



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DESARROLLO DE UN EQUIPO DE MUESTREO DE AEROSOLES
ATMOSFERICOS PARA ANALISIS ELEMENTAL CON PIXE.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
VALTER ARMANDO BARRERA LOPEZ

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2002



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

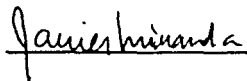
JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	PROF. JOSEFINA ELIZALDE TORRES
VOCAL	PROF. RODOLFO TORRES BARRERA
SECRETARIO	PROF. JAVIER MIRANDA MARTIN DEL CAMPO
1 ^{ER} . SUPLENTE	PROF. JUANA JUDITH CHAVEZ ESPIN
2 ^{DO} . SUPLENTE	PROF. ALFONSO DURAN MORENO

TRABAJO DE TESIS REALIZADO EN EL INSTITUTO DE FÍSICA,
UNAM (IF-UNAM).

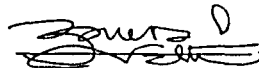
ASESOR DE TEMA:

PROF. JAVIER MIRANDA MARTIN DEL CAMPO



SUSTENTANTE:

VALTER ARMANDO BARRERA LÓPEZ



A mis Padres, por su incondicional apoyo

A mi Familia por sus múltiples ánimos y consejos

A todos mis amigos por su amistad

Al pueblo de México por solventar mis estudios
en la máxima casa de estudios del país, la U.N.A.M.

A todos mis profesores que contribuyeron con mi formación
no solo académica sino también social.

A mi amigo el Dr. Javier Miranda por su confianza para darme
la oportunidad de desarrollar este trabajo.
Por su paciencia y sus innumerables recomendaciones.

Gracias...

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor:

Dr. Javier Miranda Martín del Campo.

A los profesores:

Prof. Josefina Elizalde Torres

Prof. Rodolfo Torres Barrera

Prof. Juana Judith Chávez Espin

Prof. Alfonso Duran Moreno

Por su interés para mejorar este trabajo.

Al personal del laboratorio del acelerador de partículas (Peletrón de 3 MeV) del Instituto de Física de la UNAM.

Sr. Karim López Guzmán

Sr. Francisco J. Jaimes Beristáin

Al personal del laboratorio de Van de Graff 0.6 MeV, por su ayuda durante el desarrollo de los equipos.

Sr. Melitón Galindo González

Se agradece el apoyo de CONACYT (proyectos F036-9109 y G-0010-E), para la operación del acelerador.

El apoyo económico de la Fundación México - Estados Unidos para la Ciencia, a través de una beca, dentro del proyecto "Evaluación de la Composición y Toxicidad de las PM_{10} y $PM_{2.5}$ en tres zonas de la Ciudad de México".

INDICE

INTRODUCCION

1.	Aspectos Generales de los Aerosoles Atmosféricos.	1
1.1	Atmósfera	1
1.1.1	Tropósfera	1
1.1.2	Estratósfera	2
1.1.3	Mesósfera	3
1.1.4	Termósfera	3
1.2	Composición de la atmósfera	4
1.3	Clasificación de Contaminantes del Aire	6
1.4	Aerosoles	9
1.4.1	Clasificaciones	9
1.4.1.1	En función de las fuentes que los emiten.	10
1.4.1.2	En función a su distribución en la Tierra.	11
1.4.1.3	De acuerdo a los procesos de formación.	12
1.5	Propiedades	13
1.5.1.1	Tamaño de las partículas	13
1.5.1.2	Tiempo de residencia	15
1.6	Procesos de partículas en la atmósfera	16
1.7	Efectos en la Salud	17
2.	Elaboración de Equipos de Muestreo.	24
2.1	Equipos de Muestreo	24
2.1.1	Clasificación de Equipos de Muestreo	24
2.1.2	Principios de Operación	26
2.2	Unidad de Filtros Apilados SFU-500	32

3. Técnicas de Análisis de Aerosoles.	36
3.1 Técnica nuclear PIXE	38
3.1.1 Ionización.	40
3.1.2 Rayos X característicos	40
3.1.3 Sección Eficaz de Producción de Rayos X	43
3.2 Instrumentación de PIXE	43
3.3 Montaje de las muestras	46
3.4 Calibración del sistema de detección de rayos X	47
3.5 Programa AXIL	50
4. Desarrollo Experimental	51
5. Resultados y Discusión	63
6. Conclusiones	75
7. Referencias	78

INTRODUCCION

Uno de los problemas más grandes que ha enfrentado la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) en los últimos tiempos es la contaminación ambiental.

Se llama contaminación ambiental a la alteración de las propiedades tanto físicas como químicas de cualquier sistema natural (agua, aire y suelo), debido a la presencia de sustancias químicas ajenas a él y que influyen de manera perjudicial a los seres vivos que lo habitan.

En la (ZMCM) se presentan frecuentemente condiciones meteorológicas adversas para la dispersión de los contaminantes que emiten a la atmósfera las fuentes fijas y móviles existentes, por sus características geográficas, como son su localización en una cuenca cerrada, a una altura promedio de 2400 m sobre el nivel del mar, y cubierta por montañas que llegan a una altura promedio de 3700 m, limita la entrada de vientos, aunado a la preocupante explosión demográfica, que incrementa día con día la emisión.

Debido a esto, nuestra ciudad es reconocida mundialmente por sus problemas de contaminación atmosférica.

En la actualidad se cuenta con una red de monitoreo ambiental encargada de medir los gases contaminantes en la ZMCM, considerados como criterio, tales como el bióxido de azufre, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y ozono. Sin embargo existe otro contaminante que en los últimos años ha adquirido mayor importancia debido a que la información que se tiene de él, resulta todavía limitada. Dichos contaminantes son las llamadas Partículas Suspendidas.

Ellas son en cierta medida responsable de la reducción de visibilidad, daños a la salud de los seres vivos, contaminación en el subsuelo, así como de cierta alteración de la temperatura global.

Esta tesis se enfoca a la construcción de un equipo para la captación de partículas suspendidas menores que $15 \mu\text{m}$ (PM_{15}), debido a que este tipo de equipos resultan demasiado costosos y difíciles de conseguir en el país. Además es fundamental conseguir información de estos contaminantes en la ZMCM, debido a que estas partículas son las capaces de penetrar al tracto respiratorio humano.

En este estudio también se realiza la comparación de dicho equipo con equipos que cuentan con certificado US-EPA, para obtener información válida que permita asegurar el buen funcionamiento de este equipo. Además de obtener cierta caracterización de los aerosoles atmosféricos con datos obtenidos en el centro de ciencias de la atmósfera (CCA-UNAM), ubicado en la zona sur de la ciudad de México, y de un estudio realizado para la zona centro de Manzanillo Colima, mediante monitoreos efectuados con los equipos construidos en el Instituto de Física de la UNAM (IF-UNAM).

A partir de la información resultante en la colecta de muestras, es posible obtener un análisis cuantitativo y cualitativo con la técnica PIXE (Emisión de Rayos X inducida por partículas) por medio del acelerador de partículas (Peletrón de 3 MeV) del Instituto de Física de la UNAM.

1. Aspectos Generales de los Aerosoles Atmosféricos.

1.1 Atmósfera

La atmósfera terrestre constituye una envolvente gaseosa de cerca de 2000 km de espesor. Es un componente vital para el ambiente del ser humano. Transmite y modifica la energía solar que controla nuestro clima.

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

De este modo la atmósfera se divide en:

- Tropósfera
- Estratósfera
- Mesósfera
- Termósfera

1.1.1 Tropósfera o Biosfera

Es considerada la capa de mayor importancia debido a que contiene el aire que respiran los seres vivos, además de ser en ella donde se desarrollan todos los procesos meteorológicos, es decir, los ciclos de evaporación y precipitación de agua. También en ella es donde se efectúan los mayores movimientos verticales.

Es la región mas baja con respecto a la circunferencia de la Tierra. Su extensión abarca de 8 a 17 km dependiendo de la latitud y la estación del año. La menor extensión se da en los polos de la Tierra durante el invierno, mientras que la mayor extensión ocurre en el ecuador durante el verano.

La Tropósfera tiene la característica de que en ella se lleva a cabo una disminución en la temperatura. Regularmente se reduce con respecto a la altura con un valor de 0.65 °C por cada 100 m; sin embargo en la región llamada adiabática seca este valor es de 1 °C por cada 100 m [1].

Abarca el 75% de la masa de gases totales que componen la atmósfera; el 99% de la masa de la atmósfera se encuentra bajo los 30 km [2].

Consta en particular, en un 99% de dos gases, el Nitrógeno (N₂, 78%) y Oxígeno (O₂, 21%). El 1% que resta consta principalmente de Argón (Ar) y Bióxido de Carbono (CO₂). El aire en la tropósfera incluye vapor de agua en cantidades variables de acuerdo a condiciones locales; por ejemplo, desde 0.01% en los polos hasta 5% en los trópicos [2].

Dentro de esta capa existe una región discontinua que también varía en función de la altura, latitud, y la estación del año, llamada tropopausa. Ésta es conocida como una región de transición; en ella la temperatura también decrece y su extensión varía entre 9 y 16 km.

1.1.2 Estratósfera

A la altura de 32 km la temperatura del aire comienza a estabilizarse y comienza a aumentar con la altitud. A esta capa se le llama estratósfera. Se caracteriza por la baja variación en su perfil térmico entre 15°C y 32°C y por la ausencia de corrientes convectivas de aire [1]. Por esta razón la difusión en esta capa es muy lenta, además de las reacciones fotoquímicas de producción del ozono a partir del oxígeno y la radiación ultravioleta proveniente del sol.

Contiene pequeñas cantidades de los gases de la tropósfera en densidades decrecientes proporcional a la altura. Incluye también cantidades bajas de Ozono (O₃), alrededor de 9 ppm, las cuales filtran el 99% de los rayos ultravioleta (UV) provenientes de las radiaciones solares [2]. Esta absorción de rayos UV permite que la temperatura

asciende hasta cerca de los 0 °C; produciendo un perfil de temperaturas que permite a la estratósfera evitar turbulencias y por esta razón ser una capa muy estable.

Esta capa a su vez, está cubierta por la estratopausa, otra inversión térmica a los 50 km [3].

1.1.3 Mesósfera

La mesósfera se extiende por encima de los 50 km. En esta región la temperatura desciende nuevamente con respecto a la altura, hasta -100 °C a los 85 km de su límite superior [1]. Dado que la concentración de ozono decrece rápidamente con la altura, puede pensarse que el descenso de la temperatura en esta capa se deba a la disminución de la absorción de radiación solar por el ozono. En esta capa ya no existen demasiadas colisiones entre moléculas debido a que se encuentran muy dispersas.

1.1.4 Termósfera o Ionósfera

Esta es la capa con mayor altitud de la atmósfera. Por sobre los 80 km, arriba de la mesósfera, se extiende la termósfera, también conocida como ionósfera a consecuencia de que la ionización del aire contenido en ella es ocasionada por la acción de la radiación solar; las partículas resultantes como oxígeno y nitrógeno atómico se disponen en una serie de subcapas, responsables de la reflexión de las ondas de radio.

A esta altitud, la densidad molecular es del orden de 10^{13} moléculas/cm³, a comparación de 5×10^{19} a nivel del mar [4]. Debido a la baja densidad de los gases a esas altitudes, no hay condiciones de temperatura comparables a las que existirían en la superficie.

En esta capa la temperatura asciende continuamente hasta cerca de los 1000 °C.

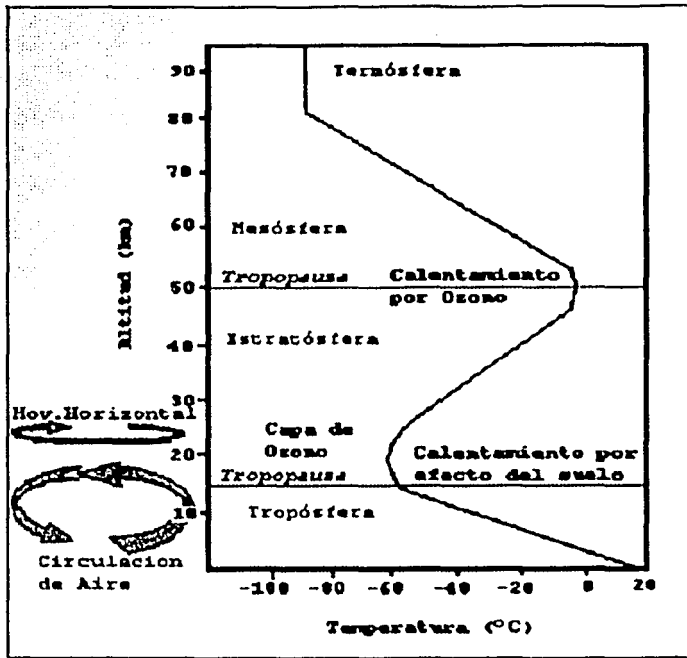


Figura 1.1. Capas de la Atmósfera [5]

1.2 Composición Química de la Atmósfera

El aire de la atmósfera terrestre es una mezcla bastante estable de gases cuyas proporciones relativas varían en las proximidades de la superficie terrestre sólo en unas pocas milésimas del 1%. Y se mantienen casi invariables, al menos a los 80 km. A mayor altura, la producción de oxígeno y nitrógeno atómico es considerable, lo que cambia la composición porcentual de estos dos componentes.

Cabe mencionar que en la atmósfera también se encuentran concentraciones variables de otros gases, tales como dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre e incluso metano.

Otro compuesto con comportamiento especial es el ozono, el cual varía notoriamente a través de la atmósfera, debido a la combinación de reacciones de destrucción y producción fotoquímica junto con su gran reactividad frente a otros componentes atmosféricos.

Tabla 1.1. Composición Química del Aire

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL AIRE			
GASES		§ EN VOL.	TIEMPO PERMANENCIA
PERMANENTES			
Nitrógeno	N ₂	78.08	10,000,000 años
Oxígeno	O ₂	20.95	50,000 años
Argón	Ar	0.93	-/-
Helio	He	5.2 × 10 ⁻⁴	100,000,000 años
Neón	Ne	1.8 × 10 ⁻⁴	-/-
Kriptón	Kr	1.0 × 10 ⁻⁴	-/-
Xenón	Xe	8.0 × 10 ⁻⁶	-/-
VARIABLES			
Dióxido Carbono	CO ₂	3 × 10 ⁻²	15 años
Metano	CH ₄	1.5 × 10 ⁻⁴	5 años
Hidrógeno	H ₂	5.0 × 10 ⁻⁵	7 años
Monóxido de Nitrógeno	N ₂ O	2.0 × 10 ⁻⁷	8 años
Ozono	O ₃	2.0 × 10 ⁻⁷	2 años
MUY VARIABLES			
Aqua	H ₂ O	De 0.01 a 0.05	10 días
Monóxido Carbono	CO	1.0 × 10 ⁻⁷	1/2 años
Amoniaco	NH ₃	6.0 × 10 ⁻⁷	7 días
Dióxido Nitrógeno	NO ₂	1.0 × 10 ⁻⁷	6 días
Dióxido Azufre	SO ₂	2.0 × 10 ⁻⁸	3 días
Sulfuro de Hidrógeno	H ₂ S	2.0 × 10 ⁻⁸	2 días

1.3 Clasificación de Contaminantes del Aire.

Los contaminantes del aire se pueden clasificar en dos categorías:

- **Contaminantes naturales.**

Estos contaminantes son aquéllos que están presentes en la Tierra por su misma naturaleza; éstos incluyen a los ocasionados al proceso de erosión, actividad volcánica e incendios forestales naturales, es decir, todos aquéllos derivados de estos procesos como el polvo, cenizas y gases volcánicos, ozono producido por descargas eléctricas, humo, gases y cenizas flotantes de incendios forestales, gases y olores producto de la descomposición natural, así como ésteres y terpenos de la vegetación.

- **Contaminantes Antropogénicos.**

Son todos aquellos contaminantes creados por el hombre, también llamados artificiales, son los principales factores de la contaminación del aire urbano. Cubren un gran sector de actividades o procesos físicos y químicos.

Los contaminantes del aire se pueden clasificar en función de la ubicación de sus fuentes de producción:

Fuentes móviles.

Estos contaminantes son el producto de aquellos transportes en circulación, por medio de la combustión, etc.

Fuentes estacionarias.

Son todos aquellos contaminantes producidos por plantas químicas, refinерías de petróleo, termoeléctricas, fundidoras, lugares donde se incineran desperdicios y casas habitación.

