



Universidad Autónoma de Puebla
Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”

Análisis del depósito atmosférico y caracterización experimental de partículas suspendidas en la Ciudad de México

Tesis presentada por

Paula Montserrat Crespo Barrera

para obtener el grado de

**Maestría en Ciencias
(Física)**

Dirigida por

Dr. Edilso Francisco Reguera Ruíz

y

Dr. Enrique Sánchez Mora

Puebla, México

Octubre 2017

©2017 - Paula Montserrat Crespo Barrera

Derechos Reservados

Agradecimientos

Primero quiero agradecer a mi familia, a esa con la que nací, pues gracias a ellos -a lo que son y lo que no- he aprendido a trazar mi camino y a seguir adelante porque sé que siempre tendré su amor, su apoyo y su confianza en mí y en que lograré cumplir todas mis metas sin pasar por encima de nadie. Gracias mamá, papá y hermanos, los amo siempre.

Agradezco infinitamente a Rodrigo, mi colega y compañero de vida, por acompañarme estos dos años que ha durado el posgrado; sin él habría pasado muchas horas sin comer y sin disfrutar de sobremesas que hacían que olvidara, por un momento, el estrés de terminar los análisis y escribir una tesis. Sin todo su amor, paciencia, ayuda y comprensión este proceso final habría sido un suplicio. Te amo.

Quiero agradecer a mis amigos más antiguos (literal): a Diana y Angie por ayudarme a entender que las cosas pueden ser distintas y que “distinto. está bien; a Rolo porque siempre es un apoyo y una chispa de alegría en mi día a día a pesar de la distancia. A los amigos que gané a lo largo de la Maestría pues aunque las barreras culturales fueran grandes, supimos salvarlas con una polita. A mis amigos jóvenes, los «protofísicos», por compartir conmigo tantas horas de felicidad y risas. Al IFO porque, a pesar del tiempo, siempre está en mi corazón. A Obed y Lucero que han apoyado este proyecto con su paciencia y ahora caminan a mi lado.

Definitivamente agradezco de forma infinita al Dr. Edilso Reguera, quien ha apoyado mis ideas y siempre ha sido un ejemplo de solidaridad y trabajo arduo. Estoy satisfecha de trabajar junto a un gran hombre que sigue sus ideales. De igual forma, agradezco al Dr. Enrique Sánchez porque sus correcciones y observaciones mejoraron la calidad de este trabajo.

De forma especial agradezco al Dr. Alfredo Herrera, siempre será un placer haber asistido a sus clases y mucho más satisfactorio es saber lo grande que es como persona. Siempre lo recordaré con alegría y como un gran ejemplo; ha sido un gusto trabajar con Usted.

Agradezco al IFUAP por aceptar mi trabajo de tesis y apoyar el avance de la ciencia; cada hora que pasé entre sus paredes me han ayudado a desarrollar mi entendimiento y comprensión del mundo que me rodea. Agradezco también a todo el equipo del Laboratorio de Nanotecnología y Materiales Funcionales del CICATA por su desinterés y disposición para

resolver todas y cada una de mis dudas, en especial a la Dra. Donaji, a la Dra. Cecilia, el Dr. Manuel, a la Mta. Greter, al Mto. Frank, a Erwin, Arely y Miguel Ángel. Y a todos los chicos del laboratorio con los que he compartido un café en los momentos de más estrés.

Al SIMAT, en especial a la M. en I. Olivia Rivera Hernández, titular de la Subdirección de análisis del SIMAT y a Miguel Sánchez Rodríguez, titular de la Subdirección de Monitoreo por permitirme el acceso a los filtros de la REDMA.

Al CONACyT por el apoyo a través del programa nacional de posgrados de calidad.

Finalmente, pero no menos importante, agradezco a Fidel y a la revolución cubana pues sin ambos, hoy no estaría siguiendo el camino por el que voy.

Los científicos pueden describir los problemas que afectarán el medio ambiente basándose en la evidencia disponible. Sin embargo, su solución no es la responsabilidad de los científicos, sino de la sociedad en su totalidad.

Mario Molina (1943- a la fecha). Ingeniero químico mexicano y premio Nobel en 1995 por ser uno de los descubridores de las causas del agujero en la capa de ozono.

Análisis del depósito atmosférico y caracterización experimental de partículas suspendidas en la Ciudad de México

Resumen

En esta tesis se hace un estudio de la contaminación ambiental, tomando en cuenta los factores que intervienen en las emisiones de los contaminantes en forma de partículas. Se estudia también el comportamiento de estas partículas desde el punto de vista físico, para entender cuáles son los factores que intervienen en su dinámica y, por consiguiente en su distribución en la atmósfera.

Posteriormente, se describen las consecuencias de la contaminación de la atmósfera y cómo influye ésta -negativamente- en todas las actividades que rodean al ser humano: desde su salud hasta sus construcciones. Aunado a esto se revisan las leyes que se han implementado en diferentes países, incluido México, para regular las emisiones de estos contaminantes.

La parte experimental de esta tesis busca hacer una descripción química de estas partículas; se hace uso de cinco técnicas distintas para este proceso (FRX, XPS, DRX, IR, EDS-SEM) para tener una caracterización completa, tanto de los elementos que forman a estas partículas, como de los compuestos que forman entre ellas.

Atmospheric deposit analysis and experimental characterization of suspended particles on Mexico City

Abstract

In this thesis an study of the environment pollution is made, taking into account the main factors that affect the emissions of the pollutants in form of particles. Also the behaviour of these particles is studied, from a physical point of view, in order to comprehend which are the factors that influence their dynamic and, as a consequence, in their distribution among the Earth's atmosphere.

Later, the consequences of air pollution are described and their negative influence in all human activities from health to buildings. Added to this, a look over of the laws that have been created on different countries, including Mexico, to control the emissions of pollutants are revised.

The experimental section of this thesis is made in order to make a full chemical description of these particles. Five different techniques are used (FRX, XPS, DRX, IR, EDS-SEM) to accurate a complete characterization that includes the elemental and the compounds composition.

Índice general

1. La contaminación de la atmósfera	3
1.1. La atmósfera. Características y composición natural	3
1.2. La contaminación del aire	6
1.2.1. Contaminación por gases y vapores	8
1.2.2. Remoción de contaminantes gaseosos	12
1.2.3. Contaminación por partículas suspendidas	14
1.2.4. Otros contaminantes del aire	14
1.3. Contaminación por partículas suspendidas	15
1.3.1. Origen de esta contaminación	17
1.3.2. Propiedades físicas de las partículas suspendidas	19
1.3.3. Composición química de las partículas suspendidas	22
1.3.4. Mecanismos de remoción de las partículas suspendidas	24
1.4. Efectos de la contaminación ambiental	25
1.4.1. Contaminantes y sus principales efectos en la salud humana y animal	25
1.4.2. Efectos en el medio ambiente	27
1.4.3. Otros efectos: reducción de rango visual y daño a edificios	33
1.5. Muestreo del aire contaminado por partículas suspendidas	34
1.5.1. Normas internacionales, estándares y legislación	36
1.5.2. Red de monitoreo nacional y sus normas	36
1.6. Técnicas de estudio de la contaminación por partículas suspendidas	37
1.6.1. Técnicas de análisis de muestras	37
2. Breve descripción de los modelos matemáticos de contaminación de aire y deposición de contaminantes	43
2.1. Física de la contaminación del aire	45
2.1.1. Ecuación de continuidad	45
2.1.2. Ecuación de energía termodinámica	46
2.2. Propiedades de fluido	47
2.3. Deposición seca	49
2.4. Modelo HYSPLIT	50

3. Parte experimental	52
3.1. Lugares de recolección y toma de muestras	52
3.2. Extracción de las partículas capturadas en el filtro	56
3.3. Técnicas de análisis	57
3.3.1. Fluorescencia de rayos X (FRX)	58
3.3.2. Difracción de rayos X (DRX)	59
3.3.3. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	61
3.3.4. Infrarrojo (IR)	63
3.3.5. Microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de energía dispersiva (EDS-SEM)	65
4. Resultados y discusión	67
4.1. Resultados del modelo HYSPLIT	67
4.1.1. Análisis estadístico	75
4.2. FRX	77
4.3. DRX	83
4.4. XPS	93
4.5. FTIR	99
4.6. SEM-EDS	106
4.6.1. EDS	115
Bibliografía	128

Introducción

Muchos estudios se han realizado en todo el mundo con el fin de predecir el comportamiento físico de las partículas suspendidas en el aire pero sin caracterizar químicamente a las partículas suspendidas en el aire; este aspecto es importante para el desarrollo de modelos matemáticos que predigan el comportamiento físico de dichas partículas mientras están suspendidas en el aire. Sabemos que muchos factores son los que influyen en el destino de éstas y que muchos de ellos son tan difíciles de predecir como el clima mismo; sin embargo, el estudio y comprensión de la físico-química de los contaminantes abre el camino no sólo a nuevas investigaciones sino al complemento de dos ciencias que, por sí solas, son incompletas para la comprensión total de un problema tan complejo.

La contaminación ambiental, lejos de ser un problema reciente, tuvo una notable presencia durante el apogeo de la Revolución Industrial y, como no se le prestó atención en sus inicios, las consecuencias las estamos viviendo ahora. De forma natural, los contaminantes se distribuyen en todo el globo gracias a las corrientes de aire y el viento, produciendo una mezcla de contaminantes regionales con contaminantes continentales; ésto hace que la normatividad internacional respecto a las emisiones sea obligatoria pues todos sufrimos las consecuencias de la contaminación generada por nuestros países vecinos.

Más allá de ser un problema político-legislativo, la contaminación también es un problema social que debe ser atacado desde varios frentes y uno de ellos es la ciencia.

En esta tesis se hace una exploración del problema ambiental, tomando en cuenta los factores que influyen en la emisión y dispersión de los contaminantes en la atmósfera y, aunque no se hace un análisis matemático, se pone en manifiesto la cantidad de variables que son necesarias para tener un modelo completo o, al menos, lo más cercano a la realidad. La caracterización química de las partículas suspendidas en la atmósfera es una de las piezas que faltan para completar el estudio completo de la contaminación y, aunque muchos

estudios se han hecho al respecto, los modelos matemáticos ponen en manifiesto la falta de las consideraciones químicas al darle más importancia al tamaño de las partículas que a las reacciones químicas que hacen que esas partículas crezcan bajo determinados patrones.

El objetivo principal de este trabajo es caracterizar a las partículas suspendidas para entenderlas y, en un futuro, poder contribuir al desarrollo de herramientas matemáticas que ayuden a predecir y/o evitar problemas de contingencias ambientales. Además, como es bien sabido, la contaminación del aire no sólo afecta al medio ambiente, sino también a los seres humanos (y seres vivos en general) que respiramos ese aire; los índices de mortalidad y mortandad están creciendo junto con la contaminación, convirtiéndose en un problema de salud pública que exige la mano firme y veráz de la ciencia para contrarrestar sus graves efectos.

Como objetivos secundarios en el trabajo de investigación, se incluye el aprendizaje de diferentes técnicas de análisis de materiales para, no sólo comprender el funcionamiento de los equipos, sino lograr una interpretación correcta y certera de los datos. La parte experimental es la parte más importante de este trabajo y es en lo que se dedicó más tiempo, tanto de trabajo, como en la escritura de esta tesis.

Este trabajo incluye un capítulo dedicado a la contaminación ambiental donde se tratan problemas de emisión, dispersión y sedimentación de los contaminantes, así como los efectos en el medio ambiente, en la salud humana y en la infraestructura; dentro del primer capítulo también se incluyen las normas nacionales e internacionales vigentes (hasta antes de la salida de EE.UU. del acuerdo de París) para el control de contaminación. En el segundo capítulo se describen las zonas de muestreo y el inicio de la parte experimental; se describen las técnicas de análisis utilizadas y se menciona brevemente la interpretación de los datos de cada técnica. En el capítulo final se presentan los resultados y la discusión de los mismos; se presentan los espectros, patrones de difracción y micrografías que se obtuvieron, así como las tablas y gráficas que se hicieron para el análisis de dichos datos.

Capítulo 1

La contaminación de la atmósfera

En este capítulo se hace una introducción a la naturaleza de la atmósfera terrestre y se abordan las generalidades de la contaminación del aire, dando un trato especial a la contaminación por partículas suspendidas. Se enlistan las fuentes emisoras de estos contaminantes así como las consecuencias de la exposición prolongada tanto en la salud de seres vivos como en el medio ambiente e, incluso, en las construcciones realizadas por el hombre. Se analizan las propiedades físicas y químicas de las partículas suspendidas y los factores que influyen en su comportamiento; se describen los procesos mediante los cuales estos contaminantes son removidos de la atmósfera.

Las últimas dos secciones están dedicadas al proceso de muestreo y las normas vigentes en la Ciudad de México para el monitoreo de la calidad del aire; éstas se comparan con las normas de otros países. También se incluyen las técnicas más usuales en el análisis de dichas muestras y una breve explicación de cada una, considerando su principio físico y funcionamiento de los equipos utilizados.

1.1. La atmósfera. Características y composición natural

La Tierra está constituida por tres zonas cuya densidad decrece conforme disminuye la acción del campo gravitatorio [1]: geósfera, hidrósfera y atmósfera. La primera es la que corresponde a la parte sólida, la segunda a la parte líquida y la tercera, a la gaseosa; respecto a su composición, la geósfera es la más heterogénea, seguida de la hidrósfera, compuesta por agua líquida que contiene material disuelto y disperso en ella, y finalmente la atmósfera, que contiene principalmente N_2 y O_3 pero no son sus únicos componentes.

La parte líquida incluye a los océanos, ríos, lagos, lagunas y mantos subterráneos; todos éstos constituyen el 70 % de la superficie terrestre y contribuyen de forma predominante en su naturaleza física y química [1]: influyen sobre los cambios de clima y regulan los contenidos de O₂ y de CO₂, por citar algunos.

La atmósfera es una capa gaseosa, invisible e inodora, que cubre la superficie terrestre. Los gases que la forman son principalmente nitrógeno, oxígeno, argón y muchos gases traza¹ (vapor de agua, dióxido de carbono, metano, ozono) [2] [3]. Los tres primeros gases, son los **gases fijos** en la atmósfera; es decir, que el número de moléculas de cada gas dividido por el número total de moléculas de aire seco, no cambia de forma sustancial con el tiempo o el espacio [2] a pesar de que las características de la atmósfera (temperatura, presión y densidad del aire) cambian con la altitud; representan el 99 % de la composición total de la atmósfera. Sin embargo, a pesar de tener dos constituyentes principales, las características de la atmósfera están lejos de ser homogéneas; varían con la altura, latitud, estación del año, radiación solar, etc. [1] y, a su vez, las concentraciones de las especies gaseosas en ésta tampoco varían de forma uniforme. Estos cambios en las características de la atmósfera ayudan a definir sus capas y la división que se adapta más a los estudios de contaminación es la que toma en cuenta las variaciones de la temperatura con la altura y aunque, en términos estrictos, la atmósfera tiene una altura de 2000 km, el concepto de temperatura sólo tiene sentido por debajo de los 150 km debido a la cantidad de moléculas presentes por unidad de volumen [1].

Las capas que conciernen a esta tesis se encuentran por debajo de estas alturas y son en las que nos enfocaremos: alrededor de los 50 km se encuentra la capa que contiene el 90 % del ozono terrestre: la *estratósfera*; esta capa es de especial interés para el estudio de la contaminación porque el transporte de contaminantes ocurre en esta región [4]. La *estratósfera* es una capa donde no hay precipitaciones ni remoción de contaminantes de forma que las partículas que llegan a ella pueden permanecer ahí hasta más de un año [1].

La primera capa es donde ocurren todos los fenómenos del clima y donde se concentra la mayor cantidad de contaminantes, es conocida como *tropósfera* y es la más cercana a la superficie terrestre. Contiene el 80 % de la masa total de la atmósfera [2] [3] y abarca de los 8 (en los polos) a los 18 km (en el ecuador) de altura, dependiendo de la latitud [5] y la época del año, presentando alturas mayores en verano que en invierno [1]. Sufre cambios

¹Los gases traza son aquellos cuya concentración es menor al 0.0001 % [1].

con la altura debidos a la diferencia de temperatura entre el aire cercano a la superficie (calentado por la radiación solar visible y UV) y la Tierra, que reemite la radiación absorbida [1]. Tiene muy poca capacidad de absorber energía solar y depende de la transferencia de energía con el suelo para mantener su temperatura, de forma que ésta decrece conforme aumenta la altura. En esta capa, las fuerzas de fricción de la superficie y el perfil de temperatura influyen en la dinámica de las masas de aire y en el movimiento de los contaminantes y, en este sentido, la tropósfera también se divide en capas: la *capa límite* que tiene un kilómetro de altura y el resto es la *tropósfera libre* [1].

La capa límite es influenciada por la superficie terrestre y responde a ella en una escala temporal de una hora o menos [6] y, aunque ésta influye sobre el resto de la tropósfera, lo hace en una escala de tiempo superior. En esta capa la temperatura cambia significativamente durante el día y la noche; estos cambios, especialmente los ocurridos entre los trópicos y los polos, provocan el movimiento de las masas de aire [7]. Cuando el aire se mueve, la temperatura de éste se ve modificada debido a los cambios en la presión local; el cambio de temperatura afecta la humedad relativa porque la saturación de la presión de vapor del agua tiene una alta dependencia hacia la temperatura [8]. Además, las masas de aire juegan un papel fundamental en la distribución de las especies químicas en la atmósfera y también se encargan de redistribuir la energía solar por toda la Tierra; sus movimientos están gobernados por la fuerza de gravedad, los gradientes de presión y la fuerza de Coriolis [5].

Debajo de 1 km, es decir, muy cerca a la superficie terrestre, el flujo horizontal es modificado por la fuerza de fricción con la superficie, dando pie al proceso de erosión del suelo, que abordaremos más adelante. En cuanto a los movimientos verticales, están determinados por el balance entre la fuerza de gravedad y la producida por los gradientes de presión; son este tipo de movimientos los que favorecen a la formación de nubes cuando aumenta la humedad relativa.

Ambos movimientos de aire son cruciales en el transporte y creación de fenómenos de contaminación y, si no hubiera movimiento, la concentración de contaminantes podría aumentar dramáticamente [1] de forma local. El transporte vertical desde la superficie hasta la región entre la tropósfera y la estratósfera (la *tropopausa*) transcurre en 3 meses [5] pero si la partícula es mucho más ligera que el fluido en el que ésta se mueve, la partícula será empujada hacia arriba debido a la *fuerza de empuje*, que es la fuerza ejercida por un objeto dada por la diferencia entre la fuerza debida a los gradientes de presión y la gravedad.

1.2. La contaminación del aire

La ciencia que se encarga de estudiar la contaminación es, en parte, la química ambiental pero no sólo abarca la química de los contaminantes, también se enfoca en el comportamiento químico de la atmósfera terrestre y los compuestos producto de la actividad humana que afectan los procesos en ésta. Infortunadamente, el desarrollo de la sociedad, aunque representan una mejora en niveles sanitarios y de vida, han producido daños al planeta.

La contaminación del aire empezó cuando la primera antorcha fue encendida por los ancestros del hombre, liberando productos de la combustión incompleta y empeoró con la Revolución Industrial, como consecuencia del uso de combustibles fósiles [4]. Según [1] un contaminante es aquella “sustancia presente en mayor concentración a la natural como resultado de la actividad humana y que ejerce un efecto pernicioso sobre el ambiente o sobre algo valioso para el ambiente”. La **contaminación** entonces se define como “la liberación de contaminantes químicos, radiactivos, biológicos o físicos al medio ambiente” [10]; éstos, al estar presentes en la atmósfera, afectan sus propiedades físicas (como temperatura o presión) o químicas y también a todos los seres vivos en ella.

Los contaminantes pueden ser emitidos -o generados- cerca de la superficie terrestre y, una vez en la tropósfera, están sujetos a tres procesos distintos [1]: pueden 1) reaccionar químicamente cerca de donde fueron emitidos, 2) ser transportados a la estratósfera donde también pueden reaccionar y 3) permanecer en la tropósfera algún tiempo hasta depositarse en el suelo o alguna otra superficie, ya sea por deposición seca o húmeda. Como los contaminantes que trataremos en esta tesis no son reactivos, no tomamos en cuenta el decaimiento radiactivo, que es una cuarta posibilidad cuando se trata de este tipo de contaminantes. El tiempo que los contaminantes permanecen suspendidos en la atmósfera depende de su tamaño (que nunca excede los $100\mu\text{m}$ en el caso de partículas para que puedan continuar suspendidas) y, a su vez, el tiempo de permanencia en la atmósfera determina la cantidad de este contaminante presente en la atmósfera (concentración).

De acuerdo con lo anterior, ninguna emisión natural es considerada contaminación y, aunque la presencia del hombre pueda generar cambios en las emisiones naturales (como las emisiones por el mal uso del suelo en la agricultura), la presente tesis está enfocada en las emisiones producidas por la actividad humana desde fuentes fijas (fábricas) o fuentes móviles (vehículos de gasolina o diesel).

Contaminación	Pico histórico	Especies	Escala	Regulación
Smog de Londres	Londres (1952)	SO ₂	Local	CAA (1956)
Fotoquímica	Los Ángeles (40's)	Ozono, NO _x , VOCs	Local, regional	Directiva O ₃ (1992)
Lluvia ácida	EEUU (60's)	SO ₂	Regional	US CAA (70's)
Contaminación intercontinental	Europa (70's)	Sulfatos, nitratos		CLRTAP (1979), Göteborg (1999)
Ozono estratosférico	Agujero antártico (80's)	CFS's	Global	Montreal (1987)
Efecto invernadero y cambio climático	90's	CO ₂ , CH ₄	Global	Kyoto (1997)

Cuadro 1.1: Tipos de contaminación atmosférica [11] que también muestra la fecha del pico histórico de máxima emisión y la fecha en que se reguló la emisión de las especie contaminante relacionada. La escala “Regional” comprende desde una ciudad grande hasta la escala continental.

Las fuentes que emiten contaminantes son muy variadas y, para su estudio, se dividen en **naturales** y **antropogénicas**. Cuando se hacen estudios de contaminación hay que tener en cuenta la importancia relativa entre ellas pues muchas veces las emisiones naturales sobrepasan a las antropogénicas y la contribución de las primeras puede ser importante para la contaminación local.

Ya sea en su forma gaseosa o en forma particulada, los contaminantes pueden producir cambios en el medio ambiente y en el clima del planeta. Además, dependiendo de su origen, los contaminantes se dividen en primarios y secundarios: los **contaminantes primarios** son liberados directamente desde una fuente emisora, mientras que los **contaminantes secundarios** resultan de una reacción química (o fotoquímica) de los contaminantes primarios; los contaminantes primarios están relacionados con el ozono troposférico y los secundarios con la contaminación fotoquímica, la lluvia ácida y los agujeros en la capa de ozono [1].

Las manifestaciones de la contaminación pueden resultar en eventos desastrosos,

causando miles de muertes en pocos días: el episodio comprendido entre el 5 y el 9 de diciembre de 1952 dejó 4000 muertos [11]. A pesar de esto las legislaciones para la reducción de emisión de contaminantes ha sido lenta, como se ve en el cuadro 1.1

1.2.1. Contaminación por gases y vapores

En cuanto a los gases se refiere, el 90% de la contaminación es causada por los contaminantes primarios [1]: dióxido de azufre (SO_2), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), amoníaco (NH_3) y compuestos orgánicos volátiles excepto metano (COVEM). Los metales pesados (mercurio, plomo, cadmio), los hidrocarburos aromáticos polinucleares y los productos orgánicos persistentes (POPs) son introducidos a la atmósfera en menores cantidades que los gases mencionados anteriormente y su efecto tóxico es ejercido a través del agua o la biota en la que éstos se acumulan [1]. Con menor frecuencia y afectando principalmente zonas cercanas a la fuente de emisión también son liberadas sustancias minerales (amianto y asbestos), sustancias radiactivas, compuestos halogenados y sus derivados y compuestos orgánicos (COPs). Los contaminantes no gaseosos son las partículas suspendidas en la atmósfera; son estos últimos el interés principal de esta tesis.

Sea cual sea su origen, es un hecho que la liberación de los gases que producen el famoso «efecto invernadero» tienen el potencial de aumentar la temperatura de la Tierra algunos grados (Celsius) [3]. Así, dependiendo de la humedad relativa y la temperatura, el vapor de agua, aunque no es considerado como un contaminante, puede provocar la formación de películas húmedas en las superficies, propiciando la acción de otros contaminantes y, por consiguiente, toma un papel muy importante en los procesos de contaminación [12].

Como se mencionó, hay muchas especies gaseosas que son consideradas contaminantes pero los óxidos de nitrógeno, azufre y carbono, así como el ozono, son los que requieren mayor atención [12] [9]. Dependiendo del número de moléculas que tenga el gas afectará el grado de absorción o dispersión que tendrá la luz por éste [5].

- **Dióxido de azufre.** Las emisiones de azufre provienen de fuentes naturales y antropogénicas pero menos de la mitad del azufre es debido a fuentes naturales [1]. Todos los combustibles fósiles contienen cierta cantidad de azufre que resulta en la formación de SO_2 o SO_3 durante su quema [13] y son las ciudades con más industria quienes proporcionan más de la mitad de la contaminación por azufre a nivel mundial. En la atmósfera, la concentración de compuestos que contienen azufre es menor a 1ppm

pero alcanzan los 105 ppb en zonas urbanas [13].

La cantidad de dióxido de azufre producida representa hasta el 10 % de todos los óxidos de azufre [13]. Su concentración en el ambiente disminuye conforme éste se aleja de sus fuentes emisoras pues el SO_2 puede permanecer poco tiempo en la atmósfera debido a procesos de remoción, además, puede irritar vías respiratorias y agravar enfermedades respiratorias o cardiovasculares.

En México, los vehículos a diesel, las industrias que utilizan combustibles fósiles y los procesos de refinación del petróleo son las principales fuentes antropogénicas, mientras que el volcán Popocatepetl es la fuente principal de las emisiones naturales [14]. Y respecto a las concentraciones permitidas en la Ciudad de México, “la Norma Oficial Mexicana (NOM-022-SSA1-2010) recomienda concentraciones menores a 110 ppb como promedio máximo de 24 horas y 200 ppb como el segundo máximo de los promedios de 8 horas” [14].

- **Óxidos de nitrógeno.** Para su estudio se agrupan en $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$, debido a que su producción se hace de forma conjunta. Las fuentes naturales de los óxidos de nitrógeno incluyen a los volcanes, océanos, al decaimiento biológico² y a los rayos [12] mientras que las fuentes antropogénicas son la quema de combustible (que resulta en la formación de NO_x 90 % del cual es NO [9]), los explosivos y fertilizantes. A nivel global, el 70 % de la emisión total es producto de la actividad humana; este porcentaje indica que estamos produciendo más del doble de lo que produce todo el planeta de forma natural [9]. Sin embargo, se sabe [9] que antes de la gran cantidad de procesos industriales que tenemos hoy, las concentraciones de N_2O eran de 285 ppb y han aumentado hasta 310 ppb con una tasa de 0.8 ppb al año.

Al ser producto de la quema de combustible, los compuestos de nitrógeno son considerados contaminantes primarios pero como también se producen de las reacciones descritas anteriormente son, a su vez, contaminantes secundarios [12].

En cuanto a salud se refiere, el dióxido de nitrógeno es el único que tiene efectos negativos sobre ésta, ocasionando daños en la membrana celular de los pulmones a altas concentraciones y, a bajas, produce irritación a vías respiratorias y empeora enfermedades como bronquitis o pulmonía [1]. La Norma Oficial Mexicana (NOM-

²Descomposición de materia orgánica

023-SSA1-1993) establece un límite de 210 ppb para el promedio de una hora, el cual no debe excederse más de una vez al año [14].

- **Monóxido de carbono.** Entre todos los compuestos de carbono sólo los óxidos son gaseosos y serán los que trataremos a continuación, empezando por el monóxido de carbono (CO).

La formación de CO se debe a 1) la combustión incompleta de carbón o compuestos de éste, 2) la reacción entre CO₂ y carbono a altas temperaturas y 3) la disociación del CO₂. Cualquier combustible que contenga carbono producirá dióxido de carbono pero también habrá una producción de monóxido de carbono asociada [9] por lo que las fuentes antropogénicas que más contribuyen son los automóviles. En cuanto a las fuentes naturales, el CO es producido por las plantas, la actividad de microbios en océanos y, en menor medida, por las emisiones volcánicas. Sin embargo, las emisiones naturales y antropogénicas son del mismo orden [1].

El CO también daña a la salud pues interfiere con la habilidad de la hemoglobina de transportar oxígeno y como el CO es absorbido por la hemoglobina 200 veces más rápido que el oxígeno, la concentración de oxígeno en la sangre es desplazado por el CO [4]. En la Ciudad de México la Norma Oficial Mexicana (NOM-021-SSA1-1993) establece un límite de concentración de 11 ppm para el CO en un promedio de 8 horas [14].

- **Dióxido de carbono.** Como se dijo anteriormente, el dióxido de carbono es un constituyente natural en la atmósfera y sus concentraciones dependen de la región, existencia de vegetación, radiación solar, etc. [12]. Las fuentes naturales incluyen la combustión de materia orgánica y los procesos de respiración de los organismos. Sin embargo, las concentraciones están en aumento debido al smog industrial y las emisiones de automotores, que resultan en concentraciones en zonas urbanas por arriba de los 2500 ppm [13] mientras que las concentraciones naturales están alrededor de los 320ppm. Además, la linealidad de la estructura de la molécula del dióxido de carbono indica que no es un radical libre y, al ser tan estable, tiene un tiempo de vida que supera los 100 años [2].

A pesar de lo mencionado anteriormente no todo es negativo cuando al carbono se refiere: la mayoría del CO y CO₂ presentes en la atmósfera contiene el isótopo carbono

12 y debido a la interacción de los rayos cósmicos de neutrones con el hidrógeno de la atmósfera superior, se produce el carbono 14 (^{14}C); además, como el mismo CO_2 es la fuente de la fotosíntesis, toda la biomasa contiene ^{14}C y su nivel de radioactividad es usado para fijar la fecha del material biológico [8].

- **Amoníaco.** El amoníaco es el único contaminante atmosférico básico, lo que le da la propiedad de neutralizar a los ácidos formados por la oxidación del SO_2 y de los NO_x [1]. En su forma de ión amonio es parte de las partículas suspendidas que contribuyen al efecto invernadero.

Las principales fuentes de amoníaco en la atmósfera son el ganado y los desechos animales, con emisiones debidas básicamente a la descomposición de urea y el ácido úrico proveniente de las aves de corral. Globalmente, las emisiones de los animales es parecida a las emisiones de otras fuentes pero, a diferencia de los contaminantes mencionados en esta sección, las concentraciones de amoníaco son mayores en áreas rurales y son producidas en concentraciones muy bajas al principio, incrementando conforme el ganado permanece en una zona [9].

- **Ozono.** Sabemos que hay dos capas de la atmósfera que alojan ozono: la estratósfera y la tropósfera. El ozono presente en la estratósfera es el que protege a la Tierra de los rayos ultravioleta [3] y su degradación, debida a los contaminantes producidos por el hombre, representa la reducción de dicha protección, afectando la piel. En contraste, el ozono que está en la tropósfera puede extenderse por grandes distancias afectando áreas rurales y urbanas; daña las cosechas, causa graves daños a la vegetación en general y contribuye a la producción de sulfato a partir del dióxido de azufre [1].

Generalmente el ozono se produce debido a reacciones fotoquímicas y las grandes concentraciones de éste son más frecuentes en zonas muy pobladas pues están relacionadas con emisiones industriales, aunque también es producto de fuentes naturales. La cantidad de ozono que se forma depende del NO presente en la atmósfera pero también depende del ambiente particular del lugar. En México la Norma Oficial Mexicana (NOM-020-SSA1-2014) recomienda concentraciones menores a 0.095 ppm en 1 hora y menores a 0.070 ppm en 8 horas, siendo éste el máximo anual permitido [14].

- **Compuestos orgánicos volátiles.** En general, los compuestos orgánicos volátiles incluyen hidrocarburos (excepto al metano), halocarbonos, alcoholes, aldehídos y ce-

tonas, aunque los compuestos que entran en esta clasificación varía de país en país [1]. Sus concentraciones varían mucho de acuerdo con su naturaleza pues, al ser volátiles, los tiempos de vida son cortos y no alcanzan a distribuirse en lugares muy lejanos a sus fuentes. Sin embargo, en zonas urbanas, los vehículos juegan un papel muy importante en emisiones de COVEM debido a hidrocarburos residuales: etano, etileno, propano y acetileno [1].

Los compuestos que presentan mayor concentración en la atmósfera son los hidrocarburos pero son las emisiones de plantas y del océano la fuente principal de las emisiones de COV. Las fuentes antropogénicas están relacionadas con el consumo y manipulación del petróleo y sus derivados pero sólo contribuyen con un 10% a las emisiones totales [9].

- **Otros contaminantes gaseosos.** Los principales contaminantes se han mencionado en los apartados anteriores y, la mayoría de ellos, han sido sujetos de numerosos estudios y algunas legislaciones pero hay algunos contaminantes presentes a los que se les ha dado una importancia menor: flúor, fluoruro de hidrógeno y cloro gaseoso.

El F_2 y el HF son emitidos en la producción de aluminio, acero, vidrio, ladrillo, azulejo y fertilizantes [12] y, aunque rara vez se miden sus concentraciones en la atmósfera, su presencia en ella está relacionada con el daño que producen sobre materiales de construcción y, al acumularse en el pasto, generan daño en los huesos de los animales herbívoros.

Por su parte, el cloro gaseoso también es una causa del deterioro de la piedra de construcciones y puede disolverse en agua de lluvia, formando sales; sin embargo, estas sales de cloro están más relacionadas con los aerosoles de la sal marina [12].

1.2.2. Remoción de contaminantes gaseosos

Existen seis procesos principales de remoción de contaminantes gaseosos, según [15], cuya elección depende del contaminante presente en el ambiente y según [12] los métodos más usuales son siete; ambos coinciden respecto a la *absorción*, *adsorción* y *condensación*.

- *Absorción.* Es una operación de transferencia de masa en la que se emplea un líquido en el que el gas contaminante pueda disolverse y la fuerza que propicia el cambio de

masa es la que se genera por la diferencia de concentración entre ambas fases. Esta técnica involucra una gran inversión, tanto en infraestructura como económica.

- *Adsorción.* En este proceso, el gas es puesto en contacto con un sólido adsorbente; la adsorción puede ser química o física y se debe a las interacciones entre ambas sustancias pero es la física la que muestra mejores resultados. Éste es un fenómeno de superficie debido a que los contaminantes se adhieren a la superficie del adsorbente. El adsorbente más usado es carbón activado y, a pesar de que el carbón puede ser recuperado mediante la desorción, éste conserva impurezas; además, la adsorción es un proceso de altos costos iniciales y la configuración es complicada.
- *Condensación.* Es más usado en la remoción de COV, llevando a cabo la condensación sobre una superficie más fría. Bajo ciertas condiciones, la condensación criogénica es efectiva para controlar las emisiones de los COV que vienen de procesos químicos. Los sistemas de condensación y refrigeración son usados para altas concentraciones y fuentes de bajo flujo de gas. Estos procesos tienen altas eficiencias (arriba del 90%) pero requiere mantenimiento regular y gente especializada en el uso de los equipos.

Otros métodos son la *incineración térmica/catalítica*, la *ozonización*, la *foto-oxidación*, la *oxidación foto-catalítica* y los *procesos biológicos*, entre los cuales el uso de la ozonización tiene un alto costo y existe la posibilidad de crear productos tóxicos en el proceso. Por otra parte, el uso de procesos biológicos está creciendo aunque es necesario asegurar un ambiente químico y físico que facilite la transferencia de masa y la biodegradación del contaminante para lograr altas eficiencias de remoción.

También existen dos mecanismos naturales que también se encargan de remover -reubicar- a los contaminantes: *deposición seca* y *deposición húmeda*. La primera se refiere al proceso en que las especies contaminantes llegan a alguna superficie sin ayuda de la lluvia y el otro mecanismo necesita de la lluvia para remover los contaminantes cuando éstos se disocian en gotas de lluvia aerotransportadas (lluvia, nieve, niebla) [3].

Es importante recalcar que no basta con la remoción de los contaminantes; es necesario reducir su emisión, lo cual se consigue quemando menos combustible o sustituyéndolo por energías renovables.

1.2.3. Contaminación por partículas suspendidas

Otro tipo de contaminante del aire son las partículas de aerosol, las cuales pueden ser primarias o secundarias y su papel en la contaminación atmosférica reside en su habilidad de reflejar la luz solar de vuelta al espacio y en su influencia como núcleo condensador de nubes [3]. A ellas les daremos un tratamiento especial en la siguiente sección.

