



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

DETERMINACION DE CARBON ELEMENTAL EN
AEROSOLES ATMOSFERICOS EMPLEANDO
ABSORCION LASER

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A:
BENJAMIN PABLO NORMAN



FACULTAD DE CIENCIAS

DIRECTOR DE TESIS DR. JAVIER MIRANDA MARTIN DEL CAMPO

MEXICO, D.F.



FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

1996

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVÉÑMA DE
MEXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: Determinación de Carbón Elemental en Aerosoles Atmosféricos Empleando Absorción Láser.

realizado por BENJAMIN PABLO NORMAN

con número de cuenta 9150794-5 , pasante de la carrera de FISICA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario DR. ANGEL DACAL ALONSO *Angel Dacal Alonso*

Propietario M. EN C. BEATRIZ ELIZABETH FUENTES MADARIAGA *Beatriz E. Fuentes M.*

Propietario DR. JAVIER MIRANDA MARTIN DEL CAMPO *Javier Miranda*

Suplente M. EN C. BERTA ODA NODA *Berta Oda*

Suplente DR. JUAN CARLOS CHEANG WONG *Juan Carlos Cheang Wong*

Consejo Departamental de Física

Roberto Alejandro Ruelas Mayorga
DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FISICA

A mi Papi y a mi Mami.

A mis hermanitas.

A mi pequeño hermano.

A Roberta†.

Agradecimientos

A Javier Miranda por asesorar este trabajo y por su amistad.

A mis sinodales por haber revisado este trabajo, así como por sus comentarios y sugerencias.

Agradezco al personal del Taller del IFUNAM, en especial al Ing. Mercado, y al Sr. Luis Onésimo G.

A Genaro de Lucio por diseñar el preparador de patrones y por su ayuda en la preparación de muestras.

A Ernesto Santillana por su ayuda en la instalación del sistema de absorción láser.

A Melitón Galindo, Karim López, Ernesto Santillana y por su ayuda en la colección de muestras.

A mis amigos Daniel Monsalvo†, Alain Correa, Alfonso Palafox, Getzrael Oropeza, Edgar Guadiana, Jorge Castillo y a Susana Ortiz.

A mis amigos de la UNAM Alejandra López, La Vánex, Jesús Armando, David E., Oscar y Neto.

A DGAPA-UNAM por el apoyo en equipo y material a través del proyecto IN-100493.

A Fundación UNAM por la beca otorgada a través del programa "Iniciación Temprana a la Investigación" en el proyecto "Determinación de Carbón Elemental en Aerosoles Atmosféricos Empleando Técnicas Analíticas de Origen Nuclear y Absorción Láser".

Y sobretodos los demás a Rosario por su amor, y a Carlitos por haber nacido.

Indice

Introducción	1
Capítulo I. Aerosoles y partículas suspendidas	
1.1 Concepto de aerosol	4
1.2 Características de los aerosoles	5
1.3 Composición y origen de algunos aerosoles	6
1.4 Efectos de los aerosoles	8
Capítulo II. Dispersión y absorción de radiación por partículas	
2.1 Dispersión de radiación	14
2.2 Absorción de radiación	17
2.3 Absorción de radiación por un oscilador	21
Capítulo III. Coeficientes de absorción y técnicas de absorción láser	
3.1 Coeficientes de absorción	25
3.2 Técnicas de absorción láser	27
Capítulo IV. Desarrollo Experimental	
4.1 Diseño de un sistema de absorción láser basado en LIPM	34
4.2 Diseño del preparador de patrones de carbón elemental (CE)	39
4.3 Filtros de Teflon y Nuclepore	41
4.4 Preparación de los filtros	42
4.5 Procedimiento del análisis	43
4.6 Colección de Muestras	44
Capítulo V. Resultados y discusión	
5.1 Curva de calibración	50
5.2 Correlación entre concentraciones de Pb y C	54
Capítulo VI. Conclusiones	58
Referencias	60

Introducción

La humanidad es la especie que en cierto sentido administra los recursos del planeta; sin embargo, siempre ha considerado a la naturaleza como un enemigo al cual ha de dominar y explotar, y no como un entorno en el que, y del que vive. Esta perspectiva antagónica es la que ha tenido como resultado, dirigido o no, la degradación y contaminación del medio ambiente.

Hemos deforestado bosques y selvas completas para tener tierras de cultivo, hemos envenenado el agua y el aire con los desechos de nuestras industrias y automóviles, hemos extinto especies animales mediante la cacería sólo por diversión. Hasta qué punto puede un ecosistema soportar todas estas adversidades, hasta qué punto puede llegar la humanidad en su lucha contra la naturaleza, ¿es que no sabemos que si al final vencemos a la naturaleza nos habremos vencido a nosotros mismos?.

Aun cuando cambiáramos hoy nuestra manera de actuar, tal vez sea ya demasiado tarde, tal vez los daños son muy grandes o tal vez no; quizás aún estamos a tiempo de cambiar nuestra relación con la naturaleza.

Para frenar la contaminación, primero hay que determinar y cuantificar las sustancias o elementos contaminantes y cuales son sus efectos sobre el medio ambiente, vegetación, salud humana, etc.

Los compuestos contaminantes son muy variados, existen contaminantes líquidos, gaseosos y sólidos. Un grupo importante de los contaminantes son los aerosoles atmosféricos, que son partículas sólidas o líquidas suspendidas en un gas que tienen efectos en la transferencia radiativa de la atmósfera (Clarke *et al.*, 1986), el cambio climático global (Lin *et al.*, 1973), la salud pública, la lluvia ácida, daño a construcciones y monumentos (Miranda *et al.*, 1996) y reducción de la visibilidad (Campbell *et al.*, 1989). Una herramienta muy útil para analizar la composición elemental de los aerosoles atmosféricos es la emisión de rayos X inducida por protones (PIXE) (Johansson y Campbell, 1988).

Entre las ventajas que ofrece PIXE están: detección de hasta 20 elementos químicos de manera simultánea, permite estudios posteriores con otras técnicas ya que no daña las muestras durante su análisis y ofrece alta sensibilidad (Miranda *et al.*, 1996).

Uno de los aerosoles que es responsable de la mayor parte de la reducción de la visibilidad por absorción es el carbón elemental (CE) (Clarke *et al.*, 1986). Sin embargo, éste no puede ser cuantificado por PIXE, ya que esta técnica no es sensible a líneas de rayos X con energías correspondientes a elementos con números atómicos menores que 13. Por este motivo, para poder medir el CE se necesita otra técnica que utilice otros principios físicos. Existen varios métodos para determinar CE como LIPM (*Laser Integrating Plate Method*), IS (*Integrating Sphere*) o ISW (*Integrating Sandwich*), todos ellos basados en las propiedades de absorción óptica que tiene el CE. Existen varios estudios comparativos entre todos ellos y en general la diferencia entre sus resultados es del 10 %.

Para poder determinar el CE fue necesario diseñar y construir un sistema que utilizara LIPM, pues es mucho más sencilla su construcción.

A continuación se describen brevemente los capítulos que conforman la tesis:

En el capítulo I se explican algunas de las características de los aerosoles, así como su origen, composición y efectos en la salud humana, la vegetación y el medio ambiente en general. De igual forma, se discute brevemente el papel que desempeña el CE en la disminución de la visibilidad.

En el capítulo II se explican los fundamentos físicos de la absorción y la dispersión de radiación electromagnética por partículas para un modelo muy simplificado.

En el capítulo III se presentan las técnicas LIPM (*Laser Integrating Plate Method*), IS (*Integrating Sphere*) o ISW (*Integrating Sandwich*) que emplean la absorción láser y se muestran comparaciones entre ellas, de igual forma se muestra la relación que tienen los coeficientes de absorción con las mismas.

En el capítulo IV se muestran los planos del sistema de absorción y del preparador de muestras que fueron construidos y se explica el procedimiento experimental seguido.

En el capítulo V se presentan los resultados y discusión.

En el capítulo VI se presentan las conclusiones.

Capítulo I

Aerosoles y partículas suspendidas

1.1 Concepto de aerosol

Se empleará el término aerosol para describir a los materiales sólidos y líquidos dispersos y suspendidos en el aire, que son mayores que las moléculas individuales (0.2 nm) y menores que 500 μm (Wark y Warner, 1990).

Estrictamente el término aerosol se refiere al sistema que conforman las partículas y el gas en que están suspendidas, aunque generalmente se emplea para referirse sólo a las partículas.

En la Tabla 1.1. se muestra una serie de términos que describen distintas partículas atmosféricas (Manahan, 1994; Wark y Warner, 1990).

Tabla 1.1. Términos que describen partículas atmosféricas.

Término	Significado
Aerosol	Partículas atmosféricas de tamaño coloidal
Aerosol de condensación	Formado por la condensación de vapores o reacciones de gases
Aerosol de dispersión	Formado por atomización de líquidos o dispersión de polvos
Polvo	Partículas sólidas de tamaño mayor que el coloidal, capaces de estar en suspensión temporal en el aire.
Niebla	Aerosol visible
Humo	Partículas pequeñas arrastradas por los gases que resultan de la combustión
Hollín	Aglomeración de partículas de carbón

1.2 Características de los aerosoles

En la atmósfera, los aerosoles experimentan diversos procesos químicos y modificaciones físicas que resultan en un cambio continuo, tanto de la composición química como de la distribución del tamaño de las partículas.

Los ensambles de partículas provenientes de distintas fuentes se mezclan debido a la difusión Browniana, a la coagulación en la micro escala y a procesos de mezcla atmosférica a una escala mayor (Próspero *et al.*, 1983). Los aerosoles que inicialmente consistían de partículas de una sola sustancia, proveniente de una fuente específica, pueden ser cubiertos con los productos de las reacciones de gases, como por ejemplo del H_2SO_4 , producto de la oxidación del SO_2 (Próspero *et al.*, 1983).

Algunos gases en la atmósfera pueden reaccionar con la luz solar, el vapor de agua o las gotas de lluvia; como resultado de esas reacciones pueden resultar una amplia gama de productos, algunos de los cuales pueden permanecer en fase gaseosa, pero otros pueden sufrir una transición de fase y formar partículas. Algunas características de la distribución del tamaño de los aerosoles se atribuye a estos procesos de formación y transformación.

El tiempo de residencia de un aerosol en la atmósfera depende tanto de su tamaño, como de su localización en ésta. Por ejemplo, para partículas de un radio comprendido en el intervalo (0.1 μm , 10 μm) el tiempo de residencia en la tropósfera¹ es de una semana, mientras que en la estratósfera² es de meses o incluso años. La variación en el tiempo de residencia debido a la altitud es una consecuencia, principalmente, de la distribución del vapor de agua, el cual afecta los procesos en los que se remueven y transforman los aerosoles.

La mayoría de las partículas con diámetros menores a 1 μm se crean mediante la transición de fase gas-partícula. Las que tienen diámetros mayores a 1 μm se forman

¹ La tropósfera es una capa de la atmósfera, que abarca desde el nivel del mar hasta una altura de 17 km en la zona ecuatorial y 11 km en las zonas polares. En ella se encuentra casi la totalidad de vapor de agua.

² La estratósfera es una capa de la atmósfera, que abarca desde los 11 km o 17 km hasta los 50 km de altura. En esta capa no existen nubes ni movimientos de aire significativos, y también se efectúa la ionización de ozono.

directamente por distintos procesos mecánicos³. Mientras muchas partículas son creadas y modificadas regularmente, los aerosoles existentes son removidos continuamente por diversos procesos, cuya eficiencia es en parte función del tamaño de las partículas. Así, un aerosol específico está sujeto a un gran número de conversiones y a mecanismos en los que es removido constantemente.

1.3 Composición y origen de algunos aerosoles

Los aerosoles no sólo provienen de las diversas actividades que realiza la humanidad; sino que también existen algunos que son producidos naturalmente, y no por este hecho inocuos.

1.3.1 Aerosoles de origen natural

- * Emisiones volcánicas
- * Rocío marino
- * Polvo mineral levantado por el viento
- * Granos de Polen
- * Miroorganismos como virus y bacterias
- * Humo producto de incendios forestales

1.3.2 Aerosoles originados por el Hombre (autropogénicos)

- * Hollín
- * Plantas de asfalto
- * Productos de la conversión de gases en refinerías.
- * Polvo levantado por vehículos automotores
- * Humo

1.3.3 Composición de partículas no orgánicas

La composición química de los aerosoles inorgánicos es muy diversa, entre los constituyentes de las partículas inorgánicas que se encuentran en atmósferas contaminadas están las sales, óxidos, compuestos de nitrógeno, compuestos de azufre y varios metales.

³ Polvo, fragmentos de plantas, gotas de sal marina

Los elementos cuyas concentraciones generalmente son mayores que $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ son el aluminio, calcio, carbón, hierro, potasio, escandio, sodio y silicio. Menores cantidades de cobre, plomo, titanio y zinc y cantidades aún mucho menores de antimonio, berilio, bismuto, cadmio, cobalto, cromo, cesio, litio, manganeso, níquel, rubidio, selenio, estroncio y vanadio se observan comunmente (Manahan, 1994). Las fuentes de algunos de estos elementos se proporcionan en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Algunos constituyentes de partículas inorgánicas y sus fuentes (Manahan, 1994).

Elementos	Fuentes
Al, Fe, Ca, Si	Erosión del suelo
C	Combustión incompleta de combustibles carbonáceos
Na, Cl	Aerosoles marinos, incineración de desechos de pesticidas
Sb, Sc	Posiblemente de la combustión de aceite, carbón de piedra o basura.
V	Combustión de residuos de petróleo
Zn	Probablemente de combustión
Pb	Combustión de combustibles con plomo

Partículas de carbón como el hollín, carbón negro⁴, coque⁵ y grafito⁶ se originan de las emisiones de automóviles y camiones, incineradores, plantas eléctricas y fundidoras de acero. Debido a sus propiedades de excelente absorbedor, el carbón puede servir de transporte de gases y otras partículas contaminantes. La superficies de las partículas de carbón pueden catalizar algunas reacciones atmosféricas heterogéneas, como la conversión de SO_2 a sulfatos.