Y también se pueden clasificar según su origen y el estado de la materia.

- **Origen.**

Contaminantes Primarios.

Se llama contaminante primario a todo aquél que se emite directamente del proceso a la atmósfera.

Contaminantes Secundarios.

Son aquéllos contaminantes formados en la atmósfera, como resultado de una reacción química.

- **Estado de la Materia.**

Contaminantes Gaseosos.

Son los gases orgánicos e inorgánicos que debido a su naturaleza tienden a permanecer suspendidos y no se depositan fácilmente.

Contaminantes Particulados.

Son toda aquella materia líquida ó sólida que se encuentra suspendida o dispersa en un medio gaseoso.

Las condiciones meteorológicas que más afectan al transporte y transformación de los contaminantes son:

- Presión Atmosférica
- Temperatura
- Porcentaje de Humedad y Precipitación
- Radiación solar incidente y reflejada por la tierra
- Viento (velocidad y dirección)
- Estabilidad Atmosférica

[5]

Todas estas condiciones hacen muy variable y compleja la medición de contaminantes en el aire, debido a que se encuentran relacionadas entre ellas. Por ejemplo un incremento en la velocidad del viento puede favorecer la volatilización de ciertos líquidos y diluir la concentración de contaminantes vaporizados.

Por otro lado, la estabilidad atmosférica referente a movimientos verticales del aire produce, al aumentar, una disminución en la concentración de los contaminantes atmosféricos.

Los seis principales contaminantes o también llamados criterio, según la NAAQS (*National Ambient Air Quality Standard, Environmental Protection Agency* [EPA], E.U.A.) son monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, los hidrocarburos, el plomo y las partículas.

1.4 Aerosoles

Un aerosol se define como la suspensión de un líquido fino o de partículas sólidas en un gas, o un sistema gaseoso. En este caso nuestro sistema es la atmósfera, por lo cual se les denomina aerosoles atmosféricos.

Su origen es diverso, se producen a partir de gases emitidos y las moléculas de vapor, que pueden reaccionar químicamente en la fase gaseosa y pueden absorberse formando una partícula o una gota, la cual a su vez puede reaccionar ó ser transportada a la estratosfera. Estas partículas emitidas pueden coagularse con otras, crecer por la absorción con otras moléculas de vapor o ser removidas por la incorporación de ellas en gotas. También existen aerosoles de origen mecánico, marino y producidos por tormentas de polvo.

Los aerosoles poseen un complicado carácter químico, además de propiedades físicas complejas y varían ampliamente dependiendo de su origen y tamaño. El término de aerosoles se utiliza para partículas inferiores a 50 μm [6].

El interés en ellos radica en los efectos que pueden causar en el clima o bien desde el punto de vista tóxico y/o mutagénico, las consecuencias que pueden causar en la salud de los seres vivos del ecosistema. Resulta importante señalar el escaso conocimiento que se tiene de sus propiedades, debido a que son el resultado final de un amplio arreglo de procesos físicos y químicos que, consecuentemente, sufren una gran cantidad de cambios en el tiempo y el espacio.

1.4.1 Clasificación de los Aerosoles

Los aerosoles se clasifican con base en las características de su fuente o bien de acuerdo a las características de distribución (donde la estructura atmosférica es el principal factor regulador).

1.4.1.1 Clasificación en función de las fuentes que los emiten

a) Naturales.

- Polvo mineral levantado por el viento
- Aerosoles producto de origen volcánico (que incluyen la emisión directa de partículas y los productos derivados de las reacciones subsecuentes entre los gases emitidos).
- Partículas emitidas y producidas a partir de la condensación de compuestos orgánicos volátiles producidos por plantas y árboles llamados materiales biogénicos.
- Humo provocado por la combustión de materia orgánica.
- Conversión natural de gas a partículas.

b) Antropogénicos.

(Contaminantes originados por el hombre)

- Emisión de partículas antropogénicas como hollín, humo, polvo de caminos, etc.
- Productos de la conversión de gases antropogénicos.

La mayoría de aerosoles antropogénicos producen efectos negativos tanto en la salud de los seres vivos, como en los procesos atmosféricos (cambio de clima, formación de nubes, etc.)

Mientras que los aerosoles de origen natural, a pesar de que generalmente se producen en grandes cantidades, ocasionan menos daño. Deben mencionarse como casos excepcionales los aerosoles producidos por la colisión con el meteorito de Chicxulub, Yuc., que aceleró la extinción de los dinosaurios, al originar un enfriamiento global.

1.4.1.2 Clasificación de acuerdo a su distribución en la Tierra.

a) Troposféricos.

En general, estos aerosoles son una mezcla de partículas de origen marítimo y continental. La composición del aerosol marítimo es similar a la del océano, en tanto que el continental está compuesto de materiales procedentes de la superficie de la Tierra, ya sea de origen natural o bien producidos por el hombre. Sobre las zonas centrales de los océanos predomina el aerosol marítimo y en el centro de las grandes zonas terrestres el aerosol continental.

b) Estratosféricos.

En su gran mayoría son el producto de erupciones volcánicas, también a partir de partículas liberadas por los escapes de naves espaciales y de explosiones atómicas atmosféricas.

En los últimos 20 años han adquirido gran atención debido a que en ellos se ha encontrado la presencia considerable de azufre en su composición, conformado a partir la reacción de derivados como el SO_2 , que puede formar partículas como sulfatos en la atmósfera.

Es importante señalar que se tiene un mayor conocimiento de la composición, características y variabilidad espacial y temporal de los aerosoles estratosféricos que la que se tiene de los troposféricos. La razón radica principalmente en que las propiedades de los aerosoles localizados en la tropósfera varían demasiado en función del tiempo y el espacio, debido a la gran diversidad y amplia distribución de fuentes que los emiten, además de tener un tiempo de residencia corto.

1.4.1.3 Clasificación de acuerdo a los procesos de formación.

- **Humo**

Son aerosoles formados en su mayoría por reacciones de fase gaseosa molecular y por la condensación de productos de combustión, generalmente de materiales de origen orgánico [7].

Generalmente son gotas de líquido con diámetros de 0.5 μm a 10 μm .

- **Polvo**

Son partículas dispersas por corrientes de aire, su procedencia es la fragmentación de materiales sólidos, tanto orgánicos como inorgánicos debido a procesos mecánicos. Por esta razón tienen la misma composición química del material de origen [7].

Estas partículas son generalmente sólidos de forma irregular y con diámetros aproximados a 100 μm .

- **Neblina**

Es un aerosol de partículas en estado líquido originado a partir del corte mecánico de una masa líquida, por ejemplo la atomización o nebulización.

El tamaño de la partícula está en el intervalo de 2 μm a 50 μm .

- **Niebla**

Es un aerosol formado por la condensación de vapor de agua en una atmósfera con humedades relativas altas.

El tamaño de esta partícula es mayor que 1 μm .

- **Smog**

Se le llama al aerosol derivado de la combinación de humo (smoke) y niebla (fog); se emplea comúnmente para nombrar una mezcla de contaminantes atmosféricos [1].

- **Bruma**

Es un aerosol submicrométrico de partículas higroscópicas de vapor de agua en humedades relativas bajas.

- **Acumulación**

Es un término empleado para partículas en la atmósfera cuyo tamaño se encuentra entre $0.1 \mu\text{m}$ y $2.5 \mu\text{m}$. Son generalmente esféricas y presentan superficies líquidas. Se forman a partir de la condensación y coagulación de partículas más pequeñas que se derivan de precursores gaseosos.

Se congregan en el aire debido a que son muy grandes para coagularse rápidamente y muy pequeñas para sedimentarse de forma efectiva.

- **Aitken**

Son partículas formadas por procesos de combustión, procesos mecánicos y conversión química de precursores gaseosos.

El tamaño de estas partículas es menor que $0.1 \mu\text{m}$.

1.5.1 Propiedades

1.5.1.1 Tamaño de las partículas.

El tamaño de las partículas de un aerosol es vital para todos los aspectos de los aerosoles atmosféricos. Está regulado por procesos físicos, su límite superior depende de la fuerza de la gravedad y el inferior de los procesos de coagulación.

El tamaño de las partículas se expresa regularmente en función del radio de Stokes. El radio de Stokes se define como el de una esfera que tenga la misma velocidad de caída e igual densidad que la partícula. Cabe señalar que se ha observado que la forma de las partículas sólidas de la atmósfera varía considerablemente, desde las casi esféricas hasta las muy irregulares.

El tamaño de partículas también se puede agrupar en términos del diámetro aerodinámico medio (DAM), como se denomina al diámetro de partícula que divide en dos partes iguales un listado de partículas ordenando todos sus diámetros del menor al mayor [8]. También se agrupa este término a la comparación con esferas perfectas del mismo tamaño, con la misma velocidad de sedimentación [9].

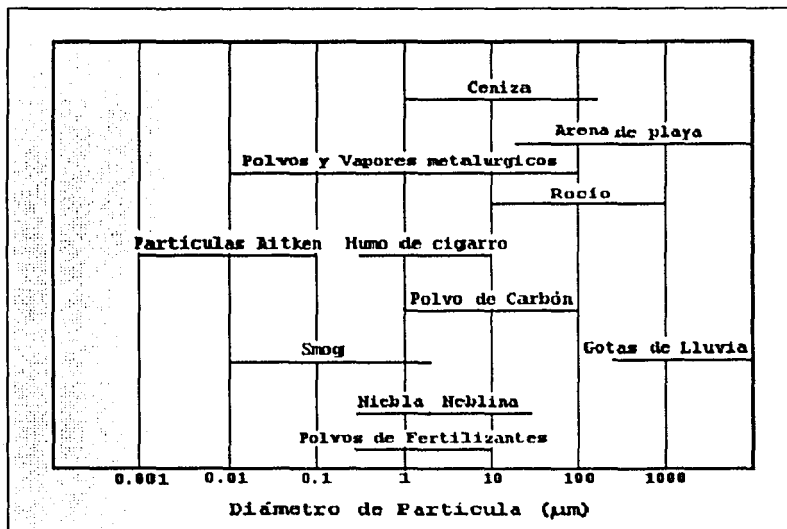


Figura 1.2. Tamaños de aerosol atmosférico [10].

La distribución de los tamaños de los aerosoles tiene algunas características atribuibles a procesos de transformación que son de carácter físico y químico. Se sabe que la naturaleza de la distribución del tamaño de las partículas de los aerosoles atmosféricos es bimodal.

En la mayoría de las veces, las partículas menores que $1 \mu\text{m}$ de diámetro se forman por la conversión de gases a partículas; las mayores que $1 \mu\text{m}$ se forman directamente por procesos mecánicos (por ejemplo, el polvo

levantado por el viento). El grupo de partículas finas se constituye por dos distintas poblaciones: las más pequeñas son los núcleos de Aitken que tienen relativamente un corto tiempo de residencia en la atmósfera debido a su reactividad química y a su movilidad física; el material de este grupo de aerosoles se incorpora eventualmente dentro de las partículas que van de 0.1 μm a 1 μm ; a este grupo se le llama partículas de acumulación. No existen mecanismos eficientes mediante los que las partículas transitorias y de acumulación puedan convertirse en partículas gruesas; del mismo modo que las partículas gruesas no pueden transformarse en partículas finas. Mientras que partículas nuevas se crean y se modifican continuamente, las existentes se remueven constantemente por una amplia variedad de procesos secos y húmedos.

La eficiencia de estos procesos depende del tamaño de la partícula. De este modo, un aerosol específico está sujeto a un gran número de conversiones y remociones que son función del tamaño de partícula.

1.5.1.2 Tiempo de residencia.

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

En la tabla 1.2 se presenta la velocidad de sedimentación para esferas perfectas suspendidas en aire a una temperatura de 20°C.

Tabla 1.2. Tiempo de residencia de partículas [11].

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

1.6 Procesos de partículas en la atmósfera

Son muchos los procesos que afectan a los aerosoles, y se pueden resumir en la tabla 1.3 y la figura 1.3.

Tabla 1.3. Procesos que afectan a los aerosoles [12].

PROCESOS QUE AFECTAN A LOS AEROSOLES	
PROCESOS INTERNOS	PROCESOS EXTERNOS
Coagulación y Fragmentación	Difusión
Nucleación y Fuerzas Internas	Convección
Crecimiento de Partícula por <ul style="list-style-type: none"> • Condensación y Evaporación de vapores • Absorción y Desorción de Gases • Absorción de Gases 	Migración de Partícula debida a fuerzas externas

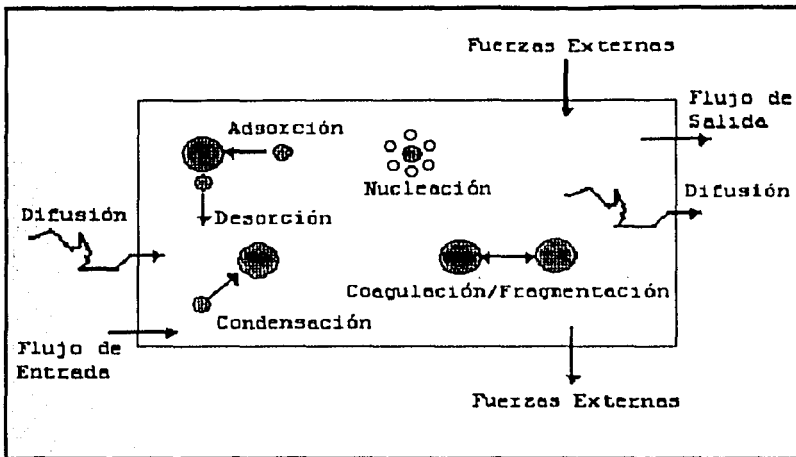


Figura 1.3. Esquema de procesos de aerosoles [12].

1.7 Efectos en la Salud

Los efectos de los aerosoles casi siempre dependen de su composición, concentración y tamaño e influyen de manera significativa en el ciclo hidrológico, calentamiento global, efecto invernadero etc.

Sin embargo el efecto que más nos interesa es su acción contra la salud de los seres vivos. Muchos estudios epidemiológicos han mostrado asociaciones significativas en los niveles de partículas atmosféricas y enfermedades en el ser humano; como diversos síntomas respiratorios, agravamientos de afecciones respiratorias, cambios en el funcionamiento pulmonar y cardiovascular e incluso la mortalidad.

En el ser humano, los daños que pueden causar los aerosoles atmosféricos están en función de la probabilidad de que penetren en el sistema respiratorio. Esto resulta una constante muy clara debido a que el ser humano inhala por medio de su sistema respiratorio, aproximadamente 75000 L de aire por día, con lo cual podemos evidenciar la presencia de muchos contaminantes particulados dañinos para su salud.

Generalmente las partículas con un diámetro aerodinámico medio (DAM), menor que 10 μm son las que penetran el tracto respiratorio humano.

El tracto respiratorio se divide en dos secciones: el inferior y el superior; el tracto respiratorio inferior está formado por los pulmones, bronquios, bronquiólos, ductos alvéolares y alvéolos.

Mientras que al Tracto respiratorio superior lo conforman la cavidad nasal, nasofaringe, laringe y tráquea [13]. Aquí se remueven las partículas mayores que 10 μm por simple inhalación y exhalación.

La contaminación del aire puede acompañar o agravar padecimientos respiratorios tales como la bronquitis crónica, enfisema pulmonar, asma bronquial y cáncer pulmonar. En la figura 1.4 se presenta la eficiencia con la cual ciertas partículas entran al sistema respiratorio humano, en función de su tamaño y la profundidad a la que penetran en el cuerpo humano.