1.2.4. Otros contaminantes del aire

A pesar de que los contaminantes anteriores son a los que se les da mayor importancia por sus efectos en el ambiente y la salud, hay muchos otros contaminantes que son importantes en situaciones particulares. Entre ellas se encuentran:

- *Contaminantes orgánicos persistentes* (POPs, por sus siglas en inglés). Su definición es reciente e incluye dioxinas³, furanos, PCBs y pesticidas organoclorados, como DDT. Su tiempo de vida en la atmósfera es mucho menor que en el suelo (días y años, respectivamente), además pueden condensar en partículas y verse involucradas en fenómenos de transporte a larga distancia [9]. Son cancerígenos pero sus efectos a bajas concentraciones no son muy notorios.
- *Metales pesados*. Son considerados dentro de los contaminantes primarios y surgen a partir de la combustión; son tanto partículas finas como partículas grandes. Algunos ejemplos son arsénico, cadmio, cromo, manganeso, mercurio, níquel y vanadio. Los metales pesados son tóxicos debido a la formación de compuestos organometálicos complejos, los cuales afectan a las moléculas biológicas llevándolas a la necrosis.
- *Formaldehído*. Es un químico irritante liberado por urea formaldehído utilizado para la fabricación de muros con cavidades aislantes. La emisión de éste depende de la temperatura del material a su alrededor y de los procesos de envejecimiento que ha sufrido, entre otros factores. También está contenido dentro del humo del cigarro, el cual puede tener una concentración de 40ppm de formaldehído [7], lo que corresponde a una alta exposición. Incluso está presente en algunos productos cosméticos.

³Las dioxinas incluyen 210 compuestos orgánicos, 75 dibenzo-p-dioxinas policlorinadas (PCDDs) y 135 dibenzofuranos policlorinados (PCDFs) [9]. Su fuente de emisión más común es la combustión incompleta de plástico.

- *Bifenilos policlorados.* Éstos son liberados durante la producción y eliminación de PVC usado para aislar los transformadores en la industria eléctrica y tienden a ser transportados en la atmósfera por cortos periodos, por lo que usualmente se les encuentra como sedimentos en el suelo o contaminando el agua. Las concentraciones en interiores es mayor que en exteriores y las mayores concentraciones se observan cuando hay capacitores, transformadores o materiales plásticos. También son cancerígenos.
- *Asbestos.* Incluyen un rango de fibras minerales liberadas por el aislamiento térmico en las construcciones y por los forros de los frenos. Su inhalación produce graves daños a los pulmones.
- *Humo de cigarro secundario.* Es uno de los contaminantes más peligrosos. Es una mezcla de gases y de partículas suspendidas, donde los gases son producto de la combustión y las partículas están compuestas por alquitrán, nicotina y compuestos químicos orgánicos que tienen poca volatilidad y que se depositan en partículas que ya estaban en la atmósfera. El humo del cigarro pasa a través del filtro y entra directamente en el tracto respiratorio y el humo que no lo hace, puede ser inhalado por el mismo fumador o personas no fumadoras; es este último el más tóxico de los dos.
- *Bioaerosoles.* Los bioaerosoles se pueden originar tanto de fuentes naturales como antropogénicas y sus características dependen de dichas fuentes. Su tamaño varía desde 0.5 hasta $30\mu\text{m}$ [7] de diámetro. El tamaño de los bioaerosoles y de las células de los microorganismos dentro de ellos es un parámetro importante que define la contaminación microbiana y de las enfermedades transportadas por el aire.

1.3. Contaminación por partículas suspendidas

Además de los gases, tenemos contaminantes que pueden ser partículas sólidas o líquidas, conocidas como *aerosoles* o *partículas suspendidas* y si estas partículas contienen agua, se les llama *hidrosoles*. Para dedicarles especial atención, hemos reservado el tratamiento de la contaminación por partículas suspendidas para esta sección donde se abordarán asuntos principales y fundamentales para el entendimiento de éstas. El creciente interés en el estudio de este tipo de contaminantes se debe a que tienen efectos adversos en la salud y en el medio ambiente; además cumplen un papel de vital importancia en la transformación,

transporte y eliminación de ciertos contaminantes primarios (como SO_2 , NO_x y NH_3), de metales y de COPs [1].

Respecto a la definición exacta de qué es un aerosol, no hay un consenso entre la comunidad científica; mientras unos los definen como “cualquier sustancia, excepto agua pura, que existe como sólido o líquido en la atmósfera bajo condiciones normales y es microscópica o submicroscópica pero mayor que dimensiones moleculares” [3] otros son menos específicos: “cualquier partícula sólida o líquida suspendida en el aire” [9] [12] [16]. Sin embargo, hay quienes opinan que no es necesario dar una definición exacta pues “es claro que las aves y los aviones no son aerosoles” [17] y, según este autor, hay que fijarse en las características que distinguen a un aerosol de algún otro objeto suspendido en la fase gas; estas características son: 1) las partículas de aerosol pueden existir más allá del aerosol por un tiempo suficientemente largo y 2) un aerosol puede ser descrito en términos de la concentración de partículas de aerosol.

La importancia del estudio de éstas se debe al papel que tienen en muchos procesos en la atmósfera, como la formación de nubes, el balance de la radiación solar y transferencia de sólidos y agua [17]. Todos ellos están relacionados con el movimiento de masas de aire (tornados, huracanes, tormentas tropicales), por lo que tienen efectos directos en el ambiente y la población. Además, como contribuyen a la formación de nubes y su precipitación, también son considerados *núcleos de condensación*.

Los aerosoles, igual que los gases, provienen tanto de fuentes naturales como antropogénicas y también se clasifican en primarios y secundarios. Los aerosoles primarios son producto de procesos de combustión y los secundarios resultan de la conversión gas-a-partícula en el aire [17]. Las propiedades de éstos dependen del tamaño y forma de las partículas, su concentración en el medio y sus propiedades físicas y químicas.

Al contrario de los gases, la contaminación por partículas suspendidas es una mezcla compleja proveniente de muchas fuentes y el efecto de éstas sobre los edificios y la salud están determinados por la fuente que las emite y de sus propiedades físicas [18]. La composición química de las partículas suspendidas es muy importante y variable; incluye iones inorgánicos, compuestos metálicos, carbón elemental, compuestos orgánicos y sustancias de la corteza terrestre, siendo los compuestos orgánicos los más difíciles de caracterizar.

La caracterización de las partículas se hace usualmente tomando en cuenta sus propiedades físicas pero su composición química también debe ser tomada en cuenta porque ésta nos arroja mucha información acerca de su fuente de emisión [4]. Además, la clasifi-

cación de las partículas está determinada por su origen (fuentes de emisión), su tamaño, composición química y estado de mezcla [11]; donde este último es una característica que nos indica si los componentes químicos del aerosol están bien mezclados (mezcla interna individual), si son la combinación de varias familias de aerosoles con mezcla interna individual, donde cada familia tiene su propia composición y distribución de tamaño (mezcla interna múltiple) o si las especies no están mezcladas (mezcla externa). Como el proceso de coagulación se encarga de mezclar a las partículas y la composición de las mismas es tan variada que el estado de mezcla más cercano a la realidad es el interno múltiple [11]. Además los aerosoles varían de composición química dentro del mismo rango de tamaños; esto se debe a las diferencias de tiempo entre los procesos que conllevan su formación [11].

Las partículas suspendidas están dentro de los contaminantes de aire más peligrosos y sus consecuencias por inhalación incluyen bronquitis, asma, enfermedad de obstrucción crónica pulmonar y reducción de las funciones pulmonares. Algunas de ellas incluso son cancerígenas (asbestos, humo de cigarro y sílice cristalina).

Los contaminantes provenientes del carbono son la emisión vehicular más tóxica y los vehículos a diesel son los que más contribuyen a estas emisiones. Debido a que las partículas de este tipo de fuentes tienen un diámetro pequeño (menos de $0.1\mu\text{m}$) son muy volátiles excepto las que se forman debido a aditivos metálicos.

1.3.1. Origen de esta contaminación

Así como sucede con los gases, en la atmósfera hay una concentración de partículas suspendidas que es natural, es decir, aquellas que estarían presentes sin la actividad del hombre y la contaminación generada por éste; este tipo de aerosoles son los *aerosoles de fondo*. Fuera de éstos se encuentran los aerosoles que incluyen a los urbanos, tanto troposféricos como a los estratosféricos.

Sin embargo, es difícil determinar con exactitud cuáles aerosoles estarían presentes si no estuviéramos en el planeta porque la contribución a los aerosoles atmosféricos varía respecto a los mecanismos de transporte y los mecanismos de remoción de éstos, además cuando las mediciones iniciaron, la concentración natural ya había sido afectada por las emisiones antropogénicas.

Para estimar la concentración “natural” se supone que las zonas muy alejadas de las grandes ciudades (los polos, los picos de montañas) se acercan a las concentraciones

naturales y éste es el que se toma como la concentración de fondo [4]. Por otra parte, los aerosoles urbanos son los que se encuentran en los kilómetros más cercanos a la superficie terrestre y son originados, principalmente, por fuentes antropogénicas [16]. Como estas fuentes son diversas, las distribuciones de tamaño de este tipo de aerosoles también varía y además, cambia con el tiempo debido a procesos de crecimiento, evaporación o remoción. Son éstos el principal objetivo de esta tesis, reduciendo el rango de tamaños a aquellos entre 2.5 y $10\mu\text{m}$ de diámetro.

Aunque la mayoría de la masa particulada se encuentra en la tropósfera, el aerosol presente en la estratósfera tiene efectos significativos en el clima [16]; sin embargo, como en esta zona no hay formación de nubes, la remoción por deposición húmeda no es posible propiciando que las partículas tengan un periodo de vida de 1 a 2 años, comparadas con las partículas en la tropósfera que sobreviven 1 o 2 semanas [16].

Las partículas que se forman a partir de vapores usualmente son muy pequeñas y su formación es muy rápida debido a la razón entre el área superficial y el volumen de éstas; a su vez, las partículas coagulan muy rápido, adquiriendo un tamaño que les da mayor tiempo de residencia en la atmósfera y mayor efectividad en la dispersión de la luz, reduciendo la visibilidad [9]. Como las moléculas de gas rondan los 10^{-4} - 10^{-3} μm , su nucleación produce aerosoles ultrafinos con diámetros de 10^{-3} - 10^{-2} μm , los cuales crecen rápidamente hasta llegar al modo fino mediante la condensación o la coagulación. El crecimiento por arriba de estos diámetros es más lento. Las partículas dentro del modo de acumulación son, principalmente, partículas secundarias generadas en la atmósfera [9], en otras palabras, los aerosoles secundarios son originados de la condensación de gases y, por consiguiente, las partículas de aerosol más pequeñas se originan, en su mayoría, de esta forma [5]. Las partículas grandes (2 - $20\mu\text{m}$ de diámetro) se forman de la acción del viento con el suelo, el mar y la vegetación [5]. Las partículas que superan los $20\mu\text{m}$ no son suspendidas en el aire tan fácilmente y, aunque así lo fueran, sus velocidades de deposición son tan grandes que serían devueltas a alguna superficie rápidamente.

Una de las principales fuentes de partículas es el ácido sulfúrico, que se produce en la atmósfera por la oxidación del dióxido de azufre; sus principales fuentes son la quema de combustibles y los volcanes. Sin embargo, el carbono es el más abundante entre las partículas más pequeñas; se origina principalmente por la condensación de grandes hidrocarburos [5] con origen natural o antropogénico. En cuanto a las fuentes antropogénicas, tienen su origen en la industria, el transporte, productos de cultivos y quema de biomasa [1];

todas las actividades humanas que involucren combustión, fundición, molienda, trituración, arado o pulverización producen partículas [9] y, dependiendo de su tamaño, permanecerán suspendidas o no.

Las fuentes de las partículas suspendidas es muy variable y pueden provenir de fuentes fijas o fuentes móviles. El material particulado primario tiene sus fuentes principales en vehículos de diésel, emisiones de chimeneas, re-suspensión de polvo debido al viento, movimientos vehiculares y emisiones debidas a la construcción y minería. Las fuentes secundarias son las reacciones de dos gases, formando una sustancia que se condensa sobre un núcleo; sus principales fuentes son la oxidación atmosférica de gotas de dióxido de azufre obteniendo ácido sulfúrico y la oxidación de vapor de dióxido de nitrógeno formando ácido nítrico, y la formación de sales de amonio a partir de las reacciones del amoniaco con estos ácidos [9]. Sin embargo, la principal fuente de emisiones de partículas es la combustión incompleta. La partícula que será formada por este proceso depende del tipo de combustible, de cómo esté preparado dicho combustible y las condiciones de la combustión.

Al contrario de lo que se pudiera pensar, las fuentes antropogénicas representan sólo el 10 % de las emisiones totales [9]; sin embargo, el efecto significativo que tienen sobre el medio ambiente se debe a que se encuentran en concentraciones demasiado altas en regiones muy pobladas y a que la mayoría son productos secundarios con un tamaño tan pequeño que los mecanismos de remoción naturales no son efectivos en ellas.

Dependiendo del tamaño de las partículas, la contaminación puede llegar a ser visible y no sólo se nota en las enfermedades ocasionadas por éstas, si no por su depositación en superficies expuestas al aire libre (autos, ropa, hojas de árboles, etc.) pero, como se mencionó, el tamaño no es la única característica importante, también lo son la composición química y la concentración de número de partículas.

1.3.2. Propiedades físicas de las partículas suspendidas

Íntimamente ligado a los procesos de contaminación está el tamaño de la partícula de aerosol. La clasificación por tamaño los divide en cuatro modos [1]: nucleación (hasta 30nm), Aitken (30nm a $0.1 \mu\text{m}$ de radio), de acumulación o fracción fina (0.1 a $1\mu\text{m}$) y la fracción gruesa ($> 1 \mu\text{m}$). Dentro del modo de nucleación se incluyen partículas producto de combustión y nucleación homogénea; las partículas no permanecen mucho tiempo en este modo debido al movimiento Browniano que las lleva al modo de acumulación

a través de las colisiones con partículas más grandes; el proceso en que las partículas llegan al modo de acumulación va de algunos minutos hasta algunas horas. Las partículas en el modo de acumulación son formadas por la conversión de gas a partículas mediante la condensación y la aglomeración; sus velocidades de deposición son bajas y, por lo tanto, sus tiempos de residencia en la atmósfera son altos. Por su parte, el modo grueso está compuesto principalmente por partículas primarias generadas por procesos mecánicos; sus velocidades de sedimentación son importantes y las partículas no permanecen suspendidas más de algunas horas a menos que grandes velocidades de viento las resuspendan [9].

Como las partículas más pequeñas tienen energías térmicas altas y coagulan rápidamente con otras [9] de forma que el modo de nucleación tiene una alta densidad de número pero un tiempo de permanencia muy corto pues, tras la condensación y agregación, pasarán al modo de agregación donde la concentración tiende a aumentar porque, en este rango de tamaño, la deposición es ineficiente. Finalmente, pocas partículas podrán ser clasificadas dentro del modo grueso pues los procesos de deposición son efectivos y las partículas son fácilmente impactadas contra las superficies y se sedimentan rápidamente.

El tiempo que una partícula puede permanecer suspendida en el aire está gobernado por procesos de pérdida, o remoción, cuyos principales mecanismos son la *deposición seca* y la *deposición húmeda*. La efectividad de estos procesos depende de la distribución de tamaño de las partículas pero, en general, los aerosoles presentes en la tropósfera continental ronda los 10 días [11]. Debido a esto, la distribución de los aerosoles decrece con la altura pero, a nivel estratosférico, pueden permanecer años. Las partículas menores a los $10\mu\text{m}$ de diámetro tienen velocidades de sedimentación muy reducidas bajo efectos gravitatorios, lo que les permite permanecer suspendidas en la atmósfera por varios días antes de ser removidas de ésta por deposición húmeda o al impactarse en alguna superficie [9] y son responsables de la pérdida de visibilidad, de la suciedad de los edificios y efectos en la salud humana. Además estas partículas tienen una velocidad de deposición muy pequeña,

Infortunadamente, el tamaño es una propiedad que no puede medirse de forma directa y se buscan características de la partícula que puedan ser medidas para relacionar el tamaño con algún diámetro equivalente [9]. El *diámetro aerodinámico* es el que tiene una partícula de 1 g cm^{-3} cuya velocidad de deposición es la misma que la de partícula en cuestión; se puede asociar también el *diámetro óptico*, que es el de una partícula esférica con índice de refracción tal que ésta desvíe la misma cantidad de luz que la partícula original. Como se puede ver, la condición de que la partícula sea esférica es crucial y funciona razo-

nablemente bien para muchas partículas pero para las partículas que están muy alejadas de esta forma (como los asbestos) no se ajusta en lo absoluto [9]. En la vida real, las distribuciones de tamaño de las partículas están relacionadas con muchos procesos: condensación, sedimentación, evaporación, aglomeración, impactación y conversión gas-a-partícula y, por esta razón, sus distribuciones de tamaño también son muy variadas.

Mecánica y dinámica de los aerosoles

Como hemos dicho ya, las partículas pueden ser emitidas hacia la atmósfera o bien, formarse en ella; independientemente de eso, pueden pasar algún tiempo suspendidas antes de ser depositadas en alguna superficie mediante tres mecanismos: sedimentación (deposición), difusión Browniana e impactación/intercepción [9]; cada mecanismo funciona de forma más efectiva dependiendo del tamaño de la partícula (ver fig. 1.1).

Cuando la partícula se mueve a través del aire -o el aire pasa por una partícula-, entra en acción la **fuerza de arrastre**. Suponiendo que el flujo es laminar y no turbulento, esta fuerza F_D está dada por

$$F_D = 3\pi\eta Vd,$$

donde η es la viscosidad del gas, V es la velocidad relativa entre el gas y la partícula y d es el diámetro de la partícula. En particular, para el aire presente en la tropósfera a la temperatura y presión promedio en ésta, la viscosidad del aire es aproximadamente 1.8×10^{-5} Pa s. También podemos determinar si el flujo es suave, a partir del número de Reynolds

$$\text{Re} = \frac{\rho_g Vd}{\eta},$$

donde ρ_g es la densidad del gas. El gas empieza a ser turbulento para $\text{Re} > 1$ [9].

Esta ecuación supone que la partícula es grande, comparada con los espacios entre las moléculas de gas y como ésta ronda los $0.07 \mu\text{m}$, no está muy alejado de la realidad para partículas en las que esta fuerza es considerable. Conforme disminuye el diámetro de la partícula, la probabilidad de que la partícula se mueva sin colisionar aumenta [9].

Para partículas que miden menos de $0.01 \mu\text{m}$, domina la difusión Browniana; las que son mayores a $1 \mu\text{m}$ sufren el efecto de la sedimentación gravitacional y en el rango entre estas dos (0.01 - $1 \mu\text{m}$) ninguno de los dos procesos es suficientemente efectivo y resultados experimentales muestran que la deposición de éstas es lenta [9]. Dentro de este rango de

tamaño se encuentran el sulfato de amonio y nitrato de amonio, los cuales permanecen en la atmósfera mucho tiempo hasta ser removidos por la lluvia.

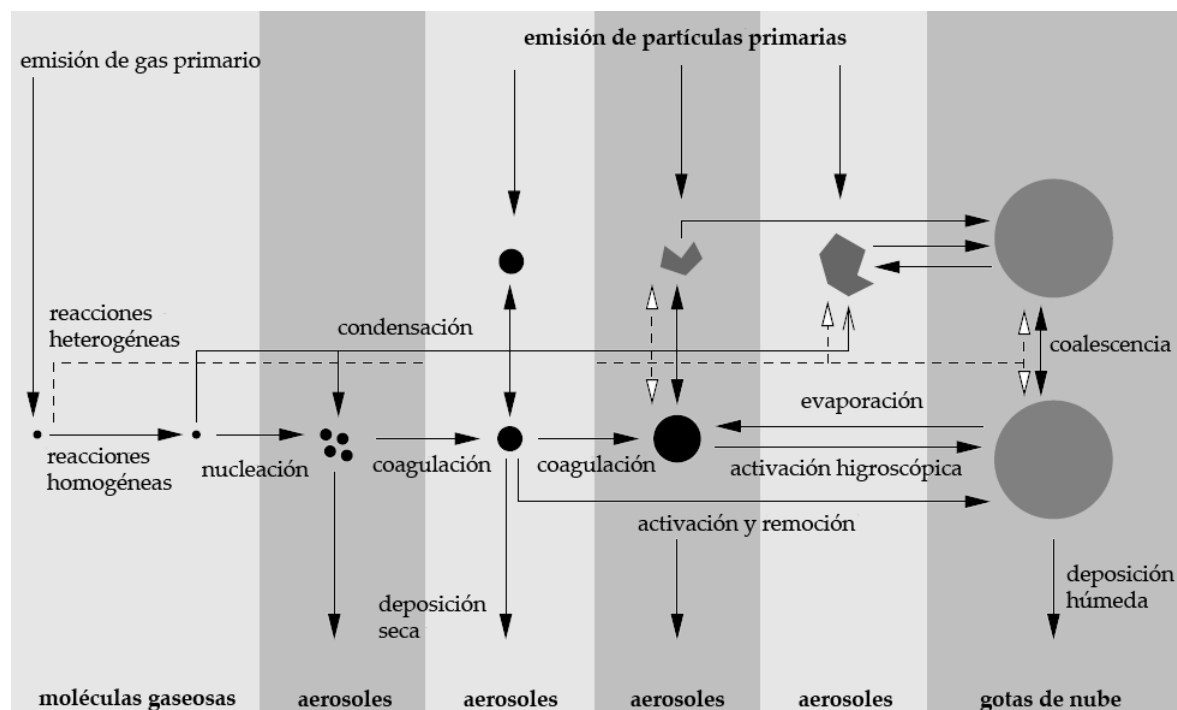


Figura 1.1: Representación de la dinámica de los aerosoles [11].

1.3.3. Composición química de las partículas suspendidas

Conocer la concentración a la que se encuentran los aerosoles en la atmósfera, sus distribuciones de tamaño y su composición química es necesario para entender el problema y plantear posibles soluciones; sin embargo, esta información es difícil de obtener [9]. En cuanto a los gases, la técnica es específica para cada gas y sus concentraciones son fáciles de medir en cambio, para las partículas, el método más usado es el de filtración, que no sirve, en principio, para conocer la composición química sino la cantidad de masa [9].

Basándonos en el contenido -ausencia- de carbono, las partículas pueden ser orgánicas - inorgánicas- pero, en principio, son una complicada mezcla de ambos [11], de donde la fracción orgánica es la más difícil de caracterizar.

La composición de los aerosoles continentales está relacionada con la interacción entre los sulfatos, nitratos y amonio [11]. Los minerales de la corteza terrestre representan el mayor porcentaje de la composición química de los aerosoles en la atmósfera, seguidos de

la sal marina y los sulfatos, la fracción orgánica es el cuarto componente, posteriormente la contribución de la quema de biomasa, quedando al final los nitratos [11], es decir que las fuentes naturales exceden a las fuentes antropogénicas pero como las últimas están concentradas, tienen una influencia mayor en la contaminación atmosférica. Sin embargo, en la atmósfera urbana, son los contaminantes antropogénicos los que dominan.

Se puede relacionar la distribución de tamaño con las fuentes de emisión [9]: la fracción fina proviene de emisiones de humo, la fracción gruesa se debe a erosión del suelo por el viento. Por otra parte, la fracción correspondiente al carbono está compuesta por carbón orgánico más 20-40 % de carbón elemental particulado (PEC); éste es efectivo en la dispersión y absorción de la luz, produciendo del 25-45 % de la reducción de visibilidad [9]. Los motores a diésel son las principales fuentes de PEC, ya que tienen un factor de emisión de PEC, que ronda los 0.2 % [9], comparado con el 0.002 % que emite el petróleo.

Los metales de fuentes antropogénicas también derivan de la quema de combustibles, industrias de procesamiento de metales y quema de desechos, de donde se originan metales elementales, óxidos inorgánicos o cloruros, así como compuestos orgánicos [9]. La reactividad, adsorptividad y toxicidad varían de compuesto en compuesto y no hay estándar de emisión de concentraciones más que para el plomo.

Es importante decir que la correlación entre la contaminación de gases y partículas es de esperarse pues ambas provienen de las mismas fuentes y actividades, ya sean naturales o antropogénicas.

Efecto de los factores meteorológicos en el comportamiento de las partículas suspendidas

Las condiciones meteorológicas son un factor importante que determina el tiempo de vida de los contaminantes en la atmósfera, así como la distancia que viajarán en ella y las concentraciones en las que se encontrarán antes de ser removidas de ésta [13]. Además, los efectos topográficos, como montañas, valles, edificios y la vegetación, tienen una influencia considerable en las corrientes de aire y, por tanto, en la dispersión de los contaminantes.

Los factores meteorológicos no sólo afectan la dispersión y transporte de las partículas, sino que también influyen en su química pues la concentración de los contaminantes están ligadas con la temperatura (que cambia con la altitud), la intensidad de radiación solar, la presencia de nubes o niebla.

Como la mayoría de los contaminantes antropogénicos son emitidos a nivel de la tropósfera, las fuerzas de fricción de la superficie terrestre y las temperaturas son importantes para el movimiento de las masas de aire y en la mezcla de los contaminantes. Cerca del kilómetro de altura, el movimiento del aire se ve afectado por el rozamiento con la superficie, sufriendo efectos de turbulencia; más allá del kilómetro de altura, estos efectos se anulan. Para alturas muy cercanas a la superficie el transporte de materia es debida a la difusión molecular y flujo laminar [1], que condiciona los procesos de deposición.

El aire atmosférico cambia su temperatura debido a causas mecánicas y también el cambio de la humedad depende de la temperatura; una distribución inhomogénea de la temperatura debida a la radiación solar nos lleva a que la circulación del aire parta del ecuador y se dirija a los polos. Esta circulación, a su vez, distribuye los componentes de forma geográfica. Entonces, cuando la temperatura en la zona baja de la troposfera aumenta con la temperatura tenemos un fenómeno conocido como *inversión térmica*.

Este proceso se presenta alrededor de los 100 metros de altura, respecto a la superficie terrestre. Este fenómeno está estrechamente ligado con la niebla, la reducción de la visibilidad y con problemas de contaminación del aire. Cuando la inversión térmica ocurre en lugares industrializados y aglomeraciones urbanas, se crea un “obstáculo” que no permite que las partículas contaminantes excedan cierta altura, quedando más cercanas a la superficie y, en consecuencia, aumenta su probabilidad de ser respirado por organismos vivos.

1.3.4. Mecanismos de remoción de las partículas suspendidas

Así como para los gases, las partículas también sufren procesos naturales de remoción, donde los principales son la deposición seca y la deposición húmeda donde la última tiene a la lluvia como agente removedor de partículas y gases; además, la remoción húmeda tiene un rol decisivo en la disminución del tiempo de residencia de los contaminantes en la atmósfera [11], en comparación con la deposición seca. Su efectividad depende tanto del tamaño de la partícula como de la gota de lluvia: eventos de lluvia más intensa conllevan a una remoción más efectiva. A pesar de que la remoción es efectiva para ciertos tamaños, las partículas submicrónicas son removidas en menor cantidad y, como consecuencia, permanecen más tiempo suspendidas en la atmósfera [11].

Por otra parte, la deposición seca es el proceso de remoción que no involucra a

la lluvia; éste es un proceso muy complejo y la efectividad de esta remoción depende del diámetro de la partícula y, cuando es impactada -por acción del viento- en alguna superficie que no sea el suelo, depende de su interacción con el mismo para poder determinar su destino.

Para la deposición húmeda se pone en juego la precipitación de gotas de lluvia. En el caso de las partículas, la de este proceso

1.4. Efectos de la contaminación ambiental

La importancia del estudio de la contaminación ambiental reside en que es un problema global en el que los afectados no son sólo los seres humanos ni, como se ha visto, las personas que viven en una zona altamente industrializada (recordemos que los contaminantes pueden distribuirse por el planeta gracias a la acción del viento). Entre los problemas relacionados con la contaminación, la salud humana es en el que más se hace énfasis pero también las plantas -y todos los seres que utilizan el aire en sus procesos- sufren los efectos de la contaminación; más aun, el daño se extiende a ecosistemas acuáticos (lluvia ácida), cambios en el clima (efecto invernadero y calentamiento global) y daño a construcciones.

1.4.1. Contaminantes y sus principales efectos en la salud humana y animal

Mucho se ha estudiado sobre los efectos de los contaminantes en la salud humana pero la gravedad de la respuesta está asociada con el tiempo de exposición, el tipo de contaminante y la susceptibilidad individual. Los efectos sobre la salud también están relacionados con el tamaño de las partículas, es por ello que es el factor más mencionado y considerado en la literatura. Sin embargo, estudios recientes muestran un incremento de mortalidad y morbilidad asociados a niveles de concentración de partículas muy por debajo de los límites antes propuestos [?], lo que significa que habría que revisar dichos límites. Estos efectos sobre la salud son más notorios en niños, gente de edad avanzada y personas que viven más cerca de las fuentes emisoras; los estudios antes mencionados también muestran una relación directa entre las concentraciones de partículas, principalmente PM_{10} , y efectos en la salud, que incluyen [9]: función reducida de los pulmones, irritación de ojos, nariz, boca y garganta, ataques de asma, síntomas respiratorios como tos y dificultad para respi-

rar, actividad restringida o nivel de energía reducido, aumento del uso de medicamentos, aumento en el número de admisiones hospitalarias, aumento en enfermedades respiratorias como bronquitis y muerte prematura.

Particularmente, estudios hechos a las PM_{10} en la Ciudad de México han mostrado que “cada incremento de $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ en la concentración de este tamaño de partícula se observa un incremento de 1.4% en la mortalidad prematura a corto plazo” [19]

Un aspecto importante de las partículas es la forma en que éstas interactúan con el sistema respiratorio del ser humano, porque los procesos de deposición de las partículas determinan qué partícula llegará a qué regiones dentro del tracto respiratorio. Una gran cantidad de estudios han mostrado que las partículas se depositan dependiendo de la relación entre el diámetro aerodinámico, la velocidad local del aire y su tiempo de residencia [9].

Las partículas que entran al sistema respiratorio miden menos de $100\mu\text{m}$ [9] pues las que son mayores a $50\mu\text{m}$ no pueden ser atraídas por la respiración de la nariz o la boca porque sus velocidades de deposición son mayores a la velocidad dentro de las fosas nasales; en caso de que entraran, su distancia de frenado es mayor que las dimensiones del pasaje nasal, por lo que no llegarán a la tráquea. Las que miden más de $10\mu\text{m}$ son efectivamente atrapadas en el pelo de el pasaje nasal, así como en sus paredes, senos paranasales y garganta. La fracción respirable, que es la que mide menos de $10\mu\text{m}$ de diámetro llegan hasta los bronquios y pueden ingresar en el tracto respiratorio inferior. Las partículas cuyos diámetros son mayores a $5\mu\text{m}$ son detenidas por la nariz y depositadas en la garganta gracias al recubrimiento mucoso de la región traqueobronquial. Las partículas grandes que se depositan en dicha mucosa son llevadas a la garganta y, gracias a la saliva, son conducidas por el tracto digestivo; las que penetran a los pulmones son expulsadas por el proceso de respiración [1] pero son las partículas más pequeñas las que llegan más allá de los bronquios, alojándose en los alvéolos, haciéndolas las más peligrosas.

El rango entre los 0.1 y $1\mu\text{m}$ de diámetro contiene partículas tan pequeñas que no impactan ni sufren difusión de forma efectiva, por lo que pueden penetrar a zonas profundas de los pulmones [9]. Por ese motivo, las partículas podrían ser expulsadas de éstos mediante la respiración pero, durante periodos de reposo, las velocidades del aire son muy bajas y entre la exhalación e inhalación hay un periodo durante el que el aire permanece estacionario, favoreciendo la sedimentación de las partículas en el interior de los pulmones. Por otra parte, durante periodos de actividad no sólo ocurre lo contrario sino que la cantidad de aire respirado es mucho mayor y, si se respira por la boca, pueden entrar partículas más grandes

que llegarán no sólo a los pulmones sino también al estómago y, en consecuencia, al torrente sanguíneo.

Además de los daños al sistema respiratorio, las partículas inhaladas tienen efectos sobre otros órganos, aumentando los casos de trombosis, aunque aún no se entiende muy bien el mecanismo pero se cree que se debe a la producción de químicos coagulantes debido a la inflamación causada por la presencia de las partículas [9].

El cáncer causado por la inhalación de las partículas está relacionado con la presencia de metales de transición en ellas y, al llegar a los alvéolos, catalizan la formación de radicales libres y aumentan el estrés oxidativo [9].

A pesar del conocimiento que se tiene sobre la alta toxicidad de las PM_{10} aun a concentraciones bajas, el motivo de ésto sigue siendo un misterio pues la mayoría de los contaminantes no son tóxicos si entran al cuerpo por otra vía que no sea la respiratoria [9]. También hay cierta incertidumbre de cuál de todas las propiedades y características de las partículas son las responsables de los adversos efectos en la salud y, en consecuencia, los estándares en la legislación pueden no atacar el verdadero origen del problema. Lo que sí es evidente es que hay una relación lineal entre algún indicador de las concentraciones de partículas y el aumento de mortalidad [9].

En cuanto a animales se refiere, las especies terrestres se ven afectadas de forma similar a la humana si sus sistemas respiratorios son similares al nuestro; sin embargo, la historia es diferente en especies acuáticas (peces, larvas de insectos, moluscos y aves) pues son afectadas por la lluvia ácida y poco se han estudiado los efectos en la salud de los animales a causa de las partículas suspendidas. Los efectos tóxicos en los peces se deben al bajo pH del agua y también a la alta solubilidad del aluminio, por ejemplo, del lecho de la corriente y del suelo adyacente [9]; el aluminio se acumula en el cuerpo del pez, afectando el balance de sodio en el organismo de éste.

1.4.2. Efectos en el medio ambiente

Entre la influencia que tienen los aerosoles en la salud y el medio ambiente se incluyen efectos adversos en la salud humana, su influencia en la formación de nubes y la modificación de las propiedades radiactivas de la atmósfera de forma directa e indirecta.

Los aerosoles atmosféricos tienen una influencia significativa en el calentamiento global y el deterioro de la capa de ozono. Las partículas de la estratosfera tienen un efecto

pequeño en la radiación de onda larga, provocando que la troposfera se enfríe y, por consiguiente, también la superficie terrestre. Las partículas presentes en la troposfera también pueden afectar el clima, debido a que las partículas en ella dispersan la luz del sol que entra a la Tierra mediante dispersión directa y debido a la nube de contaminación, provocando también que la Tierra se enfríe. Pudiera pensarse que este efecto contrarresta el efecto del calentamiento global pero como las partículas que provocan el enfriamiento sólo permanecen en la atmósfera durante semanas y las que lo calientan pueden permanecer décadas, no lo contrarrestan en su totalidad [16].

Efectos en plantas

La contaminación tiene efectos en las plantas, afectando su crecimiento y, como consecuencia, la economía de la sociedad cuando estas plantas son de cultivo. El daño visible en las hojas de las plantas es el indicador más obvio del efecto de la contaminación sobre éstas; los síntomas dependen del contaminante [9]: el **Ozono** produce necrosis intervenal, que son puntos cafés entre las venas y el áreas planas de la hoja; el **dióxido de azufre** genera áreas de aspecto blanqueado; el **dióxido de nitrógeno** produce lesiones blancas o cafés en el tejido intercostal y cerca del borde de la hoja; el **fluoruro de hidrógeno** ocasiona necrosis café en la punta o el borde, creando una división marcada con una banda café/roja entre el tejido sano y el **amoníaco** le da un aspecto verde antinatural a las hojas con secado del tejido.

Como se puede deducir, son los contaminantes gaseosos los que más dañan a las plantas, al ser éstos los que pueden ingresar en ella durante el proceso de fotosíntesis. Los efectos, además del daño en las hojas, son la reducción de la efectividad de la fotosíntesis, pérdida de agua y su ineficiente aprovechamiento, reducción del número de flores y frutos que producen, aumento de la sensibilidad a la sequa o a la falta de nutrientes y aumento de la susceptibilidad ante enfermedades [9].

Los efectos sobre la planta no sólo dependen del tipo de contaminante sino también del tiempo de exposición y el tipo de planta afectada. Se ha visto que cuando una planta crece en una zona afectada por un contaminante particular, la generación siguiente crece con una mayor resistencia a dicho contaminante, favoreciendo su vida a largo plazo [9].



Figura 1.2: Daños en hojas de las plantas por (de izq. a der., de arriba a abajo) ozono, dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, fluoruro de hidrógeno y amoniac.

