*, 1973, documento presentado en VIII International Conference of Nucleation, San Petersburgo

<sup>6</sup> J. E. Penner *et al*, *Atmospheric Environment*, 1993, **27**, 1277 – 1295

<sup>7</sup> J. Hansen and H. Rosen, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 1990, **40**, 1654

La quema de combustibles es la principal responsable de la producción de aeropartículas, lo que proporciona el motivo para considerar que éstas se describan únicamente en términos de combustión. Se asume que dos procesos básicos de generación contribuyen con la mayor cantidad de aeropartículas de carbono: la producción primaria por emisiones atmosféricas directas de procesos de combustión, así como las emisiones evaporativas, y la producción secundaria por conversión oxidativa de gases orgánicos emitidos por vegetación o plumas de combustión<sup>8</sup>.

Las aeropartículas de combustión tienen una estructura de carbono similar al grafito asociada con segmentos de hidrocarburos en la superficie. Esta asociación comprende un vasto conjunto de enlaces químicos y físicos entre el núcleo y la superficie. El material orgánico que contienen es muy variado y depende de la naturaleza del combustible, la calidad de la combustión y la permanencia en la atmósfera. Estudios relacionados con la composición de compuestos orgánicos en aeropartículas, como el de Turpin<sup>9</sup>, indican que pese a que los compuestos orgánicos constituyen entre 10 – 70% de la masa de las partículas finas, sólo se ha logrado identificar entre 10 y 15% del total de su composición.

Pese a los esfuerzos por realizar inventarios de emisiones para conocer con más detalle sus efectos climáticos, aún quedan dudas en cuanto a la verdadera composición química de las partículas. Clasificaciones incluso en los términos más simples, como el contenido de carbono total (CT), orgánico (CO) y elemental (CE) permanecen inciertas debido a que se carece de definiciones basadas en métodos de detección, así como de estándares de referencia comparativos.

### ***1.1.1 Efectos tóxicos de las aeropartículas***

El aumento en la concentración de las aeropartículas se relaciona estrechamente con efectos adversos a la salud. Esta relación motivó a crear regulaciones ambientales de calidad del aire, en especial por un incremento en la concentración de PM<sub>2.5</sub>.

---

<sup>8</sup> R. Harrison and R. Grieken (editores), *Atmospheric Particles*, 1998, John Wiley & Sons

<sup>9</sup> B. Turpin *et al*, *Atmospheric Environment*, 2000, **34**, 2983 – 3013

El tamaño, la morfología y la composición de las aeropartículas primarias son el foco de diversas hipótesis de mecánica toxicológica. La concentración de masa no es la medida más apropiada para cuantificar los efectos potenciales en la salud, pues los estudios deben considerar también el número de partículas, la morfología y la composición química detallada<sup>10</sup>, ya que existe una correlación inversa entre el tamaño de las partículas y su actividad mutagénica; es decir, mientras más finas las partículas, mayor es su toxicidad<sup>11</sup>. Por lo tanto, la concentración de PM<sub>10</sub> parece no ser representativa de la calidad del aire, al menos con respecto a la mutagenicidad. La de PM<sub>2.5</sub> parece combinar el concepto de una mejor calidad del aire con los riesgos efectivos a la salud. La hipótesis de que las partículas finas y ultrafinas son muy tóxicas al pulmón cuando se inhalan se basa en la alta eficiencia de precipitación en el tracto respiratorio inferior, la lenta tasa de eliminación, el gran número por unidad de masa, así como el incremento del área superficial para interactuar con las células.

Las aeropartículas primarias de combustión contienen especies orgánicas e inorgánicas de carbono. La composición química indeterminada de muchos compuestos, que puede abarcar desde formas similares a los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) hasta estructuras similares al grafito, complica los estudios bioquímicos. Además, se ha observado que la combinación de varias sustancias tóxicas tiene un efecto mayor que la suma de efectos de sustancias individuales.

Por ejemplo el hollín, un producto directo de procesos de combustión, además de los efectos inmediatos a la salud, también puede provocar cáncer pulmonar durante exposiciones prolongadas. Al parecer, existe un intervalo de 20 a 30 años entre el comienzo a la exposición de hollín y la aparición de la enfermedad. Este rezago de tiempo es lo que lleva a la gente a creer que tiene cierta inmunidad a estas partículas<sup>12</sup>.

Además de la toxicidad intrínseca del hollín y las partículas que contienen carbono, algunos gases urbanos como el ozono tienen el potencial para reaccionar con los

---

<sup>10</sup> J. Lighty *et al*, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 2000, **50**, 1565 – 1618

<sup>11</sup> K. R. Spurny, *Toxicology Letters*, 1998, **96, 97**, 253 – 261

<sup>12</sup> J. Gallagher *et al*, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2003, **190**, 224 – 231

componentes de estas partículas incrementando su toxicidad. Así, el hollín emitido por combustiones de diesel, al estar expuesto a O<sub>3</sub>, puede aumentar su potencia biológica<sup>13</sup>.

En la mayoría de los casos la exposición de animales a partículas con matrices de carbono se ha realizado sólo con fines comparativos. Por ejemplo, algunos estudios han determinado que el hollín es 5,500 veces más tóxico que la matriz de carbono negro para algunas cadenas de ADN de las ratas y suele acumularse más rápido<sup>14</sup>.

Los padecimientos derivados de la exposición a atmósferas con matrices de carbono, como la fibrosis, cambios inflamatorios y la activación de neumocitos son claramente distintos en humanos y ratas<sup>15</sup>. Por lo tanto, con base en algunos estudios epidemiológicos, la matriz de carbono puro no aparenta tener una genotoxicidad, ya que la única respuesta proviene de la exposición de ratas, por lo que este compuesto no debe considerarse como cancerígeno para los humanos con base en estudios de roedores<sup>16</sup>.

## 1.2 Técnicas térmicas de análisis de carbono

Según la *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*, el análisis térmico es un grupo de técnicas en las que una propiedad de una muestra se registra contra el tiempo o la temperatura, mientras se programa la temperatura a la que la muestra se expone en una atmósfera específica. El programa puede involucrar calentamiento o enfriamiento a una tasa fija de cambio de temperatura o mantener la temperatura constante o cualquier secuencia de éstas. La muestra se interpreta como una sustancia colocada en el aparato al comienzo del experimento, así como sus productos de reacción. El resultado gráfico obtenido se llama ‘curva de análisis térmico’ o ‘termograma’.

De las técnicas más comunes, la termogravimetría (TGA) es la más extendida. En ésta, los cambios de masa se registran en función del tiempo o la temperatura, donde se detectan las variaciones por deshidratación, vaporización, alteraciones químicas o las

---

<sup>13</sup> M. Madden et al, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2000, **168**, 140 – 148

<sup>14</sup> K. Nikula et al, *Fundamental and Applied Toxicology*, 1995, **25**, 80 – 94

<sup>15</sup> M. Brockmann et al, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 1998, **71**, 85 – 99

<sup>16</sup> L. Rausch et al, *Regulatory toxicology and Pharmacology*, 2004, **40**, 28 – 41

propiedades físicas al interactuar con fuerzas externas (termodeformación). La TGA es muy empleada en resistencia de materiales, análisis de mezclas, estudios de resistencia térmica de polímeros, así como en dispositivos electrónicos dopados con carbono. El análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría (DSC) son procesos en los que se mide la diferencia de temperaturas, o flujo de calor, entre una muestra y un material de referencia<sup>17</sup>. Los métodos termomecánicos (TMA), mecánicos (DMA) y dieléctricos (DETA) se especializan en medir deformaciones del material bajo la acción de un esfuerzo y la temperatura. La tabla 1.1 presenta un resumen de las principales técnicas térmicas empleadas en laboratorios e industrias.

Tabla 1.1 Técnicas de análisis térmicos

Técnica	Abreviación	Propiedad	Usos
Termogravimetría	TGA	Masa	Descomposición Deshidratación Oxidación
Análisis térmico diferencial	DTA	Diferencia de temperaturas	Cambios de fase Reacciones
Calorimetría diferencial	DSC	Diferencia de calor	Capacidad calorífica Cambios de fase Reacciones Calorimetría
Análisis termomecánico	TMA	Deformaciones	Cambios mecánicos Expansión
Análisis mecánico dinámico	DMA	Módulos	Cambios de fase Cura de polímeros
Análisis térmico dieléctrico	DETA	Permitividad	Cambios de fase Polimorfismo
Análisis de emisión de gases	EGA	Gases	Descomposición Catálisis y reacciones en superficie
Termooptometría	TO	Óptica	Cambios de fase Reacciones en superficie Cambio de color

<sup>17</sup> P. Haines, *Thermal Methods of Analysis*, 1995, Blackie Academic & Professional

El análisis de emisión de gases (EGA) junto con otras técnicas simultáneas, como la TG-DTA, TG-EGA y TG-FTIR, tienen en común el empleo de métodos complementarios para determinar el fenómeno a medir durante la descomposición térmica. Estos aparatos pueden medir los efectos de la reactividad en diversas atmósferas, la cantidad de agua en la muestra, las propiedades físicas y químicas de compuestos, la estabilidad de cementos, minerales, aleaciones y polímeros, la determinación de los productos químicos de reacciones a altas temperaturas o la composición mineral y orgánica de sustancias.

### ***1.2.1 Análisis de emisión de gases (EGA)***

En 1984 Ellis y Novakov<sup>18</sup> publicaron un documento en el que describen la técnica de análisis de emisión de gases (*Evolved Gas Analysis*, EGA) para determinar el contenido de carbono en muestras. Con ella demostraron que había una relación entre los compuestos orgánicos secundarios que contenían las partículas y la formación de ozono fotoquímico en la atmósfera. A los resultados gráficos obtenidos, las curvas de análisis térmico, los llamaron termogramas. Éstos mostraban características distintivas correspondientes a la volatilización y/o descomposición de especies orgánicas y carbono elemental. Emplearon O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> como gases de transporte en la caracterización de especies identificadas con esta técnica.

El área bajo el termograma es proporcional al contenido de carbono en la muestra y el cálculo involucra las lecturas de CO<sub>2</sub>, el intervalo de temperaturas de análisis, la tasa de calentamiento de la muestra y el flujo de gas de transporte. Los espectros de los termogramas corresponden a la volatilización y oxidación de compuestos según su peso molecular o presión de vapor. En términos generales, muchos termogramas presentan formas que generalmente se reclasifican en tipos o clases de carbono con características térmicas preestablecidas. Por ejemplo, los compuestos orgánicos que se degradan a temperaturas inferiores a los 250 °C se clasifican como orgánicos volátiles. Estos compuestos tienen pesos moleculares relativamente bajos y una presión de vapor alta.

---

<sup>18</sup> E. Ellis and T. Novakov, *Sci. Total Environ.*, 1984, **36**, 261 – 270

Otros compuestos orgánicos se descomponen entre los 250 y 500 °C. Estos compuestos tienen un peso molecular más grande o una presión de vapor menor que los anteriores. Éstos se clasifican como orgánicos intermedios o semivolátiles. La tercera clasificación corresponde a compuestos de carbono que se descomponen a 500 °C o más. Generalmente contienen complejos arreglos de carbono y suelen ser la parte refractaria o matriz de carbono de las muestras<sup>19</sup>.

### ***1.2.2 Reacciones y cinética en la técnica de análisis térmico***

Los cuerpos sólidos difieren en su comportamiento de líquidos y gases ya que tienen una estructura interna relativamente rígida. La naturaleza y orientación de los enlaces químicos, así como sus propiedades geométricas y estructurales son los principales factores que rigen y determinan el mecanismo de las reacciones térmicas de los sólidos. El desplazamiento de átomos e iones generalmente procede por un transporte lento y orientado según la estructura interna del material. Las irregularidades en la estructura son responsables de que el medio en el que el transporte tiene lugar sea por lo general de naturaleza discontinua.

Cuando la temperatura del sólido es cercana a la temperatura de reacción, los átomos e iones comienzan a moverse. En algunos casos, se efectúan procesos previos como la deshidratación, por lo que sólo hay movilidad y desplazamientos de grupos  $\text{OH}^-$ , mientras la estructura del sólido permanece intacta. Ésta es una de las principales diferencias entre las reacciones térmicas de sólidos, que son localizadas, y las reacciones de gases, que no lo son. Por tal motivo, no siempre existe una relación directa entre la velocidad de reacción de los sólidos y su concentración<sup>20</sup>. El curso de las reacciones de cuerpos sólidos a presión y temperatura constante se determina además de la concentración, por factores intrínsecos relacionados con la estructura, especialmente con

---

<sup>19</sup> Penner and Novakov, *Journal of Geophysical Research*, 1996, **101**, D14, 19373 – 19378

<sup>20</sup> W. Smikatz-Kloss, *Thermal analysis in geosciences*, 1991, Springer-Verlag

el grado de perfección y las irregularidades, como pueden ser la morfología y el tamaño de grano.

La disociación térmica interna es un proceso que puede ocurrir cuando la estructura de la sustancia tiene capas o átomos con enlaces fuertes, como en los polímeros orgánicos, y los centros de descomposición se distribuyen uniformemente en todo el material. Se puede considerar que el frente de la reacción se desplaza de los extremos al centro del grano, pero la parte esencial de la estructura permanece protegida durante el proceso (i.e. deshidratación de compuestos), hasta que la presión de la estructura interna excede el valor necesario para romper los enlaces químicos del arreglo.

Es muy probable que se desarrollen diversos tipos de reacciones al interior de la muestra y en el caso de los compuestos orgánicos las reacciones más comunes son la pirólisis y la reacción en medio oxidante (combustión). La pirólisis es una descomposición térmica de la sustancia a temperaturas elevadas. En este tipo de reacciones sólo interviene la muestra. Al calentarse, los enlaces C-H y C-C de los compuestos orgánicos se rompen y recombinan para formar nuevos compuestos con distintos pesos moleculares. La combustión completa de los compuestos orgánicos es una reacción de oxidación, un proceso común en casi todas las estructuras orgánicas, en el que los átomos de carbono se convierten en CO<sub>2</sub> y todos los hidrógenos en H<sub>2</sub>O. El contenido de energía de ambos productos es muy bajo y, por lo tanto, su formación se asocia con una energía de reacción  $\Delta H^\circ$  muy negativa que se manifiesta en la liberación de calor.

Los compuestos orgánicos que tienen enlaces C-C dobles o triples en su estructura, como los alquenos y alquinos, también son susceptibles a sufrir una polimerización, un proceso de reacciones en cadena que ocurre en varios pasos. Muchas de las reacciones de polimerización son catalizadas por ácidos, bases y algunos radicales. En un análisis térmico es posible que la polimerización por radicales libres sea la vía de reacción más probable. Un radical se forma al calentarse la molécula para producir un radical libre. Luego, este último se suma a un doble enlace C-C rico en electrones rompiendo uno de los enlaces y se liga a uno de los carbonos, el restante busca otro doble enlace C=C y lo ataca para sumarse a la molécula. La ramificación de reacciones de polimerización por radicales libres se produce a menudo a altas temperaturas.

### ***1.2.3 Especies termográficas que contienen carbono***

En la literatura, manuales y reportes técnicos existen varias definiciones para los distintos tipos de carbono analizado en las muestras, que se relacionan con la técnica analítica empleada o con las propiedades físicas o químicas del compuesto estudiado. A continuación se muestran los términos más comunes para describir el carbono determinado por métodos ópticos (etalómetros, fotómetros, espectrofotómetros y equipos de microscopía electrónica), así como por las técnicas de análisis térmico (EGA y TGA).

#### *Carbono total (CT)*

Sea cual fuese el método analítico empleado para determinar el contenido de carbono total en las muestras, éste debe contabilizar la cantidad total de subespecies de carbono (orgánico, inorgánico, negro, grafitico, elemental, etc.) que contiene la muestra. En experimentos de comparaciones de diversas técnicas analíticas<sup>21</sup>, casi todos los métodos de análisis concuerdan en la cantidad de carbono total, lo que implica un acuerdo general en cuanto a su contenido y definición.

#### *Carbono inorgánico (CI)*

El carbono inorgánico equivale al contenido de carbono formado de carbonatos, ya sean ácidos o sales. Su temperatura de descomposición es alrededor de los 900 °C. El CI se emplea con frecuencia en análisis de carbono en agua, así como en suelo lacustre y marino<sup>22</sup>.

---

<sup>21</sup> J. Schauer et al, *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**, 993 – 1001

<sup>22</sup> C. Goyet and S. D. Hacker, *Marine Chemistry*, 1992, **38**, 37 – 51

### *Carbono orgánico (CO)*

Las sustancias orgánicas que componen las muestras abarcan una gran variedad de compuestos con propiedades físicas y químicas muy diferentes, por lo que se clasifican en compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles<sup>23, 24</sup>. Los compuestos orgánicos generalmente provocan el esparcimiento de la luz que incide en ellos y se detectan a temperaturas inferiores a los 500 °C<sup>25, 26, 27</sup>.

Las definiciones termoópticas mencionan que el carbono orgánico es la fracción de carbono que emana de la muestra bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> o He a temperaturas inferiores a los 600 °C. Muchas técnicas analíticas determinan sólo algunas las especies de carbono o corresponden a definiciones propias del método empleado. Por ejemplo, la microscopía electrónica no es recomendable para determinar CO, pues opera en vacío y puede evaporar los compuestos ocasionando una alteración en la composición original de la muestra<sup>28</sup>. En algunos casos, para realizar los estudios de especiación de muestras, la suma del CO y el CI equivale al CT.

### *Carbono negro (CN)*

Este tipo de carbono se detecta con métodos ópticos que miden la negrura de la muestra, como etalómetros y fotómetros, y corresponde a la fracción que absorbe luz

---

<sup>23</sup> A. H. Falkovich and Y. Rudich, *Environmental science and technology*, 2001, **35**, 2326 – 2333

<sup>24</sup> J. Chow *et al*, *Atmospheric Environment*, 1993, **27A**, 8, 1185 – 1201

<sup>25</sup> J. Seinfeld & S. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics*, 1998, John Wiley and Sons

<sup>26</sup> Petzold and Niessner, *Mikrochimica Acta*, 1995, **117**, 215 – 237

<sup>27</sup> X. Pan and W. P. Pan, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, **65**, 669 – 685

<sup>28</sup> H. Burtscher *et al*, *Journal of Aerosol Science*, 1998, **29**(4), 389 – 396

visible de una partícula<sup>29, 30</sup>. Algunos autores utilizan indistintamente carbono negro y hollín, pese a que las naturalezas del hollín y del carbono negro son distintas<sup>31</sup>.

### *Carbono elemental (CE)*

El carbono elemental suele detectarse a temperaturas superiores a los 450 °C. Es una estructura de carbono derivada directamente de la reacción de combustión o de procesos secundarios, que soporta o enlaza a otros compuestos. Dada la complejidad estructural que puede llegar a tener, algunos autores consideran que el carbono elemental se puede identificar como tal, si la razón de átomos de hidrógeno/oxígeno es muy pequeña con respecto a los de carbono. Sin embargo, tampoco hay un acuerdo general sobre la relación hidrógeno/oxígeno y carbono que debe contener la especie para ser considerada como carbono elemental. Además, muchos compuestos están adheridos a la estructura de carbono elemental por enlaces débiles de Van der Waals, puentes de hidrógeno, interacciones electrostáticas, etc., que impiden establecer sus límites físicos. Algunos autores que utilizan métodos termoópticos para determinarlo, mencionan que el carbono elemental es el principal contribuyente de la absorción de la luz de una partícula<sup>32</sup>. En estos métodos, el CE es la fracción que emana de la muestra bajo una atmósfera de He y O<sub>2</sub> a temperaturas arriba de los 650 °C.

### *Carbono grafítico (CG)*

Esta especie se relaciona estrechamente con el arreglo atómico que tiene el carbono en las muestras. El carbono grafítico representa una matriz plana que soporta, enlaza o que de alguna manera une a otras estructuras químicas. La matriz puede tener incrustaciones de otros elementos o compuestos, sin esto desmeritar su calidad de

---

<sup>29</sup> Penner & Eddleman, *Atmospheric Environment*, 1993, **27A**, 8, 1277 – 1295

<sup>30</sup> Penner & T. Novakov, *Journal of Geophysical Research*, 1996, **101**, D14, 19373 – 19378

<sup>31</sup> Fuller *et al*, *Journal of Geophysical Research*, July 20, 1999, **104**, D13, 15941 – 15954

<sup>32</sup> J. Chow *et al*, *Atmospheric Environment*, 1993, **27A**, 8, 1185 – 1201

carbono grafitico. Las determinaciones de esta especie se reportan generalmente en una (unidades de masa atómica) o en términos de densidad, volumen o tamaño<sup>33</sup>.

### *Hollín*

El hollín es la partícula que se genera directamente en un proceso de combustión y se considera que tiene propiedades de una partícula sólida que absorbe radiación<sup>34, 35</sup>. Sin embargo, no hay restricciones en cuanto a su tamaño, composición, densidad, etc. Dado que el hollín es un producto directo de la combustión, engloba a la matriz de átomos de carbono que sostiene o enlaza a otros compuestos derivados de la combustión, más los gases y compuestos que se crean en procesos secundarios<sup>36</sup>. Se acepta que el hollín está formado por carbono elemental y orgánico, aunque la definición puede limitarse a carbono grafitico o negro, más el carbono de compuestos orgánicos<sup>37, 38, 39</sup>. Algunos estudios clasifican las partículas como distintos tipos de hollín, con base en su índice refractivo, tamaño u origen<sup>40</sup>.

Como la descripción del hollín es muy laxa, muchos equipos que determinan propiedades químicas, ópticas o electromagnéticas de partículas emplean este término para describir el tipo de material que cuantifican. Al ser una partícula compuesta de CI, CO y CE tiene un intervalo de detección muy amplio, pues abarca especies orgánicas e inorgánicas.

Según publicaciones que involucran la técnica EGA para determinar y clasificar el carbono contenido en muestras, éste es capaz de determinar CT, CE y CO, y en algunos casos determinar hollín con base en la fuente de emisión. La tabla 1.2 indica los

---

<sup>33</sup> Murr and Bang, *Atmospheric Environment*, 2003, **37**, 4795 – 4806

<sup>34</sup> Penner & Novakov, *Journal of Geophysical Research*, 1996, **101**, D14, 19373 – 19378

<sup>35</sup> Ackerman *et al*, *Science*, May 12, 2000, **288**, 1042 – 1047

<sup>36</sup> Lighty *et al*, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, September, 2000, **50**, 1565 – 1618

<sup>37</sup> H. Cachier *et al*, *Tellus*, 1989, **41B**, 379 – 390

<sup>38</sup> Aumont *et al*, *Journal of Geophysical Research*, January 20, 1999, **104**, D1, 1729 – 1736

<sup>39</sup> Penner & Eddleman, *Atmospheric Environment*, 1993, **27A**, 8, 1277 – 1295

<sup>40</sup> Fuller *et al*, *Journal of Geophysical Research*, July 20, 1999, **104**, D13, 15941 – 15954

intervalos de temperaturas de detección de la técnica EGA para distintas especies de carbono.

Tabla 1.2 Especies de carbono que detecta la técnica de EGA

Espece de carbono	Siglas	Temperatura de detección (°C)
Carbono total	CT	50 – 800
Carbono orgánico	CO	< 500
Carbono negro	CN	No aplica
Carbono elemental	CE	≥ 500
Carbono inorgánico	CI	No aplica
Carbono grafítico	CG	No aplica
Hollín		50 – 800

#### ***1.2.4 Interacción de especies químicas en análisis termográficos***

Aunque los compuestos orgánicos constituyen entre 10 – 70% de la composición total seca de las aeropartículas finas, sus concentraciones y mecanismos de formación son poco conocidos<sup>41</sup>. De hecho, la composición de carbono de las aeropartículas con frecuencia se reporta en términos más sencillos, como CT, CO y CE.

Puesto que hay una gran diversidad de compuestos que forman una partícula atmosférica, no es extraño que las especies interactúen entre sí acelerando o inhibiendo el desarrollo de las reacciones de descomposición térmica con una participación catalítica y así alteren la velocidad a la que se establece el equilibrio de reacción permitiendo que reactivos y productos se intercambien por nuevas rutas que utilizan una energía de activación menor. En algunos casos, la participación del catalizador en la reacción incrementa el número de pasos intermedios, pero permite que la reacción se lleve a cabo a temperaturas más bajas y en condiciones de reacción que de otra manera sería imposible. La presencia de estas especies en la muestra puede promover o inhibir la descomposición térmica de las sustancias orgánicas con el desplazamiento a temperaturas fuera de su intervalo<sup>42</sup>.

---

<sup>41</sup> B. Turpin *et al*, *Atmospheric Environment*, 2000, **34**, 2983 – 3013

<sup>42</sup> P. Vollhardt and N. Schore, *Organic Chemistry*, 2003, Freeman and Company

Las reacciones de descomposición térmica dependen de fenómenos termodinámicos, como la difusión de calor dentro de la estructura de la muestra, la presión del sistema, la tasa de calentamiento, etc.; así como de fenómenos cinéticos, como la relación entre el oxígeno y el gas de transporte, la concentración de la muestra y la presencia de sustancias con propiedades catalíticas.

Por otro lado, la combustión y la pirólisis son reacciones exotérmicas que se presentan durante el análisis termográfico y pueden aumentar la temperatura de la muestra más allá de lo indicado por el analizador. Este proceso puede acelerar la desintegración de compuestos que generalmente se descomponen a temperaturas mayores y promover errores en la cuantificación de las especies.

### **1.3 Hipótesis**

Las aeropartículas derivadas de procesos de combustión contienen carbono que puede determinarse con métodos termográficos. Aunque el contenido y la composición original de carbono cambian una vez que las partículas están en el aire, la composición de las diversas especies de carbono que presenta un termograma puede indicar alguna característica específica de la muestra, de modo que señale alguna propiedad sobre el origen de las partículas que conforman la muestra o un fenómeno sufrido durante su estancia en la atmósfera.

Si existe una relación directa entre el proceso de combustión o las condiciones de emisión de las aeropartículas y su composición de carbono, entonces se puede establecer la siguiente hipótesis: muestras de aeropartículas con termogramas similares tienen un origen común o ha pasado por procesos tales que la composición de carbono es parecida. Dado que no se conoce la tasa de cambio en la composición de carbono de las partículas una vez que se emiten al ambiente, entonces puede considerarse que la forma de las curvas de los análisis térmicos debe coincidir con un patrón de comparación, al menos en un 95%, para considerarse similares.

### **1.3 Objetivo**

El objetivo es conformar un conjunto de termogramas de laboratorio y de campo para compararlos con termogramas de aeropartículas recolectadas en diversos lugares de la ciudad de México. Para comprobar la hipótesis planteada se recolectaron muestras de aeropartículas en tres lugares de la ciudad. Los sitios de muestreo corresponden a una zona comercial (Merced), una zona mixta industrial-residencial (Iztacala) y una residencial (Ciudad Universitaria). El protocolo de recolección y la clasificación de las muestras servirán para establecer los criterios de comparación, así como para crear una base de datos de las muestras recolectadas y analizadas, de modo que sirvan para comparaciones posteriores. Al comparar el contenido y la composición de carbono que reportan los termogramas, según el diámetro aerodinámico de las muestras y el lugar y la fecha de recolección, es posible que se pueda observar algún comportamiento periódico reconocible en sus curvas de análisis térmico.

## **2. Procedimientos e instrumentación**

Este proyecto utilizó un impactador *Micro Orifice Uniform Deposit Impactor* M-100 (MOUDI) para capturar las aeropartículas urbanas. El mismo aparato las clasificó en distintos cortes según su diámetro aerodinámico. La preparación de sustratos, cápsulas y muestras se realizó en el laboratorio del grupo de Interacciones Micro y Mesoescala (IMM). El análisis gravimétrico de las muestras de campo se hizo con una balanza analítica Sartorius del Laboratorio de Aerobiología de la Facultad de Medicina y el contenido de carbono de las muestras y sus curvas de análisis térmico se determinaron con el equipo *Evolved Gas Analyzer* (EGA) que dispone el grupo IMM.

Este capítulo describe los principios básicos de operación del MOUDI y el EGA, así como los procedimientos para preparar los sustratos y recolectar las muestras de las sustancias orgánicas, las emisiones directas de vehículos automotores y las aeropartículas urbanas. También proporciona una somera descripción de los sitios de muestreo, el calendario de recolección de muestras y el método de validación de datos. Al final del capítulo se encuentra el procedimiento estadístico para comparar y descomponer los termogramas en curvas más elementales. Este proceso estadístico se denomina espectrotermografía y forma la base para establecer las condiciones de comparación de las curvas de análisis térmico.

### **2.1 Descripción del equipo**

#### **2.1.1 Impactador MOUDI**

El *Micro Orifice Uniform Deposit Impactor* M-100 (MOUDI) es un impactador de cascada para muestreo de partículas. Tiene ocho etapas de separación que clasifican las partículas según su diámetro aerodinámico en cortes de 10, 5.6, 3.2, 1.8, 1.0, 0.56, 0.32 y 0.18 micrómetros. Los orificios del MOUDI permiten recolectar partículas a velocidades de flujo relativamente bajas y evitar una excesiva caída de presión entre cada etapa del impactador. La figura 2.1 muestra el corte transversal de dos etapas del

impactador. El giro relativo entre etapas giratorias y estacionarias permite obtener depósitos uniformes de partículas en todos los cortes. Una magneto mantiene los platos de impactación fijos durante su operación. El impactador cuenta con dos manómetros que indican la caída de presión en las etapas  $10 - 1.8$  y  $1.0 - 0.18 \mu\text{m}$ . Trabaja con un flujo de alimentación de  $30 \text{ l min}^{-1}$ , con este caudal y la cantidad de material que se deposita en cada etapa se determina la concentración de las partículas según su diámetro aerodinámico.