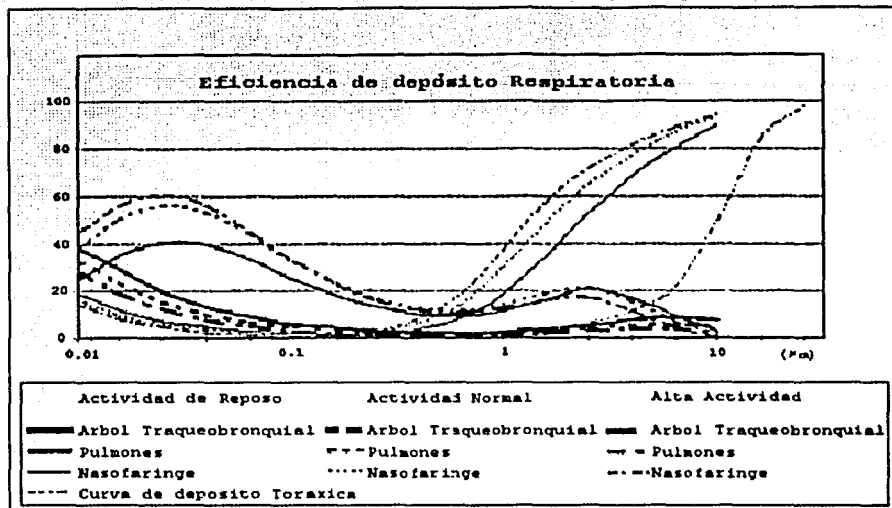


Figura 1.4. Esquema de Eficiencia de depósito en Sistema Respiratorio Humano de partículas atmosféricas en función de su tamaño. [14]

Entre los efectos secundarios podemos citar la reducción de la visibilidad, ocasionada por su capacidad de dispersar y absorber la luz. Este fenómeno está en función de la cantidad de partículas finas (menores que $2.5 \mu\text{m}$).

También el efecto estético adverso que provoca en inmuebles y edificios, produciendo incluso su deterioro, por el daño que producen a los materiales.

Los contaminantes atmosféricos que se inhalan pueden ocasionar diferentes efectos fisiológicos, en la tabla 1.4 aparecen algunos de los elementos, en carácter de contaminantes que se han detectado en la atmósfera de la Ciudad de México, así como los efectos en la salud de los seres vivos, y algunas de sus fuentes emisoras.

Tabla 1.4. Efectos en la Salud y Fuentes Emisoras de Contaminantes [14], [15], [16], [17] y [18].

CONTAMINANTE	EFECTOS EN LA SALUD	FUENTES DE EMISIÓN
Magnesio	Su inhalación produce irritación en los tejidos de la membrana mucosa, ojos y piel. Reacciona con agua en el conducto bronquial formando hidróxido de Magnesio causante de efectos adversos en los pulmones.	Se encuentra como contaminante natural, normalmente en el suelo.
Aluminio	Daña los tejidos de la membrana mucosa, ojos, piel y tracto respiratorio superior. Además puede producir aluminosis y después fibrosis pulmonar. Sus compuestos, pueden producir pérdida de memoria, demencia e incluso convulsiones. Su acumulación en el cerebro es causante de Alzheimer.	Industrias de Pinturas e impermeabilizantes, en equipo químico y conductores eléctricos. Además en fuegos artificiales.
Silicio	Su inhalación puede producir daño al aparato respiratorio y resultar en silicosis, la cual es una enfermedad crónica de los pulmones.	Se encuentra en diferentes tipos de suelo.
Fósforo	Es un agente muy reactivo y por esta razón se considera muy tóxico. Produce irritación en piel y tracto respiratorio. En concentraciones altas afecta al hígado, riñones, pulmones y al sistema nervioso.	Industria química de fertilizantes. En emisiones de aviones y automóviles que utilizan sus derivados como inhibidor.
Azufre	Es un agente altamente tóxico, sus compuestos derivados causan una severa irritación tanto en los ojos, membranas mucosas, piel y tracto respiratorio. También causan sinergismo. Además causan sofocación y otras enfermedades respiratorias.	Producto del consumo de carbón y en su mayoría de ciertos combustibles de origen fósil.
Cloro	Agente muy reactivo capaz de reaccionar con compuestos inorgánicos como orgánicos. Ocasiona irritación en los ojos, nariz y garganta. Puede producir daños pulmonares.	Industria química de producción de blanqueadores y eventuales derrames en su transportación.

Potasio	Al ser inhalado causa severas irritaciones en la piel, ojos y membranas mucosas.	En la fabricación de fuegos artificiales (pólvera), en forma de humo.
Calcio	Daña los tejidos de la membrana mucosa, tracto respiratorio superior, ojos y piel. Su inhalación puede ser fatal o causante de convulsiones y daños pulmonares.	Industria de fertilizantes, alimenticia y de fármacos.
Escandio	Los trastornos se producen en el tracto respiratorio, hígado, riñones, sangre, piel y ojos además produce dolor de cabeza, fiebre, e irritación de garganta.	
Titanio	Su inhalación puede causar irritación en el tracto respiratorio.	Se encuentra presente en el suelo. Y Pinturas.
Vanadio	Produce efectos fisiológicos de severidad variada en el tracto respiratorio y gastrointestinal. Además inhibe la síntesis de colesterol.	Se encuentra en combustibles, así como industrias de aleación y de refinación de vanadio.
Sodio	Sus emanaciones son altamente irritantes a membranas mucosas piel y ojos.	Presente en aerosoles marinos.
Cromo	En su estado elemental no tiene una alta toxicidad pero sus compuestos pueden causar fibrosis pulmonar y neumosinosis.	Industria química y metalúrgica.
Manganeso	La Absorción por la piel, inhalación e ingestión produce neumonía. Además puede ser causante de envenenamiento del sistema nervioso central.	Altos hornos productores de compuestos de fierro y manganeso y soldaduras.
Fierro	Produce pigmentación de los pulmones, sus óxidos derivados actúan como medios transportadores de carcinógenos y de dióxido de azufre en zonas profundas de los pulmones.	Plantas de acero, y de incineración. Además del uso de aceites combustibles.
Cobalto	Su inhalación puede causar mareo, dificultad respiratoria, así como ardor en la boca, garganta y pecho. También causa sinergismo.	Industria metalúrgica generalmente como subproducto.
Níquel	Se ha reportado que en ratones la inhalación del níquel y sus compuestos pueden producir cáncer pulmonar y de seno.	Industria metalúrgica y en la quema de ciertos aceites y aditivos.

Cobre	Su vía principal de acceso al cuerpo humano es por inhalación de polvos y por absorción en la piel.	Industria química y metalúrgica. Subproducto de la extracción de Plata.
Zinc	Su inhalación puede causar fatiga, garganta seca, escalofrío y disnea.	Procesos de galvanizado de zinc y en la manufactura de latón.
Arsénico	Es absorbido en el cuerpo vía gastrointestinal y por inhalación, sus síntomas son irritación en el tracto respiratorio, trastornos gastrointestinales, además de ulceración de las fosas nasales y dermatitis.	Industria de la construcción y de asbestos. Subproducto de la fundición del cobre y plomo.
Selenio	Es un agente causante de irritación en ojos, piel y garganta, además puede producir fiebre, disnea, disturbios visuales y bronquitis.	Refinería de gases y combustión de residuos industriales. Incineración de desperdicios, como papel.
Bromo	Causa irritación al tracto respiratorio, ojos, piel y membranas mucosas además de daño a tejidos.	Presente en ciertos tipos de combustibles.
Plata	Emanaciones de plata causan irritación en los ojos, nariz y tracto respiratorio, este elemento se acumula en el cuerpo humano, sus compuestos respirables causan Argirismo.	Industria de extracción de metales.
Cadmio	Es altamente venenoso y mortal en grandes cantidades, al ser inhalado también puede ser causante de náusea, vómito, dolor de cabeza y de estómago, choque muscular, congestión de pulmones y bronconeumonía	Industria de extracción de metales, refinería, galvanizado. Producto de gasolinas, baterías y fertilizantes.
Mercurio	Cuando existen emanaciones con altas concentraciones de este elemento o de sus compuestos puede causar bronquitis, neumonitis, dolor de pecho, diarrea e insuficiencia respiratoria	Industria minera y de refinación de mercurio y en ciertos pesticidas.

Plomo	Sus rutas de entrada son aire, agua y comida. Además, es acumulable, sus efectos tóxicos incluyen la ataxia, vómito, dolor de cabeza, alucinaciones, convulsiones e incluso coma. Puede producir gastritis y deterioro del hígado.	Se encuentra en ciertas gasolinas, pesticidas, también es producido por combustión de aceites y carbón, e industrias de fundición.
-------	--	--

2. Elaboración de Equipos de Muestreo.

2.1 Equipos de Muestreo

En la actualidad la ingeniería se ha orientado ampliamente a cumplir intereses de la sociedad. Esta responsabilidad se ha dirigido también hacia la protección de la salud humana y del medio ambiente.

A partir de este interés desarrollado en los últimos años por tratar de estudiar, conocer, medir, evaluar y regular los contaminantes atmosféricos, especialmente en las grandes ciudades, se han diseñado diferentes tipos de equipos para el monitoreo de ciertos contaminantes. Se toman como factores fundamentales para su construcción el tipo de contaminante a medir, el lugar de medición y el aspecto económico.

Los Equipos de muestreo tratan de responder a las inquietudes de la investigación para llevar a cabo análisis tanto elemental, químico o biológico de los contaminantes. Según sus diferentes principios de operación, consisten en la combinación de diversos accesorios como bombas de vacío, recipientes, bolsas y/o filtros de colecta y/o admisión, portafiltros, reguladores de flujo, considerando también sus materiales y dimensiones.

2.1.1 Clasificación de Equipos de Muestreo.

El primer paso en el análisis de las propiedades físicas y químicas del material particulado, es su colecta. Durante ella se deben considerar varios parámetros, como es la concentración, tipo de material, la temperatura y la humedad, por mencionar sólo algunos, para obtener una buena eficiencia de colecta, que la muestra no pierda su depósito o que se vea alterado por procesos subsecuentes.

La característica principal del equipo de muestreo radica en la eficiencia de sus curvas de colecta. Estas curvas presentan las concentraciones de diferentes tamaños de partícula a cierto flujo o a diferentes flujos de vacío. En la siguiente tabla se señalan los

diferentes intervalos de tamaño de partícula que los equipos manejan con buena eficiencia, sin importar el uso al que va a emplearse dicha colecta.

Tabla 2.1. Intervalo de tamaño de partícula que colectan los equipos de muestreo con alta eficiencia [1].

Método de Colecta	Intervalo de Tamaño de Partículas (μm)
Filtros	Mayor que 0.003
Colectores <ul style="list-style-type: none"> • Centrifugados • Gravitacionales 	Mayor que 10 De 0.1 a 10
Impactores <ul style="list-style-type: none"> • De Presión Atmosférica • De Baja Presión 	Mayor que 0.5 Mayor que 0.05
Precipitadores <ul style="list-style-type: none"> • Electrostaticos • Térmicos 	De 0.05 a 5 De 0.005 a 5

Existen muchos tipos de equipos para la colecta de ciertos aerosoles de tipo industrial, es decir, provenientes de algún proceso productivo. Sin embargo los que interesan a este estudio son los equipos empleados para la medición y análisis de las partículas atmosféricas.

Para el caso de partículas con DAM menores que 10 μm o también llamadas PM_{10} , y menores, la capacidad de colecta de estas partículas, se vuelve muy sensibles con respecto a la cantidad de materia que se desea absorber, debido a muchos factores como la velocidad del viento, temperatura y presión. Es por eso que para construir un buen equipo es necesario tomar en cuenta ciertos factores, como la eficiente captura selectiva del tamaño de las partículas a medir que se logra a partir de un cierto principio de operación seleccionado en función de su cantidad y tamaño. Y el filtro de colecta, el cual incluye a sus diversos accesorios.

Al seleccionar el tamaño de entrada de cualquier filtro o equipo de muestreo se deben conocer los siguientes términos:

El diámetro aerodinámico (DAM) al que el 50% de las partículas colectadas penetran el tamaño de poro del filtro se le llama punto de corte a 50% (d_{50}) [20]. Mientras que al tamaño al cual se colecta el 100% de las partículas con un diámetro aerodinámico menor al punto de corte y 0% de partículas con un radio aerodinámico mayor al punto de corte se le denomina pendiente (*slope*) [14].

2.1.2 Principios de Operación

Existen diversos tipos de equipos para muestreo de partículas. Entre ellos pueden citarse los impactores, los ciclones y los de filtración selectiva. A continuación, se describen los principios de operación de cada uno de ellos.

• Impactores.

El principio de un impactor consiste en chorros surtidores circulares o rectangulares, colocados arriba de un plato de incrustación o de impacto. Las dimensiones de un equipo impactor se seleccionan a partir del punto de corte al cual las partículas menores que éste se dirigirán y se depositarán contra el plato. Las partículas que no adquieren el suficiente momentum para ser impactadas, no son retenidas, entonces seguirán hasta la siguiente etapa del equipo, hasta que la velocidad sea lo suficientemente alta para que de acuerdo a su tamaño pueda ser impactada o retenida en el disco [21].

La Teoría de los impactores está muy estudiada y las curvas de eficiencia teóricas de estos equipos poseen un comportamiento muy parecido al experimental.

Sin embargo, para mantener esta alta eficiencia, las partículas deben quedar adheridas al plato, ya que las partículas pueden entrar y después rebotar, disminuyendo considerablemente la eficiencia. Por eso,

para cierto tipo de impactores se requiere engrasar estas superficies [14]. Los equipos impactores generalmente operan de 24 h a 48 ó 72 h. También pueden trabajar a presión atmosférica o menor.

Existen otros impactores llamados dicotómicos, los cuales manejan el mismo principio; sin embargo presentan una superficie de incrustación abierta, la cual separa por tamaño a las partículas, de tal forma que deposita a las partículas mayores en una sección y a las menores en otra. Con esto, la cantidad de partículas rebotadas disminuye, pero alrededor del 10% de partículas siguen subestimadas.

- **Ciclones.**

Los ciclones utilizan impulsores para surtir un movimiento circular al flujo de aire entrante. Este aire entra en un tubo cilíndrico orientado perpendicularmente con respecto a los impulsores, lo cual proporciona una fuerza centrífuga a las partículas del flujo de aire, haciendo que se muevan alrededor del tubo y se adhieran en éste. Se suelen agregar cierto tipo de grasas o aceites para que exista mayor adherencia. Estas partículas se colectan en una tolva. Los ciclones necesitan poco mantenimiento y generalmente tienen una mucha mayor capacidad de colecta que cualquier impactor, debido al área de reserva provista por la tolva. Sin embargo, presentan poca eficiencia en partículas menores que 10 μm [19]. Se han desarrollado ciclones con diámetros pequeños y largos cilindros y con velocidades de entrada altas para aumentar la eficiencia de colecta en este tamaño de partículas [20].

- **Filtración Selectiva.**

La filtración selectiva consiste en la colecta efectiva de partículas retenidas mediante el tamaño uniforme de poro de filtros de Policarbonato, generalmente hechos por la *Corning Costar (Nucleopore Corporation)* y el depósito de las partículas con menor tamaño que el punto de corte en otro filtro de menor tamaño de poro. Un examen microscópico muestra que las partículas son colectadas por intercepción

o impacto en los poros del filtro [14]. Un tamaño de poro de filtro de 8 μm , colecta partículas por intercepción o incrustación para procurar obtener el punto de corte de 50%, para partículas de 2 μm a 3 μm a un flujo de operación de 10 L/min.

Los equipos de separación colectiva poseen altas eficiencias, tanto en partículas gruesas como finas, además de que su operación es fácil. Se utilizan generalmente para la colecta de aerosoles, tanto de espacios interiores como exteriores; también se han utilizado para estudios de laboratorio y aplicaciones sanitarias.

De acuerdo al flujo de absorción que manejan estos equipos de monitoreo, se clasifican como equipos de alto, medio y bajo volumen, según los intervalos mostrados en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Clasificación de Equipos de Colecta en función del flujo de absorción [14].

Equipos	Intervalo de Flujo de Absorción (L/min)
Alto Volumen	Aproximadamente de 1000
Medio Volumen	Aproximadamente de 100
Bajo Volumen	De 6 a 20
Muy Bajo Volumen	Menores a 5

Los Equipos desarrollados en los últimos años para la toma de mediciones de aerosoles atmosféricos se mencionan en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Equipos más utilizados para la colecta de aerosoles [14].