⁴ El carbón negro se forma cuando se calientan hidrocarburos con una limitada cantidad de oxígeno (Brown, 1987).

⁵ Es una forma impura del Carbono que se forma cuando se calienta la antracita en ausencia de aire.

⁶ Está formado por átomos paralelos de carbono que forman láminas en disposición hexagonal; cada átomo muestra hibridación sp^2 (Brown, 1987)

1.3.4 Composición de partículas orgánicas

Las partículas orgánicas atmosféricas forman una amplia variedad de compuestos. Para fines de análisis éstas pueden ser colectadas en un filtro; extraídas con solventes orgánicos; fraccionadas en los grupos: neutro, ácido y básico; y analizadas por sus componentes específicos mediante cromatografía y espectrometría de masas.

El grupo neutro contiene en forma predominante hidrocarburos, incluyendo fracciones alifáticas⁷, aromáticas y oxigenadas. La fracción alifática del grupo neutro contiene un alto porcentaje de hidrocarburos de cadena larga (de 16 a 28 átomos de carbono). Estos compuestos relativamente no reactivos no son particularmente tóxicos y no participan de manera apreciable en reacciones químicas atmosféricas. La fracción aromática, por otro lado, contiene hidrocarburos aromáticos policíclicos cancerígenos. Algunas de las componentes neutras oxigenadas pueden ser mutagénicas o cancerígenas. El grupo ácido contiene grasas ácidas de cadena larga y fenoles no volátiles.

1.4 Efectos de los aerosoles

Las partículas atmosféricas tienen diversos efectos en muy variados ámbitos. El efecto más obvio es la reducción y distorsión de la visibilidad. Las partículas con diámetros menores que 0.1 μm dispersan la luz como dispersión de Rayleigh, estas partículas tienen un efecto insignificante en la visibilidad de la atmósfera. El radio de la mayoría de las partículas de interés óptico en la atmósfera varía entre 0.1 μm y 10 μm (Lin *et al.*, 1973). En este intervalo las partículas interactúan fuertemente con la radiación solar, absorbiendo cierta fracción de la energía solar y dispersando otra fracción fuera de la atmósfera. El primer proceso tiene el efecto de calentar el sistema atmosférico de la tierra, mientras que el segundo produce enfriamiento.

El carbón elemental (CE) presente en el hollín es el responsable de la mayor absorción de luz. Las propiedades ópticas del CE en la atmósfera son de interés en vista de sus efectos potenciales en la transferencia radiativa en la atmósfera y sobre el clima. Se incluyen efectos en áreas urbanas, efectos regionales en masas de aire contaminado y el transporte del CE a la tropósfera. La interpretación de los efectos reales dependen directamente de la habilidad

⁷También llamados alcanos

de cuantificar los efectos ópticos de las concentraciones del aerosol CE y su distribución en la atmósfera (Clarke *et al.*, 1986).

El carácter corrosivo de los aerosoles depende de que sean o no químicamente activos, aunque algunos aerosoles inertes pueden combinarse y así formar especies químicamente activas. De este modo, pueden causar daño químico directo por corrosividad intrínseca o porque absorbieron sustancias corrosivas en su estancia en la atmósfera.

En general, es poco conocido el daño que los aerosoles causan sobre la vegetación. No obstante, se conocen algunas sustancias que causan daños, como partículas que contienen F (Flúor) o el óxido de magnesio. La salud de algunas especies animales puede ser afectada cuando se alimentan por plantas cubiertas por partículas tóxicas.

1.4.1. Efectos de los aerosoles en la salud humana

Los aerosoles ingresan al cuerpo humano principalmente por las vías respiratorias. El daño a los órganos respiratorios pueden presentarse directamente, ya que se ha estimado que más del 50% de las partículas de entre 0.01 μm y 0.1 μm que penetran a las cavidades pulmonares se depositará allí (Wark y Warner, 1990).

El efecto tóxico de los aerosoles puede darse de una o más de las siguientes formas (Wark y Warner, 1990) :

- Debido a sus características físicas y/o químicas, los aerosoles pueden ser intrínsecamente tóxicos.
- El aerosol puede interferir con algunos mecanismos que despejan usualmente el aparato respiratorio.
- El aerosol puede actuar como conductor de alguna sustancia tóxica previamente absorbida.

Aunque es difícil obtener una relación directa entre la exposición a varias concentraciones de partículas y los efectos sobre la salud humana, se sabe que el tiempo de exposición desempeña un papel importante en este respecto. Se ha observado que el número de defunciones de personas ancianas que padecen enfermedades respiratorias y afecciones cardíacas aumenta durante los periodos en los que la concentración de partículas es muy alta durante varios días.

Plomo

El plomo (Pb) es el metal pesado contaminante más generalizado en la atmósfera. Proviene principalmente de los escapes de los automóviles con tamaño de partículas de un micrómetro de diámetro o menores, lo que las ubica en el intervalo de partículas respirables. Dichas partículas alcanzan fácilmente la parte inferior de los pulmones, los alvéolos, donde el Pb se encuentra disponible para intercambio dentro de la corriente sanguínea. Se ha mostrado experimentalmente que al menos 20% del plomo inhalado se puede absorber (Strauss, 1988).

El tipo de toxicidad del plomo, se manifiesta también en otros sistemas del cuerpo humano: en el aparato digestivo, donde produce el clásico cólico saturnino, en el sistema nervioso central, en los aparatos reproductivo y urinario, y en el sistema hematopoyético (Rivero *et al.*, 1993).

A una exposición crónica del plomo en los niños, ya sea por inhalación o por ingestión, están asociados diversos trastornos neurológicos como hiperactividad y retraso mental (Rivero *et al.*, 1993).

Estudios efectuados por Hillman y Ozkan (1986) demostraron que el plomo administrado en forma de aerosol es mucho más depresor de la respuesta inmune humoral en los ratones, que cantidades equivalentes de plomo ingerido o intravenoso. Esto confirma los hallazgos de que el plomo incrementa la susceptibilidad de las distintas especies de bacterias y virus, y de que reduce el número de células productoras de anticuerpos, suprime la síntesis de anticuerpos y disminuye la función del sistema reticuloendotelial (Rivero *et al.*, 1993).

Se ha observado que dentro de las células, el plomo tiene gran afinidad por las membranas mitocondriales y el núcleo donde forma pequeños cuerpos de inclusión, también se ha sugerido que el efecto *in vivo*⁸ del Pb sobre las mitocondrias contribuye a la anemia y a la alteración renal que se observa en la intoxicación por este metal (Rivero *et al.*, 1993).

Los efectos agudos de envenenamiento por plomo en seres humanos incluyen irritabilidad, parálisis de nervios motores, anemia, abortos y defectos en el sistema nervioso

⁸Alteración de las funciones respiratorias y fosforilativas.

en los niños, que incluyen parálisis cerebral y atrofia del nervio óptico. Estos efectos agudos se observan por lo general como resultado de la ingestión. El efecto de una exposición prolongada a niveles subagudos es un área que actualmente genera controversia, aunque cada vez existen más pruebas de que niños con niveles elevados de plomo en la sangre tienen un desarrollo mental restringido y una mayor incidencia de alteraciones en el comportamiento.

Existen además muchos otros elementos contaminantes que perjudican la salud humana, en la tabla 1.3 (Miranda *et al.*, 1994) se muestran diversos contaminantes y sus efectos sobre la salud humana.

1.4.2 Efectos sobre la vegetación

La forma en que los contaminantes afectan a la vegetación es muy variable. Para muchos elementos y compuestos existe un umbral, por debajo del cual no se aprecian daños directos sobre ésta, sin embargo pueden introducirse en la cadena alimenticia y afectar a quienes se alimentan de ellas.

Las maneras en las que los contaminantes se introducen en las plantas pueden ser el intercambio de gases con la atmósfera o a través de la humedad absorbida del suelo. La entrada de contaminantes gaseosos a las plantas comúnmente se realiza a través de los estomas abiertos sobre el envés de las hojas; una vez en el tejido de la planta se disuelven en el agua intercelular, el ácido resultante (en el caso de que el contaminante sea ácido) ataca entonces la estructura de la célula. Este es el motivo por el que los contaminantes fácilmente solubles como el dióxido de azufre y los ácidos clorhídrico y fluorhídrico sean los más tóxicos para las plantas.

Las partículas sólidas son menos dañinas para las plantas ya que se depositan sobre la superficie superior cerosa de las hojas (Strauss, 1988), donde deben disolverse para penetrar a través de los estomas o de secciones dañadas de la superficie. Dadas estas circunstancias, el daño producido por partículas sólidas localizan su efecto y no dañan por completo la estructura de la hoja.

Tabla 1.3. Efectos en la salud humana de diversos elementos y compuestos.

Origen	Elemento	Norma (Promedios)	Efectos al sobrepasar la norma
Suelo	Aluminio	10 mg/m ³ PST de óxido (en 24 hr)	Irrita mucosas
	Silicio	No establecida	No es dañino
	Potasio	No establecida	Irritación
	Calcio	5 mg/m ³ de óxido (en 24 hr)	Daño al tracto respiratorio superior
	Titanio	15 mg/m ³ PST de óxido	Irritación
	Manganeso	5 mg/m ³ (en 24 hr)	Desórdenes en aparato reproductor
	Hierro	No establecida	No es dañino
Combustibles	Estroncio	No establecida	Irritación
	Zirconio	5 mg/m ³	Irritación de ojos y piel
	Azufre	Depende del compuesto	Irritación de mucosas y tracto respiratorio superior
	Vanadio	1 mg/m ³	Irritación de ojos y piel
Fundidoras	Cromo	1 mg/m ³ PST (en 24 hr)	Carcinógeno, daño a hígado, riñon y estómago
	Níquel	1 mg/m ³	Carcinógeno, irritante
	Cobre	100 mg/m ³	Irritación
Gasolina	Zinc	No especificada	Irritación de pulmón, dolor de pecho
	Bromo	0.1 µg/m ³ (en 24 hr)	Fuerte daño a mucosas, tracto respiratorio superior, ojos y piel; edema pulmonar, de laringe y bronquios
	Plomo	1.5 mg/m ³ PST (en 24 hr)	Daño neurológico

PST: Partículas suspendidas totales.

La sensibilidad de las plantas a los contaminantes varía de acuerdo al tipo de contaminante y a la concentración a la que éste se encuentra, de si se encuentra puro o en combinación con otro u otros contaminantes, lo que puede aumentar o atenuar su efecto, y el tiempo de exposición. Al producto del tiempo de exposición (en horas) y la concentración (en partes por millón) se le denomina como factor de exposición (Strauss, 1988). Para la mayoría de los contaminantes, este factor varía con la exposición de la planta a la luz o la humedad, ya que estas condiciones afectan la apertura de los estomas y el intercambio de gases con la atmósfera.

Capítulo II

Dispersión y absorción de radiación por partículas

Ya que la principal finalidad de este trabajo es medir la absorción de radiación para una serie de muestras de carbón elemental (CE), y puesto que parte de esta radiación se pierde por dispersión, se expondrá, para un modelo muy simplificado, la teoría de estos procesos físicos. (La técnica que se usará para medir el coeficiente de absorción de las muestras no toma en cuenta a la dispersión, sin embargo, para otras técnicas con las que se compara es fundamental)

2.1 Dispersión de radiación

El modelo empleado es la dispersión de radiación de frecuencia ω por una partícula no-relativista de masa m y carga e , ligada por una fuerza restauradora lineal, simétricamente esférica $m\omega_0^2$. Ya que se tratará con oscilaciones en estado fijo, se empleará la ecuación de Abraham-Lorentz que en su forma integro-diferencial se escribe como (Jackson, 1975):

$$m(\ddot{x} - \tau\dddot{x} + \omega_0^2 x) = F(t), \dots\dots\dots(2.1)$$

donde x es la posición y \dot{x} y \ddot{x} la segunda y tercera derivada de la posición respecto al tiempo respectivamente. El campo electromagnético incidente es el que provee la fuerza impulsiva, en la aproximación del dipolo, la ecuación de movimiento es :

$$\ddot{x} + \Gamma'\dot{x} - \tau\dddot{x} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} \epsilon E_0 e^{-i\omega t}, \dots\dots\dots(2.2)$$

donde E_0 es el campo eléctrico en el centro de fuerza, ϵ es el vector incidente de polarización, y Γ' constante de decaimiento con dimensiones de frecuencia; así la solución para el estado fijo es:

$$x = \frac{e}{m} \left(\frac{E_0 e^{-i\omega t}}{m\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_t} \right) \varepsilon \dots \dots \dots (2.3)$$

Donde $\Gamma_t(\omega) = \Gamma' + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \Gamma$ y se llama constante de decaimiento total, y la constante de decaimiento radioactivo es: $\Gamma = \omega_0^2 \tau$.

La radiación del campo eléctrico es (Jackson, 1975):

$$E_{rad} = \frac{e}{c^2} \frac{1}{r} \left[n \times (n \times \ddot{x}) \right]_{ret} \dots \dots \dots (2.4)$$

Consecuentemente, el campo de radiación con polarización ε' está dado por :

$$\varepsilon' \cdot E_{rad} = \frac{e^2}{mc^2} \omega^2 \frac{E_0 e^{-i\omega t} e^{ikr}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_t} \left(\frac{\varepsilon' \cdot \varepsilon}{r} \right) \dots \dots \dots (2.5)$$

Así, al definir la sección eficaz diferencial de dispersión como :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{Energía radiada / unidad de tiempo / unidad de ángulo sólido}}{\text{Flujo de energía incidente / unidad de área / unidad de tiempo}}$$

encontramos que la sección eficaz para la radiación dispersada de frecuencia ω y polarización ε' está dada por:

$$\frac{d\sigma(\omega, \epsilon')}{d\Omega} = \left| \frac{r \epsilon' \cdot E_{ind}}{E_0} \right|^2 = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 |\epsilon' \cdot \epsilon|^2 \left[\frac{\omega^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_i^2} \right] \dots (2.6)$$

El factor del corchete es la sección eficaz de Thomson de dispersión para una sola partícula.