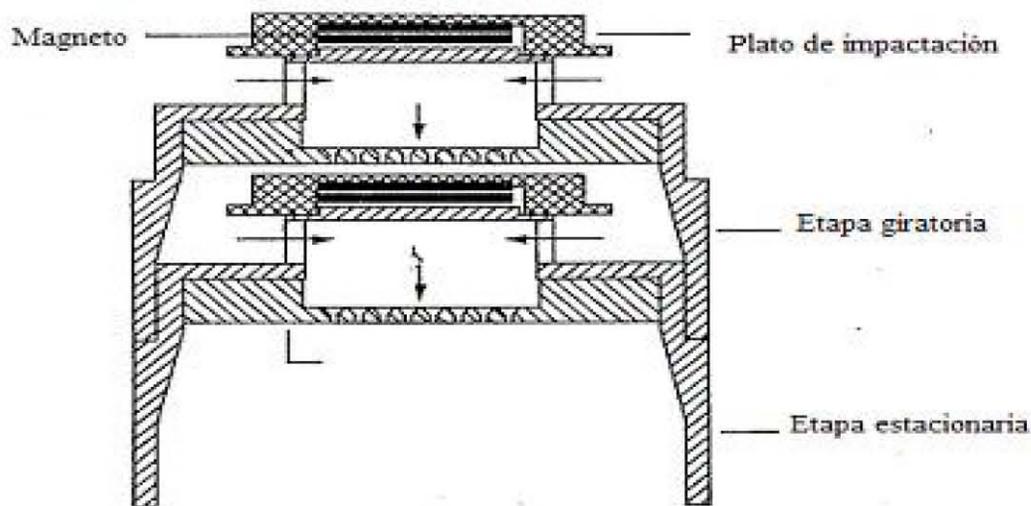


Figura 2.1 Corte transversal de dos etapas del MOUDI

### 2.1.2 Evolved Gas Analyzer - EGA

El analizador de carbono que se empleó en este proyecto es muy parecido al diseñado por Ellis y Novakov de la Universidad de California, en Berkeley, en 1984. En el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM hay uno desde el 2001. Además de los equipos de Estados Unidos y México, existe otro aparato más en Alemania. No es un equipo comercial, por lo que no existe soporte técnico, ni manuales, ni garantía de funcionamiento. El EGA consiste en un par de hornos (calentamiento y catalítico) con temperatura controlada comunicados por un tubo de cuarzo y conectados mediante una

manguera de teflón a un analizador de CO<sub>2</sub>, marca LICOR modelo LI-6252, el cual determina la concentración de gas que emana de la muestra. Los tres aparatos envían sus lecturas de temperatura y concentración a una computadora que tiene una tarjeta de adquisición de datos y registra las lecturas en archivos de texto.

Un tanque de O<sub>2</sub> alimenta, con un flujo de 200 ml min<sup>-1</sup>, el tubo de cuarzo que se encuentra con la muestra al interior del horno de calentamiento. El horno tiene una resistencia eléctrica que se calienta a una tasa constante. Los gases que se desprenden de la muestra se arrastran al horno catalítico, que contiene un lecho de MnO<sub>2</sub> y mantiene una temperatura constante de 800 °C, lo que garantiza la conversión completa de compuestos con carbono a CO<sub>2</sub>. La figura 2.2 muestra el diagrama de operación del EGA.

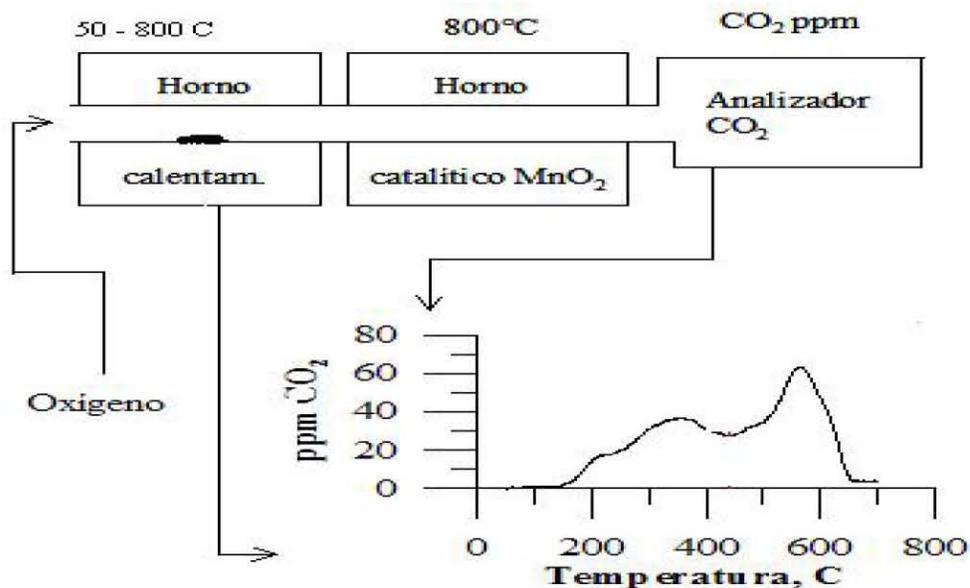


Figura 2.2 Diagrama de operación del EGA

Las mediciones del analizador LI-6252 se basan en la diferencia de absorción de radiación infrarroja (IR) que presenta el gas en dos celdas. La celda de referencia contiene una concentración conocida de gas y la de muestra la desconocida. La radiación infrarroja se transmite a través de ambas celdas y la salida del analizador es proporcional a la diferencia de absorción entre ambas. Para ajustar el equipo a la banda de absorción del CO<sub>2</sub>, 4.26 μm, el detector emplea un filtro óptico de 150 nm. Esto proporciona un rechazo a la radiación IR fuera de la banda deseada, lo que impide que el analizador

registre la respuesta de otros gases absorbentes. El filtro está montado directamente en el detector para tener estabilidad térmica. Estas características proporcionan una reducción en el nivel de ruido que es inferior a 0.2 ppm pico a pico (a 350 ppm), cuando se usa un promedio de señal de 1 segundo, y 1 ppm pico a pico con un promedio de señal de 0.1 segundo.

El equipo fue calibrado por el fabricante a las condiciones de operación estándar. La curva de calibración sigue un polinomio de quinto orden que relaciona el voltaje (V) y la concentración del gas, con un gas cero en la celda de referencia.

La función de calibración  $F(V)$  es válida para la temperatura y presión de operación del EGA. Se ha encontrado empíricamente que la temperatura absoluta afecta directamente la concentración del gas de una manera lineal (el cero varía con la temperatura), de igual modo, la presión afecta la señal de salida del voltaje (la desviación varía con la presión).

$$F(V) = a_1V + a_2V^2 + a_3V^3 + a_4V^4 + a_5V^5$$

Pese a la simplicidad de uso del EGA, existen muchos factores y condiciones de operación que pueden alterar los resultados del equipo y también los termogramas. Por ejemplo, la señal generada puede depender de la velocidad de reacción o de la tasa de cambio de la propiedad medida. Del mismo modo, la transferencia de calor por conducción, convección o radiación en torno al aparato y su interacción con los alrededores también afectará el comportamiento de la muestra.

El tamaño de las partículas puede cambiar la forma de la curva termográfica, especialmente cuando se involucran reacciones en superficie. Por tal motivo se comparan termogramas de muestras con el mismo diámetro aerodinámico. Además, la cantidad de material en la muestra puede desviar los resultados del comportamiento normal. Si se emplea una cantidad muy pequeña, la señal de respuesta es reducida y en ciertos casos, como con el material cristalizado, cada partícula reaccionará en tiempos distintos produciendo varios espectros. Por otro lado, muestras más grandes producen una respuesta mayor, pero si ocurren muchos cambios al interior del material quizá no puedan observarse completamente. De modo que la comparación de termogramas sólo se realiza

entre muestras con masas comparables establecidas por la calibración del equipo y que se encuentren dentro del límite de cuantificación y el valor máximo dentro de la respuesta lineal del EGA<sup>1</sup>.

El EGA opera con distintas tasas de calentamiento ( $dT/dt$ ), comprendidas entre 10 y 50 °C min<sup>-1</sup>. Puesto que la transferencia de calor o de cambios físicos de muchas reacciones es finita, la muestra reacciona de manera distinta a las tasas de cambio de temperatura. La transferencia de calor entre la fuente, como el horno, y las distintas partes de la muestra no es instantánea, sino que depende de la conducción, convección y radiación que puede ocurrir al interior del aparato. Existe un rezago térmico o *thermal lag* entre las diferentes partes del aparato y mientras más elevada sea la tasa de calentamiento, más grande será el rezago térmico. Un calentamiento rápido provoca que parte de la muestra se funda antes de descomponerse, mientras que en un calentamiento lento las reacciones tendrán lugar debajo de la temperatura de fusión. La resolución de los cambios que ocurren a temperaturas cercanas entre sí es probable que sea mejor en tasas de calentamiento lentas que en rápidas<sup>2</sup>. El EGA presenta un rezago térmico de 2 °C, para una tasa de calentamiento de 35 CPM (°C min<sup>-1</sup>). La tabla 2.1 muestra los parámetros de operación del EGA para los análisis termográficos realizados durante el proyecto. En el Apéndice 1 se describe con más detalles la operación de este aparato.

Tabla 2.1 Parámetros de operación del EGA

Parámetro	Valor
Tasa de calentamiento	35 °C min <sup>-1</sup>
Flujo de alimentación de O <sub>2</sub>	200 ml min <sup>-1</sup>
Temperatura en el horno catalítico	800 °C
Intervalo de temperaturas de operación del horno de calentamiento	50 – 700 °C
Rezago térmico	2 °C
Intervalo de tiempo entre lecturas de CO <sub>2</sub>	1.0 s

<sup>1</sup> P. Haines, *Thermal Methods of Analysis*, 1995, Blackie Academic & Professional

<sup>2</sup> Ibid.

## **2.2 Preparación de las muestras**

### ***2.2.1 Preparación de sustratos y cápsulas***

Las cápsulas y los sustratos de aluminio se introdujeron previamente en una mufla a 600 °C durante cuatro horas para eliminar todas las impurezas de origen orgánico. Después se guardaron individualmente en cajas de petri esterilizadas y se envolvieron con Parafilm para evitar su contacto con el aire y posible contaminación. Los sustratos se etiquetaron y pesaron antes y después de usarse.

Los sustratos tienen cuatro veces el área de las cápsulas, por lo que se cortaron en cuartos antes de analizarse en el EGA. Así, todas las muestras analizadas, ya sean cápsulas o sustratos, en términos del ruido introducido por el material que las contiene, equivalían a la misma cantidad de aluminio.

En cada experimento se empleó un lote único de sustratos de aluminio, de modo que las posibles impurezas que acompañaban a las cápsulas y los sustratos, y que no pudieron eliminarse durante el acondicionamiento previo en la mufla, estuvieron presentes a lo largo del experimento. A lo largo de la campaña de muestreo de aeropartículas urbanas se emplearon varios lotes de sustratos de Al que se registraron para identificar el origen de los blancos de campo, pero no se realizó ningún análisis de comparación del contenido promedio de impurezas de cada lote.

### ***2.2.2 Termogramas de compuestos orgánicos***

Se analizaron 18 compuestos orgánicos para obtener un grupo de termogramas de comparación para las muestras de campo. Se seleccionaron los compuestos orgánicos de la tabla 3.1 porque con frecuencia forman parte de aeropartículas urbanas, además de su inmediata disponibilidad en el laboratorio. Las alícuotas de los compuestos orgánicos se depositaron en cápsulas de Al con una micropipeta de graduación 0 – 25 µl. Las soluciones permanecieron en refrigeración a 4 °C para evitar la evaporación del solvente o la degradación del analito.

### ***2.2.3 Termogramas de emisiones de motores de diesel y gasolina***

Para recolectar las partículas de emisión de escape vehicular, el impactador MOUDI se conectó a un tubo de hule de 1.5 m de largo y se colocó a 10 cm del escape de un vehículo de diesel y otro de gasolina. El tiempo de recolección en ambos casos fue de 0.5 horas para evitar una saturación de partículas en los platos de impactación. El MOUDI no recolectó el total particulado de las emisiones de cada vehículo, por lo que las muestras sólo se consideraron para comparar la forma de los termogramas. Las muestras se guardaron en cajas de petri para luego pesarlas y después determinar su contenido de carbono.

### ***2.2.4 Muestras ambientales***

La campaña de muestreo abarcó tres puntos de la ciudad de México. Con ella se pretendían observar los cambios horarios, diarios y temporales del contenido de carbono de las partículas atmosféricas. El muestreo comenzó el 15 de enero de 2002 y terminó el 24 del mismo año. Las muestras se recolectaron con el MOUDI y el contenido de carbono se determinó con el EGA. Antes de emprender la campaña se calibraron ambos equipos.

En cada sitio de muestreo (Ciudad Universitaria, Iztacala y Merced) se recolectaron partículas por intervalos de cuatro horas (06:00 - 10:00, 10:00 - 14:00 y 14:00 - 18:00), cada tercer día, durante dos semanas.

Se emplearon dos impactadores de manera alternada que se colocaron en un gabinete de madera para protegerlos de la lluvia y se les colocó en la boca de alimentación un tubo de acero inoxidable de 1.5 m de largo con una terminación en forma de  $\cap$  para evitar la entrada de agua y el depósito pasivo de partículas durante el empleo de los blancos de campo.

El análisis gravimétrico de los sustratos se efectuó en el Laboratorio de Aerobiología del Edificio de Investigación en la Facultad de Medicina y el de carbono en el laboratorio del grupo de Interacciones Micro y Mesoescala del Centro de Ciencias de la Atmósfera. La tabla 2.2 muestra el calendario de la campaña de muestreo. Los números en negrillas representan las fechas en las que se realizaron los muestreos de

partículas para cada sitio. La temporada 1 corresponde a la estación seca-fría (del 15 de enero al 23 de febrero), la temporada 2 a la transición fría-caliente (del 24 de febrero al 13 de abril) y la temporada 3 a la seca-caliente (del 14 de abril al 24 de mayo). Cada temporada abarca la recolección de muestras en cada uno de los sitios.

Tabla 2.2 Calendario de muestreo de la campaña

	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo
D	13 20 <b>27</b>	03 10 <b>17</b> 24	03 <b>10</b> 17 <b>31</b>	07 14 <b>21</b> 28	05 <b>12</b> 19
L	14 <b>21</b> 28	04 <b>11</b> 18 25	<b>04</b> 11 18	01 08 <b>15</b> 22 29	<b>06</b> 13 20
M	<b>15</b> 22 29	<b>05</b> 12 19 <b>26</b>	05 12 <b>19</b>	02 <b>09</b> 16 23 <b>30</b>	07 14 <b>21</b>
M	16 23 <b>30</b>	06 13 <b>20</b> 27	06 <b>13</b> 20	<b>03</b> 10 17 <b>24</b>	01 08 <b>15</b> 22
J	17 <b>24</b> 31	07 <b>14</b> 21 28	<b>07</b> 14 21	04 11 <b>18</b> 25	02 <b>09</b> 16 23
V	<b>18</b> 25	01 <b>08</b> 15 22	<b>01</b> 08 15 <b>22</b>	05 <b>12</b> 19 26	<b>03</b> 10 17 <b>24</b>
S	19 26	<b>02</b> 09 16 <b>23</b>	02 09 <b>16</b> 23	<b>06</b> 13 20 <b>27</b>	04 11 <b>18</b> 25
	Temporada 1		Temporada 2		Temporada 3
	CU	MR	IZ		

#### *Facultad de Estudios Superiores Iztacala (IZ)*

El sitio de muestreo se encuentra en el edificio de la Unidad de Investigación Interdisciplinaria en Ciencias de la Salud y la Educación (UIICSE), de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala (FESI). El edificio de la UIICSE tiene una altura de 10 metros. No hay edificaciones mayores en un radio de 30 metros. Sin embargo, las copas de algunos árboles a 20 m del sitio de muestreo logran rebasar la altura del edificio. La FESI se encuentra en una zona donde predominan las casas habitación y algunos locales comerciales. Sus coordenadas geográficas son 19°32'20'' latitud norte, 99°13'39'' longitud oeste, con una altitud promedio de 2250 metros sobre el nivel del mar. El clima de la zona es templado subhúmedo con lluvias en verano. El territorio municipal de Tlalnepantla, donde se encuentra la FESI, se compone de dos secciones geomorfológicas, las cuales se identifican como Planicie (zona poniente) y Sierra Madre de Guadalupe (zona oriente). La Planicie tiene una superficie de 61.54 km<sup>2</sup> (73.7% del área total) y la zona oriente abarca 21.94 km<sup>2</sup> (23.3%). El detrimento de la flora, la variación de las condiciones del ambiente y el aumento de los asentamientos humanos son los principales motivos que han afectado la fauna endémica que anteriormente existía en la zona. La contaminación ambiental en Tlalnepantla se debe principalmente a las

industrias y los cerca de 50 mil automotores registrados en el municipio; además de los vehículos que transitan por las vialidades del territorio. Según datos municipales, las emisiones más importantes de contaminantes son SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, óxidos de nitrógeno y por efecto del viento existen partículas suspendidas que provienen de municipios colindantes al norte. En la zona urbana del municipio impera el desorden de uso de suelo, donde resalta el crecimiento desarticulado de su planta industrial y comercial. El municipio de Tlalnepantla indica que 3,673 hectáreas (44% de la superficie total) tienen un fin residencial. Los comercios y servicios ocupan 864 ha (10%) y 1,113 ha son de uso industrial (13%). El resto de la superficie del municipio se reparte en cuerpos de agua, vialidades, áreas verdes, lotes baldíos y zonas no urbanizables<sup>3</sup>. El sitio de muestreo en la FESI está entre zonas habitacionales, aunque a un kilómetro existen asentamientos industriales y comerciales. Tiene más industrias en los alrededores que los otros dos lugares de muestreo. La vegetación no es abundante en las cercanías al sitio de muestreo y presenta una menor densidad de población que Merced y una densidad vehicular similar a Ciudad Universitaria.

#### *Centro de Salud Luis Ruiz - Merced (MR)*

El sitio de muestreo Merced se encuentra sobre el centro de salud Luis Ruiz, en la delegación Cuauhtémoc. Sus coordenadas aproximadas son 19°24'25" latitud norte y 99°07'30" longitud oeste. El edificio tiene una sola planta de 4 metros de alto. Veinte metros al sur hay una edificación de mayor altura y 30 metros al poniente se encuentra la línea elevada del Metro. Existen edificaciones de mayor altura en los alrededores, pero se encuentran a más de 50 metros. La delegación donde está Merced abarca 32.4 km<sup>2</sup>. El terreno de la delegación es plano en su mayor parte, con una ligera pendiente hacia el suroeste y una altitud promedio de 2,230 msnm. Es de origen lacustre y se delimita por dos ríos entubados: el río de la Piedad y el río Consulado, hoy en día parte del Circuito Interior. Según datos estadísticos del 2000, la delegación Cuauhtémoc tiene una población flotante diaria de aproximadamente 5 millones de personas, transitan por ella

---

<sup>3</sup> H. Ayuntamiento Constitucional de Tlalnepantla de Baz, 2002, <http://www.tlalnepantla.gob.mx/portal/>

800 mil vehículos al día y el total de habitantes es de 516 mil. Además del mercado Merced, la delegación cuenta con 37 mercados públicos más que alojan a 14,434 locatarios. Cuauhtémoc cuenta con 14 km<sup>2</sup> cuadrados de vialidades, que significan una distancia de más de 322 km, tres arterias de acceso controlado (Circuito Interior, Viaducto, San Antonio Abad), nueve ejes viales, diez arterias principales, 90.64 km de vialidad primaria y 314 cruceros principales. Por la delegación cruzan siete líneas de Metro que suman 34 estaciones, más cinco líneas de trolebuses y 182 rutas de microbuses a lo largo de sus calles principales<sup>4</sup>. En promedio, por la delegación Cuauhtémoc transitan diariamente cinco veces más personas y vehículos que en las otras dos zonas de muestreo.

#### *Centro de Ciencias de la Atmósfera - Ciudad Universitaria (CU)*

El tercer sitio de muestreo está sobre el edificio principal del Centro de Ciencias de la Atmósfera, en Ciudad Universitaria, delegación Coyoacán. El edificio tiene aproximadamente 10 m de altura y se encuentra rodeado de árboles. Las copas de algunos de éstos rebasan la altura del edificio. Coyoacán se ubica en el centro geográfico del DF, al suroeste de la cuenca de México y cubre una superficie de 54.4 km<sup>2</sup>. El clima es templado subhúmedo con lluvias en verano. La temporada regular de lluvias inicia en el mes de junio y concluye a mediados de octubre. La mayor parte de la delegación se encuentra a una altura de 2240 msnm, con ligeras variaciones en Ciudad Universitaria, San Francisco Culhuacán y Santa Úrsula Coapa. Dos tipos de suelo componen la mayor parte de esta demarcación, el de origen volcánico y el lacustre. En Coyoacán habitaban en el año 2000, según el Cuaderno Estadístico Delegacional del Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática, 639 mil personas<sup>5</sup>. Hoy en día se calcula en 700,000 habitantes la población de la demarcación. Coyoacán ocupa el cuarto lugar en población dentro del Distrito Federal. El 7% de la población se concentra en el Centro Histórico, mientras que el 35% se encuentra en la zona de los Culhuacanes y el 58% restante en Los

---

<sup>4</sup> Delegación Cuauhtémoc, 2002, <http://www.cuauhtemoc.df.gob.mx/geografia/index.html>

<sup>5</sup> Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, 2002, Cuadernos Delegacionales, <http://www.inegi.gob.mx/>

Pedregales<sup>6</sup>. Coyoacán cuenta con espacios verdes que tienen un papel vital en la recarga de mantos acuíferos. Dado que el sitio de muestreo está rodeado de áreas verdes, también es probable que algunas de las partículas recolectadas tengan un origen natural o no estén ligadas al empleo de combustibles.

## **2.3 Validación de datos**

El objetivo de la validación de datos es conocer el desempeño del procedimiento de captura de partículas y de análisis de carbono, así como demostrar que el sistema opera en un estado de control estadístico, en el que todas las causas de error permanecen iguales y se han determinado estadísticamente. En este proyecto, la validación de datos abarca la calibración de los equipos que capturan partículas y determinan el contenido de carbono en las aeropartículas, así como la propagación de errores aleatorios y sistemáticos del sistema.

### **2.3.1 Calibración del EGA**

Además de los parámetros comunes de operación del EGA, como su tasa de calentamiento y el flujo de gas de transporte, también el tipo de sustrato y las propiedades térmicas de los analitos influyen en la respuesta del equipo. Por lo general, se emplea uno de dos procedimientos de calibración; el primero involucra el uso de una cantidad conocida de CO<sub>2</sub> para calibrar los componentes del equipo y el segundo utiliza analitos con cantidades conocidas de CT. El principio detrás de la calibración con CO<sub>2</sub> es calibrar por separado cada componente del sistema (flujo de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, líneas de gas, rotámetros, hornos, respuesta del analizador, etcétera). En contraste, la calibración con estándares considera el aparato como un todo. La diferencia en simplicidad y practicidad para calibrar el EGA con estándares es mucho mayor, además de que resulta más fácil preparar y medir los analitos en una balanza que medir diferentes volúmenes de CO<sub>2</sub> que pasen a través de la celda del analizador. Sin embargo, hay que tener en cuenta sus

---

<sup>6</sup> Delegación Coyoacán, 2002, <http://www.coyoacan.df.gob.mx/>

limitaciones, pues si la calibración muestra un error en la cuantificación de carbono es muy difícil identificar su origen<sup>7</sup>.

Con base en calibraciones con diversos analitos, la respuesta del EGA depende de las propiedades termográficas del compuesto analizado. Así, la emisión paulatina de gases de la muestra produce mejores lecturas de concentración que incrementan la confiabilidad del equipo, en comparación con muestras que desprenden gases en un instante. La principal causa de este comportamiento se debe al tiempo que transcurre entre cada lectura de CO<sub>2</sub>, pues una liberación instantánea de gases impide que el analizador lea adecuadamente la concentración provocando una subestimación de la medición del gas. Para las muestras de campo se empleó como analito de calibración el estándar SRM 1649a de NIST porque tiene propiedades físicas y químicas similares a las muestras de campo.

El SRM 1649a se depositó en cápsulas de aluminio preacondicionadas. No se hicieron réplicas ya que no se cuenta con el equipo necesario para manejar masas tan pequeñas, pues no se controlaba la cantidad de material depositado en las cápsulas. Los granos del estándar se tomaban con una pinza y se depositaban en la cápsula de aluminio. Después de anotar el peso, la cápsula con el estándar se colocaba en una caja de petri y se sellaba con Parafilm hasta el análisis termográfico. De este modo se evitaba cualquier contacto con el aire del laboratorio. Sólo se preparaban las muestras que se examinaban ese día, para que el estándar no se degradase antes de analizarse termográficamente.

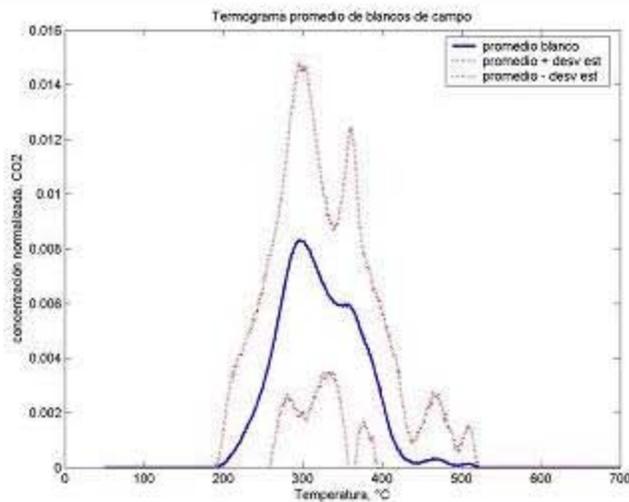
El intervalo de operación del EGA se estableció con la definición de la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) para localizar el límite de cuantificación (LOQ), como el límite inferior del intervalo lineal de operación. Éste es la cantidad o concentración ( $X$ ) que resulta de la señal de un analito (valor medido)  $LOQ = \bar{X}_B + 10\sigma_B$ , donde  $\bar{X}_B$  es el valor promedio del blanco y  $\sigma_B$  es la desviación estándar de esta medición. Es decir, el límite de cuantificación es la cantidad más pequeña de analito que puede ser cuantificada con un nivel de confianza específico, que en este caso se estableció en 99.7%. El intervalo lineal de operación se extiende desde

---

<sup>7</sup> C. Goyet and S. D. Hacker, *Marine Chemistry*, 1992, **38**, 37 – 51

este punto hasta un límite superior donde la respuesta ya no es lineal<sup>8, 9, 10</sup>. La tabla 2.3 muestra las estadísticas básicas de los blancos de campos, así como el promedio y la desviación estándar de sus curvas termográficas normalizadas. Con los valores del promedio y la desviación estándar del carbono total (CT) que contenían los blancos se establecieron los límites operativos del EGA.

Tabla 2.3 Termograma promedio de los blancos de campo y estadísticas básicas



Suma

149.18  $\mu\text{g CT}$

Valor mínimo

2.40  $\mu\text{g CT}$

Valor máximo

7.88  $\mu\text{g CT}$

Promedio

3.28  $\mu\text{g CT}$

Desviación estándar

1.36  $\mu\text{g CT}$

Número de blancos 35

De acuerdo con su definición, la IUPAC recomienda que el límite de detección (LOD) se relacione con la cantidad mínima que puede detectarse  $LOD = \bar{X}_B + k\sigma_B$ , donde el valor de  $k = 3$  se recomienda con base en el intervalo de confianza de 99.7%. El Comité de Métodos Analíticos (1978) sugiere que el LOD y el LOQ deben basarse en mediciones de “blancos de campo” (una muestra hipotética que contenga valor de concentración cero). Esto implica que las matrices de las muestras y del blanco correspondiente son idénticas y que se pueden excluir los efectos de interferencia para

<sup>8</sup> C. Tønseth and J. Døhl, *Guidelines for validation of analytical methods*, Analytical Sciences, Nycomed Imaging R&D, 1993

<sup>9</sup> International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 1997, *Compendium of Chemical Terminology*, 2<sup>nd</sup> Edition, <http://www.chemsoc.org/chembytes/goldbook/>

<sup>10</sup> G. Kateman, and L. Buydens, *Quality Control in Analytical Chemistry*, 1993, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley Interscience, New York

muestras individuales<sup>11, 12</sup>. La tabla 2.4 muestra los resultados de la calibración efectuada con este estándar.

*Tabla 2.4 Calibración del EGA con el estándar NIST SRM 1649a*

<i>Analito</i>	<i>SRM 1649<sup>a</sup></i>
<i>No. de muestras</i>	<i>10</i>
<i>Pendiente</i>	<i>0.77</i>
<i>Constante</i>	<i>3.50</i>
<i>r<sup>2</sup></i>	<i>0.996</i>
<i>Factor de recuperación</i>	<i>0.77</i>
<i>Tasa calentamiento</i>	<i>35 °C min<sup>-1</sup></i>
<i>Sustrato</i>	<i>Aluminio</i>
<i>Área sustrato</i>	<i>4.34 cm<sup>2</sup></i>
<i>Intervalo operación lineal</i>	<i>16 – 110 µg</i>
<i>LOD</i>	<i>7 µg</i>
<i>LOQ</i>	<i>16 µg</i>
<i>Exactitud Carbono Total</i> †	<i>± 10%</i>
<i>Precisión Carbono Total</i>	<i>≥ 110 µg ± 8%</i>
	<i>&lt; 110 µg ± 3.5%</i>
<i>Exactitud CO/CE</i> †	<i>± 6%</i>

† La exactitud se basa en valores de CT reportados en el *Certificate of analysis* del SRM 1649<sup>a</sup>

---

<sup>11</sup> V. Thomsen *et al*, *Spectroscopy*, 2003, **18**(12), 112 – 114

<sup>12</sup> P. Meier and R. Zünd, 2000, *Statistical Methods in Analytical Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley Interscience, New York

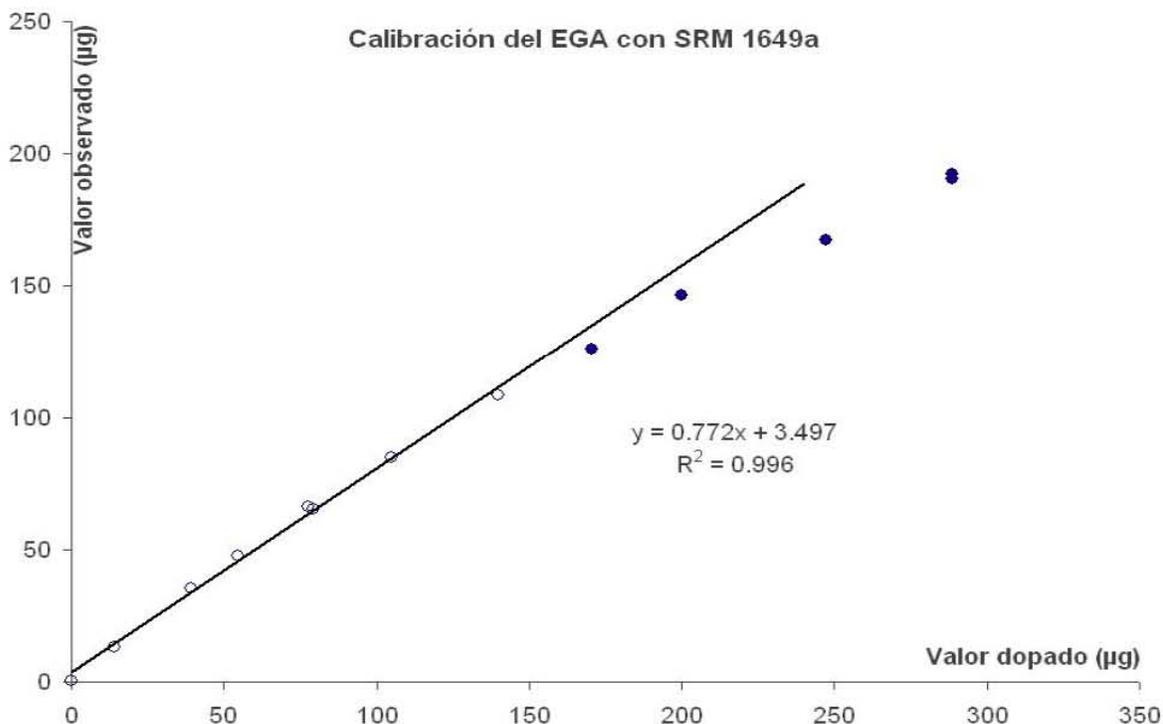


Figura 2.3 Curva de calibración de CT con el estándar SRM 1649a

Este capítulo sólo describe la calibración realizada con el SRM 1649a<sup>13</sup>. El Anexo 1 contiene la calibración del equipo con dos analitos distintos. La figura 2.3 muestra la curva de calibración del EGA con el CT que contiene el estándar, así como la aproximación lineal de la curva y el coeficiente de determinación ( $R^2$ ). Los círculos en blanco representan los valores que están dentro del intervalo de operación lineal del equipo y en color más oscuro los que están fuera.