Equipos de Alto Volumen

Constructor o Diseñador	Referencias de comportamiento	Principio de Operación	d_{50} (μm); Pendiente (-)	Flujo de Operación (L/min)
SA o GMC Modelo 320	McFarland et al. (1980)	Impactor	15;1.5	1,133

SA o GMC Modelo321A	McFarland, Ortiz (1984) Hayes et al. (1988)	Impactor	10.2;1.4	1,133
SA o GMC Modelo321B	Hayes et al. (1988); McFarland, Ortiz (1987)	Impactor	9.7;1.4	1,133
SA o GMC Modelo 1200	Purdue (1988); Wedding et al.(1988) Hayes et al. (1988)	Impactor	9.7;1.4	1,133
GMW Wedding PM ₁₀ (general metal works)	Woods et al. (1986)	Flujo Ciclónico	8.8;	1,133
Wedding IP ₁₀ PM ₁₀	Wedding and Weigand (1985) Woods et al. (1986)	Flujo Ciclónico	9.6;1.4	1,133

Equipos de Medio Volumen

Constructor o Diseñador	Referencias de comportamiento	Principio de Operación	d ₅₀ (µm) ; Pendiente(-)	Flujo de Operación (L/min)
SA 245 Medium Volume PM ₁₀ Inlet	Olin and Bohn (1983)	Impactor	10;1.6	113
Wedding Medium Flow PM ₁₀ Inlet	Wedding et al. (1983)	Flujo Ciclónico	9.5;1.12	113
Bendix 240 Cyclon	Chan and Lippmann (1977); Mueller et al. (1983)	Flujo Ciclónico	2.5;1.7	113

Equipos de Bajo Volumen

Constructor o Diseñador	Referencias de comportamiento	Principio de Operación	d ₅₀ (µm) ; Pendiente(-)	Flujo de Operación (L/min)
SA 246B	McFarland and Ortiz (1984); Van Osdelland Chen (1990)	Impactor Virtual	10.2;1.4	16.7
Sierra - Anderson 244 and 245	McFarland et al. (1978); Olin (1978)	Impactor Virtual	2.5;	16.7
Air Metrics Inc.	Chow and Watson (1996)	Impactor Directo	10;2.5	5

USEPA/HEAD Impactor.	Koutrakis et al. (1990)	Impactor Directo	2.1;1.08	10
WINS (Well Impactor Ninety six).	U.S.EPA (1997)	Impactor Directo	2.5;1.18	16.7
Wedding IP ₁₀	Wedding et al. (1982)	Flujo Ciclónico	9.9;1.32	16.7
Bendix Unico 18.	Chan and Lippmann (1977)	Flujo Ciclónico	2.5;1.83	18
AIHL Cyclone (Air and industrial Hygiene laboratory)	John and Reischl (1980)	Flujo Ciclónico	2.2;1.87 2.5;1.38 3.5;1.40	26.6 21.7 15.4
BGI-4 (BGI Inc.)	Blackman and Lippmann (1974); Hering (1995)	Flujo Ciclónico	4;	2.3
MSA (Mine safety Appliances Co.)	Blackman and Lippmann (1974); Hering (1995)	Flujo Ciclónico	3.5;	2
Sensidyne Model BDx 99R (sensidyne Inc.)	Blackman and Lippmann (1974); Hering (1995)	Flujo Ciclónico	3.5;	1.7
SKC Cat. No. 225-0102 (SKC Inc)	Blackman and Lippmann (1974); Hering (1995)	Flujo Ciclónico	5;	1.9
MST-Low flow rate sharp cut Impactor.	Marple et al. (1987)	Impactor Directo	2.5;1.02 10;1.11	4,10,20 4,10
Stacked Filter Unit (Corning CoStar)	Flocchini et al. (1981); John et al. (1983); Cahill et al 1990)	Filtración Selectiva	2-3	10
Stacked Filter Unit (SFU-500)	Universidad de Gent	Filtración Selectiva	2-3	10
Mini Vol Portable Sampler (Air Metrics)	Portable Sampler, E.U.A., 1999.	Filtración Selectiva	2.5; 10;	5

Como se ha visto, los equipos requieren flujos de operación específicos para que se mantengan en la cercanía del punto de corte de cada uno de ellos. Algunos equipos por esta razón presentan controladores de flujo que permiten que esta medición no varíe considerablemente. Además, cada equipo de monitoreo necesita de un particular tipo de filtros de colecta, los cuales consisten en mezclas de material fibroso o membranas plásticas que permiten la colecta de material en ellos por medio de la incrustación, la intercepción y el depósito. Dependiendo de sus propiedades físicas y químicas, estos filtros se utilizan en los diferentes equipos de muestreo y según también el tipo de análisis que se le desea hacer o la técnica a utilizar.

Las características fundamentales que los filtros deben de tener son las siguientes:

- Eficiencia de colecta de partículas.

Un filtro debe ser capaz de contener al menos el 99% de las partículas que se han acumulado en él. Esto también depende del flujo de entrada y el tamaño de la partícula.

- Estabilidad Mecánica en el Equipo.

Los filtros deben de estar bien contenidos o sellados en los diferentes portafiltros del equipo, así como bien fijos para eliminar fugas. Los filtros no deben ser quebradizos.

- Estabilidad Química.

Los filtros no deben reaccionar con ningún posible depósito, incluso cuando se mezclan con fuertes solventes de extracción, no deben absorber gases que no requieran ser colectados. En el caso de colecta de gases, la eficiencia de su colecta deberá ser de 99%.

- Estabilidad a la Temperatura

Los filtros no deberán cambiar en sus propiedades principales como la porosidad, o su estructura por la diferencia de temperaturas, tanto en el ambiente como a los niveles de la temperatura de operación de los equipos de muestreo.

- Concentraciones del Blanco.

Los filtros no deben tener variables considerables en sus componentes químicos, cuando son analizados; por esta razón se deben hacer mediciones a los filtros antes de usarse.

- Capacidad de carga y Resistencia al Flujo.

Los filtros deben soportar el paso de grandes cantidades de flujo de aire a través de ellos, así como contener un depósito considerable de material a analizar.

- Bajo costo y Disponibilidad.

Los filtros deben fabricarse consistentemente y lo suficientemente disponibles a costos razonables. Estos costos varían según el material, tamaño y la cantidad a comprar.

Los filtros más usados son los hechos de Membrana de Teflon, Fibra de celulosa, Fibra de Vidrio, Policarbonato, Cuarzo y Aluminio.

2.2 Unidad de Filtros Apilados SFU-500

Para la colección de muestras en este trabajo fue necesaria la construcción de equipos de monitoreo llamados SFU (*por sus siglas en inglés, Stacked Filter Unit*) del diseño de la Universidad de California en Davis, debido a sus características principales como son su fácil manejo, transportación y la relación entre eficiencia y bajo costo.

El SFU ha sido usado desde 1976, en la U.C. de Davis y avalado por la EPA (*Environmental Protection Agency, E.U.A.*); además es también recomendado por el Organismo Internacional de Energía Atómica para el análisis elemental de aerosoles mediante técnicas basadas en aceleradores de partículas (OIEA, 1995).

Este equipo es un colector de volumen bajo, cuyo principio consiste en la filtración selectiva, es decir, en la colecta de partículas en dos fracciones, por medio de las características de poro en los filtros de policarbonato [22].

El SFU consiste en dos filtros colocados en serie, los cuales absorben aire a partir de una bomba de vacío. Su forma de colección, por medio de su boquilla de depósito, asemeja el tracto respiratorio humano.

Las bombas utilizadas para estos equipos deben ser seleccionadas según sus características de tamaño, alta eficiencia y duración de colecta a flujos bajos, lo cual las hace ideales para aplicaciones en periodos de monitoreos largos.

El flujo del aire bombeado se ajusta mediante un rotámetro, el cual es un aparato que permite regular el flujo a través del equipo. Mientras que el tiempo de operación se conoce mediante un reloj que indica el tiempo durante el cual estuvo funcionando la unidad, conocido como horómetro. Con esto es posible calcular el volumen total del aire que ingresó a través de los filtros.

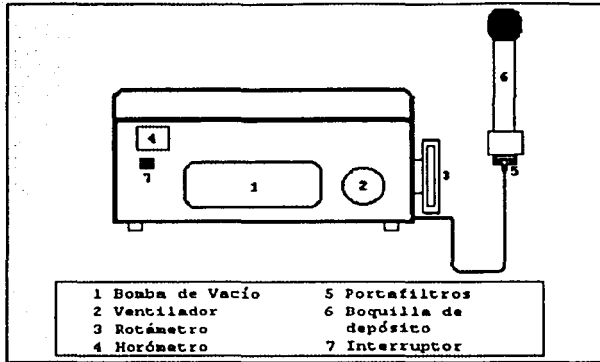


Figura 2.1. Esquema de una Unidad de Filtros Apilados (SFU).

El principio del sistema consiste en bombear aire a un flujo de 10 L/min, a través de un portafiltros, construido a su vez de dos portafiltros de policarbonato (modelos 420200 de 25 mm y 420400 de 47 mm, marca Nuclepore de C.C., Pleasanton, CA, U.S.A.). En dicho portafiltros se colocan dos filtros secuencialmente, uno de diámetro 47 mm, con poro de 8 μm y un segundo de 25 mm de diámetro con poro de 0.4 μm . La velocidad de 10 L/min, se determina a partir del punto de corte del tamaño de poro de 8 μm .

El portafiltros se conecta a la boquilla que selecciona el tamaño de las partículas para que sólo penetren aquéllas cuyo Diámetro Aerodinámico Medio (DAM) sea menor que 15 μm (PM₁₅).

La boquilla de depósito, puede variar en su diseño (longitud y diámetro), en función del tamaño de partículas que se desee capturar.

En la figura 2.2 se muestra la distribución típica de los aerosoles según su tamaño.

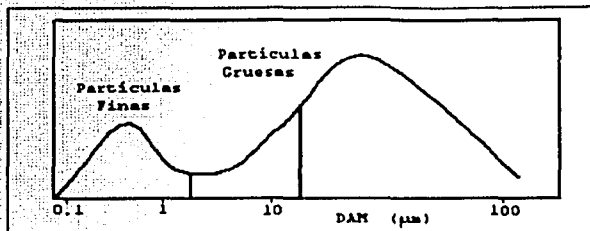


Figura 2.2. Distribución típica de aerosoles [24].

Como se observa anteriormente los equipos poseen un punto de corte característico, que varía como función de la velocidad de flujo de entrada para cierto tamaño de poro del filtro utilizado. En la figura 2.3 se muestra una gráfica con este comportamiento.

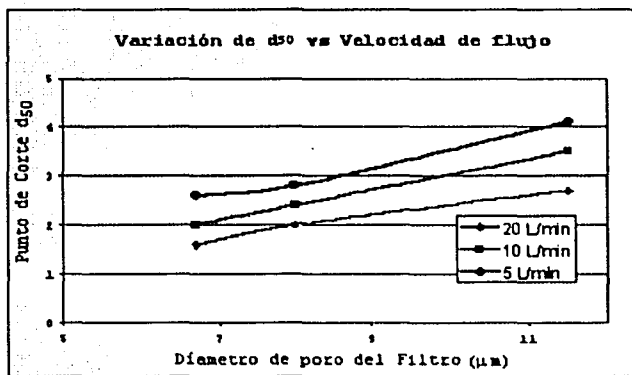


Figura 2.3. Variación del punto de corte del SFU en función del flujo de suministrado [25].

3. Técnicas de Análisis de Aerosoles.

Hasta finales de la década de los sesenta, los métodos de análisis predominantes para evaluar el material particulado y los contaminantes gaseosos presentes en la atmósfera lo constituían la titulación, la colorimetría, la polarografía y la difracción de rayos X.

Para llevar a cabo el análisis de aerosoles atmosféricos es necesario obtener muestras representativas, las cuales no deben modificar la dinámica del aerosol, ni cambiar él estado tanto físico como químico de cada una de las partículas. Por eso resulta acertado propiciar el muestreo isocinético, es decir, la succión de la muestra debe realizarse con la misma velocidad a lo largo de todo el monitoreo. Esta observación resulta necesaria debido a que en la actualidad existen técnicas analíticas con gran sensibilidad para el estudio de las partículas, mismos que se han orientado consistentemente a obtener información cada vez mejor y más precisa acerca de la composición química de los aerosoles, en particular de los antropogénicos [26]. Con el fin de desarrollar mejores procesos y tecnologías más modernas para evitar la producción de las partículas.

Estas técnicas pueden dividirse según el trato que le dan a la muestra en: destructivas y no destructivas [26].

Técnicas No Destructivas

Dentro de estas técnicas, las más utilizadas para estudiar la composición de los aerosoles son:

- Fluorescencia de Rayos X. (XRF).
- Análisis Instrumental por Activación con Neutrones. (INAA).
- Emisión de Rayos X Inducida por partículas (PIXE).

Técnicas Destructivas.

Estas técnicas se caracterizan porque su análisis comienza con la disolución de la muestra, contenida en filtros ó sustratos inorgánicos y orgánicos. Generalmente son empleadas en estudios para determinar elementos como Arsénico, Bario, Cadmio, Cobre, Cobalto, Hierro, Manganeso, Níquel, Plomo, Estroncio, Vanadio y Zinc.

Las técnicas para el análisis de aerosoles son:

- Espectroscopia de Emisión Atómica (AES).
- Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS).
- Espectroscopia de Emisión con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).

Existen otras técnicas para el estudio de aerosoles, sin embargo muchas de ellas son específicas para un compuesto o ciertos tipos de aerosoles, por ejemplo: La Espectroscopia de Masas (ICP-MS) y la Dilución de Isótopos (ID) son utilizadas para determinación de metales como Cadmio, Cobre, Manganeso y Plomo.

También es posible determinar iones mediante la técnica de análisis de aniones y cationes extraídos de agua o determinar los diferentes compuestos en los que puede estar presente el Carbono o analizar mediante otras técnicas la presencia de ciertos hidrocarburos presentes en la atmósfera [26].

3.1 Técnica Nuclear. PIXE

Uno de los principales problemas en el estudio de los aerosoles atmosféricos es la identificación de sus fuentes emisoras y las posibles contribuciones de cada una de ellas, en particular de los contaminantes en su estado elemental, al total de la masa medida. Por esta razón, su análisis debe de contar con una alta exactitud y sensibilidad.

Esto es particularmente importante cuando se efectúan análisis con técnicas multielementales, como la Emisión de Rayos X inducida por partículas (PIXE).

La técnica PIXE es un método de origen nuclear ampliamente utilizado en muchas ramas de la ciencia, una de ellas en el estudio de aerosoles, dando buenos resultados tanto en Norteamérica como en Europa.

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

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

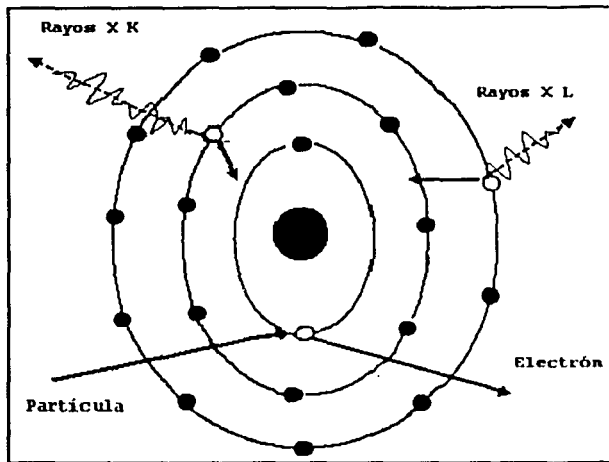


Figura 3.1. Principio físico fundamental de PIXE [27].

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

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

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

El método de PIXE resulta muy utilizado en el análisis de aerosoles atmosféricos, debido a la correspondencia particular entre el número atómico de los elementos excitados a consecuencia del bombardeo de partículas y las energías de los rayos X característicos que emiten.

El dispositivo experimental general se basa en un acelerador de partículas (en este caso, Peletrón de 3 MV), el cual produce un haz de protones, cuya energía se selecciona mediante el imán analizador. El haz incide sobre el blanco, causando las diferentes interacciones para la emisión de las radiaciones de interés según las técnicas usadas.

3.1.1 Ionización.

Uno de los fenómenos fundamentales que se debe conocer es la ionización de los átomos, la cual se refiere a que cuando una partícula con carga penetra sobre un material, produce la remoción de electrones de los átomos que componen al material. De tal forma que cuando esta partícula cargada pasa cerca de los electrones, reciben un impulso debido a la interacción Coulombiana [28]. En función de esta interacción dependerá que el electrón salga expulsado del átomo y se produzca el fenómeno llamado ionización.

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

3.1.2 Rayos X característicos

Así mismo, los fotones de rayos X característicos se producen después de la ionización, y debido a la tendencia natural de los electrones a reacomodarse y dejar al átomo en su estado de energía más bajo o base,

los electrones de niveles superiores llenarán rápidamente la vacante creada. A la energía liberada en la transición del estado excitado al estado base traducida en fotones se les conoce como rayos X característicos [27].