Lluvia ácida

La lluvia ácida se descubrió en el siglo XIX pero no se le prestó atención hasta que en 1950 se descubrió una reducción de las poblaciones de peces en lagos de Noruega, Estados Unidos de América y Canadá [5], dando origen al estudio de la lluvia ácida. Como se mencionó anteriormente, existe una relación entre la lluvia y la calidad del aire, esta relación se manifiesta en las lluvias ácidas y la remoción de partículas y gases a través de las gotas de lluvia. Ambos fenómenos ponen en manifiesto el carácter benéfico de la lluvia al llevarse contaminantes con ella pero, al mismo tiempo, este proceso conlleva a otro tipo

de daño medioambiental: el pH del agua pura es de 7 pero el agua de lluvia siempre tiene impurezas que, con el CO_2 de fondo (concentración natural de 280 ppm), resulta en un pH de 5.7 [5]. El término «lluvia ácida» se refiere a pHs por debajo de 5, lo cual sólo es posible en presencia de contaminación antropogénica pues, de forma natural, la acidez de la lluvia es parcialmente balanceada con la presencia de bases naturales presentes en la atmósfera, como el metano emitido por la biósfera; el fenómeno está principalmente asociado con SO_4^{2-} y NO_3^- [8].

En particular, el dióxido de azufre se combina con vapor de agua para formar ácido sulfúrico (H_2SO_4) [9] y al producir este ácido, la lluvia - que remueve este contaminante de la atmósfera- presenta un pH entre 2.6 y 2.8 [13], haciendo que la lluvia sea ácida. También el NO es inestable y se oxida fotoquímicamente hasta NO_2 en una reacción que incluye O_3 , que también está relacionado con reacciones atmosféricas que convierten el NO_2 en HNO_3 (ácido nítrico), que contribuye a cambiar el pH del agua de lluvia a valores entre 3.2 y 3.3. [13]. De forma similar, el CO_2 , que es soluble en agua, provoca el cambio del pH en la lluvia al formarse H_2CO_3 (ácido carbónico), llegando a alcanzar un pH de 5.2 [13].

Cuando la lluvia ácida entra en contacto con la biósfera, es rápidamente neutralizada por procesos naturales al depositarse en superficies alcalinas pero cuando la superficie tiene poca capacidad de neutralizar los ácidos, entonces sí tiene un efecto sobre la biósfera [5]. Cuando ésto sucede, los efectos son notorios tanto en la población de flora y fauna acuática, como en las plantas expuestas a ella.

Gases invernadero y cambio climático

Una fuente de energía para la Tierra es la radiación de onda corta del Sol. Cierta cantidad de esta energía es reflejada al espacio gracias a las capas de la atmósfera y el resto es absorbida; la Tierra reemite esta energía en forma de onda larga hacia el espacio [9]. Debido a que el espacio exterior no permite el intercambio de energía, la energía que emite la Tierra y la que llega a ella deben ser de la misma magnitud, con el fin de mantener el equilibrio térmico.

La temperatura de equilibrio para la que la Tierra puede reirradiar toda la energía que recibe del Sol (temperatura de equilibrio radiativo) es de 255 K pero, ciertos gases en la atmósfera (gases radiativamente activos (RAGs) y gases de efecto invernadero (GHGs)) absorben la radiación de onda larga que emite la Tierra; éstos la reemiten en todas direcciones,

agregando esta radiación de onda larga a la de onda corta que llega del Sol [9] [5]. Aunque pareciera que no hay equilibrio, pensemos en 100 unidades de energía que llegan a la Tierra en forma de energía solar, 46 son absorbidas por la superficie, 23 por las nubes y el aire y el resto es reflejado; la energía absorbida es reemitida por la Tierra y absorbida por los GHGs, que la regresan a la Tierra, haciendo que ésta alcance el equilibrio. Este proceso es conocido como **forzamiento radiativo**, más conocido como *efecto invernadero*. Los gases que más contribuyen a este efecto son el vapor de agua, dióxido de carbono, metano, ozono y óxido nítrico [9].

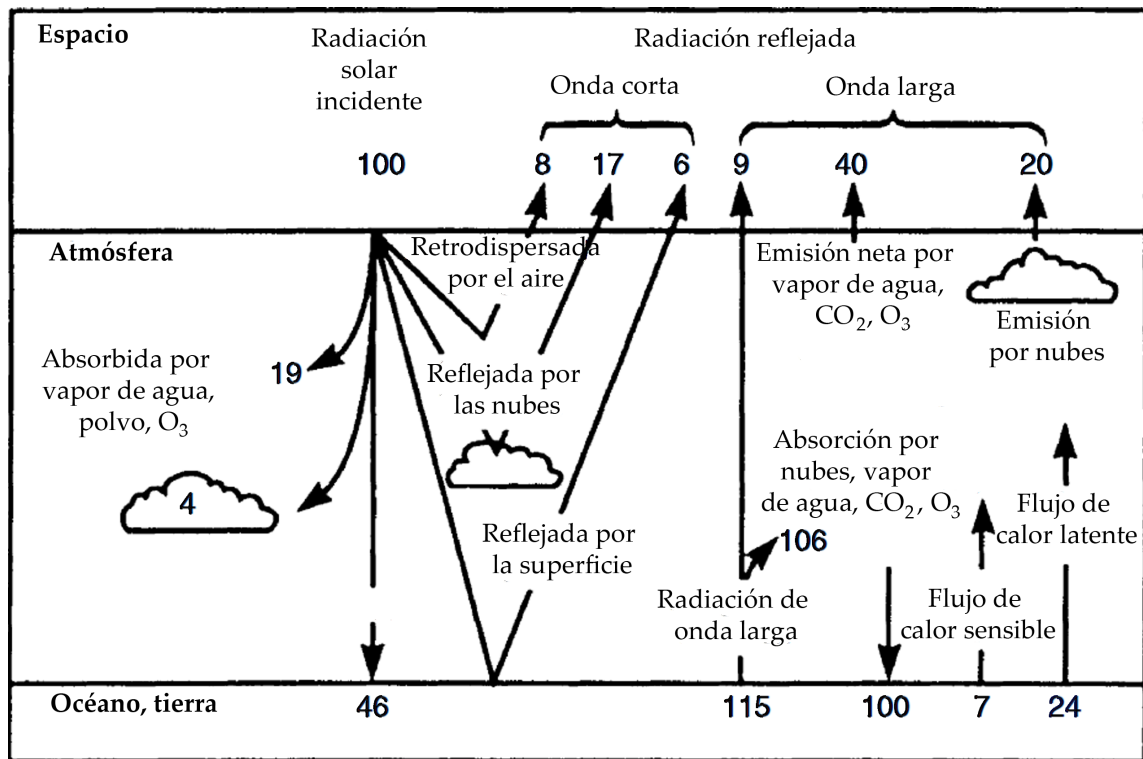


Figura 1.3: Diagrama del balance de energía en la Tierra [11].

En la ausencia del efecto de los GHGs, la temperatura de equilibrio radiativo sería de 237 K, produciendo la congelación de los océanos y, como consecuencia, la ausencia de vida. Sin embargo, el exceso de estos gases debido a las emisiones antropogénicas está provocando un aumento en la temperatura promedio de todo el planeta, influenciando los patrones de lluvia y el nivel del mar [9].

El papel de los gases. La molécula de gas puede absorber la radiación de cierta

longitud de onda si esa energía puede ser usada para aumentar su energía interna y como sabemos, esta energía está cuantizada. La absorción corresponde a las transiciones vibracionales y vibracional-rotacionales [5] y sabemos también, de la mecánica cuántica, que las transiciones vibracionales sólo están permitidas si el cambio en el estado vibracional induce un cambio en el momento dipolar de la molécula. Los gases nobles no tienen momento dipolar y, por lo tanto, no pueden ser -y no son- gases invernadero y tampoco lo son los principales constituyentes de la atmósfera [5].

Así como el carbono es fundamental para la vida, también está presente en los procesos de combustión y el cambio climático, los cuales incrementan la concentración de CO_2 , sumándose a la cantidad presente en la atmósfera. Dependiendo del combustible utilizado el contaminante cambia: las reacciones químicas a las cuales el carbono (en el carbón), metano (en gas natural) e hidrocarburos (en aceite) se oxidan tienen diferentes entalpías y emiten diferentes cantidades de CO_2 por unidad de energía liberada; son alrededor de 112, 50 y 70 kg/kJ, respectivamente [9].

El metano es producido por muchos procesos naturales y las principales fuentes antropogénicas son los campos de arroz, los tractos digestivos de animales rumiantes y emisiones de gas natural [9]. El metano se oxida formando el CO_2 a través de la reacción con el radical OH, por lo que también está involucrado en la fotoquímica del ozono.

El óxido nitroso es producido por la nitrificación y desnitrificación en el agua y el suelo. No es tóxico a las concentraciones naturales de la atmósfera pero es radiativamente activo, lo que contribuye al efecto invernadero [9] y, por lo tanto, al cambio climático. Aunque las emisiones naturales representan el 80 % de las emisiones totales, las concentraciones en zonas industrializadas y en tierras fertilizadas hacen que la contaminación antropogénica sea alta en estas regiones.

Al contrario de los tres gases anteriores, los halocarbonos no tienen una fuente natural pero su presencia en la atmósfera también afecta el balance de energía de la Tierra. La capa de ozono, presente en la estratosfera, es la responsable de absorber la radiación solar y es afectada por los clorofluorocarbonos, que son los causantes del rompimiento de esta capa protectora. Debido a que son radiativamente activos, contribuyen al efecto invernadero a pesar de sus bajas concentraciones, y lo hacen de forma más efectiva que el CO_2 . Los más importantes son los clorofluorocarbonos CFC-11 y CFC-12, cuyas concentraciones promedio son apenas de algunos cientos de ppt, a pesar de lo cual contribuyen en un 20 % al calentamiento global en los trópicos [9].

El papel de los aerosoles. Además de los gases presentes en la atmósfera, las partículas son el segundo factor que influye en los flujos de energía de la radiación solar. Se han mencionado algunos efectos de su presencia en la atmósfera en la sección correspondiente y, como contribuyen a la formación de nubes también representan un factor importante en el calentamiento global. Como muchas tienen un diámetro aproximadamente igual a la longitud de onda de la luz visible, interactúan fuertemente con ella [9].

En general, los aerosoles pueden absorber la radiación que llega del Sol así como la que es irradiada por la Tierra. Sus propiedades radiativas dependen del tamaño de las partículas, de forma que aquellas que tienen un radio efectivo mayor a $2\mu\text{m}$, actuarán como los GHGs y también contribuirán al calentamiento global; si su radio efectivo es menor a $2\mu\text{m}$, la reflexión de la radiación de onda corta es más importante, enfriando la Tierra.

1.4.3. Otros efectos: reducción de rango visual y daño a edificios

Aunque los efectos sobre la salud humana y el medio ambiente son los factores de los que más se ocupan las investigaciones concernientes a contaminación, la reducción de visibilidad y el daño que ésta causa a los edificios y construcciones humanas son un factor más que agregar a la hora de desechar la investigación concerniente a la contaminación.

Reducción del rango visual

La visibilidad atmosférica se define como “la habilidad de nuestros ojos para distinguir un objeto sin confundirlo con el fondo que lo rodea” [5]. La dispersión de la luz solar que producen las partículas de aerosol limita este rango de visibilidad; en ausencia de éstos, el rango visual humano ronda los 300 km, reduciéndose en un orden de magnitud con la presencia de los aerosoles en zonas urbanas [5]. La humedad de la zona también favorece la reducción de la visibilidad, produciendo neblina.

El factor que más influye en las propiedades ópticas es el área superficial de las partículas más que la distribución de masa o número [9]. Como es de esperar, el rango de radios efectivos para dispersar la luz son aquellos dentro del rango de la longitud de onda de la luz visible (400-700 nm ó 0.4-0.7 μm), donde las partículas urbanas, producto de la combustión, son las que están en este rango y, como la sedimentación y difusión Browniana no son efectivas para removerlas, permanecen mucho tiempo en la atmósfera y dispersan la luz. Los aerosoles en el modo de acumulación tienen el tamaño adecuado para dispersar la

luz de modo eficiente, mientras que los gases son poco efectivos. Por otro lado, las partículas no sólo dispersan la luz, algunas pueden absorber dicha radiación [5].

Efectos en edificios y materiales de construcción

La interacción entre los contaminantes y los materiales causan la *corrosión atmosférica*, efecto ejercido a través del agua presente en casi todas las superficies, pues es producto de la condensación del vapor de agua en la atmósfera. Las superficies que sufren esta corrosión pueden ser las piedras de construcción (mármol, piedra caliza, arenisca, granito), los ladrillos, el concreto y el cemento, también dañan a los metales (metales ferrosos, acero galvanizado, cobre, bronce y aluminio), el vidrio, materiales poliméricos y pintura [9].

Todos los edificios, monumentos, esculturas y objetos que permanezcan en exteriores se verán afectados por el viento, las temperaturas extremas y por la lluvia; sin embargo la lluvia ácida acelera el proceso hasta llegar al punto de ser necesario, en ciertos casos, invertir mucho dinero en el mantenimiento de las construcciones [13].

A pesar de que la vida útil de los edificios usualmente excede el tiempo en que son notorios los daños producidos por la contaminación, la transición de carbón a aceite, gas o electricidad significó la producción de smog fotoquímico. Este smog es producido por la interacción entre los compuestos orgánicos volátiles, luz solar y óxidos de nitrógeno [13]. El compuesto más común en el smog fotoquímico es el ozono que, al interactuar con los óxidos de nitrógeno, forma ácido nítrico, compuesto que daña metales y piedra. Otros contaminantes que tienen un papel importante en la degradación de los materiales de construcción son CO_2 , SO_2 , NO_x , HCl (cloruro de hidrógeno) y HF (fluoruro de hidrógeno) [13].

1.5. Muestreo del aire contaminado por partículas suspendidas

La medición del estado del aire ambiente se conoce como «medición de la calidad del aire» y se realiza mediante muestreo, análisis de datos y monitoreo. El muestreo consiste en seleccionar un subconjunto de casos que sean representativos, respecto a la población total; para ello se debe seguir una técnica de muestreo. Se puede captar el contaminante en el punto de muestreo, de forma continua y automática o bien, hallarlo en el punto de muestreo y analizarlo en el laboratorio [21]. El método más usado para medir partículas

es la *filtración*, otras técnicas permiten medir las distribuciones de tamaño o hacer análisis químicos. El muestreo adecuado es sumamente importante para obtener información certera.

Antes de realizar cualquier muestreo o programa de medición, se deben tener claros los objetivos. Las entradas de la muestra deben estar alejadas de la superficie como paredes o cercas que pudieran afectar las concentraciones; usualmente se colocan a dos metros de altura, para relevancia en los humanos, pero alturas menores pueden ser apropiados para el efecto en bebés, animales y plantas. El objetivo del muestreo es obtener una cantidad representativa de partículas del aire sin cambiar su concentración o características en el proceso. La selección del método de muestreo más adecuado dependerá de los objetivos y recursos disponibles. Además es importante asegurarse, desde un principio, que hemos capturado todas las partículas para un volumen dado de aire y, después, asegurarnos de no haber perdido ninguna de ellas.

Dado que el muestreo de contaminantes en la atmósfera está ligado al fin que se persigue, se pueden hacer tres tipos de programas de muestreo distintos: **muestreo continuo**, que consiste en tomar muestras a lo largo de un año, de forma continua ya sea en tiempo real o por periodos de 24 horas; **muestreo periódico**, que puede tomarse de acuerdo con el periodo estacional, tomando muestras un mes o dos semanas o puede hacer una vez cada ocho días para obtener muestras representativas durante todo el año y el **muestreo puntual**, que se realiza en días y horas específicos.

Cuando se hace el muestreo por métodos continuos, la parte importante se realiza en el laboratorio, donde se hace el análisis. Para ello es importante que todo el contaminante que existía en el aire llegue a dicho laboratorio. Cuando se trata de partículas, éstas son recogidas en filtros; se debe cuidar que la materia particulada no se adhiera al medio de transporte que puede ser una caja petri con un tamaño adecuado para el filtro, en papel donde se colocan los filtros doblados por la mitad o envolviendo el filtro en papel aluminio.

Los valores que se obtienen de los muestreos son los que se utilizan para la legislación de control de contaminación. Estas normas tienen el objetivo de limitar las emisiones de algunas fuentes y fijar los parámetros que se consideran para mantener una buena calidad del aire.

1.5.1. Normas internacionales, estándares y legislación

Las legislaciones sobre la calidad del aire y los límites de concentración máximos están diseñados para controlar las emisiones, con el fin de proteger a las personas y al medio ambiente. Como no hay una concentración específica en la que los contaminantes sean perjudiciales para la salud, las legislaciones están basadas en los siguientes procesos [9]:

- Observaciones del impacto de los contaminantes a corto y largo plazo: incremento de la morbilidad y mortalidad, daño al receptor o estudios epidemiológicos en poblaciones.
- Experimentos específicos bajo condiciones controladas, donde los receptores son animales de laboratorio o un grupo pequeño de diferentes especies de plantas.

Sin embargo, alrededor del mundo, la filosofía de las legislaciones se basa en dictaminar estándares de emisión (Reino Unido), de calidad del aire (Estados Unidos de América y Europa) [9]. Una idea de creciente auge es fijar los límites con base en la concentración máxima para la que el cuerpo es capaz de remediar el daño causado por los contaminantes pero parece que el organismo no responde de la manera que se esperaba, mostrando daños a cualquier concentración [9].

Se han realizado investigaciones alrededor del mundo y todas han llegado a diferentes niveles de concentración. La Organización de la Salud Mundial (WHO), la Unión Europea (EU), la Comisión Económica de Naciones Unidas por Europa (UNECE) y la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) han sido los grupos con más influencia [9].

1.5.2. Red de monitoreo nacional y sus normas

En México, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) es la encargada de “proteger, conservar y aprovechar los recursos naturales del país, trabajando en la conservación y aprovechamiento sustentable de los ecosistemas, en la prevención y control de la contaminación y la gestión de recursos hídricos” [22]. Con base en esto se elaboran normas oficiales mexicanas que regulan la emisión de contaminantes y que fijan un límite máximo a la cantidad de emisiones [23] de fuentes particulares:

- **NOM-035-SEMARNAT-1993.** En ella se establecen los métodos de medición para determinar la concentración de partículas suspendidas totales en el aire ambiente y el procedimiento para la calibración de los equipos de medición.

- **NOM-098-SEMARNAT-2002.** En esta norma se establecen los límites de emisión producto de la incineración de residuos y se especifica cómo se debe llevar a cabo dicha operación.
- **NOM-044-SEMARNAT-2006.** Aquí se establecen los límites máximos permitidos para la emisión de hidrocarburos totales, hidrocarburos que no contengan metano, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas.
- **NOM-085-SEMARNAT-2011.** Donde se establecen los niveles máximos permisibles de emisión de los equipos de combustión de calentamiento indirecto y su medición. En la sección "3. Referencias" de esta norma se citan normas previas que especifican las emisiones de combustibles fósiles, incineración de residuos, determinan la emisión de algunas fuentes fijas, entre otras.
- **NOM-156-SEMARNAT-2012.** Aquí se establece la localización y operación de los sistemas de monitoreo de la calidad del aire.

1.6. Técnicas de estudio de la contaminación por partículas suspendidas

Los estudios de los aerosoles atmosféricos se hacen colectando las partículas en filtros dentro de aparatos especiales, dedicados a la colecta de partículas dentro de cierto rango de tamaño. La masa de las partículas puede ser determinada suponiendo que la partícula es esférica, usando técnicas como microscopía (óptica o electrónica), por la dispersión de la luz, por su movilidad eléctrica o por su comportamiento aerodinámico; sin embargo, como la mayoría de las partículas no son esféricas, el diámetro se obtiene usando un diámetro equivalente, como vimos en la sección anterior, dando las propiedades que tiene la partícula original a una esfera y comparando el comportamiento de ambas. Los diámetros ópticos son usados para calibrar los instrumentos que medirán el tamaño de las partículas, que dispersan la misma cantidad de luz dentro del ángulo sólido medido.

1.6.1. Técnicas de análisis de muestras

Como se dijo, diferentes técnicas tienen funciones y, la mayoría de las veces, estas funciones son distintas entre sí: para análisis de metales se usa la absorción atómica, la

cromatografía iónica es para identificar iones, la espectroscopía acoplada inductivamente a plasma (ICP) arroja el resultado de 20 metales simultáneamente y el análisis de activación de neutrones (NAA) arroja 35 elementos. Algunas de las técnicas más usadas en el análisis elemental de contaminantes [9] son la **microscopía óptica**, **microscopía de transmisión de electrones** (TEM), **microscopía de escaneo electrónico** (SEM), **fluorescencia de rayos X** (FRX), **PIXE** y **análisis de activación de neutrones** (NAA).

Infelizmente, a pesar del trabajo que el análisis puede representar, no hay un método simple que arroje toda la información necesaria para una caracterización completa de la química de las partículas [9]; comúnmente es necesario el uso de técnicas complementarias pero, dependiendo del lugar muestreo y la época del año, los resultados pueden variar. Para esta tesis se eligieron las técnicas no destructivas más utilizadas (FRX, ED-SEM, DRX) y se agregaron técnicas complementarias: IR y XPS.

Fluorescencia de rayos X (FRX)

Actualmente es una técnica es utilizada en muchas áreas y puede analizar muestras sólidas, líquidas y en polvo [32]. Las líneas obtenidas en el espectro son interpretadas como las transiciones electrónicas entre los distintos niveles energéticos [33] y todos los elementos de la tabla periódica tienen un espectro particular. De acuerdo con el modelo de Bohr, el átomo puede ser pensado como un núcleo cargado positivamente y una nube de electrones que rodea a éste; los electrones están acomodados en capas con valores discretos de energía que están ligados al núcleo por fuerzas coulombianas. Estas capas están designadas con los nombres de K, L, M, N,... de acuerdo a su energía; la capa K es la más cercana al núcleo [33].

La intensidad y distribución de los rayos X depende del número de electrones en el átomo y las emisiones características están relacionadas con la configuración energética de los electrones en el átomo [32]. Estos espectros característicos son originados cuando cierta energía es capaz de excitar a un electrón de una de las órbitas internas; para que los electrones de las capas superiores puedan ir llenando el espacio que el electrón deja en la capa anterior a la suya, deben perder cierta cantidad de energía que es emitida como radiación, cuya energía depende de la energía que tiene que perder el electrón para ocupar la capa mencionada; esta energía es característica para cada elemento.

Esta transición energética depende de los cambios de energía que tiene al inicio y

la que debe emitir; esta diferencia es, en términos cuánticos

$$h\nu = \Delta E = E_a - E_e,$$

donde E_a y E_e son la energía inicial y final, respectivamente. Para calcular la energía que libera el electrón, debemos considerar su masa m , para la que la fuerza centrípeta debe ser igual a la coulombiana

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Fe^2}{r^2},$$

Además, la energía total del electrón es su cinética E_c más la potencial E_p , donde

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{Fe^2}{r} \quad \text{y} \quad E_p = \int_{\infty}^r \frac{Fe^2}{r^2} dr = -\frac{Fe^2}{r},$$

de forma que la energía total E_t de un electrón en una órbita circular está dada por

$$E_t = -\frac{1}{2} \frac{Fe^2}{r}.$$

Pero como sólo están permitidos valores discretos de energía para la longitud de onda de la materia Λ para la partícula que se mueve y, de acuerdo con de Broglie, esta longitud de onda de la materia es $2\pi r = nh/mv$ [33]. Elevando al cuadrado y despejando $(mv)^2$ tendremos que

$$E_t = -\frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{n^2 h^2}.$$

Como se puede suponer, n corresponde al número cuántico principal $n = 1, 2, 3, \dots$ que se relacionan con las capas K, L, M para $n = 1, 2$ y 3 respectivamente. Donde se ha considerado que para un electrón individual afectado por la carga parcial del núcleo, $F \approx Z$, con Z igual al número atómico.

Las líneas de rayos X se originan entre las transiciones electrónicas de las capas y, por lo mismo, las longitudes de onda son independientes del estado químico del elemento porque el estado químico sólo afecta las capas externas [33] porque ésta es muy baja como para afectar los niveles energéticos de los electrones internos.

Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización de materiales utiliza esta técnica para obtener información acerca de la estructura cristalina o amorfa de los materiales. La difracción se da cuando un haz de luz interactúa con algún objeto que esté a su paso; cuando los rayos X penetran en el

material, son difractados por el arreglo periódico de sus átomos y, al medir la dirección e intensidad de esta difracción podemos conocer la estructura interna de los materiales cristalinos a nivel atómico [35]. La difracción es una característica general de todas las ondas y puede ser definida como la modificación del comportamiento de la luz por su interacción con algún objeto [36] que, en este caso, es la muestra a analizar.

Si consideramos un arreglo lineal de N centros que dispersan, nos interesa la dispersión en la dirección x y podemos medir su intensidad en cierto punto P . El campo eléctrico total en P puede ser escrito como [35]:

$$E = E_0 e^{i(2\pi x/\lambda)} + E_0 e^{i(2\pi x/\lambda - \delta)} + E_0 e^{i(2\pi x/\lambda - 2\delta)} + \dots + E_0 e^{i(2\pi x/\lambda - (N-1)\delta)},$$

donde E_0 es la amplitud de la onda dispersada y δ es la diferencia de fase entre las ondas dispersadas de dos centros adyacentes. Factorizando la amplitud y la parte de la exponencial que contiene a λ podemos reescribir la ecuación anterior como

$$E = E_0 e^{i(2\pi x/\lambda)} e^{-i(N-1)\delta/2} \frac{\text{sen}(N\delta/2)}{\text{sen}(\delta/2)},$$

de forma que la intensidad total es

$$I = E_0^2 \left[\frac{\text{sen}(N\delta/2)}{\text{sen}(\delta/2)} \right]^2.$$

La intensidad depende de la diferencia de fase; presenta su máximo en $N^2 E_0^2$ para $\delta = 2m\pi$, donde m es un entero. Conforme el número de centros dispersores, N , aumenta, los picos se vuelven más intensos y delgados pero, para N muy grandes, una pequeña desviación de $\delta = 2m\pi$ hace que la intensidad decrezca hasta llegar a cero.

Cuando los rayos son monocromáticos, su difracción ocurre solamente en el rango en que los ángulos de incidencia satisfacen la ley de Bragg. Esta ley dice que dos rayos dispersados están completamente en fase si su diferencia de recorrido es igual a todo un número n de longitudes de onda; es decir, si ocurre que

$$n\lambda = 2d' \text{sen } \theta,$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos monocromáticos, d' es la distancia que separa a los rayos y θ es el ángulo de Bragg. Esta ley establece la condición esencial que debe satisfacerse para que la difracción ocurra [37]. Experimentalmente, la ley de Bragg puede aplicarse para conocer la estructura de la muestra irradiada cuando se conoce λ y se mide θ para determinar la distancia entre los planos del cristal.

Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Esta técnica se enfoca en el estudio de superficies. La técnica consiste en irradiar el material a estudiar dentro de una cámara cerrada al vacío; el aparato recibe los electrones emitidos y los analiza de acuerdo con su energía. Las gráficas generadas representan la cantidad de electrones emitidos respecto a su energía cinética.

La energía de enlace es la diferencia de energía entre el estado inicial y el final, medido después de que el fotoelectrón ha dejado al átomo como producto de la excitación provocada por la irradiación de los rayos X de $Al K\alpha$. Cada elemento tiene energías de enlace propias, de forma que el XPS se puede usar para identificar y determinar la concentración de elementos en la superficie [38].

El espectro es graficado como el número de electrones contra la energía de enlace de dichos electrones. Los picos bien definidos son producto de aquellos electrones que no perdieron energía debido a una colisión inelástica con la muestra. Cuando los electrones pierden energía, el ruido de fondo en la gráfica aumenta a niveles energéticos superiores al del pico [38].

Infrarrojo (IR)

Esta técnica puede usarse para un estudio cualitativo y cuantitativo de estructura molecular e identificación de materiales. Tiene muchas aplicaciones, lo que la hace una técnica muy versátil. Debido a la capacidad que tienen los materiales de absorber luz, esta técnica emplea la radiación infrarroja para conocer la composición de los materiales. El espectro obtenido muestra, cuantitativamente, la absorción de la radiación infrarroja contra la longitud de onda de esta misma radiación. Es posible ver el espectro de absorción de todos los materiales, excepto metales, independientemente del estado de agregación de la muestra [40]. La absorción de infrarrojo proviene de los estados vibracionales de los átomos en la molécula; estos movimientos vibracionales son las *vibraciones moleculares*.

En el espectro obtenido, el eje de las x corresponde a la longitud de onda o, en caso de MIR (mid-infrared), el número de onda; si se usa el número de onda, siempre se expresa en cm^{-1} . El número de onda, que es el número de ondas de luz por centímetro, corresponde a la frecuencia dividida por la velocidad de la luz, de forma que puede escribirse proporcional a la energía E del fotón:

$$E = hc\tilde{\nu},$$

donde h es la constante de Plank, c es la velocidad de la luz y $\tilde{\nu}$ es el número de onda de la radiación infrarroja.

Las regiones de radiación infrarroja corresponden a las regiones cuyo número de onda es $14000\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ para infrarrojo cercano, $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ para infrarrojo medio y $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ para infrarrojo lejano. En esta tesis se utilizó infrarrojo medio.

Microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de energía dispersiva (EDS-SEM)

Electrones individuales pueden seguir diferentes trayectorias y la razón a la que un pulso pierde energía con la profundidad de la muestra se describe por la ecuación de Bethe [41]:

$$\frac{dE}{dx} = -7,85 \times 10^4 \left(\frac{Z\rho}{AE_m} \right) \ln \left(\frac{1,66E}{J} \right) \text{keV cm}^{-1},$$

donde E_m es la energía promedio de los electrones, Z y A son el número atómico promedio y el peso atómico de la muestra, respectivamente, J es el potencial de ionización promedio de los elementos de la muestra y ρ es la densidad de la muestra.

Las imágenes de SEM se forman mediante la detección de los electrones de baja energía (secundarios) emitidos desde la muestra o por los electrones de alta energía (retrodispersados). Mientras que los primeros pueden formarse en cualquier lugar dentro del volumen de interacción, sólo los que son generados dentro de los pocos nanómetros de la superficie pueden escapar y ser detectados [41]. La imagen de los electrones retrodispersados en SEM genera un contraste composicional que resulta de los diferentes números atómicos de los elementos en la muestra y su distribución; EDS permite identificar esos elementos y sus proporciones relativas en la muestra [42]. La producción de los rayos X tiene lugar en cualquier profundidad donde el pulso electrónico tenga suficiente energía para ionizar a los átomos y la probabilidad de la producción de rayos X también varía con la profundidad, variando entre diferentes elementos.

La energía de la radiación característica dentro de series de líneas dadas varía monotonamente con el número atómico. Si la energía de una línea específica es medida, entonces el número atómico del elemento puede ser determinado.

Capítulo 2

Breve descripción de los modelos matemáticos de contaminación de aire y deposición de contaminantes

Mucho del entendimiento de la materia y la energía es gracias a la Física que, a su vez, provee las bases de la Química. Estos procesos de transferencia de masa y energía están íntimamente relacionados con el entendimiento de la contaminación del aire; no sólo por el desarrollo de tecnologías en este campo sino por cómo los contaminantes afectan al receptor (ya sea animal o vegetal) [4].

Del mismo modo, los modelos matemáticos son una herramienta importante en el estudio de la contaminación del aire puesto que ayudan a describir la relación entre las emisiones, las condiciones meteorológicas, concentración de los contaminantes en la atmósfera y su remoción [25]. Asimismo nos proporcionan información relevante para la predicción de las condiciones futuras de la atmósfera y poder así implementar proyectos de regulación de emisiones efectivos.

Como hemos visto, las concentraciones de sustancias contaminantes en la atmósfera están determinadas por el transporte, difusión, transformación química y deposición de dichos contaminantes. El primero está relacionado con la velocidad media del fluido; el segundo factor, con su movimiento turbulento; ambos influyen en los procesos de la deposición de los contaminantes (el cuarto factor) mientras que el tercero está íntimamente ligado a las reacciones químicas que puede sufrir el contaminante desde que es liberado en la atmósfera

hasta los procesos de interacción con la superficie en la que ha sido depositado.

La emisión de contaminantes se hace en un «conjunto» llamado **pluma** (liberación de diferentes contaminantes en fumarolas volcánicas, en chimeneas industriales o domésticas, humo de cigarro, el escape de automóviles, etc.). Entre los modelos de pluma se encuentran el lagrangiano, el euleriano y el gaussiano; este último estudia los procesos de difusión de plumas emitidas por grandes chimeneas industriales, incluyendo el impacto de dichas plumas a nivel del suelo y su distancia máxima de impacto [25].

El modelo gaussiano determina, de forma experimental, la propagación horizontal y vertical de la pluma mediante la desviación estándar de la distribución de concentración espacial de la pluma como función de la estabilidad atmosférica y la distancia a favor del viento desde la fuente.

A pesar de su efectividad tratando fuentes puntuales y de ser una técnica estándar para calcular las emisiones máximas permitidas para la industria, el modelo gaussiano no incluye los efectos a largas distancias de la fuente ni la complejidad de asuntos relacionados con el ozono en zonas urbanizadas. Para considerar estos factores se usan los modelos lagrangiano y euleriano [25]; en ambos se trabaja con parcelas de aire sin embargo, en el lagrangiano se sigue la trayectoria de ésta suponiendo que conserva sus características durante el trayecto mientras que en el modelo euleriano se divide la región de estudio en celdas tanto en la dirección horizontal como en la vertical.

Aunque parecen muy similares, los modelos anteriores son utilizados para situaciones distintas: el modelo lagrangiano es más usado para el transporte largo de los contaminantes y sirve para cubrir periodos largos que pueden ser hasta años. El modelo euleriano se usa para contaminación regional y sólo es usado para periodos específicos que no abarcan mas que días.

Otra herramienta importante son los modelos fotoquímicos, principalmente utilizados para análisis regulatorios y demostraciones de la efectividad de las estrategias de control [25]. Este tipo de modelos son a larga escala y simulan los cambios en las concentraciones de contaminantes en la atmósfera mediante el uso de ecuaciones matemáticas que caracterizan los procesos químicos y físicos que éstos sufren en ella.

Los modelos que describen el comportamiento de las partículas contaminantes se basan en métodos lagrangianos que simulan la difusión atmosférica [25] mediante la representación de grandes números de partículas ficticias con movimiento semialeatorio; son útiles para medir el efecto a corto plazo de la liberación de contaminantes incluso en

promedios de un minuto.

2.1. Física de la contaminación del aire

Aunque se habla de «física de la atmósfera», los procesos que se llevan a cabo están interrelacionados con la química y es por eso que se requiere un estudio físico-químico de los mismos y mientras que la relación masa-energía determina el movimiento de los objetos en la atmósfera (transporte), el estudio de las propiedades del fluido del medio (aire o agua, según sea el caso) son importantes en cada aspecto del estudio de la contaminación del aire, desde la caracterización de las emisiones hasta la respuesta biológica a dichos contaminantes [4]; las propiedades del fluido es un factor determinante, junto con los procesos de transporte, en la predicción de dónde se encontrará el contaminante en el ambiente una vez que ha sido liberado.

Las ramas de la física involucradas en el estudio de la atmósfera incluyen a la mecánica de fluidos, hidrostática, dinámica, cinemática y aerodinámica. Básicamente, las leyes de Newton se ponen en acción tomando en cuenta los efectos de la fricción. En los modelos atmosféricos, las ecuaciones de continuidad para el aire, gases individuales y partículas de aerosol así como la ecuación de la energía termodinámica son importantes y fundamentales; las primeras se usan para simular cambios en las concentraciones o la razón a la que se mezclan los contaminantes tomando en cuenta el transporte, fuentes externas e internas como variables.

2.1.1. Ecuación de continuidad

En el caso de las partículas, la ecuación de continuidad se subdivide en dos ecuaciones: una para tomar en cuenta su concentración y otra para la concentración de la componente de volumen de la partícula; el volumen de cada componente que forma a la partícula varía con el tiempo debido a procesos físicos y químicos [2]. Así, la concentración de volumen (centímetros cúbicos del componente por centímetro cúbico de aire) se define como [2]

$$v_{q,i} = n_i \mathbf{v}_{q,i},$$

donde el volumen total del componente q de una partícula dentro de un intervalo de tamaño i es $\mathbf{v}_{q,i}$ y n_i es la concentración de número de las partículas de tamaño i (partículas por

centímetro cúbico de aire). Con lo anterior, podemos obtener la ecuación de continuidad para la concentración de número de partículas con tamaño i :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot (vn_i) = (\nabla \cdot K_h \nabla) n_i + R_{em} + R_{dep} + R_{sed} + R_{wash} + R_{nuc} + R_{coag}, \quad (2.1)$$

donde K_h es el tensor de energía de difusión de remolino, R_{em} , R_{dep} , R_{sed} , R_{wash} , R_{nuc} y R_{coag} son las razones de emisión, deposición en una superficie, sedimentación a una superficie o entre capas, lavado, nucleación homogénea y coagulación, respectivamente; todas en $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$.