Para frecuencias muy pequeñas comparadas con la frecuencia de ligadura ($\omega \ll \omega_0$) la sección eficaz se reduce a:

$$\frac{d\sigma(\omega, \epsilon')}{d\Omega} = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 |\epsilon' \cdot \epsilon|^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^4 \dots (2.7)$$

Así, la dispersión a grandes longitudes de onda es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda. Esta es la ley de Rayleigh para longitudes de onda grandes.

Para frecuencias cercanas a la frecuencia de amarre ω_0 la dispersión se vuelve muy grande, mostrando un comportamiento resonante típico. En la vecindad de la resonancia la sección transversal se aproxima por:

$$\frac{d\sigma(\omega, \epsilon')}{d\Omega} \cong \frac{9}{16} \lambda_0^2 \frac{\Gamma^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\Gamma_i}{2}\right)^2} |\epsilon' \cdot \epsilon|^2, \dots (2.8)$$

con $\lambda_0 = \frac{c}{\omega_0}$, $\Gamma = \omega_0^2 \tau$ y $\Gamma_i \approx \Gamma + \Gamma'$.

Si se toma la suma de todas las polarizaciones dispersadas y se integra sobre todos los ángulos, la sección transversal total es:

$$\sigma_{sc}(\omega) \approx \frac{3\pi}{2} \lambda_0^2 \frac{\Gamma^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \dots (2.9)$$

2.2 Absorción de Radiación

Para entender la absorción de radiación, se estudiará primero el problema de pérdida de energía por una partícula de carga Ze , masa M y velocidad v que pasa por una carga ligada armónicamente de masa m y carga $-e$. Esto es un modelo simplificado para pérdida de energía de partículas pasando a través de materia. Se supondrá que la partícula masiva se desvía sólo ligeramente en el encuentro, así que su trayectoria puede ser aproximada por una línea recta; ella pasa por la partícula ligada a un parámetro de impacto b , medido del origen O de la fuerza de amarre (Fig. 2.1).

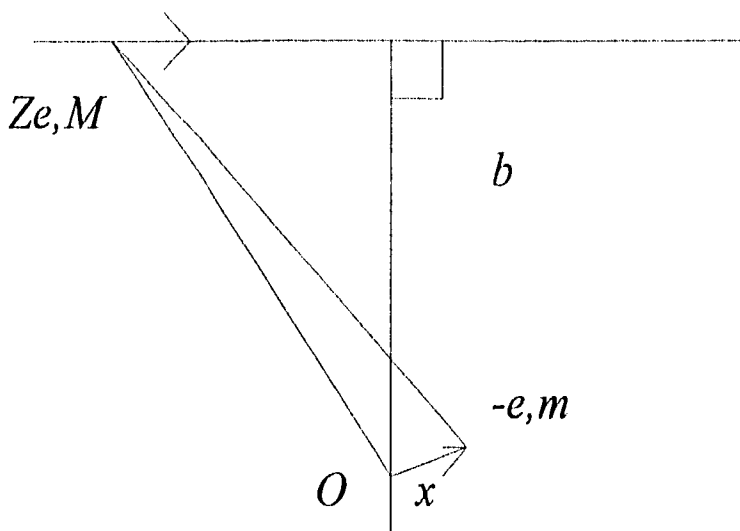


Fig. 2.1. Una partícula de masa M , carga Ze y velocidad v pasa a un parámetro de impacto b de una carga ligada armónicamente.

Ya que se está interesado en los parámetros de impacto grandes, donde los efectos de ligadura son de importancia, supondremos que la transferencia de energía no es mucha, que el movimiento de la partícula ligada es no-relativista durante la colisión, y que sus amplitudes final e inicial, de oscilación respecto al origen O son pequeñas comparadas con b . Cumpliéndose estas condiciones sólo el campo eléctrico en la partícula incidente necesita ser incluido en la ecuación de fuerzas. Además su variación respecto a la posición de la partícula ligada puede despreciarse, tomándose su valor efectivo como en el origen O . A todas las anteriores consideraciones y suposiciones se les llama aproximación del dipolo.

Con todas las aproximaciones anteriores la ecuación de fuerza para la carga ligada armónicamente es:

$$\ddot{x} + \Gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = -\frac{q}{m} E(t) \dots (2.10)$$

Donde $E(t)$ es el campo eléctrico en O debido a Ze , ω_0 es la frecuencia característica de ligadura y Γ es una constante de amortiguamiento pequeño. El factor de amortiguamiento es esencial para resolver (2.10), si hacemos:

$$x(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} x(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \dots (2.11)$$

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \dots (2.12)$$

Como $x(t)$ y $E(t)$ son reales, las partes negativa y positiva de sus transformadas de Fourier son:

$$\begin{aligned} x(-\omega) &= x^*(\omega) \\ E(-\omega) &= E^*(\omega) \end{aligned} \dots (2.13a) \text{ y } (2.13b)$$

Así, al sustituir las formas integrales de Fourier en la ecuación de fuerza encontramos:

$$x(\omega) = -\frac{e}{m} \frac{E(\omega)}{\omega_0^2 - i\omega\Gamma - \omega^2} \dots (2.14)$$

Si conocemos $E(t)$, la amplitud de Fourier $E(\omega)$ puede determinarse y así $x(t)$ se encuentra de (2.11) usando (2.14).

El principal interés no es el de detallar el movimiento de la partícula ligada, sino su transferencia de energía en la colisión; ésta se obtiene considerando el trabajo hecho por la partícula incidente sobre la ligada. La razón del trabajo realizado está dado por:

$$\frac{dE}{dt} = \int E \cdot J d^3x' \dots (2.15)$$

Donde J es la densidad de corriente y está dada por $J = ev\delta[x' - x(t)]$ para la carga ligada.

Así el trabajo total hecho por la partícula incidente es:

$$\Delta E = \int_{-\infty}^{\infty} dt \int d^3x' E \cdot J \dots (2.16)$$

Consecuentemente:

$$\Delta E = -e \int_{-\infty}^{\infty} v \cdot E(t) dt \dots (2.17)$$

Donde v es la derivada respecto al tiempo de x , y en la aproximación del dipolo E es el campo de la partícula incidente en el origen O , empleando las ecuaciones (2.11) y (2.12), que son las representaciones de Fourier, la función delta dada por:

$$\frac{1}{2\pi} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(k-k')x} dx = \delta(k-k') \dots (2.18)$$

y las condiciones de la ecuaciones (2.13a) y (2.13b), la transferencia de energía puede escribirse como:

$$\Delta E = \frac{e^2}{m} \int_{-\infty}^{\infty} |E(\omega)|^2 \frac{2\omega^2 \Gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} d\omega \dots (2.19)$$

Si ahora se sustituye (2.14) para $x(\omega)$ entonces:

$$\Delta E = \frac{e^2}{m} \int_0^{\infty} |E(\omega)|^2 \frac{2\omega^2 \Gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} d\omega \dots (2.20)$$

Para Γ pequeñas el integrando tiene un pico pronunciado alrededor de $\omega = \omega_0$ en la aproximación Lorentziana de línea de forma. Consecuentemente el factor involucrado en el campo puede ser aproximado por su valor en $\omega = \omega_0$, así (2.20) se escribe como:

$$\Delta E = \frac{2e^2}{m} |E(\omega_0)|^2 \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{\left(\frac{\omega_0^2}{\Gamma^2} + x^2\right)^2 + x^2} \dots (2.21)$$

La integral tiene un valor de $\pi/2$, independientemente de $\frac{\omega_0}{\Gamma}$; así la transferencia de energía es:

$$\Delta E = \frac{\pi e^2}{m} |E(\omega_0)|^2 \dots (2.22)$$

2.3 Absorción de Radiación por un oscilador

Se ha tratado el caso en el que el campo es el de una partícula cargada. Para el tratamiento de este nuevo caso las ecuaciones (2.11) a la (2.20) son válidas, las únicas diferencias es que la Γ usada en la sección 2.1 debe ser sustituida por:

$$\Gamma_r(\omega) = \Gamma' + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right) \Gamma \dots (2.23)$$

Γ' y Γ se definieron en la sección 2.1, y el campo eléctrico incidente se toma ahora esencialmente monocromático. De (2.20) encontramos que en la aproximación del dipolo, la energía absorbida por intervalo de unidad de frecuencia es:

$$\frac{dE_r}{d\omega} = \frac{e^2}{m} |E_0(\omega)|^2 \frac{2\omega^2 \Gamma_r}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \omega^2 \Gamma_r} \dots (2.24)$$

Esta energía se resta del haz incidente y convertida en movimiento mecánico del oscilador; alguna es re-emitada, que es la dispersión que se acaba de discutir en I.1.

Como la ecuación (2.24) representa el total de la dispersión y disipación no radiativa y es apropiado definir la sección transversal total como la energía absorbida por unidad de intervalo de frecuencia, dividida por la energía incidente sobre unidad de

área sobre unidad de frecuencia. El flujo incidente es: $\left(\frac{c}{2\pi} \right) |E_0(\omega)|^2$; consecuentemente la sección eficaz total es:

$$\sigma_t(\omega) = 4\pi \frac{e^2}{mc} \frac{\omega^2 \Gamma_t}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \omega^2 \Gamma_t^2} \dots (2.25)$$

Usando la definición de $\Gamma = \omega_0^2 r$ podemos escribir:

$$\sigma_t(\omega) = 6\pi \lambda_0^2 \frac{\omega^2 \Gamma \Gamma_t}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_t^2} \dots (2.26)$$

La sección eficaz puede aproximarse, dependiendo de la región como:

$$\sigma_t(\omega) \approx \begin{cases} 6\pi \lambda_0^2 \frac{\omega^2 \Gamma \Gamma_t}{\omega_0^4}, & \omega \ll \omega_0 \\ \frac{3\pi}{2} \lambda_0^2 \frac{\Gamma \Gamma_t}{(\omega_0 - \omega)^2 + \left(\frac{\Gamma_t}{2}\right)^2}, & \omega \approx \omega_0 \\ 6\pi \lambda_0^2 \frac{\Gamma \Gamma_t}{\omega^2}, & \omega \gg \omega_0 \end{cases}$$

.....(2.27)

De donde se ve que cerca de la frecuencia de resonancia ω_0 , la sección eficaz total tiene la misma forma resonante que el de la sección eficaz de dispersión, sólo que

es más grande por un factor de $\frac{\Gamma_1}{\Gamma}$.

La diferencia entre la sección eficaz total y la sección eficaz de dispersión es la sección eficaz de absorción $\sigma_a(\omega)$. Entonces, se pueden escribir las tres secciones eficaces como:

$$\sigma_{sc} = 6\pi c^2 \frac{\left(\frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2 \Gamma^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_1^2} \dots\dots\dots(2.28)$$

$$\sigma_{r(\omega)} = 6\pi c^2 \frac{\left(\frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right) \Gamma \Gamma'}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_1^2} \dots\dots\dots(2.29)$$

$$\sigma_{a(\omega)} = 6\pi c^2 \frac{\left(\frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right) \Gamma \Gamma_1}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_1^2} \dots\dots\dots(2.30)$$

Se puede observar que el denominador resonante es el mismo para las tres secciones eficaces. El proceso radiativo es proporcional al factor $\left(\frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right) \Gamma = \omega^2 \tau$. Los

otros procesos disipativos son proporcionales a Γ . El factor común $\left(\frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)\Gamma$ representa la radiación incidente.

La integral sobre todas las frecuencias de la sección eficaz total proporciona una relación llamada la regla de suma dipolar, y está dada por:

$$\int_0^{\infty} \sigma_t(\omega) d\omega = \frac{2\pi^2 e^2}{mc} \dots (2.31)$$

De la expresión dada por la ecuación (2.31) vemos que la regla de suma depende sólo de la carga y masa de la partícula, y no de otras propiedades como ω_0 y Γ . Es equivalente a la expresión (2.22) para la energía total absorbida por el sistema.

Capítulo III

Coefficientes de absorción y técnicas de absorción láser.

3.1 Coeficientes de absorción

Dado que la absorción de energía radiante por un material es función de su conductividad, si se imagina un medio continuo, las ecuaciones de Maxwell para este nos dicen que (Hecht y Zajac, 1986):

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} = \mu \epsilon \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} + \mu \sigma \frac{\partial E}{\partial t} \dots (3.1)$$

Se puede demostrar que esta expresión se reduce a la ecuación de onda no atenuada si la permitividad se reformula compleja. Esto lleva al índice de refracción complejo, que es equivalente a la absorción; así sólo se necesita sustituir el índice complejo (Hecht y Zajac, 1986):

$$n_c = n_R - i n_I \dots (3.2)$$

en la solución para un medio no conductor.

Podemos encontrar una solución aplicable de ondas planas sinusoidales simples dentro de un conductor. Tal onda propagándose en la dirección y se escribe como:

$$E = E_0 \cos \omega \left(t - \frac{ny}{c} \right) \dots (3.3)$$

donde n es el índice de refracción, el cual debe tomarse complejo.