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

$$E_{x1} = E_x - E_i$$

Otro proceso mediante el cual puede desexcitarse el átomo ionizado es la emisión de otro electrón de capas superiores, conocido como electrón Auger. Sus energías son también características del átomo que lo emitió, por lo que dan origen a otra técnica analítica conocida como Espectroscopia de electrones Auger (AES).

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

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

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

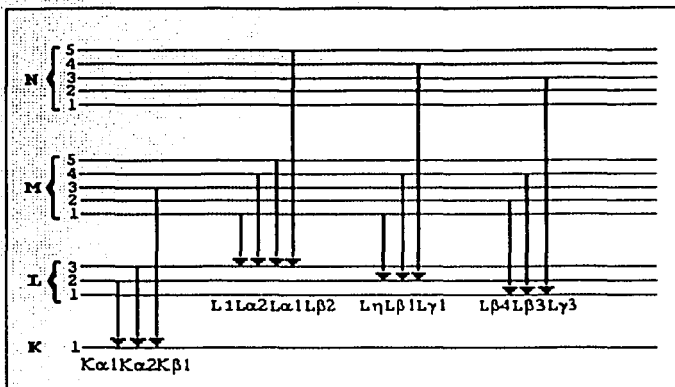


Figura 3.2. Transiciones atómicas para el análisis de PIXE [27].

En la figura 3.2 se muestra la nomenclatura llamada Siegbahn, en ella se puede observar que la máxima energía que se puede producir de un fotón de la serie K, es cuando la vacante, la ocupa un electrón libre y la correspondiente energía del fotón es entonces la energía de enlace de la capa K. Las vacantes creadas en las capas más externas debido al electrón caído en la capa K, se llenarán subsecuentemente y se emitirán los rayos característicos de las series L, M, N, etc. La energía aumenta en función del número atómico de los elementos.

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

3.1.3 Sección Eficaz de Producción de Rayos X

La sección eficaz de producción de rayos X se define como la probabilidad de producir los rayos X característicos por la incidencia de las partículas cargadas. Existen varios modelos para su predicción. Sin embargo el que ha más se acerca a los resultados experimentales es la aproximación ECPSSR [27]. La sección eficaz es una magnitud física que depende del proyectil, su energía de incidencia y del átomo específico. Para las líneas K se relaciona con la probabilidad de ionizar el átomo o sección eficaz de ionización, a través de la ecuación:

$$\sigma_{x,i} = \sigma_{i,k} \omega_k P_i$$

donde:

$\sigma_{x,i}$ = Sección eficaz de producción de rayos X

$\sigma_{i,k}$ = Sección eficaz de Ionización

ω_k = Producción de fluorescencia

P_i = Intensidad relativa a las posibles transiciones que producen radiación en la línea i.

Así mismo:

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

3.2 Instrumentación para PIXE

La instrumentación (dispositivo) puede representarse con la figura 3.3. De acuerdo al esquema, se produce un haz de partículas con energía de incidencia E_0 , colimado por un sistema electro-óptico, proveniente de un acelerador electrostático bombardea la muestra con un ángulo de incidencia θ_i con respecto a la normal a la superficie de la muestra. La muestra está compuesta por elementos $k = 1, 2, \dots, n$, con correspondiente número atómico Z_k y una concentración relativa dada por $C(Z_k)$. El número de partículas incidentes para una cierta concentración acumulada se determina con un integrador de corriente.

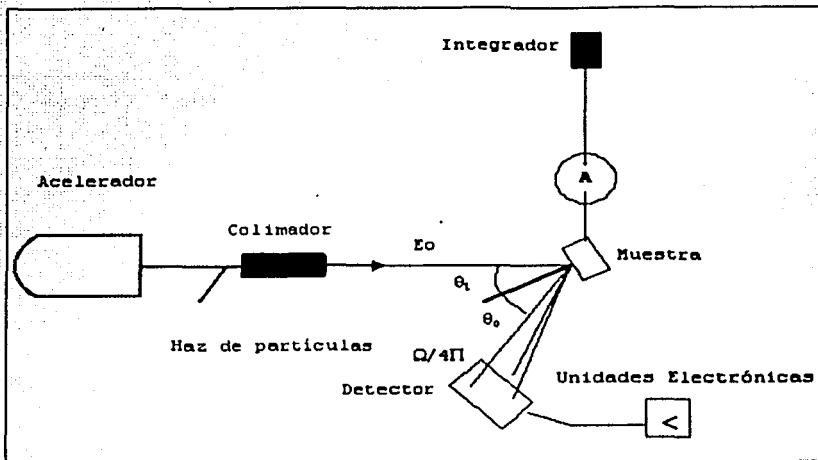


Figura 3.3. Representación esquemática del dispositivo empleado en PIXE.

Los rayos X característicos provenientes de la muestra tienen una energía $E_i(Z)$, excitados con la sección eficaz $\sigma_x(E_0)$ son registrados mediante un detector de estado sólido, del tipo Si(Li) o LEGE de alta pureza. El detector situado a un ángulo θ_0 absorbe la emisión con un ángulo sólido de $\Omega/4\pi$ y la señal en el detector se procesa con unidades electrónicas (Figura 3.4.), específicamente un preamplificador, un amplificador, un analizador multicanal y una computadora que almacena la información.

El transporte del haz que bombardea la muestra y la detección de rayos X tiene lugar en un sistema de vacío producido por bombas turbomoleculares y mecánicas. La señal captada en el detector y procesada en el analizador multicanal constituirá el espectro de rayos X como consecuencia de la superposición de los picos. Este espectro estará constituido de líneas X con intensidad variable $Y(Z)$.

Finalmente, el espectro resultante se estudia con ayuda del programa de computadora AXIL, que más adelante se explica.

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

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

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

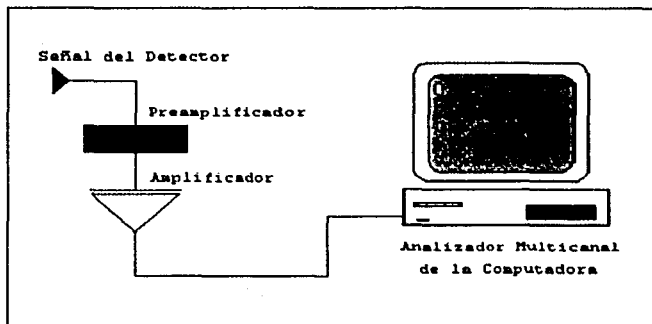


Figura 3.4. Arreglo de unidades electrónicas para el análisis con PIXE.

La cámara de irradiación está construida en acero inoxidable y se encuentra al alto vacío, hecho mediante una bomba turbomolecular, trabajando a una presión típica de 10^{-5} torr. Entre el vacío de la cámara y el detector de rayos X hay una ventana de Mylar de 12 ± 2 μm de espesor. Las muestras se montan en una regleta de aluminio, que permite colocar hasta 6 muestras por turno, y deslizable verticalmente. El diámetro del haz puede variar entre 1 mm y 5 mm, según el tipo de estudio deseado (normalmente 5 mm para los filtros obtenidos con el SFU). Para la aplicación de las otras técnicas es necesario montar otros detectores. [27]

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

3.3 Montaje de las muestras.

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

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

3.4 Calibración del sistema de detección de rayos X

El sistema de detección de rayos X se calibra mediante la irradiación con un haz de protones (con energías típicas de entre 2.0 MeV y 2.5 MeV) de patrones elementales en forma de película delgada marca MicroMatter (Deer Harbor, WA, EUA). Las películas son de un espesor aproximado de $(50 \pm 5\%) \mu\text{g}/\text{cm}^2$, depositadas sobre Mylar de 3.5 μm de espesor. Los compuestos de las películas son: Al, SiO, GaP, CuS, NaCl, KI, CaF₂, ScF₃, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Bi, CsBr, Au, Pb, Bi y TlCl. Con estos patrones se obtienen curvas de respuesta del sistema de detección (en unidades de número de fotones de rayos X de un pico particular por cada microcoulomb del haz de iones y por cada $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ del elemento en cuestión, como función de su número atómico). Los últimos cuatro se usan para una curva basada en líneas L alrededor del Pb, mientras que el resto se refiere a una curva de líneas K.

La figura 3.5, muestra una curva de sensibilidad típica para estas últimas líneas. Para obtener una curva de sensibilidad apropiada es conveniente tomar tres espectros por elemento y se calcula la media.

Un espectro característico se muestra en la figura 3.6.

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

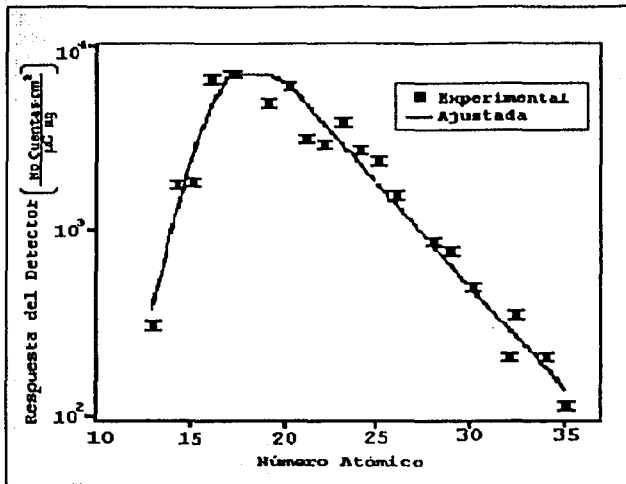


Figura 3.5. Curva de respuesta típica del sistema de detección de rayos X, en función del número atómico, para líneas K.

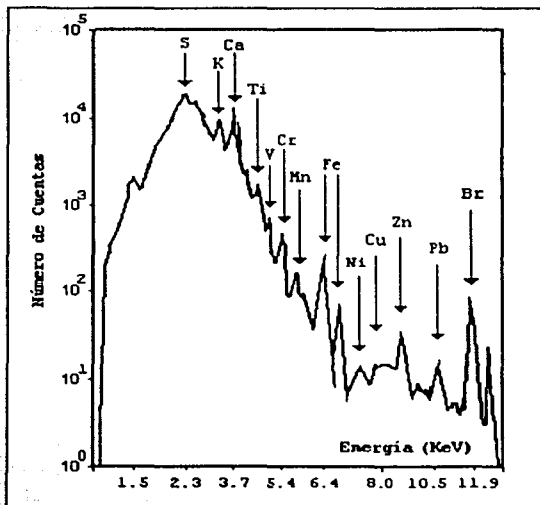


Figura 3.6. Espectro Característico de PIXE.

Existen otras técnicas analíticas, las cuales se presentan en la figura 3.7, que pueden complementar los estudios, en función del elemento que se desee cuantificar, de tal forma que es posible obtener información de la mayoría de elementos de la tabla periódica.

Por ejemplo la Retrodispersión de Rutherford (RBS), es una técnica que permite la determinación de perfiles de concentración de elementos pesados distribuidos en matrices de elementos ligeros o conocer matrices formadas por elementos ligeros (como Carbono, Nitrógeno y Oxígeno).

Mediante el Análisis con Reacciones Nucleares (NRA) y la Emisión de Rayos gamma Inducida por Partículas (PIGE), es posible determinar perfiles de concentración de elementos muy ligeros, como Litio, Berilio, Boro, Carbono, Nitrógeno, Oxígeno y Fluor. Con el análisis por detección de retrocesos elásticos (ERDA), se puede medir contenidos de Helio e Hidrógeno. Mientras que por medio del análisis por dispersión elástica de Protones (PESA), se puede determinar la presencia de Hidrógeno.

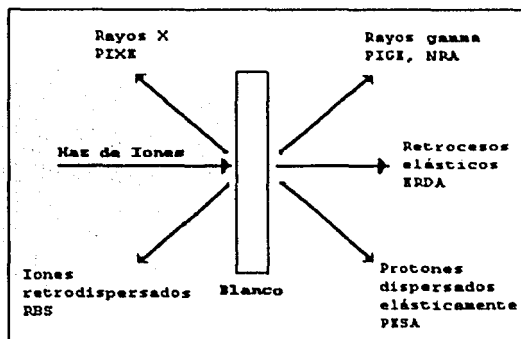


Figura 3.7. Radiaciones emitidas por un blanco para cada una de las técnicas analíticas de origen nuclear [26].

3.5 Programa AXIL

Los espectros colectados se analizan mediante el programa de cómputo QXAS/AXIL, desarrollado por el Organismo Internacional de Energía Atómica.

Con él se obtienen la deconvolución de los espectros de rayos X por dispersión de energía obtenidos por medio de (PIXE) ó de Fluorescencia de Rayos X (XRF). Esto se logra al obtener el área bajo la curva para cada pico del espectro, (de fondo continuo de rayos X y de forma aproximadamente gaussiana, visto en la figura 3.6), representado en número de cuentas, en una localización particular de energía para cada elemento. Es decir, permite establecer el fondo del espectro para que el área bajo cada pico sea sólo la que corresponde al elemento en cuestión. También es posible seleccionar una región en particular para determinar sólo los posibles elementos identificados en la muestra.

Además, permite hacer un ajuste de la radiación de fondo de rayos X, mediante la resta de un espectro de un filtro sin exponer o blanco, de tal modo que se obtenga una corrección.

4. Desarrollo Experimental

El desarrollo experimental llevado a cabo en el Instituto de Física de la UNAM, para la construcción del equipo SFU, consistió en los siguientes aspectos principales;

- Ensamblaje del Equipo de Muestreo
 - Calibración del Equipo de Muestreo
 - Colecta de Muestras para el Equipo de Muestreo
-
- **Ensamble del Equipo de Muestreo**

Este periodo consistió primeramente en la búsqueda de accesorios necesarios para la construcción del equipo debido a que algunos de ellos no son elaborados en el país. Por esta razón se consultaron diferentes compañías fabricantes de bombas de vacío, conexiones plásticas, rotámetros, ventiladores, etc. Debe considerarse el tipo de material, su diseño y desde luego el aspecto económico.

El primer accesorio a conseguir y con base en el cual se seleccionaron los demás, fue la bomba de vacío, la cual debía de manejar un intervalo de flujo de operación de 5 L/min a 15 L/min, trabajando durante tiempos consecutivos de 24 horas (tiempo de muestreo oficial para la colecta de partículas, según la US-EPA) y tener dimensiones relativamente pequeñas, para poder ser transportada fácilmente a los diversos sitios de muestreo.

Mediante los anteriores requerimientos principales de uso, para el equipo SFU a elaborar, se consiguió la Bomba de cabeza doble de tipo Air Cadet® Vacuum Pressure Pumps, elaborada por la Marca Cole Parmer Internacional, que es fácilmente portátil, además de que su cavidad única minimiza el espacio muerto y evita que quede atrapado aire. Sus características y especificaciones principales son:

Bomba de Vacío. Modelo P-07530-60

Motor tipo 1/45 hp, TEFC (115 VAC, 60 Hz, 1.7 Amps)

Dimensiones (L x W x H) = 10½" x 4" x 5½"

Capacidad Máxima de Flujo de entrada: 25.5 L/min

Intervalo de Ruido: 76 dB(A)

Presión Máxima: 1.22 atm.

Cabeza NORYL® -(Reg TM general Electric Co.)

Diafragma de nitrilo.

Válvulas de TEFLON® -(Reg TM E.I. Dupont de Nemours & Co.) resina PTFE.

Tubos de Vinilo y Nivel de bronce.

Tamaño de Conexión; Manguera tipo Barb de 3/8".

Precio: \$2,770 MN (Catálogo Cole Parmer año 2000)

De igual forma se seleccionó el rotámetro, que debería trabajar en un intervalo de 0 a 20 L/min y con un tamaño no mayor que 20 cm. Con estos requerimientos se escogió el rotámetro de Teflón 03216-50 con válvula estándar de la marca *Cole Parmer Internacional*, que presenta las siguientes características:

Dimensiones (L x W x H) = 6 ½" x 14" x 14"

Material de recubrimiento: Aluminio

Material de válvula y ensamble: Teflón

Material del tubo de flujo: Vidrio de Borosilicato.

Material de la esfera: Zafiro

Incertidumbre: ± 2% en toda la escala

Temperatura de Operación: de (-26 a 65)°C

Presión Máxima: 6.80 atm.