### 2.3.2 Propagación de errores

Los instrumentos tienen errores intrínsecos en sus mediciones, además de los derivados del parámetro específico a medir, que dependen de las propiedades de la muestra, los dispositivos eléctricos, mecánicos, así como de las sustancias que interfieren en el análisis. Los errores se expresan mediante la desviación estándar o el intervalo de

<sup>13</sup> L. A. Currie *et al*, *J. Res. National Bureau Standard*, 2002, **107**(3), 279 – 298

confianza de los aparatos de medición. La tabla 2.5 muestra los intervalos de operación y la precisión de los aparatos empleados en el proyecto.

Tabla 2.5 Intervalo de operación y precisión de los instrumentos		
Instrumento	Intervalo de operación	Precisión ( $\sigma$ )
Balanza analítica Sartorius	1 – 100 mg	2%
MOUDI	0.18 – 3.2 $\mu\text{m}$ diámetro aerodinámico	2% <sup>†</sup>
EGA determinación carbono total	Intervalo de temperatura 50 – 700 °C	$\pm 2.7$ °C
	16 – 110 $\mu\text{g}$ de CT	$\pm 3.5\%$

<sup>†</sup> Valor reportado en el manual de operación

La propagación de errores se puede ver como una secuencia de fallas de medición, donde su estimación considera que la variabilidad de una medición depende de otras, por lo que la fracción de error de  $z$ ,  $\sigma_z$ , puede determinarse de la siguiente manera

$$\sigma_z^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2$$

Los errores en la determinación de carbono se establecieron con las incertidumbres de la balanza analítica, el MOUDI y el EGA. La tabla 2.6 muestra la propagación de errores estándar (RSS). En el impactador de partículas, el error sistemático se debe al flujo de alimentación de aire al MOUDI, el cual se calibró con un medidor de flujo *Gillibrator* de Gillian. La pérdida de material entre las etapas del impactador es mayor conforme las partículas son más grandes; en etapas que corresponden a diámetros aerodinámicos superiores a 15  $\mu\text{m}$ , la pérdida puede llegar hasta el 20%, pero en etapas de 3.2 a 0.18  $\mu\text{m}$ , la pérdida de material decrece a valores cercanos al 2%<sup>14</sup>.

La calibración consideró al EGA como un sistema cerrado, en el que todos sus componentes trabajan como uno solo. Los errores sistemático y aleatorio son 5% y 6% respectivamente, y los errores más grandes se derivan de la estimación de las distintas fracciones de carbono y no de la cuantificación de CT en la muestra. La correcta

---

<sup>14</sup> Marple *et al*, *Aerosol Science and Technology*, 1991, **14**, 434 – 446

estimación de las fracciones de CO y CE, depende en gran medida de su concentración y de la presencia de otras sustancias que alteran la evolución térmica de cada especie.

El cálculo de los errores sistemáticos de las fracciones de CO y CE se basó en la precisión de estimaciones de cada especie en los termogramas, comparada con valores reportados por el certificado de análisis del estándar SRM 1649a.

Tabla 2.6 Propagación de errores (RSS) en el equipo

Fuente	Error sistemático	Error aleatorio
<b>MOUDI</b>		
Medición de flujo	± 5%	± 1%
Pérdida de partículas	- 2% + 0%	± 2%
<b>EGA</b>		
Determinación de CT	≥ 100 µg ± 8%	± 10%
	< 100 µg ± 5%	± 6%
Carbono elemental > 500 °C	+ 0% - 20%	
Carbono orgánico < 500 °C	+ 20% - 5%	
RSS	+ 20% - 22%	± 10%
RSS <sub>total</sub> = + 20% - 22%		

#### 2.4 Espectrotermografía (comparación y descomposición de termogramas)

Una prueba estadística para comprobar que una muestra concuerda con una distribución hipotética se llama prueba de bondad de ajuste y se basa en la distribución  $\chi^2$  (chi cuadrada). Esta aplicación es una prueba de coherencia entre una distribución hipotética y una distribución muestral, que se expresa

$$\chi^2 = \sum \frac{(O_i - e_i)^2}{e_i}$$

Donde  $O_i$  es la frecuencia observada y  $e_i$  es la frecuencia esperada. El término  $\chi^2$  puede considerarse como una medida de discrepancia entre la población hipotética y la muestral. Si no hay discrepancia, entonces  $\chi^2 = 0$  y a medida que la discrepancia aumenta,  $\chi^2$  también crece. El nivel de significación se establece en un valor  $\alpha$  y los grados de libertad ( $\nu$ ) se determinan arbitrariamente para elegir la zona de rechazo. Cada termograma se consideró como una muestra extraída de una población teórica y como

ésta no se conoce, en su lugar se estimaron las varianzas de dos termogramas,  $g(x)$  y  $h(x)$ , para comprobar si venían de la misma población teórica. A cada par de termogramas se les restaba las lecturas de  $n$  valores de  $\text{CO}_2$  que correspondían a la misma temperatura y se dividía entre la suma de sus varianzas de  $\text{CO}_2$

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^n \frac{[g(x_j) - h(x_j)]^2}{\sigma^2(g) + \sigma^2(h)}$$

El numerador representaba la varianza calculada y el denominador la varianza estimada. Se emplearon valores arbitrarios de  $\chi^2 = 25$ , así como  $\nu = 15$  (grados de libertad) y un nivel de significación igual a 95% ( $\alpha = 5$ ), para rechazar la hipótesis y distinguir muestras provenientes de la misma población teórica.

Los termogramas son gráficos que indican la emisión de  $\text{CO}_2$  con respecto a la temperatura, en una serie con superposición de espectros, donde cada máximo probablemente corresponde a la descomposición térmica del grupo funcional de una molécula, a toda ésta o a un grupo de compuestos con características térmicas similares. El termograma puede considerarse como una serie de tiempo, pues un evento sucede después de otro en un conjunto de observaciones realizadas a lo largo de un intervalo de tiempo definido<sup>15</sup>. La analogía de un termograma con una serie de tiempo pretende desarrollar un significado cuantitativo para caracterizarlo en curvas elementales que guardan significación entre sí.

La descomposición de termogramas en curvas de distribución normal es eficaz para revelar espectros ocultos dentro de las curvas, pero debe respetar la restricción de que la suma de áreas de los espectros sea igual al área total del termograma<sup>16</sup>. Es decir, el termograma es un conjunto de datos en bruto y contiene de forma enmascarada la función de respuesta del instrumento. Puesto que muchos instrumentos enmascaran los datos con una línea espectral, la descomposición remueve la máscara de datos que registra el

---

<sup>15</sup> D. Percival, *Spectral Analysis for physical applications*, 1993, Cambridge University Press, 1<sup>st</sup> Ed.

<sup>16</sup> Seasolve, *Peakfit, peak separation and analysis, users guide*, 2003, Seasolve, Framingham

instrumento y muestra con filtración de datos las curvas o espectros de distribución normal en una operación ideal. El enmascaramiento ocurre en función de los aspectos no ideales de los detectores y de las muestras analizadas. A los termogramas se les aplicó una función lineal para separar los espectros de distribución normal de la respuesta del instrumento. Entonces, la espectrotermografía busca la descomposición de termogramas en la cantidad mínima de espectros que se ajusten con el termograma original, con un coeficiente de determinación ( $r^2$ ) mayor a 0.99. Para descomponer los termogramas en espectros se empleó un programa de software comercial, Peakfit 4.2, de Seasolve, y para seleccionar los termogramas con CT dentro del intervalo de operación lineal del EGA, así como para calcular y reagrupar las curvas de análisis térmico según su bondad de ajuste, se elaboraron programas y subrutinas de cálculo en Matlab 6.5.

### 3. Resultados

La presentación de los resultados del proyecto se ha organizado en tres partes: i) análisis térmicos de muestras de laboratorio, ii) muestras de campo y iii) espectrotermografía, que describe los termogramas patrón y su descomposición en curvas de distribución normal. Los termogramas de los compuestos orgánicos y de las emisiones vehiculares son las primeras curvas del análisis comparativo y forman la base para obtener una interpretación más adecuada de los termogramas de aeropartículas. En otras investigaciones relacionadas con el contenido de carbono en partículas donde se ha empleado esta técnica de análisis, los termogramas resultantes sólo se han empleado para estimar el contenido de carbono total (CT), orgánico (CO) y elemental (CE) de las muestras, con base en fracciones del área total delimitadas por intervalos específicos de temperaturas.

Al igual que otras investigaciones que emplean el EGA para determinar carbono, la clasificación general empleada aquí para definir tres tipos básicos se basa en los intervalos de temperatura, de la siguiente manera<sup>1</sup>:

- ✓ Carbono tipo 1, C1, se desprende de la muestra entre 50 y 250 °C
- ✓ Carbono tipo 2, C2, se desprende de la muestra entre 250 y 500 °C
- ✓ Carbono tipo 3, C3, se desprende de la muestra entre 500 y 700 °C

En algunos casos, el C1 y el C2 corresponden con la descripción del carbono orgánico y el C3 con el carbono elemental. Sin embargo, estas clasificaciones son operativas más que descriptivas, ya que no se comprobaron con otros análisis químicos más exhaustivos, lo que en algunos casos puede provocar imprecisiones al comparar estos resultados con los derivados de otros métodos analíticos que determinan carbono. Este proyecto toma otros parámetros también mesurables de los termogramas que no suelen considerarse, como la forma del gráfico resultante y el número de espectros que

---

<sup>1</sup> E. Ellis and T. Novakov, *Sci. Total Environ.*, 1984, **36**, 261 – 270

puede describir la curva del termograma, para comparar los análisis termográficos con más herramientas, además del contenido de carbono.

### **3.1 Análisis termográfico de muestras de laboratorio**

Las muestras de laboratorio se componen de sustancias orgánicas y de partículas recolectadas directamente del escape de un par de vehículos en marcha. Las sustancias se prepararon en concentraciones conocidas en diversos solventes y las alícuotas se colocaron en cápsulas de aluminio. Antes de realizar cada análisis térmico se esperó 30 minutos para que el solvente se evaporase de la alícuota.

Las muestras de emisiones vehiculares se recolectaron directamente en sustratos de aluminio con impactadores MOUDI y se analizaron áreas de sustratos equivalentes a las cápsulas de aluminio. Algunas muestras, tanto de los compuestos orgánicos como de las emisiones vehiculares, se analizaron por duplicado para observar la repetibilidad del EGA.

#### ***3.1.1 Termogramas de compuestos orgánicos***

La volatilización de una sustancia orgánica depende de su presión de vapor. Los compuestos con una presión de vapor alta se evaporan a temperaturas más bajas que los que tienen una presión de vapor menor, así que la temperatura necesaria para convertir los compuestos volátiles a CO<sub>2</sub> es menor. Por lo tanto, el termograma de un compuesto con presión de vapor alta mostrará su descomposición a CO<sub>2</sub> a temperaturas relativamente bajas. Una clasificación de volatilidad de compuestos orgánicos puede establecerse según su presión de vapor; por ejemplo, los volátiles tienen una presión de vapor  $P^{sat} > 10^{-1}$  mm Hg a 25 °C; los semivolátiles están entre el intervalo de  $10^{-1}$  y  $10^{-7}$  mm Hg a 25 °C y los no volátiles se encuentran en el intervalo  $P^{sat} < 10^{-7}$  mm Hg<sup>2</sup>.

Los termogramas de los compuestos orgánicos analizados en el laboratorio muestran uno o dos espectros en intervalos de temperatura de 100 – 200 °C y 200 – 300 °C. Al parecer, las características estructurales de algunos compuestos (peso y estructura

---

<sup>2</sup> B. Turpin, *Atmospheric Environment*, 2000, **34**, 2983 – 3013

molecular) influyen en el comportamiento termográfico, probablemente porque proporcionan los medios para formar estructuras intermedias más estables durante la degradación térmica.

La tabla 3.1 muestra las sustancias orgánicas analizadas en laboratorio. Indica el nombre, el peso molecular (PM), la fórmula, el número de anillos aromáticos (An.) que contiene cada sustancia, la temperatura de ebullición ( $T_{eb}$ ), que equivale a  $P^{sat} = 1$  atm, y la temperatura a la que aparecen los distintos espectros en los termogramas (T1 y T2).

Tabla 3.1 Propiedades de los compuestos orgánicos

	PM (uma)	Fórmula	An.	$T_{eb}$ , °C	T1, °C	T2, °C
Fluoreno	165	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	2	295	128	203
2-metilantraceno	192	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	3	197	188	338
n-tetradeceno	196	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	0	252	190	
Fluoranteno	202	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	3	380	154	306
Pireno	202	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	4	404	184	
Ftalato de potasio	204	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> K	1	n/a	220	410
3,6-dimetilfenantreno	206	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	3	sublima	188	
1,3-dinitronaftaleno	218	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3	sublima	154	187
9-nitroantraceno	223	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	3	275	186	
Criseno	228	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	4	448	195	311
Benzo(a)antraceno	228	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	4	495	190	305
3-nitrofluoranteno	247	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	3		198	315
Benzo(k)fluoranteno	252	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	4	480	210	325
9,10-dinitroantraceno	268	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3		190	302
Benzo(ghi)perileno	276	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	6	545	248	347
Dibenzo(ah)antraceno	278	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	5		237	328
2,4,7-trinitrofluorenona	315	C <sub>13</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	2		318	
n-tetracosano	339	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	0	391	188	

uma = unidades de masa atómica

Las sustancias de la tabla 3.1 están ordenadas por peso molecular. Al parecer, no existe una relación directa entre el peso molecular, el número de anillos aromáticos o la temperatura de ebullición de la sustancia y la temperatura a la que aparecen los espectros en el termograma. Es probable que una combinación de estos factores sea la que influya de manera directa en la temperatura y la secuencia de degradación de la sustancia.

Las figuras 3.1 y 3.2 muestran los termogramas de las sustancias analizadas. Los gráficos se han normalizado en área para compararlos independientemente de la concentración o la cantidad del analito. Todas las sustancias muestran un espectro a una temperatura inferior a los 250 °C. Algunas comienzan su degradación en la zona de C1 y la descomposición total termina antes de los 500 °C, en la zona que corresponde a C2. Ninguna muestra presenta espectros en la zona de C3.

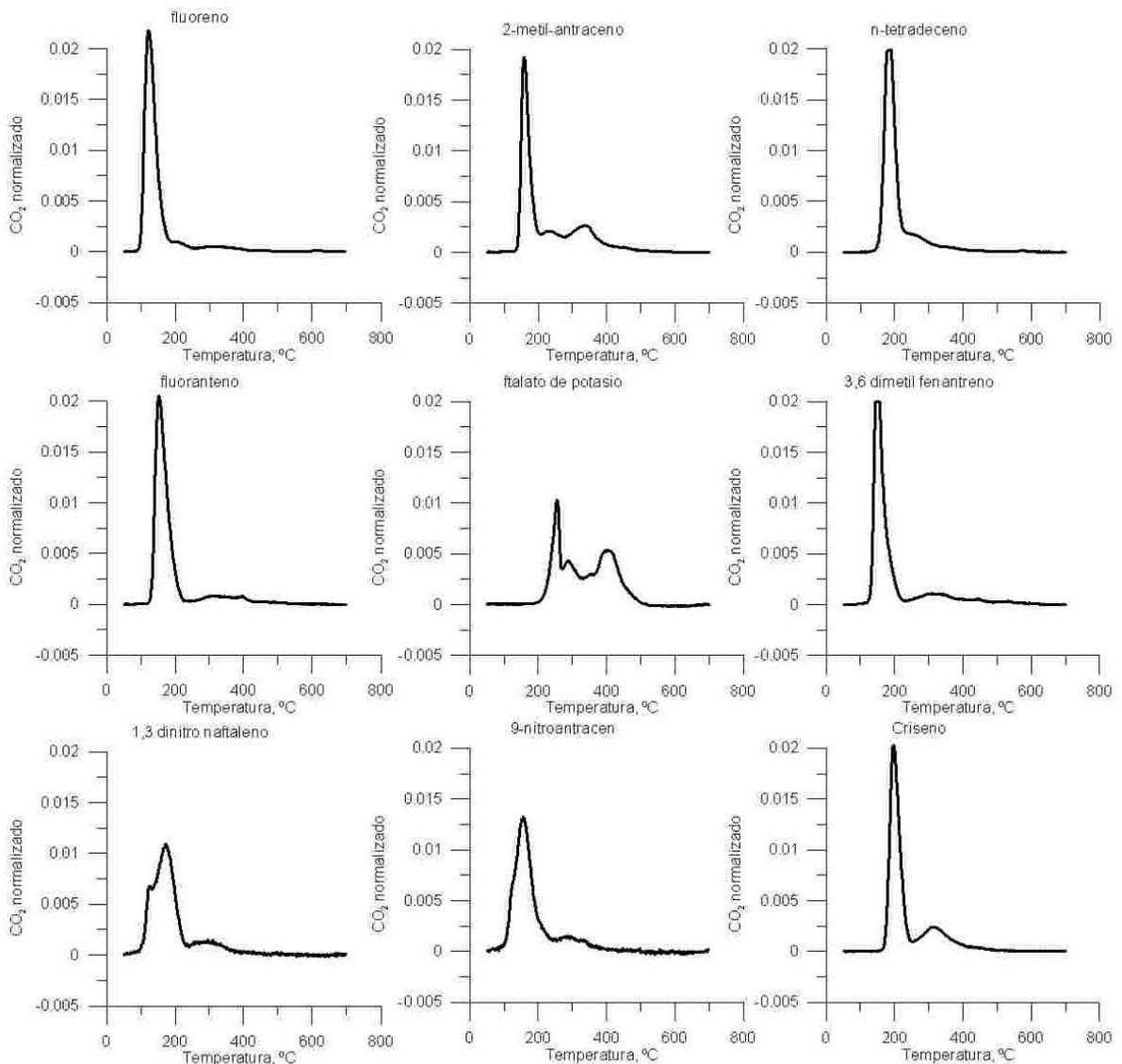


Figura 3.1 Termogramas normalizados de sustancias orgánicas

La presencia de dos espectros en los termogramas de una sola sustancia es relevante. Esto significa que su proceso de descomposición ocurre en más de un paso<sup>3</sup>. Los anillos aromáticos, los iones inorgánicos y los grupos funcionales ácidos, como en el benzo(ghi)perileno y el ftalato de potasio, probablemente proporcionan una mayor estabilidad térmica a la sustancia y provocan que su degradación sea gradual, lo que se traduce en varios espectros en el termograma.

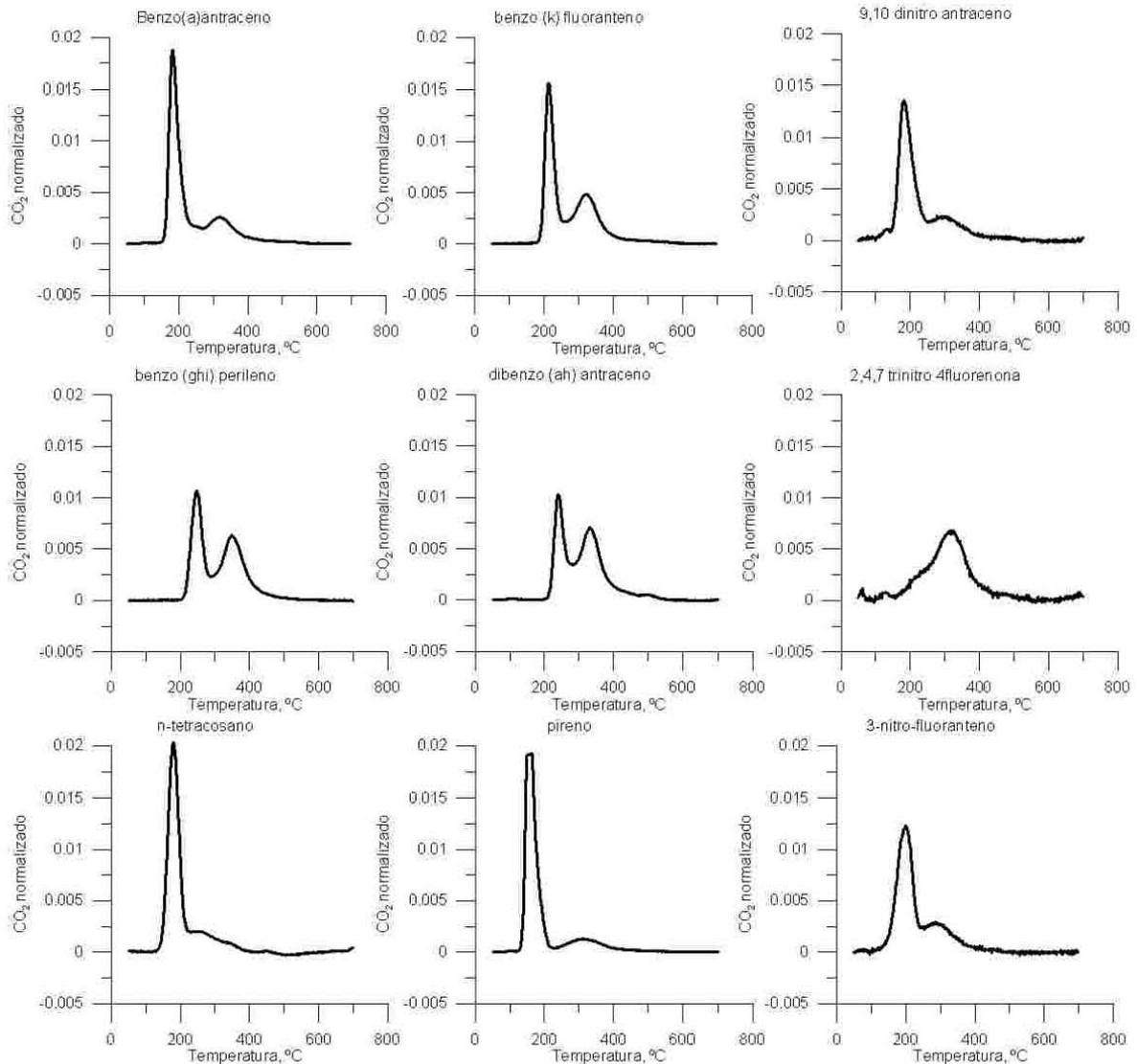


Figura 3.2 Termogramas normalizados de sustancias orgánicas (continuación)

<sup>3</sup> B. Turpin *et al*, *Atmospheric Environment*, 2000, **34**, 2983 – 3031

Por otro lado, la suma algebraica de termogramas puede predecir la curva resultante de la mezcla de especies. Sin embargo, como las muestras ambientales se componen de muchos compuestos orgánicos, la suma de curvas de análisis termográfico puede presentar interferencias o enmascaramiento de sustancias y resultar impráctica. La parte superior de la figura 3.3 muestra los termogramas de tres sustancias. La parte inferior tiene los termogramas de la mezcla de las sustancias en partes proporcionales 50:50, donde se observa que la curva resultante concuerda con la suma algebraica de los termogramas individuales. La predicción de termogramas basada en la suma de curvas de sustancias individuales tiene limitaciones, ya que son una función de la sensibilidad del equipo y de las posibles interacciones entre los compuestos durante el análisis termográfico.

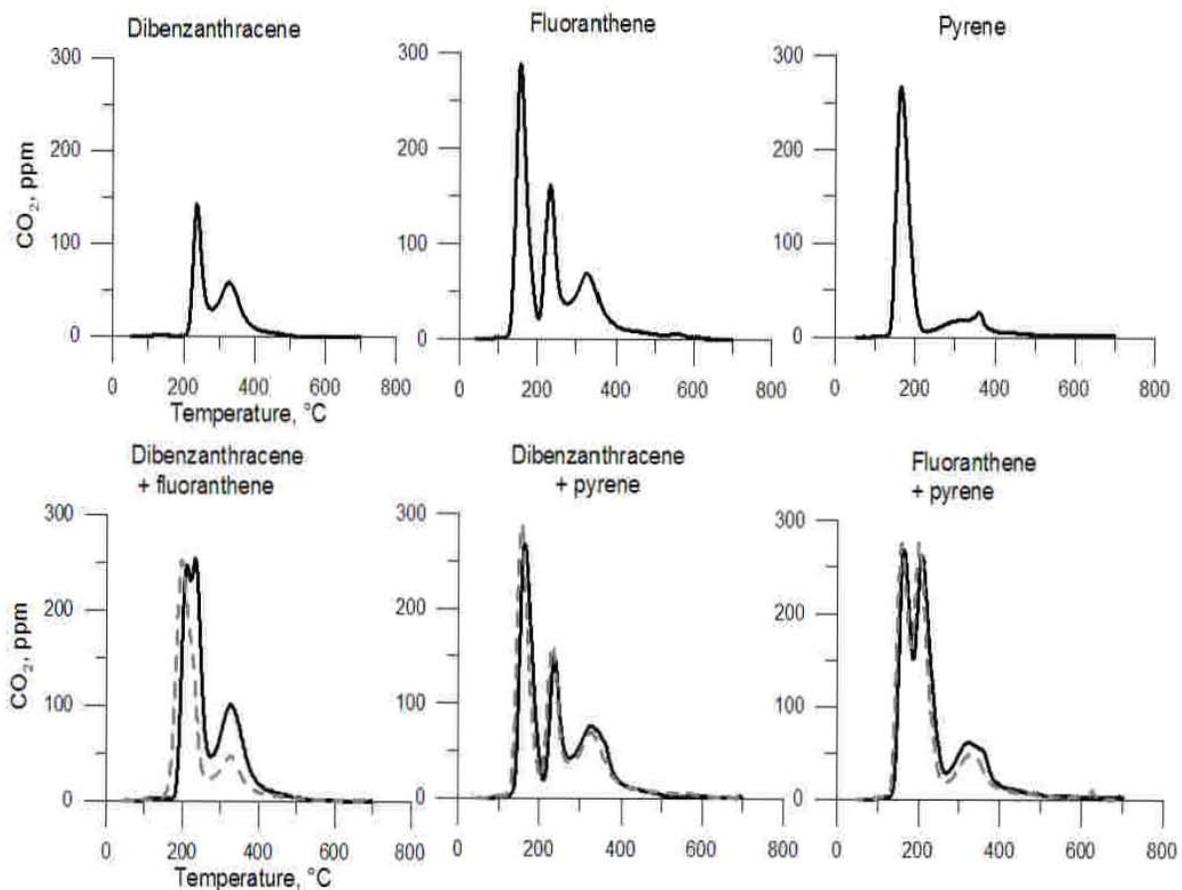


Figura 3.3 Suma algebraica de termogramas. En las imágenes inferiores, la línea sólida representa el análisis de la mezcla y la punteada la suma algebraica de termogramas de las sustancias individuales

El EGA no está sellado térmicamente y puede existir una pérdida de calor en el sistema que conlleve a alteraciones en la descomposición de los compuestos. Estas pérdidas endotérmicas no se notan en los termogramas sumados o los resultantes de la mezcla de sustancias, pero la presencia de muchos compuestos durante el análisis podría sobreestimar o subestimar la cantidad de una o varias especies de carbono.

### ***3.1.2 Termogramas de emisiones de diesel y gasolina***

Una gran cantidad de las aeropartículas urbanas proviene de vehículos automotores, por lo que se tomaron muestras de las emisiones de diesel y gasolina, y sus termogramas se consideraron como el segundo grupo de patrones básicos de comparación. Estas muestras recolectadas del escape de los vehículos no han sufrido interacciones fisicoquímicas con la atmósfera, por lo que también pueden considerarse como ejemplos de partículas jóvenes.

Sin embargo, la humedad relativa que hay durante una combustión automotriz generalmente es mayor que la del ambiente, lo que puede provocar que las partículas absorban más agua y resulten en un tamaño mayor y, por lo tanto, con características termográficas distintas a las de aeropartículas de tamaño similar. Además, la gran cantidad de agua y vapor en el medio también pueden fomentar reacciones de condensación en la superficie de las partículas, lo que también altera sus propiedades termográficas.

La figura 3.4 muestra los termogramas de cada tipo de emisión, según el diámetro aerodinámico de la partícula. Todos los termogramas tienen un espectro relevante alrededor de los 180 °C. Es muy probable que se deba al combustible que no logró consumirse en el motor. Las curvas de gasolina muestran un segundo espectro que aparece alrededor de los 300 – 400 °C y no presentan ningún espectro a temperaturas arriba de los 600 °C. Por el contrario, los termogramas de diesel muestran una emisión constante de CO<sub>2</sub> a lo largo de casi todo el intervalo temperaturas y después presentan un espectro pronunciado alrededor de los 600 °C, en lo que corresponde a la zona del C3.