Si se escribe la ecuación de la onda en su forma exponencial, al usar (3.2) se tiene:

$$E = E_0 e^{\left(\frac{-\omega n_1 y}{c}\right)} e^{i\omega\left(\frac{t - n_1 y}{c}\right)} \dots (3.4)$$

Así, la perturbación avanza en la dirección y con una rapidez c/n_1 . Cuando la onda avanza en el conductor, su amplitud $E_0 \exp(-\omega n_1 y/c)$ se atenúa exponencialmente. Como la irradiancia es proporcional al cuadrado de la amplitud se tiene que (Lin *et al.*, 1973):

$$I(y) = I_0 e^{-\alpha y} \dots (3.5),$$

con $I_0 = I(0)$ la irradiancia en $y = 0$, y $\alpha \equiv 2\omega n_1 / c$ el coeficiente de atenuación. En general $\alpha = \alpha_{molecular} + \alpha_{particular}$. Para designar al coeficiente de atenuación de las partículas se usa generalmente la letra minúscula b en vez de α , y está dada a su vez por: $b = b_a + b_s$, donde b_a es el coeficiente de absorción de las partículas y b_s es el coeficiente de dispersión. Los dos tienen unidades de inverso de longitud, juntos describen el albedo de dispersión sencilla. Estos coeficientes dependen de los índices (real e imaginario) de refracción de las partículas y son también función de la distribución del tamaño de las partículas, así como de la longitud de onda usada.

Numerosas mediciones de aerosoles atmosféricos han confirmado el carácter bimodal (acumulación y grueso) de la distribución del tamaño de la masa del aerosol observada en partículas de aproximadamente $0.1 \mu\text{m}$.

En la atmósfera la mayor parte del CE está en modo de acumulación y con una distribución log-normal distribuida con diámetro principal de la masa D_g en el intervalo $0.1 \mu\text{m} - 0.5 \mu\text{m}$ con $0.2 \mu\text{m}$ como valor representativo. El parámetro D_g , depende tanto de fuentes naturales, como de tipos de combustión y procesos de condensación, entre otros. En la atmósfera el valor b_s se debe a la absorción del CE, esto tiene su origen en la magnitud de la parte imaginaria de su índice de refracción complejo, que es uno o dos órdenes de magnitud mayores que el de los absorbentes naturales (a 550 nm de longitud de onda). Esto incide en un valor alto del coeficiente de absorción de la masa B_a (con unidades de m^2g^{-1}) que también es llamada absorción específica para el caso del CE.

B_p es una propiedad de partículas individuales, debe ser multiplicada por la concentración de masa de partículas en la atmósfera para así obtener b_a .

Aparte de la calibración instrumental e incertidumbres en las mediciones, una masa dada de aerosol CE puede variar significativamente en propiedades ópticas dependiendo de, por ejemplo, el diámetro geométrico de la masa, la forma y la distribución de tamaños, la morfología de las partículas, el índice de refracción complejo, etc.

3.2 Técnicas de absorción láser

Existen diversas técnicas que emplean la absorción láser de ciertos materiales o compuestos para determinar su contenido. Enseguida se mostrarán algunas de estas técnicas y se compararán entre sí para justificar el empleo de la técnica LIPM en las mediciones subsecuentes.

3.2.1 LIPM

LIPM mide la razón de transmitancia de un haz láser en un filtro antes y después de haberse depositado en él la muestra, su esquema se ilustra en la figura 3.1. Se supone que la reflectancia en la parte trasera del filtro no se afecta por el depósito; de ser así, se puede mostrar que la atenuación del haz está dada por (Campbell *et al.*, 1989):

$$\frac{I}{I_0} = 1 - \alpha \dots \dots (3.6),$$

donde α es la fracción de luz incidente absorbida por las partículas.

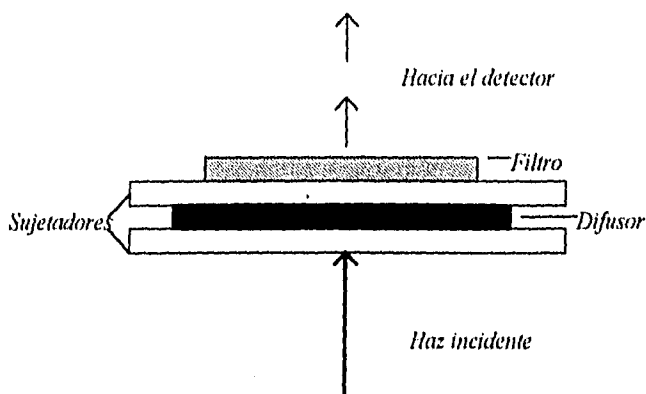


Figura 3.1 Ilustración esquemática de LIPM.

Numerosas mediciones de laboratorio revelan que una sobreestimación sistemática de la absorción de luz por partículas finas era posible con LIPM (Clarke *et al.*, 1986). Estas observaciones indican que la presencia del aerosol en la superficie del filtro Nuclepore podrían afectar el coeficiente de reflexión interna del filtro de modo que se incrementaría la absorción de la combinación partícula-filtro.

3.2.2 ISW

El ISW (*Integrating Sandwich*) se desarrolló para concentraciones muy bajas de material absorbente en un sustrato. El sustrato se coloca entre dos discos paralelos, ambos con una reflectancia difusa cercana al 96%. La figura 3.2 muestra un esquema de ISW. En este método el haz de luz penetra por un primer disco y experimenta múltiples reflexiones difusas dentro de los discos pasando a través del sustrato muchas veces, y por lo tanto, amplificando la absorción neta debida al aerosol, y determinada por un detector al otro lado del segundo disco.

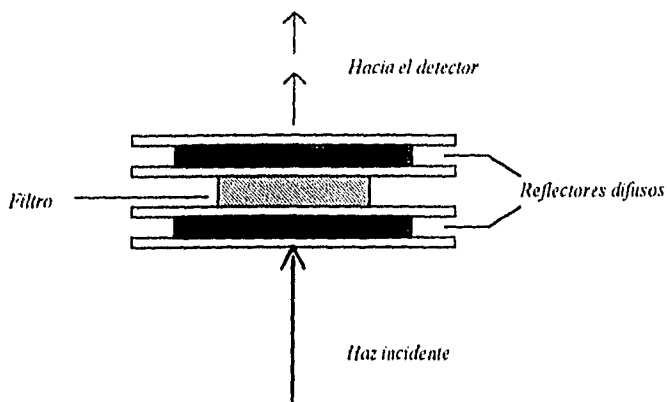


Figura 3.2 Representación esquemática de ISW.

3.2.3 IS

IS (*Integrating Sphere*), también llamada a veces LISA (*Laser Integrating Sphere Analysis*). En este método una esfera cuyo interior está cubierto por pintura blanca de reflexión difusa se ilumina a través de un pequeño orificio. La luz incide en la muestra absorbente suspendida en el centro de la esfera; parte de esta luz es absorbida por la muestra, el resto se transmite a través de la misma o es reflejada a las paredes. El detector mide la luz reflejada en las paredes mediante un segundo orificio en la esfera. Este arreglo mide en la muestra cualquier reducción en la señal, después de colocar una muestra se deberá a la absorción de las partículas del aerosol. Las figuras 3.3, 3.4, 3.5 y 3.6 muestran los principales componentes de IS así como sus modos de operación: de transmitancia y reflectancia. La señal detectada es referida a la medición de la luz incidente en la muestra absorbente suspendida en el centro de la esfera. Parte de la luz es absorbida por la muestra y el resto es transmitido a través de la muestra, o reflejado a las paredes.

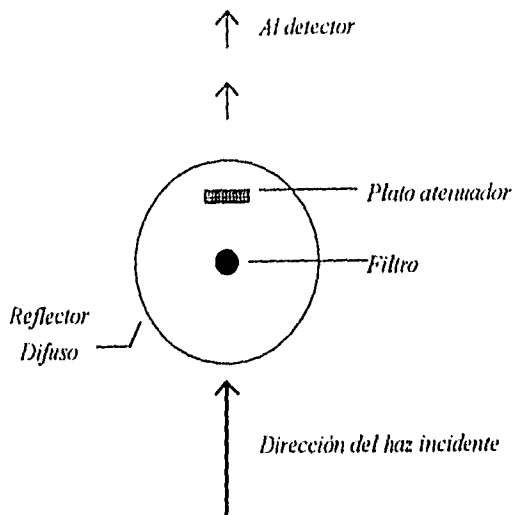


Figura 3.3. Ilustración esquemática del funcionamiento de IS.

El detector, que está protegido de la luz directa, mide la luz reflejada de las paredes mediante un orificio adicional en la esfera. Este arreglo garantiza que cualquier reducción en la señal después de introducir una muestra se deberá a la absorción por las partículas del aerosol. La señal detectada se contrasta con la primera emisión de luz.

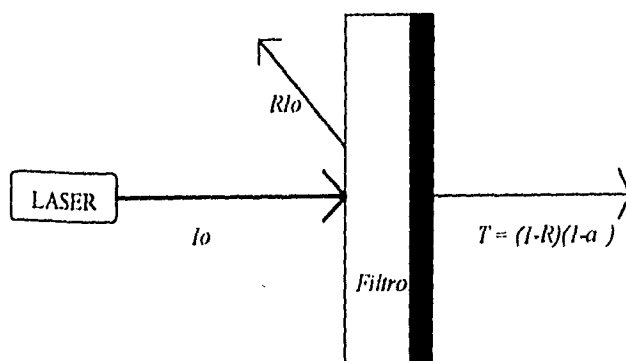


Figura 3.4. Ilustración de los haces reflejado y transmitido en IS.

Transmitancia

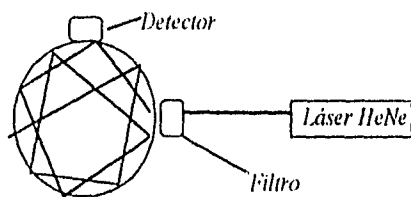


Figura 3.5. Ilustración de IS en modo de transmitancia.

Reflectancia

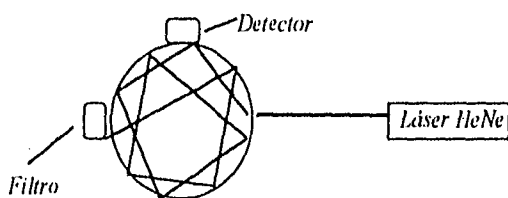


Figura 3.6 Ilustración de IS en modo de reflectancia.

3.2.4 Comparación de las técnicas de absorción láser

En 1989 D. Campbell comparó dos técnicas para estimar el coeficiente de absorción de aerosoles atmosféricos. Estas fueron: LIPM e IS (explicadas en la sección 3.2.3). Se analizaron muestras de varios lugares de E.U. empleando ambas técnicas, y se encontró una correlación muy alta ($r^2 > 0.9$) entre los valores b del coeficiente de absorción obtenidos independientemente por las dos técnicas. Estos resultados indican que los resultados obtenidos mediante la técnica LIPM, reportados como $\ln(I_0/I)$ son equivalentes a los obtenidos con IS, con una diferencia de aproximadamente el 5% o menos. Esta concordancia tan alta se explica así: la diferencia fundamental entre LIPM e IS, es que la primera normaliza la transmitancia respecto del valor del filtro limpio,

mientras que IS normaliza la transmitancia usando las mediciones actuales de la reflectancia del filtro y la muestra. El error inherente a LIPM, resulta del cambio de la reflectancia del filtro después de la colección de la muestra, aunque el cambio es pequeño ($\Delta R < 10\%$) comparado con el valor de J_0 .

Campbell concluye que las mediciones de la transmisión óptica en muestras de partículas colectadas en filtros de Teflon usando LIPM presentan una buena precisión y son equivalentes a los valores obtenidos mediante IS, la cual da las mejores mediciones de absorción en aerosoles en filtros. Asimismo señala la facilidad con que puede calcularse el grado de visibilidad del ambiente a partir del coeficiente de absorción b_a .

Otra comparación entre técnicas de absorción láser, esta vez LIPM, IS, e ISW, fue hecha por Clarke en 1986. La comparación se hizo analizando las mismas muestras con las tres técnicas, o en su defecto muestras colectadas simultáneamente. Estas muestras fueron preparadas empleando al material *Monarch 71* (M71) para depositarlo en distintos filtros.

Parte de los resultados de este estudio fueron:

- * Todos los métodos muestran una respuesta lineal aceptable ante el cambio de un orden de magnitud en la masa del M71.
- * IS (cuando se emplea un filtro Nuclepore) proporciona valores de absorción sistemáticamente más altos que los esperados
- * Las mediciones de IS (cuando se emplea un filtro Microsorban) e ISW (al emplearse filtros Nuclepore) concuerdan casi exactamente, y difieren menos del 8 %
- * Todos los métodos indicaron una absorción más baja para una muestra dada de M71, de lo que se esperaba. Esto es consecuencia de las propiedades de la distribución de tamaño del aerosol prueba (M71), resultando en un valor de B_a

menor que $(9.68 \text{ m}^2\text{g}^{-1})^1$ y este error no es debido a la calibración de los instrumentos.

- * Las diferencias entre los métodos son menores que la variación esperada en las propiedades ópticas del CE.
- * Las muestras de IS colectadas sobre filtros de Nuclepore, son mayores que las colectadas en filtros Microsorban en un 40 %.
- * Los valores de IS sobre filtros Microsorban son alrededor del 12 % menores que los valores de ISW en filtros de Nuclepore.
- * La mayoría de los valores de B_a son considerablemente menores que $9.68 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ obtenidos para partículas M71 con diámetros menores que $0.45 \mu\text{m}$.

Clarke también señala que los métodos LIPM e ISW tienen la ventaja de determinar el coeficiente de absorción independientemente de la masa depositada en los filtros.

Finalmente, parte de las conclusiones de este estudio fueron:

- * Las mediciones de absorción realizadas mediante IS, LIPM e ISW, mostraron diferencias menores a un 30%.
- * El uso del valor $9.68 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ como una calibración representativa para la absorción específica (a 550 nm) del M71 parece razonable si los diámetros de las partículas se mantienen cercanos a los de las partículas ambientales.