La sedimentación es cuando las partículas caen a través de la atmósfera debido a su masa mientras que la deposición seca de las partículas ocurre cuando éstas se difunden o impactan en la superficie por algún otro proceso. El lavado se refiere al proceso en que la lluvia remueve los contaminantes de la atmósfera. La nucleación homogénea es la creación de nuevas partículas y la heterogénea es la que permite su crecimiento sin que se formen nuevas; por otra parte, la coagulación ocurre cuando dos partículas chocan entre sí y se adhieren como si fueran una partícula más grande [2].

Cuando se toma en cuenta la concentración de volumen por componente, la ecuación anterior sufre modificaciones: se cambia $n_i \rightarrow v_{q,i}$ y se agregan los términos correspondientes a la razón de cambio debido a evaporación ($R_{c/ev}$), sublimación ($R_{c/sv}$), crecimiento disolucional ($R_{ds/ev}$), reacciones químicas reversibles en equilibrio (R_{eqv}), reacciones químicas acuosas irreversibles (R_{aqv}) y reacciones heterogéneas en las superficies de las partículas (R_{hrv}).

2.1.2. Ecuación de energía termodinámica

La temperatura del aire es afectada por transferencia de energía y trabajo; estos procesos incluyen a la conducción, turbulencia mecánica y térmica, advección y radiación. Sin embargo, como los cambios en sustancias que no son agua son muy pequeños, los cambios en la energía también lo son, pudiendo suponer la conservación de ésta [2].

Una ecuación que describa los cambios en la energía en la atmósfera puede derivarse de la combinación de la primera ley de la termodinámica y la ecuación de continuidad para el aire:

$$\frac{dT_v}{dt} \approx \frac{1}{c_{p,d}} \frac{dQ}{dt} + \frac{1}{c_{p,d}\rho_a} \frac{dp_a}{dt},$$

donde T es la temperatura, $c_{p,d}$ es el calor específico a presión constante del aire seco, Q es la cantidad de calor y p_a es la presión, que puede reescribirse como

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \nabla \cdot (vE) \approx \rho_a \frac{\theta_v}{T_v} \frac{dQ}{dt}, \quad (2.2)$$

donde $\theta_v = T_v (1000/p_a)^\kappa$ es la temperatura potencial virtual. Esta ecuación establece que la razón temporal de cambio de la energía es igual al flujo de energía en menos el flujo de energía que sale más (menos) las fuentes externas (pérdidas).

2.2. Propiedades de fluido

El *transporte* de los contaminantes está relacionado con su movimiento mientras que su *destino* es una expresión utilizada para describir la etapa final del contaminante una vez que ha pasado por todos los procesos físicos, químicos o biológicos en el ambiente [4]; el contaminante sufrirá muchos cambios en su ubicación (transporte físico) y forma (reacciones fotoquímicas y bioquímicas) antes de alcanzar su destino.

Un fluido es una sustancia que se deformará de forma continua mediante la aplicación de algún esfuerzo cortante; los fluidos pueden ser *ideales* (cero viscosidad, no resistencia al esfuerzo cortante, incompresible, velocidades de distribución uniformes, no fricción entre capas en movimiento y no turbulencia) o *reales* (lo contrario al anterior) que a su vez se subdividen en fluidos newtonianos (viscosidad constante para cualquier esfuerzo cortante a presión y temperaturas constantes) y no newtonianos; aunque la mayoría de los solventes (incluyendo el agua) son fluidos newtonianos, la contaminación de agua por aceites hace que la superficie de dichos líquidos se comporte como no newtoniana.

Cuando se trata de una partícula desde el punto de vista de la física, siempre nos referimos a un objeto puntual con masa en reposo y ubicación bien definidas. Al estar inmersas en un fluido, consideramos su movimiento como si fuera el mismo del fluido y a la misma velocidad. También es necesario definir un *volumen de control* que es una región arbitraria del espacio cuyas fronteras pueden ser fijas o estacionarias y que es usado para determinar la cantidad de material y a que razón éste se mueve a través del aire, agua o el suelo. Además de los anteriores, es necesario incluir el *estrés*; éste representa la fuerza total por unidad de área (fuerzas sobre el cuerpo o sobre la superficie) que actúa sobre un fluido en cualquier punto sobre el volumen del mismo. Así, en cualquier punto P , el estrés es

$$\sigma(P) = \lim_{\delta A \rightarrow 0} \frac{\delta F}{\delta A},$$

donde $\sigma(P)$ es el vector de estrés en el punto P , δA es el área infinitesimal en el punto P y δF es la fuerza que actúa en δA [4].

Luego, si las propiedades del fluido y las características de flujo a cada posición no varían con el tiempo, se dice que el fluido tiene un flujo estacionario

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = 0,$$

con ρ y \vec{v} la densidad y velocidad en las coordenadas (x, y, z, t) , respectivamente. Si las propiedades dependen del tiempo, el flujo es inestable pero si ningún cambio ocurre en la magnitud o dirección del vector velocidad, el flujo es uniforme.

Como se mencionó, puede analizarse el movimiento por capas o el flujo turbulento; a una velocidad suficientemente grande, el movimiento laminar se convierte en turbulento. El *número de Reynolds* (N_R) es usado para diferenciar ambos flujos mediante una expresión de la razón entre las fuerzas inerciales y viscosas en un fluido [4]; las inerciales son proporcionales a la velocidad y densidad del fluido, por lo que el número de Reynolds puede calcularse como

$$N_R = \frac{D_e v \rho}{\mu},$$

donde D_e es el diámetro del área transversal por la que pasa el fluido, v es la velocidad promedio del fluido, ρ es la densidad y μ es la viscosidad absoluta. Desafortunadamente, el flujo laminar es poco común cuando se trata de aire sin embargo, el flujo laminar no lo es; cuando incrementa la velocidad del fluido se forman remolinos que producen una mezcla tridimensional en la corriente del flujo.

En la escala microscópica las moléculas se mueven en una línea recta hasta que choca con otra, debido a lo cual cambia de dirección y sigue por ésta hasta chocar con otra. La distancia promedio que es recorrida por la partícula entre una colisión y otra es el *recorrido libre medio*. Si el tamaño de la partícula es mucho más grande que el recorrido libre medio del gas que rodea a las partículas, este gas se comporta como un fluido continuo; por el contrario, si la partícula es mucho más pequeña que el recorrido libre medio del fluido que la rodea, la partícula se moverá de forma discreta alrededor de la molécula de gas. La naturaleza del fluido en que está suspendida la partícula relativa a ésta está dada por el *número de Knudsen* (Kn):

$$\text{Kn} = \frac{2\lambda}{D_p} = \frac{\lambda}{R_p},$$

donde λ es el recorrido libre medio de la partícula, D_p es el diámetro de la partícula y R_p es su radio [3]. Para el aire, el recorrido libre medio es $\lambda_{\text{air}} = 0,0651\mu\text{m}$ a $T = 298\text{ K}$ y $p = 1\text{ atm}$.

2.3. Deposición seca

Cuando las partículas de aerosol están en la atmósfera, éstas pueden precipitarse hacia el suelo debido a la fuerza de gravedad; la velocidad de esta caída está determinada por el balance entre la fuerza de gravedad y la fuerza de arrastre que surge a partir de la viscosidad del aire [2]. En contraste, la deposición seca surge cuando los gases o partículas impactan contra alguna superficie, quedándose adheridas o reaccionando a éstas. Aunque la partícula esté depositada, puede ser resuspendido en el aire cuando el mismo aire lo levanta, ya sea por su alta velocidad o por las corrientes de remolino.

Las velocidades de deposición de las partículas se representa como la suma inversa de una serie de resistencias que es distinta para los gases. Cuando se trata de partículas, se debe incluir el proceso de sedimentación en la ecuación de la deposición de éstas y, debido a su peso, las partículas tienden a quedarse depositadas con mayor facilidad, de forma que la superficie puede ser ignorada si no se toman en cuenta reacciones químicas entre el contaminante y dicha superficie. Así, la velocidad de una partícula de tamaño i es

$$V_{d,part,i} = \frac{1}{R_a + R_b + R_a R_b V_{f,i}} + V_{f,i}, \quad (2.3)$$

donde R_a es la resistencia aerodinámica entre una altura sobre la superficie (10 m) y la subcapa adyacente a la superficie, R_b es la resistencia a la difusión molecular y $V_{f,i}$ es la velocidad final (o de sedimentación) dada por

$$V_{f,i} = V_{f,i}^{\text{final}} = \frac{N_{R,i}^{\text{final}} \nu_a}{2r_i},$$

con r_i es el radio de la partícula (cm) y $\nu_a = \eta_a / \rho_a$ es la viscosidad cinemática del aire, que es el coeficiente de difusión molecular para el aire. Para diámetros menores a $20\mu\text{m}$ la ecuación para $V_{f,i}$ se convierte en la velocidad terminal de Stokes con el factor de corrección de Cunningham [2].

En la ecuación (2.3), la resistencia aerodinámica puede calcularse con el uso de un gradiente de temperatura adimensional, que incluye a la integral de éste para un intervalo de alturas. Pero también se puede usar su recíproco: la velocidad de transferencia, que da

la razón a la cual un gradiente en la concentración de las especies se transfiere desde la rugosidad de la superficie y la altura de referencia. Además, la resistencia a la difusión molecular en la capa sublaminaar depende de la superficie.

Para partículas pequeñas, ningún efecto de sedimentación es tomado en cuenta y puede usarse la ecuación usada para gases en la mayoría de los casos pero para partículas más grandes, domina la sedimentación [2]. El coeficiente de difusión disminuye cuando aumenta el diámetro de la partícula, lo mismo ocurre para el número de Knudsen; sin embargo, el número de Reynolds aumenta cuando lo hace el tamaño de la partícula, pues es proporcional al radio y a la velocidad de caída, que aumentan con el tamaño.

2.4. Modelo HYSPLIT

El modelo HYSPLIT es un híbrido entre un modelo lagrangiano y otro euleroiano, desarrollado por el Laboratorio de recursos de aire de la Administración Oceánica Nacional y Atmosférica (NOAA, por sus siglas en inglés). Este modelo puede calcular trayectorias simples de una parcela de aire o trayectorias complicadas que incluyan transporte, dispersión, transformación química y deposición atmosférica [27], todo esto gracias al trabajo conjunto de muchos investigadores que lo han ido mejorando a lo largo de 30 años de trabajo.

La nueva posición después de un tiempo $t + \Delta t$ debida a la advección del viento determina la trayectoria buscada y la base del cálculo de trayectorias del modelo está dado por el cambio en el vector de posición \vec{P}_{mean} respecto al tiempo:

$$\begin{aligned} \vec{P}_{mean}(t + \Delta t) &= \vec{P}_{mean}(t) \\ &+ \frac{1}{2} \left[\vec{V}(\vec{P}_{mean}, t) + \vec{V} \left[\left(\vec{P}_{mean}(t) + \vec{V}(\vec{P}_{mean}, t) \Delta t \right), t + \Delta t \right] \right] \Delta t, \end{aligned} \quad (2.4)$$

donde \vec{V} es el vector tridimensional de la velocidad en sus puntos iniciales.

Las ecuaciones de dispersión están dadas en términos de las componentes de la velocidad turbulenta que, en el caso de las partículas, se logra añadiendo una componente turbulenta a la velocidad promedio obtenida de los datos meteorológicos, es decir:

$$\begin{aligned} X_{final}(t + \Delta t) &= X_{mean}(t + \Delta t) + U'(t + \Delta t)\Delta t \\ Z_{final}(t + \Delta t) &= Z_{mean}(t + \Delta t) + W'(t + \Delta t)\Delta t, \end{aligned} \quad (2.5)$$

donde U' y W' corresponden a las componentes turbulentas de la velocidad, X_{mean} y Z_{mean} son las componentes promedio de las posiciones de la partícula y X_{final} y Z_{final} son las

posiciones horizontal y vertical, respectivamente. Los valores de U' y V' son calculados con base en la ecuación modificada de Langevin para tiempo discreto, que está expresado en función de la variancia de la velocidad [27].

En el caso en que se conozca un punto final y desee conocerse el punto inicial, el modelo provee una herramienta con la cual se puede “regresar en el tiempo” suponiendo que las ecuaciones (2.4) y (2.5) son reversibles cuando se integran de $t + \Delta t$ a t , de este modo se puede saber qué regiones geográficas contribuyen a la contaminación de la región de estudio.

Capítulo 3

Parte experimental

En este capítulo se hablará de cómo se han colectado las muestras y qué sitios de muestreo se han elegido, así como las condiciones y normatividad que se ha seguido en este proceso. Las secciones correspondientes a los métodos de análisis para la caracterización de las partículas contienen información sobre el principio físico de la técnica, la operación y especificaciones del equipo y la interpretación de los datos obtenidos.

3.1. Lugares de recolección y toma de muestras

En la Ciudad de México, el organismo encargado del monitoreo de la calidad del aire es el Sistema de Monitoreo Atmosférico (SIMAT); las estaciones de monitoreo están distribuidas por toda la ciudad y en sus alrededores, contando con estaciones en el Estado de México y Toluca. El SIMAT está subdividido en cuatro redes de monitoreo, un Laboratorio de Análisis Ambiental (LAA) y el centro encargado del procesamiento y difusión de datos (CICA); de las cuatro redes que conforman al SIMAT, la Red Manual de Monitoreo Atmosférico (REDMA) es la única que utiliza equipos manuales para la recolección de partículas suspendidas. La REDMA realiza mediciones cada seis días para partículas suspendidas totales (PST), PM_{10} y $PM_{2,5}$, con un periodo de muestreo de 24 horas; dichas muestras son analizadas para obtener la concentración de las partículas capturadas y también la concentración de plomo presente en el ambiente.

Para que la recolección de las muestras sea adecuada, se necesita de equipo especializado y personal capacitado para dichas tareas, de forma que se solicitó el apoyo del SIMAT para obtener muestras que cumplieran con las normas de muestreo de la Ciudad de

México, pudiendo así garantizar que las muestras fueran confiables. Las muestras utilizadas fueron proporcionadas por la M. en I. Olivia Rivera Hernández, Titular de la Subdirección de Análisis.

Delegación/Municipio	Estación	Clave
Venustiano Carranza	Merced	MER
Tlalnepantla	Tlalnepantla	TLA
Ecatepec de Morelos	Xalostoc	XAL
Nezahualcóyotl	Nezahualcóyotl	NEZ
Iztapalapa	UAM Iztapalapa	UIZ

Cuadro 3.1: Estaciones de las que se obtuvieron filtros para la caracterización de partículas suspendidas.

Las muestras fueron 5 trozos de filtro de fibra de vidrio de, aproximadamente, 2X10 cm. Los cinco filtros fueron tomados del muestro de un mismo día (24 de febrero de 2016) para cinco estaciones distintas. La elección de estas estaciones se debió principalmente al hecho de tener que adquirir filtros y, para ello, es necesario que los muestreadores sean manuales (y no automáticos) así fue que se solicitaron cinco estaciones que pertenecieran a la REDMA y que estuvieran en puntos representativos de la Ciudad de México. Las estaciones elegidas para la caracterización se encuentran en la tabla 3.1 y su ubicación en la Ciudad se muestra en la Fig.3.1.

De acuerdo con la base de datos del SIMAT [29], las unidades de medición de los contaminantes es en $\mu\text{g}/\text{m}^3$; esta base de datos es de libre y contiene datos de las condiciones meteorológicas (presión, humedad relativa, velocidad del viento) y de la concentración de partículas suspendidas, ordenadas por fecha. En caso de que el archivo .xls en el que se presentan los datos contenga un valor de concentración de “-99” dicho dato deberá ser tomado como nulo.

MER	TLA	XAL	NEZ	UIZ
-99	102	123	97	103

Cuadro 3.2: Concentración de PM_{10} en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para el 24 de febrero de 2016, según las estaciones presentadas en la Tabla 1.

Debido a que los filtros proporcionados por el SIMAT son del 24 de febrero de

son menores a los $10\mu\text{m}$ de diámetro, de forma que alrededor del 55 % de la masa de la fracción de PM_{10} corresponde a $\text{PM}_{2,5}$ [30], principalmente formada por sulfatos, nitratos y compuestos orgánicos secundarios.

Como el SIMAT es una Secretaría del Gobierno de la ahora Ciudad de México, sus muestras son tomadas de acuerdo a la normatividad señalada en la NOM-035-SEMARNAT-1993 que, para los fines de esta tesis, se reduce a estos parámetros y especificaciones:

- 6.2.1 “[...]La velocidad de flujo del aire ambiente y la geometría del muestreador son tales que favorecen la recolección de partículas hasta de $50\mu\text{m}$ de diámetro aerodinámico, dependiendo de la velocidad y su dirección. Los filtros usados deben tener una eficiencia de recolección mínima del 99 % para partículas de $0.3\mu\text{m}$.”
- 6.2.2 “[...]El volumen del total de aire muestreado se determina a partir del flujo de aire ambiente medido y del tiempo de muestreo. La concentración de partículas suspendidas totales en el aire ambiente se calcula dividiendo la masa de las partículas recolectadas entre el volumen de aire muestreado y se expresa en microgramos por metro cúbico patrón, corregidos a las condiciones de referencia.”
- 7.3.3 “[...]Las partículas volátiles recogidas en el filtro pueden perderse durante el muestreo subsecuente o durante el envío posterior, durante el almacenamiento del filtro antes de pesarse o después del muestreo. Aunque tales pérdidas son en gran medida inevitables, para reducir el error, el filtro se debe pesar tan pronto como sea posible después del muestreo.”
- 7.3.5 “[...] Los filtros de fibra de vidrio son relativamente estables ante los cambios de la humedad relativa[...].”
- 8.9.1 “La temperatura controlada debe ser entre 15 y 30°C con un máximo de $\pm 3^{\circ}\text{C}$ de variación durante el periodo de equilibrio.”
- 8.9.1 “La humedad relativa debe controlarse en un nivel menor del 50 % de humedad relativa constante dentro de $\pm 5\%$.”
- 9.15 “[...]El período de muestreo debe ser de 1.440 ± 60 min para que la muestra sea válida” .

3.2. Extracción de las partículas capturadas en el filtro

Las partículas son capturadas en filtros de fibra de vidrio (Fig. 3.2) y de todas las técnicas de análisis sólo el FRX no requirió la extracción del polvo de dichos filtros, para el resto de los análisis sí fue necesario. En esta sección se describe el procedimiento.

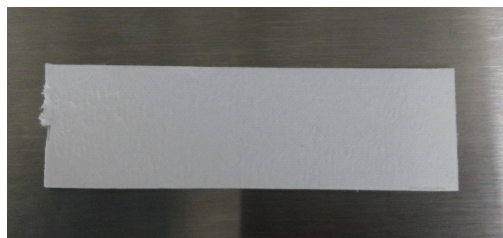


Figura 3.2: Parte externa del filtro de fibra de vidrio. No se tomaron fotografías de la parte interna para no contaminar las muestras.

La extracción del polvo requiere un baño ultrasónico (Fig. 3.3) para desprender las partículas del filtro; hay que utilizar menos de 50 ml de etanol en un vaso de precipitado y, con unas pinzas, colocar el trozo de papel filtro del que se van a extraer las partículas, colocando el lado que tiene las partículas dirigido hacia abajo de forma que la vibración del baño haga que las mismas se precipiten al fondo del vaso (Fig. 3.4).

Cabe mencionar que fue necesario cortar los filtros para que cupieran dentro de un vaso de precipitados de 250 ml; cada trozo requirió un baño de 35 minutos, aproximadamente. Una vez extraída la mayor cantidad de polvo posible, se usó una parrilla eléctrica a 70° para evaporar el etanol. Ya seca la mezcla, se raspó el fondo del vaso con una espátula, se marcó el vial con el nombre de la estación correspondiente y se colocó el polvo dentro. Eso se hizo con los cinco filtros de las distintas estaciones.

El procedimiento antes descrito hay que hacerlo para cada filtro de las estaciones por separado, para evitar contaminar una muestra con el contenido de la otra; además es necesario que, aunque el filtro sea de la misma estación, los trozos dentro de los vasos no se encimen unos con otros para recuperar el máximo de partículas posibles. Para ello también es necesario cubrir la boca del vaso con papel parafinado o papel aluminio para evitar pérdidas.

Ya extraído todo el polvo de cada filtro, se usó un mortero de ágata para moler finamente el polvo (Fig. 3.5). Con los cinco frascos de polvo molido (Fig. 3.6), se empezó la caracterización por las técnicas restantes.



Figura 3.3: Baño ultrasónico.

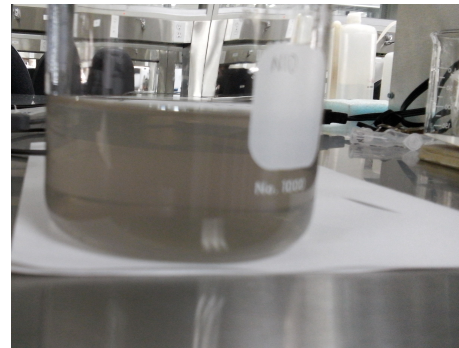


Figura 3.4: Partículas contaminantes suspendidas en etanol después del baño ultrasónico.

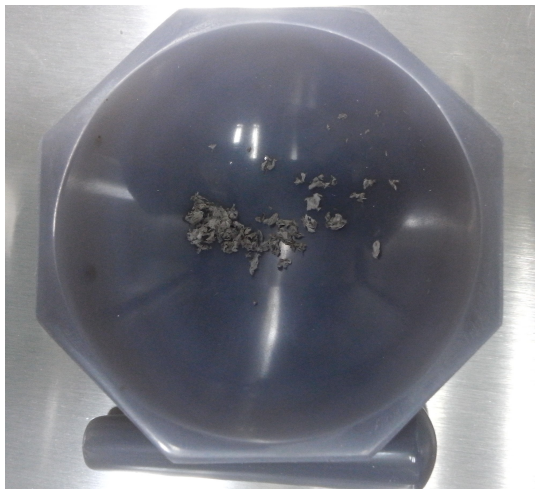


Figura 3.5: Mortero de Ágata con el polvo antes de ser molido.



Figura 3.6: Polvo recolectado después de ser molido.

3.3. Técnicas de análisis

En esta sección se describirán las técnicas utilizadas y la interpretación de los datos obtenidos. Como se mencionó en el primer capítulo, las técnicas no son destructivas, por lo que la misma muestra fue utilizada en todas las técnicas. También, por lo dicho en el capítulo anterior, sabemos que tanto el tamaño como la composición química son importantes para

caracterizar las partículas suspendidas; sin embargo, ya sabemos que las muestras que nos fueron entregadas corresponden a las PM_{10} por lo que sólo hace falta obtener la composición química para tener una caracterización completa.

3.3.1. Fluorescencia de rayos X (FRX)

La composición elemental se determinó, en primera instancia, mediante FRX. Para realizar este análisis fue necesario cortar un pedazo de cada filtro en un círculo de 1 cm de diámetro, aproximadamente, para colocarlo en el portamuestras del equipo; el círculo debe quedar muy bien colocado y cubrir toda el área del portamuestras. Una vez cortados todos los filtros, el sobrante se guardó para la extracción del polvo mediante un baño ultrasónico, que es necesario para todos los análisis posteriores. Los círculos fueron utilizados para FRX.

El círculo se colocó en el portamuestras sobre una película plástica y, mediante el software integrado al equipo, se abre la compuerta. Dentro de la cámara se colocó el portamuestras; es importante que quede en posición y sitio adecuados para una medición efectiva, se cierra la compuerta y se manda a realizar la medición. Antes de iniciar el proceso, se debe indicar al equipo que la muestra tiene colocada la película de plástico para que elimine el espectro de ésta en el análisis.

Cada medición toma alrededor de 5 minutos y, al terminar, se genera un espectro que hay que analizar mediante el software. Para esto es necesario comparar la energía a la que se encuentran los picos con la energía característica de los elementos con el espectro obtenido, que vienen en una base de datos dada por el mismo programa.

Es importante mencionar que dada la naturaleza de las muestras sólo fue posible obtener un análisis cualitativo con esta técnica. A pesar de eso, este primer análisis nos traza el camino que hay que seguir para los siguientes análisis y su veracidad se confirmará con el resto de las técnicas.

Especificaciones del equipo de FRX

El equipo utilizado en esta tesis es un Bruker S2 Ranger (Fig. 3.7) que se operó a 50 kV, cuya potencia tiene las siguientes ventajas [31]: puede prescindir de monocromadores y ópticas primarias, también son excitados los elementos con bajos niveles de concentración y garantiza una excelente precisión. La tecnología XFlash que posee le permite al equipo aprovechar al máximo la producción del tubo de rayos, dándole estabilidad y sensibilidad

de derivan en resultados seguros y rápidos.

El equipo usa geometría de excitación directa con ánodo de paladio cuya potencia mayor es de 50 W, 50 kV como máximo voltaje y máxima corriente de 2 mA. El rango de elementos que puede medir es desde sodio hasta uranio.



Figura 3.7: Equipo de Fluorescencia de Rayos X.

Espectro y su interpretación

La intensidad del espectro mostrado para cada elemento no es exactamente proporcional a la concentración del elemento pero se desvía poco de una relación lineal gracias a la interacción de la radiación con los otros elementos presentes en la muestra [33]. Además, esta intensidad puede expresarse en términos del número de fotones emitidos o como la cantidad de energía emitida.

Afortunadamente, el equipo incluye un software de análisis de los espectros mediante el cual el proceso de identificación de cada pico es casi automático; sólo basta identificar el pico del espectro que corresponde a la energía del elemento en la base de datos.

3.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

Con este análisis se utilizaron los polvos extraídos previamente mediante el baño ultrasónico. Como la técnica es no destructiva, todo el polvo se vacía en el portamuestras; el polvo debe ser colocado de forma uniforme sin dejar ningún espacio del portamuestras vacío. El portamuestras se coloca en el equipo y se hace un escaneo rápido para ajustar los

parámetros de medición, que tarda alrededor de 10 minutos.

Una vez que el equipo determina los parámetros de la medición, se hace la medición completa tomando en cuenta esta información. El tiempo aproximado de medición es de una hora por muestra y, al finalizar, se obtiene un patrón de difracción que hay que analizar mediante un software especializado (Match!). Este software tiene una base de datos con la que se puede comparar el patrón obtenido; sin embargo, el proceso es complicado cuando se tienen tantas señales como en el caso de las muestras ambientales. La obtención de la composición elemental mediante FRX ayuda a la interpretación de los datos.

Especificaciones del equipo de DRX

Para este análisis se utilizó un Bruker D8 Advance eco con una geometría de Bragg brentano y fuente de cobre con una diferencia entre los $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ de 1.54044 Å. El detector del equipo es un detector plano ojo de lince.

Es importante mencionar que el tipo de detector es un ojo de lince debido a que éste tiene una resolución excelente, haciendo a la medición mucho más confiable que con un detector convencional al superar las pérdidas de intensidad y los bordes de absorción asociados a los monocromadores secundarios y los filtros de metal [34].



Figura 3.8: Equipo de Difracción de Rayos X.

Patrón de difracción y su interpretación

El patrón de difracción, como se ha mencionado, muestra la estructura cristalina de la muestra; cuando hay fases amorfas, se observa un halo difuso por encima del fondo del patrón de difracción. La identificación de las fases se hace mediante la base de datos contenida en el software pero, a pesar de que se puedan tener fases definidas, este análisis puede ser bastante complicado cuando se tiene una amplia mezcla de elementos, como es el caso de las muestras ambientales.

3.3.3. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Este análisis también requirió de los polvos extraídos de los filtros; sin embargo, como la técnica requiere tener las muestras en alto vacío fue necesario colocarlas con un adherente de doble cara que contiene Si, para evitar que las muestras fueran removidas del portamuestras.

Mediante el software se abre la compuerta del equipo y se coloca el portamuestras, en el que se pueden depositar 9 muestras al mismo tiempo. Se cierra la compuerta y se espera a que el equipo, de forma automática, genere el vacío y lo lleve a la cámara de análisis. El proceso para nivelar los vacíos de la dos cámaras dura 20 minutos pero es recomendable dejarlo toda la noche antes de empezar a realizar las mediciones.

Una vez en la cámara de análisis, se coloca la fuente sobre la muestra a medir y se espera a que el espectro se genere. El mismo proceso se realizó para todas las muestras, en dos puntos distintos de éstas.

Especificaciones del equipo

El equipo utilizado para XPS fue un Thermo Scientific K-Alpha⁺ X-Ray Photoelectron Spectrometer, que contiene un analizador hemisférico con doble foco de 180°C y detector de 138 canales, con fuente de iones EX06; la fuente es monocromática, lo que garantiza máxima sensibilidad para análisis de pequeñas áreas.



Figura 3.9: Equipo de XPS.

Espectro y su interpretación

Como el tipo de análisis que se hizo por este método fue un “Survey”, se hace un análisis completo, en todos los rangos de energía de enlace. Para hacer la interpretación de los picos se hace lo mismo que con el FRX: el equipo incluye un software (Avantage) especializado donde se pueden reconocer los picos de acuerdo al elemento o al rango de energía. El procedimiento requiere que, en el espectro, se encuentren todas las excitaciones de los electrones y, al mismo tiempo, se encuentren los picos Auger correspondientes; si alguno llegara a faltar, el elemento propuesto no está presente en la muestra.

Lo que hay que hacer para una interpretación correcta de los datos es asegurarse que el pico del espectro coincide con el reportado en la base de datos; para ello es necesario hacer una corrección de carga con base en el carbono, para que el espectro quede alineado correctamente, con esta compensación. Otra cosa a tomar en cuenta es que, de nuevo, la intensidad del pico no está relacionada exactamente con la cantidad de elemento presente en la muestra, por lo que hay que fijarse en el porcentaje atómico para comparar las cantidades correctas del elemento en la muestra.

El porcentaje atómico se obtiene de acuerdo a la siguiente ecuación

$$\% \text{Atómico} = \frac{I_A/S_A}{\sum I_i/S_i} \times 100,$$

donde I_A es la intensidad del pico del elemento del que se quiere conocer la concentración, S_A es el factor de sensibilidad para ese elemento y la sumatoria se hace para la intensidad de todos los elementos presentes, I_i divididos entre sus respectivos factores de sensibilidad S_i . Hay que tomar en cuenta que el software del equipo genera este dato y proporciona los factores de sensibilidad correspondientes, de acuerdo con el pico que se está tomando en cuenta para la cuantificación.

Este punto, la cuantificación, sólo se hace para los picos principales del elemento que aparece en el espectro y el factor de sensibilidad reacciona ante la elección del pico. Para saber qué pico cuantificar se usó información de [38] y de [39], donde se menciona que debe considerarse la presencia de ciertos elementos y su influencia sobre otros para la correcta cuantificación.

3.3.4. Infrarrojo (IR)

Para este análisis, los polvos extraídos de los filtros se colocan en el portamuestras, asegurándose de que quede bien distribuido. Antes de empezar la medición hay que restar la cantidad de CO_2 que pudiera estar presente en la habitación donde se encuentra el equipo, con el fin de garantizar que la muestra es lo único que se está midiendo.

Cuando se coloca la línea base de CO_2 , se procede a realizar la medición, donde se pide al equipo que haga cierta cantidad de repeticiones del análisis antes de dar el resultado final. Esta cantidad debe ser la misma para todas las muestras a analizar.

Al terminar el análisis, se remueve el polvo del portamuestras y se limpia el equipo con acetona para que, al colocar otra muestra, no se contamine con residuos de la primera; la espátula con la que se coloca el polvo también debe limpiarse. Después de limpiar, se coloca la siguiente muestra y se repite el proceso.

Especificaciones del equipo

Se utilizó un Frontier FT-IR/FIR spectrometer de PerkinElmer. Se utilizó el rango de Infrarrojo medio. El equipo tiene una resolución de $0.4 - 64 \text{ cm}^{-1}$ pero para los fines de esta tesis se usó una resolución de 4 cm^{-1} , que garantiza buena calidad y resolución sin desgastar al equipo de forma innecesaria.

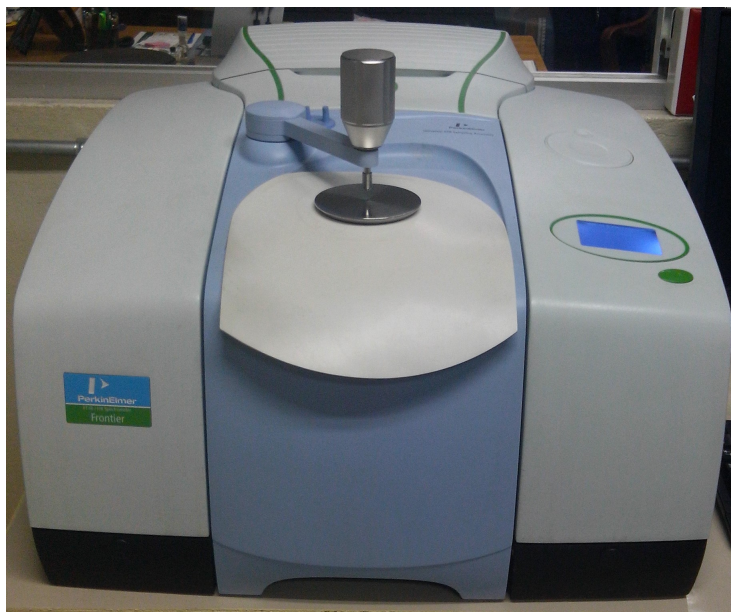


Figura 3.10: Equipo de Infrarojo.

Espectro y su interpretación

Para interpretar el espectro IR es necesario tomar en cuenta dos regiones que se dividen en el número de onda a 1500. Para números de onda superiores a 1500, tenemos la región de **diagnóstico** y para números de onda menores, se conoce como la región de **huella dactilar**. Cuando tenemos un compuesto desconocido, esta última región es la que nos ayuda a identificar la molécula puesto que cada pico en esta región es único para cada molécula.

La parte que nos ayuda a conocer la muestra es la región de diagnóstico; en ella cada señal tiene un número de onda específico y, la presencia de señal a cierto número de onda, representa la presencia de algún grupo funcional o un enlace específico. El momento dipolar modifica la intensidad de la señal. Solo las vibraciones que producen un cambio en el momento dipolar son observadas como señales en el espectro IR; cuando esto ocurre, aumenta la intensidad de la señal. Si tenemos un momento dipolar pequeño, la señal será débil y si tenemos una molécula simétrica, no veremos una señal en el espectro, porque no se produce un cambio en el momento dipolar.

Después de 3000 números de onda se encuentra la región del enlace con hidrógeno y dependiendo de la forma que ésta tenga, es si presenta un enlace triple, doble o sencillo;

la presencia de esta señal indica que la molécula tiene un grupo funcional OH. En 3600 se encuentra la señal del enlace O-H; cuando el pico en la región de enlace con el hidrógeno es muy ancha, quiere decir que hay enlaces X-H, con estiramiento del enlace O-H. En 3300 el carbono tiene un triple enlace con hidrógeno, con hibridación sp . Para 3100, el enlace es doble $=C-H$, con hibridación sp^2 . En 2900 los enlaces son sencillos $-C-H$, con hibridación sp^3 .

Un poco antes de 3000, está el estiramiento C-H, donde el carbono tiene una hibridación sp^2 . En 2100 está la señal del estiramiento del triple enlace $C\equiv C$. En aproximadamente 1700, aparece el estiramiento del doble enlace $C=O$, que es carbonilo pero si la señal no es muy intensa, no tenemos este grupo funcional. En 1650 tenemos el estiramiento del $C=C$. La señal aproximada a 1100 corresponde al enlace C-O.

3.3.5. Microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de energía dispersiva (EDS-SEM)

Esta análisis requiere una pequeña cantidad de muestra que ya no puede ser recuperada puesto que es adherida a una cinta doble cara para fijar la muestra en el portamuestras. Estos portamuestras cilíndricos se colocan en un “revolver” con cuatro espacios, permitiendo el análisis de cuatro muestras sin tener que abrir la compuerta del equipo.

Una vez montadas las muestras (cuatro en el revolver y una más en un portamuestras sencillo) se guardan en una caja de petri para evitar su contaminación y se llevan al área de análisis, donde está el equipo. Se colocan las muestras y se procede de diferente manera, dependiendo de si se hará SEM o EDS. Para SEM se requiere hacer un ajuste de las fuentes emisoras para lograr un enfoque adecuado y tener una imagen con buena resolución. En SEM se obtuvieron cuatro imágenes de cada muestra, variando las ampliaciones.