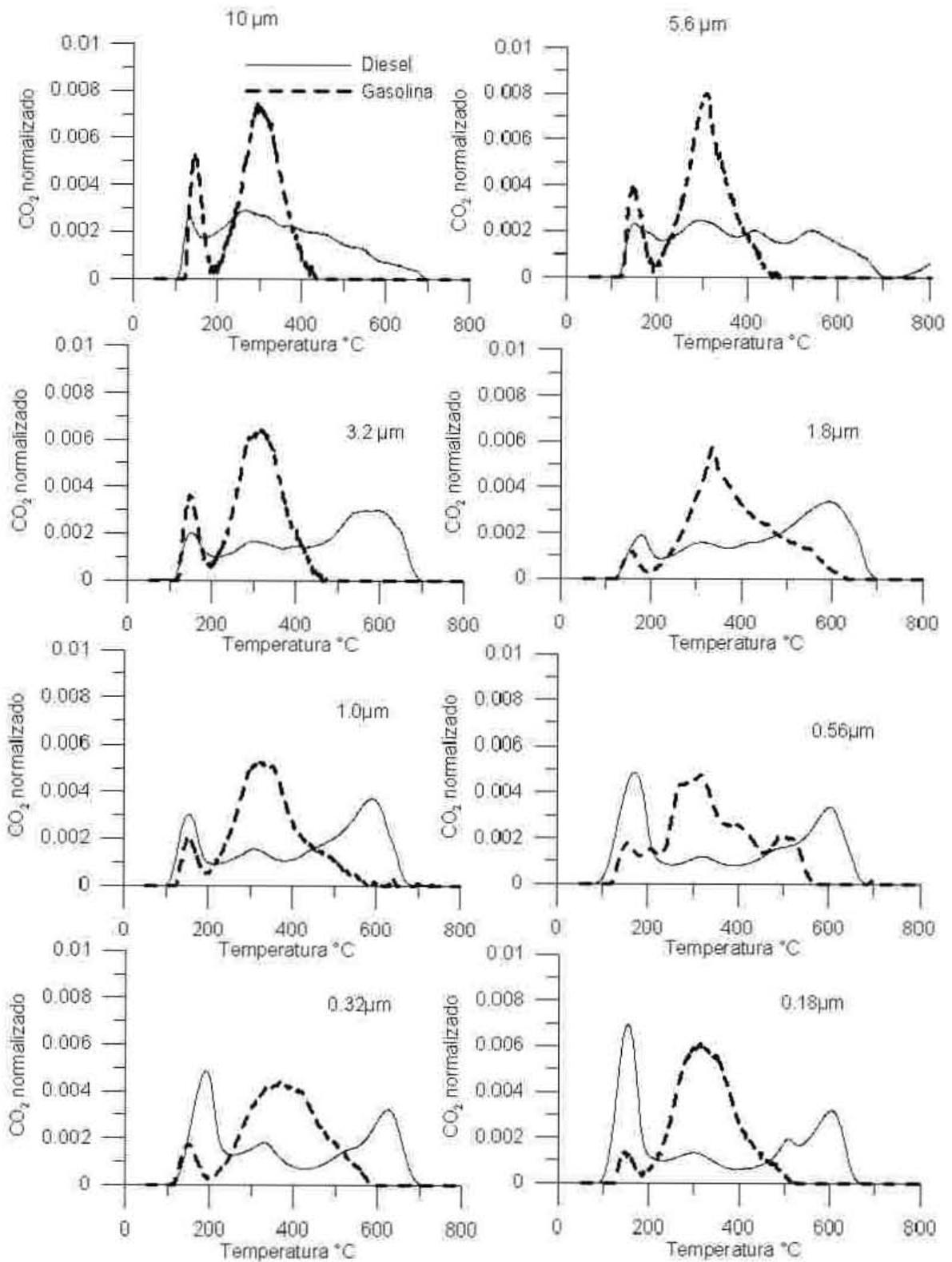


Figura 3.4 Termogramas de emisiones de diesel y gasolina, según diámetro aerodinámico

La figura 3.5 muestra las fracciones de C1, C2 y C3 de las emisiones de diesel y gasolina en función del diámetro aerodinámico de las partículas. Para la gasolina, el C1 corresponde con el 10 – 20% del CT, el C2 constituye más del 70% y el C3 representa alrededor del 20%. En los termogramas de diesel, el C1 comprende entre el 15 – 35% del CT, el C2 equivale aproximadamente al 30 – 55% y el C3 parece ser el más abundante con 20 – 60%. El C3 en las partículas de 1.00  $\mu\text{m}$  de diesel llega a ser hasta el 60% del CT. Las partículas que corresponden con diámetros aerodinámicos de 0.18 – 0.56 micrómetros tienen cantidades similares de C1, C2 y C3, y los de 1 – 3.2  $\mu\text{m}$  tienen una composición diferente, donde el C3 es la especie más abundante. Finalmente, las partículas de 5.6 y 10.0  $\mu\text{m}$  tienen una mayor proporción de C2.

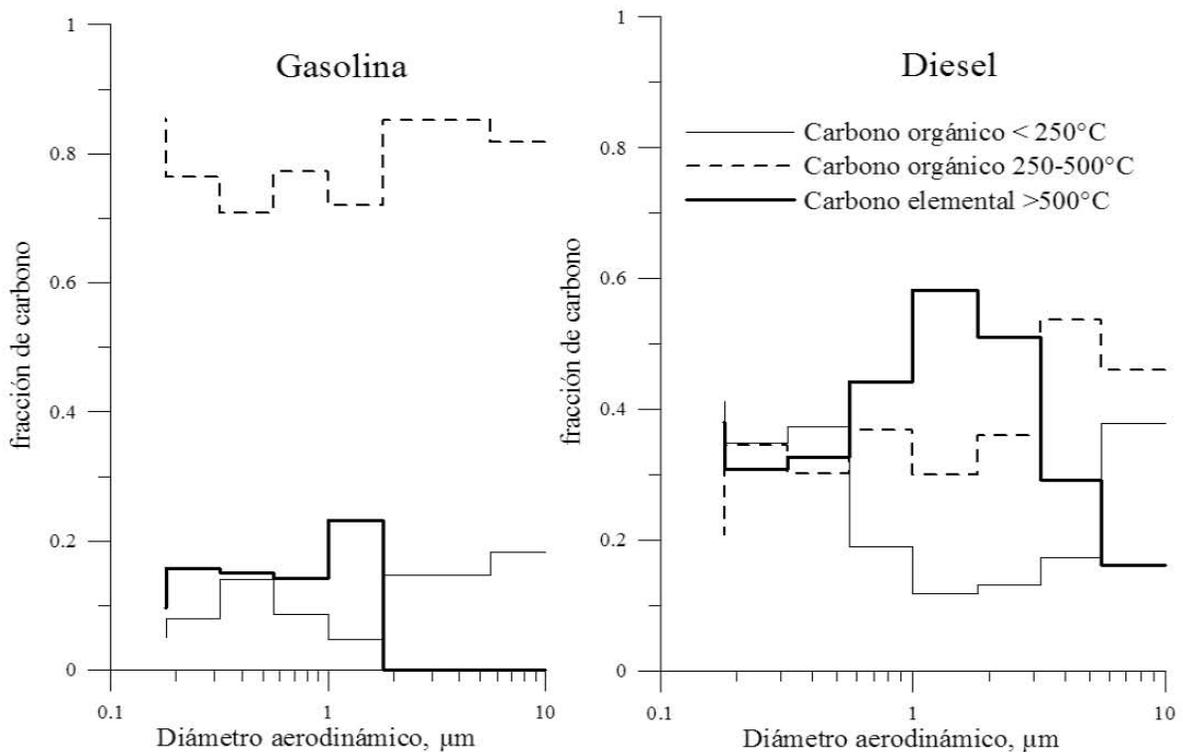


Figura 3.5 Fracciones de carbono de emisiones de diesel y gasolina, según el diámetro aerodinámico de partículas

La composición de C1, C2 y C3 de las partículas de gasolina es muy distinta a diesel. Esta diferencia de proporciones probablemente puede usarse para identificar el origen de algunas muestras atmosféricas. Además, los termogramas de diesel muestran

espectros a temperaturas arriba de los 600 °C, lo que también puede emplearse para identificar y clasificar los termogramas de muestras atmosféricas.

## **3.2 Análisis termográfico de muestras de campo**

### **3.2.1 Contenido de carbono**

A lo largo de la campaña se recolectó un total de 1,024 muestras con los impactadores MOUDI. A 954 muestras se les determinó el CT y con los blancos de campo se estableció el límite de detección (7 µg de CT) y el límite de cuantificación (16 µg de CT) del EGA. El analito empleado para calibrar el aparato fue el estándar SRM 1649a. Este material tiene propiedades termográficas similares a las de las muestras de campo, pues se compone de distintas sustancias con carbono, tiene una estructura de partícula sólida y otras propiedades de partículas que pertenecen a una atmósfera urbana. El SRM 1649a tiene un tamaño de partícula uniforme ( $12.9 \pm 0.03 \mu\text{m}$ ) y una fracción de CT/Masa de  $0.1768 \pm 0.0019 \text{ g/g}^4$ .

Los termogramas se clasificaron de acuerdo con los límites de detección y cuantificación de carbono del EGA. Aquellos análisis que estaban por debajo del límite de detección no se tomaron en cuenta para ningún cálculo. De esta manera, la población de muestras se agrupó en LOD con termogramas con carbono total por arriba del límite de detección y por debajo del límite de cuantificación ( $7 < \text{LOD} < 16 \mu\text{g}$ ), y en LOQ con curvas que reportan CT por arriba del límite de cuantificación y por debajo del límite máximo de operación lineal del equipo ( $16 \leq \text{LOQ} < 110 \mu\text{g}$ ).

La figura 3.6 muestra el histograma de frecuencias y la frecuencia acumulada de CT en las muestras de campo. Dados los límites operativos del EGA, el 38% de la población de muestras no contiene carbono suficiente para ser detectado por el EGA, el 53% de los análisis contiene carbono que es detectado por el aparato y el restante 9% de la población contiene carbono en cantidad suficiente para cuantificarse. Las fracciones de C1, C2 y C3 sólo se determinaron para este último grupo de análisis térmicos.

---

<sup>4</sup> National Institute of Standards and Technology (NIST), *Certificate of Analysis, SRM1649a urban dust*, 2001, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg

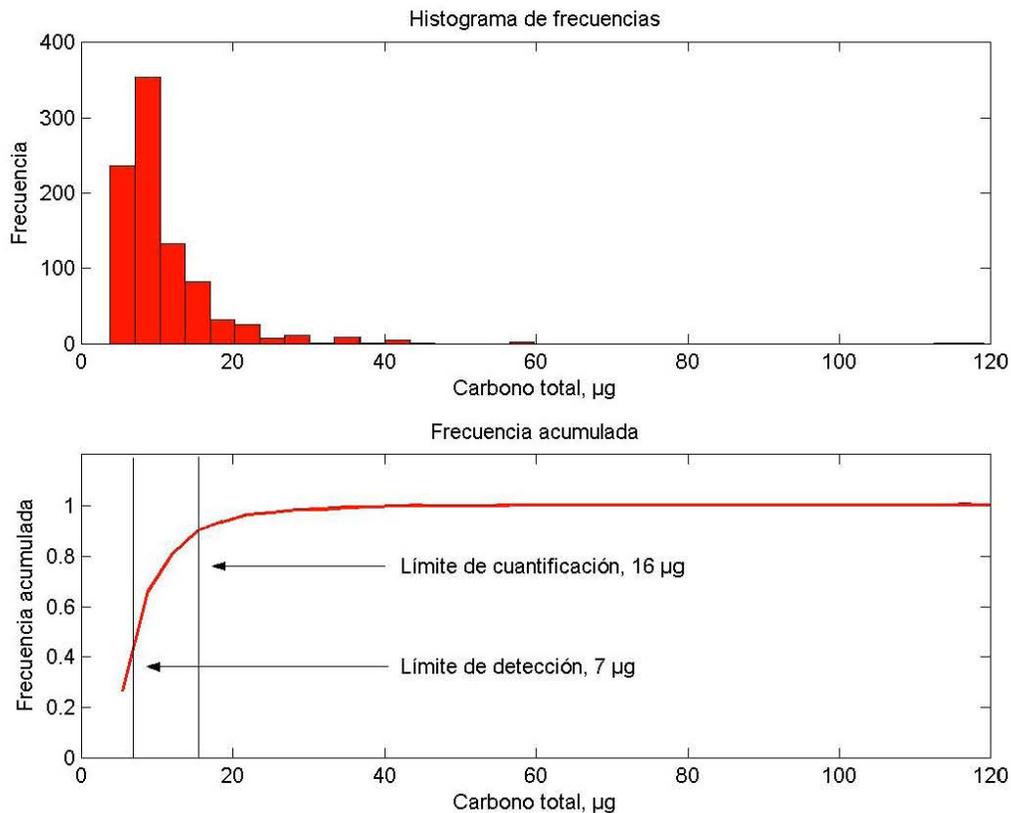


Figura 3.6 Histograma de frecuencia del carbono total de las muestras recolectadas en campo

La tabla 3.2 ordena las muestras del LOQ por temporada, lugar, hora y diámetro aerodinámico. Los termogramas que corresponden con diámetros aerodinámicos de 1.00 – 10 µm se reagruparon en una sola categoría porque no había análisis suficientes para establecer categorías que correspondiesen con cada intervalo de tamaño.

Un total de 58 termogramas pertenecen a la temporada 1, del 15 de enero al 23 de febrero, y hay muestras de todos los tamaños de partícula. Los cortes que corresponden a 0.56, 0.32 y 0.18 µm tienen la mayor cantidad de análisis. El tamaño de 0.32 µm tiene muestras de los tres sitios y los tres horarios de muestreo. La distribución de muestras por zonas es CU con 26 termogramas, IZ con 18 y MR con 14. Éste es un suceso inusual, porque la zona que se consideraba que tenía el menor índice de contaminación por partículas resultó tener la mayor cantidad de muestras con carbono  $\geq 16$  µg. Quizás el



La distribución de los termogramas del grupo LOQ en diámetros corresponden en 13% con el intervalo 1.00 – 10  $\mu\text{m}$ , 11% pertenecen al corte de 0.56  $\mu\text{m}$ , 43% a 0.32  $\mu\text{m}$  y el 33% restante corresponde con el corte de 0.18  $\mu\text{m}$ .

El contenido promedio de CT en los termogramas del LOQ es  $25 \pm 8 \mu\text{g}$ . Las etapas que comprenden 1.00 – 10  $\mu\text{m}$  tienen en promedio  $20 \pm 2 \mu\text{g}$ , el corte de 0.56  $\mu\text{m}$  contiene un promedio de  $27 \pm 13 \mu\text{g}$ , la etapa de 0.32 micras tiene  $24 \pm 6 \mu\text{g}$  y los termogramas de 0.18  $\mu\text{m}$  tienen en promedio  $28 \pm 10 \mu\text{g}$  de CT. La tabla 3.3 muestra el promedio y la desviación estándar de la masa determinada en las muestras, así como el carbono total (CT) y la fracción de carbono que contienen las muestras (CT/Masa), clasificadas por diámetro de partícula y lugar de muestreo.

Tabla 3.3 Masa, carbono total y fracción de carbono en las muestras

Lugar	Masa, $\mu\text{g}$	CT, $\mu\text{g}$	CT/Masa	Diámetro, $\mu\text{m}$	No. de muestras
Merced (MR)	$80 \pm 50$	$24 \pm 7$	$0.28 \pm 0.16$	todos	27
				0.56	1
	$100 \pm 50$	$24 \pm 7$	$0.26 \pm 0.09$	0.32	13
	$70 \pm 50$	$25 \pm 8$	$0.44 \pm 0.25$	0.18	9
Iztacala (IZ)	$110 \pm 50$	$25 \pm 7$	$0.28 \pm 0.15$	todos	27
				0.56	3
	$120 \pm 50$	$24 \pm 7$	$0.25 \pm 0.17$	0.32	10
	$90 \pm 30$	$27 \pm 8$	$0.34 \pm 0.12$	0.18	11
Cd. Univ. (CU)	$80 \pm 50$	$26 \pm 11$	$0.34 \pm 0.17$	todos	38
	$60 \pm 40$	$31 \pm 16$	$0.40 \pm 0.16$	0.56	6
	$100 \pm 60$	$23 \pm 6$	$0.27 \pm 0.10$	0.32	16
	$90 \pm 40$	$31 \pm 13$	$0.42 \pm 0.23$	0.18	10

La desviación estándar de la masa es grande, lo que implica una gran variabilidad en los datos e impide observar alguna tendencia o relación directa entre la masa de la muestra y el contenido de CT. La fracción de carbono total por masa de la muestra (CT/Masa) indica una tendencia a aumentar conforme disminuye el tamaño de la partícula. Sin embargo, la variabilidad de los datos no permite confirmar la aseveración.

### 3.3 Espectrotermografía

#### 3.3.1 Termogramas patrón

Los patrones son termogramas que tienen una forma que se repite en otros. Para seleccionarlos se empleó la prueba de bondad de ajuste,  $\chi^2$ , que compara termogramas entre sí y evalúa su grado de concordancia. El valor de umbral de  $\chi^2$  se estableció arbitrariamente en 25, a partir de tablas de probabilidad de  $\chi^2$ , con un nivel de confianza de 95% ( $\alpha = 0.05$ ) y  $v = 15$  grados de libertad. La bondad de ajuste normalizada,  $\chi^{2*}$ , determinaba los patrones y correspondía con  $\chi^{2*} = \chi^2 / v$ , que era un valor cercano a la unidad. No se emplearon otros métodos estadísticos, como media móvil o promedios ponderados, para suavizar los termogramas porque tienden a uniformizar las curvas y volverlas más similares de lo que son en realidad.

Al comparar entre sí todas las curvas de análisis térmico que corresponden al mismo tamaño de partícula se identificaron los termogramas con mayor cantidad de  $\chi^{2*} \leq 1.00$  y se seleccionaron como los más “similares” a una distribución teórica; es decir, un termograma padre que tiene una forma general y se caracteriza por tener una distribución específica de carbono, relacionada con alguna fuente de emisión, zona de recolección o proceso de combustión. En cada grupo de termogramas del LOQ, los que tenían mayor número de similitudes se consideraban patrones. Además, se siguieron las siguientes restricciones: ningún termograma puede pertenecer a más de un patrón; y si hay uno que se ajusta a varios patrones, entonces se coloca donde su  $\chi^{2*}$  sea menor.

Así, el método primero agrupaba los termogramas según su diámetro aerodinámico, luego normalizaba su área y después se les comparaba entre sí para determinar la  $\chi^{2*}$  y encontrar los patrones con la mayor cantidad de valores  $\chi^{2*} \leq 1.00$ .

Las figuras siguientes muestran los dos patrones principales de los grupos LOD (figura 3.7) y LOQ (figura 3.8). Se incluyeron los termogramas del LOD con fines comparativos. La leyenda en las figuras indica el porcentaje de muestras que concuerdan con los patrones.

Los termogramas del LOD tienen una protuberancia central entre los 200 – 400 °C. El patrón del grupo 1-10  $\mu\text{m}$  tiene un porcentaje de concordancia de 58%, el cual es muy grande en comparación con las concordancias determinadas para otros grupos. Es

probable que este patrón pueda estar ligado a la respuesta del equipo o a la influencia de los sustratos de aluminio, pues también concuerda con las formas de los blancos de campo.

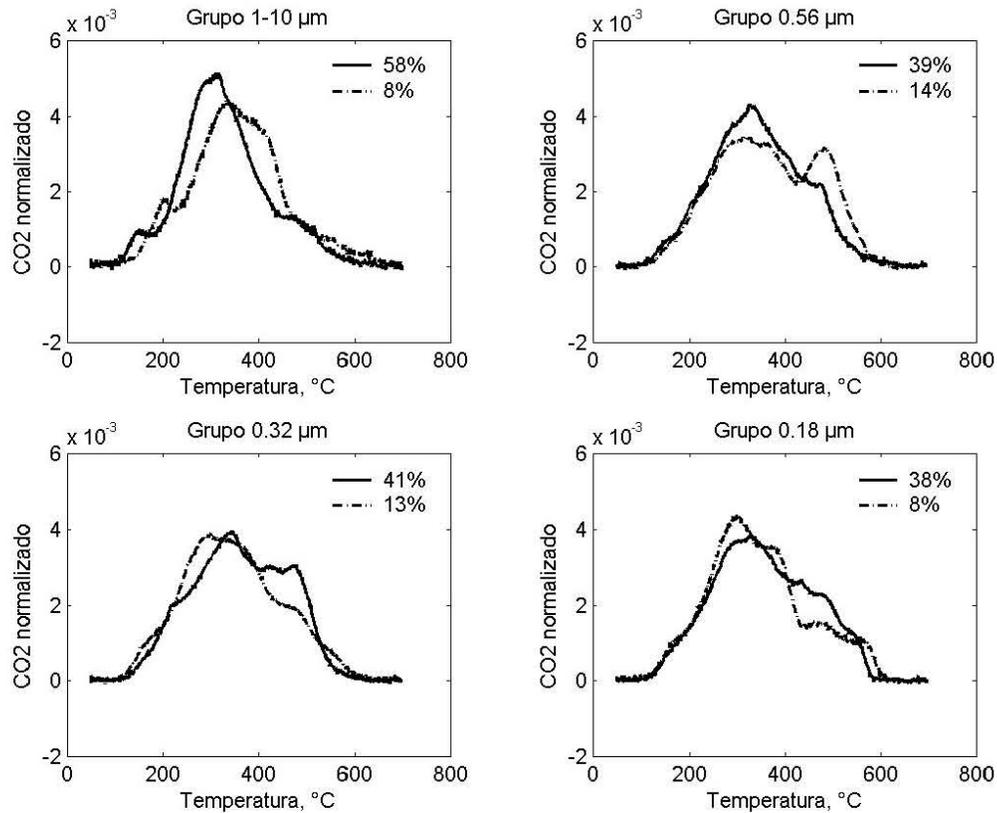


Figura 3.7 Patrones de termogramas con carbono total debajo del límite de cuantificación (LOD). Los termogramas se agruparon según el diámetro aerodinámico de las partículas. Los porcentajes indican la concordancia del patrón al grupo

Los patrones del LOQ tienen una mayor distribución y mejor definición de los espectros a lo largo del intervalo de temperaturas. Los patrones del grupo 1 – 10  $\mu\text{m}$  muestran una protuberancia entre 200 y 400  $^{\circ}\text{C}$ , el patrón principal tiene una concordancia de 42% y el secundario de 17%. Los patrones que pertenecen a termogramas de 0.56  $\mu\text{m}$  tienen espectros alrededor de los 200, 400 y 550  $^{\circ}\text{C}$ . El patrón primario representa el 30% y el secundario el 20% del grupo. Los patrones que corresponden con muestras con diámetro aerodinámico de 0.32  $\mu\text{m}$  tienen una concordancia de 33% para el primario y 13% para el secundario. Los patrones que

pertencen a las partículas más pequeñas muestran espectros a temperaturas cercanas a los 500 °C y una mayor separación entre éstos. La concordancia con el patrón primario es 32% y para el secundario 10%.

Conforme el diámetro de las partículas disminuye, los porcentajes de concordancia también decrecen, lo que implica que existen termogramas con características térmicas únicas. No obstante, la población de termogramas para los grupos de 1 – 10 y 0.56  $\mu\text{m}$  es muy pequeña como para evidenciar que hay una gran variabilidad termográfica en las curvas de análisis.

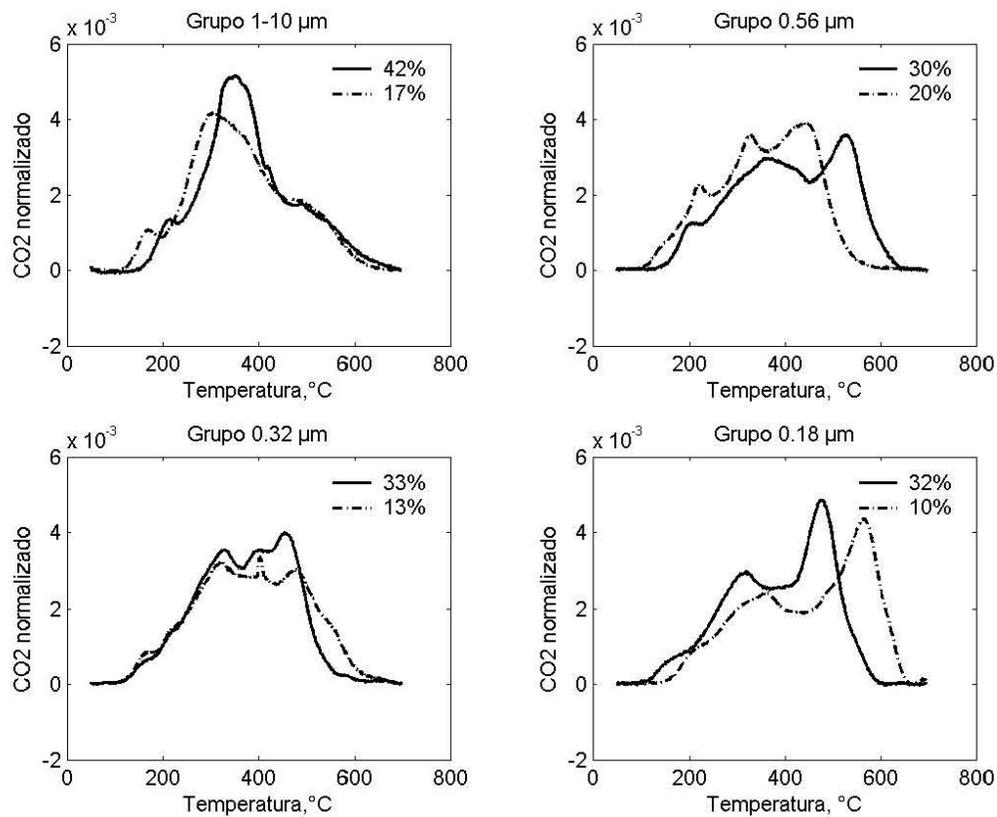


Figura 3.8 Patrones de termogramas con carbono total arriba del límite de cuantificación (LOQ), agrupados por diámetro aerodinámico de partícula. Los porcentajes indican la concordancia para cada grupo

La tabla 3.4 muestra para los patrones primario (1) y secundario (2) que corresponden con termogramas del LOQ, el porcentaje de concordancia con el subgrupo, el promedio de la bondad de ajuste normalizada ( $\chi^2^*$ ) y el promedio del coeficiente de

correlación ( $r$ ) de los termogramas con el patrón. El término patrón 3 de la tabla 3.4 corresponde con termogramas que no concuerda con ningún patrón. Varias curvas tienen espectros distintivos con características termográficas únicas. Estos representan entre 25 y 50% de la población de termogramas cada grupo.

Tabla 3.4 Porcentaje de concordancia, bondad de ajuste normalizada ( $\chi^2^*$ ) y coeficiente de correlación ( $r$ ) de los patrones más importantes de cada subgrupo

Grupo	Subgrupo	Patrón	Porcentaje (No.)	$\chi^2^*$	$r$
LOQ	10-1 $\mu\text{m}$ n = 12	1	42% (5)	0.67	0.98
		2	17% (2)	1.13	0.97
		3 (sin patrón)	42% (5)		
	0.56 $\mu\text{m}$ n = 10	1	30% (3)	1.14	0.97
		2	20% (2)	1.10	0.98
		3 (sin patrón)	50% (5)		
	0.32 $\mu\text{m}$ n = 39	1	33% (13)	0.97	0.98
		2	13% (5)	0.97	0.98
		3 (sin patrón)	26% (10)		
0.18 $\mu\text{m}$ n = 31	1	32% (10)	1.14	0.97	
	2	10% (3)	0.71	0.98	
	3 (sin patrón)	39% (12)			

### 3.3.2 Descomposición de termogramas

La espectrotermografía describe los termogramas como una sucesión de espectros de distribución normal que corresponden con la degradación térmica de especies de carbono. La identificación de cada espectro involucra el cálculo del centro de su máximo, la amplitud, el ancho de la base y el coeficiente de determinación entre el termograma original y la curva resultante de la suma de áreas de espectros. Para realizar estos cálculos se empleó el programa comercial PeakFit, versión 4.12 de Seasolve.

La interpretación de los espectros corresponde con diversas propiedades térmicas de las muestras. Así, el centro del máximo del espectro se puede interpretar como la temperatura promedio a la que se descompone la especie de carbono. La amplitud representa la cantidad de átomos de carbono que se liberan y convierten en  $\text{CO}_2$  durante el análisis termográfico y el ancho de la base (intervalo de temperaturas que abarca el espectro) probablemente se relaciona con la cantidad de energía que necesita el sistema para descomponer la especie de carbono.

Las figuras y tablas siguientes muestran la descomposición en espectros de los patrones primarios y secundarios de las muestras del LOQ. Los espectros se han asociado con algún tipo de carbono, según la temperatura de su centro. Las figuras muestran el centro de los espectros, el coeficiente de determinación ( $r^2$ ) y el error estándar (SE o EE) del ajuste de áreas con el termograma original. Las tablas indican el tipo de carbono al que corresponde cada espectro (C1, C2 o C3), la amplitud de la curva, la temperatura donde se ubica el centro de su máximo (T máx, °C), la mitad del ancho de la base (T base (1/2), °C) y el porcentaje que representa el espectro con respecto al área total del termograma (Área total, %).