¹ Las mediciones de IS se presentaron en término de los coeficientes de absorción basados en una absorción específica de $9.68 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, determinada para aerosoles M71 donde los diámetros de partículas no son mayores que $0.45 \mu\text{m}$.

CAPITULO IV

Desarrollo Experimental

El desarrollo experimental del presente trabajo consistió fundamentalmente en el diseño y construcción del sistema de absorción láser (LIPM), el diseño y construcción del preparador de patrones de carbón elemental (CE), en la preparación de los patrones de CE y en la colección de muestras para la determinación del CE en las mismas mediante el sistema construido.

4.1 Diseño del sistema de absorción láser basado en LIPM

El diseño del sistema surgió debido a la necesidad de medir el (CE) de una manera rápida y confiable. Fundamentalmente porque otras técnicas muy empleadas en el Departamento de Física Experimental del IFUNAM como PIXE (*Proton Induced X-ray Emission*) no son capaces de resolver los picos característicos de rayos X correspondientes a elementos químicos con números atómicos menores que 13.

Los principios físicos en los que se basa el sistema de absorción, así como una idea general de su funcionamiento se detallaron en los capítulos II y III de la presente, por lo que se omitirán algunos detalles en las descripciones subsecuentes, enfocándose más en detalles de operación del sistema. Una visión general del sistema se muestra en la figura 4.1.

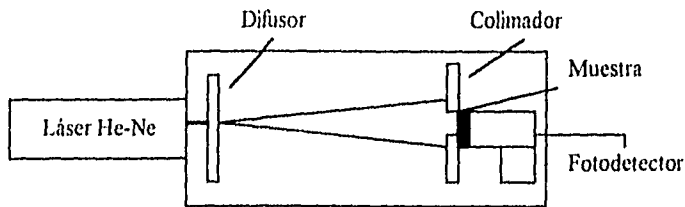


Figura 4.1. Esquema del funcionamiento del sistema LIPM, el haz del un láser de He-Ne es difundido y luego colimado, con el fin de que el haz que llegue a la muestra incida en toda ella y no en un punto. Después de pasar por la muestra, la intensidad se cuantifica con el fotodetector.

El cuerpo del sistema consiste de un paralelepípedo construido a partir de dos piezas de ángulo de aluminio de 7.5 cm de ancho, de manera que el área de su sección transversal es un rectángulo de 7.20 cm por 7.22 cm, para lograr esta configuración las piezas fueron rebajadas y soldadas. En la parte superior fue hecha una abertura, con su correspondiente tapa, para introducir y sacar fácilmente las muestras o patrones (según fuere el caso) a analizar. En la figura 4.2 se muestra el cuerpo del sistema y se indican sus dimensiones. En su interior aloja a una plataforma móvil cuya imagen también se muestra en la figura 4.2 en donde se colocan los sujetadores del difusor, el colimador del haz láser, el porta muestras y un dispositivo que sujeta al detector láser (*Laser power meter* fabricado por *Metrologic*) que tiene la facultad de rotar en el eje axial, así como de elevarse o descender, todo esto con el fin de encontrar al haz láser y facilitar la alineación del sistema total. En la figura 4.3 se muestra una visión global de estos dispositivos, así como sus partes constituyentes.

Para la parte trasera del cuerpo del sistema fue diseñada una tapa de *nylon* por donde sólo puede salir el cable que conecta al fotodetector con su dispositivo correspondiente a través de un conector macho-hembra. El plano de esta pieza se muestra en la figura 4.2.

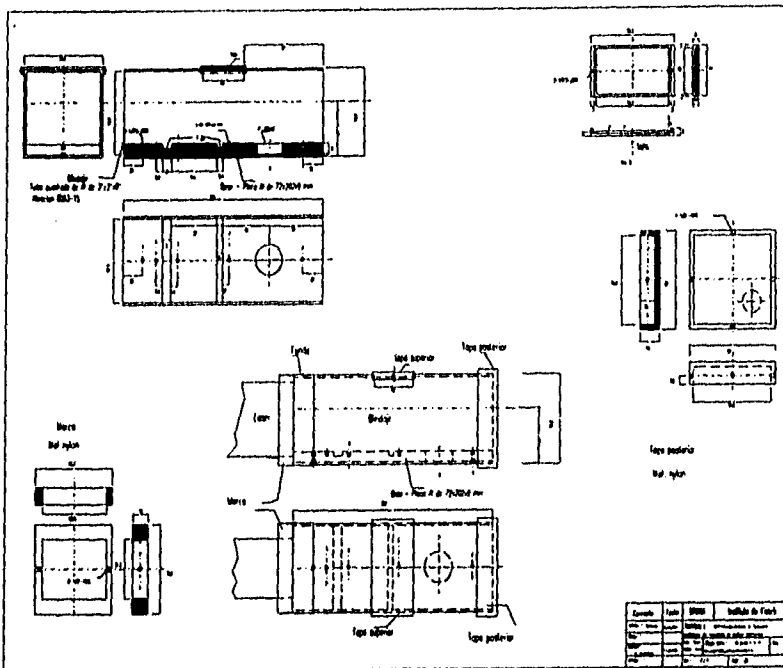


Figura 4.2. Se muestra el blindaje, la base, tapas posterior y superior y la funda.

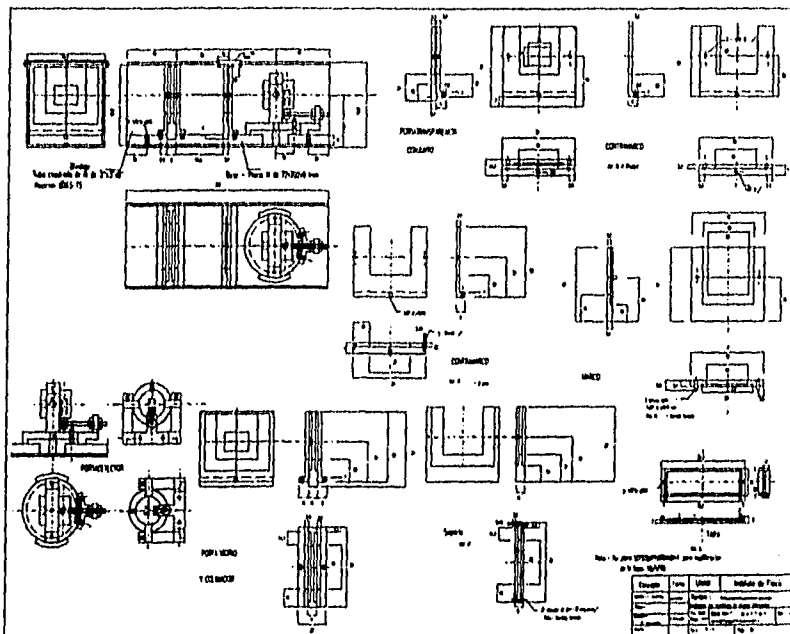
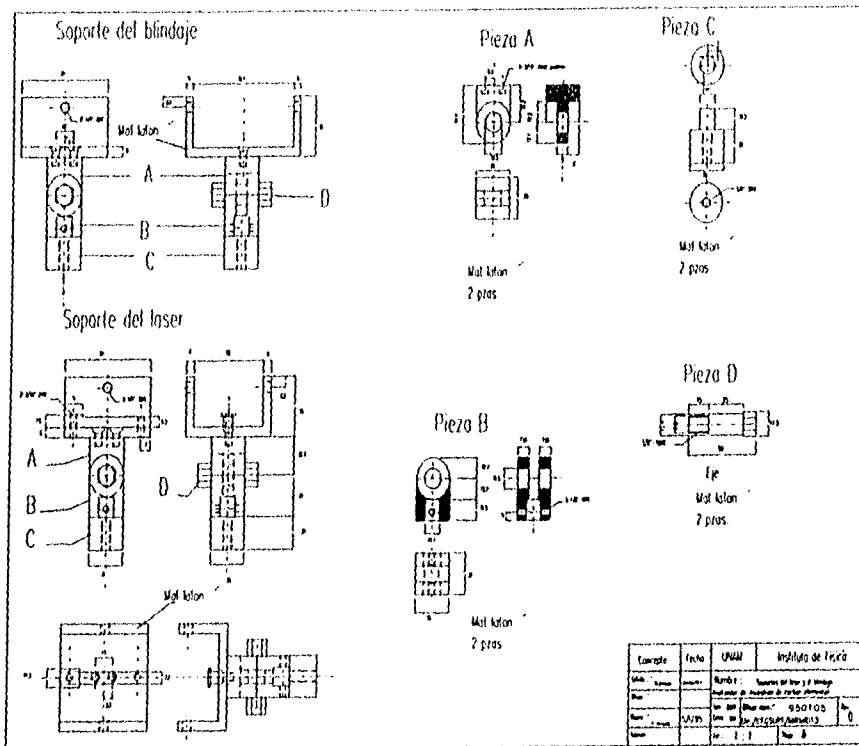


Figura 4.3. Se muestra el interior del blindaje: base, portamuestras, sujetadores del difusor y el porta fotodetector.

Para la parte delantera del cuerpo del sistema se diseñó una pieza de *nylon* de interconexión que permitiera ajustar las dimensiones del láser con las de ésta, aunque desde esta fase de diseño se previó que esta pieza no sería suficiente para garantizar que no penetrara otro tipo de luz, por lo que se pensó en una camisa oscura que cubriera la unión entre el láser y el blindaje del sistema. En la figura 4.2 se muestra la pieza citada.



Plano 4.3. Se muestra el sistema de soporte del blindaje y del láser.

Finalmente se diseñaron soportes para el láser y el blindaje del sistema, de manera que ambos pudieran elevarse o descender, así como rotar respecto al eje axial, con el fin de alinear correctamente al sistema en su totalidad. En las figuras 4.4 y 4.5 se muestran los soportes para el láser y el blindaje respectivamente.

En la figura 4.5 se aprecia al sistema completo concluido y ensamblado (vista exterior: frontal, lateral, trasera e inferior) montado ya sobre sus soportes, mismos que descansarán sobre un riel de aluminio.

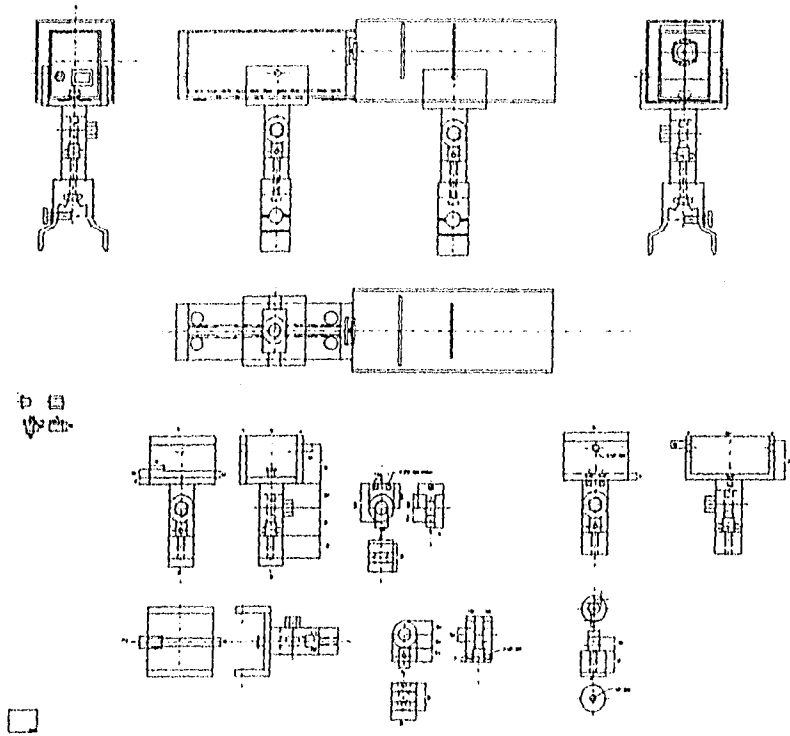


Figura 4.5. Se muestra al sistema completo sobre sus soportes en vistas: lateral, frontal, trasera e inferior; así como diagramas para el ensamble.

La construcción de todas las piezas del sistema de detección láser fue realizada en el taller del IFUNAM.

4.2 Diseño del preparador de patrones de carbón elemental (CE)

En la figura 4.6 a se muestra un diagrama del sistema para la preparación de muestras de calibración.

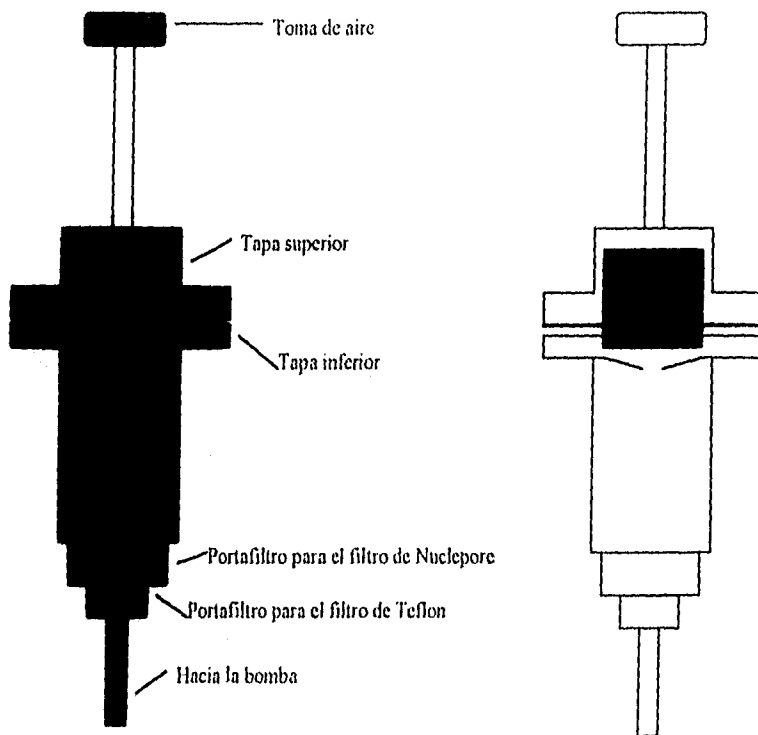


Figura 4.6a. (Izquierda) Esquema del preparador de patrones de CE. Figura 4.6b. (Derecha) Corte longitudinal donde se aprecia el cilindro sólido coaxial y el orificio de la tapa inferior.