Precio: \$2,020 MN (Catalogo Cole Parmer año 2000)

Además de la bomba de vacío, se seleccionaron con especial cuidado, las cajas de plástico de tipo pescador con dimensiones (en cm) de 50 x 25 x 30, en donde debido a su tamaño, fueron fácilmente acomodados y fijados

todos los accesorios del equipo (bomba de vacío, horómetro, ventilador y el sistema eléctrico).

Después se ensamblaron las mangueras de polipropileno (material poco quebradizo, flexible y duradero bajo condiciones ambiente) a los diversos accesorios del equipo. Este ensamblaje debe de hacerse de manera muy precisa, para evitar cualquier tipo de fugas de aire que afecten el flujo absorbido del equipo. Esto puede ocurrir, principalmente entre las conexiones de polipropileno y los demás accesorios, como la bomba de vacío y el rotámetro.

El tercer paso fue llevar a cabo la instalación eléctrica del equipo mediante una conexión en paralelo, de tal forma que se asegure que tanto la bomba como el ventilador apague y encienda al mismo tiempo, además del horómetro, el cual resulta fundamental para conocer el tiempo de muestreo real, a consecuencia de los posibles apagones de luz en la zona de monitoreo.

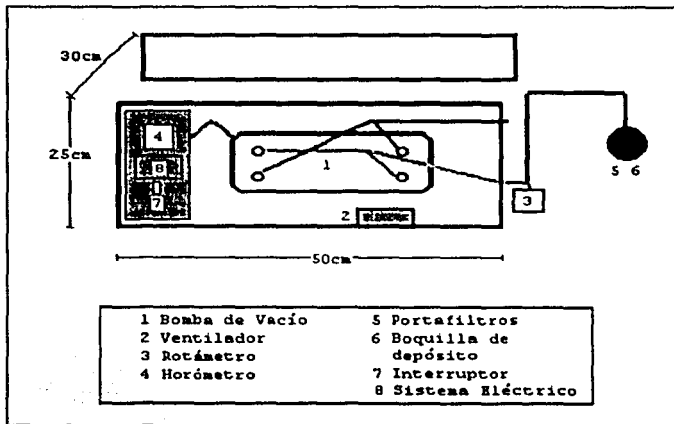


Figura 4.1 Equipo SFU. Vista Superior.

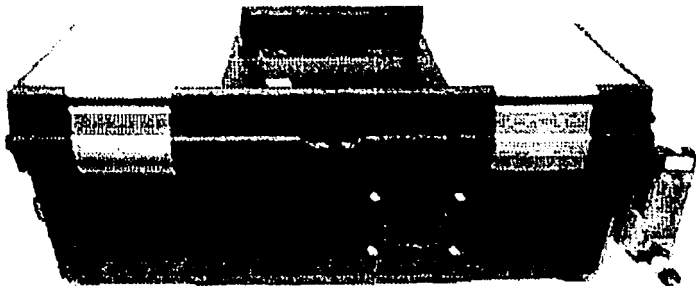


Figura 4.2 Unidad de Filtros Apilados, SFU-IF

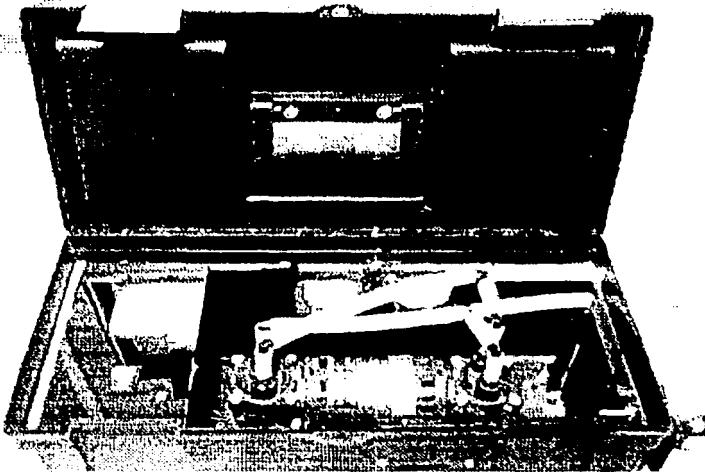


Figura 4.3. Unidad de Filtros Apilados (SFU-IF) Vista Interior.

Además se construyó un nuevo tipo de boquillas de colecta, las cuales además de simular el tracto respiratorio humano, garantizan que el flujo absorbido se comporte de manera laminar. Esto se logra eliminando las fluctuaciones del viento absorbido mediante la fórmula [23]:

*Longitud de la boquilla de depósito (cm) = 3.67 * Flujo requerido (L/min)*

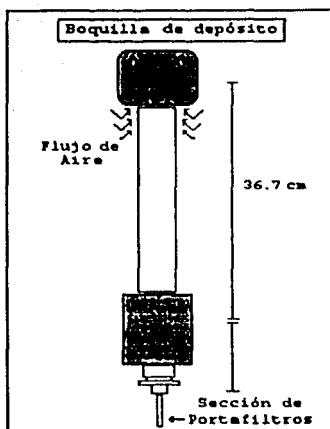


Figura 4.4 Boquilla de depósito

Las boquillas de colecta, para el equipo SFU-IF, fueron elaboradas con materiales, como Polietileno de alta densidad y Nylon. En la figura 4.4, se muestran las dimensiones seleccionadas.

De lo anterior es posible obtener un estimado del costo de un equipo de Muestreo tipo SFU, el cual se indica en la tabla 4.1

Tabla 4.1. Estimado de Costos del Equipo SFU

Accesorio	Precio (\$)
Bomba de Vacío	2,770
Rotámetro	2,020
Ventilador	200
Horómetro	180
Partes Eléctricas	150
Conexiones Eléctricas	250
Mangueras de Polipropileno	150
Otros	150
Mano de Obra	1,000
Total	6,870

• **Calibración del Equipo de Muestreo**

Al elaborar estos equipos fue necesario tener un conocimiento exacto de la cantidad de flujo volumétrico real que penetraba a través del equipo, para lo cual fue necesario hacer una calibración sobre estos equipos.

La calibración de dichos equipos se efectuó mediante un medidor de flujo de marca McMillan Co., E.U.A.) Modelo 110 Flo-Meter, el cual fue conseguido para dicha evaluación y cuenta con certificado trazable al NIST (*National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, EUA*).

Por medio de este equipo, se midió el flujo, llamado para este experimento como flujo real, a diferentes magnitudes de flujo del equipo de muestreo, simulando las condiciones de monitoreo, para obtener la curva de calibración de cada equipo. Este procedimiento se efectuó varias veces para obtener un resultado más exacto en su medición. Además, es necesario hacer un ajuste de presión, debido a que el equipo calibrador está fabricado para trabajar a una atmósfera de presión, a diferencia de las 0.77 atmósferas de la Ciudad de México.

Ejemplo:

Flujo de Equipo B1	Corrida No. 1	Corrida No. 2	Corrida No. 3	Corrida No. 4	Corrida No. 5	Promedio (L/min)	Incertidumbre (L/min)
0	0	0	0	0	0	0	0
5	8.1	7.7	7.8	8.1	8	10.3	5.6 E-03
10	13.2	13.2	13.4	13.4	13.3	17.3	1.7 E-03
15	17.5	17.4	17.6	17.6	17.7	22.8	2.2 E-03
20	21.0	20.6	20.7	20.8	20.9	27.0	4.2 E-03
25	23.2	23.1	23	23.1	23.2	30.0	1.2 E-03

La incertidumbre fue calculada mediante una desviación estándar corregida, la cual caracteriza la variabilidad de los valores obtenidos, es decir, su dispersión alrededor de la media. A partir del anterior procedimiento se obtuvo la figura No.4.5., que muestra el comportamiento del flujo real del equipo No.1 en función del flujo leído en el equipo de calibración, mismas que presentan un ajuste polinomial con cuadrados mínimos.

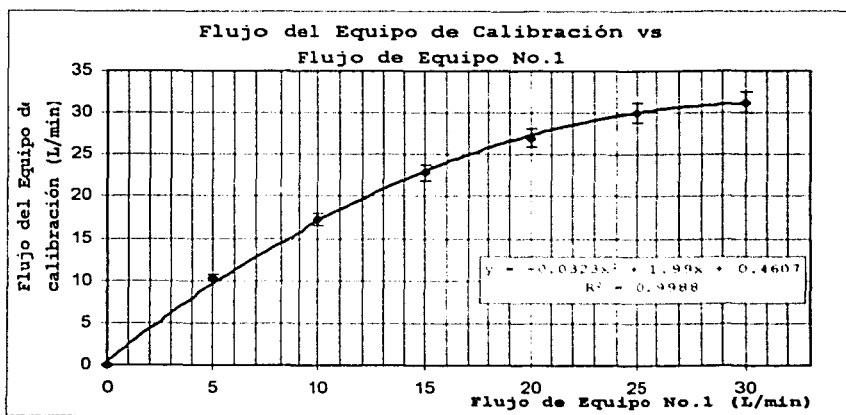


Figura No.4.5. Calibración de equipos SFU-500.

• **Colecta de Muestras para el Equipo de Muestreo**

Una vez calibrado equipo de muestreo, lo siguiente es comenzar con la colecta de muestras. Para ello es necesario seguir una metodología de colecta de los filtros a exponer. Lo primero fue seleccionar un lugar de muestreo. Para este experimento se contó con el apoyo del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA-UNAM), situado dentro de Ciudad Universitaria. Esta zona se caracteriza por estar rodeada de casas habitación con relativamente baja circulación vehicular.

Para llevar a cabo la colecta de muestras se deben tomar en cuenta varios aspectos, como la ubicación de las unidades, el tipo de filtros adecuados para el análisis con PIXE, la medición de las masas de los filtros, su almacenamiento y transporte, la colecta propiamente dicha y la descarga de los portafiltros.

Ubicación de las unidades

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

Como ya se explicó, las SFU funcionan con corriente alterna, 120 V/60 Hz.

Al seleccionar el sitio de muestreo, y para efectuar un correcto monitoreo, se le asigna una clave de cuatro caracteres, para la identificación posterior de los filtros expuestos en ese lugar.

Selección y preparación de los filtros

Los criterios para la selección de los filtros de policarbonato fue en función de sus propiedades, como son la distribución uniforme de tamaño de poro, su superficie lisa, transparente y delgada así como su bajo carácter higroscópico. Además, a que con ellos se pueden trabajar diferentes técnicas como la OA (Absorción Óptica), OM (Microscopia Óptica), SEM (Espectroscopia Electrónica de Barrido), XRF (Fluorescencia de Rayos X) y PIXE (Emisión de Rayos X Inducida por partículas).

La Tabla 4.2. muestra las características de los filtros utilizados en la colección de los aerosoles atmosféricos.

Tabla 4.2. Propiedades de los filtros utilizados.

	Fracción gruesa	Fracción fina
Diámetro	47 mm	25 mm
Tamaño de poro	8µm	2.5µm
Material del filtro	Policarbonato	Policarbonato
Espesor	2.5µm	2.5µm
Marca y modelo	Nuclepore 111114	Nuclepore 110607

En cuanto a la preparación de los filtros, se sigue el procedimiento descrito a continuación.

Medición de la masa de los filtros

Para esta etapa se emplea una electrobalanza Ohaus, modelo 200GD, con resolución de 10 µg. La balanza debió haberse encendido al menos una media hora antes de comenzar a medir las masas, para que se estabilice. Cada seis meses se efectúa una calibración de la balanza, según el método propuesto por el fabricante. Para ello se utilizan pesas clase 1 de 10 g y 30 g.

Los filtros se extraen de la caja en la cual vienen empacados por el fabricante utilizando pinzas metálicas. Debe señalarse que la cara brillante del filtro es donde se depositarán las partículas. Cada filtro, antes de introducirse en la balanza, se expone a una irradiación con partículas alfa emitidas por una fuente de ^{210}Po (cuya intensidad es de $1.5 \mu\text{Ci}$), con una rejilla de policarbonato entre el filtro y la fuente. Lo anterior se realiza para eliminar la carga electrostática en los filtros. Después se introduce el filtro en la electrobalanza, se cierran las puertas de ésta, y se aguarda alrededor de 1 min hasta que se estabiliza la lectura. Una vez medida la masa del filtro, se anota en la bitácora y se monta el filtro dentro de la sección adecuada del portafiltros.

Debe tenerse el cuidado de colocar un soporte de polipropileno (25 mm de diámetro) debajo del filtro que contendrá la fracción fina, para lograr que el depósito sobre él sea uniforme.

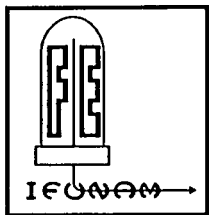
Dependiendo del estudio específico del que se trate, cada uno de los filtros tiene una clave que lo identifica, correspondiente al lugar de muestreo y número del monitoreo, además de la clave del portafiltros, donde fue asignado. Por cada caja de filtros utilizada es conveniente guardar uno limpio de la misma caja, usado como referencia, es decir como blanco.

También es conveniente tener información de filtros solamente expuestos en el lugar de muestreo, es decir, sin que absorban flujos de aire, utilizados como referencia del lugar, a manera de blancos de campo.

Almacenamiento y transporte del portafiltros.

El portafiltros tiene una tapa que impide la exposición directa del filtro al exterior.

Los portafiltros cargados se guardan en cajas de plástico selladas herméticamente (cajas de Petri). Al guardar el filtro, es necesario incluir la hoja de registro de los filtros (figura 4.6). En la hoja se escribe también el nombre del sitio donde se expondrán los filtros, incluyendo su clave. Dependiendo del sitio donde se tome la muestra, probablemente existe una persona encargada de recibir el portafiltros para llevarlo al sitio e instalarlo. En la bitácora del laboratorio se anota la fecha y hora de entrega por parte del responsable, junto con la clave del portafiltros y la clave del sitio



**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 Portafiltros

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 esfera)

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

Operador _____

Figura 4.6. Hoja de registro para un portafiltros.

Colección de la muestra

El operador de la unidad debe extraer el portafiltros, retirar cuidadosamente la tapa, y conectarlo a la parte inferior de la boquilla, sujetándolo con una banda de hule. Debe anotar la hora de inicio del muestreo en la hoja de registro y escribir también la lectura inicial del reloj del SFU. Entonces, se enciende la unidad y se ajusta el flujo mediante la válvula del rotámetro, hasta que se tenga la lectura de 10 L/min (Cabe señalar que este flujo puede variar según el experimento a realizar). Este flujo se escribe en la hoja de registro.

Además, se toma nota de la situación meteorológica del inicio, así como de cualquier situación peculiar. También se escribe el nombre del operador. Al terminarse el período de muestreo, el operador debe verificar cuál es el flujo en el rotámetro y anotarlo en la hoja de registro.

El tiempo de monitoreo es variable; para este estudio se utilizó un lapso de tiempo de 24 h, como lo indican organismos internacionales (por ejemplo, la *Environmental Protection Agency, EPA, E.U.A.*), para el caso de aerosoles atmosféricos.

Después, se apaga la unidad, se retira el portafiltros, colocando su tapa e introduciéndolo en su caja protectora. Se anota la hora final del muestreo y cualquier situación anómala.

Para la devolución de los filtros expuestos al Instituto de Física, debe efectuarse teniendo gran cuidado en que la hoja de registro contenga todos los datos necesarios. En la bitácora del laboratorio se registra la fecha y hora de recepción, así como el nombre de las personas que entregan y reciben.

Descarga de los portafiltros

Los filtros expuestos se retiran en un lapso no mayor a tres días desde su devolución.

Para ello, se extraen del portafiltros, comenzando por la fracción fina, cuya masa se mide en la electrobalanza sin exponerlo a la radiación alfa de la fuente de ^{210}Po . Después de medir su masa se almacena el filtro en una caja de Petri limpia, debidamente etiquetada (con el número del filtro y la etiqueta del color correspondiente al sitio de muestreo). A continuación, se retira el filtro con la fracción gruesa y se mide su masa, ya sin exponerlo a la radiación alfa de la fuente de ^{210}Po . Igualmente, se guarda en una caja de Petri limpia, con su etiqueta. Las cajas con los filtros se almacenan en una gaveta limpia, para proceder a su análisis en el acelerador de partículas.

Con esto se finaliza las pruebas de validación del equipo SFU-IF y el procedimiento de colecta de aerosoles.

5. Resultados y Discusión.

Los resultados obtenidos en este estudio fueron divididos de acuerdo con los siguientes puntos obtenidos.