## Termograma patrón primario 1-10 $\mu\text{m}$

Área normalizada 8 espectros

$r^2=0.999382$   $SE=3.8676e-05$   $F=40418.3$

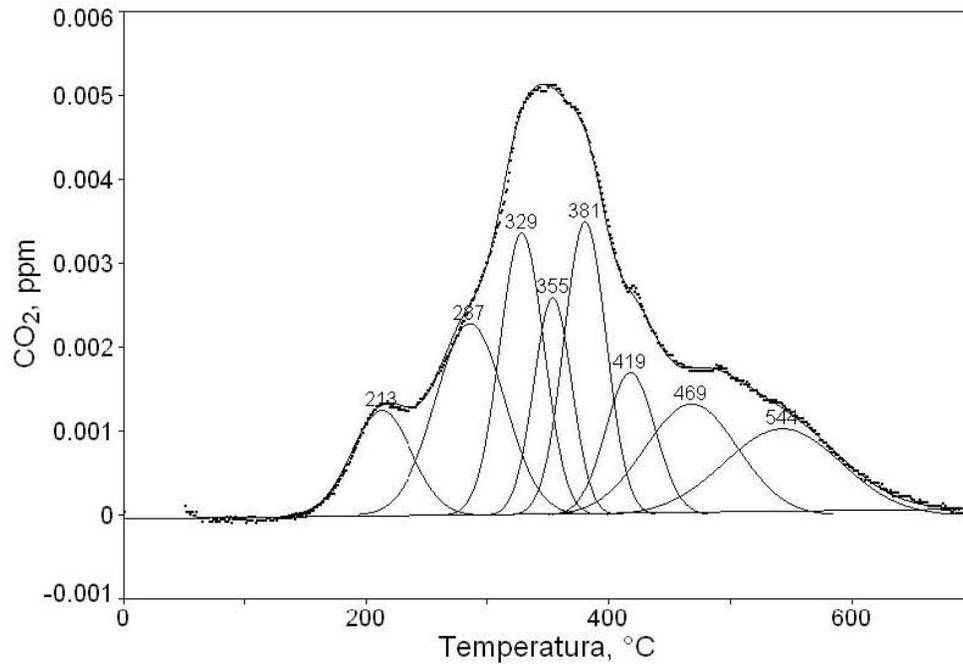


Figura 3.9 Espectrotermografía de patrón primario (1 – 10  $\mu\text{m}$ )

Tabla 3.5 Espectrotermografía del patrón primario 1 – 10  $\mu\text{m}$

	Tipo C	Amplitud	T máx, °C	T base (1/2) °C	Área total, %
Grupo 1 (1.0 – 10 $\mu\text{m}$ )	C1	0.00125	213	59	8
	C2	0.00228	287	67	17
	C2	0.00336	329	43	16
	C2	0.00259	355	37	10
	C2	0.00349	381	41	15
	C2	0.00170	419	48	9
	C2	0.00132	469	90	13
	C3	0.00103	544	114	13

## Termograma patrón primario 0.56 $\mu\text{m}$

Área normalizada 6 espectros

$r^2=0.998596$   $SE=4.52569e-05$   $F=23622.2$

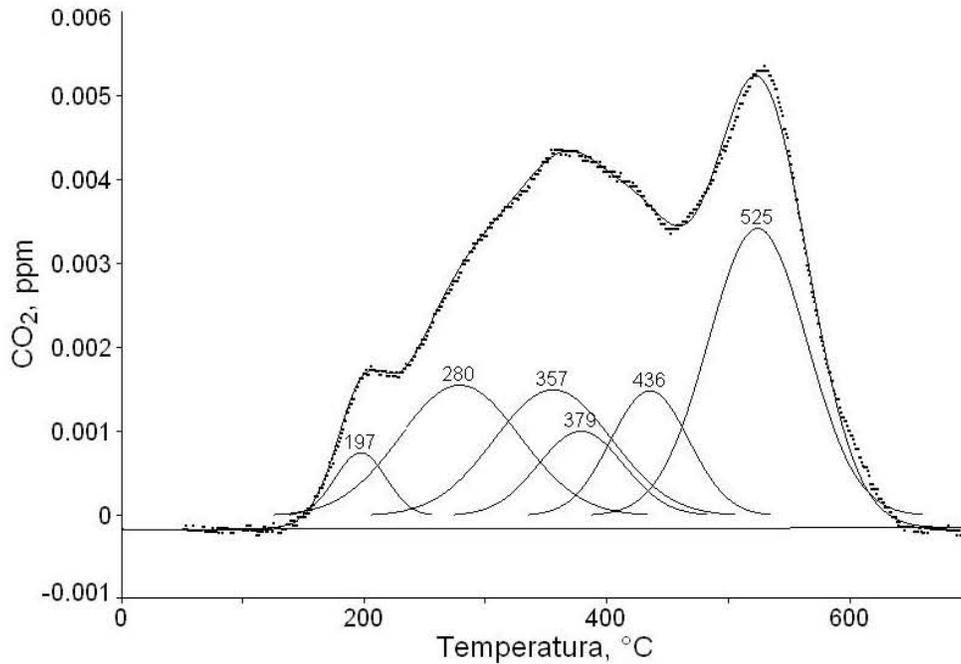


Figura 3.10 Espectrotermografía de patrón primario (0.56  $\mu\text{m}$ )

Tabla 3.6 Espectrotermografía del patrón primario 0.56  $\mu\text{m}$

	Tipo C	Amplitud	T máx, °C	T base ( $\frac{1}{2}$ ) °C	Área total, %
Grupo 2 (0.56 $\mu\text{m}$ )	C1	0.00075	197	49	4
	C2	0.00155	280	117	20
	C2	0.00150	357	114	19
	C2	0.00101	379	82	9
	C2	0.00148	436	76	12
	C3	0.00342	525	96	36

## Termograma patrón primario 0.32 $\mu\text{M}$

Área normalizada 7 espectros

$r^2=0.999761$   $SE=2.25202e-05$   $F=119311$

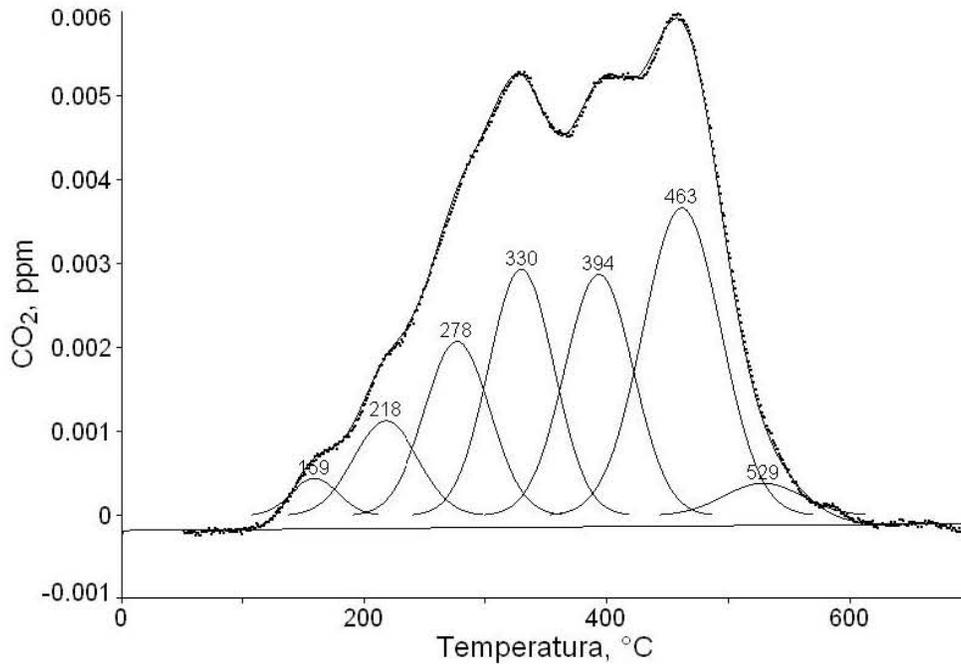


Figura 3.11 Espectrotermografía de patrón primario (0.32  $\mu\text{m}$ )

Tabla 3.7 Espectrotermografía del patrón primario 0.32  $\mu\text{m}$

	Tipo C	Amplitud	T máx, °C	T base ( $1/2$ ) °C	Área total, %
Grupo 3 (0.32 $\mu\text{m}$ )	C1	0.00044	159	46	2
	C1	0.00113	218	63	8
	C2	0.00207	278	63	15
	C2	0.00293	330	63	21
	C2	0.00287	394	66	21
	C2	0.00366	463	75	30
	C3	0.00039	529	76	3

### Termograma patrón primario 0.18 $\mu\text{m}$

Área normalizada 6 espectros

$r^2=0.999806$   $SE=1.99571e-05$   $F=171305$

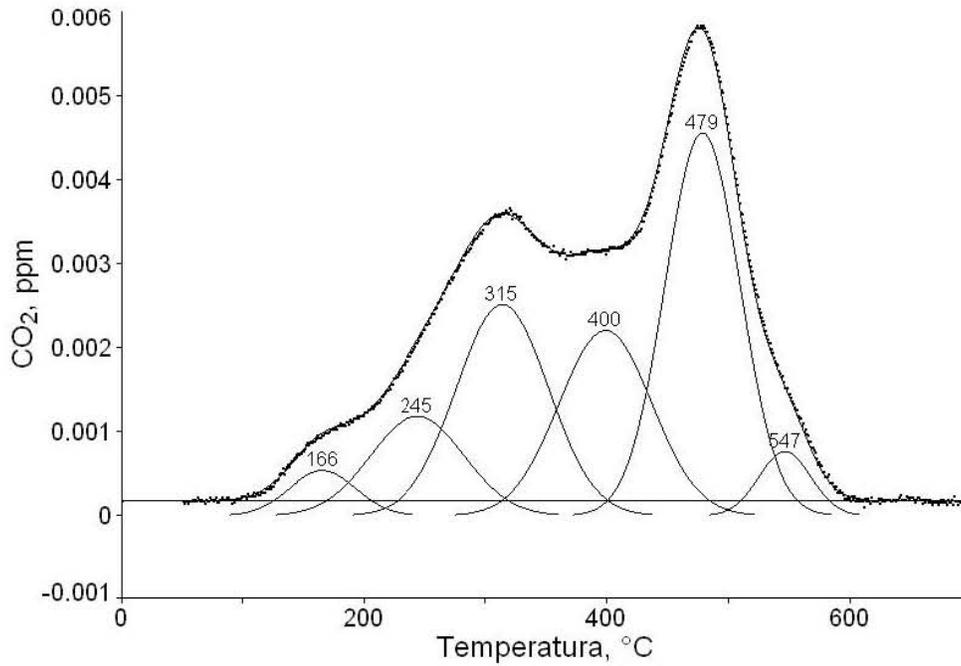


Figura 3.12 Espectrotermografía de patrón primario (0.18  $\mu\text{m}$ )

Tabla 3.8 Espectrotermografía del patrón primario 0.18  $\mu\text{m}$

	Tipo C	Amplitud	T máx, °C	T base ( $\frac{1}{2}$ ) °C	Área total, %
Grupo 4 (0.18 $\mu\text{m}$ )	C1	0.00054	166	65	4
	C1	0.00118	245	91	12
	C2	0.00251	315	89	24
	C2	0.00220	400	90	21
	C2	0.00455	479	72	35
	C3	0.00076	547	50	4

## Termograma patrón secundario 1-10 $\mu\text{m}$

Área normalizada 5 espectros

$r^2=0.999469$   $SE=3.14685e-05$   $F=74652.1$

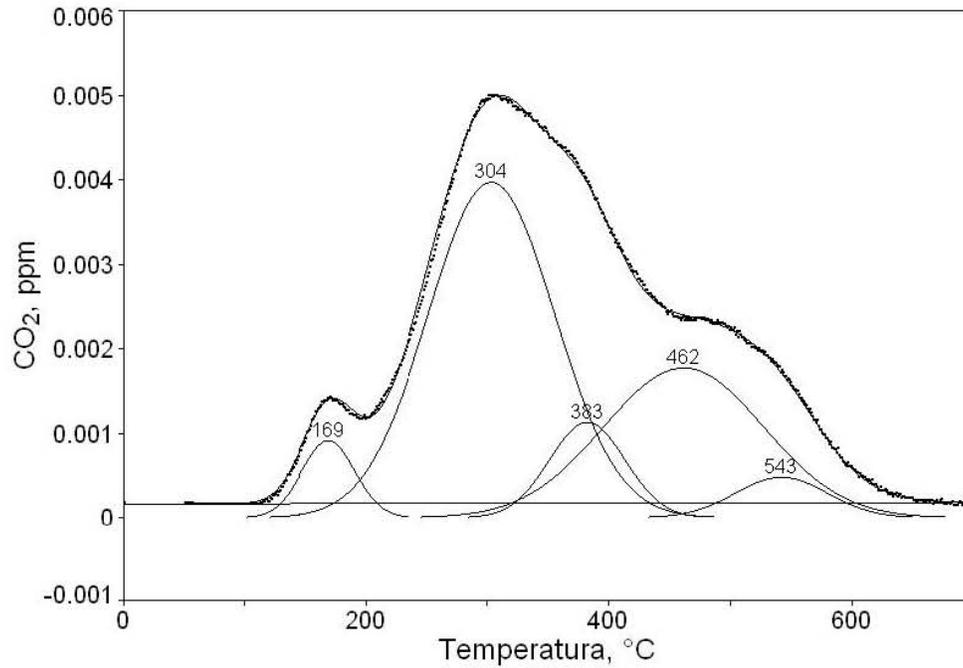


Figura 3.13 Espectrotermografía de patrón secundario (1 – 10  $\mu\text{m}$ )

Tabla 3.9 Espectrotermografía del patrón secundario 1 – 10  $\mu\text{m}$

	Tipo C	Amplitud	T máx, °C	T base (1/2) °C	Área total, %
Grupo 1 (1.0 – 10 $\mu\text{m}$ )	C1	0.00092	169	52	5
	C2	0.00397	304	123	52
	C2	0.00113	383	73	9
	C2	0.00177	462	155	29
	C3	0.00048	543	89	5

## Termograma patrón secundario 0.56 $\mu\text{m}$

Área normalizada 8 espectros

$r^2=0.999527$  SE=3.09117e-05 F=52819

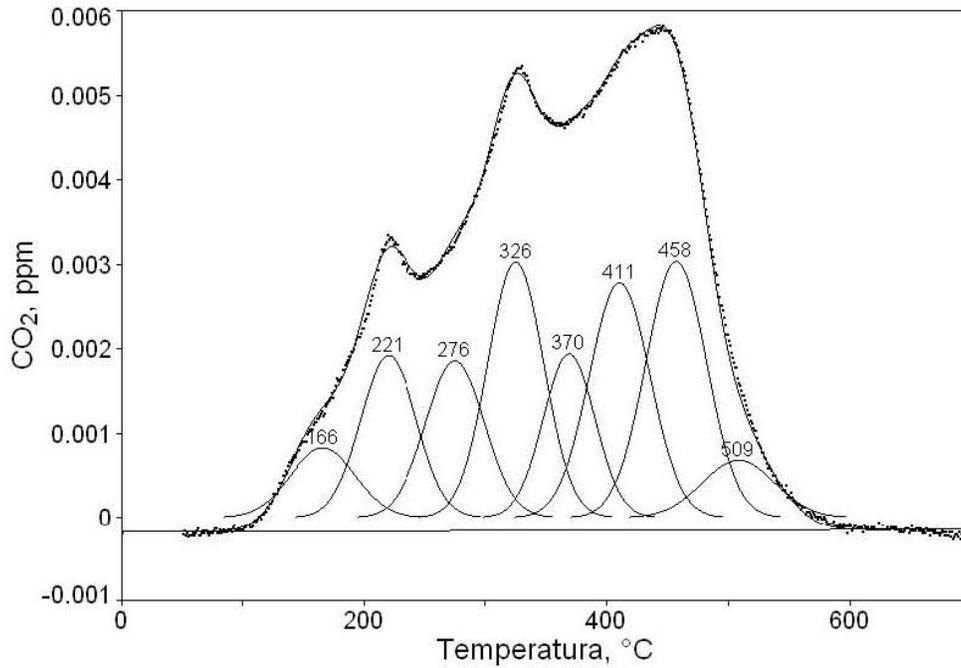


Figura 3.14 Espectrotermografía de patrón secundario (0.56  $\mu\text{m}$ )

Tabla 3.10 Espectrotermografía del patrón secundario 0.56  $\mu\text{m}$

	Tipo C	Amplitud	T máx, °C	T base (1/2) °C	Área total, %
Grupo 2 (0.56 $\mu\text{m}$ )	C1	0.00083	166	63	6
	C1	0.00192	221	55	11
	C2	0.00186	276	57	12
	C2	0.00303	326	54	18
	C2	0.00194	370	50	11
	C2	0.00278	411	59	18
	C2	0.00303	458	59	20
	C3	0.00068	509	70	5

## Termograma patrón secundario 0.32 $\mu\text{m}$

Área normalizada 7 espectros

$r^2=0.998825$   $SE=4.05816e-05$   $F=24263.5$

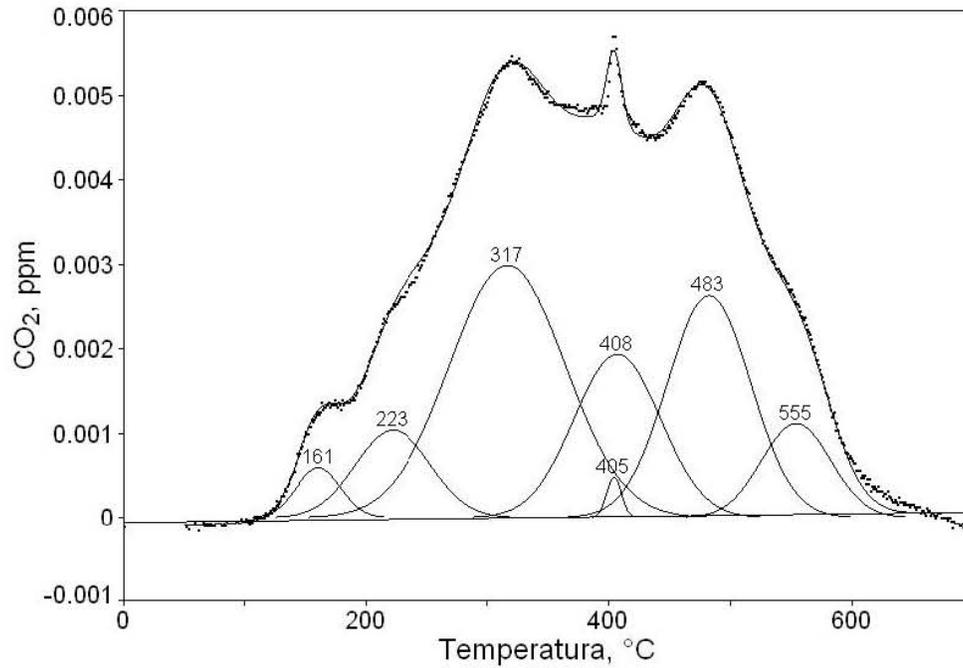


Figura 3.15 Espectrotermografía de patrón secundario (0.32  $\mu\text{m}$ )

Tabla 3.11 Espectrotermografía del patrón secundario 0.32  $\mu\text{m}$

	Tipo C	Amplitud	T máx, °C	T base ( $\frac{1}{2}$ ) °C	Área total, %
Grupo 3 (0.32 $\mu\text{m}$ )	C1	0.00059	161	43	3
	C1	0.00104	223	73	9
	C2	0.00299	317	112	38
	C2	0.00048	405	14	1
	C2	0.00194	408	84	18
	C2	0.00263	483	81	24
	C3	0.00112	555	67	8

## Termograma patrón secundario 0.18 $\mu\text{m}$

Área normalizada 5 espectros

$r^2=0.997885$  SE=5.64308e-05 F=18693

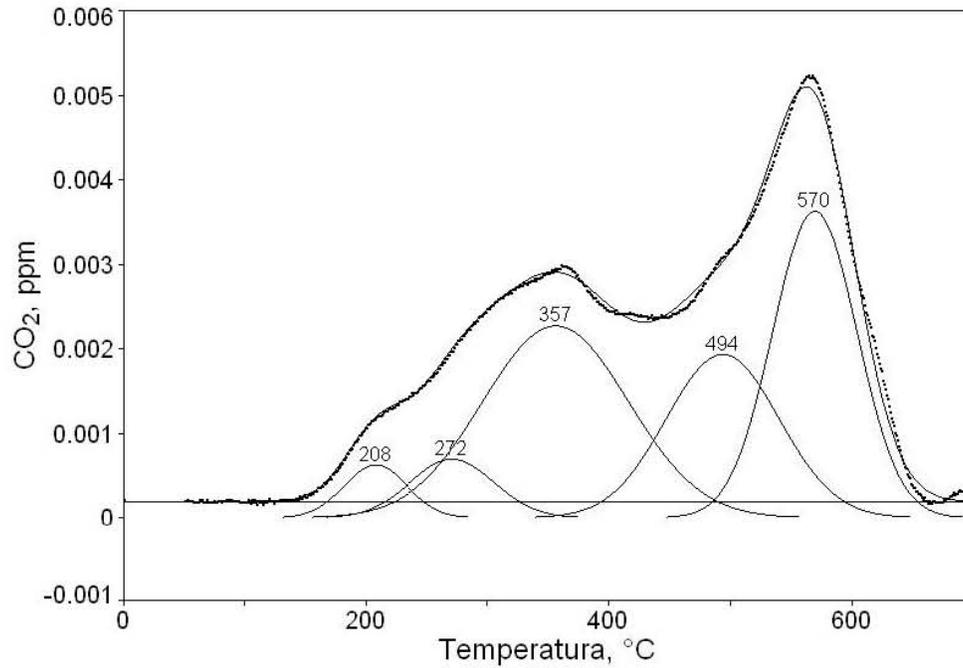


Figura 3.16 Espectrotermografía de patrón secundario (0.18  $\mu\text{m}$ )

Tabla 3.12 Espectrotermografía del patrón secundario 0.18  $\mu\text{m}$

	Tipo C	Amplitud	T máx, °C	T base (1/2) °C	Área total, %
Grupo 4 (0.18 $\mu\text{m}$ )	C1	0.00063	208	61	4
	C2	0.00069	272	82	6
	C2	0.00227	357	141	35
	C2	0.00193	494	109	23
	C3	0.00363	570	82	32

El C1 abarca del 2 al 17% del contenido total de carbono en los patrones, el C2 es la especie más abundante en los patrones y corresponde entre 68 – 95% y el C3 entre 2 – 36%. En los patrones de cortes de 0.32 y 0.18  $\mu\text{m}$  hay un espectro, alrededor de los 470  $^{\circ}\text{C}$ , que debido a efectos catalíticos provocados por otras especies químicas presentes en la muestra, quizá se haya degradado a temperaturas más bajas donde se considera térmicamente estable.

La descomposición de termogramas de diesel en espectros se muestra en las figuras 3.17 a 3.20. Sólo se muestran las curvas de diámetros entre 1.0 y 0.18  $\mu\text{m}$ , que corresponden en tamaño con los patrones atmosféricos. Los termogramas de diesel abarcan un intervalo de temperaturas que llega hasta los 700  $^{\circ}\text{C}$ , mientras que los de gasolina, en las figuras 3.21 a 3.24, sólo llegan hasta los 600  $^{\circ}\text{C}$ . La tabla 3.13 resume los resultados de la espectrotermografía de las curvas de diesel.

Tabla 3.13 Espectrotermografía de diesel

	Tipo C	Amplitud	T máx, $^{\circ}\text{C}$	T base ( $1/2$ ) $^{\circ}\text{C}$	Área total, %
1.0 $\mu\text{m}$	C1	0.00293	152	49	15
	C1	0.00069	209	84	6
	C2	0.00151	310	115	18
	C2	0.00141	453	120	18
	C3	0.00206	548	102	22
	C3	0.00264	604	77	21
0.56 $\mu\text{m}$	C1	0.004872	167	67	34
	C2	0.001165	315	154	18
	C3	0.001674	509	143	25
	C3	0.002919	605	77	23
0.32 $\mu\text{m}$	C1	0.00564	153	57	34
	C1	0.00060	220	102	6
	C2	0.00098	314	99	10
	C2	0.00041	410	115	5
	C2	0.00071	499	128	10
	C3	0.00121	548	120	15
	C3	0.00267	606	69	20
	0.18 $\mu\text{m}$	C1	0.00698	152	49
C1		0.00048	216	42	2
C2		0.00129	298	137	19
C2		0.00067	447	82	6
C3		0.00163	507	53	9
C3		0.00191	566	58	12
C3		0.00281	611	51	15

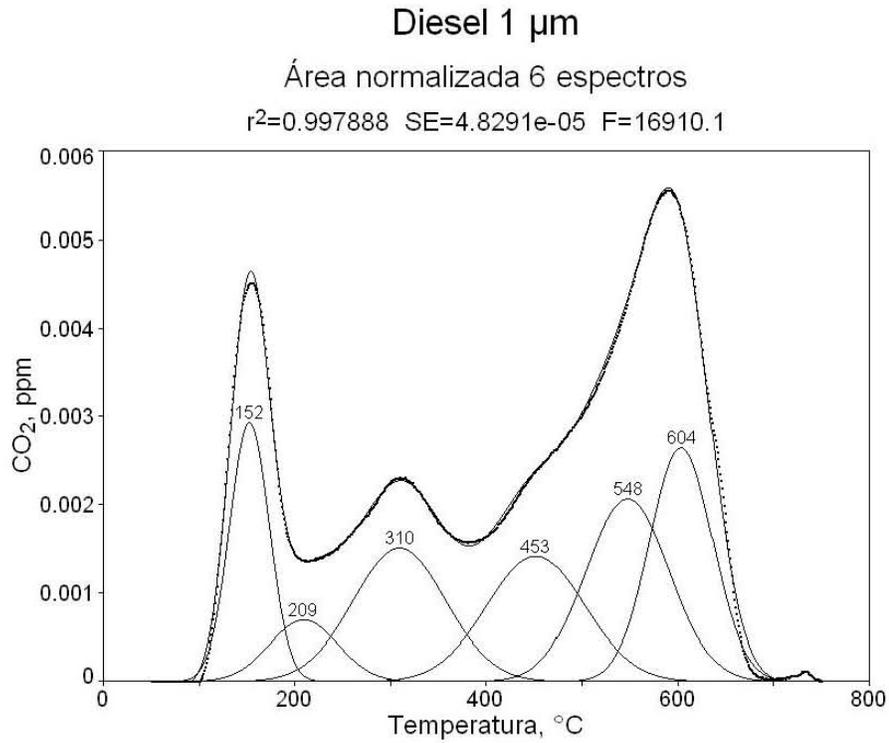


Figura 3.17 Espectrotermografía de diesel, diámetro aerodinámico 1.0  $\mu\text{m}$

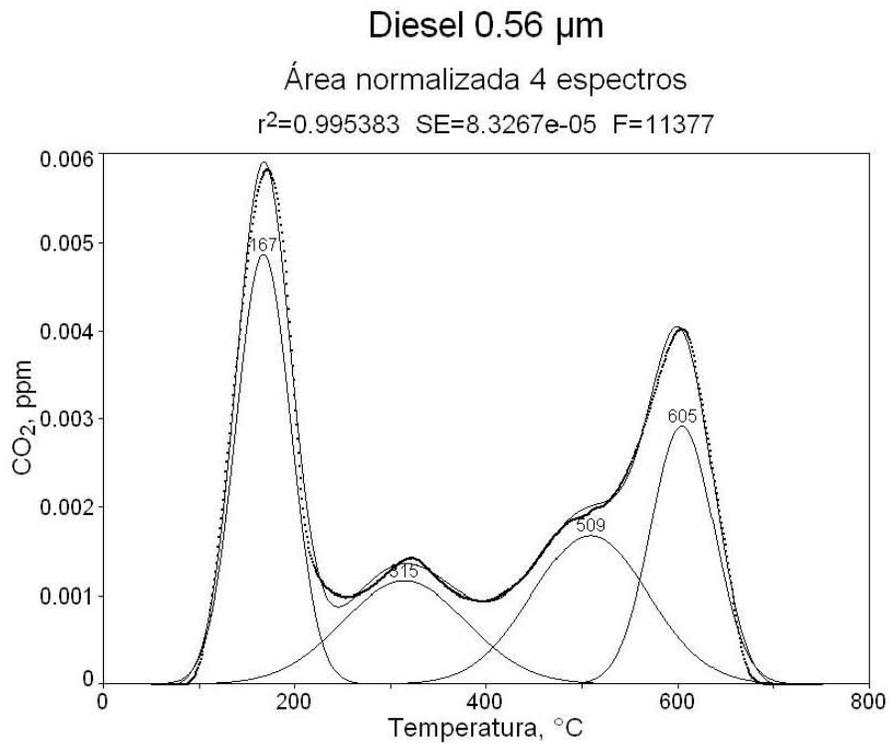


Figura 3.18 Espectrotermografía de diesel, diámetro aerodinámico 0.56  $\mu\text{m}$

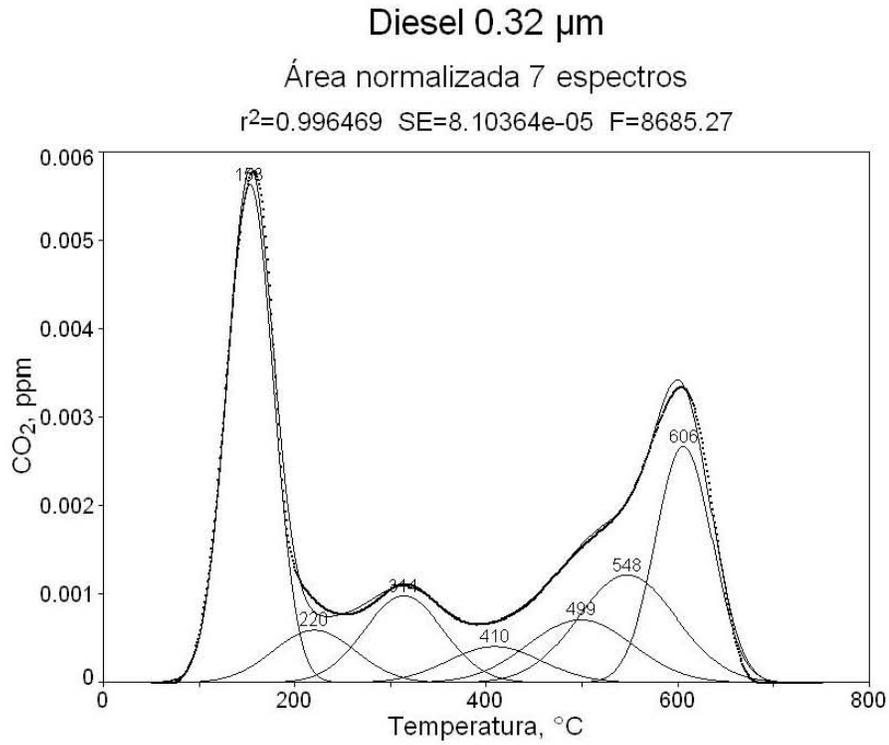


Figura 3.19 Espectrotermografía de diesel, diámetro aerodinámico 0.32  $\mu\text{m}$

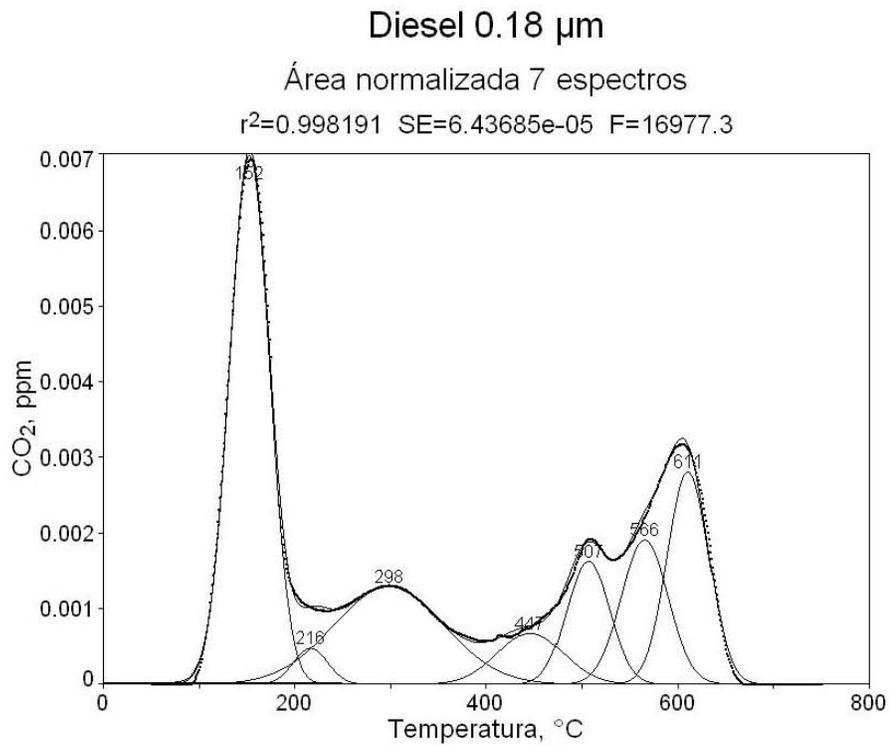


Figura 3.20 Espectrotermografía de diesel, diámetro aerodinámico 0.18  $\mu\text{m}$

Los termogramas de diesel contienen fracciones mayores de C1 y C3 que los patrones atmosféricos. Los espectros más importantes del diesel se ubican a temperaturas altas (> 470 °C). La tabla 3.14 resume la espectrotermografía de gasolina. Los principales espectros corresponden con el C2. El C3 no es tan abundante como en el diesel.