Este preparador de patrones de CE consiste en dos piezas cilíndricas huecas exteriores, una de las cuales (la inferior) se conecta a los portafiltros, y la otra (la superior) tiene una salida para la toma de aire; esta misma pieza contiene en su interior a un cilindro macizo colocado coaxialmente como se aprecia en la figura 4.6b.

El funcionamiento es el siguiente: entre el cilindro hueco inferior y el cilindro sólido, que se coloca sobre el primero, se deposita grafito previamente pulverizado; posteriormente se coloca el cilindro hueco superior, cubriendo al cilindro macizo, entonces se sellan ambos cilindros huecos apretándolos con tornillos. Ya que el preparador está armado, se conectan los portafiltros cargados en su parte inferior;

éstas a su vez se conectan a la bomba de vacío. La preparación de los filtros se explica en la sección 4.4.

El material empleado para el preparador de patrones fue *nylon*, y fue construido en el Taller del Departamento de Física Experimental del IFUNAM.

4.3 Filtros de Teflon y Nuclepore

Para realizar un análisis confiable, es importante que los aerosoles sean colectados de manera eficiente. Existe una amplia variedad de filtros comerciales destinados a distintos métodos de análisis; para este trabajo se emplearon filtros de Teflon y Nuclepore. El primero fue diseñado especialmente para hacer análisis con PIXE, pues el haz de protones que bombardea la muestra generalmente no causa daños en ella, además de que la atenuación de rayos X y la pérdida de energía del ion son tan pequeños que no introducen error significativo alguno. La decisión de emplear estos filtros proviene del hecho de que las muestras a analizar también serán o han sido ya analizadas mediante PIXE.

Los filtros de Teflon (Teflo, manufacturados por Gelman Sciences) y de policarbonato (Nuclepore, manufacturados por Costar Corp.) han sido fabricados con diferentes tamaños de poro y pueden usarse para separar los aerosoles dependiendo de su tamaño. Esta distribución se puede observar en la figura 4.7. Existen tres grupos principales de aerosoles según su tamaño, el primero corresponde a aerosoles cuyo diámetro es muy pequeño, en tanto que los dos siguientes corresponden a partículas gruesas y finas. Las partículas gruesas tienen un diámetro promedio de 20 μm , son principalmente de origen natural y consisten típicamente de polvo levantado por el viento. Las partículas finas son principalmente de origen antropogénico. Estos dos últimos grupos tienen diferentes efectos, y esta es una de las razones por la cual conviene separar las dos fracciones. Por ejemplo, las partículas finas penetran en los pulmones, en tanto que las partículas gruesas se introducen en la nariz y garganta. Un diseño natural es por lo tanto introducir un tamaño de poro de 3 μm de diámetro para los filtros de Teflon y 8 μm para los filtros de Nuclepore.

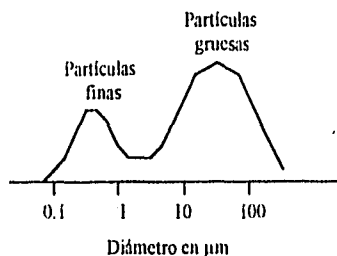


Figura 4.7. Distribución en tamaño típica de aerosoles atmosféricos.

4.4 Preparación de los filtros

Cuando se trabaja con filtros de Teflon y Nuclepore resulta difícil su manejo pues se acumula en ellos carga estática. Antes de que los filtros sean pesados y posteriormente se depositen partículas sobre ellos son expuestos a una fuente de ^{241}Am para reducir esta carga estática. Los filtros son pesados antes y después de que se deposite CE en el caso de los patrones y partículas en el caso de los aerosoles, con la finalidad de conocer la concentración de la masa gravimétrica para ambas fracciones, que se calcula mediante la siguiente relación:

$$M_g = \frac{m_f - m_i}{V}, \dots\dots(4.1)$$

y la densidad superficial de masa, dada por:

$$M_s = \frac{m_f - m_i}{A}, \dots\dots(4.2)$$

donde m_f y m_i son las masas antes y después de que se depositen el CE o las partículas sobre los filtros, respectivamente, V es el volumen de aire bombeado a través de los filtros (sólo para el caso de los aerosoles) y A es el área de los filtros. También se mide la absorción láser antes y después (sólo para el filtro de Teflon) de que se les deposite CE a los patrones o los aerosoles con el fin de conocer el coeficiente de absorción, que está dado por (Campbell *et al.*, 1989):

$$b = (-1/l)(\ln I / I_0) \dots \dots \dots (4.3),$$

donde l es la longitud de la columna de aire que pasó a través de la muestra (volumen total/área del filtro), I es la intensidad luminosa del filtro limpio medida por el fotodetector e I_0 es la intensidad luminosa medida por el fotodetector del filtro ya con depósito. También se puede escribir:

$$b^* = \ln I / I_0 \dots \dots \dots (4.4),$$

donde b^* , es una medida del cambio de transmitancia en el filtro, pese a no ser el coeficiente de absorción, es útil para la obtención de la curva de calibración (ver sección 4.5).

4.5 Procedimiento del análisis

Para determinar el CE en muestras de aerosoles atmosféricos primero fue necesario obtener una curva de calibración que relacionara la medición de absorción láser de la muestra de CE con la masa de éste que contenía dicha muestra, los filtros fueron preparados de acuerdo a la sección 4.4 y se les depositó CE mediante el preparador de patrones de CE como se describe en la sección 4.3; después de estos procesos los filtros fueron colocados en el sistema de absorción láser, como se muestra en la figura 4.8, donde se mide su absorción, ya con estos datos, mediante la ecuación (4.4) se obtiene b^* , y así al graficar los datos de b^* contra M_s , obtenida mediante la ecuación (4.2), se obtiene la curva de calibración (que se muestra en el capítulo V. Así, al contar con una función de la cantidad de masa presente en el filtro por unidad de área del mismo (M_s), dependiendo del cambio de sus características ópticas (b^*), es posible determinar la masa gravimétrica (M_g) de la muestra de aerosoles atmosféricos en cuestión a analizar, simplemente midiendo su absorción directamente del sistema LIPM y de ésta obtener b^* , ya que con la función obtenida, al sustituir el valor de b^* , se obtiene el valor de M_s , y como se conoce V para la muestra en cuestión, se conoce M_g también.

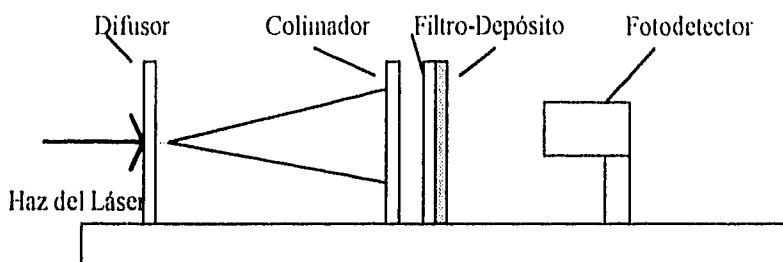


Figura 4.8. Se muestra la colocación de la muestra a analizar dentro del sistema.

4.6 Colección de Muestras

Para analizar las concentraciones de CE en los aerosoles presentes en la ZMCM se escogieron tres áreas de ésta. La elección de los lugares fue determinada con base en consideraciones del elevado nivel de contaminación en los mismos; los lugares, señalados en la figura 4.9, son: Ciudad Universitaria, Naucalpan y Ecatepec, las características de estos lugares se encuentran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Características de los lugares de monitoreo

Sitio	Latitud	Longitud	Altitud aprox. (m)	Intensidad de Tránsito	Distancia a la industria (km)	Otras caracterís- ticas
Cd. Universitaria	19° 18' N	99° 10' W	2 300	Medio	2	Zona escolar
Naucalpan	19° 24' N	99° 16' W	2 500	Bajo	5	Zona residencial
Ecatepec	19° 33' N	99° 2' W	2 300	Alto	2	Zona residencial

El monitoreo se realizó por un período ininterrumpido de tres meses, una vez por semana durante 6 horas; las muestras fueron colectadas directamente del ambiente mediante una Unidad de Filtros Apilados (SFU). Las partículas sólidas se

depositaron en dos tipos de filtros, la distinción de éstos se debe al tamaño de poro de los mismos como se explicó en la sección 4.3.

4.5.1 Unidades de Monitoreo

Las unidades empleadas para la colección de los aerosoles atmosféricos fueron las unidades *SFU-500*, Unidad de Filtros Apilados serie 500, estas unidades se integran por:

- Un portafiltros que contiene dos filtros; el primero captura partículas entre $2.5 \mu\text{m}$ y $15 \mu\text{m}$, el segundo captura partículas menores que $2.5 \mu\text{m}$. (Figura 4.10)
- Una bomba que permite que circule el aire a través del filtro aproximadamente a 10 L/min .
- Una boquilla en la que se eliminan partículas mayores que $15 \mu\text{m}$, además esta boquilla tiene una cubierta que impide el paso de partículas muy grandes.
- Un reloj de regulación semanal, que también se puede suplir por otro que registra el tiempo (en minutos) a partir del momento en que se encendió la unidad.
- Un medidor de flujo.
- Dos pequeños ventiladores para mantener el sistema frío y un protector solar (localizados en la parte exterior).

En la figura 4.11 se observa un esquema de las unidades empleadas para el monitoreo.

Los lugares donde deben ser colocadas estas unidades, deben reunir las siguientes características:

- Estar lejos de fuentes locales de contaminación como estacionamientos, chimeneas, grandes avenidas, etc.;
- Estar localizado en donde exista equipo de monitoreo meteorológico y de otros contaminantes;
- De fácil acceso los 365 días;
- Ser seguro;
- Tener una alimentación de energía eléctrica de 120 V y 60 Hz , y no menos de 600 W .

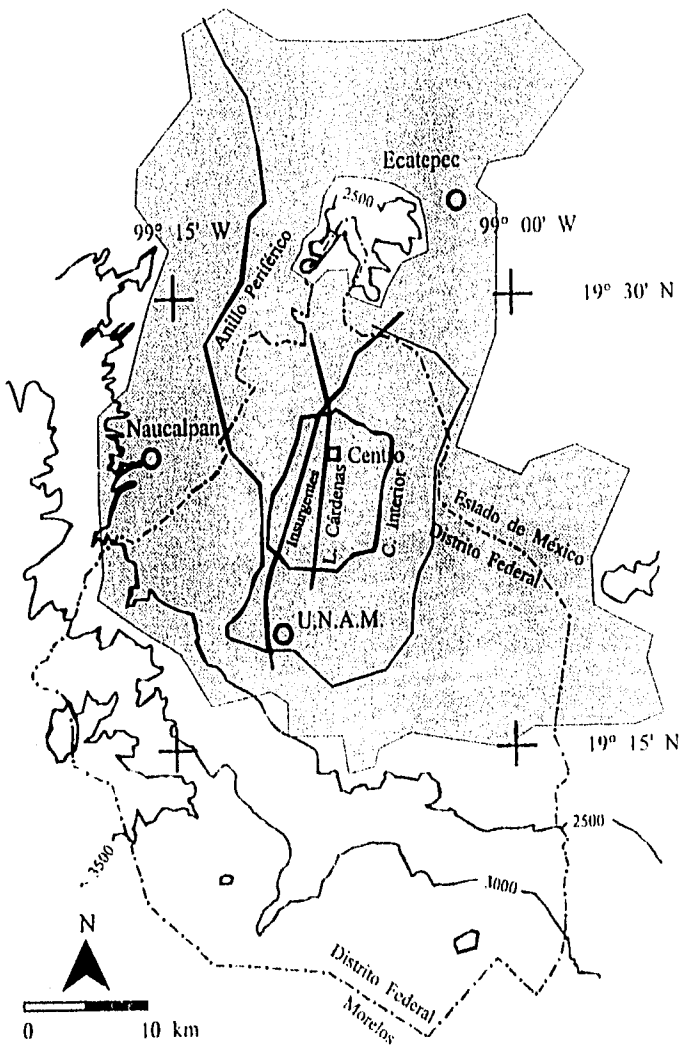


Figura 4.9. Mapa de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), mostrando los sitios de monitoreo, la zona urbana, las principales avenidas y curvas de nivel.