Para EDS es necesario hacer un reajuste de los parámetros del equipo, con el fin de indicarle que el tipo de análisis es distinto. A través de esta técnica se obtiene la composición química de las muestras en forma de espectro y, a su vez, se obtiene el porcentaje atómico de ese elemento en la muestra. Además de hacer este análisis, se hizo un *mapping*, mediante el cual se puede conocer la distribución de los elementos en una región de la muestra.

Especificación del equipo de ED-SEM

El equipoutilizado fue un JEOL JSM-6390LV que tiene una alta resolución de 3.0 nm con una aceleración de voltaje que va desde los 0.5 a los 30 kV; para las muestras del

polvo ambiental se utilizó 20kV. La magnificación que puede alcanzar el equipo va desde x5 hasta 300,000; para nuestro análisis se utilizó x200, x500, x2000 y x5000.



Figura 3.11: Microscopio electrónico de barrido

Interpretación de los datos

El equipo proporciona tanto las imágenes de SEM como el espectro de EDS, el cual incluye el porcentaje atómico relativo del elemento presente en la muestra, por lo que no es necesario hacer una identificación de picos, como en el caso de FRX o XPS.

Respecto a la imagen de SEM hay que tomar en cuenta que cuando el pulso eléctrico interactúa con la muestra, parte de los electrones incidentes son emitidos de regreso pero una gran cantidad de ellos permanece en la muestra al perder su energía; esta carga fluye a tierra si el espécimen es conductor. La presencia de esta carga se observa en las imágenes: algunas regiones de la imagen aparecen blancas (o muy brillantes) porque son relativamente negativas al detector; las regiones que aparecen más oscuras se deben a la carga positiva.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los datos obtenidos mediante las diferentes técnicas de estudio aplicadas a las muestras y se hace un análisis de dicha información, asegurándose de colocar la importancia del elemento o compuesto en daños a la salud o al medio ambiente; se discute la veracidad de los datos al compararlos con estudios hechos en otras ciudades y en el Valle de México. Los análisis son presentados en el orden en que fueron realizados.

Como hay muchas variables, no hay un único método para caracterizar las partículas suspendidas puesto que diferentes métodos llevan a la caracterización de ciertas propiedades particulares. Muchas de las mediciones hechas a partículas suspendidas se han concentrado en la pérdida de masa y distribución de tamaño, dejando de lado la composición química, lo que se ve reflejado en la legislación y normas de calidad del aire [9]. La determinación de la composición química es un reto y muchas veces, al concentrarse en un contaminante específico, no se toma en cuenta el tamaño de las partículas; por otra parte, la identificación de los componentes químicos requiere el uso de técnicas complementarias como química húmeda, absorción atómica, microscopía electrónica con EDXA y espectrometría de masa pero tantas técnicas son difíciles de concentrar en una sola investigación [9].

4.1. Resultados del modelo HYSPLIT

Aunque inicialmente no se buscaba hacer un modelado de dispersión sino de depósito atmosférico, gracias al Mtro. Yendry Jomolca Parra, investigador del Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos, Cuba, fue posible hacer uso del modelo HYSPLIT. Se hizo uso de un modelo de trayectoria hacia atrás, que tiene la finalidad de conocer el origen de las

masas de aire [26] para así poder saber la relación entre la fuente emisora y el receptor que, en este caso, fueron los puntos donde están ubicadas las estaciones de monitoreo elegidas y que se detallan en el siguiente capítulo.

El modelo en realidad tiene dos opciones en las que se puede elegir si realizar la dispersión de una bocanada de humo salida de una chimenea o una de partículas; en este último caso, un número fijo de partículas se ajusta dentro del dominio del modelo, de acuerdo con el campo de viento medio y se exparse mediante una componente turbulenta [26] tomando en cuenta una distribución tridimensional, como se ha explicado algunos capítulos atrás.

Para tener una idea del verdadero origen se hizo una corrida hacia atrás, en un conteo de 96 horas. Como se aprecia en el cuadro 3.2, la información de la estación MER es un dato nulo, por lo que sólo se hizo la corrida suponiendo un número arbitrario de partículas pues lo único que se desea es conocer la trayectoria que éstas siguieron antes de llegar a su destino final que es, en este caso, la estación de monitoreo.

Para que las simulaciones sean lo más cercanas a la realidad posible, es necesario conocer las variables meteorológicas del día que se hicieron las mediciones, tales como temperatura, humedad relativa, velocidad del viento, etc. Toda esta información puede consultarse en la página de Dirección de Monitoreo Atmosférico [28]. Las variables para el 24 de febrero de 2016, cuando fueron tomadas las muestras son, para cada estación, presentadas en el Cuadro 4.1; también es necesario conocer las coordenadas de ubicación del punto de muestreo y, afortunadamente, esta información también está contenida en la página de la DMA. Cabe recalcar que la información presentada en [28] presenta valores para cada hora del 24 de febrero pero para los fines que se requieren en la simulación de la trayectoria, sólo se necesitan los promedios y son los que se presentan en esta tesis.

Una de las virtudes de hacer la dirección de la trayectoria hacia atrás es que podemos conocer la trayectoria que siguieron los contaminantes hasta llegar a las estaciones de monitoreo en la CDMX. En todas las simulaciones de las trayectorias que se presentan en esta tesis (Fig.4.1 - 4.5) la simulación se hizo para un periodo de 96 horas, de forma que sólo podemos conocer la trayectoria tres días antes de que el contaminante llegara a la estación correspondiente. Las trayectorias son importantes porque nos permiten ver de dónde vienen -o podrían venir- las masas de aire que llegan a la Ciudad de México, llevando contaminantes consigo, así que no todos los contaminantes que encontremos en el análisis químico tendrán una fuente que esté ubicada en la misma Ciudad.

Variable meteorológica	Estación				
	MER	NEZ	TLA	UIZ	XAL
Latitud	19.42461	19.393734	19.529077	19.360794	19.525995
Longitud	-99.119594	-99.028212	-99.204597	-99.07388	-99.0824
Altitud (msnm)	2245	2235	2311	2221	2160
PM10	-99	97	102	103	123
TSP	-99	116	209	198	248
Humedad relativa (%)	42.7083333	42.2083333	38.375	44.2083333	38.125
Temperatura (°C)	17.9416667	18.1458333	16.8	17.725	17.7208333
Presión atmosférica (mmHg)	583.916667	No data	582.125	No data	583.458333
Dirección del viento (grados azim)	220.5	112.208333	212.833333	174.875	130.375
Velocidad del viento (m/s)	2.59583333	2.87083333	2.53333333	2.45833333	2.62916667

Cuadro 4.1: Variables meteorológicas del 24 de febrero de 2016 para cada una de las estaciones.

De acuerdo con la información que se presenta en el cuadro 4.1, es necesario conocer la ubicación exacta (latitud, longitud y altitud) de la estación de monitoreo. Este dato es importante porque, como se ve en la gráfica correspondiente a la estación MER (4.1), las trayectorias se simulan tanto vertical como horizontalmente; podemos ver que la masa de aire viene del pacífico y, más aun, que se originó a 3000 metros AGL (sobre el nivel del suelo) y durante toda la trayectoria descendió hasta llegar a la estación de monitoreo que se encuentra a 500 metros AGL. Vemos que la masa de aire pasa por Jalisco, Michoacán, Guanajuato, Pachuca y el Estado de México, hasta llegar a la Ciudad de México, que es donde se encuentra la estación de monitoreo de la merced (MER); durante este recorrido, el aire que venía del océano va recolectado las partículas suspendidas que se encuentra en las Ciudades por las que pasa y, a su vez, va dejando las partículas más pesadas en el camino, haciendo que todo el recorrido esta masa de aire vaya “recogiendo” “dejando caer” las partículas con las que se encuentra. Esto es importante porque podemos entender el impacto que tienen el resto de las Ciudades sobre una en particular, en este caso, la

Ciudad de México.

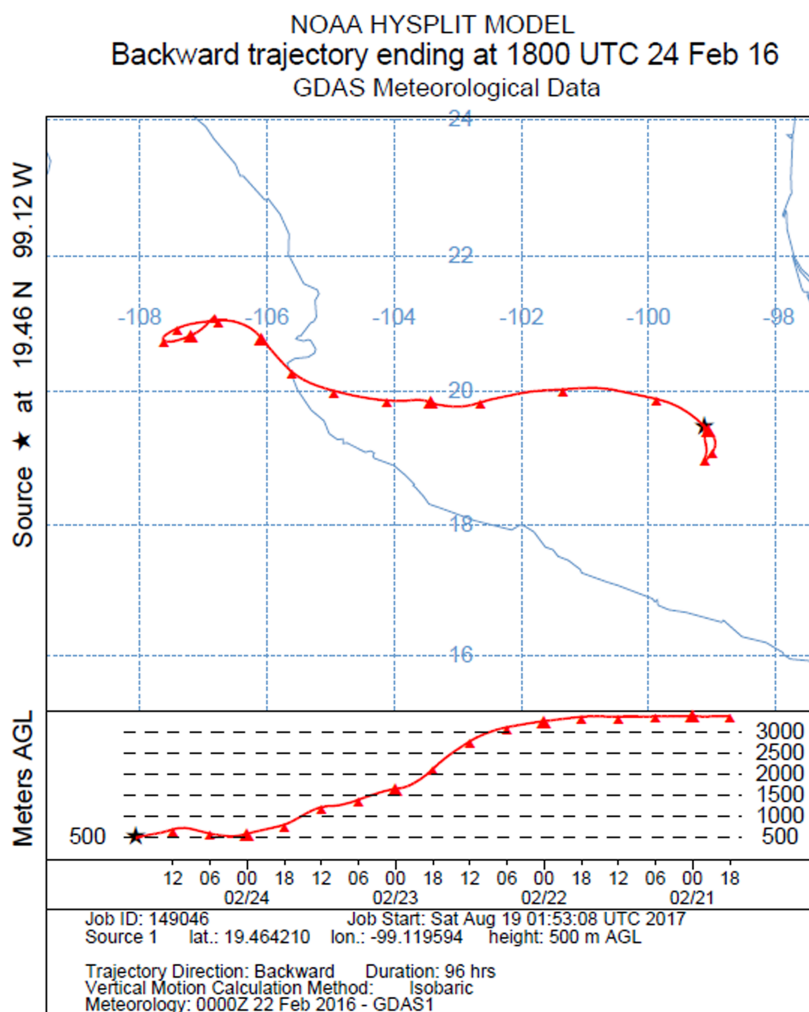


Figura 4.1: Simulación de trayectoria de los contaminantes registrados en la estación MER.

En el caso de la estación ubicada en Nezahualcoyotl (NEZ) (Fig. 4.2) podemos ver que la trayectoria seguida por la masa de aire recorrió menos estados pues tenemos su inicio en el estado de Michoacán y de ahí baja al Pacífico, para regresar a Michoacán, pasar por el Estado de México y llegar a la estación NEZ. Es importante recalcar que esta vez la trayectoria vertical apenas alcanzó los 2500 metros AGL; se aprecia, por otro lado, que la dirección del viento tiene un comportamiento similar cerca de la Ciudad de México, cambiando abruptamente su dirección. Al hacer un recorrido por menos estados podríamos pensar que la composición química que se encuentre en esta estación viene del estado de

Michoacán pero es importante remarcar que 1) es una simulación y no es 100 % precisa y que 2) la masa de aire no se originó en este estado sino que venía de otro lado por lo que su recorrido es mucho más largo de lo que aquí parece.

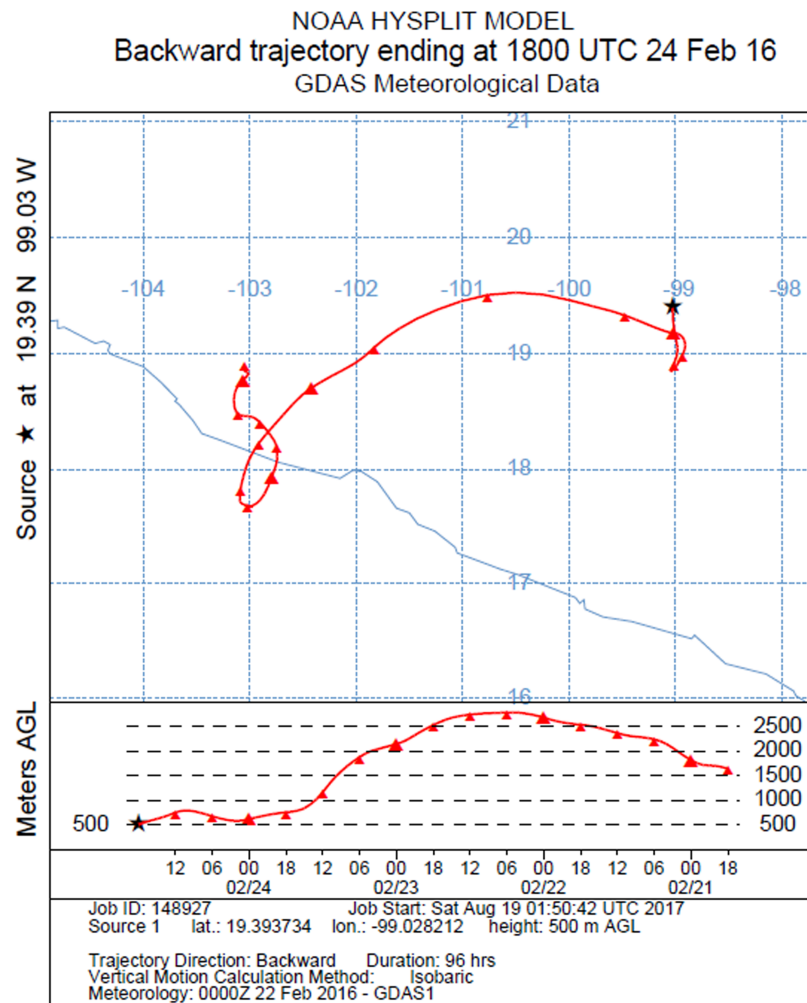


Figura 4.2: Simulación de trayectoria de los contaminantes registrados en la estación NEZ.

Para la estación de Tlalnepantla (Fig. 4.3) podemos apreciar que, aunque la masa de aire viene desde el mismo lado del Pacífico, tiene un origen muy particular: el estado de Baja California Sur, de ahí pasa por el Golfo de California, recorre la costa de Sinaloa, toca la parte sur de Nayarit, atraviesa Jalisco, pasa entre Michoacán y Guanajuato, atraviesa el Estado de México y llega a la Ciudad de México. El final del recorrido es similar al de la estación MER e incluso su recorrido vertical, pues la trayectoria también empieza alrededor

de los 3000 m AGL que hace pensar que no recoge todas las partículas de la Ciudad pues no todas llegan a esas alturas, sólo lo hacen las partículas que corresponden al modo Aitken, como se habló en el primer capítulo; estas partículas podrían ser transportadas hasta el valle de México, contribuyendo al aumento de las partículas suspendidas en esta Ciudad.

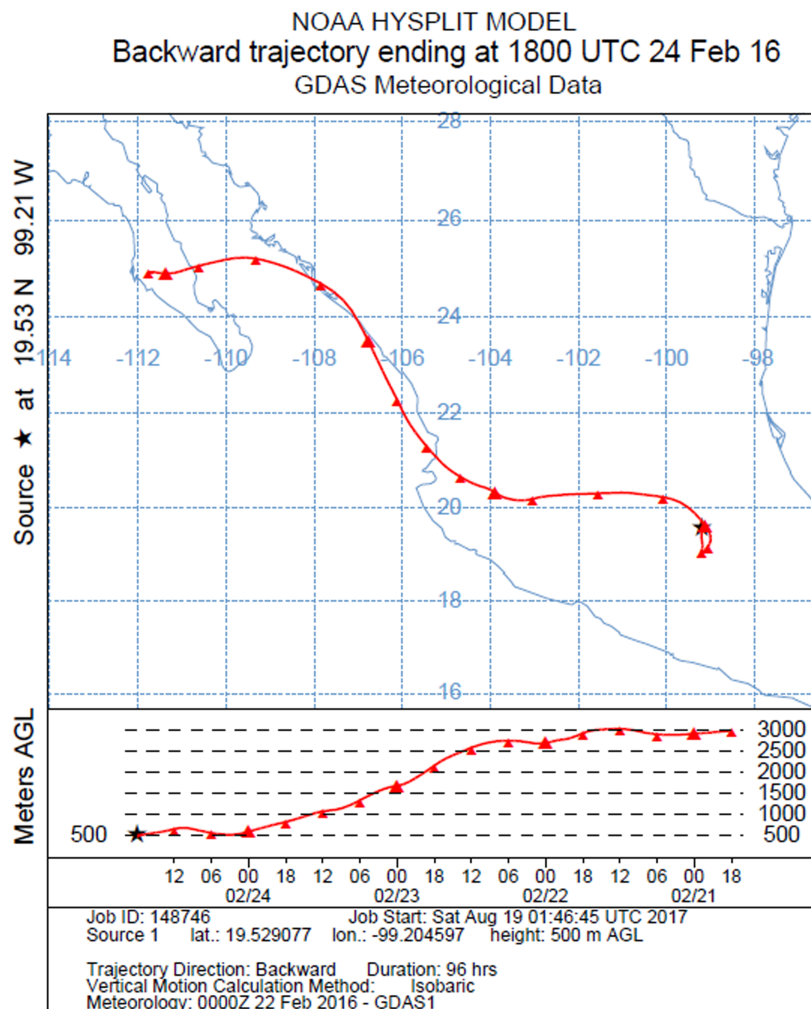


Figura 4.3: Simulación de trayectoria de los contaminantes registrados en la estación TLA.

Para la estación llamada UIZ (Fig. 4.4) podemos observar que casi toda la trayectoria (del punto inicial hasta el 12) transcurre dentro del estado de Michoacán, a través el Estado de México y llegó a la estación de monitoreo; vemos además que la trayectoria vertical empieza por debajo de los 1500 m AGL (aprox. 6735 msnm) y los puntos con mayor altitud coincide con los dos puntos que tocan el océano pacífico. Por otra parte, podemos

notar que el comportamiento cerca de la Ciudad de México ha sido igual en todos los casos. Más aun, podemos ver que la trayectoria de NEZ y de UIZ son muy similares pues ambas empiezan en Michoacán, salen al Pacífico y se incorporan en una trayectoria similar hacia la Ciudad de México; esto parece lógico pues ambas estaciones de monitoreo están muy cerca y, al hacer la trayectoria hacia atrás, las variables meteorológicas que toma el modelo son las mismas para ambas estaciones puesto que la información inicial es del mismo día.

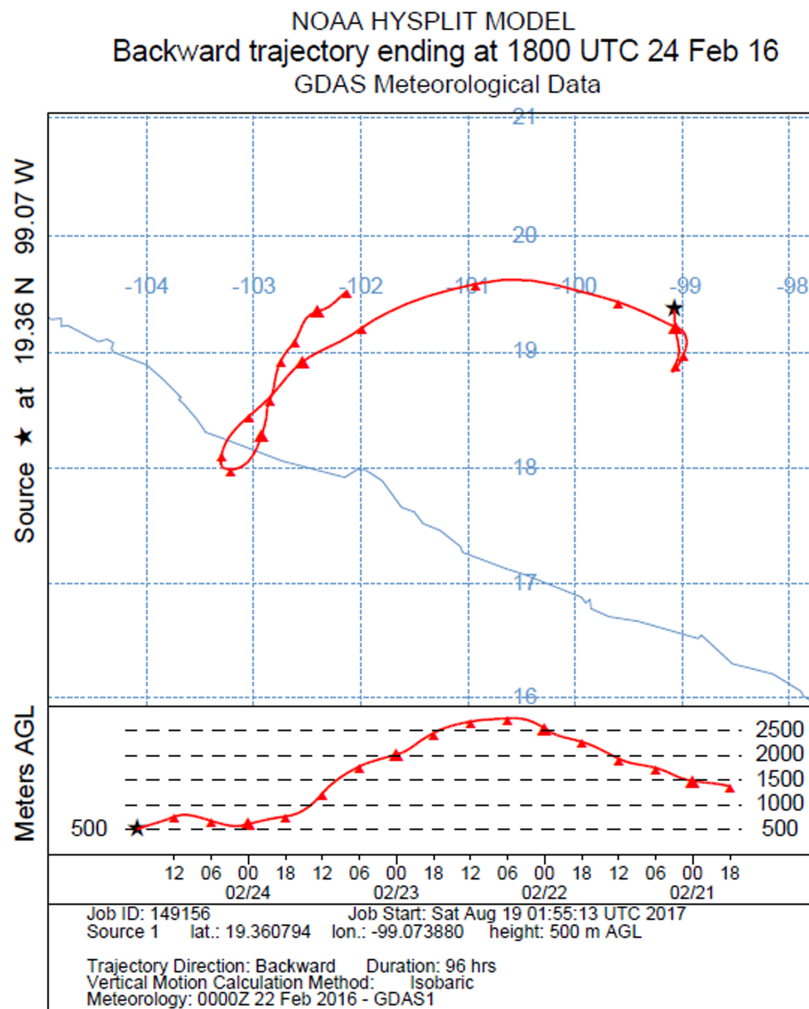


Figura 4.4: Simulación de trayectoria de los contaminantes registrados en la estación UIZ.

Finalmente, la estación de Xalostoc (Fig.4.5) muestra una trayectoria muy parecida a la de MER, que empieza en el Pacífico a una altitud arriba de los 3000 m AGL, con la diferencia de que pasa muy cerca de las Islas Marías para entrar a Jalisco, pasa por

Michoacán y toca el sur de Guanajuato para atravesar el Estado de México y, al fin, llega a la Ciudad de México, siguiendo el patrón que se ha visto en la última parte del recorrido. Comparando su recorrido vertical tomando sólo en cuenta el comportamiento de la curva y no los valores podemos ver que las estaciones MER, TLA y XAL tienen una pendiente similar que es todo el tiempo positiva, tomando el origen como la estación de monitoreo; por el contrario las trayectorias de NEZ y UIZ se aprecia una trayectoria que cambia de pendiente cuando los puntos pasan por el Pacífico.

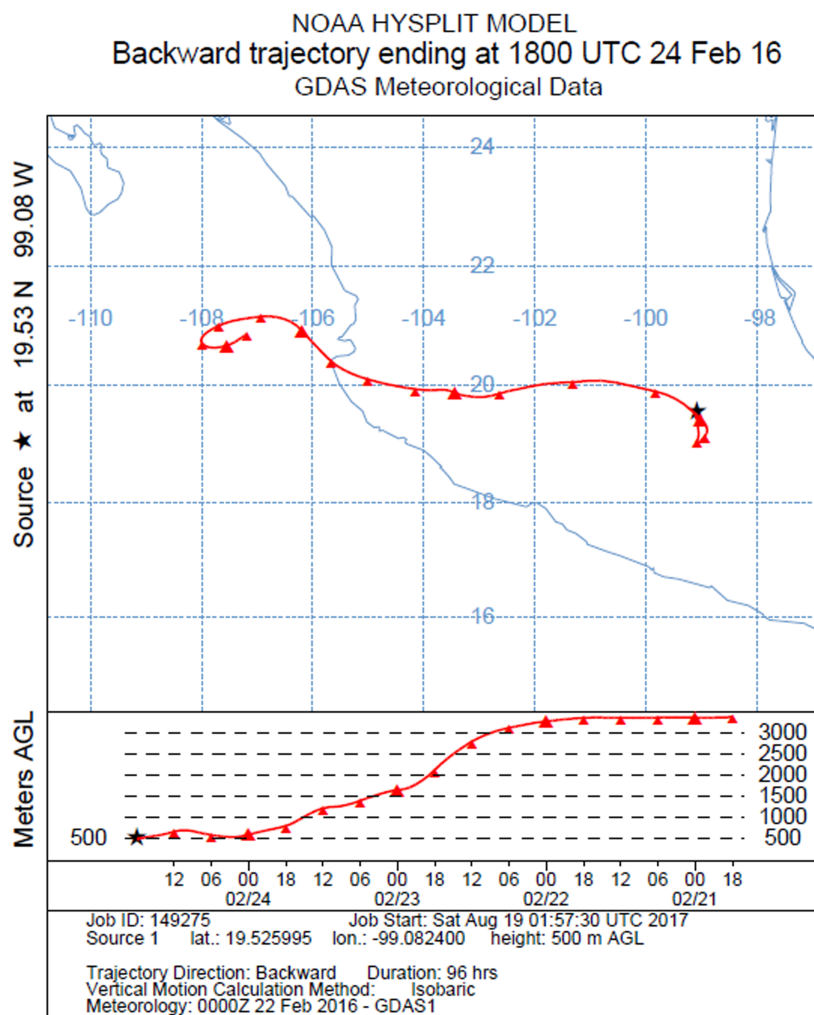


Figura 4.5: Simulación de trayectoria de los contaminantes registrados en la estación XAL.

4.1.1. Análisis estadístico

A pesar de que la cantidad de datos obtenidos por estación es pequeño podemos usar programas estadísticos para encontrar correlaciones entre las variables para así tratar de comprender mejor las gráficas de distribución de contaminantes presentadas al principio de este capítulo. Como se aprecia en el cuadro 4.1, no se posee información para la estación MER en cuanto a concentración de PM_{10} ni de TSP (partículas suspendidas totales, por sus siglas en inglés) por lo que no se tomará en cuenta para las correlaciones; otra variable que decidió descartarse fue la presión atmosférica pues no se poseen datos de dos de las 4 estaciones. Así, nos quedamos con cuatro estaciones y 9 variables de las que se buscará la correlación únicamente entre todas las variables y la cantidad de partículas suspendidas; las correlaciones entre el resto de las variables no será considerada por no ser de interés para esta tesis.

En el Cuadro 4.2 se muestran las correlaciones mencionadas arriba y, de acuerdo con las técnicas estadísticas, el coeficiente de correlación, r , que están más cercanos a +1 o a -1 son los que están más o correlacionados entre sí, mientras que los que más se acercan a cero lo están menos; la correlación positiva es directa (cuando una de las variables aumenta, la otra también) y la negativa es inversa (si una aumenta, la otra disminuye). Por otra parte, entre más cercano esté a cero el coeficiente de correlación, menos correlacionadas están las variables. De este mismo coeficiente se puede encontrar el porcentaje de relación entre las variables, elevando al cuadrado y multiplicando por cien dicho coeficiente.

De acuerdo con esta información vemos que mientras la concentración de PM_{10} no está correlacionada con la temperatura ($r = -0.001599$), la concentración de TSP lo está en un 25 % ($r = -0.502995$). Por el contrario, la correlación entre la altitud es mayor para el caso de las PM_{10} ($r = -0.718147$) que en las TSP ($r = -0.288703$) lo cual es de esperar pues como se explicó en el primer capítulo, las PM_{10} no pueden elevarse mucho y por un largo periodo pues su tamaño se los impide pero como las TSP incluyen a partículas más pequeñas, la altitud no influye tanto en su concentración.

En orden ascendente, las correlación entre las variables y la concentración de PM_{10} son: TSP (65.84 %), altitud (51.57 %), longitud (33.43 %), humedad relativa (32.68 %), dirección del viento (4.4 %), velocidad del viento (4.24 %), latitud (0.001 %) y temperatura (0.0002 %); sólo a modo de comparación, la correlación para las TSP son: PM_{10} (65.84 %), velocidad del viento (49.43 %), longitud (40.78 %), humedad relativa (31.30 %), temperatura

(25.3 %), latitud (23.62 %), dirección del viento (15.5 %) y altitud (8.33 %). Las diferencias notorias entre las correlaciones tiene que ver con la influencia de las variables sobre las PM_{10} y las $PM_{2,5}$ pues, como hemos explicado, diferentes factores influyen en cada una.

	Promedio	Desv. Est.	PM_{10}	TSP
Longitud	19.452	0.08780	0.578240	0.638658
Latitud	-99.097	0.07540	-0.003697	-0.486035
Altitud	2231.750	62.06113	-0.718147	-0.288703
PM_{10}	106.250	11.47098	1.000000	0.811424
TSP	192.750	55.48198	0.811424	1.000000
Humedad relativa (%)	40.729	2.97861	-0.571733	-0.559517
Temperatura (°C)	17.598	0.56808	-0.001599	-0.502995
Dirección del viento (grados azim)	157.573	45.27968	-0.209877	0.393793
Velocidad del viento (m/s)	2.623	0.17946	-0.206119	-0.703118

Cuadro 4.2: Correlación entre las variables meteorológicas y la concentración de PM_{10} y TSP.

Explicemos un poco los porcentajes: vemos que la humedad relativa está correlacionada con la concentración de PM_{10} y TSP porque, como se ha dicho en el capítulo correspondiente, los aerosoles sirven como condensadores de gotas de lluvia, por lo que influyen en la humedad relativa y, como los porcentajes son muy cercanos entre sí, el tamaño de la partícula no influye del todo en dicha condensación. Como ya hemos dicho en párrafos anteriores, la altitud influye más en las PM_{10} por cuestión de las alturas que éstas alcanzan mientras que la longitud influye más que la latitud en las mismas, lo cual puede deberse a que la dirección del viento está relacionada con la longitud (porque está medida en grados azimutales), y la dirección del viento es la que determina la trayectoria en la que éste viaja y, consigo, las partículas suspendidas.

Notemos también que, como es de esperar, la correlación entre la humedad relativa es inversa puesto que, conforme hay más humedad hay menos partículas, pues éstas sirven para formar las gotas de lluvia. Además, la dirección del viento tiene una correlación inversa

con las PM_{10} y directa con las TSP lo cual es de esperar pues el viento sólo transporta a las partículas que pueden permanecer largos tiempos suspendidas, que son las de diámetros menores y no las de PM_{10} . Por otra parte, la correlación entre ambas concentraciones es directa pues, como es de esperar, cuando aumenta la cantidad de PM_{10} , también lo hace la de TSP, pues ésta incluye a las PM_{10} y a las $PM_{2,5}$.

4.2. FRX

El análisis mediante FRX se hizo como guía y primera exploración a las muestras antes de remover los contaminantes del filtro. Debido a esto, es necesario tomar en cuenta los elementos presentes en la fibra de vidrio. De acuerdo con [43] son Si y O en mayor concentración y Zn, Al, K, Ca, Ba y Cu como menores componentes, como se muestra en la Fig. 4.6.

Con esto en mente, podemos descartarlos parcialmente si aparecieran en los espectros de FRX que obtengamos de cada filtro analizado; sin embargo, el resto de los análisis conformarán - o negarán- la presencia de estos elementos como parte de los contaminantes. También hay que tomar en cuenta la concentración relativa de cada elemento presente en la fibra de vidrio y en los espectros que hemos obtenido para saber si la presencia del elemento es debida únicamente a la fibra de vidrio o también están presentes en el polvo depositado en el filtro.

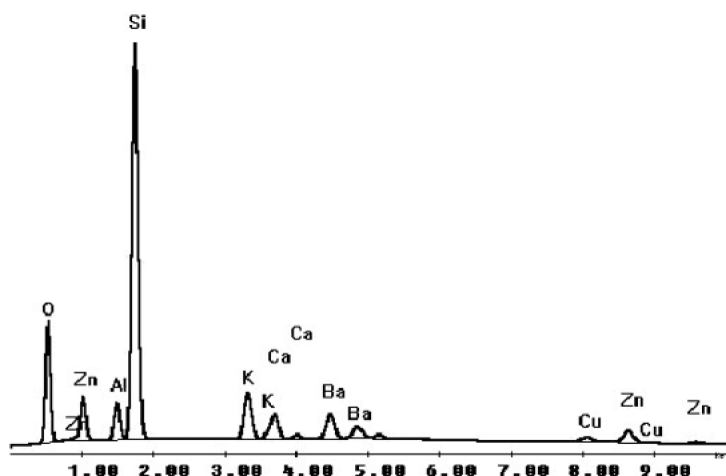


Figura 4.6: Espectro EDXA de la fibra de vidrio [43].

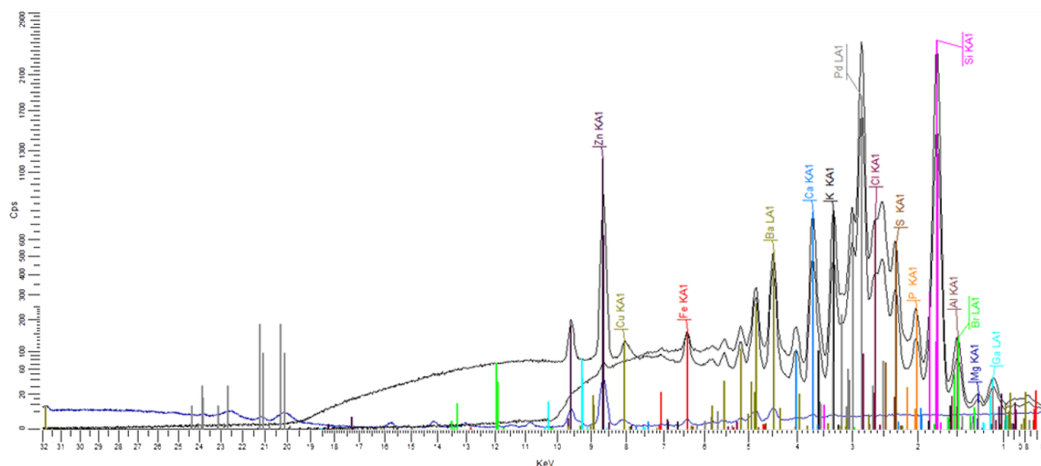


Figura 4.8: Espectro FRX del filtro de **NEZ**

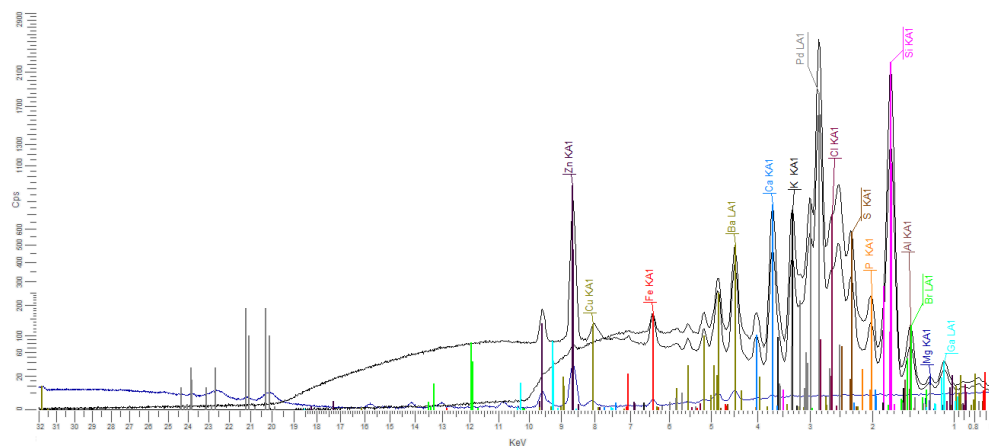


Figura 4.9: Espectro FRX del filtro de **TLA**

La comparación de los espectros se hizo mediante el Cps (conteo por segundo), que es la cantidad de electrones que detectó el equipo, y se muestra en el cuadro 4.3. A pesar de no ser la forma más adecuada porque este conteo varía, se ha hecho así como primer acercamiento. Con esta comparación vemos que la mayoría de los elementos presentan una concentración más o menos constante, sólo el Zn presenta un cambio de ~ 1200 (**NEZ**) a ~ 950 (**TLA**), el Fe pasó de ~ 190 (**XAL**) a ~ 160 (**NEZ** y **MER**). Por su parte, Ba (~ 500) y Mg (~ 20) permanecieron constantes en todas las estaciones. Esta comparación se muestra en la figura 4.12.

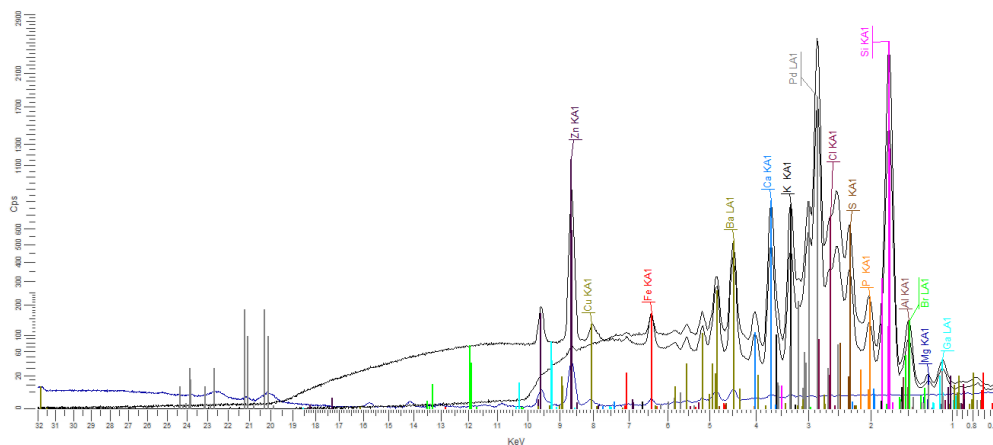


Figura 4.10: Espectro FRX del filtro de **UIZ**

Analizando esta gráfica podemos ver que el único elemento que se presenta en la misma cantidad en todas las estaciones es Ba y como es un constituyente de la fibra de vidrio, podemos pensar que su presencia es debida a éste. Al comparar estos datos con los reportados en [54] podemos ver que no se reporta la presencia de Ba, y tampoco en el estudio hecho en la CDMX [43]; el primer artículo mencionado hace el análisis de las muestras con FRX y el de la CDMX usa SEM-ED, por lo que para corroborar la ausencia de este elemento podremos comparar con los resultados que se obtengan de EDS-SEM.