Tabla 3.14 Espectrotermografía de referencias de gasolina

	Tipo C	Amplitud	T máx, °C	T base (1/2) °C	Área total, %
1.0 $\mu\text{m}$	C1	0.00197	155	37	8
	C2	0.00244	275	93	24
	C2	0.00195	304	57	12
	C2	0.00214	332	58	13
	C2	0.00330	368	57	20
	C2	0.00177	434	83	16
	C2	0.00070	499	55	4
	C3	0.00033	548	61	2
	C3	0.00028	639	18	1
0.56 $\mu\text{m}$	C1	0.00156	153	36	6
	C1	0.00148	205	62	10
	C2	0.00330	268	42	15
	C2	0.00199	299	47	10
	C2	0.00289	325	54	17
	C2	0.00256	397	110	30
	C2	0.00159	493	43	7
	C3	0.00149	528	38	6
0.32 $\mu\text{m}$	C1	0.00175	152	42	8
	C2	0.00022	229	72	2
	C2	0.00357	320	107	40
	C2	0.00209	374	59	13
	C2	0.00263	418	53	15
	C2	0.00202	460	61	13
	C3	0.00102	504	47	5
	C3	0.00077	542	53	4
0.18 $\mu\text{m}$	C1	0.00090	142	20	2
	C1	0.00090	160	31	3
	C2	0.00275	279	99	29
	C2	0.00316	304	77	26
	C2	0.00387	361	67	28
	C2	0.00141	418	57	9
	C2	0.00075	470	57	5

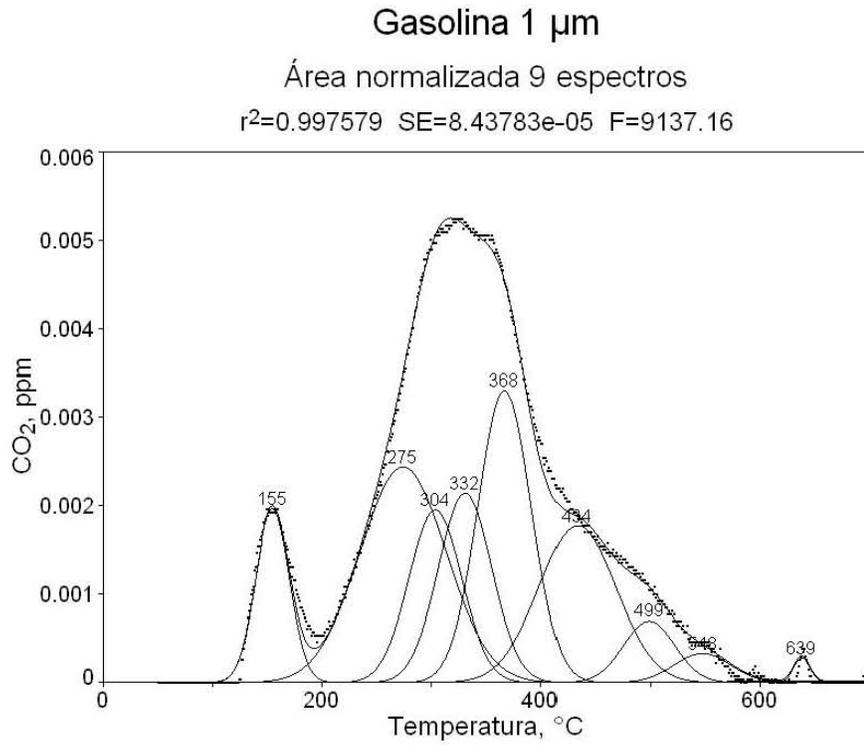


Figura 3.21 Espectrotermografía de gasolina, diámetro aerodinámico 1.0  $\mu\text{m}$

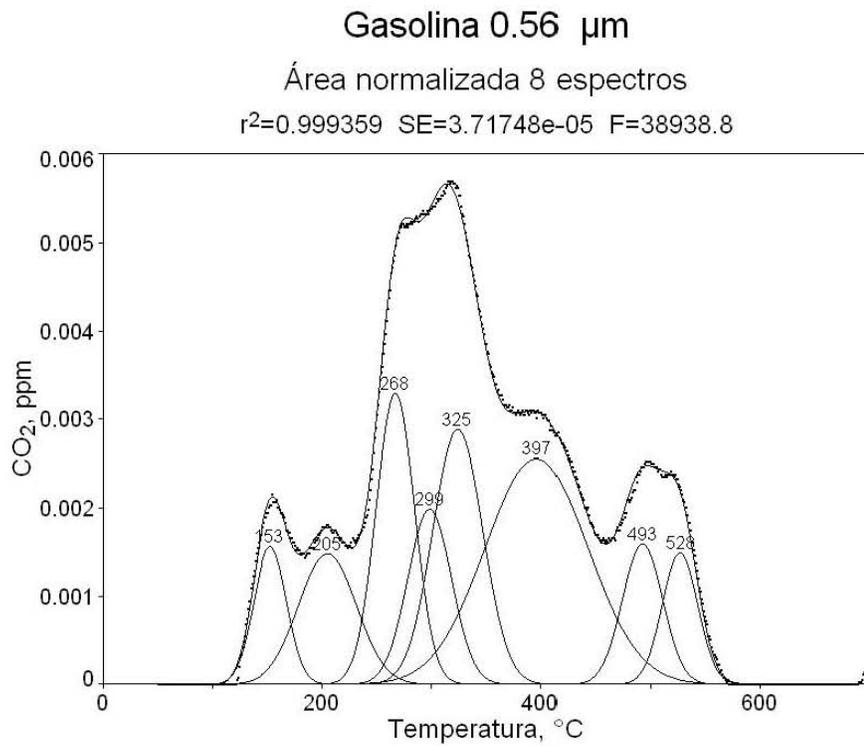


Figura 3.22 Espectrotermografía de gasolina, diámetro aerodinámico 0.56  $\mu\text{m}$

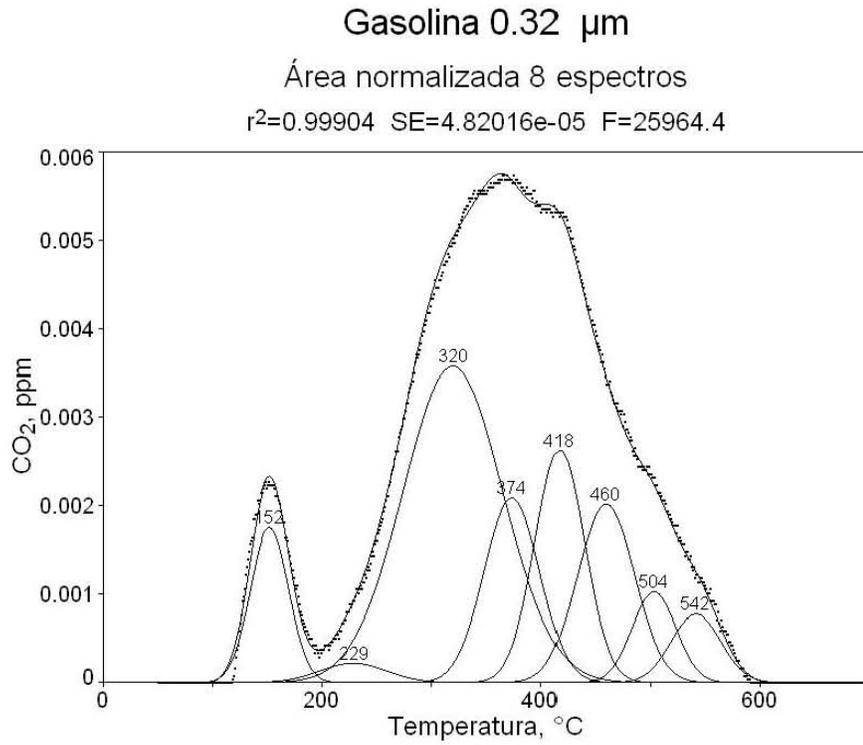


Figura 3.23 Espectrotermografía de gasolina, diámetro aerodinámico 0.32  $\mu\text{m}$

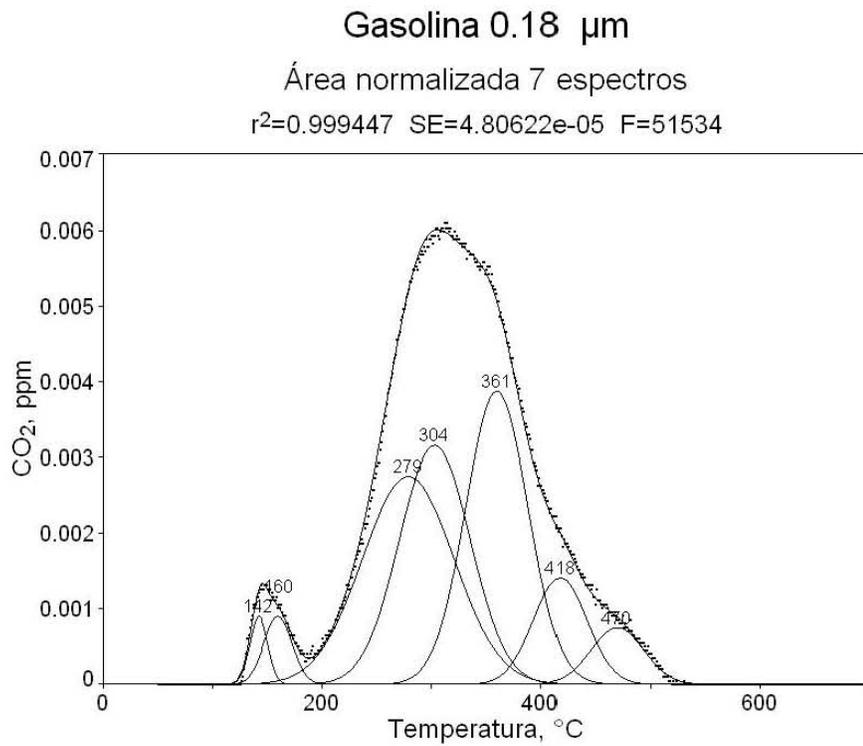


Figura 3.24 Espectrotermografía de gasolina, diámetro aerodinámico 0.18  $\mu\text{m}$

### ***3.3.3 Tipos de carbono***

El C1 se relaciona con compuestos volátiles que tienden a evaporarse de las partículas con relativa facilidad, por lo que su presencia suele relacionarse con aeropartículas recientemente emitidas por la fuente. Los patrones primario y secundario para este intervalo de diámetros aerodinámicos indican respectivamente fracciones de 8% y 5%. Así, en las muestras recolectadas no se observa una tendencia clara en la fracción de C1 y la zona de muestreo. Sin embargo, las partículas de 0.32  $\mu\text{m}$  de MR e IZ suelen tener una mayor cantidad de C1 que las de CU, como se observa en la figura 3.25, que indica las fracciones de cada especie de carbono que contienen las muestras con valores arriba del límite de cuantificación del EGA.

El C2 es la fracción más abundante en los patrones primarios y secundarios, se compone de varios espectros y llega a representar entre 68 y 95% del CT. Esta especie se representa con un espectro central en los patrones, alrededor del que se agrupan otros espectros de menor tamaño. En la figura 3.25 se observa que la composición de esta especie es la más abundante en todas las muestras del LOQ.

El C3 es una especie poco abundante en los patrones atmosféricos y generalmente se compone por un solo espectro. Compuestos orgánicos muy pesados y asociados con varios anillos aromáticos o que contienen una matriz de carbono muy grande se asocia con esta especie. Del mismo modo, las emisiones vehiculares de diesel suelen tener una gran proporción de C3 en su composición. En los patrones, la fracción de C3 no excede el 15% del total de carbono. Sin embargo, el primario del grupo 2 (0.56  $\mu\text{m}$ ) muestra un espectro de tamaño relevante (equivale al 36% del área total). También el patrón secundario del grupo 4 (0.18  $\mu\text{m}$ ) muestra un espectro que representa el 32% del contenido total de carbono. En los patrones primarios de 0.32 y 0.18  $\mu\text{m}$  los espectros cercanos al C3 son relativamente grandes y abarcan 35 y 30% del área total de los termogramas. La figura 3.25 muestra las fracciones de C3 en los termogramas del LOQ, y se aprecia un ligero aumento en la composición de esta especie conforme las partículas son más pequeñas.

Algunos espectros de diesel y gasolina son similares (en cuanto a la amplitud y ancho de base) a los que muestran los patrones. Las curvas de diesel y gasolina representan partículas de emisiones vehiculares recientes, pues provienen directamente de la fuente y no estuvieron expuestas a la atmósfera. Sin embargo, pueden tener alteraciones de tamaño debidas a las condiciones de combustión de los vehículos. Los termogramas de ambas emisiones contienen una gran proporción de C1 que probablemente corresponde a quema ineficiente del combustible. El proceso de combustión en los vehículos puede cambiar mucho, pues depende de las condiciones específicas de operación de éstos, por lo que las proporciones de C1, C2 y C3 pueden cambiar drásticamente.

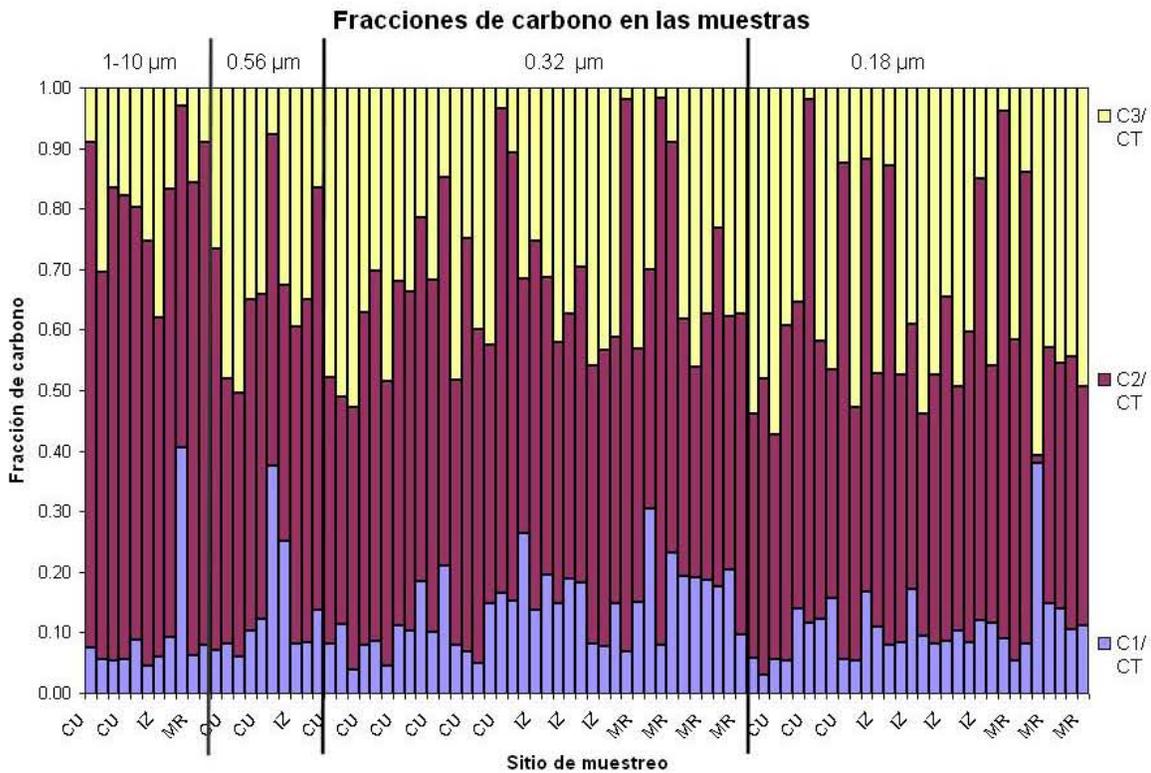


Figura 3.25 Fracciones de carbono en termogramas del LOQ

## 4. Análisis de resultados

### 4.1 Termogramas de laboratorio

Los termogramas de laboratorio se consideran las curvas básicas de otros más complejos, como son los de muestras ambientales. Su forma ofrece información sobre los pasos de degradación térmica que siguen algunas sustancias puras<sup>1</sup>. En ocasiones, el proceso de degradación comienza con la deshidratación de la molécula, lo que provoca su ruptura parcial, para luego polimerizarse en un compuesto térmicamente más estable y después liberar CO. La degradación completa del compuesto ocurre con la conversión cuantitativa de los gases a CO<sub>2</sub>. La duración de cada paso y la complejidad de la degradación térmica dependen de diversos factores, como la naturaleza del compuesto analizado, el grado de pureza, el instrumento empleado para medir los cambios y las condiciones de reacción, entre otras<sup>2</sup>. Los termogramas de laboratorio muestran que no existe una relación directa entre el espectro que aparece en un termograma y la cantidad de sustancias presentes en el análisis. Los espectros parecen estar más relacionados con la ruptura de enlaces en una sustancia durante su degradación térmica, que con la cantidad de sustancias presentes en la muestra. La presencia de dos o más espectros en el termograma implica entonces los pasos de degradación de la muestra y no la cantidad de sustancias presentes en ella.

El termograma de una muestra ambiental es el resultado de su secuencia de degradación, más que de la presencia de los compuestos que la componen. Puede considerarse como la curva resultante de termogramas de sustancias individuales y predecirse la forma del termograma final, aunque el pronóstico está sujeto a la resolución del equipo (espectros muy cercanos), la cantidad y proporción de los compuestos involucrados, su interacción química durante la degradación térmica y a las limitaciones operativas del equipo, entre otras. No obstante, la característica aditiva de los

---

<sup>1</sup> W. Smikatz-Kloss, *Thermal analysis in geosciences*, 1991, Springer-Verlag

<sup>2</sup> P. Haines, *Thermal Methods of Analysis*, 1995, Blackie Academic & Professional

termogramas es una propiedad que puede servir para descomponer las curvas en otras más elementales, similares a curvas de distribución normal.

Los termogramas de emisiones de diesel y gasolina, por sus diferentes fracciones de especies de carbono, pueden ayudar a identificar el origen de las aeropartículas, pues los termogramas de cada emisión son distintivos. Sin embargo, no se puede establecer que las fracciones de carbono de las partículas emitidas por los vehículos siempre serán como se muestran en este estudio, ya que pueden cambiar su diversidad, cantidad y proporción, según la calidad del combustible empleado, así como el estado y las condiciones de operación del vehículo.

#### **4.2 Termogramas patrón**

Muchos termogramas tienen espectros que no están representados en los patrones, aunque la forma general concuerde. Sin embargo, hay otros cuya forma general no coincide con algún patrón. Por ejemplo, el grupo 1 -10  $\mu\text{m}$  tiene cinco de estos termogramas (42% de la población), el grupo de 0.56  $\mu\text{m}$  cuenta con otros cinco (50%), el grupo de 0.32  $\mu\text{m}$  tiene diez (30%) y en el grupo 0.18  $\mu\text{m}$  hay doce (39%).

Los porcentajes de termogramas que no concuerdan con patrones podrían implicar que algunas aeropartículas de la ciudad de México son distintas en su composición de carbono, quizá debido al material que las origina, al proceso de combustión o a que el mecanismo de envejecimiento atmosférico las altera de diferentes maneras. Los patrones proporcionan información sobre los termogramas que concuerdan con ellos, pero en algunos casos ésta no es clara o contundente, en parte debido a la reducida cantidad de muestras para comparar y porque los termogramas no tienen una característica común para cada patrón. La figura 4.1 muestra la distribución de frecuencias de los termogramas de los subgrupos del LOQ, ordenados por hora y lugar, y que corresponden con alguno de los patrones que se muestran en la tabla 3.3.

El subgrupo LOQ 1 corresponde a termogramas con diámetro aerodinámico entre 1.0 y 10  $\mu\text{m}$ . Este subgrupo tiene doce muestras. Los termogramas que pertenecen al Patrón 1 (primario) provienen de CU, el 20% de las muestras se recolectó a las 06:00 y el 80% restante a las 14:00. El Patrón 2 (secundario) se compone de muestras recolectadas

en IZ y MR a las 06:00. La clasificación Patrón 3, que corresponde a termogramas que no concuerdan con ningún patrón anterior, se compone en 40% de los sitios de IZ y CU y el 60% restante proviene de MR. El 20% de las muestras es de las 06:00 y las demás a las 10:00. Es decir, las partículas de diámetro 10 – 1.0  $\mu\text{m}$  de MR, que fueron emitidas a las 10:00, tienen compuestos de carbono con propiedades térmicas únicas.

Los patrones del subgrupo LOQ 2 corresponden a muestras de diámetro aerodinámico de 0.56  $\mu\text{m}$  y abarcan parámetros de recolección más diversos, pero su población es de tan sólo diez ejemplares. En el Patrón 1 (primario), 70% de las muestras se recolectaron en CU a las 06:00. El Patrón 2 (secundario) se compone por muestras de las 06:00 y las 10:00 recolectadas en los tres sitios. La clasificación Patrón 3 abarca muestras recolectadas en IZ y CU en los tres horarios.

Los patrones del subgrupo LOQ 3 pertenecen a un diámetro de corte de 0.32  $\mu\text{m}$ . Este subgrupo cuenta con 39 termogramas; el Patrón 1 (primario) corresponde con muestras de las tres zonas de muestreo y de los tres horarios, lo que indica una composición uniforme en las partículas de este tamaño. El Patrón 2 (secundario) contiene muestras en su mayor parte de IZ y CU, recolectadas a las 10:00. Las muestras de la clasificación Patrón 3 se recolectaron en CU a las 06:00, lo que quizás indica variaciones locales de las partículas.

El subgrupo LOQ 4 es de partículas con diámetro aerodinámico de 0.18  $\mu\text{m}$  y su población es de 31 muestras. El Patrón 1 (primario) de este subgrupo se compone en 50% de muestras de IZ, 40% de MR y 10% de CU; el 70% de las muestras recolectadas proviene de recolecciones a las 06:00. El Patrón 2 (secundario) corresponde únicamente a CU a las 06:00. Y la clasificación Patrón 3 es de muestras distribuidas equitativamente en las tres zonas de muestreo, recolectadas a las 06:00.

La clasificación Patrón 3 de cada subgrupo representa a los termogramas que no concuerdan con algún patrón primario o secundario. Existen varios termogramas de las 06:00 que pertenecen a esta clasificación, pero hay muy pocos de las 14:00. Esto probablemente indica que las partículas tienden a uniformizar su composición de carbono conforme envejecen en la atmósfera.

Los patrones son representativos de algunas muestras; sin embargo, hay que recordar que la población de termogramas es muy pequeña y quizá poco representativa de

toda la población de partículas urbanas; además, en algunos casos la diferencia de fechas de recolección de una muestra con respecto a otra del mismo grupo es de meses, por lo que hay tener cuidado con la información que proporcionan estos patrones.

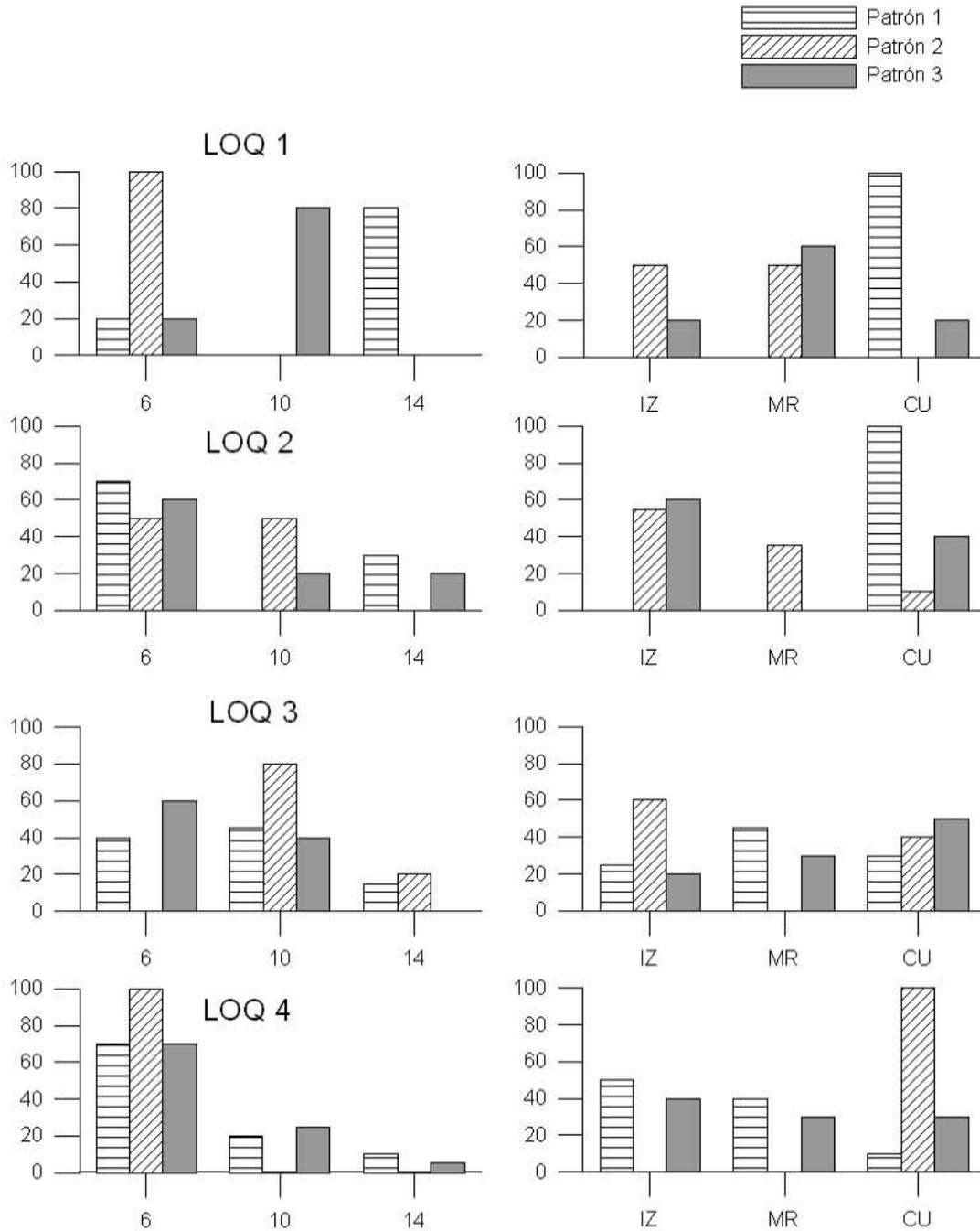


Figura 4.1 Frecuencias relativas de termogramas, clasificados por hora y lugar, que concuerdan con algún patrón del grupo LOQ.

La clasificación de las muestras en distintos diámetros aerodinámicos obedece a que las aeropartículas tienen una relación directa entre su origen y su tamaño. Los procesos de nucleación y aglomeración de partículas son relativamente lentos y se realizan generalmente en escalas nanométricas, muy alejadas del tamaño de las muestras recolectadas en este proyecto. Por tal motivo, una reclasificación de patrones de termogramas, sin importar su tamaño, debería conducir al mismo resultado; es decir, que cada patrón corresponda con muestras del mismo tamaño. La figura 4.2 muestra este segundo análisis, donde se determinaron ocho patrones de concordancia.