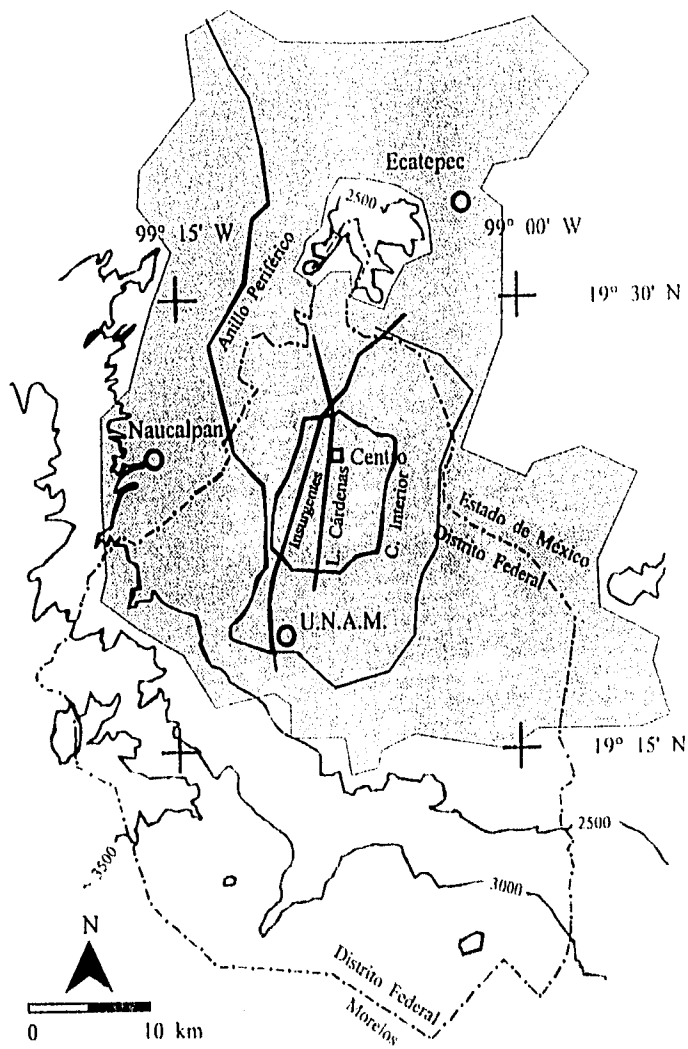


Figura 4.9. Mapa de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), mostrando los sitios de monitoreo, la zona urbana, las principales avenidas y curvas de nivel.

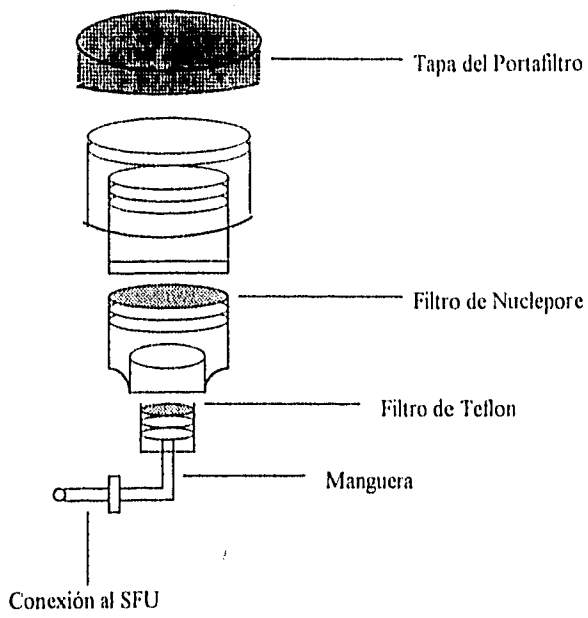


Figura 4.10. Diagrama del portafilros

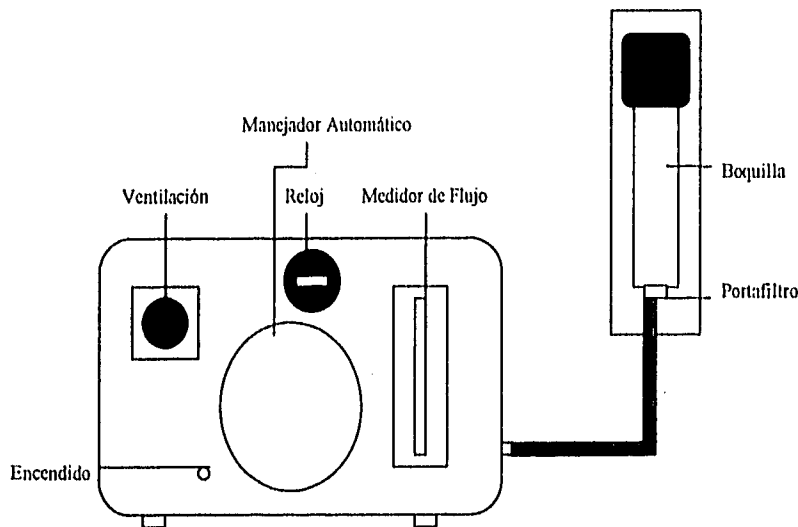


Figura 4.11. Representación esquemática de las unidades de monitoreo

Cada muestra colectada debe estar acompañada de los siguientes datos: características geográficas del lugar (latitud, longitud, altitud sobre el nivel del mar), descripción del terreno y nombre del operador [SFU Manual].

Las unidades *SFU* se colocaron en el piso y la boquilla aproximadamente a dos metros de altura, con el fin de evitar que en los filtros se depositara en su mayoría el polvo del suelo debido a la turbulencia en el aire en las cercanías del piso. Además, esta altura es cercana a la altura a la que cotidianamente se respira.

Para tener información de la fecha y hora en los que se tomaban muestras se utilizaron hojas de registro en las que se señalaron características referentes al portafiltro y a la unidad de monitoreo. En la figura 4.12 se muestra la hoja de registro empleada. Se hizo un promedio de flujo inicial y final, y multiplicando por el tiempo transcurrido durante el muestreo se obtuvo el volumen bombeado por las unidades *SFU*.



INSTITUTO DE FISICA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
DEPARTAMENTO DE FISICA EXPERIMENTAL
Apartado Postal 20-364
México, D.F. 01000
TEL (5) 622-5005; 622-5029
FAX: (5) 622-5009

HOJA DE REGISTRO
RED DE MONITOREO DE AEROSOLES FINOS

Localización

Sitio: _____ Nombre de Sitio: _____
Filtro: _____ Fecha de carga en IFUNAM: _____

Fecha y Hora de Cambios de Portafiltro

Desde: Día: _____ Hora: _____ Hasta: Día _____ Hora: _____

Lectura del Medidor

Inicio: _____ min *(La última cifra en el medidor son décimas de minuto)*

Final: _____ min

Tiempo Transcurrido: _____ min

Flujo

Flujo inicial: _____ litros/min

Flujo final: _____ litros/min

(El flujo inicial deben ser 10 litros/min, marcados por la parte superior de la esferita)

Condiciones del día en que se toma la muestra

Condición de la caja de la unidad

Seca Húmeda Hielo Nieve

Condición del tiempo

Normal Lluvia Polvo Neblina Nieve

Cielo

Despejado Medio nublado Nublado

Visibilidad

Limpio Humo Bruma Polvo

Viento

Quieto Brisa Viento intenso

Comentarios del operador

Figura 4.12. Hoja de registro de aerosoles atmosféricos.

Capítulo V

Resultados y discusión

En la sección 5.1 de este capítulo se presentan las curvas de calibración obtenidas del sistema de absorción que proporciona la densidad superficial de masa del C a partir de mediciones de absorción láser y sus ajustes correspondientes así como la discusión de estos resultados y en la sección 5.2 se muestra un análisis de correlación entre el Pb y el C presente en los aerosoles atmosféricos.

Se discute por qué las curvas de calibración no proporcionan correctamente las concentraciones de C en las muestras de aerosoles y también se discute si realmente se puede establecer una correlación entre las concentraciones de Pb y C.

5.1 Curva de calibración

En el capítulo IV se explicó cómo fueron preparados los patrones y cómo se obtuvieron los parámetros M_s y b^* para éstos.

Para trazar la curva de calibración se utilizaron 9 patrones de grafito. Por supuesto habría sido deseable contar con mucho más datos, pero el preparador de patrones, siendo un prototipo, aún no funciona óptimamente y sólo esa cantidad de patrones resultó útil de entre el total de patrones preparados.

La curva de calibración obtenida empleando los 9 patrones se muestra en la figura 5.1.

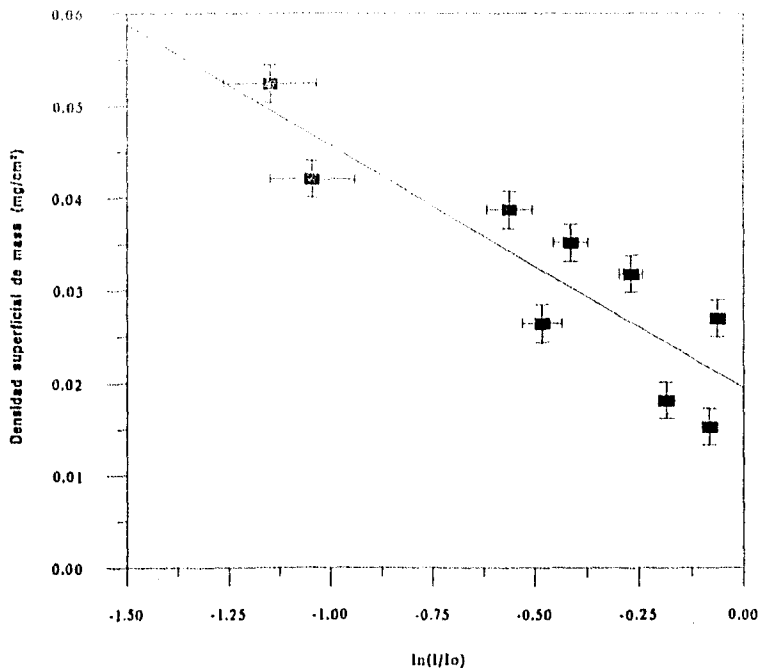


Figura 5.1. Curva de calibración para CE.

La curva de calibración mostrada en la figura 5.1 fue ajustada por la ecuación:

$$M_s = (0.0195 \pm 1.085 \times 10^{-5}) (\text{mg}/\text{cm}^2) - (0.0262 \pm 3.007 \times 10^{-5}) (\text{mg}'/\text{cm}^2) \ln(I/I_0), \dots (5.1)$$

con un coeficiente de correlación $r = 0.88$.

En la figura 5.1 se observa que el conjunto de puntos parecen formar dos rectas casi paralelas, así que se seleccionaron los 5 puntos que están sobre la curva que forman la primera recta, y los 4 que están por debajo, que forman la segunda. Se graficaron ambos juegos de puntos como se muestra en las figuras 5.2 y 5.3, respectivamente.

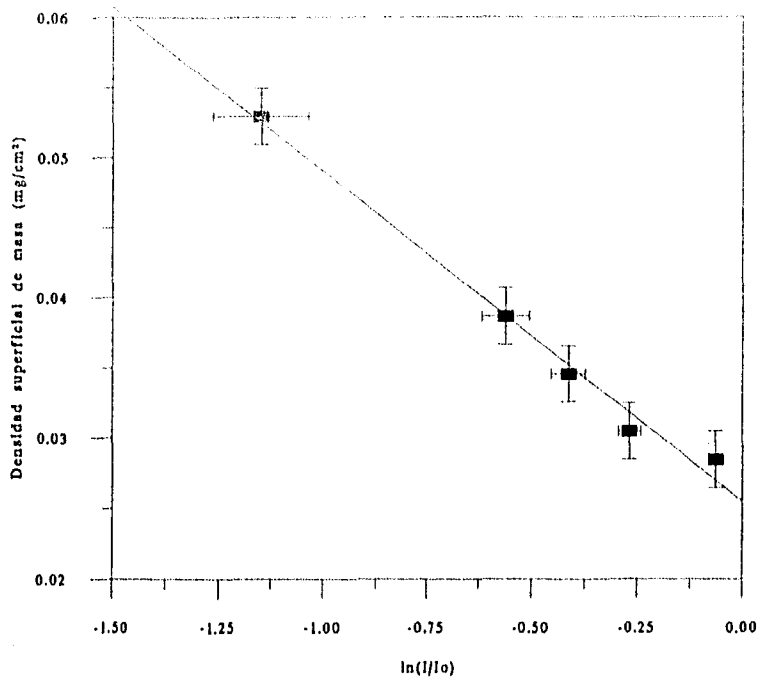


Figura 5.2. Se muestran el ajuste de los 5 puntos que quedan por encima de la recta de ajuste de la figura 5.1.

La gráfica mostrada en la figura 5.2 se ajusta por la ecuación:

$$M_5 = (0.0255 \pm 8.572 \times 10^{-7}) (\text{mg}/\text{cm}^2) - (0.0235 \pm 2.277 \times 10^{-6}) (\text{mg}/\text{cm}^2) \ln(I/I_0), \dots (5.2)$$

con un coeficiente de correlación $r = 0.994$.

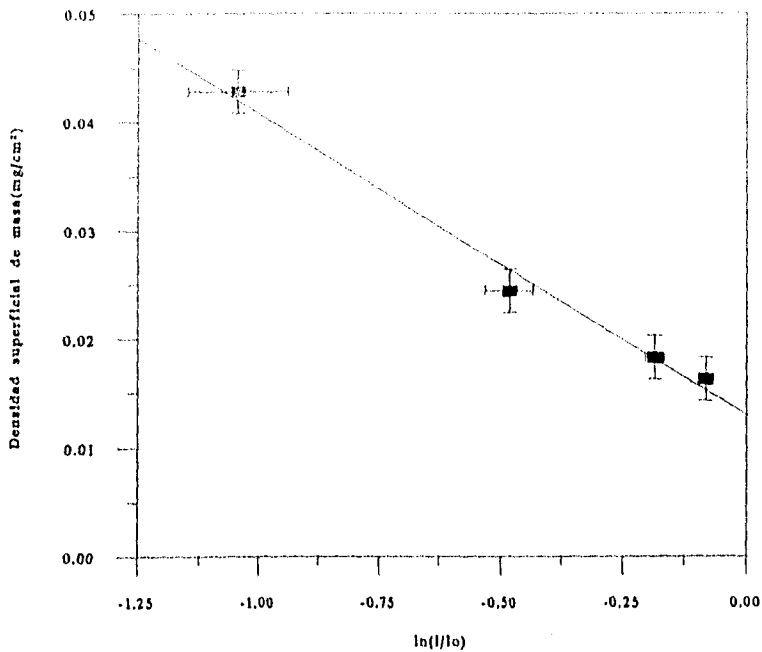


Figura 5.3. Se muestran el ajuste de los 4 puntos que quedan por debajo de la recta de ajuste de la figura 5.1.