- Comparación de colecta de muestras con Equipos de Muestreo
- Análisis de muestras mediante la técnica de PIXE

- Comparación de colecta de muestras con Equipos de Muestreo

Para poder llegar a la conclusión de que el equipo funciona, fue necesario comparar sus lecturas con equipos SFU-500 de la Universidad de California en Davis (UCD), mediante resultados de colecta de muestras a partir de análisis gravimétricos.

Éste consiste en obtener la concentración en PM_{15} , PM_{10} y $PM_{2.5}$ según el tipo de estudio que se haya realizado.

(Para este estudio se utilizaron unas boquillas que permitieran un estudio de PM_{15} y $PM_{2.5}$.) Esto se logra a partir de los datos de: Volumen absorbido (V_{abs}) obtenidos con la diferencia de los flujos tanto inicial (F_i) y final (F_f) debidamente corregidos mediante las gráficas de calibración de cada equipo construido (F_{ic}) y (F_{fc}), durante cierto tiempo de monitoreo (T), generalmente de 24 horas, como ya se explicó. Con la diferencia de masa obtenida de la masa del filtro anterior (M_i) y posterior (M_f) al muestreo, mediante las ecuaciones:

Diferencia de Masas

$$M_f = M_f - M_i \quad (5.1)$$

Flujo Promedio Corregido

$$F_{PC} = (F_{fc} - F_{ic}) / 2 \quad (5.2)$$

Volumen absorbido

$$V_{abs} = F_{PC} / T \quad (5.3)$$

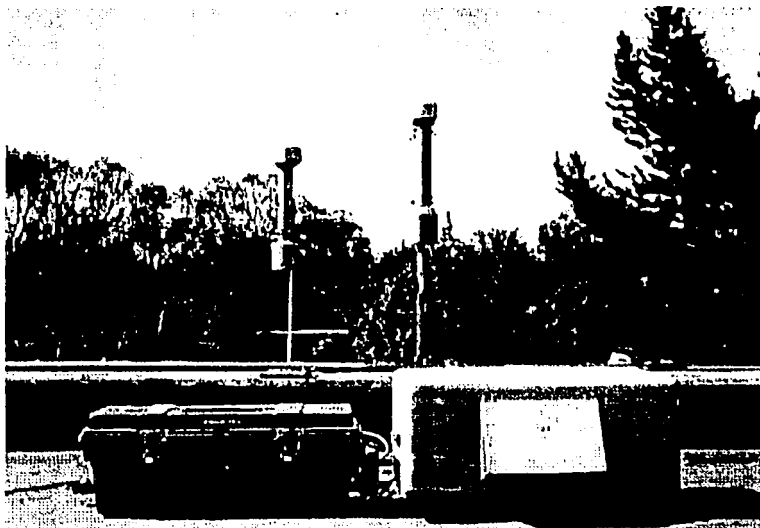


Figura 5.1. Comparación de equipos de colecta *in situ*.

A partir de la comparación del equipo No. 1 y un equipo de referencia (UCD), se obtuvieron los resultados para partículas finas, gruesas y PM_{15} que muestran las figuras 5.1 a 5.3.

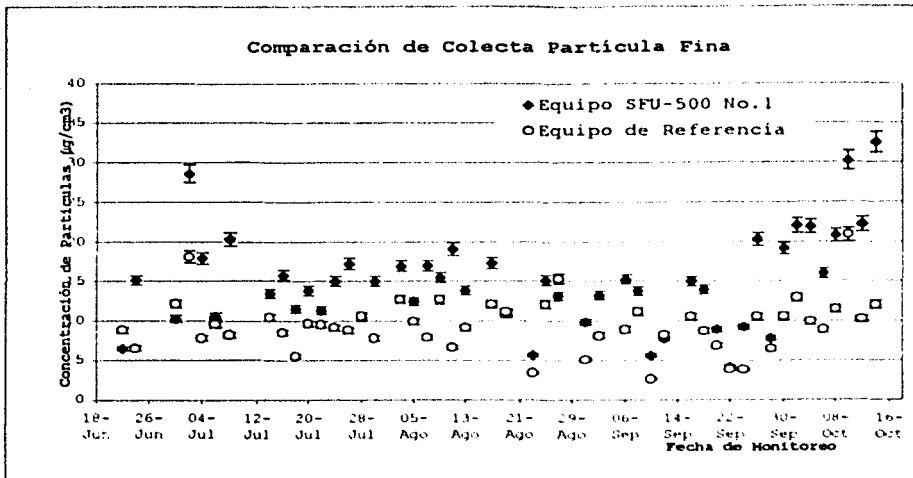


Figura 5.2. Comparación de análisis gravimétrico para particula fina.

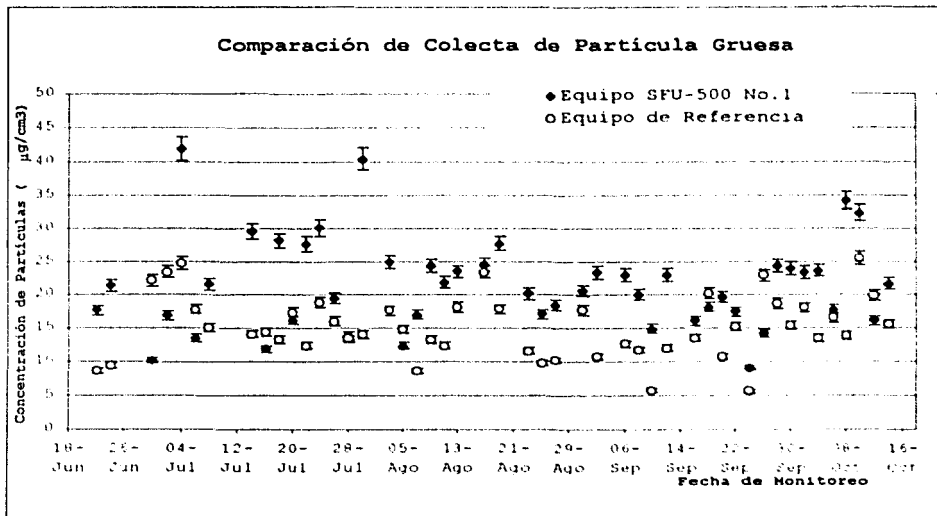


Figura 5.3. Comparación de análisis gravimétrico para particula gruesa.

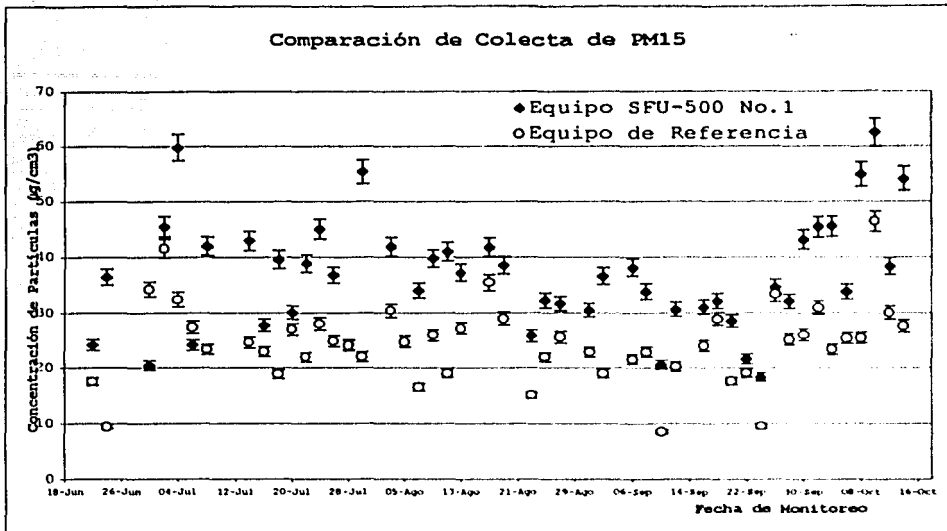


Figura 5.4. Comparación de análisis gravimétrico para PM₁₅

• **Análisis de muestras mediante la técnica de PIXE**

Los filtros son montados en marcos donde pueden entonces analizarse. Primero se analiza un filtro limpio, con el fin de hallar contaminantes en el material y determinar la forma de la radiación de fondo. A continuación se irradia el resto de los filtros, colectando los espectros y guardándolos en un disco flexible de 3.5 ". La energía del haz de protones es la misma que la usada para obtener la curva de respuesta. Debe anotarse en la bitácora el número del filtro y la carga acumulada, así como el nombre del o los espectros colectados para ese filtro. Debe vigilarse que las corrientes de haz no excedan los 15 nA, pues se corre el riesgo de quemar los filtros.

Cálculo de Concentraciones Elementales.

En términos generales los espectros de rayos X por dispersión de energía consisten en picos aproximadamente Gaussianos correspondientes a cada una de las líneas de emisión características de cada átomo, que componen a cada muestra estudiada.

Estos picos se encuentran superpuestos con un fondo continuo de radiación. Para obtener la cantidad o intensidad de los rayos X registrados en cada línea de emisión presentes en el espectro, se debe proceder a sustraer el fondo de radiación e integrar el número de cuentas de cada pico, es decir, las áreas de cada pico de rayos X, con sus respectivas incertidumbres.

Esto lo efectúa el programa de cómputo QXAS/AXIL, desarrollado por el Organismo Internacional de Energía Atómica. Con él se obtienen las áreas de cada pico de rayos X, con sus respectivas incertidumbres por medio del método de mínimos cuadrados no lineales, una función continua al fondo de radiación y funciones aproximadamente gaussianas a los picos. Las áreas se convierten entonces en contenidos elementales (en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, del elemento) usando la carga integrada y la curva de respuesta del sistema de detección. Aquí mismo se incluye el volumen bombeado durante la toma de la muestra para calcular el contenido por cada metro cúbico de aire, considerando el área total del filtro. La siguiente expresión relaciona todas estas variables:

$$C_i = \frac{N_{X,i} A}{K Q V} \quad (5.5)$$

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

Para el caso de las muestras que contiene los elementos Titanio y Vanadio, con números atómicos 22 y 23 respectivamente, es necesario hacer una corrección para obtener el número de fotones $N_{X,i}$, debido a que en los espectros obtenidos se traslapan los picos de las K_{β} del Vanadio y la K_{β} del Titanio, mediante la siguiente ecuación:

$$N_{V,K\alpha} = N_{V,K\alpha,Medido} - 0.1427N_{Ti,K\alpha}$$

en que $N_{V,K\alpha}$ es el número real de fotones de la línea K_{α} de V captados por el detector, $N_{V,K\alpha,Medido}$ es el número de fotones en el pico dentro del espectro correspondiente a la energía de la de V y $N_{Ti,K\alpha}$ es el número de fotones registrados para la línea K_{α} de Ti. El factor 0.1427 proviene del cociente K_{β}/K_{α} para el Ti.

Para facilitar el trabajo se usa una hoja de cálculo del programa Microsoft Excel.

Para esta parte del trabajo experimental se contó con filtros expuestos en la zona occidente del país, en particular Manzanillo, Colima.

El análisis de un filtro de fracción fina se muestra en la tabla 5.1., donde sus símbolos siguen la nomenclatura utilizada en la ecuación 5.5.

Tabla 5.1. Filtro. (CC25-MO-1, No.Espectro 6122841).

Número Atómico	Ω	K.	Nx, \pm	C. filtro ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Área (cm^2)	Masa (μg)	Volumen (m^3)	Conc. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Incertidum. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
15	250	17.61	3500	0.7948	15.90	12.6405	26.75	0.4726	5.09E-05
16	250	46.86	50498	4.3106	15.90	68.5568	26.75	2.5632	5.90E-04
17	250	78.08		0	15.90	0	26.75	0	
19	250	110.86	8587	0.3098	15.90	4.9275	26.75	0.1842	4.67E-06
20	250	143.87	7904	0.2197	15.90	3.4950	26.75	0.1307	2.43E-06
21	250	117.50		0	15.90	0	26.75	0	
22	250	112.43	1076	0.0383	15.90	0.6088	26.75	0.0228	2.82E-07
23	250	85.12	4921.5	0.0348	15.90	0.5539	26.75	0.0207	3.42E-06
24	250	90.99	745	0.0328	15.90	0.5209	26.75	0.0195	2.85E-07
25	250	77.54	297	0.0153	15.90	0.2437	26.75	0.0091	1.46E-07
26	250	59.80	14672	0.9813	15.90	15.6074	26.75	0.5835	3.87E-05
27	250	50.45		0	15.90	0	26.75	0	
28	250	43.39	284	0.0262	15.90	0.4164	26.75	0.0156	4.46E-07
29	250	31.96		0	15.90	0	26.75	0	
30	250	25.55	37	0.0058	15.90	0.0921	26.75	0.0034	1.61E-07
31	250	17.43		0	15.90	0	26.75	0	
32	250	14.62		0	15.90	0	26.75	0	
34	250	6.48		0	15.90	0	26.75	0	
35	250	4.99	21	0.0168	15.90	0.2678	26.75	0.0100	2.40E-06

Incertidumbres Experimentales.

Los factores que influyen principalmente en la incertidumbre final del resultado son:

- Espesor de los patrones de películas delgadas.
- Carga acumulada.
- Área de los filtros.
- Estadística de los picos (raíz cuadrada del número de fotones en el pico).

Los cálculos de concentraciones requieren una evaluación de la incertidumbre típica combinada. Para este caso, las cantidades de entrada son independientes, es decir, no existe alguna correlación entre ellas.

Así, la incertidumbre típica combinada se obtiene mediante la combinación de las incertidumbres típicas de las cantidades originales

y alguna relación funcional entre ellas, de la cual se obtiene una nueva cantidad.

La incertidumbre típica de y , donde y es la estimación del mensurando Y , y por tanto el resultado de una medición, se obtiene al combinar apropiadamente las incertidumbres típicas de las estimaciones de entrada x_1, x_2, \dots, x_n . Donde la incertidumbre típica se denota por $U_c(y)$. De tal forma se obtiene la siguiente ecuación conocida como Ley de Propagación de la Incertidumbre. [29]

$$U_c(y) = \left(\sum (\partial f / \partial x_i)^2 U^2(x_i) \right)^{1/2}$$

En la cual f es la función y y cada una de las x_i , es una incertidumbre típica evaluada.

Los datos obtenidos para el periodo de Junio a Julio del 2001, correspondientes a Manzanillo, Colima, son los siguientes:

Para las partículas finas o $PM_{2.5}$, se registraron las concentraciones mostradas en la Tabla 5.2. También se muestra en numero de repeticiones de estos elementos durante el monitoreo de 16 días.

Tabla 5.2. Concentración de $PM_{2.5}$ para la zona centro de Manzanillo, Colima.

Número Atómico	Repeticiones	Concentración promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Incertidumbre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
15	16	0.3762	3.06E-04
16	16	0.9526	1.12E-03
19	16	0.0520	5.13E-06
20	16	0.0666	7.23E-06
22	16	0.0056	2.92E-07
23	16	0.0435	5.38E-06
24	16	0.0080	5.54E-07
25	16	0.0030	2.15E-07
26	16	0.1641	4.46E-05
28	16	0.0059	7.59E-07
29	4	0.0015	2.66E-07
30	16	0.0047	9.81E-07
35	12	0.0027	2.03E-06

Mientras que para la fracción gruesa, los resultados aparecen en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Concentración de Fracción Gruesa para la zona centro de Manzanillo, Colima.

Número Atómico	Repeticiones	Concentración promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Incertidumbre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
15	1	0.0605	5.15E-06
16	16	0.2551	1.41E-05
17	16	0.6355	3.70E-05
19	16	0.2294	1.05E-05
20	16	0.5714	5.35E-05
22	16	0.0402	8.74E-07
23	16	0.0295	6.23E-07
24	13	0.0070	8.32E-08
25	16	0.0181	4.16E-07
26	16	1.1759	2.14E-04
28	2	0.0049	1.10E-03
29	1	0.0018	6.66E-08
30	15	0.0072	4.43E-07
35	16	0.1356	3.96E-05

De tal forma que para determinar la concentración de las partículas PM_{10} , mostradas en la tabla 5.4., fue obtenida mediante la suma de las dos tablas anteriores y nuevamente propagando la incertidumbre.

Tabla 5.4. Concentración de las partículas PM_{10} , para la zona centro de Manzanillo, Colima.