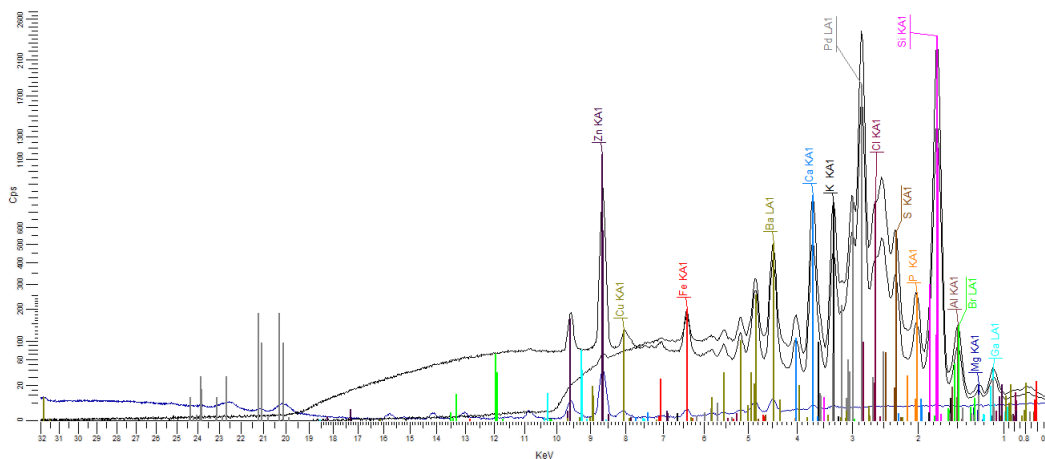


Figura 4.11: Espectro FRX del filtro de **XAL**

Además de la presencia de Ba, la presencia de ningún otro elemento está en duda porque su presencia varía con las estaciones y porque todos fueron identificados por FRX

en [54]; sin embargo, hay ausencia de ciertos elementos como Si, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Ni, As, Rb, Sr, Sn, Sb y Pb. La falta de estos elementos puede deberse a la naturaleza y fuentes alrededor de las zonas de muestreo; hay que tomar en cuenta que la comparación entre dos ciudades puede no ser del todo confiable al no tener las mismas fuentes de emisión, ya sean antropogénicas o naturales.

Estación	MER	NEZ	TLA	UIZ	XAL
Elemento					
Zn	1150	1200	950	1150	1150
K	800	800	750	800	750
Cl	700	750	700	700	750
Ca	750	750	700	750	750
S	600	600	600	650	600
Ba	500	500	500	500	500
P	240	240	240	240	250
Fe	160	160	170	170	190
Al	150	140	130	150	150
Br	150	140	130	150	150
Cu	140	130	130	130	130
Ga	50	40	40	40	40
Mg	20	20	20	20	20

Cuadro 4.3: Composición elemental y comparación del Cps de los espectros de FRX de las 5 estaciones consideradas.

Respecto a la presencia de Ga en los espectros, el análisis por el resto de las técnicas confirmará o negará su presencia. Sin embargo, cabe mencionar que este elemento es realmente perjudicial para la salud si entra en contacto con los ojos, la piel o si entra al cuerpo ya sea por vía aérea o por ingestión; al ser inhalado causa irritación de vías respiratorias pero sus propiedades toxicológicas están poco estudiadas. Además, al ser usado en la industria minera, contamina el agua en mayor cantidad.

De esta gráfica también se aprecia que los tres elementos principales que conforman las tres muestras son metales; el Zn, Fe, Br y Cu, los cuales están relacionados con

las emisiones de automóviles [55], además Fe, Cu y Zn también están relacionados con el desgaste y producción de frenos. Por otra parte, las dos estaciones de monitoreo en la zona norte (NEZ y XAL) son las que muestran mayor presencia de Cl y es la estación más alejada del centro de la Ciudad (TLA) la que muestra menor concentración en la mayoría de los casos y es la zona sur la que tiene, en promedio la mayor cantidad de concentraciones elevadas.

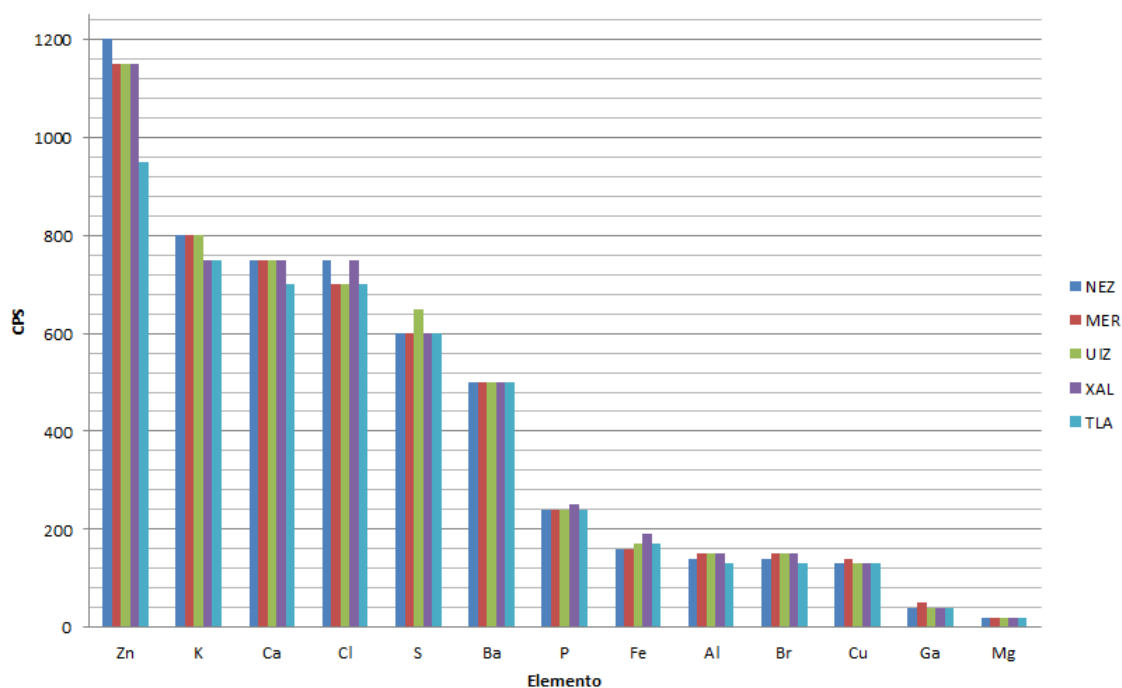


Figura 4.12: Gráfica de barras que compara los elementos por estación.

Después de comparar las concentraciones de cada elemento por estación, podemos saber qué porcentaje de cada elemento está presente en cada estación. De la Fig.4.13 podemos ver que NEZ, MER, UIZ y XAL presentan alrededor de 22 % de su composición total en Zn, mientras que en TLA apenas sobrepasa el 18 %, pero es esta misma estación la que posee el mayor porcentaje de K (casi 15 %). El 10 % de casi todas las muestras corresponde al Fe, Al, Br, Cu, Ga y Mg, por lo que las concentraciones de éstos son muy deducidas, comparadas con las de Zn; incluso la cantidad de azufre corresponde al 10-12 % del porcentaje en las estaciones.

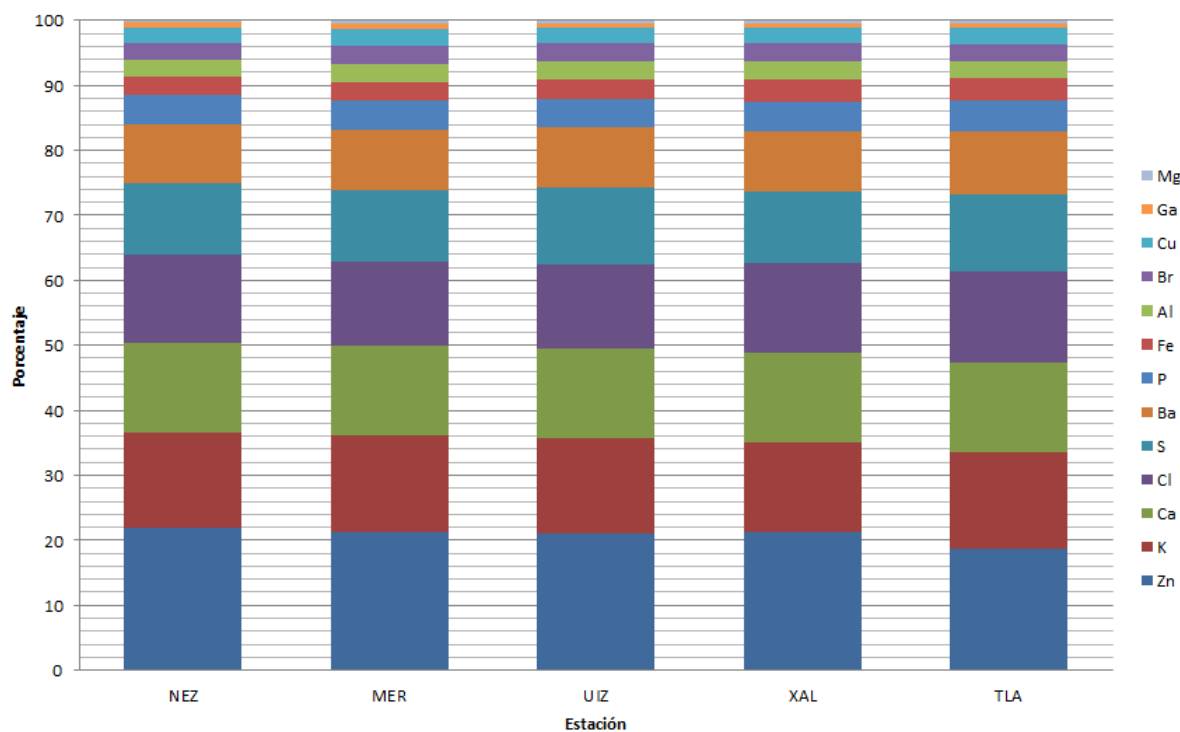


Figura 4.13: Gráfica de porcentaje de los elementos por estación.

El estimado en cps nos da una idea de la cantidad de elemento presente en la muestra; sin embargo, aunque la conversión no es exacta porque no posee este factor de sensibilidad que el programa arroja cuando se hace un análisis cuantitativo, el hecho de que todas las estaciones muestren el mismo comportamiento nos hace pensar que la información extraída de los espectros es confiable. En todas las gráficas el Zn es el que muestra mayor concentración; las demás técnicas, que sí detectan elementos de menores números atómicos nos ayudará a dar una mejor conclusión respecto a la composición química de nuestras muestras.

4.3. DRX

Para realizar el análisis por esta técnica fue necesario utilizar todo el polvo extraído de los filtros, como se mencionó en el capítulo anterior. Con esta técnica pudimos determinar que todas las muestras son un conjunto de fases cristalinas y fases amorfas, donde la gama de compuestos es muy variada y cambia de estación en estación a pesar de

que hay compuestos presentes en todas las muestras, como es el caso del óxido de silicio (SiO_2). Todos los patrones de difracción (Fig. 4.14-4.18) fueron analizados con un software especializado (DIFFRAC.SUITE EVA) cuya base de datos está actualizada tanto para compuestos orgánicos como inorgánicos. En comparación con patrones de difracción donde las fases son exclusivamente amorfas, los patrones de muestras ambientales no tienen porqué serlo debido a que hay una gran mezcla de fases.

Por otra parte, también es importante mencionar que el ruido de fondo en los patrones es muy alto, por lo que los compuestos con intensidades muy pequeñas no podrán ser apreciados y, más aún, podría sospecharse la presencia de algún compuesto que no esté realmente presente si su intensidad es del mismo orden que el ruido de fondo; para evitar estas confusiones se han identificado únicamente los picos principales y algunos picos secundarios que les siguen en intensidad a los primeros aunque puedan ser confundidos con ruido.

Para poder hacer esta identificación de la forma más adecuada, se restó el ruido del patrón y se hizo la identificación de picos; esta resta produce que los picos más pequeños también se resten, imposibilitando su identificación y, a pesar de que se pudo aumentar el tiempo de medición, no se obtuvieron grandes cambios en los patrones. Todos los patrones de difracción muestran picos definidos que representan una fase cristalina relacionada con un compuesto particular, mientras que todo el fondo presente en los patrones es debido a las fases amorfas de las muestras. Estas fases, las amorfas, no pueden caracterizarse mediante DRX, por lo que la ausencia de ciertos elementos en los compuestos encontrados se puede atribuir a las fases amorfas.

Antes de especificar los compuestos encontrados en los patrones de difracción mencionaré que, aunque algunos compuestos son comunes para las diferentes muestras, la mayoría de éstos no coinciden entre sí. Esto es importante pues aunque se hayan encontrado los mismos elementos, las fuentes que los emiten no son las mismas y, por consiguiente, los compuestos que se forman serán distintos y dependerán de las condiciones en las que sucedieron las reacciones químicas entre éstos, así como la temperatura, la altitud, presión, humedad, etc.

También es importante mencionar que no es extraño que las bandas asignadas no coincidan del todo con las reportadas en la base de datos que incluye el software; esto, en la mayoría de los casos, se debe a que la estructura del material y su ordenamiento no es necesariamente el que está reportado puesto que los compuestos obtenidos no han

sido sintetizados de forma artificial. Los compuestos obtenidos en los patrones de difracción que aquí se presentan son productos derivados de la industria, producciones naturales o antropogénicas y las variables de las condiciones en que éstos se crearon (temperatura, presión, humedad relativa, concentración inicial de alguna especie presente en la muestra, etc.) no son controladas en la mayoría de los casos. Toda la información sobre los daños a la salud, la producción y origen de los compuestos aquí presentados ha sido tomado en su mayoría de [45], [46] o [47]; en caso de que la información provenga de otra fuente, será explícitamente citado.

Todo el proceso de identificación de las fases requiere de mucho tiempo y dedicación pues se debe comparar con los resultados obtenidos con las demás técnicas a fin de corroborar lo hallado. Así, después de largos procesos en dicha identificación, se encontró que el número de compuestos en cada muestra es distinta, y también la relación entre fase amorfa y fase cristalina, pues algunos patrones presentan la fase amorfa de mayor tamaño, como es el caso de UIZ; por otra parte, el patrón cuya fase amorfa es menor, corresponde a la estación MER.

Cabe mencionar que los patrones presentados en esta tesis no incluyen las fases amorfas pues el interés recide, mediante esta técnica, en identificar las fases cristalinas. Así, en el patrón de difracción de la estación de la merced (Fig. 4.14) sólo se encontraron 3 fases cristalinas bien definidas y, como se puede apreciar en el patrón correspondiente, hay algunos picos pequeños que podrían ser - o no- debidos a alguna fase cristalina pero como se confunden con el ruido, son muy difíciles de identificar como verdaderas fases cristalinas. Las fórmulas químicas asociadas a los picos en el espectro son $(CH_2)_x$, $(Mg_{0.03} Ca_{0.97})(C O_3)$ y $Ba Si C$; y de acuerdo con el número de ficha cristalográfica correspondiente (ver. Fig. 4.4), están asociados con parafina, calcita y carburo de bario siliciuro. La calcita es un mineral formado por carbonato cálcico ($CaCO_3$); es común encontrarlo en la corteza terrestre y es explotado en canteras para la fabricación de cementos, piedras de construcción y morteros, cuando la calcita se funde también puede utilizarse en la fabricación de acero y vidrio; una de sus variedades es muy común en México. Entre sus efectos adversos a la salud se encuentran la irritación, dolor y enrojecimiento de ojos, pudiendo llegar a ocasionar tos, estornudo e irritación nasal cuando se respira.

Como podemos ver, en esta estación se tiene un $(CH_2)_x$ que, más allá de ser parafina, está relacionada con los polímeros, donde la x da el grado de polimerización y, al mismo tiempo, con el tipo de estado de agregación que se alcanza; lo que podemos saber a

partir del patrón de difracción es que esta fase pertenece al tipo de centrado primitivo, al sistema ortorómbico con grupo espacial Pnam (62), cuyos anchos de celda son 7.455, 4.966 y 2.589 para a, b y c, respectivamente. Sin embargo, en general, la parafina está relacionada con los derivados del petróleo y la molécula más simple corresponde al metano (CH_4) pero también puede ser líquida o sólida; en el segundo caso, es utilizada en los procesos de construcción, en termostatos, en la fabricación de papel parafinado, papel carbón, lápices y muchos otros productos.

Finalmente, el Ba Si C pertenece al sistema tetragonal y al grupo espacial I4mm (107), ya que el silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, es muy probable encontrarlo en algunos compuestos suspendidos en el aire puesto que no existe de forma pura sino como dióxido de silicio (encontrado en otras estaciones) y de silicatos complejos; por su parte, el bario es un elemento que tampoco se encuentra en estado libre y el mineral que forma comúnmente es sulfato de bario. El bario es usado principalmente en la industria de la pirotecnia; mezclado con carbono (en forma de carbonato) es usado en veneno para ratas.

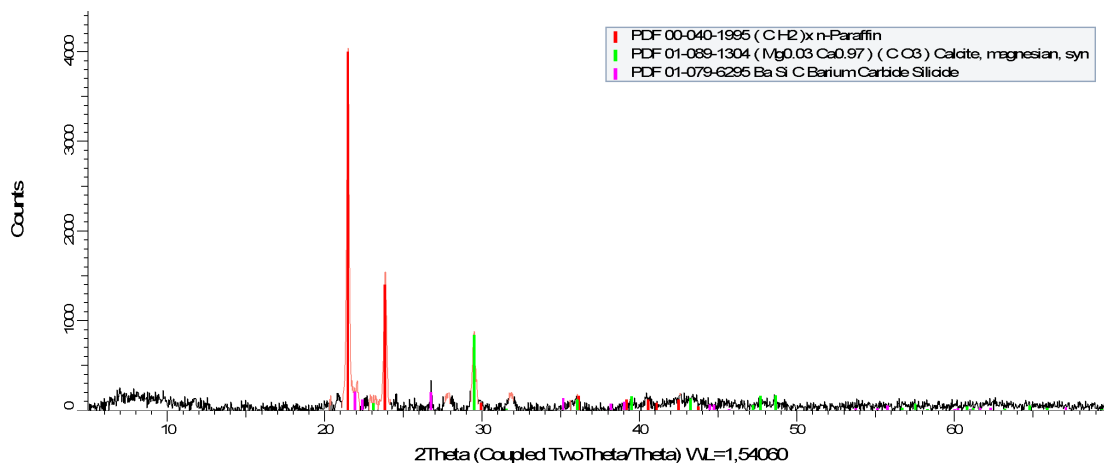


Figura 4.14: Patrón de difracción de la muestra de la estación MER.

En la estación NEZ (Fig. 4.15) se encontraron 5 fases cristalinas distintas: Na_2O_3 , $\text{Al}_3\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_3\text{O}_{11}$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5\text{P}$, $((\text{NH}_4)_{2.6}\text{K}_{0.4})(\text{Fe}_{0.89}\text{Al}_{0.11})(\text{SO}_4)_3$ y SiO_2 . Se puede apreciar que en este patrón de difracción también se tiene la presencia de silicio, lo cual no es raro, pensando en lo dicho anteriormente. El dióxido de silicio es muy usado en la producción de hormigón y ladrillos, así como de cemento; su inhalación puede provocar

silicosis, una enfermedad pulmonar relacionada con la inhalación y acumulación de sílice en los pulmones. Esta estructura también pertenece al grupo tetragonal pero en un grupo espacial distinto: P41212 (92).

Por su parte, el nitrato de sodio (NaNO_3) se identificó como tal a pesar de tener parámetros de celda muy similares al de la cristobalita (CaCO_3) y a pertenecer al mismo grupo espacial (romboédrico) que éste; se hizo esta elección debido a que las posiciones de los picos coincidían más con la primera que con la segunda. Este compuesto es usado en la formación de salitre y es altamente oxidante. Debido a que tiene grandes cantidades de nitrógeno, es usado como fertilizante pero también tiene usos en la industria alimentaria mezclada con sales para tratar la carne así como en la industria pirotécnica. Se ha encontrado relación entre este compuesto y el aumento de muertes por enfermedades como Alzheimer, diabetes, cáncer estomacal y Parkinson [48].

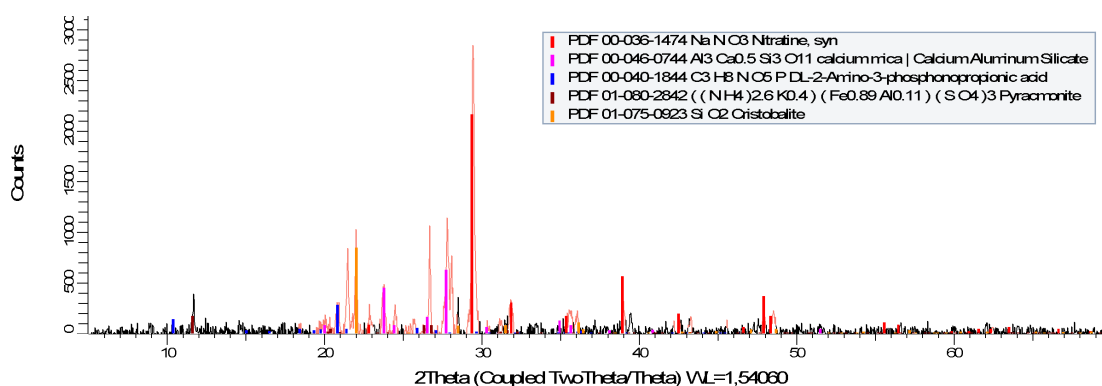


Figura 4.15: Patrón de difracción de la muestra de la estación NEZ.

La presencia de los aluminosilicatos ($\text{Al}_3 \text{Ca}_{0.5} \text{Si}_3 \text{O}_{11}$) es de esperarse pues los silicatos son minerales muy abundantes en la Tierra que contribuyen a la formación de rocas; entre los elementos que suelen acompañar al silicio y el oxígeno (componentes de los silicatos) se encuentran el aluminio, hierro, magnesio o calcio y, en esta estación tenemos aluminosilicato de calcio. En este caso tenemos una cristalización en el grupo espacial C2/c (15), dentro del sistema monoclinico. Su exposición prolongada puede causar irritación en la piel y ojos pero no se conoce ningún síntoma serio ni se ha registrado como compuesto cancerígeno.

El compuesto cuya fórmula química es $\text{C}_3 \text{H}_8 \text{N O}_5 \text{P}$ puede referirse al ácido (carboximetilamino)metilfosfónico, que es comúnmente utilizado como herbicida no selectivo

tanto en la agricultura como en el hogar que fue descubierto por un químico de Monsanto [49], sin embargo se han hecho estudios evaluando la toxicidad de dicho herbicida que se sugiere cancerígeno y genotóxico [50]. Este compuesto, pertenece al mismo grupo espacial y sistema que el compuesto anterior pero sus parámetros de celda son muy distintos, siendo $C_3 H_8 N O_5 P$ más grande que $Al_3 Ca_{0.5} Si_3 O_{11}$.

El último compuesto identificado en esta estación es el $(NH_4)_{2.6} K_{0.4}(Fe_{0.89} Al_{0.11})(SO_4)_3$ podría estar relacionado con la piracmonita, que es un mineral; sin embargo, ésta cristaliza en el sistema octaédrico mientras que el compuesto encontrado en la muestra pertenece al sistema romboédrico. A pesar de eso podría tener propiedades similares a la piracmonita, aunque más estudios tendrían que hacerse al respecto.

En la estación de Tlalnepantla (Fig. 4.16) también se encontraron 5 fases cristalinas en las que coinciden el $(Mg_{0.03} Ca_{0.97})(C O_3)$ de la estación de La merced y el $Si O_2$ de la estación de Nezahualcoyotl. Se tiene además la presencia de carburo de silicio (Si C), silicuro de aluminio de calcio (Ca Al Si) y sulfuro de nitruro de fsforo de cobalto ($Co_4 P_6 N_{12} S$). En esta estación, también quedaron algunos picos sin identificar a pesar de que uno de ellos era especialmente grande.

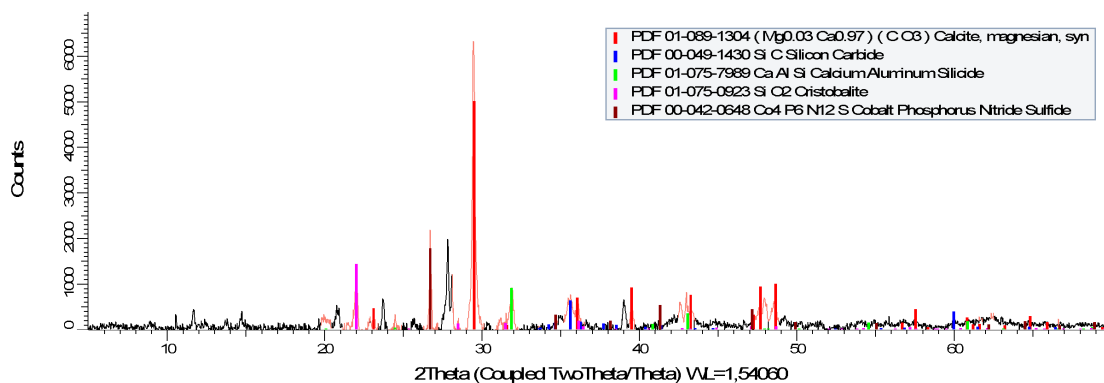


Figura 4.16: Patrón de difracción de la muestra de la estación TLA.

El carburo de silicio (Si C) está presente en la naturaleza en forma de un mineral raro llamado moissanita pero también puede producirse de forma sintética, y en este caso es usado como abrasivo cuando se sintetiza en forma de polvo. Los granos de SiC pueden unirse para formar cerámicas muy duras que son usadas en los frenos de los autos o en los cambios de velocidad de los mismos. Este compuesto existe en 250 formas cristalinas distintas [51] y, en este caso, tenemos la estructura cristalina romboédrica cuyo grupo espacial es $R\bar{3}m$

(160).

En lo que respecta al Ca Al Si, la falta de oxígeno lo excluye de la lista de los aluminosilicatos; sin embargo, el compuesto contiene dos de los elementos más comunes encontrados en la corteza terrestre: el silicio y el aluminio y, los compuestos de éste forman cerca del 8% y se les encuentra más fácilmente en rocas, en la vegetación. En estado natural, los compuestos de aluminio se encuentran en muchos silicatos y como metal se extrae sólo de un mineral llamado bauxita. A pesar de que algunos productos de cocina están fabricados con aluminio, algunos estudios lo han situado como perjudicial a la salud cuando la exposición es a altos niveles y la respiración de compuestos de aluminio puede acceder directamente al cerebro a través de las vías respiratorias [52].

Finalmente, el sulfuro de nitruro de fósforo de cobalto (Co₄ P₆ N₁₂ S) es el primer sistema cúbico dentro de todas las estaciones, cuyo grupo espacial es el I-43m (217). Como se dijo en el primer capítulo de esta tesis, los metales de transición están relacionados con la cancerogenicidad de las partículas suspendidas y como presenta diferentes estados de oxidación, hay un gran número de compuestos de cobalto; es usado en las herramientas de corte en procesos de fabricación para fresadoras, en la industria química, en recubrimiento de esmaltes y como secante para pinturas. Por su parte, el fósforo es altamente reactivo y no se encuentra libre en la naturaleza pero forma parte de muchos minerales.

En la estación de UIZ (Fig. 4.17) fue en la que se identificaron el mayor número de fases cristalinas: seis, de las cuales se encontró Na(NO₃) como en la estación NEZ y el dióxido de silicio (Si O₂) como en las dos estaciones anteriores. Eso significa que los 4 compuestos que se identificaron fueron Al N, Ca, Fe N_{0.09}, K₃ Na (Mo O₄)₂; de todos éstos dos presentan estructura cúbica, dos tetragonal y el resto se dividen entre romboédrica y hexagonal.

El nitruro de aluminio (Al N) es uno de los compuestos con estructura cúbica, perteneciente al grupo espacial Fm-3m (225). Este compuesto sufre una oxidación superficial arriba de los 700 grados centígrados, por lo que es estable en el medio ambiente; es obtenido a partir de la reducción del óxido de aluminio en presencia de nitrógeno gaseoso. El nitruro de aluminio es usado en teléfonos móviles, en la fabricación de materiales piezoeléctricos, en la optoelectrónica y en aplicaciones militares. La sobre-exposición a este compuesto puede causar daños severos en la piel e irritación en los ojos; puede empeorar enfermedades pulmonares o provocarlas.

En esta estación se tiene la presencia de calcio, el quinto elemento más abundante

en la corteza terrestre pero también es el quinto ion más abundante disuelto en el agua de mar a pesar de lo cual no se encuentra solo sino formando parte de compuestos como carbonatos, sulfatos y algunos minerales. Su identificación en el patrón de difracción puede deberse en parte a la presencia del ruido o a la superposición de varias fases que impiden la correcta asignación del pico. Esta es la segunda estructura cúbica identificada en esta muestra y pertenece al mismo grupo espacial que la anterior, pero presenta un parámetro de celda mayor por 1.48 Angstroms.

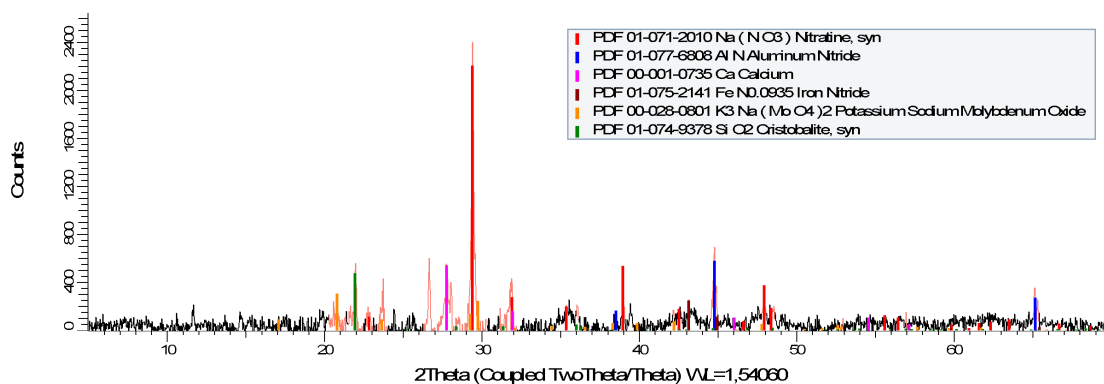


Figura 4.17: Patrón de difracción de la muestra de la estación UIZ.

La presencia de Fe N0.09 se asocia a algún tipo de nitruro de hierro, que es un compuesto inorgánico que incluye un metal de transición (Fe). Debido a la alta afinidad electrónica que tiene el nitrógeno, forma una gran variedad de compuestos y, con el hierro, se tienen cinco nitruros, todos sólidos cristalinos; se encontró que la estructura del compuesto encontrado en la muestra corresponde a una tetragonal, dentro del grupo espacial $I4/mmm$ (139). En general, los nitruros son utilizados, entre muchas cosas, como materiales refractarios pero los nitruros de hierro encuentran aplicaciones en nanotecnología como una forma de obtener ferrofluidos.

Por último en esta estación se identificó la fase correspondiente a $K_3 Na (Mo O_4)_2$, con estructura hexagonal y grupo espacial $P-3m1$ (164). El molibdeno es uno de los elementos más raros pero hay más de 50 compuestos inorgánicos conocidos y algunos compuestos organometálicos; puede encontrarse en casi todos sus estados de oxidación. A pesar de ser tan raro, es utilizado en procesos de aleaciones y es esencial en algunos procesos biológicos; sus usos en aleaciones tienen aplicaciones en la industria de la construcción y en piezas de aviones y automóviles. Por otra parte, también es usado como catalizador en la

industria petrolera para eliminar azufre. Entre los daños a la salud sólo se cuentan daños menores en vías respiratorias pero no hay información sobre exposición a grandes dosis o por periodos largos y, a pesar de que sus efectos adversos sobre ambientes marinos no está registrado y no hay mucha información sobre sus efectos en el resto del medio ambiente no se recomienda que los desechos sean vertidos en grandes cantidades ni en el suelo ni en el agua [47].

Finalmente, en la estación de XAL (Fig. 4.18) se identificaron únicamente cuatro fases, correspondientes a $\text{Na}(\text{NO}_3)$, encontrada también en NEZ y UIZ; Si O_2 , que se repite de NEZ, TLA y UIZ y $\text{Al}_3 \text{Ca}_{0.5} \text{Si}_3 \text{O}_{11}$, repetida también en NEZ. En los tres casos, tanto el sistema como el grupo espacial son los mismos pero se notan cambios pequeños en los parámetros de celda pero al ser diferencias relativamente pequeñas (± 0.0093 para el dióxido de silicio y menores en el caso del $\text{Na}(\text{NO}_3)$) pueden atribuirse a los mismos compuestos; sin embargo, el compuesto $\text{Al}_3 \text{Ca}_{0.5} \text{Si}_3 \text{O}_{11}$ no muestra diferencias ni en los parámetros de celda por lo que sí corresponde al mismo compuesto.

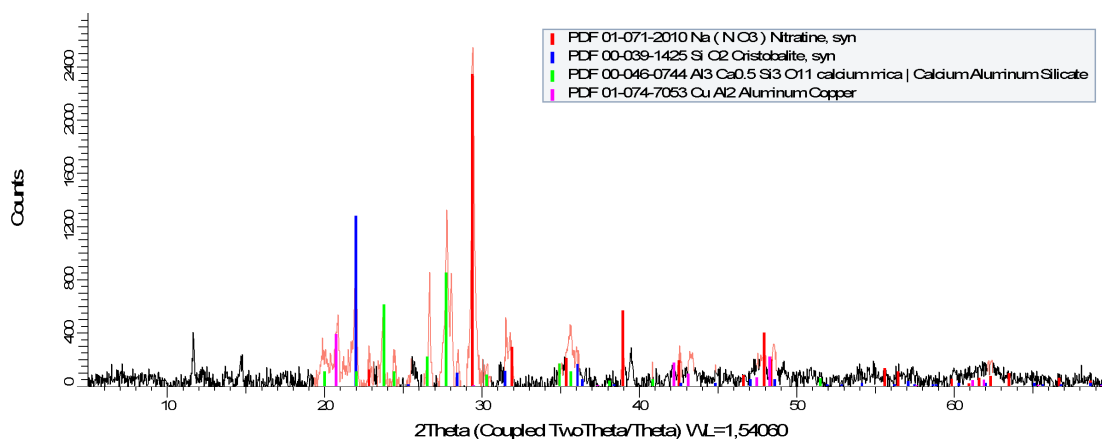


Figura 4.18: Patrón de difracción de la muestra de la estación XAL.

El compuesto que no se encontró en ninguna otra estación es el CuAl_2 , cuyo grupo espacial es el P4/mmm (123) (estructura tetragonal) que, por su estructura, podría corresponder a un mineral que a veces contiene zinc o hierro pero no en el compuesto encontrado en esta estación. La mezcla de aluminio y cobre debe darse en forma de aleación donde la cantidad de aluminio es el doble que la del cobre; el cobre es uno de los mejores conductores de electricidad y es muy usado en la fabricación de cables y otros componentes eléctricos. A su vez, es importante en procesos biológicos como la fotosíntesis y en la formación de

glóbulos rojos. Sin embargo, expuesto al aire húmedo forma una capa venenosa sobre la superficie de cobre debido a procesos de oxidación. En particular, la aleación de cobre y aluminio sólo contienen 10% de aluminio y son muy apreciadas para trabajos artísticos aunque también se utilizan para los trenes de aterrizaje de los aviones y en construcciones. Tiene efectos adversos sobre el suelo y puede producir daños al ser humano a través de la ingesta pero al ser respirado, puede producir ulceración con perforación del tabique nasal.