La ecuación de la recta que ajusta los puntos de la figura 5.3 es:

$$M_s = (0.0130 \pm 1.726 \times 10^{-6}) (\text{mg}/\text{cm}^2) - (0.0278 \pm 6.328 \times 10^{-6}) (\text{mg}/\text{cm}^2) \ln(I/I_o), \dots (5.3)$$

con un coeficiente de correlación $r = 0.994$.

Se observa que los ajustes de las ecuaciones (5.2) y (5.3) tienen mucho mejores coeficientes de correlación, $r = 0.994$ para ambas, que el $r = 0.875$ de la ecuación (5.1). Por lo que serán éstas la que se emplearán en el estudio de correlación entre el C y el Pb.

Como se mencionó en el capítulo III, el coeficiente de absorción es función del tamaño de las partículas; así pues, aun cuando todos los patrones fueron preparados del

mismo lote de grafito, el tamaño de las partículas de grafito depositadas en los filtros pudo haber variado, ya que se utilizaron diferentes portafiltros, y se detectó (después de haber preparados varios patrones) que uno de ellos no tenía el sello que asegura al filtro de Teflón. También cabe señalar que para preparar algunos patrones se colocó el preparador de patrones en posición invertida (para que sólo se depositaran las partículas más finas).

Un conjunto de muestras de aerosoles atmosféricos estudiadas mediante la técnica PIXE fueron también analizadas mediante LIPM, empleando las ecuaciones (5.1), (5.2) y (5.3) para determinar la densidad superficial de CE presente en ellas. Las cantidades de CE en las muestras según el análisis fueron superiores al total de la masa por unidad de área de las mismas. Este es obviamente un resultado equivocado. La explicación probable es nuevamente el tamaño de las partículas, pues con seguridad las partículas en los patrones tienen significativamente distintos tamaños respecto a las partículas presentes en las muestras. En un principio, se pensó que tal vez el grafito empleado podría estar contaminado, teniendo un porcentaje constante de algún compuesto, así la ecuación de la curva de calibración estaría corrida hacia arriba, proporcionando mayores concentraciones de CE que las reales; sin embargo, se comprobó que el grafito empleado era de alta pureza, por lo que se desechó esa hipótesis.

Las ecuaciones (5.2) y (5.3) tienen un coeficiente de correlación muy alto, y es difícil pensar que errores estocásticos pudieran ajustar las curvas tan bien. Parece ser que los errores son sistemáticos, y muy probablemente que no hay tales errores, sino más bien que las ecuaciones obtenidas de la calibración son válidas para un intervalo de tamaño de partículas diferente al tamaño de las partículas de las muestras, y que el resultado real y el obtenido varían en la misma proporción. Es decir que sus ecuaciones son rectas paralelas (como se observa en las figuras 5.2 y 5.3).

5.2 Correlación entre concentraciones de Pb y C

Otro análisis que se realizó fue la correlación entre las densidades superficiales de masa (M_s) correspondientes a los elementos Pb y C presentes en las muestras de aerosoles atmosféricos. Estas muestras fueron analizadas mediante PIXE y se conoce el

valor de M_s para el Pb. Mediante la curva de calibración se conoce M_s para C, por supuesto este valor no es correcto, pero se supone proporcional al valor real.

En la figura 5.4 se graficaron los valores de M_s de Pb vs. C (obtenidos a partir de la ec. (5.2)) de un conjunto de muestras de aerosoles atmosféricos (Paredes, 1996).

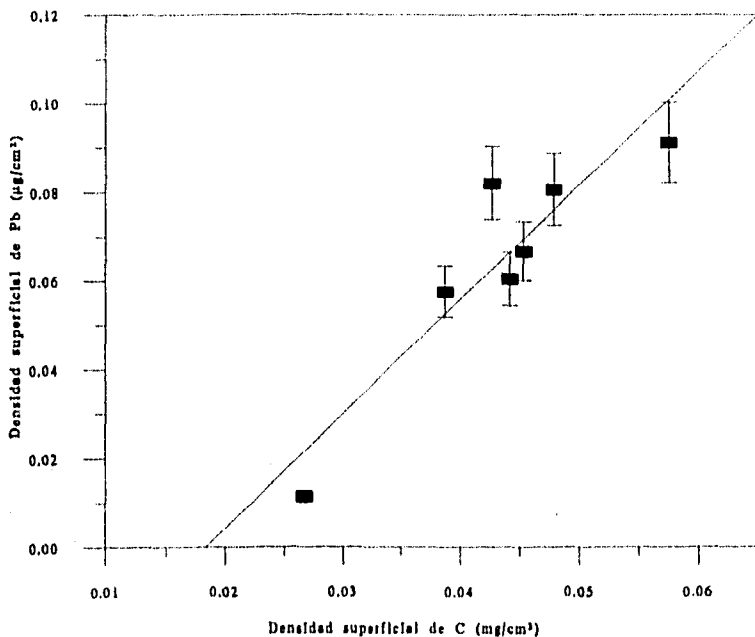


Figura 5.4. Correlación entre Pb y C en muestras de aerosoles atmosféricos. Los valores para C se obtuvieron mediante la ec. (5.2)

La ecuación que ajusta los puntos de la figura 5.4 está dada por:

$$Pb(\mu g/cm^2) = (0.0473 \pm 4.901 \times 10^{-4})(\mu g/cm^2) + (2.5796 \pm 0.251)(\mu g/mg)C(mg/cm^2), \quad (5.4)$$

con coeficiente de correlación $r = 0.917$.

En la figura 5.5 se graficaron los valores de M_s de Pb vs. C (obtenidos a partir de la ec. (5.3)) del mismo conjunto de muestras de aerosoles atmosféricos que los empleados en la figura anterior.

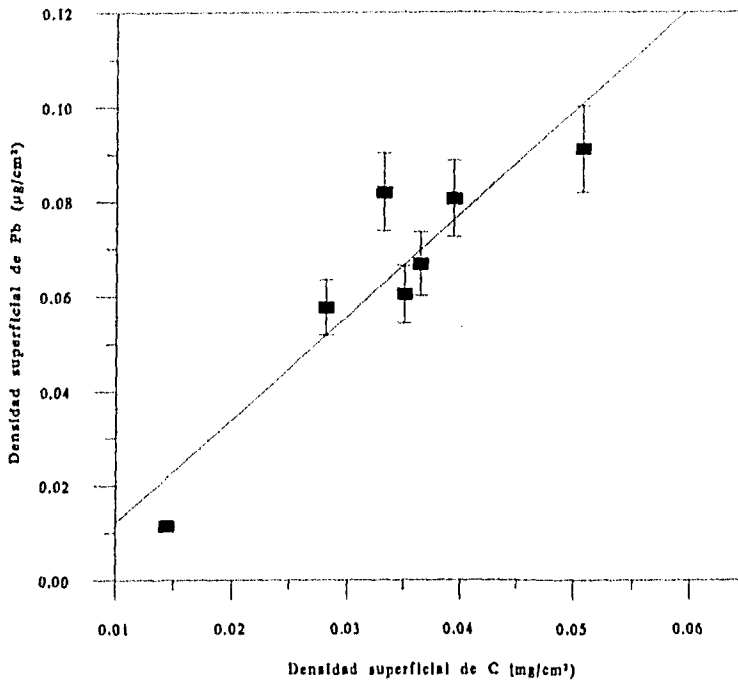


Figura 5.5. Correlación entre Pb y C en muestras de aerosoles atmosféricos. Los valores para C se obtuvieron mediante la ec. (5.3)

La ecuación que ajusta los puntos de la figura 5.5 está dada por:

$$\text{Pb}(\mu\text{g}/\text{cm}^2) = (-0.0094 \pm 2.280 \times 10^{-4})(\mu\text{g}/\text{cm}^2) + (2.1710 \pm 0.181)(\mu\text{g}/\text{mg})\text{C}(\text{mg}/\text{cm}^2), \dots (5.5)$$

con un coeficiente de correlación $r = 0.916$.

A partir de las figuras 5.4 y 5.5 es difícil establecer con claridad si existe una correlación entre el Pb y el C presentes en las muestras, sería necesario contar con más muestras para tener una mucho mejor estadística. Del mismo modo, es deseable idear la manera en que el tamaño de las partículas que se depositan mediante el preparador de patrones en los filtros concuerde con las partículas ambientales depositadas en las muestras para contar con una curva de calibración confiable.

Capítulo VI

Conclusiones

1. En general se consideró funcional y operacionalmente correcto el sistema de absorción láser construido para la determinación del CE. Aunque cabe señalar que el láser empleado no se ajustaba a las necesidades del sistema mencionado ya que es muy inestable. Las fluctuaciones de la intensidad del haz láser se producían aproximadamente cada 10 minutos y oscilaban entre los $9.50 \mu\text{W}$ y los $10.20 \mu\text{W}$, por lo que era necesario esperar a que alcanzara el valor preestablecido para todas las mediciones ($9.75 \mu\text{W}$). Este valor fue seleccionado ya que era constante en un lapso mayor que en los demás. Por lo dicho anteriormente se recomienda para el uso futuro del sistema de absorción desarrollado el empleo de un láser mucho más estable.

2. Como ya se mencionó en el capítulo V el desacuerdo entre la densidad superficial de masa predicha por las ecuaciones (5.1), (5.2) y (5.3) en las muestras de aerosoles atmosféricos y la que realmente tienen debe provenir de la diferencia que existe entre el tamaño de las partículas de CE depositadas en los patrones (de los que se obtuvieron las curvas de calibración) y en las muestras antes citadas. La solución a este problema es rediseñar el preparador de muestras de manera que de él se obtengan patrones con el mismo tamaño de partículas que las depositadas en las muestras de aerosoles atmosféricos. Ya se tienen algunas ideas del nuevo diseño pero aún no han sido totalmente discutidas ni llevadas a cabo. Sólo al analizar patrones con tamaños de partículas como las de las muestras analizadas y obtener concentraciones de CE a partir de las nuevas curvas de calibración se podrá tener la seguridad de que la discrepancia arriba señalada efectivamente era debida a la diferencia de tamaño de las partículas.

3. En lo referente a la posible correlación entre las concentraciones C y Pb en los aerosoles atmosféricos existen varios puntos que deben considerarse:

a) El hecho de que las ecuaciones (5.1), (5.2) y (5.3) no proporcionen valores correctos de la densidad superficial de masa del C no basta para afirmar que no son válidas las correlaciones hechas, pues los valores obtenidos para el C muy probablemente sean correctos para un tamaño de partículas no coincidente con el de las muestras de aerosoles. Estos valores seguramente son proporcionales a los que realmente tienen las muestras (como lo indica la descomposición de los puntos de la figura 5.1 en dos rectas casi paralelas), y así el análisis de correlación debe ser correcto. Es decir, aunque no podamos conocer la densidad superficial de masa de C, podríamos conocer la de Pb.

b) Al parecer la estadística es muy pobre y contando con muchas más muestras de las que se conozca su concentración de Pb podría obtenerse una mejor correlación que la obtenida hasta ahora.

Referencias

- P.R. Bevington, (1969), *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, (Nueva York, E.U.A.).
- T.L. Brown (1987), *Química la Ciencia Central*, (Prentice-Hall Iberoamericana, México).
- D. Campbell, S. Copeland, T.A. Cahill, R. Eldred y J. Vesenska, (1989), *Memorias de 82nd Annual Meeting and Exhibition Anaheim*, (California, E.U.A., 25-30 de Junio).
- A.D. Clarke, K.J. Noone, J. Heintzenberg, S.G. Warren y D.S. Covert, (1987), *Atmospheric Environmental*, **21**, 1455-1465.
- E. Hetch y A. Zajac, (1986), *Óptica*, (Addison Wesley, México).
- J.D. Jackson, (1975), *Classical Electrodynamics*, (John Wiley & Sons, Inc., E.U.A.).
- S.A.E. Johansson, y J.L. Campbell, (1988), *PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis* (John Wiley and Sons, Chichester), 200-221
- C.I. Lin, M. Barker y R.J. Charlson, (1973), *Applied Optics*, **12**, 1356-1363.
- S.E. Manahan, (1994), *Environmental Chemistry*, (Lewis, Florida, Estados Unidos).
- J. Miranda, E. Andrade, I. Crespo, J.A. Gonzalez-Castillo, A. López-Suárez, M.A. Morales, B. Pablo, y R. Paredes-Gutiérrez, (1996) *Memorias de la III Conf. on Urban Climatology* (Essen, Alemania, 10-14 de junio).
- J. Miranda, F. Aldape y M.J. Flores, (1994) *Ciencia y Desarrollo*, **XIX** 42-43

- J.M. Próspero, R.J. Charlson, V. Mohmen, R. Jaenicke, A.C. Delany, J. Moyers, W. Zoller, y K. Rahn, (1983), *Reviews of Geophysics and Space Physics* 21, 1607-1629.
- R. Paredes, (1996), Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM, México.
- O. Rivero, G.P. Rodríguez, T.F. van der Goes, (1993), *Contaminación atmosférica y enfermedad respiratoria*, (FCE, México).
- Air Quality Group, Crocker Nuclear Laboratory, *SFU Mammal* (University of California, Davis, 1987).
- W. Strauss, S.I. Mainwaring, (1988), *Contaminación del aire: Causas, Efectos y Soluciones*, (Trillas, México).
- K. Wark, C.F. Warner, (1990) *Contaminación del aire: Origen y Control*, (Limusa Noriega, México).