Número Atómico	Repeticiones	Concentración promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Incertidumbre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
15	16	0.4366	3.06E-04
16	16	1.2077	1.12E-03
17	16	1.2711	5.23E-05
19	16	0.2814	1.17E-05
20	16	0.6380	5.40E-05
22	16	0.0458	9.21E-07
23	16	0.0730	5.42E-06
24	16	0.0150	5.60E-07
25	16	0.0211	4.68E-07
26	16	1.3400	2.18E-04
28	16	0.0107	1.10E-03
29	4	0.0033	2.74E-07
30	16	0.0120	1.08E-06
35	16	0.1383	3.96E-05

Con esto se ha concluido el análisis elemental de los filtros.

En cuanto a la discusión que se puede obtener a partir de los anteriores resultados, se pueden citar las siguientes observaciones:

Entre las principales características para la selección de un equipo de colecta para llevar a cabo un muestreo atmosférico se deben tomar en cuenta; el requerimiento de espacio, la capacidad de colección requerida, servicios auxiliares requeridos, medidas de seguridad que se deberán tener con el equipo, así como el mantenimiento al que deberá ser sometido dicho equipo y el costo total del mismo.

Estas circunstancias hacen difícil la toma de decisión para la elección de un equipo colecta, en este caso para partículas suspendidas. El Equipo SFU cumple satisfactoriamente estos puntos.

Con las anteriores evaluaciones aplicadas al Equipo SFU-500 (SFU-IFUNAM), desarrollado por el Departamento de Física Experimental de la UNAM, se puede decir que el equipo a pesar de tener ciertas diferencias en sus mediciones con respecto al Equipo SFU-500 de la Universidad de California (reconocido en este estudio como equipo de referencia), cumple para los propósitos requeridos para el muestreo de aerosoles atmosféricos, en particular para partículas PM_{15} , PM_{10} y $PM_{2.5}$.

Debe tomarse en cuenta que las gráficas de calibración para cada equipo construido fueron hechas recién elaborados los equipos, es decir, con sus accesorios nuevos, y por tanto operando con la mayor eficiencia posible, en particular la bomba de vacío; sin embargo se espera que a medida que se sigan utilizando estos equipos para monitoreo, su eficiencia disminuya. Por ello será necesario hacer una nueva calibración del volumen absorbido por el equipo, al final del monitoreo, para hacer ajuste y así no sobrevaluar el flujo de operación. Con esto se podrían obtener concentraciones menores a las reales.

Un factor importante en el procedimiento de muestreo resulta el hecho de colocar los equipos, tanto el SFU-FE como el de referencia con el mismo flujo real de operación, debido a que según la cantidad de flujo absorbido, pueden almacenar diferentes tamaños de partícula o inclusive que sólo absorban partículas de cierta masa.

También se puede esperar que, como los equipos de referencia poseen una bomba de vacío con mayor potencia (1/4 hp) con respecto a los SFU-FE, no varíen tanto en la magnitud de los intervalos de flujo. Mientras que los SFU con bombas de vacío menores (1/8 hp), presenten intervalos de flujos iniciales y finales, mayores (del orden hasta de 9 L/min).

Es por eso quizá que en los equipos SFU-FE, se obtengan mayores concentraciones que en los equipos de referencia, pues al disminuir el flujo, la concentración de partículas se sobre estima.

Si bien en los primeros muestreos se puede observar que el SFU-500 de física experimental sobrevalúa el volumen, al transcurrir el tiempo de operación de los equipos, en el análisis gravimétrico existe la desventaja de que sólo captan alrededor del 75% de las partículas captadas por medio de los equipos de referencia. Por esta razón debe ser necesario dar el mantenimiento adecuado a las bombas de vacío, debido a que sus gomas o empaques, pueden presentar coartaduras y roturas. Por esta razón deben ser sustituidas; operación que sólo costaría \$300 pesos más, sumados al costo total del equipo. Además de una extensa evaluación del estado en el que se encuentran otras partes del equipo como las mangueras de conexión, el sistema eléctrico, los portafiltros, las mangueras del equipo al portafiltros, etc. Esta situación, no obstante, es común para cualquier tipo de equipos de muestreo.

Es necesario seguir adecuadamente los pasos para llevar a cabo la colecta de partículas atmosféricas, debido a que cada etapa puede representar la acumulación de cierto error experimental, causante de un porcentaje considerable de error en el muestreo.

Por otro lado se obtuvieron concentraciones de partículas PM_{10} y $PM_{2.5}$, así como las concentraciones de elementos más pesados que el magnesio, mediante la técnica de PIXE, para otra región de interés, como es la zona de Manzanillo, Colima, que presenta concentraciones altas de ciertos contaminantes, por ejemplo azufre, principalmente en la fracción fina, ocasionadas generalmente por fuentes antropogénicas, como puede ser la presencia de una planta termoeléctrica en las inmediaciones de la ciudad.

También existe la presencia en considerables concentraciones de Hierro, tanto en la partícula fina como en la gruesa, debida en su mayoría a fuentes naturales como el suelo y en menor medida a fuentes antropogénicas, como pueden ser plantas de acero, de incineración, y por el uso de aceites combustibles.

Los valores de concentración de Calcio y Potasio, presentes en la fracción gruesa principalmente, también son debidos al suelo presente en el sitio de monitoreo. Mientras que las altas concentraciones de Cloro tanto en la fracción fina como en la gruesa, es debida a los aerosoles de origen marino.

Por otro lado en la fracción fina, como en la gruesa también existe presencia considerable de Fósforo, debido a que en las inmediaciones del lugar, existen tierras de cultivo, que pueden ser tratadas o atendidas por la industria química de fertilizantes.

Se encuentra además la presencia en la fracción fina de elementos como; Bromo y Vanadio, lo cual representa un factor inequívoco de la gran cantidad de combustible utilizado (como combustóleo) en ciertos procesos industriales de la ciudad y fuentes móviles.

6. Conclusiones

Uno de los contaminantes que requieren mayores esfuerzos en su investigación son los aerosoles atmosféricos, los cuales producen efectos nocivos en la salud humana, lluvia ácida, daño a edificios y monumentos, además de falta de visibilidad. Dentro de sus dimensiones más perjudiciales, son las menores a $10\ \mu\text{m}$, también llamadas PM_{10} , debido a que son capaces de penetrar el tracto respiratorio humano, formando su depósito en él.

Como ya se mencionó, es necesario conocer más acerca de los aerosoles atmosféricos, en particular de su composición, tamaño y concentración.

Sin embargo, debido al alto costo y dificultad de obtención de equipos capaces de evaluarlos, es necesario el desarrollo de equipos que funcionen de manera adecuada, con los cuales sea posible conseguir información valiosa para su caracterización. Siguiendo esta dinámica es necesario desarrollar tecnología mexicana, o propia que permita satisfacer los esfuerzos hacia la investigación. En este caso, para obtener información acerca de los contaminantes particulados presentes en el territorio nacional. También tiene el fin de no depender de tecnología extranjera, situación que en nuestro país ha adquirido dimensiones adversas.

Los equipos SFU han sido utilizados desde hace más de 20 años para estudios de investigación, obteniendo a partir de ellos gran información acerca de los aerosoles atmosféricos, considerando además que representan equipos de fácil manejo y bajo costo total.

Además, otra de las características por las cuales estos equipos pueden seguir utilizándose es que en ellos las partículas menores a $2.5\ \mu\text{m}$, o bien llamadas $\text{PM}_{2.5}$, son directamente evaluadas en la fracción fina del portafiltros de los SFU.

Razón suficientemente válida debido a la próxima implementación de la Norma oficial mexicana para partículas $\text{PM}_{2.5}$.

En cuanto al desarrollo de los equipos SFU en el Instituto de Física, después de haber realizado las evaluaciones se puede decir que:

Si bien los equipos SFU elaborados en el IF-UNAM no cuentan con certificaciones oficiales, mucho menos de la US-EPA, es posible obtener de sus filtros información importante a partir de técnicas como PIXE (Emisión de Rayos-X Inducida por protones). Y otras más como son la OA (Absorción Óptica), OM (Microscopía Óptica), SEM (Espectroscopia Electrónica de Barrido, XRF (Fluorescencia de Rayos-X).

Para análisis gravimétricos no es conveniente el empleo de este tipo de equipos debido a que captan un poco más del 75% de las partículas colectadas por el equipo de referencia, es decir, no existe una alta eficiencia de colecta debido a la sobre evaluación del flujo absorbido durante la operación. Sin embargo, para el análisis elemental estos equipos presentan una buena confiabilidad.

Los equipos SFU-IFUNAM son equipos confiables para la evaluación de aerosoles atmosféricos, en tiempos de operación continuos de 24 hrs. durante monitoreos no mayores a 6 meses en su duración. Después de finalizado este tiempo es conveniente dar mantenimiento a sus partes principales, en particular a la bomba de vacío. Con esto podría trabajarse por otros 6 meses; sin embargo, es necesario volver a hacer la curva de calibración del volumen real de aire absorbido del equipo.

Se recomienda el uso de estos equipos, con alta confiabilidad de rendimiento en cuanto a la captación de partículas, para un tiempo de operación total correspondiente al equivalente a 2 meses de muestreo continuo. A partir de este tiempo de muestreo se cree que las eficiencias de los intervalos de volumen absorbido representan ya, considerables pérdidas en su magnitud que podría propiciar que sólo se estén captando partículas con cierto diámetro aerodinámico medio.

Por otro lado, el aspecto económico representa un factor fundamental para poder llevar a cabo la construcción de estos equipos, debido a que sólo en el costo de éstos, se estaría ahorrando por lo menos un 60%, con respecto al precio de un equipo semejante encontrado en el mercado industrial. Factor que en nuestro país resulta muy importante.

Además representan ser equipos de fácil transportación y fácil manejo para cualquier lugar al que se requieran ser instalados, para llevar a cabo alguna evaluación de estos contaminantes.

Así pues, es posible decir que el equipo SFU-IF desarrollado en este trabajo presenta una buena respuesta, que permite encontrar resultados aceptables para la caracterización de un monitoreo de aerosoles atmosféricos.

Este trabajo fue desarrollado como una alternativa práctica, pero no por eso poco eficiente para obtener información en particular en cuanto a la caracterización de los aerosoles atmosféricos de la Ciudad de México y otros lugares de interés donde sea requerida la evaluación de dichos contaminantes. Ejemplo de esto es el trabajo desarrollado en el Puerto de Manzanillo, Colima.

REFERENCIAS.

- [1] Stern Arthur.
Air Pollution Vol I-VII (Academic Press, E.U.A., 1986).
- [2] American Association for the Advancement of Science Air Conservation (E.U.A., 1968)
1991
- [3] Heinke W. Gary, Henry J. Glynn.
Ingeniería Ambiental (Prentice Hall, México, 1999).
- [4] Seinfeld John H.
Contaminación Atmosférica. Fundamentos Físicos y químicos (Mc Graw Hill, España, 1978).
- [5] Donn, William
Meteorology (Mc Graw Hill, E.U.A., 1965).
- [6] Licht William.
Air Pollution Control Engineering. Basic Calculations for Particle Collection (Marcel Dekker, E.U.A., 1980).
- [7] Ness Shirley
Air Monitoring for Toxic Exposures (Van Nostrald Reihold, E.U.A., 1991).
- [8] Parker C. Reist.
Aerosol Science and Technology (Mc Graw Hill, E.U.A., 1993).
- [9] Masters M. Gilbert
Introducción to Enviromental Engineering and Science (Prentice Hall, E.U.A., 1991).
- [10] Paredes G. Rosario
Tesis de Licenciatura (Facultad de Ciencias, UNAM, México, 1996).
- [11] Hocken B. Martin.
Handbook of Chemical Technology and Pollution Control (Academia Press, E.U.A., 1998).
- [12] Spurny Kretoslav R.
Aerosol Chemical Processes in the Enviroment (Lewis Publishers, E.U.A., 2000).
- [13] Shapiro Barry A, Harrison Ronald A, Trout Carole A.
Aplicaciones Clínicas de la Terapéutica Respiratoria. (La prensa medica mexicana, México, 1987).
- [14] Chow Judith C.
Journal of the Air & Waste Management Association. Volumen(45), E.U.A., (1995).

[15] Lockerham G. Lorris, Shane S. Barbara.
Basic Enviromental Toxicology, (CRC Press, E.U.A., 1994).

[16] Patnaik Pradyot
A Comprensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances
(Van Nostrald Reihold, E.U.A., 1992).

[17] Spedding D.James.
Enviromental Toxicans Humans Exposures and their Health Effects (Morton
Lippmann, E.U.A., 1992).

[18] Casarett S. Doulls
Toxicology, The Basic Science of Poissons. (Mc Graw Hill, E.U.A., 1996).

[19] Perry H. Robert
El Manual del Ingeniero Químico. (Mc Graw Hill, México, 1992).

[20] Bounicore Anthony, Davis Wayne.
Air Pollution Engineering Manual (Van Nostrand Reihold, E.U.A., 1992).

[21] Bravo A.H., Sosa E.R., Torres J.R.
Los Criterios y Metodologías para medir la Calidad del Aire.
"La Contaminación Atmosférica en México, sus causas y efectos en la
Salud". (Comisión Nacional de Derechos Humanos, México, (1992).

[22] Cahill A. Thomas, Elred A. Robert, Feeney Patrick, Beveridge
Peter, Kent L. Williamson.
The Stacked Filter Unit Revisited. Air Quality Group, Crocker Nuclear
Laboratory University of California, Davis, CA 95616 (E.U.A., 1979).

[23] Cahill A. Thomas.
Manual on Aerosol Analysis Via Stacked Filter Units. Air Quality Group,
Crocker Nuclear Laboratory University of California, Davis, CA 95616.
(E.U.A., 1979).

[24] Godish Thad.
Indoor Air Pollution Control (Lewis Publishers, E.U.A., 1989).

[25] Cahill A. Thomas, Elred A. Robert, Barone J., Ashbaugh L.
Ambient Aerosol Sampling with Stacked Filter Units. Air Quality Group,
Crocker Nuclear Laboratory University of California, Davis, CA 95616.
(E.U.A., 1979).

[26] Spurny Kretoslav R.
Analytical Chemistry of Aerosols (Lewis Publishers, E.U.A., 1999).

[27] Miranda M. Javier.
Técnicas Analíticas de Origen Nuclear: Un Curso Introductorio
(Instituto de Física, UNAM, México, 1996).

[28] Johansson S.A., Campbell J.L.
PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis (John Wiley and Sons,
Chichester, 1988).

[29] Miranda M. Javier.
Evaluación de la Incertidumbre en los Datos Experimentales (Instituto
de Física, UNAM, México, 2001).

REFERENCIAS ADICIONALES

Schnoor Jerald.
Environmental Modeling. Fate and Transport of Pollutants in Water, Air
and Soil. (John Wiley, E.U.A., 1996).

Hopke Phillip.
Receptor Modeling for Air Quality Management (Elsevier, Netherlands,
1991).

Heck Ronald, Farrauto Robert.
Catalytic Air Pollution Control, Comercial Technology (Van Nostrand
Reihold, E.U.A., 1995).

Lodge Jr. James
Methods of Air Sampling and Analysis (Lewis Publishers, E.U.A., 1989).

Berezkin Viktor, Drugov Yuri.
Gas Chromatography in Air Pollution Analysis (Elsevier, Germany, 1991).

Corbitt A. Robert.
Standard Handbook Enviromental Engineering. (Mc Graw Hill, E.U.A.,
1990).

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

Keith Lawrence H. , Walker Mary M.
Handbook of Air Toxics, Sampling, Analysis and Properties (Lewis
Publishers, E.U.A., 1995).

Cahffl, T.A., Eldred R.A., Feeney P.J., Beveridge P.J., Wilkinson L.K.
The Stacking Filter Unit Revisited. Trans. AWHIA (1990).

Bird J.R., Williams Jamie S.
Ion Beams for Materials Analysis (Academic Press, San Diego, 1989).

Johansson, S.A.E, Campbell J.L.
PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis (john Wiley and Sons,
Chichester, 1988).

Feldman, L.C. y Mayer, J.W.
Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis (North Holland, New York, 1986).

Crespo Sosa, Ihali
Tesis de Licenciatura. (Facultad de Química, UNAM, México, 1997).

Morales Pérez, María de los Ángeles
Tesis de Licenciatura. (Facultad de Química, UNAM, México, 1997).

<http://www.epa.gov>

<http://www.proinco.net/staff/mogens/cambioglobal/atmosfe2.html>

<http://www.unescoeh.org/manual/html/atmosfera2.html>

<http://club.telepolis.com/euyin/respira.htm>