Muestra	Fórmula química	Número de ficha cristalográfica	Parámetros de celda			Grupo espacial
			a	b	c	
MER	(C H2)n	PDF 00-040-1995	7.455	4.966	2.589	Pnam (62)
	(Mg0.03 Ca0.97)(CO3)	PDF 01-089-1304	4.978	16.9879		R-3c (167)
	Ba Si C	PDF 01-079-6295	4.707	7.932		I4mm (107)
NEZ	Na N O3	PDF 00-036-1474	5.0711	16.836		R-3c (167)
	Si O2	PDF 01-075-0923	4.9640	6,92		P41212 (92)
	Al3 Ca0.5 Si3 O11	PDF 00-046-0744	5,251	8,891	19,48	C2/c (15)
	C3 H8 N O5 P	PDF 00-040-1844	19,92	7,01	10,73	C2/c (15)
	((NH4)2.6 K0.4)(Fe0.89 Al0.11)(SO4)3	PDF 01-080-2842	15.2171	89,323		R3c (161)
TLA	(Mg0.03 Ca0.97)(CO3)	PDF 01-089-1304	4,978	16.9879		R-3c (167)
	Si C	PDF 00-049-1430	3,081	52,89		R3m (160)
	Ca Al Si	PDF 01-075-7989	4,196	4,414		P-6m2 (187)
	Si O2	PDF 01-075-0923	4.9640	6,92		P41212 (92)
	Co4 P6 N12 S	PDF 00-042-0648	8,165			I-43m (217)
UIZ	Na (NO3)	PDF 01-071-2010	5.0708	16,818		R-3c (167)
	Al N	PDF 01-077-6808	4,045			Fm-3m (225)
	Ca	PDF 00-001-0735	5,56			Fm-3m (225)
	Fe N0.0935	PDF 01-075-2141	2,85	3,091		I4/mmm (139)
	K3 Na (Mo O4)2	PDF 00-028-0801	6,001	7,528		P-3m1 (164)
	Si O2	PDF 01-074-9378	4.9836	6.9549		P41212 (92)
XAL	Na(NO3)	PDF 01-071-2010	5.0708	16,818		R-3c (167)
	Si O2	PDF 00-039-1425	4.9732	6.9236		P41212 (92)
	Al3 Ca0.5 Si3 O11	PDF 00-046-0744	5,251	8,891	19,48	C2/c (15)
	Cu Al2	PDF 01-074-7053	4,28	2,405		P4/mmm (123)

Cuadro 4.4: Relación de datos cristalográficos de cada compuesto encontrado en cada una de las estaciones.

Con todo lo anterior, podemos hacer una tabla donde se ponga en evidencia lo que se ha dicho a lo largo de esta sección en referencia a las diferencias en los parámetros de celda de los compuestos que se repiten en las distintas estaciones. La tabla 4.4 muestra la ficha cristalográfica a la cual corresponde el compuesto identificado, así como los parámetros de celda y el grupo espacial correspondiente; no se coloca el sistema cristalino puesto que con

el grupo espacial se tiene toda la información necesaria que, además, puede ser consultada en cualquier tabla cristalográfica [53].

4.4. XPS

Para este análisis también se trabajó con los polvos extraídos. Se hicieron dos Survey para cada polvo con el fin de identificar qué elementos están presentes en la superficie y en qué cantidad (Fig. 4.19 a 4.28). Hay que recordar que esta técnica analiza superficie (~ 10 nm), por lo que la presencia -o ausencia- de un elemento identificado con las otras técnicas sólo quiere decir que ese elemento está -o no- presente en la superficie. Por ejemplo, mediante FRX se encontró Fe pero no se encuentra al caracterizarlo por XPS, lo que significa que el hierro no está presente en la región superficial.

Como se explicó en la sección anterior, la determinación de los elementos requiere que el pico coincida con cierta energía de enlace para tenerlo como candidato en la muestra; sin embargo, en la práctica, encontrar los picos no resulta tan sencillo puesto que hay picos (Zn, Mg, K) que se reducen debido a la presencia de C en la muestra (como es nuestro caso) y, cuando eso sucede, se debe confirmar la presencia de ese elemento con otros picos de ese elemento que no necesariamente tienen que ser los principales. La información utilizada para obtener los espectros de XPS presentados en esta sección se tomó de [39].

Antes de avanzar con el análisis de los espectros es importante recordar que ninguna conclusión, excepto la presencia de algún elemento, puede obtenerse a partir de la simple observación de los espectros pues las intensidades de los picos y su relación con el resto de los picos en el espectro, no garantiza que la cantidad de ese elemento corresponda con la intensidad del pico. Afortunadamente, la información que sirve como punto de comparación es proporcionada por el mismo software con el que se procesan los datos, obteniendo información del porcentaje atómico (que es el que debe usarse para comparar cantidad de elemento presente en la muestra

En la tabla que se presenta más adelante (cuadro 4.5) sólo se muestran los picos que fueron cuantificados pues el resto de los picos en los espectros corresponden a los Auger o picos secundarios del mismo elemento cuantificado. En el cuadro 4.5 se muestra la comparación del porcentaje atómico obtenido de los espectros de XPS mostrados al inicio de esta sección. Como se puede apreciar, los elementos coinciden para los dos espectros tomados de la misma muestra pero los elementos que están presentes en las diferentes

estaciones no son los mismos; se muestra similitud (en cuanto a elementos presentes) en las parejas NEZ-TLA y UIZ-XAL. De esta tabla también se advierte que la única estación que no presenta N y Co es la de MER y la presencia de Cl es exclusiva de NEZ y TLA.

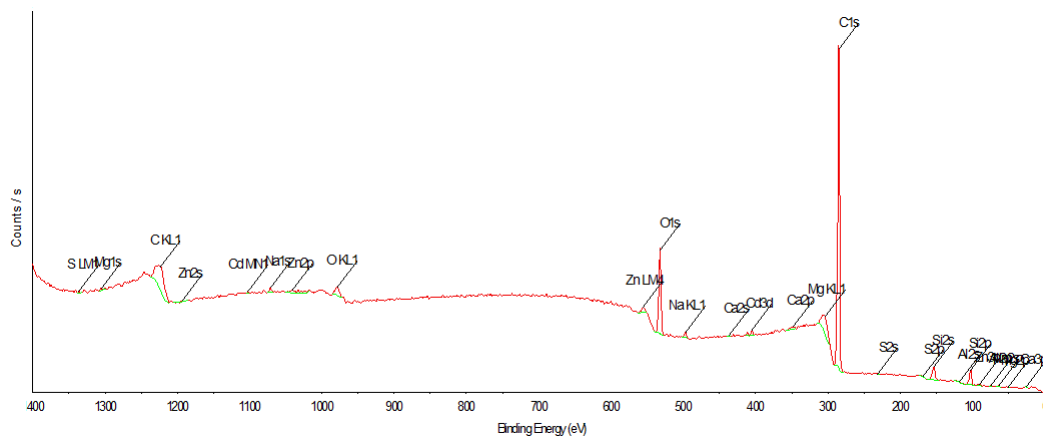


Figura 4.19: Primer Survey XPS de MER.

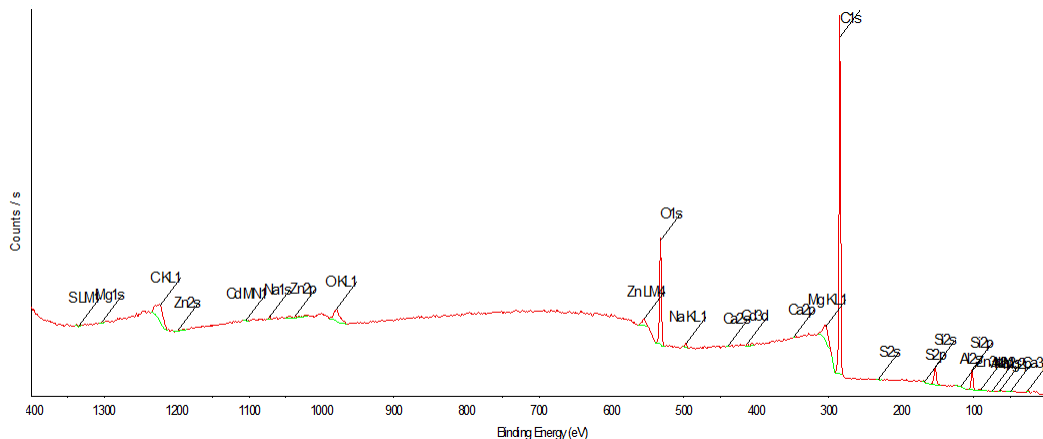


Figura 4.20: Segundo Survey XPS de MER.

La presencia de N puede estar relacionada con la presencia de amoníaco que, como hemos visto es un contaminante común; sin embargo, en ningún artículo revisado se menciona el contenido de este elemento; esto puede deberse a que los análisis utilizados en la mayoría de los artículos se hace uso de FRX (que funciona óptimamente para elementos de número atómico arriba de 12 ó 14, dependiendo del equipo de FRX). Sin embargo, mediante cromatografía iónica [56] [57] está presente en forma de compuestos nitrogenados. El Cd,

que sólo aparece en MER es un compuesto altamente tóxico y puede causar diferentes tipos de cáncer; la presencia de éste y del N se confirmará con los análisis posteriores aunque, como se ha dicho, esta es la única técnica utilizada en esta tesis que analiza superficies.

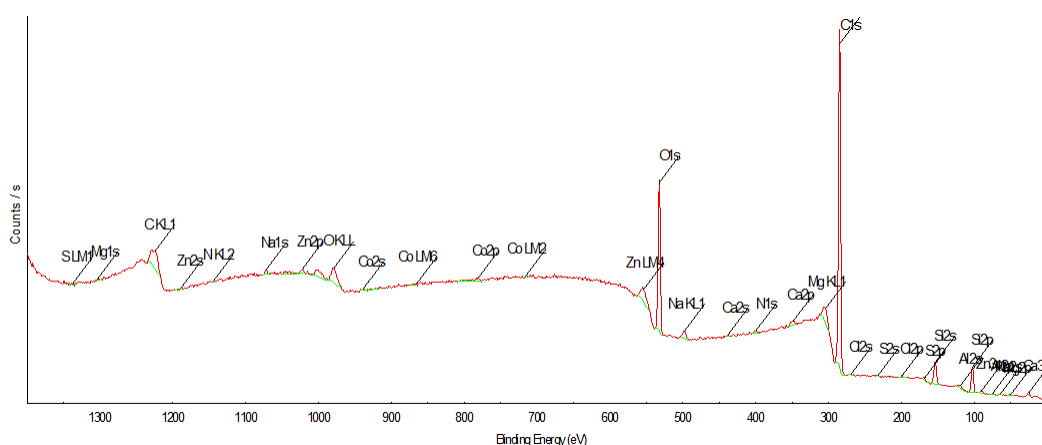


Figura 4.21: Primer Survey XPS de NEZ.

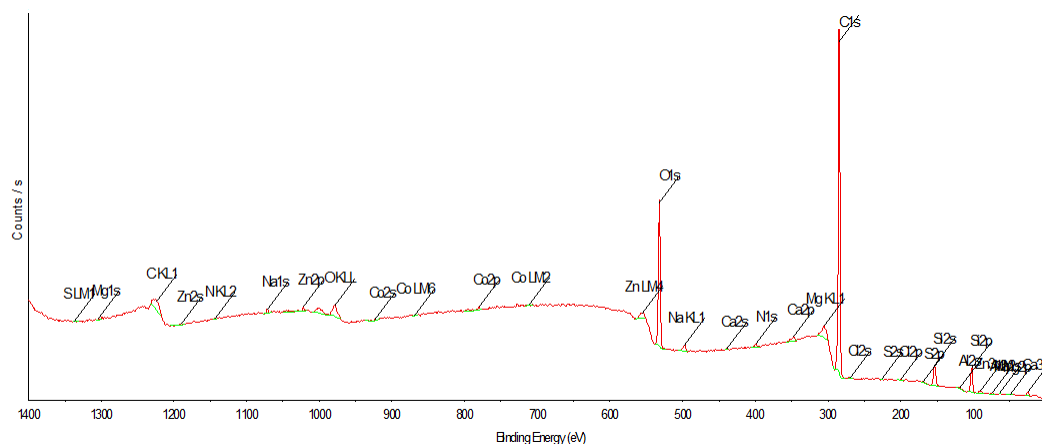


Figura 4.22: Segundo Survey XPS de NEZ.

Por otra parte, la presencia de Na con presencia de cloro y de un gran pico de carbono puede indicar contaminación por el manejo de las muestras sin el uso de guantes, sin embargo, sólo dos estaciones presentan cloro en su análisis con XPS, lo que lleva a pensar que sí hay sodio en las muestras debida a la contaminación por este metal alcalino. Además, cerca de ambas zonas existen fábricas de producción y comercialización de compuestos clorados; el cloro también es usado en fábricas de papel (como blanqueador); sus efectos

sobre la salud dependen de cada individuo pero se inhala y produce graves daños al sistema respiratorio y también causa irritación en los ojos y la piel.

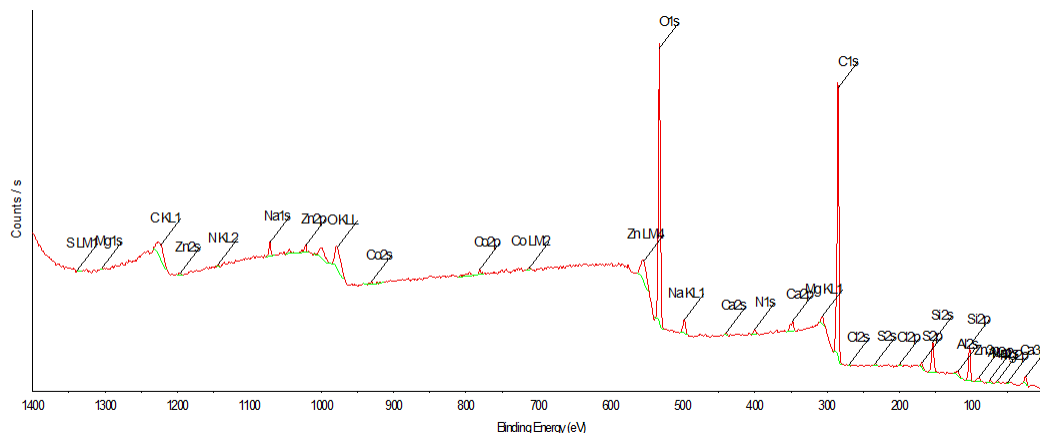


Figura 4.23: Primer Survey XPS de TLA.

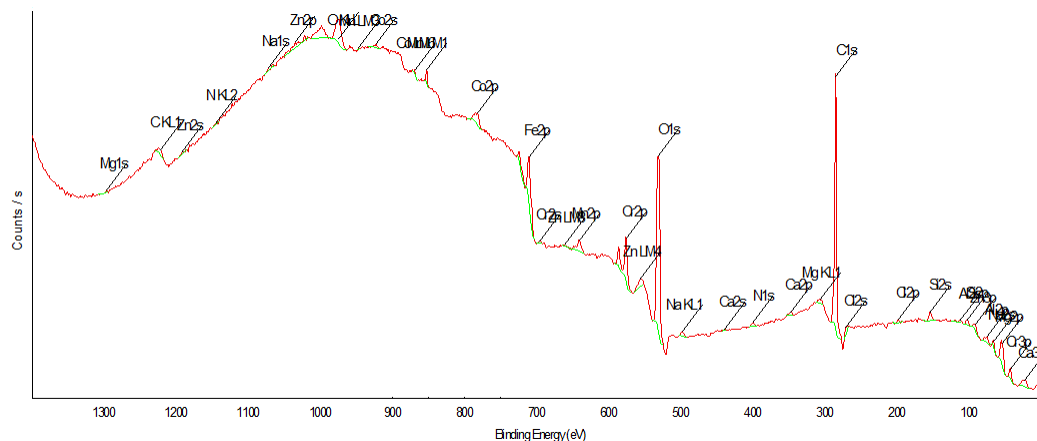


Figura 4.24: Segundo Survey XPS de TLA.

Como los datos en la gráfica 4.5 no son muy claros para comparar la cantidad de elemento por estación, se ha hecho una gráfica de barras para facilitar la comparación (Fig. 4.29); en este caso sí se tiene información del factor de sensibilidad, garantizando que las relaciones porcentuales están corregidas para cada uno de los elementos y, por consiguiente, sus los valores de concentración están calculados de forma específica para cada uno de ellos, garantizando su correcta relación.

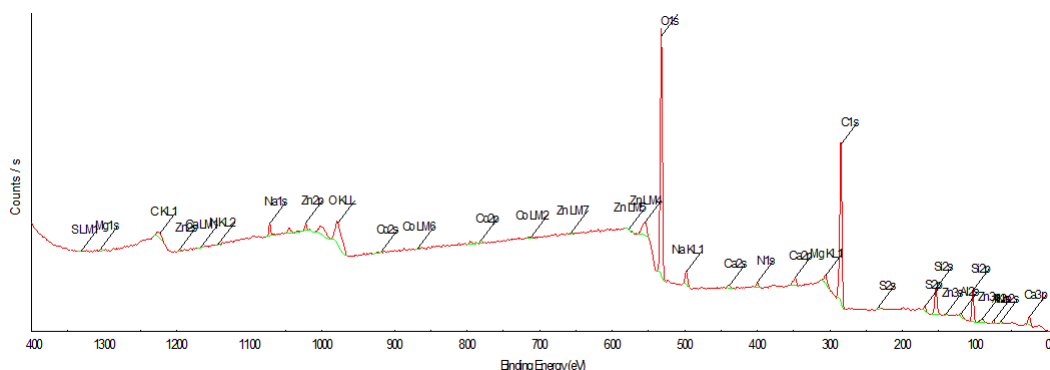


Figura 4.28: Segundo Survey XPS de XAL.

Elemento	Porcentaje atómico (%)									
	M1	M2	N1	N2	T1	U1	U2	X1	X2	
C1s	83.65	81.53	76.87	76.5	60.96	58.87	59.44	54.17	53.13	
O1s	10.43	11.91	14.5	14.76	26.45	28.73	28.54	31.77	32.45	
Si2p	4.46	5.73	6.11	6.51	8.14	9.17	8.48	9.09	9.5	
Al2p	0.26	0.23	0.69	0.46	1.1	1.05	0.74	1.32	1.23	
Ca2p	0.26	0.02	0.29	0.34	0.64	0.45	0.47	0.61	0.64	
Na1s	0.25	0.11	0.21	0.22	0.71	0.31	0.45	0.87	0.75	
Zn2p	0.23	0.16	0.19	0.09	0.25	0.28	0.33	0.3	0.27	
Mg1s	0.21	0.08	0.06	0.08	0.03	0.06	0.12	0.08	0.15	
S2p	0.11	0.12	0.25	0.24	0.57	0.17	0.58	0.63	0.7	
Cd3d	0.07	0.06	0	0	0	0	0	0	0	
K2s	0.07	0.04	0	0	0	0	0	0	0	
N1s	0	0	0.53	0.56	0.72	0.65	0.62	0.97	1.02	
Co2p	0	0	0.17	0.16	0.29	0.25	0.23	0.18	0.16	
Cl2p	0	0	0.14	0.08	0.14	0	0	0	0	

Cuadro 4.5: Comparación de porcentaje de los elementos por estación.

Como es de esperar, las concentraciones varían entre estaciones pero se puede notar un comportamiento similar en las mediciones hechas en la misma estación; a pesar de las diferencias, el comportamiento de las gráficas nos indica que el elemento con mayor concentración es el carbono, seguido por el oxígeno y el silicio. Sin embargo, la concentración de carbono fue del 80% en MER y de 53% en XAL; en el primer caso, el oxígeno representa el 10% y el silicio, el 4%, por otra parte, en XAL, se alcanza el 32% y 9% en O y Si, respectivamente. Ésto podría indicar mayor concentración de óxido de silicio en XAL, respecto a la de MER; ésto se podrá confirmar mediante DRX. Respecto a la presencia del

oxígeno, éste siempre estará presente en los espectros de XPS cuando las muestras han sido expuestas al medio ambiente [39].

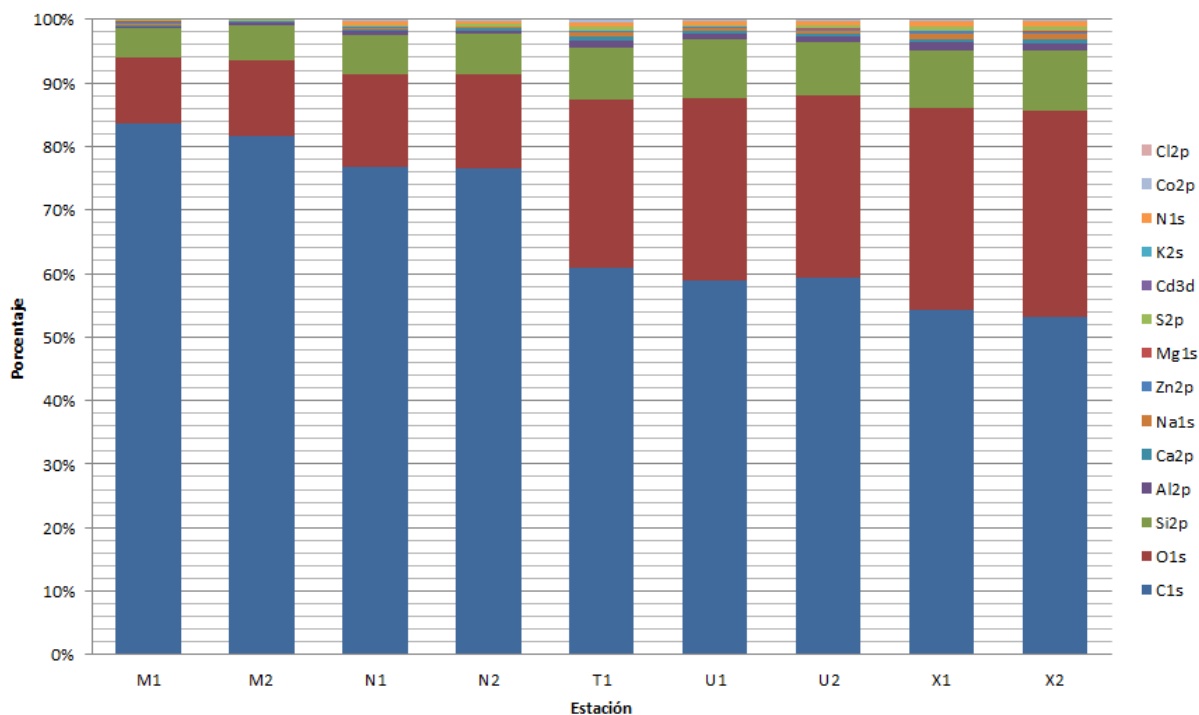


Figura 4.29: Gráfica de barras de porcentaje atómico de los elementos por estación de acuerdo con los resultados obtenidos por XPS.

4.5. FTIR

Como se explicó en el capítulo anterior, es necesario dividir el espectro de IR para separar la región de huella dactilar de la región de diagnóstico; la línea azul en 1500 es la que marca esta división. Dado que la región de huella dactilar es única para cada molécula y una pequeña diferencia en su estructura o constitución producen cambios significativos en la distribución de los picos es de esperar que las regiones de huella dactilar no coincidan entre los espectros de las diferentes estaciones puesto que su coincidencia significaría que tenemos exactamente la misma molécula o, mejor dicho, los mismos compuestos presentes en cada una.

Respecto a la región de huella dactilar, compararemos las gráficas entre sí para que su comparación sea más sencilla. Para ello, es necesario poner todas las gráficas en la

misma escala; ésto hace que se pierdan algunos detalles pero servirá para nuestro objetivo. En la figura 4.35 es evidente que cada espectro corresponde a diferentes compuestos pues ningún espectro coincide de forma exacta, aunque las semejanzas entre ellos hace pensar que no deben estar tan alejados en cuanto a su composición. Las parejas que presentan mayor similitud son NEZ y TLA y UIZ y XAL. Es importante indicar que toda la región de huella dactilar corresponde a enlaces sencillos entre los elementos.

Aunque dicha región (de 0 a 1500 cm^{-1}) es individual para cada compuesto, la presencia de ciertos picos sí corresponden con ciertos tipos de vibraciones específicas que son responsables de que aparezcan dichas bandas. Por ejemplo, los picos que aparecen antes de 1500 cm^{-1} pero muy cercanos a éste corresponde al enlace N-H para aminas primarias y el pico que está un poco más adelante de 1600 cm^{-1} corresponde a sales de amina. Las aminas primarias son aquellas en las que sólo se sustituye un átomo de H; éstas son principalmente usadas en la industria de colorantes, en la preparación de fármacos, en la industria fotográfica y se les puede encontrar en el humo del tabaco.

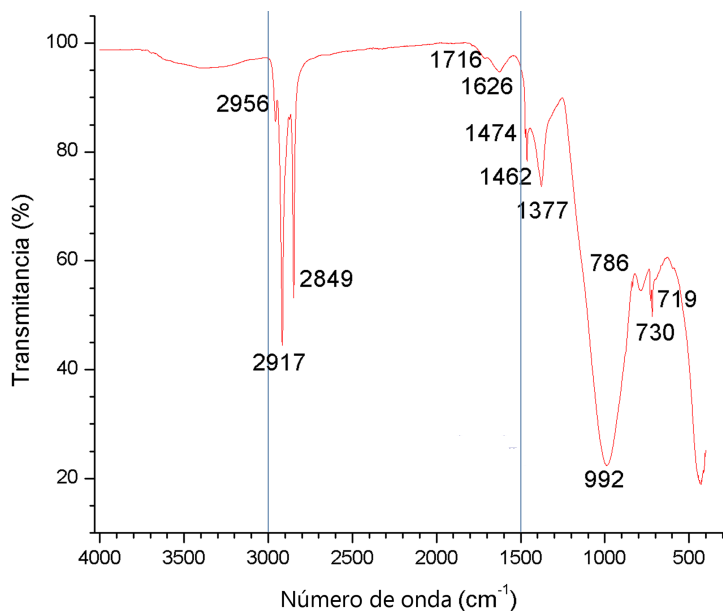


Figura 4.30: Espectro IR de MER

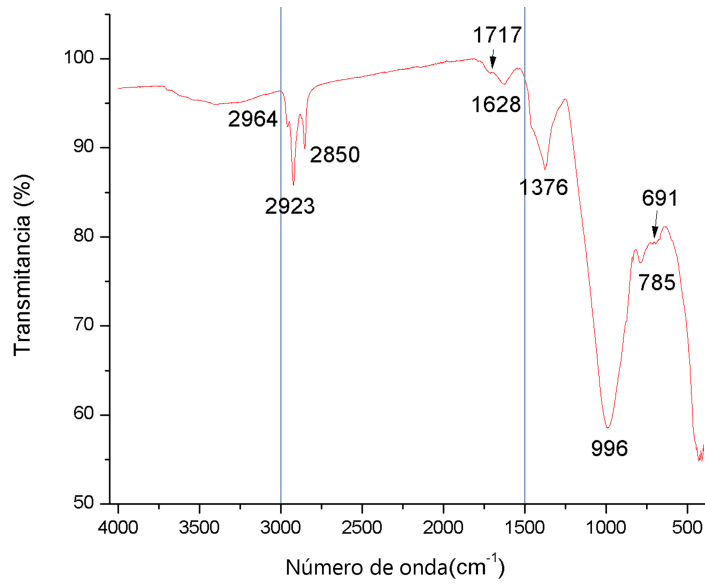


Figura 4.31: Espectro IR de NEZ

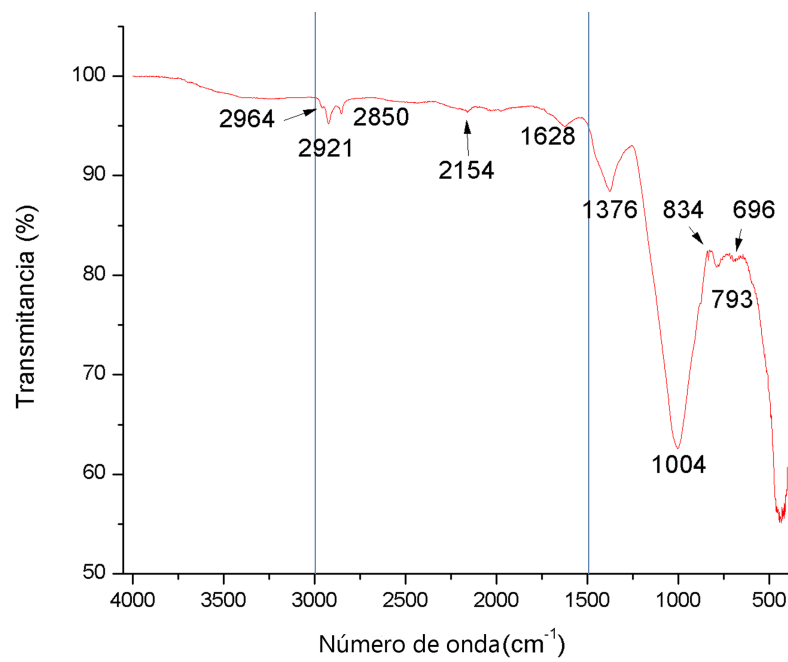


Figura 4.32: Espectro IR de TLA

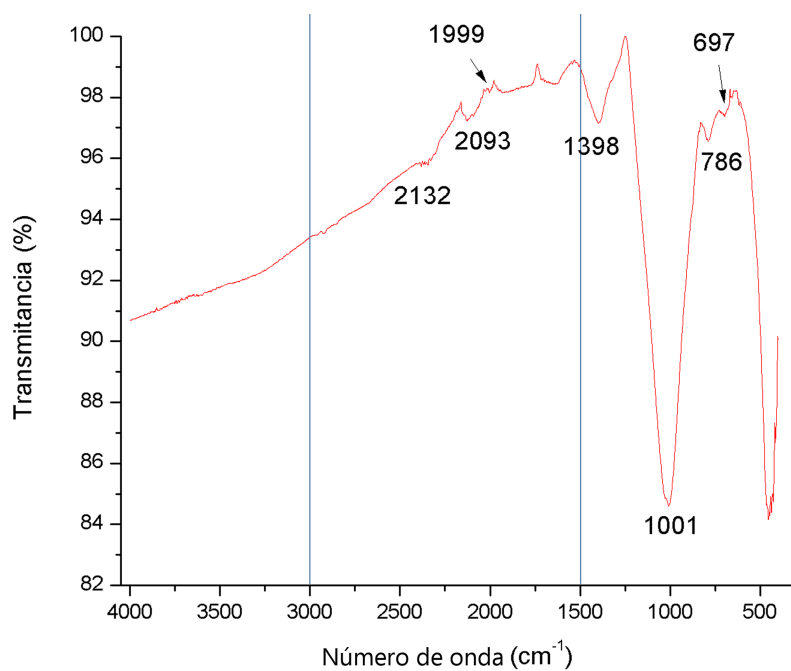


Figura 4.33: Espectro IR de UIZ

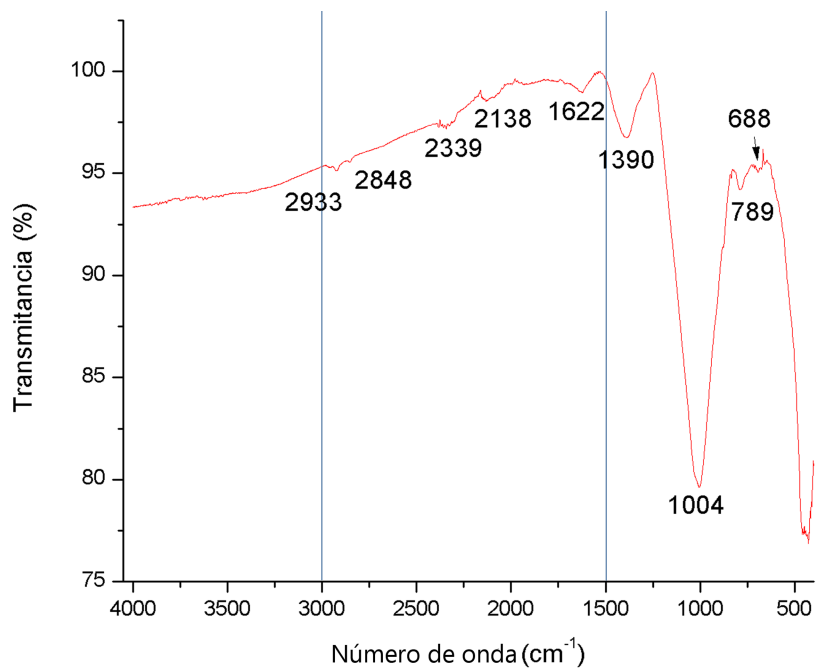


Figura 4.34: Espectro IR de XAL

A pesar de que parece que los picos difieren en intensidad y no en número de onda, en los espectros individuales se aprecia que sólo coinciden la de TLA (verde) y XAL (rojo) en número pero no en intensidad; además, la región entre 1000 y 500 cm^{-1} es más ancha en XAL que en TLA, lo que confirma que no se trata del mismo compuesto. Lo que también se confirma al observar la región de huella dactilar en las figuras 4.32 y 4.34, donde se aprecian diferencias significativas, pues los picos más notorios aparecen en 834 , 793 y 696 cm^{-1} para TLA y en 789 y 688 cm^{-1} para XAL; en el espectro de XAL se aprecia además un pequeño pico de mayor porcentaje de transmitancia antes de los 688 cm^{-1} .

Para estas zonas (entre 1500 y 1000 cm^{-1}) se encuentran los picos correspondientes a enlaces $\text{-CH}_2\text{-}$ y CH_3 (alrededor de 1300 cm^{-1}), donde el primero corresponde al metileno que es derivado del metano, que es un gas cuyas fuentes son tanto naturales como antropogénicas y contribuye al efecto invernadero. El otro enlace (CH_3) corresponde al grupo alquilo (derivado del alcano) y es parte de compuestos mayores.

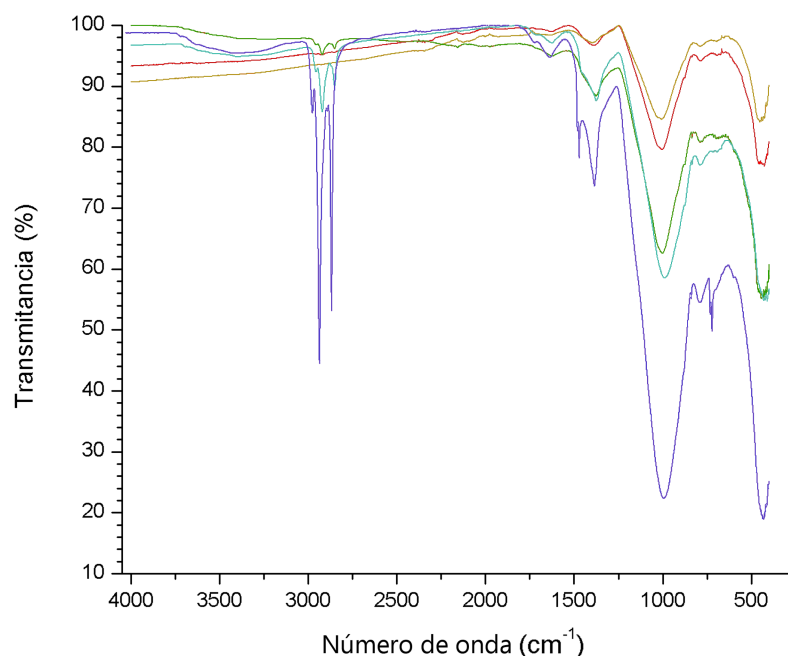


Figura 4.35: Comparación de los espectros de IR. El azul rey corresponde a MER, el azul claro a NEZ, el verde a TLA, el oro a UIZ y el rojo a XAL.

Por otra parte, al comparar la región de huella dactilar de NEZ y TLA, ambas tienen un pico en 1376 cm^{-1} que no poseen la misma intensidad y más aún, el espectro de TLA muestra un pico muy evidente en 834 cm^{-1} , mientras que es casi imperceptible para NEZ. En

la figura 4.31, que corresponde a la estación de Nezahualcoyotl, sólo están marcados los picos en 996, 785 y 691 $^{-1}$; en la figura 4.32, que corresponde a Tlalnepantla, los picos son en 1004, 793 y 969 $^{-1}$, evidenciando que tampoco corresponden al mismo compuesto, a pesar de parecer muy similares a simple vista.