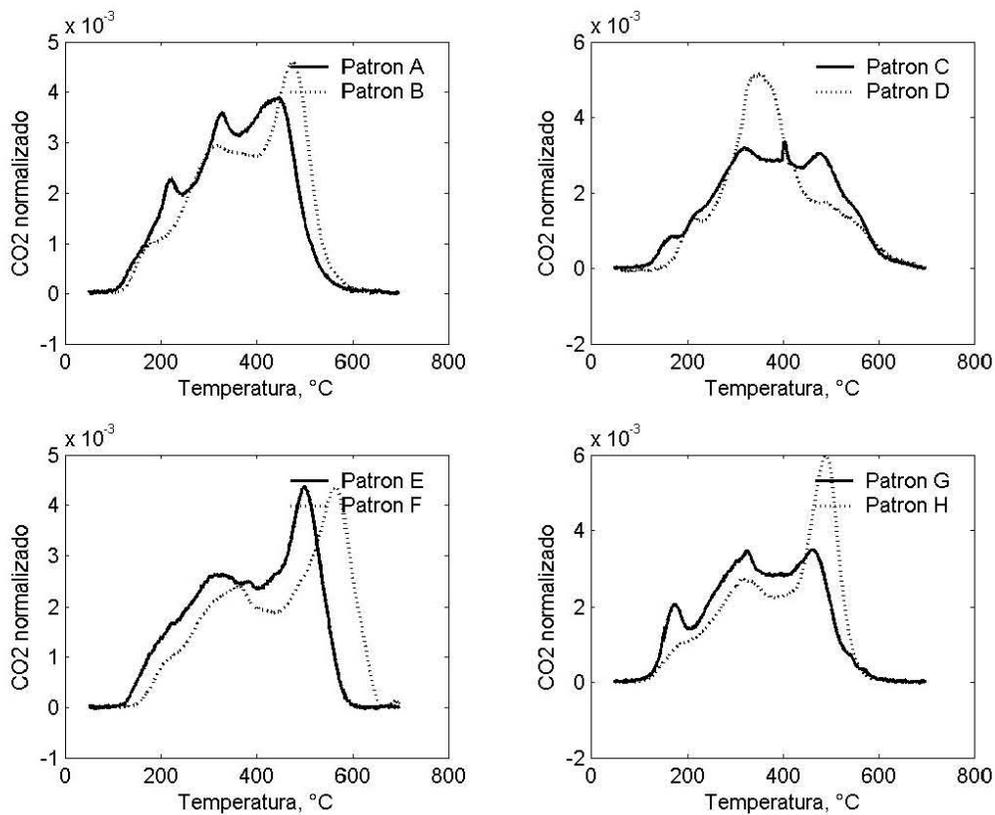


Figura 4.2 Patrones termográficos sin clasificación por tamaños

La tabla 4.1 resume los parámetros de recolección de las muestras que concuerdan con los patrones A – H. Entre paréntesis está el número de termogramas que coincide con cada patrón. En términos generales, el patrón A tiene 18 muestras que casi todas fueron recolectadas en la temporada 1, con un diámetro de  $0.32 \mu\text{m}$  y más de la mitad provienen

de Merced. El patrón B sólo cuenta con 16 muestras, seis corresponden al corte de 0.32 y diez al de 0.18  $\mu\text{m}$ , varias son de Iztacala y casi todas fueron recolectadas a las 06:00. El patrón C no contiene muestras de Merced y predominan los tamaños de 0.32 y 0.18  $\mu\text{m}$ . El D sólo abarca muestras de 1 a 10  $\mu\text{m}$  y todas fueron recolectadas en CU durante la primera temporada. Los patrones E, F, G y H no tienen tantas concordancias como los anteriores y probablemente representan propiedades termográficas muy específicas de las aeropartículas.

Tabla 4.1 Características de los termogramas que pertenecen a los patrones

Patrón		A (18)	B (16)	C (8)	D (5)	E (4)	F (3)	G (2)	H (2)
Lugar	CU	5	2	3	5	1	3	2	
	IZ	3	9	5					1
	MR	10	5			3			1
Temporada	1	14	8	4	5	1	3	1	1
	2	1	3	1		2		1	
	3	3	5	3		1			1
Hora	06:00	6	11	2	1	4	3	1	2
	10:00	8	4	5				1	
	14:00	4	1	1	4				
Etapa ( $\mu\text{m}$ )	1- 10	1			5				
	0.56	2		1					
	0.32	13	6	5		1		1	
	0.18	2	10	2		3	3	1	2

Un tamaño de partícula predomina en los patrones A, B, C y D; así, en el patrón A el diámetro aerodinámico dominante es 0.32  $\mu\text{m}$  (13/18), en el B es 0.18  $\mu\text{m}$  (10/16), en el C es 0.32  $\mu\text{m}$  y en el D es 1 – 10  $\mu\text{m}$  (5/5). Esto puede confirmar que exista una relación directa entre el tamaño de la partícula y la forma del termograma. Sin embargo, existen termogramas que se parecen a pesar de ser de distintos tamaño, como también lo muestran los grupos de los patrones A, B y C.

### 4.3 Descomposición de termogramas

Los patrones del LOQ son representativos de eventos comunes ocurridos a algunas muestras, como fuentes de emisión, características locales de los sitios de muestreo o condiciones atmosféricas. Sin embargo, la población de muestras de este

grupo es pobre e impide establecer con certeza un vínculo directo entre alguno de estos sucesos y la forma de las curvas.

No obstante, dado que la espectrotermografía descompone un termograma en varias curvas de distribución normal, por lo general puede establecer con un mejor criterio los tipos de carbono que componen una muestra. En general, las aeropartículas de  $0.32\ \mu\text{m}$  que provienen de MR e IZ tienen una fracción de C1 mayor que las obtenidas en CU; esto puede deberse a que son más jóvenes o a que en CU la naturaleza de las partículas es de un bajo contenido de C1. En el primer caso, el fenómeno puede deberse a que los impactadores se encontraban más cerca de las fuentes de emisión, como automóviles en marcha y locales comerciales que emiten partículas. MR e IZ tienen un flujo continuo de automóviles y la distancia de los impactadores a calles y avenidas es menor a 50 m, lo que puede explicar la fracción más alta de C1. El viento también puede promover el transporte rápido de las partículas a los impactadores en estos sitios de muestreo. En CU, por el contrario, las principales rutas de automóviles se encuentran a más de 200 m, el viento proviene normalmente del norte-noreste y las fuentes de partículas de estos tamaños, como los paraderos de autobuses del metro, se ubican al sureste.

#### **4.4 Tratamiento previo de las muestras**

En los patrones primarios de los grupos de  $0.32$  y  $0.18\ \mu\text{m}$  hay espectros con proporciones similares, pero en los patrones de  $0.32\ \mu\text{m}$  se ubican a temperaturas más bajas,  $463\ ^\circ\text{C}$ . Pese a que se encuentran en la zona de C2, es probable que los espectros correspondan con el C3 y que su descomposición haya ocurrido a temperaturas inferiores debido a fenómenos catalíticos inducidos por otras especies presentes en la muestra. La espectrotermografía puede resaltar propiedades similares en los espectros, pero es incapaz de determinar qué compuestos químicos los conforman. Sin embargo, esta duda puede resolverse parcialmente al reducir la cantidad de compuestos que componen la muestra, lo que simplifica su descomposición termográfica. Por ejemplo, el tratamiento previo de las muestras con agua desionizada puede remover algunas sustancias solubles para que disminuya su interferencia catalítica.

En el laboratorio se trataron algunas muestras con agua desionizada antes de analizarlas en el EGA. Las muestras se colocaban en cajas de petri, se les añadían 10 ml de agua y se dejaban reposar por 20 minutos. Luego se eliminaba el agua por decantación y se tapaba la caja de petri sin sellarse para permitir la evaporación del solvente remanente.

La figura 4.3 contiene los termogramas de aeropartículas que corresponden a cortes de 0.56, 0.32 y 0.18  $\mu\text{m}$ . Las muestras se cortaron en mitades, una se analizó directamente y la otra se lavó con agua desionizada antes de determinar su contenido de carbono en el EGA. El agua es un buen solvente porque es inerte para el aparato y remueve algunos compuestos solubles permitiendo que otras especies se descompongan a su temperatura normal. La figura 4.3 indica que los termogramas de muestras lavadas con agua (línea punteada oscura) tienen un espectro a temperaturas cercanas a los 600  $^{\circ}\text{C}$ , que no se ve en el termograma original (línea continua oscura).

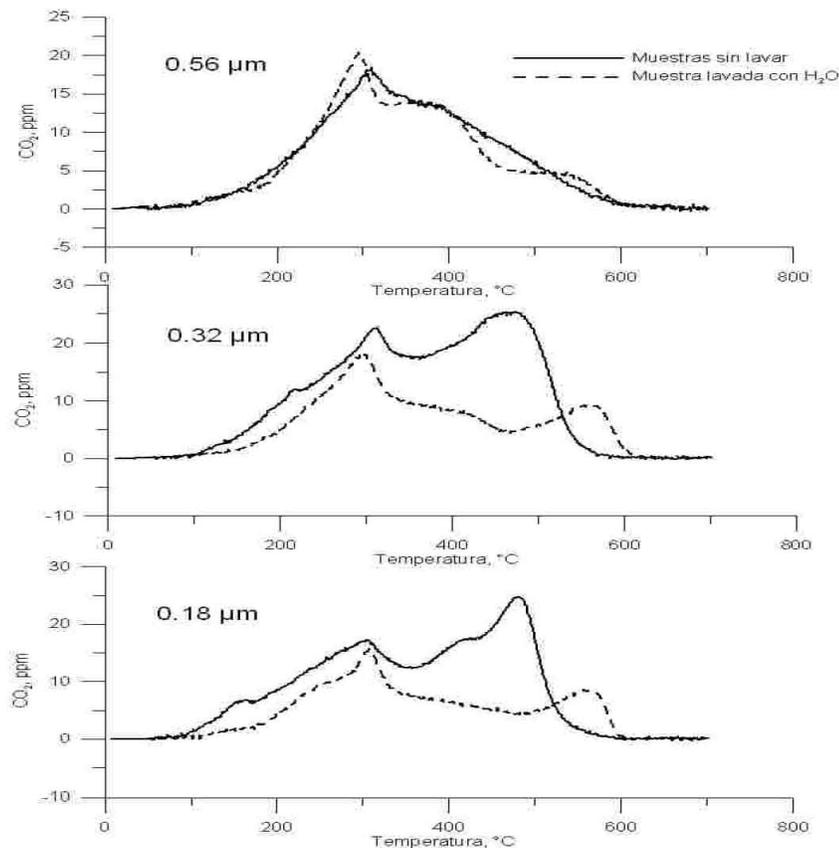


Figura 4.3 Análisis termográfico de muestras lavadas previamente en agua desionizada

Para que un compuesto crezca en la superficie de la partícula debe tener una presión de vapor baja. Además, dada la competencia por los radicales libres, es más probable que se forme una molécula pequeña que una grande<sup>3</sup>. Por lo tanto, se espera que los compuestos secundarios de las aeropartículas contengan anillos aromáticos o radicales carboxílicos, los cuales no requieren muchos átomos de carbono y además proporcionan gran estabilidad térmica a la molécula. Algunos de estos compuestos son solubles en agua<sup>4</sup>. Estos químicos se han estudiado en cámaras de smog, donde las condiciones de humedad por lo general son bajas, por lo que los resultados no siempre son representativos de las condiciones atmosféricas reales. Aunque no se conoce bien la termodinámica relacionada con la formación de este tipo de compuestos, sí se ha determinado la presencia de especies como ácidos dicarboxílicos, polioles y aminoácidos en las partículas atmosféricas.

La aparición de espectros a temperaturas cercanas a los 600 °C en las muestras tratadas con agua desionizada indica que a veces durante el análisis térmico ocurren fenómenos catalíticos en las reacciones de degradación que abaten la temperatura de descomposición de los compuestos. Por lo tanto, la estimación de especies de carbono puede contener errores debido a estos fenómenos y la incertidumbre puede ser hasta del 50%.

#### 4.5 Comparación de patrones

La figura 4.4 muestra los patrones primarios de cada tamaño de corte, junto con los termogramas de diesel, gasolina que corresponden a ese diámetro y el estándar SRM 1649a. En los grupos 1 (10-1.0  $\mu\text{m}$ ) y 3 (0.32  $\mu\text{m}$ ) existen similitudes entre el patrón y la curva de gasolina, alrededor de los 300 °C. En los grupos 2 (0.56  $\mu\text{m}$ ) y 4 (0.18  $\mu\text{m}$ ) las similitudes se dan entre el patrón y el estándar. El termograma del estándar no corresponde a un tamaño específico de partícula, sino a una combinación de varios tamaños uniformizados a un diámetro determinado. Los cálculos de la bondad de ajuste normalizada y el coeficiente de correlación de estas curvas indican que para el grupo 1

---

<sup>3</sup> T. Anttila *et al*, *Atmospheric Environment*, 2002, **36**, 5897 – 5908

<sup>4</sup> M. Horia *et al*, *Journal of Aerosol Science*, aceptado el 7 de noviembre de 2002

las mejores concordancias se dan entre el patrón y el termograma de gasolina ( $\chi^{2*} = 4.9$  y  $r = 0.89$ ). En el subgrupo 2 la mejor concordancia se da entre el patrón y el SRM 1649a ( $\chi^{2*} = 2.7$  y  $r = 0.94$ ). Para el subgrupo 3, la curva de gasolina es la que mejor se ajusta al patrón ( $\chi^{2*} = 3.7$  y  $r = 0.92$ ) y en el subgrupo 4, el estándar tiene la mejor concordancia ( $\chi^{2*} = 8.1$  y  $r = 0.83$ ) con el patrón.

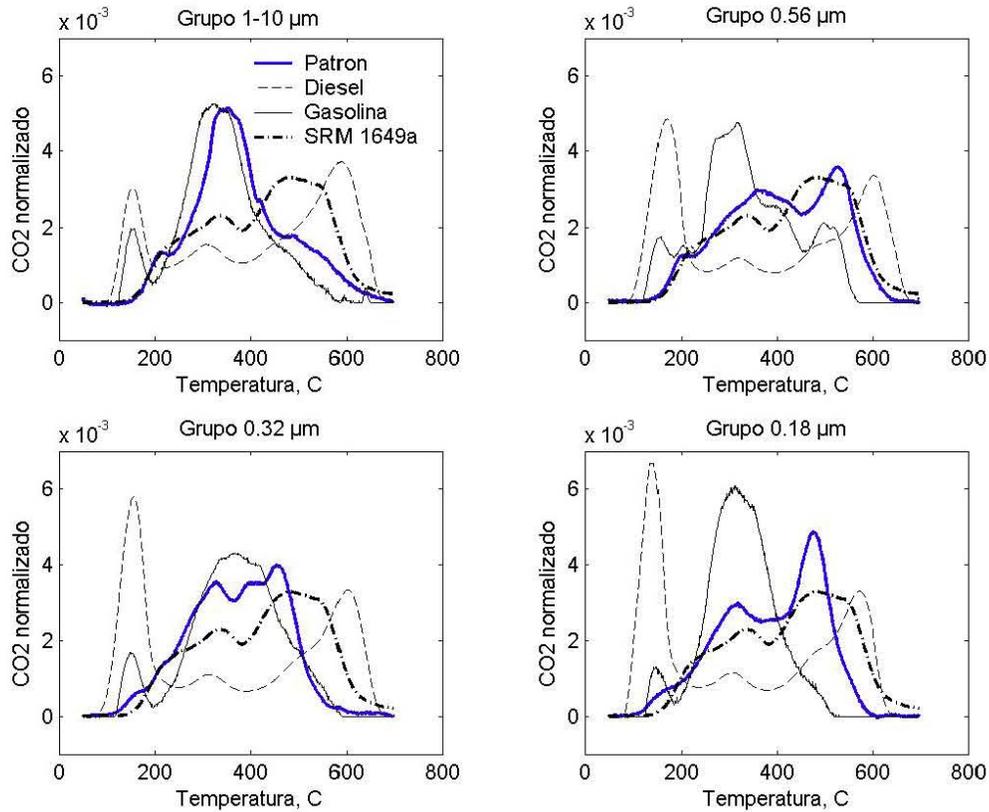


Figura 4.4 Patrones del grupo LOQ, termogramas de diesel y gasolina y estándar SRM 1649a, según el diámetro aerodinámico de partícula.

## 5. Conclusiones

### 5.1 Comprobación de la hipótesis

La hipótesis de este estudio establece que las muestras con termogramas similares indican que tienen un origen común. Con esto en mente se clasificaron las muestras por tamaño y contenido de carbono y posteriormente se seleccionaron patrones comunes para las curvas termográficas, de modo que fuese fácil observar si correspondían con algún parámetro meteorológico o de recolección. Los patrones en el mejor de los casos concuerdan con 13 termogramas (patrón primario, LOQ  $0.32 \mu\text{m}$ ) de 39 curvas y con 18 de 92 en el caso del patrón A (que no los clasifica por tamaño). Parte de la concordancia entre termogramas de distintos tamaños se debe al impactador MOUDI, que clasifica las partículas por diámetro aerodinámico (no geométrico), la cual se establece con una densidad de partícula específica. Es equivalente al de una esfera de densidad unitaria ( $1 \text{ g cm}^{-3}$ ) que tiene la misma velocidad de sedimentación en el mismo gas. Las partículas con el mismo diámetro aerodinámico se comportan dinámicamente igual. Así, algunas partículas con el mismo tamaño físico y forma, pero con diferentes densidades pueden tener diferente diámetro aerodinámico.

El patrón de aeropartículas con diámetro de  $1 - 10 \mu\text{m}$  para termogramas del LOD tiene un 58% de concordancia (313 termogramas) en su población, pero corresponde a muestras que están por debajo del límite de cuantificación del equipo. Los patrones de muestras dentro del límite de cuantificación son poco representativos de sus poblaciones y las características de recolección de las muestras que corresponden con los patrones no indican un comportamiento claro con respecto a la zona, hora o temporada de muestreo.

Algunos patrones representan muestras de un solo lugar, como el patrón secundario del grupo  $0.56 \mu\text{m}$ , con cinco termogramas en total, pero su concordancia con la población es relativamente pobre. Por lo que se observa en las muestras que corresponden con los patrones, los termogramas pueden ser iguales en su forma y corresponder con muestreos de distintas horas, lugares y temporadas.

Varios termogramas que no concuerdan con ningún patrón provienen de muestreos realizados a las 06:00 y muy pocos de las 14:00, esto probablemente indica que las aeropartículas tienden a uniformizar su composición de carbono conforme pasa el tiempo. En conclusión, se puede afirmar que la hipótesis no es correcta, pues las aeropartículas pueden tener el mismo origen (lugar y hora de muestreo) y sufrir cambios en la atmósfera que térmicamente las convierte en especies únicas, o tener una fuente u origen muy distinto y al envejecer tener similitudes termográficas.

El término de similitud puede cambiar y la bondad de ajuste relajarse (la actual cubre  $\chi^2 = 25$ ,  $\alpha = 0.05$  y  $\nu = 15$ ), de modo que más termogramas concuerden con un patrón o ser más estricto para que haya un número mayor de patrones que representen una menor cantidad de termogramas, pero este ajuste debe realizarse con base en la representatividad de los patrones sobre sus concordancias y no en una modificación meramente estadística, pues los patrones pueden emplearse como una base comparativa para análisis termográficos posteriores y crear una biblioteca de termogramas. Sin embargo, cabe recordar que sólo pueden compararse curvas cuando las condiciones de operación del aparato han sido las mismas y la cantidad de material es comparable con base en el intervalo de operación lineal.

## 5.2 Limitaciones operativas del equipo y de la campaña

Casi todas las técnicas de análisis para determinar carbono tienen inconvenientes y el EGA no está exento de éstas<sup>1</sup>. La técnica de *Evolved Gas Analysis* se ha empleado para determinar el carbono en muestras y se considera un método sencillo y confiable para cuantificar CT. La técnica *per se* no ha cambiado mucho desde 1982, los equipos actuales son muy similares a aquél construido por Ellis y Novakov. Sin embargo, la interpretación de los termogramas ha sufrido cambios a través de los años en búsqueda de una mayor certidumbre sobre la información que proporciona este tipo de análisis. Actualmente existen varias técnicas analíticas para medir y caracterizar las partículas de carbono de aeropartículas, pero hay que estar conciente de los resultados que ofrecen y sus limitaciones operativas.

---

<sup>1</sup> B. Huebert and R. Charlson, *Tellus*, 2000, **52B**, 1249 – 1255

El EGA fue adquirido por el grupo de Interacciones de Micro y Mesoescala en 2000, desde entonces no se han realizado calibraciones y validaciones de datos tan exhaustivas como en este proyecto. Los resultados presentados aquí reducen la incertidumbre y las inconsistencias en torno a la cuantificación de carbono. Al determinar CT, el EGA tiene un precisión del 8% con una tasa de calentamiento de 35 °CPM y un flujo de 200 ml min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>, lo que se considera como buena; pero al medir otras especies de carbono, como CO y CE, la incertidumbre aumenta hasta un 22% en las mismas condiciones de operación.

Además, los efectos catalíticos de las sustancias que integran la muestra pueden abatir temperaturas de degradación de compuestos a zonas donde predominan otras especies de carbono. Las muestras lavadas en agua desionizada señalan que este fenómeno, que no es parte del EGA, puede llevar a que estimaciones de subespecies de carbono tengan incertidumbres hasta del 50%. Este fenómeno se extiende a todos los aparatos que determinan carbono por métodos térmicos, pues depende de la naturaleza misma de la muestra y no de las condiciones de operación de los aparatos.

Con base en los blancos de campo, el límite de detección de CT en el EGA se estableció en 7 µg y el de cuantificación en 16 µg. El intervalo de operación lineal del equipo se acotó entre 16 y 110 µg de CT. De un total de 954 muestras, 322 estaban fuera del límite de detección, 540 estaban fuera del límite de cuantificación y 92 estaban dentro del límite de operación del aparato, lo que representa 9% de muestras validadas para la cuantificación de carbono. La anulación de las muestras no obedece tanto al funcionamiento del aparato, sino al diseño del muestreo que estableció cuatro horas para recolectar el material. Con el volumen de aire que pasa por los impactadores en cuatro horas, la cantidad mínima necesaria de carbono que puede cuantificar el aparato y la fracción de CT/Masa calculada para las muestras, la concentración promedio de aeropartículas debería ser de 35 µg m<sup>-3</sup> durante el tiempo de muestreo. La concentración de aeropartículas en la ciudad de México es con frecuencia mucho mayor, pero la gran variación de la fracción de CT/Masa encontrada en las muestras indica que no todas las aeropartículas contienen cantidades similares de carbono.

Las muestras reaccionan de manera diferente a las distintas condiciones de operación del EGA (tasa de calentamiento, flujo del gas de transporte, procedimiento de

análisis, etc.); por lo tanto, termogramas y muestras sólo pueden compararse entre sí cuando el contenido de CT está delimitado por los límites operativos del aparato y la naturaleza de las muestras (sustratos, estado físico, cantidad de humedad, etc.), así como los procedimientos de análisis (tasa de calentamiento, flujo de O<sub>2</sub>, intervalo de temperaturas de análisis, etc.) son los mismos.

La respuesta del EGA a los analitos sugiere que la calibración del equipo debe realizarse con estándares similares a las muestras. Es decir, si se analizan muestras que sufren una descomposición térmica puntual (que muestran sólo un espectro en un intervalo de temperaturas reducido, como el n-tetracosano, fluoreno, fenantreno, etc.), el aparato debe calibrarse con analitos que se comporten térmicamente igual. Del mismo modo, si se analizan muestras que contienen varias sustancias orgánicas, como sucede con las partículas atmosféricas, lo más recomendable es emplear analitos como el SRM 1649a que contengan una matriz de sustancias con propiedades termográficas similares a las de las muestras ambientales.

Algunos termogramas de compuestos orgánicos indican que la descomposición térmica de una sustancia puede crear más de un espectro. Con frecuencia se relaciona un espectro con una especie de carbono (volátil, semivolátil, elemental, etc.), pero dado que es común que la descomposición térmica de sustancias orgánicas involucre varios pasos de degradación y genere más de un espectro, no se recomienda establecer clasificaciones de carbono con base en termogramas. Este fenómeno puede ser uno entre varios más que originan las discrepancias entre diversas técnicas analíticas sobre el carbono orgánico volátil, semivolátil y otras clasificaciones de carbono que contiene una muestra. Los espectros se relacionan con la ruptura parcial de la molécula y evidencian la facilidad del compuesto para acomodarse en estructuras térmicamente más estables una vez iniciada su degradación. Especies como el dibenzo(ah)antraceno, benzo(ghi)perileno, benzo(k)fluoranteno y el ftalato de potasio, al tener varios anillos aromáticos o radicales carboxílicos muestran una mayor facilidad para acomodarse en otras estructuras, en comparación con sustancias que no cuentan con dichos radicales, como compuestos formados por cadenas largas de carbono (n-tetradeceno y n-tetracosano), o que tienen enlaces dobles carbono-carbono no conjugados.

La identificación de sustancias orgánicas con la técnica EGA no es fácil, al menos a una tasa de calentamiento de 35 °CPM y un flujo de O<sub>2</sub> de 200 ml min<sup>-1</sup>. En términos termográficos, muchas sustancias orgánicas se degradan a la misma temperatura y de la misma forma haciendo difícil identificarlas por su termograma. Además, la concentración o el estado físico de la muestra pueden alterar el comportamiento del termograma complicando aún más su identificación.

Los termogramas de emisiones vehiculares de gasolina muestran una fracción del 80% de C2 y del 15% de C3. Los de diesel tienen una fracción de C3 que llega casi al 50% en las muestras ( $d \leq 0.56 \mu\text{m}$ ). Esta diferencia de fracciones puede ayudar a identificar el origen de las partículas según su composición de carbono. Sin embargo, los resultados no pueden generalizarse a todas las emisiones vehiculares de diesel o gasolina, pues las condiciones de operación, el mantenimiento y la eficiencia de la combustión influyen directamente en el comportamiento de los termogramas.

### 5.3 Propuestas

El EGA es un analizador rápido y confiable para determinar CT en una muestra, pero no es recomendable para determinar subespecies de carbono, ya que esto involucra una incertidumbre que puede llegar hasta un 50%. Sin embargo, existen tratamientos que pueden ayudar a definir con más certeza las cantidades de las subespecies que contiene la muestra, como lavarlas con agua desionizada. Esto, siempre y cuando el tipo de carbono que se requiera determinar no sea soluble en agua.

Existen métodos analíticos para preparar muestras que contienen pequeñas cantidades de material, como la reconcentración de la muestra, donde se deposita más material sobre el mismo sustrato, de modo que el ruido de fondo se mantenga intacto. También se puede introducir el analito en matrices de carbono para aumentar la respuesta del aparato, pero conllevaría a realizar otras estimaciones sobre la distinción entre el analito y la matriz. Sin embargo, si se sabe que la concentración de la muestra es pequeña, entonces se recomienda usar alguno de estos métodos con el EGA.

Lo más fácil para obtener una cantidad adecuada de muestra, que contenga la cantidad suficiente de carbono para que ésta se encuentre dentro del intervalo de

operación lineal del aparato es aumentar el tiempo de muestreo o el flujo de alimentación del impactador. Con ello se asegura la cuantificación de la concentración de carbono usando el EGA. Pues es más sencillo hacer una dilución de la muestra (en caso de que la concentración sea mayor al intervalo de operación lineal), que usar alguno de los métodos previos para incrementarla.

La tasa de calentamiento puede influir en la separación entre espectros. Los análisis realizados a distintas tasas indican que el factor de recuperación, la sensibilidad y la precisión del aparato mejoran cuando se emplean tasas bajas ( $\sim 10$  °CPM) en lugar de altas ( $\sim 40$  °CPM). Además, el rezago térmico involucrado con la transferencia de calor del aparato a la muestra suele ser también menor en tasas bajas. Sin embargo, el tiempo de análisis aumenta, lo que conlleva a más horas de trabajo de laboratorio, lo que con frecuencia se contrapone con la celeridad que se requiere en algunos casos para obtener los resultados.

En otras ocasiones se han utilizado diferentes sustratos para recolectar muestras y analizarlas en el EGA, como filtros de cuarzo y teflón, pero al igual que los sustratos de aluminio tienen sus ventajas e inconvenientes. El cuarzo es térmicamente más resistente que el aluminio y el teflón se descompone a una temperatura inferior, alrededor de 450 °C. Sin embargo, el cuarzo adsorbe en su superficie gases y otros materiales ajenos a las partículas, el teflón es inerte al ataque de algunas sustancias corrosivas y el aluminio promueve el rebote de partículas en su superficie impidiendo que se impacten en el plato. La selección del sustrato depende de las características (tamaño, composición, reactividad con otras especies, vida media, etc.) de las muestras, tanto como de las técnicas de análisis.

## 6. Anexo 1 (calibración del Evolved Gas Analyzer)

El EGA es un aparato diseñado para determinar carbono en muestras líquidas o sólidas. El principio de operación se basa en la oxidación de la muestra en una atmósfera oxidante que convierte cuantitativamente los compuestos con carbono en  $\text{CO}_2$  y agua. El equipo considera que hay una proporción directa entre el  $\text{CO}_2$  emitido por la muestra y el carbono que contiene, según el balance general de la reacción de oxidación.

El cálculo de la cantidad de carbono que contiene la muestra se basa en determinar el área bajo la curva del termograma. El programa del EGA también divide el área total en áreas trapezoidales delimitadas por dos temperaturas específicas. La figura 6.1 indica cómo el programa subdivide el termogramas en 650 secciones con un ancho de base ( $T_2 - T_1$ ) o  $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ .

### Cálculo del contenido de carbono

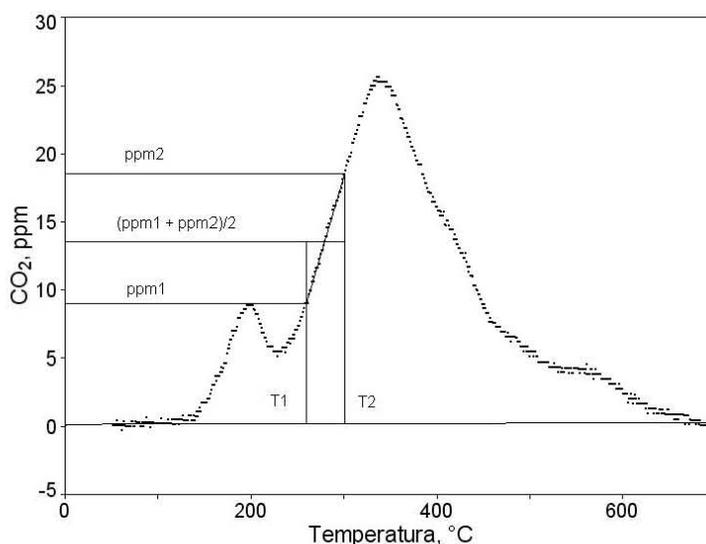


Figura 6.1 Cálculo del contenido de carbono de una muestra

Después calcula la lectura media de las lecturas de  $\text{CO}_2$  y luego determina el área. El área total se mide con la suma de todas las áreas trapezoidales

$$A = \sum \frac{(ppm1 + ppm2)}{2} \Delta T$$

la conversión de ppm de CO<sub>2</sub> a unidades de masa de carbono se hace con la ley de gases ideales a condiciones de atmósfera estándar

$$C = \frac{A \cdot M \cdot E}{G} \times \frac{F \cdot P}{R \cdot T}$$

donde

A = área bajo la curva, Y ppm CO<sub>2</sub> °C = Y (mol \* 10<sup>6</sup> CO<sub>2</sub> / mol) °C

M = peso molecular del carbono, 12 g C / mol C

E = equivalencia de conversión en oxidación cuantitativa. En una reacción de oxidación cuantitativa, las moles de bióxido de carbono que se emiten son proporcionales al carbono que contiene el reactivo: C ≈ CO<sub>2</sub>, 1.0 = mol C / mol CO<sub>2</sub>

G = tasa de calentamiento, 35 °C / min

F = flujo de O<sub>2</sub>, 200 ml / min = 0.2 l / min

P = presión atmosférica, 0.78 atm

R = constante de los gases ideales, 0.082 l atm / mol K

T = temperatura estándar, 298 K

El análisis de unidades de la ecuación C da

$$C[g] = \frac{\frac{Y * 10^6 \text{ mol CO}_2}{\text{mol}} \cdot \frac{12 \text{ g C}}{\text{mol C}} \cdot \frac{1.0 \text{ mol C}}{\text{mol CO}_2} \cdot \frac{0.2 \text{ l}}{\text{min}} \cdot 0.78 \text{ atm}}{\frac{35 \text{ }^\circ\text{C}}{\text{min}} \cdot \frac{0.082 \text{ l atm}}{\text{mol K}} \cdot 298 \text{ K}}$$

donde C[g] queda finalmente en unidades de masa de carbono (g C).

## 6.1 Calibración de las partes del equipo

Este aparato no tiene un método estándar de calibración, por eso se realizan calibraciones con diversos analitos, así como de las partes que lo conforman. El EGA no distingue entre el CO<sub>2</sub> que proviene de compuestos orgánicos, de aquel de compuestos inorgánicos, pero la temperatura a la que se produce el gas es un factor importante para determinar su procedencia. De esta forma calcula las cantidades parciales de carbono (según la temperatura de oxidación) que componen la muestra.

El EGA cuenta con una tabla que indica las condiciones actuales de operación, las nuevas condiciones y el desarrollo de la calibración. Estas condiciones de operación deben especificar el programa de temperatura que sigue el equipo y el flujo de oxígeno que alimenta al horno. La columna *Perform* determina el tipo de calibración que puede realizarse en el EGA, si es una calibración de CO<sub>2</sub> (*CO<sub>2</sub> calibration*) o una optimización de la tasa de calentamiento (*Optimize ramp*). Los dos flujómetros que miden el caudal de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> se calibran de acuerdo con las indicaciones del fabricante, según las ecuaciones siguientes

$$\text{Flujómetro GF 5341 1101 (O}_2\text{)} \quad \text{mL} = 7.4 (\text{lect fluj}) + 10.2$$

$$\text{Flujómetro GF 5541 1300 (CO}_2\text{)} \quad \text{mL} = 7.1 (\text{lect fluj}) - 147.4 (\text{acero})$$

$$\text{mL} = 3.2 (\text{lect fluj}) - 97.2 (\text{vidrio})$$

Las calibraciones de los flujómetros deben realizarse cada seis meses si el EGA tiene un uso intenso, o cada año si su uso no es tan frecuente. Las calibraciones de la tasa de calentamiento deben realizarse cada mes si el equipo tiene un uso intenso. No es necesario hacer la calibración de todas las tasas de calentamiento, pero es importante que se realice la optimización de temperatura, pues cada tasa de calentamiento sigue una ecuación específica para programar el incremento de la temperatura en el horno y la optimización de la temperatura recalcula la ecuación para reducir los errores aleatorios de temperatura (EAT). Estos se calculan con la diferencia del valor absoluto entre la temperatura real y la teórica.

## 6.2 Calibración del LI-6252 con el controlador de flujo LI-670

La calibración del analizador de CO<sub>2</sub> LI-6252 en modo absoluto consiste en ajustar el cero (*Zero*) y el desplazamiento (*Span*) de la curva de calibración del equipo. Los coeficientes de la curva de calibración los ajusta el fabricante cada dos años. Se emplean dos tanques con una mezcla CO<sub>2</sub>/aire y concentraciones de 30 μmol/mol y 365 ppm. El primero se recomienda en calibraciones cuando el aparato realiza frecuentemente lecturas cercanas a este valor durante su operación. El segundo se recomienda cuando el LI-6252 se emplea en campo, pues la concentración atmosférica promedio del CO<sub>2</sub> es cercana a 350 ppm.

El LI-6252 se conecta con las tomas *Reference In* y *Sample In* a las *Reference Out* y *Sample Out* del LI-670. El gas de referencia con una concentración conocida de CO<sub>2</sub> se conecta a *Sample In* y *Reference In* del controlador LI-670. Luego se encienden las bombas de Referencia (*Reference*) y Muestra (*Sample*) en el controlador. Después, se encienden los botones *Scrub On* de los lavadores del flujo de muestra y referencia CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O y se ajusta el flujo de gases a niveles cercanos a los empleados en condiciones de operación normal del LI-6252. Cuando la lectura se estabiliza, se quita el seguro al botón del cero (*Zero*) en el LI-6252 y se ajusta la lectura a 0.00. Después se vuelve a colocar el seguro. El desplazamiento de la curva se ajusta al apagar el botón *Sample Scrub*, de modo que sólo se lave el gas que pasa por la Referencia en el LI-670. Se vuelve a ajustar el flujo. Se libera el seguro del botón *Span* en el LI-6252 y se ajusta la lectura de CO<sub>2</sub> a la concentración del tanque de referencia.

## 6.3 Calibración con analitos

Se han empleado diversos analitos para calibrar el EGA y corregir las desviaciones de su determinación de carbono. Entre los analitos más comunes se encuentran la sacarosa, la alanina, el ftalato de potasio y el SRM 1649a. El ftalato de potasio (KHP) es un estándar frecuentemente empleado en la calibración de equipos calorimétricos, tiene un peso molecular de 204 uma y consiste en una estructura bencénica con dos grupos carboxílicos en posición orto. La preparación del KHP se realiza en un matraz aforado a una concentración conocida y de ahí se obtienen distintas alícuotas para analizar. La

micropipeta para tomar las alícuotas se calibra previamente con agua y una balanza analítica. Las alícuotas se colocan sobre cápsulas de aluminio preacondicionadas en la mufla a 500 °C por seis horas y se analizan por triplicado. La figura 6.2 muestra una curva de calibración realizada con KHP.

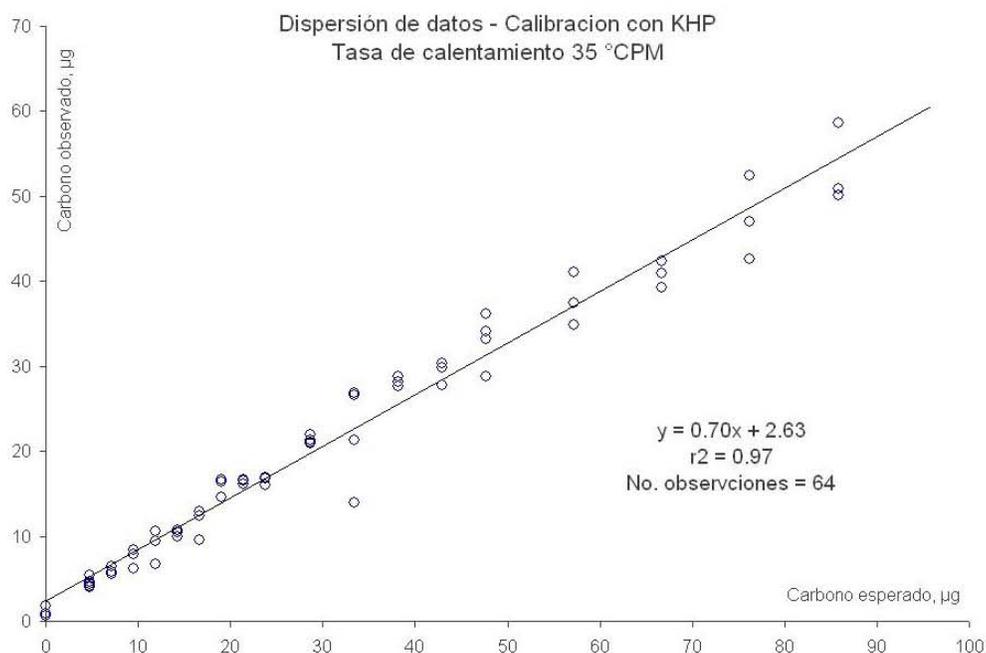


Figura 6.2 Curva de calibración con KHP

La calibración con soluciones de KHP permite controlar con precisión la cantidad de analito que se introduce en el equipo. Esto facilita abarcar el intervalo de operación lineal, así como determinar la precisión y exactitud del equipo. Además, conceptos analíticos como repetibilidad y reproducibilidad se pueden calcular con este tipo de analitos. La figura 6.3 muestra los termogramas de las alícuotas de KHP, ordenadas por contenido de carbono. Las curvas que representan 5 – 12 µg de carbono tienen formas distintas a las de cantidades mayores (29 µg o más). Este fenómeno se debe a la respuesta del LI-6252 para registrar cambios muy pequeños de concentración.

La tabla 6.1 resume los valores promedio ( $\bar{x}$ ) de las determinaciones de carbono total de los analitos de KHP que corresponden con la curva de calibración anterior. Además, se muestra la desviación estándar ( $\sigma$ ), la exactitud y el coeficiente de variación de los datos. El coeficiente de variación de los datos suele mantenerse debajo de 15.

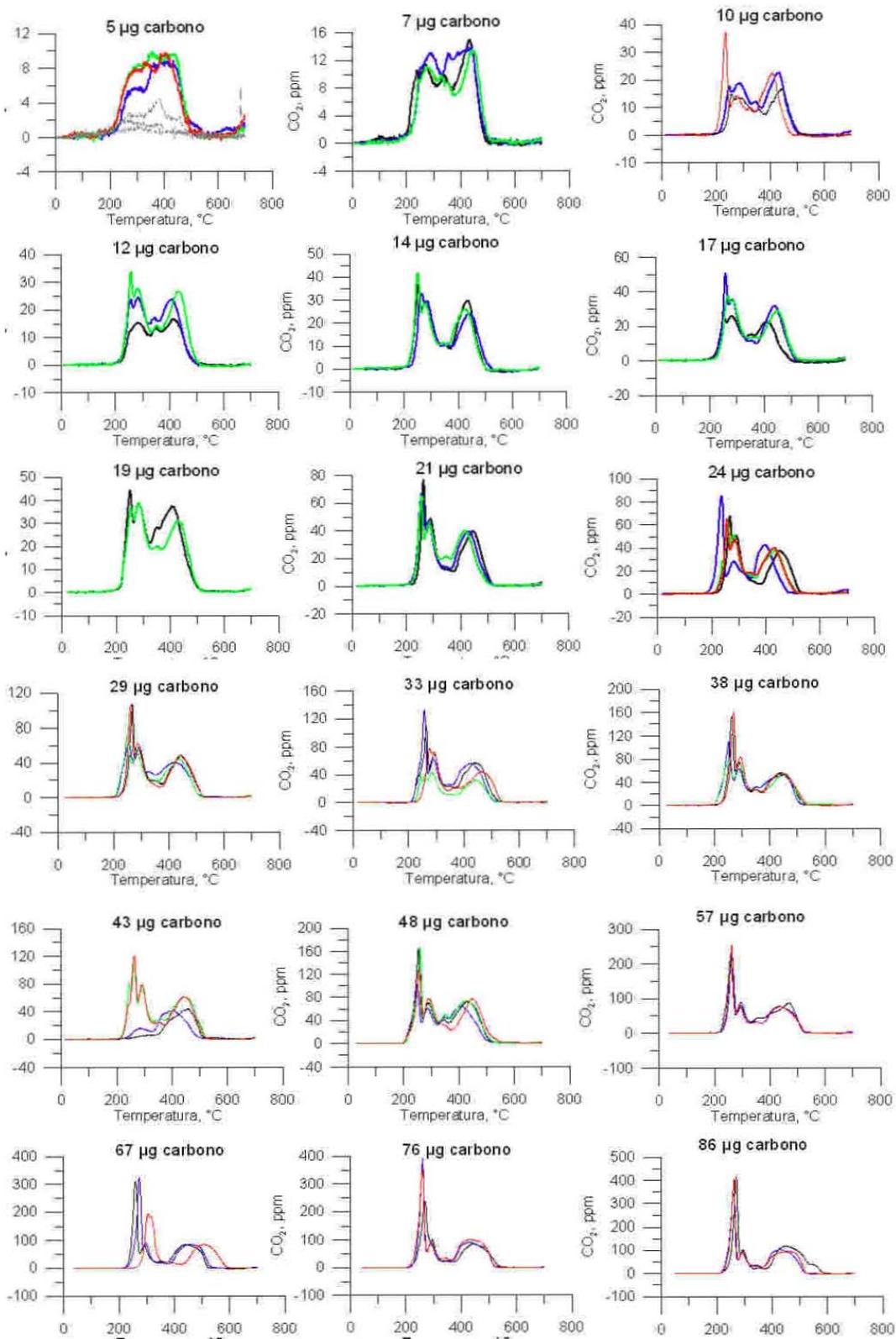


Figura 6.3 Termogramas de KHP a distintas concentraciones

Tabla 6.1 Estadísticas de los análisis de KHP a 35 °CPM (°C min<sup>-1</sup>)

Carbono esperado, µg	Carbono obs. promedio ( $\bar{x}$ )	desviación estándar ( $\sigma$ )	varianza ( $\sigma^2$ )	Exactitud	coeficiente de variación ( $100 \sigma/\bar{x}$ )
0.0	1.1	0.6	0.4	-1.1	55.5
4.8	4.5	0.6	0.3	0.3	12.9
7.2	6.0	0.5	0.2	1.2	8.1
9.5	7.5	1.1	1.3	2.0	15.2
11.9	8.9	2.0	4.1	3.0	22.6
14.3	10.3	0.4	0.2	4.0	3.9
16.7	11.6	1.8	3.4	5.1	15.7
19.1	15.9	1.1	1.3	3.1	7.0
21.5	16.4	0.2	0.1	5.0	1.5
23.8	16.7	0.5	0.2	7.2	2.9
28.6	21.3	0.4	0.2	7.3	2.1
33.4	22.2	6.1	36.8	11.2	27.3
38.1	28.2	0.5	0.2	10.0	1.7
42.9	29.3	1.4	1.9	13.6	4.7
47.7	33.1	3.1	9.7	14.6	9.4
57.2	37.8	3.1	9.8	19.4	8.3
66.7	40.9	1.6	2.5	25.9	3.8
76.3	47.4	4.9	24.2	28.9	10.4
85.8	53.2	4.7	22.3	32.6	8.9

El estándar SRM 1649a es otro analito empleado en diversos equipos de análisis que determinan propiedades químicas o físicas de aeropartículas. Es un polvo gris que tiene un diámetro y densidad uniformes y está formado por diversos compuestos de carbono. A diferencia del KHP, el estándar es sólido y no se prepara en solución para su análisis, sino que se introduce directamente al aparato en cápsulas de aluminio.

El SRM 1649a se ha empleado no sólo para calibrar el EGA, sino también para observar la respuesta del equipo a distintas tasas de calentamiento. La figura siguiente indica las calibraciones a con el SRM 1649a dos tasas de calentamiento.

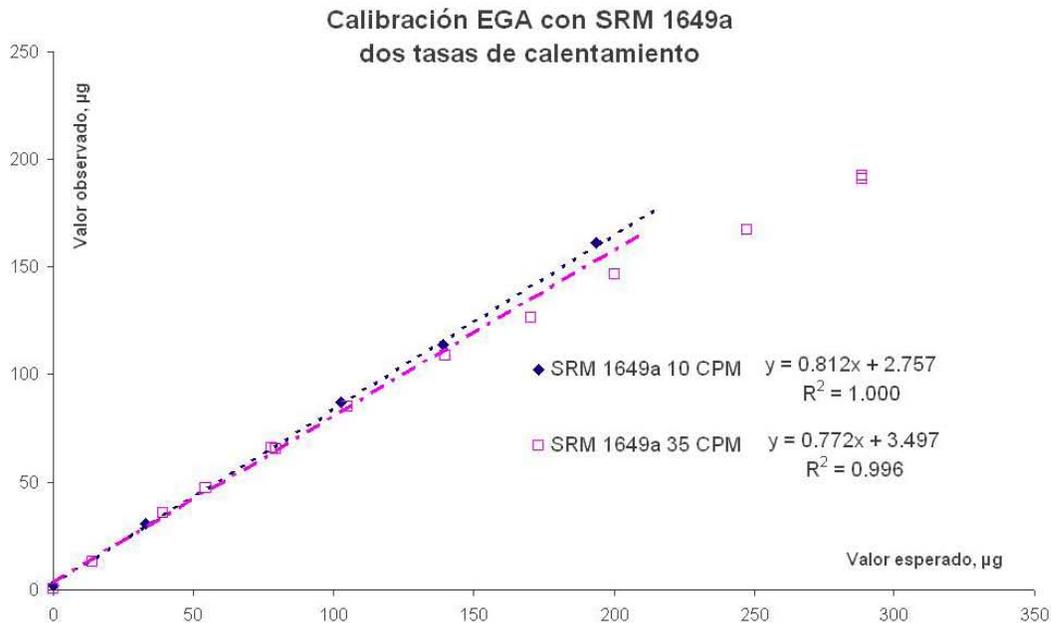


Figura 6.4 Calibración con SRM 1649a a dos tasas de calentamiento

La sensibilidad del equipo es mejor a tasas de calentamiento bajas (10 °CPM) que a tasas más altas (35 °CPM). Este fenómeno se observa al comparar las pendientes de las curvas de calibración para ambas tasas de la figura 6.4. El intervalo de operación lineal es más grande conforme la tasa de calentamiento disminuye. La figura 6.5 presenta los termogramas del SRM 1649a a dos tasas de calentamiento. En la imagen superior, el termograma que corresponde con la tasa de 10 °CPM contiene más irregularidades en su forma debido a que las especies de carbono logran degradarse gradualmente y el equipo detecta los cambios en la concentración del CO<sub>2</sub>. A una tasa más elevada, el aparato pierde sensibilidad y la curva se vuelve más sólida y continua. En la imagen inferior de la figura 6.5, los termogramas normalizados muestran las diferencias de sensibilidad. Las especies se descomponen a temperaturas más bajas cuando la tasa de calentamiento es menor y en el caso de la tasa de 10 °CPM se observa un desplazamiento de 50 °C, con respecto a la otra. A tasas de calentamiento bajas, la carga de calor provoca que los compuestos se descompongan sin cambiar de estado y a tasas más altas pueden ocurrir cambios de estado antes de la degradación térmica o una desintegración de compuestos en bloque<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> P. Haines, *Thermal Methods of Analysis*, 1995, Blackie Academic & Professional

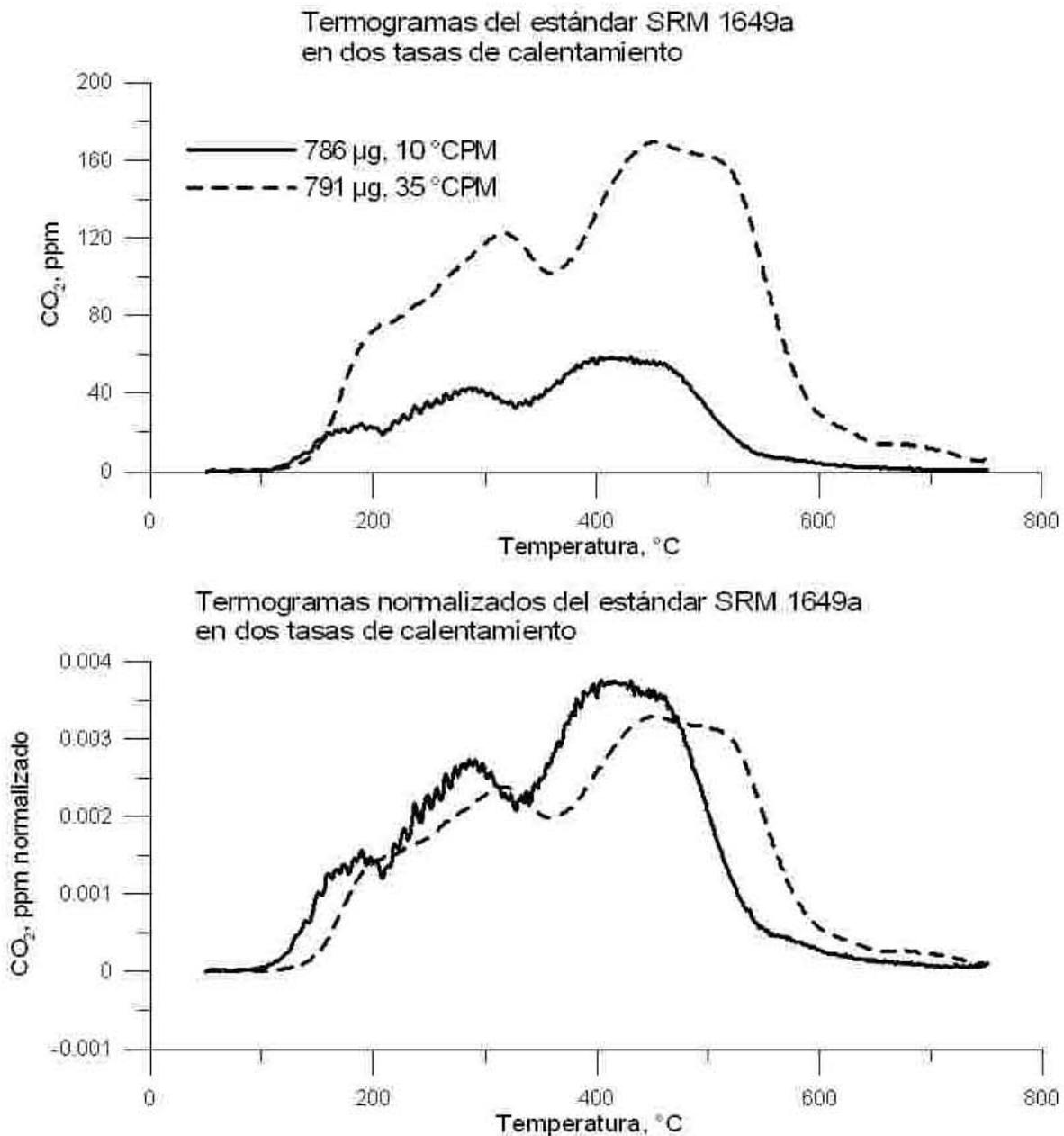


Figura 6.5 Termogramas de SRM 1649a en dos tasas de calentamiento

El rezago térmico (la diferencia entre la temperatura de la muestra y la temperatura del sistema) suele aumentar en tasas altas debido a que la carga de calor que proporciona el sistema no calienta uniformemente todas las partes de éste, lo que se traduce en un error en el registro de temperatura de la muestra. El rezago térmico se ha estimado en 2 °C para una tasa de calentamiento de 35 °CPM. La tabla 6.2 muestra los rezagos térmicos a distintas tasas de calentamiento. Los datos indican que el rezago aumenta al disminuir la tasa, pero

esto se debe a que se han optimizado con más frecuencia las tasas altas dando mejores ajustes.

En general, las mejores condiciones de análisis se consiguen a tasas más bajas, pero emplearlas puede prolongar el tiempo de análisis hasta más de dos horas. Los factores de recuperación del EGA varían con el analito y las condiciones de operación del equipo. La tabla a continuación muestra los factores de recuperación para la alanina y el ftalato de potasio, así como los errores aleatorios de la temperatura real y teórica (EAT) de los análisis en tres tasas de calentamiento.

Tabla 6.2 Factor de recuperación y rezago térmico por tasa de calentamiento

Tasa de calentamiento	Factor de recuperación		Rezago térmico	
	Alanina	Khp	Alanina	Khp
20 °CPM	0.89	0.93	5.1	3.9
30 °CPM	0.71	0.82	3.4	2.7
40 °CPM	0.68	0.69	1.9	1.5

## **7. Anexo 2 (carteles, congresos y publicaciones)**

### **7.1 Carteles**

O. Peralta, D. Baumgardner y G. B. Raga, *Correlaciones de termogramas de muestras recolectadas en la ciudad de México*, XLVI Congreso Nacional de Física, Sociedad Mexicana de Física, Mérida, Yucatán, México, 2003

R. Morales, O. Peralta, G. B. Raga and D. Baumgardner, *Thermographic analysis of gasoline and diesel exhaust particles*, International State of the Science Workshop on Organic Speciation in Atmospheric Aerosols Research, Las Vegas, Nevada, Estados Unidos, 2004

O. Peralta, R. Morales, O. Amador and D. Baumgardner, *Thermographic analysis of known organic substances*, International State of the Science Workshop on Organic Speciation in Atmospheric Aerosols Research, Las Vegas, Nevada, Estados Unidos, 2004

### **7.2 Participaciones en congresos**

O. Peralta, D. Baumgardner y G. Raga, *Análisis termográficos-reconocimiento de patrones y clasificación de características comunes*, III Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental Red Iberoamericana de Química Ambiental (RIQA), Tlaxcala, México, 2003

O. Peralta, D. Baumgardner y G. Raga, *A method for estimating the carbon fraction in atmospheric particles produced by gasoline and diesel combustion*, European Geosciences Union, Viena, Austria, 2005

### **7.3 Publicaciones**

O. Peralta, D. Baumgardner y G. Raga, *Spectrothermography of carbonaceous particles*, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2007, 57: 153-169

## Bibliografía

- A. Falkovich and Y. Rudich, *Environ. Science and Technology*, 2001, **35**, 2326 – 2333
- A. H. Falkovich and Y. Rudich, *Environmental science and technology*, 2001, **35**, 2326 – 2333
- Ackerman *et al*, *Science*, May 12, 2000, **288**, 1042 – 1047
- Aumont *et al*, *Journal of Geophysical Research*, January 20, 1999, **104**, D1, 1729 – 1736
- B. Huebert and R. Charlson, *Tellus*, 2000, **52B**, 1249 – 1255
- B. Turpin *et al*, *Atmospheric Environment*, 2000, **34**, 2983 – 3031
- C. Goyet and S. D. Hacker, *Marine Chemistry*, 1992, **38**, 37 – 51
- C. Liousse *et al*, *Journal of Geophysical Research*, 1996, **101**, 19411 – 19432
- C. Tønseth and J. Døhl, *Guidelines for validation of analytical methods*, Analytical Sciences, Nycomed Imaging R&D, 1993
- D. Percival, *Spectral Analysis for physical applications*, 1993, Cambridge University Press, 1<sup>st</sup> Ed.
- Delegación Coyoacán, 2002, <http://www.coyoacan.df.gob.mx/>
- Delegación Cuauhtémoc, 2002, <http://www.cuauhtemoc.df.gob.mx/geografia/index.html>
- E. Ellis and T. Novakov, *Sci. Total Environ.*, 1984, **36**, 261 – 270
- Fuller *et al*, *Journal of Geophysical Research*, July 20, 1999, **104**, D13, 15941 – 15954
- G. Kateman, and L. Buydens, *Quality Control in Analytical Chemistry*, 1993, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley Interscience, New York
- H. Ayuntamiento Constitucional de Tlalneplantla de Baz, 2002, <http://www.tlalneplantla.gob.mx/portal/>
- H. Burtscher *et al*, *Journal of Aerosol Science*, 1998, **29**(4), 389 – 396
- H. Cachier *et al*, *Tellus*, 1989, **41B**, 379 – 390
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, 2002, Cuadernos Delegacionales, <http://www.inegi.gob.mx/>
- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 1997, *Compendium of Chemical Terminology*, 2<sup>nd</sup> Edition, <http://www.chemsoc.org/chembytes/goldbook/>
- J. Chow *et al*, *Atmospheric Environment*, 1993, **27A**, 8, 1185 – 1201
- J. E. Penner *et al*, *Atmospheric Environment*, 1993, **27**, 1277 – 1295

- J. Gallagher *et al*, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2003, **190**, 224 – 231
- J. Hansen and H. Rosen, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 1990, **40**, 1654
- J. Lighty *et al*, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 2000, **50**, 1565 – 1618
- J. Schauer *et al*, *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**, 993 – 1001
- J. Seinfeld and S. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics*, 1998, John Wiley & Sons
- K. Nikula *et al*, *Fundamental and Applied Toxicology*, 1995, **25**, 80 – 94
- K. R. Spurny, *Toxicology Letters*, 1998, **96, 97**, 253 – 261
- K. Whitby, *On the Multimodal Nature of Atmospheric Aerosol Size Distribution*, 1973, documento presentado en VIII International Conference of Nucleation, San Petersburgo
- L. A. Currie *et al*, *J. Res. National Bureau Standard*, 2002, **107**(3), 279 – 298
- L. Rausch *et al*, *Regulatory toxicology and Pharmacology*, 2004, **40**, 28 – 41
- M. Brockmann *et al*, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 1998, **71**, 85 – 99
- M. Horia *et al*, *Journal of Aerosol Science*, aceptado el 7 de noviembre de 2002
- M. Madden *et al*, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2000, **168**, 140 – 148
- Marple *et al*, *Aerosol Science and Technology*, 1991, **14**, 434 – 446
- Murr and Bang, *Atmospheric Environment*, 2003, **37**, 4795 – 4806
- National Institute of Standards and Technology (NIST), *Certificate of Analysis, SRM1649a urban dust*, 2001, National Institute of Standards and Technology, Gaithesburg
- P. Haines, *Thermal Methods of Analysis*, 1995, Blackie Academic & Professional
- P. Meier and R. Zünd, 2000, *Statistical Methods in Analytical Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley Interscience, New York
- P. Vollhardt and N. Schore, *Organic Chemistry*, 2003, Freeman and Company
- Penner & Eddleman, *Atmospheric Environment*, 1993, **27A**, 8, 1277 – 1295
- Penner & Novakov, *Journal of Geophysical Research*, 1996, **101**, D14, 19373 – 19378
- Petzold and Niessner, *Mikrochimica Acta*, 1995, **117**, 215 – 237
- R. Harrison and R. Grieken (editores), *Atmospheric Particles*, 1998, John Wiley & Sons
- Seasolve, *Peakfit, peak separation and analysis, users guide*, 2003, Seasolve, Framingham
- T. Anttila *et al*, *Atmospheric Environment*, 2002, **36**, 5897 – 5908

V. Thomsen *et al*, *Spectroscopy*, 2003, **18**(12), 112 – 114

W. Smikatz-Kloss, *Thermal analysis in geosciences*, 1991, Springer-Verlag

X. Pan and W. P. Pan, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, **65**, 669 – 685