Pasando a la región de diagnóstico, hay que analizar cada espectro por separado; esta región corresponde en el número de onda que va de los 4000 hasta los 1500. Como se mencionó en el capítulo anterior, hay regiones muy bien marcadas en el espectro IR: de 1500 a 1800 $^{-1}$ está la región de los enlaces dobles; entre 2100 y 2300 $^{-1}$ se encuentra la región del triple enlace; un poco antes de 3000 $^{-1}$ está la región del enlace carbono hidrógeno y después de los 3000 $^{-1}$ se encuentra la región de los enlaces con hidrógeno. Vemos que, en todas las gráficas ningún pico se presenta en esta región, por lo que no tenemos enlaces con hidrógeno de ningún elemento excepto de carbono, que se encuentra antes de 3000 $^{-1}$ y se presenta en la mayoría de los espectros IR obtenidos [58].

En el espectro IR de MER (fig. 4.30) se notan, muy claramente, los picos entre 3000 y 2850 $^{-1}$, que corresponden a la unión C-H pero no hay picos en la región de triple enlace; la frecuencia alrededor de 2960 $^{-1}$ corresponde al grupo metilo ($-\text{CH}_3$) con un estiramiento asimétrico y el que se presenta en 1460 $^{-1}$ corresponde a una torsión asimétrica de este mismo grupo. En esta misma región, el número de onda a 2850 $^{-1}$ corresponde a un estiramiento simétrico del grupo metileno ($-\text{CH}_2-$). Dentro de las vibraciones C-H, el pico en 990 $^{-1}$ corresponde al grupo vinilo, que es uno de los grupos funcionales de tipo alquino; un ejemplo importante es el cloruro de vinilo, que es precursor del PVC aunque también puede relacionarse con cualquier compuesto que contenga a este grupo, como algún hidrocarburo o halógeno. Incluidos entre los enlaces C-H se encuentran el picos 730 $^{-1}$ (700-750), que corresponden al grupo aromático que pudiera ser benceno orto-disustituido. El pico en la región 1670-1600 $^{-1}$, es decir, el que aparece en 1626 $^{-1}$ cae dentro de la región que corresponde a la vibración C=C del grupo polienos y podría corresponder a un enlace C=C con anillo de benceno y el que está en 1716 $^{-1}$ (~ 1720) cae en la región del enlace C=O que es un aldehído alifático saturado o a algún derivado de ácido carboxílico (~ 1710 $^{-1}$). El pico en 1377 $^{-1}$ cae dentro del rango del grupo nitro, más específicamente el grupo R-NO₂ (~ 1370 $^{-1}$).

El espectro de NEZ muestra picos menos definidos que los de MER pero, aún así, son picos bastante notorios. Las bandas en la región entre 3000 y 2850 $^{-1}$ corresponden a enlaces C-H; el que está entre 1670 y 1600 $^{-1}$ es de doble ligadura de alquenos o anillo

aromático. En esta región se nota una amplia diferencia respecto al espectro de MER, pues no hay picos notorios en los $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$. De nuevo, el pico alrededor de 2960 cm^{-1} corresponde al grupo metilo y el que está en 2923 cm^{-1} (~ 2925) es de un estiramiento asimétrico del grupo metileno mientras que el pico en 2850 cm^{-1} corresponde a un estiramiento simétrico de este mismo grupo. El pico en 996 cm^{-1} (~ 990) es del grupo vinilo y el que está en 1628 cm^{-1} puede corresponder a una vibración C=C asociada al grupo polieno ($1600\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$). El pico que está en 1717 cm^{-1} corresponde a un enlace del grupo carbonilo que pudiera ser una cetona ($1715\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$). Finalmente el pico en 1376 cm^{-1} pudiera corresponder a las aminas aromáticas, del grupo Ar-NH-R ($1360\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$) pero más seguro al grupo nitro con estiramiento simétrico ($\sim 1370\text{ cm}^{-1}$).

De aquí en adelante, explicaremos sólo los picos que no se repiten en los espectros anteriores para evitar redundancia. El espectro de la muestra TLA también presenta los picos correspondientes al enlace C-H y muestra un pequeño pico en 2154 cm^{-1} , que cae en la región de los enlaces C-N del tipo isonitrilos ($2140\text{-}1990\text{ cm}^{-1}$) para R-N=C=S. El pico en 696 cm^{-1} puede corresponder al grupo alqueno cis-disustituido ($670\text{-}700\text{ cm}^{-1}$) y el que se encuentra en 834 cm^{-1} a un alqueno trisustituido ($800\text{-}840\text{ cm}^{-1}$) mientras que el que está en 793 cm^{-1} cae dentro del rango de los aromáticos benceno meta-disustituidos ($750\text{-}800\text{ cm}^{-1}$); los tres anteriores entran dentro de los enlaces C-H y el pico en 1004 cm^{-1} cae dentro del grupo de los fluoroalcanos ordinarios C-X (X puede ser F, Cl, Br, I) que está en el rango $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$.

El espectro de UIZ parece mostrar unos picos muy pequeños en la región del enlace C-H que corresponde a los metilos o metilenos, lo que podría significar la ausencia de estos grupos; sin embargo, se muestra un pico muy ancho en la región $1640\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a vibraciones C=C que pudieran ser del grupo vinilo o metileno terminal y el pico en 1398 cm^{-1} pudiera corresponder al grupo metilo que se encuentra en 1380 cm^{-1} . Por otro lado, el pico en 2132 cm^{-1} puede corresponder al grupo C \equiv C, que es un alquino terminal ($2100\text{-}2140\text{ cm}^{-1}$) mientras que el pico que se encuentra entre 2000 y 2100 cm^{-1} (2093 cm^{-1}) indica la presencia de triples enlaces o nitrilos.

El grupo de las aminas (NH₂) están en el rango $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ cuando presentan una vibración torsión fuera del plano (δ). Entre $760\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ se encuentran los alquinos -C \equiv C-H con torsión δ . Entre $840\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ se encuentran las vibraciones trisustituidas con torsión δ y entre $730\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, los cis C-H también con torsión δ . Los picos que caen entre 650 y 900 cm^{-1} corresponden a las amidas de vibración N-H o a las aminas.

Finalmente, el espectro de XAL muestra un pequeño pico en la región de los

metilenos (2848 cm^{-1}) y un pico en la región de los alquinos $\text{-C}\equiv\text{C}$ ($2140\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$) en 2138 cm^{-1} .

De acuerdo con estos resultados se puede concluir que los principales compuestos contaminantes que contienen C, H, N, O y Cl son compuestos organoclorados, como pesticidas, herbicidas y compuestos inorgánicos utilizados en la industria de los plásticos.

4.6. SEM-EDS

Como parte de las técnicas comunes en los artículos publicados en el área ambiental, se encuentra SEM, a veces acoplada a EDS o a EDX. Como ya se explicó, el microscopio de barrido ayuda para la obtención de imágenes con excelente resolución, además de poder obtener el espectro que nos ayuda a corroborar la presencia elemental en las muestras, al estar acoplado al EDS. En esta sección se presentan las imágenes obtenidas para cada muestra, haciendo ampliaciones de 200x, 500x, 2000x y 5000x para cada una.

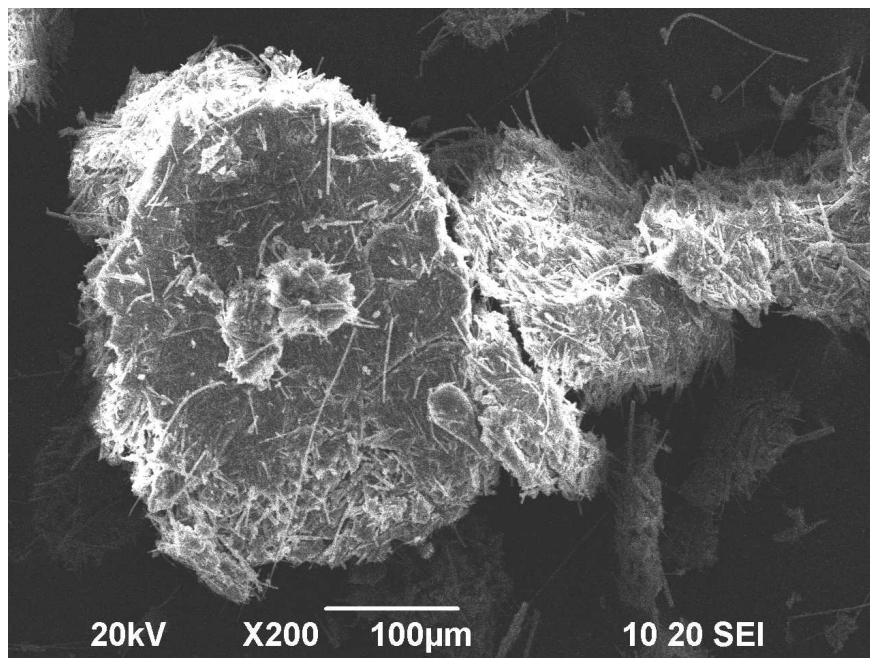


Figura 4.36: Imagen tomada del polvo extraído de la muestra de la estación MER a 200 ampliaciones.

La primera imagen (4.36) es de un área grande de la muestra para tener una visión general de ésta; el resto de las imágenes son ampliaciones de una partícula en específico y la ampliación de la misma. En esta sección se explicarán las imágenes obtenidas para

que el lector pueda regresar a ellas sin tener que recorrer tantas páginas pero la parte que corresponde a lo espectros de EDS se hará como en las secciones anteriores.

El trabajo en con esta técnica es un poco más complicado que las anteriores pues para poder tomar una buena imagen se necesita que la altura de la muestra, o la sección de la que se quiere sacar la imagen, sea lo más uniforme posible; si se tienen diferentes alturas, el enfoque se hace complicado y la imagen se verá borrosa. En la imagen puede apreciarse que el tamaño de la partícula no coincide con el que se supone conforma las muestras pero hay que tomar en cuenta que puede deberse a que el proceso de extracción de los polvos pudo provocar la aglomeración de las partículas en tamaños más grandes; la escala de esta imagen es de $100\ \mu\text{m}$ y puede apreciarse que es una partícula conformada por varias partículas más pequeñas. Se distingue, además, una superficie rugosa en toda la partícula.

Para entender un poco más la forma que tienen los componentes de la partícula se seleccionó un aglomerado particular para hacer ampliaciones hasta 5000. La partícula que se seleccionó

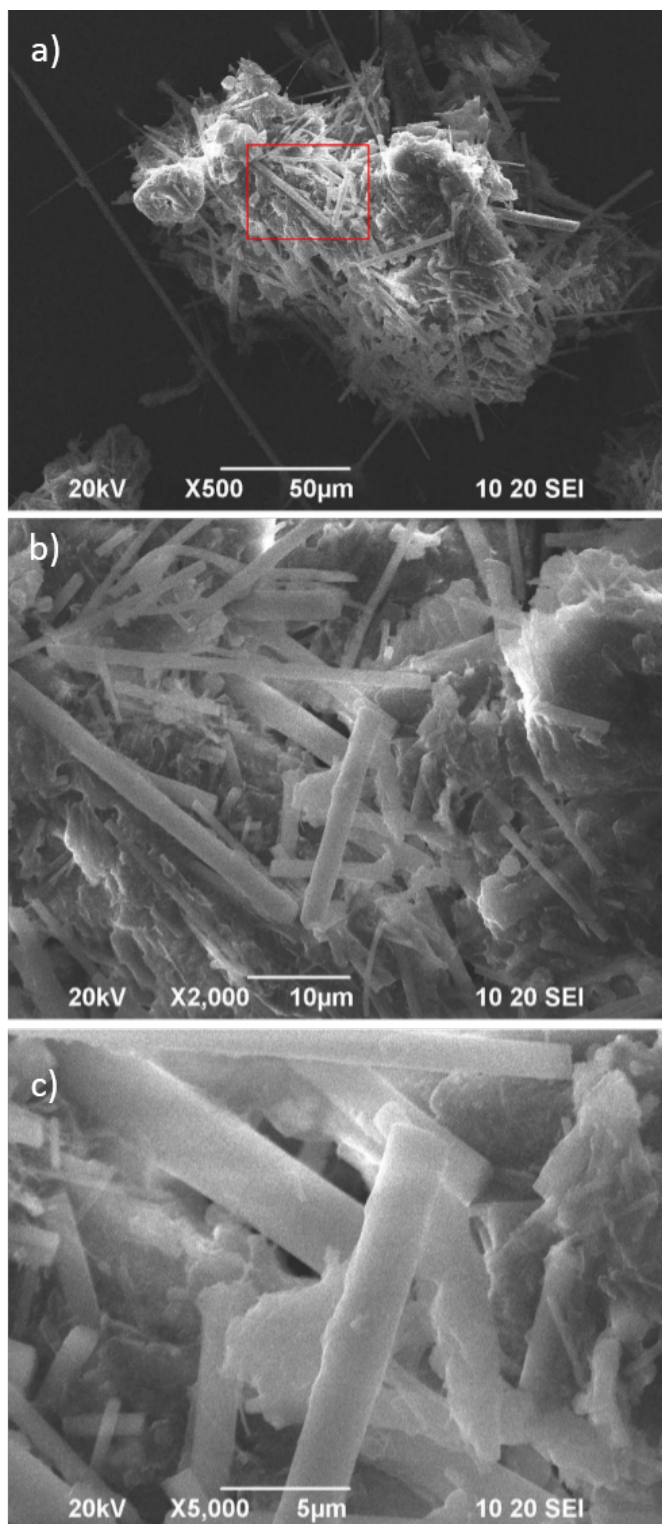


Figura 4.37: Imágenes SEM de la muestra MER a diferentes ampliaciones: a) 500x, b) 2000x y c) 5000x.

es la que aparece en la parte superior, y el recuadro en rojo encierra la sección que se tomó para ampliar. Se puede ver que es un aglomerado de varias partículas con formas variadas; cabe aclarar que las más alargadas corresponden a la fibra de vidrio [43].

A pesar de tener grandes cantidades de fibra de vidrio en esta muestra, se puede apreciar la presencia de estructuras diferentes en la imagen b), que tiene una ampliación de 2000x; en la esquina superior derecha de esta imagen se logra ver una partícula «redonda», que también parece un aglomerado de partículas más pequeñas. En la imagen c) podemos apreciar la forma cilíndrica de la fibra de vidrio pero, a su vez, se observan partículas alargadas que pueden ser del polvo ambiental debido a que su forma no corresponde con la de la fibra, que tiene un borde bien definido.

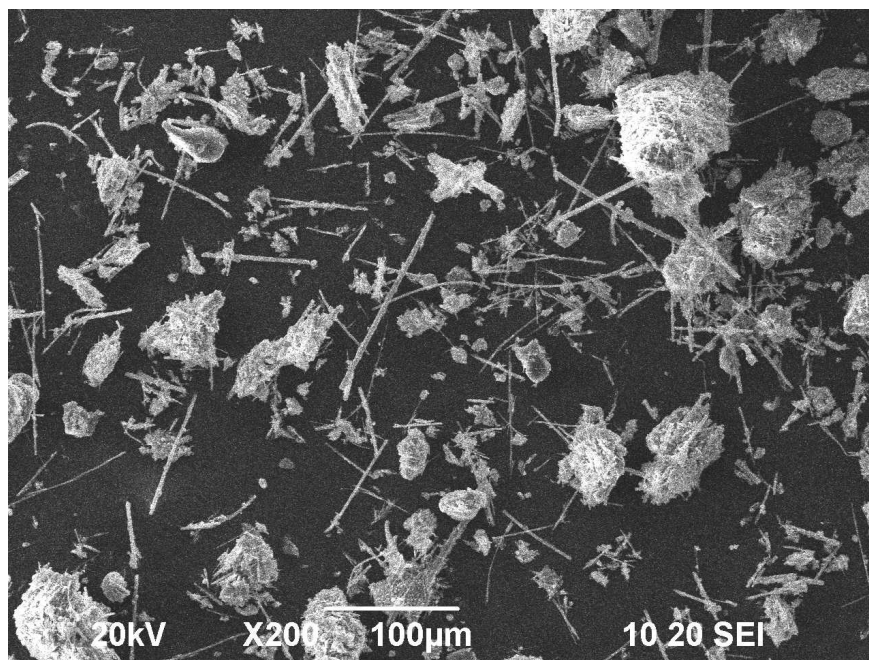


Figura 4.38: Imagen SEM de la muestra NEZ a 200x ampliaciones.

Para la imagen correspondiente a la estación de NEZ (Fig. 4.38) se puede apreciar que la imagen completa (a 200 ampliaciones) presenta menos aglomeración que la de la estación MER. Se nota que, aunque también hay fibra de vidrio presente en la muestra, su cantidad es menor y son mucho más notorias las aglomeraciones de las partículas. Sus tamaños y formas son variados pero, de nuevo, hay que tomar en cuenta que el proceso de extracción puede haber influido en su tamaño. A pesar de eso, hay que resaltar que la

composición química no se verá afectada puesto que, como conocemos de qué está formada la fibra de vidrio, podemos descartar estos elementos como componentes de las partículas ambientales.

La región seleccionada para amplificación de NEZ (Fig.4.39) no tiene forma esférica y también parece una aglomeración de partículas más pequeñas y partículas de la fibra de vidrio. Su amplificación por 2000x muestra partículas que sí se encuentran dentro del rango de $10\ \mu\text{m}$ y con una forma casi esférica. También hay que notar que en la amplificación a 5000 exhibe una notoria diferencia entre la fibra de vidrio y las partículas ambientales, que varían mucho en tamaño y forma; además de no ser cilíndricas, las partículas ambientales no muestran un borde tan definido y liso como las de la fibra de vidrio, lo que también nos habla de su carácter inhomogéneo.

Hay que recalcar que entre estas imágenes y las de MER se advierte una menor cantidad de fibra de vidrio que puede deberse tanto al proceso de extracción del polvo o por la zona elegida para hacer el acercamiento y generar la imagen. A pesar de eso, y como se verá más adelante, la composición química de ambos polvos, sólo

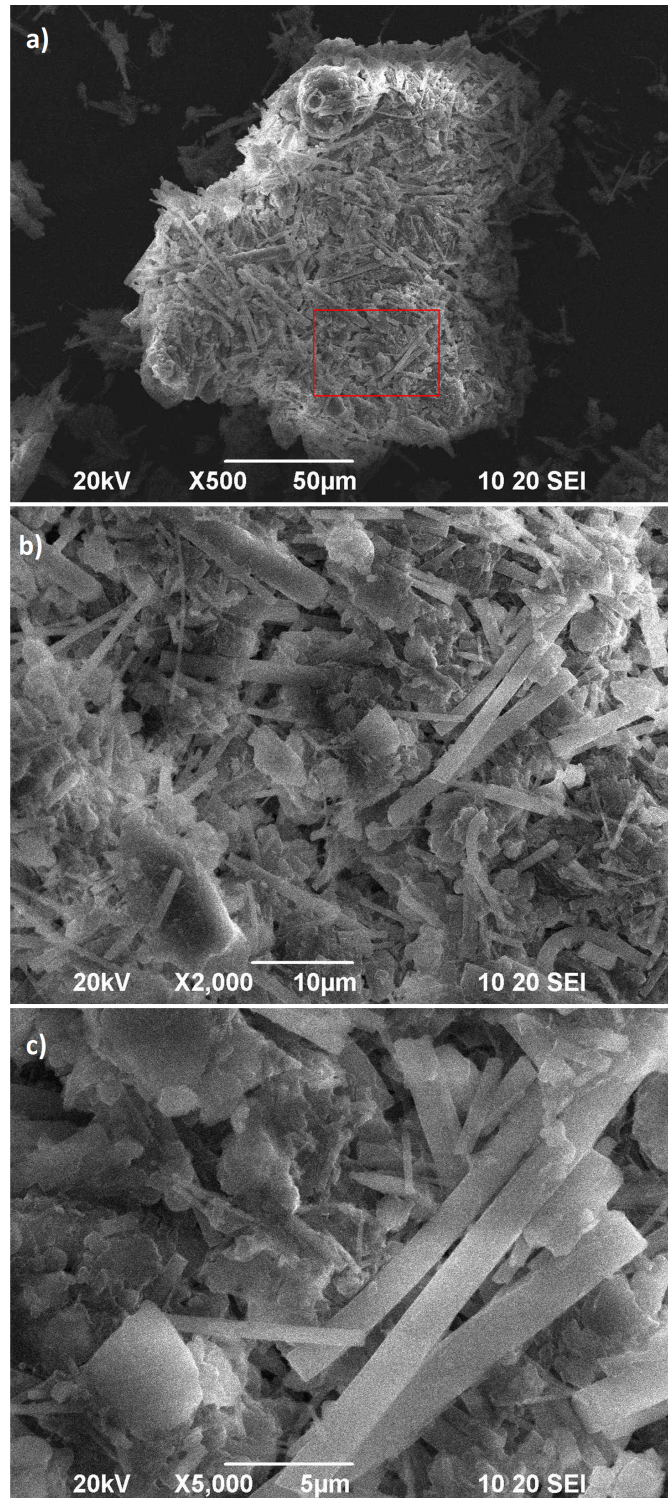


Figura 4.39: Imágenes SEM de la muestra NEZ a a) 500x, b) 2000x y c) 5000x.

varía en la presencia de fósforo en la estación de NEZ.

Al ver la imagen correspondiente a la estación de Tlalnepantla (Fig. 4.40) podemos ver que la cantidad de partículas es mayor que en NEZ pero, de nuevo, se debe a la zona que se eligió para tomar la imagen. Además de que la cantidad de partículas es mayor, la presencia de fibra de vidrio es menor que en MER y la separación entre las partículas presentes también disminuyó. En esta ampliación se puede observar que mientras unas partículas tienen una forma casi esférica, otras tienen forma elíptica (o como un grano de arroz). Con esta imagen podemos confirmar el carácter irregular de la superficie de las partículas ambientales puesto que, hasta ahora, ninguna presenta un borde liso, lo que sugiere aglomeración de muchas partículas más pequeñas.

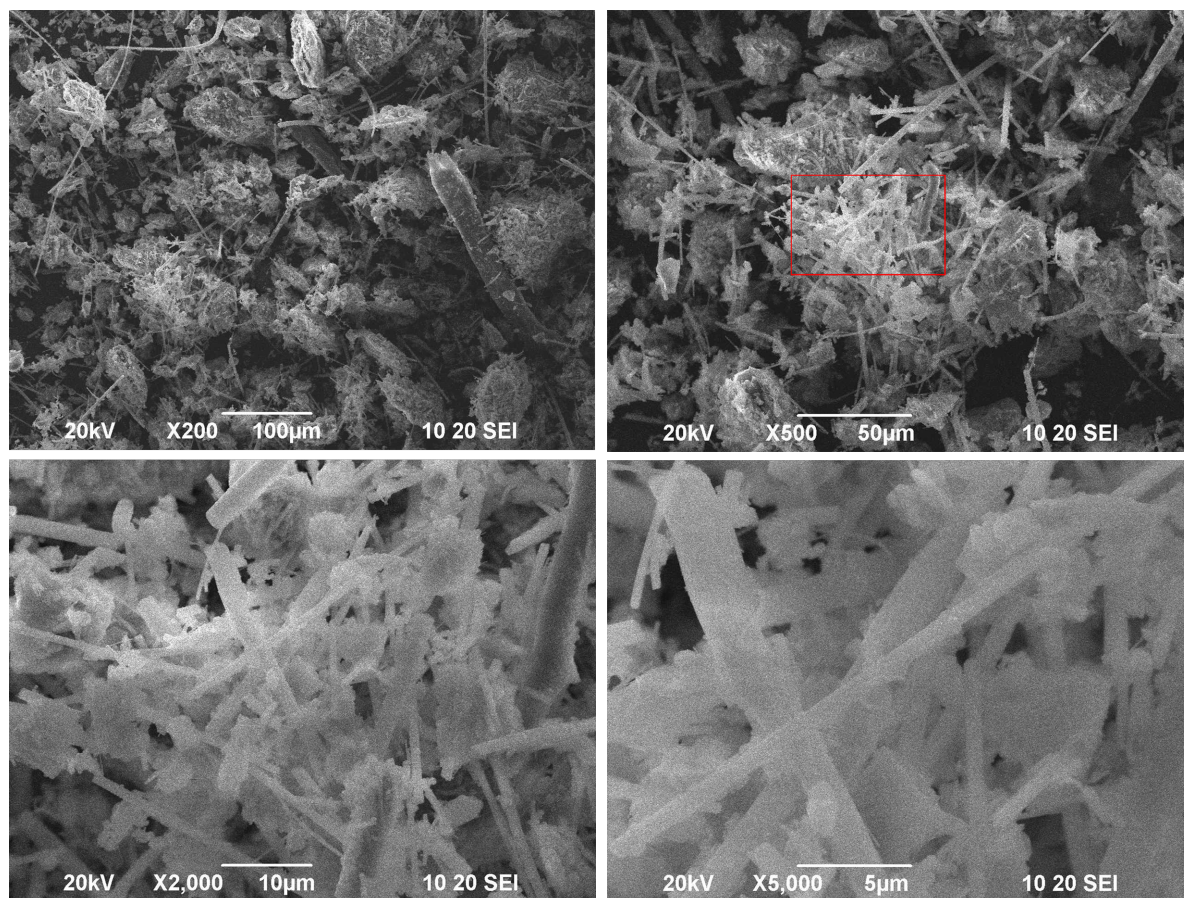


Figura 4.40: Imágenes SEM de la muestra TLA a a) 200x, b) 500x, c) 2000x y d) 5000x.

Al hacer la ampliación a 500x de esta muestra, la zona elegida presenta un al-

to contenido de fibra de vidrio aglomerada y pareciera que no hay suficientes partículas ambientales en esta zona pero, al ampliar a 2000x, podemos ver que las partículas están capturadas en la fibra de vidrio (al formar el filtro, hace sentido que estén capturadas en éste, pues es su función), haciendo difícil decir dónde empieza una y dónde la otra. En esta misma imagen, la escala a 10 μm nos muestra que la mayoría de las partículas presentes entre la fibra cae dentro de este rango de tamaño y su aglomeración no es evidente; lo anterior sugiere que los diámetros aerodinámicos de las partículas están cercanas a los 10 μm aunque parezcan de menor tamaño. En la imagen 4.40d), la ampliación a 5000x muestra la fibra de vidrio pero, a su vez, se distinguen los contornos de las partículas y, por la escala, algunas son menores a 5 μm que, de nuevo, puede deberse al proceso de extracción del polvo del filtro. Esta última imagen se parece mucho a lo obtenido en la imagen de MER y, como se verá más adelante, ambas tienen la misma composición química.

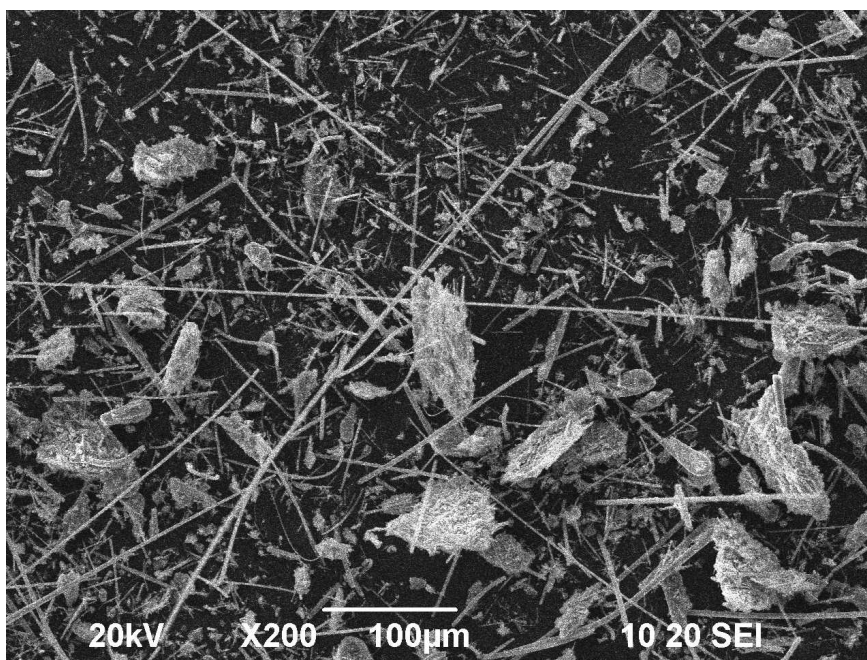


Figura 4.41: Imagen SEM de la muestra de la estación UIZ a 200x.

En la imagen de la estación UIZ a 200 ampliaciones (Fig. 4.41) se observa un gran parecido con la imagen a 200 ampliaciones de NEZ y se observa la presencia de fibra de vidrio que atraviesa toda la imagen. En la parte inferior derecha se observa un conjunto de partículas grandes con forma alargada con bordes poco definidos que, por nuestra

experiencia con las imágenes anteriores, nos sugiere que no se trata de fibra de vidrio.

Además de estas partículas grandes, se pueden observar partículas mucho más pequeñas con una forma muy cercana a la de una esfera; comprobando que entre más grande es la partícula, cambia su forma debido a que la aglomeración de las partículas no se hace de forma uniforme pues su composición química tampoco lo es.

La amplificación a 500x de la imagen de la muestra de UIZ (Fig. 4.42) se hizo sobre una de las partículas con forma alargada que se observaron en la amplificación a 200x. A simple vista, es un aglomerado de partículas alrededor de la fibra de vidrio que se encuentra en el centro de la misma y la ampliación a 2000x nos muestra los bordes rugosos de la partícula, que asemeja a una pelusa.

Sin embargo, al hacer la ampliación a 5000x podemos notar los bordes de las partículas ambientales adheridas en la fibra de vidrio que, además, se aglomeran entre sí, dando la impresión de que su forma es ondulada. En la esquina superior derecha de la última imagen se notan unas partículas con forma esférica.

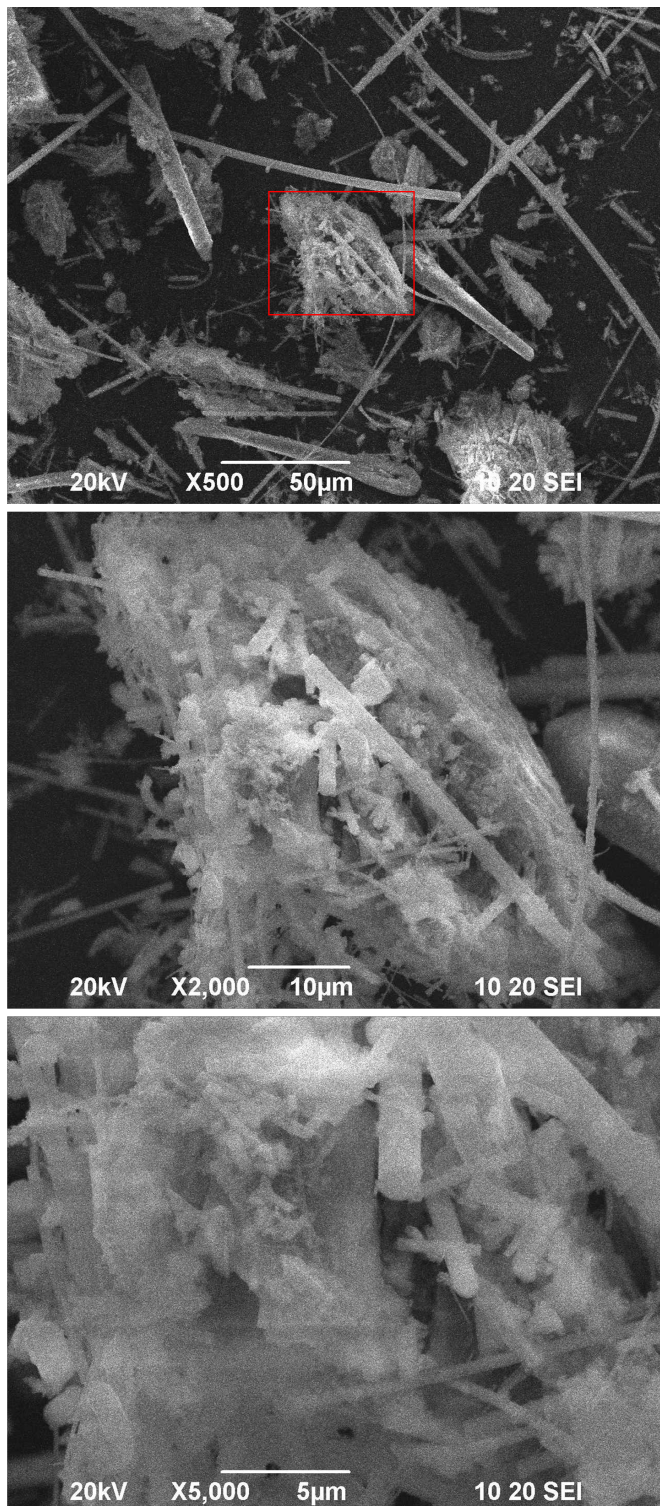


Figura 4.42: Imágenes SEM de la muestra UIZ a a) 500x, b) 2000x y c) 5000x.

Finalmente, la imagen obtenida para la estación de Xalostoc (Fig. 4.43) muestra mucho parecido con las 4 imágenes anteriores a la misma amplificación: se observa la fibra de vidrio y, al mismo tiempo, grandes partículas «redondas». Esta es la muestra que presenta la mayor cantidad de fibra de vidrio en esta amplificación que puede deberse, principalmente, a la zona elegida para producir la imagen.

Por otra parte, esta imagen también es la que más cantidad de partículas pequeñas y casi esféricas presenta; pueden verse distribuidas a lo largo y ancho de la imagen. También se nota la presencia de las aglomeraciones de las partículas alrededor de la fibra y entre ellas mismas.

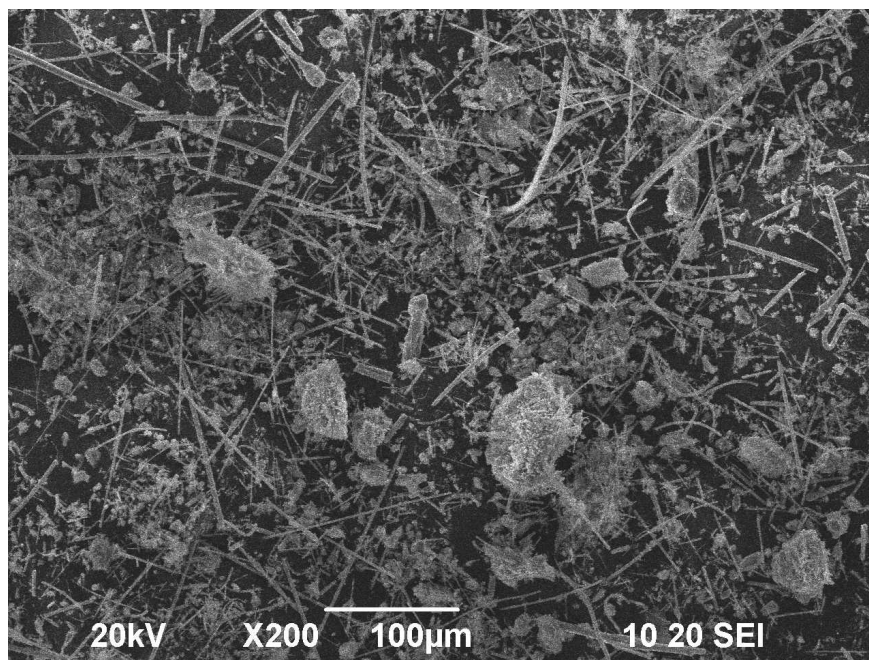


Figura 4.43: Imagen SEM de la muestra extraída de la estación XAL a 200 amplificaciones.

Al hacer la ampliación de una zona específica a 500 en esta muestra, se observa una partícula formada por la aglomeración de fibra de vidrio y partículas ambientales. Alrededor de la misma, no sólo se nota la presencia de la fibra, sino de muchas partículas pequeñas; algunas de ellas presentan formas muy parecidas a las de una esfera. Por otra parte, la esquina inferior derecha de esta imagen presenta partículas extremadamente pequeñas y poca fibra de vidrio, mientras que en la esquina superior volvemos a tener la presencia de partículas alargadas que, de las imágenes anteriores, podríamos decir que son el conjunto de partículas ambientales rodeando a la fibra de vidrio.

Con la ampliación hasta 2000x se nota principalmente la presencia de la fibra de vidrio; sin embargo, así como pasó con la imagen de TLA, se nota la presencia de partículas pequeñas adheridas a ésta. Y, al ampliar hasta 5000x se nota una partícula redonda y la presencia de partículas que, de nuevo, dan la impresión de tener bordes ondulados. Este tipo de partículas se han observado y registrado [43] por lo que no parece extraña su presencia.

Comparando nuestras imágenes con las del artículo antes mencionado, hay notable semejanza entre las partículas halladas; además de la fibra de vidrio, se encuentra la aglomeración de partículas esféricas pequeñas en partículas más grandes que ya no tienen forma esférica sino alargada. Se observa el borde irregular en las partículas es producto de dicha aglomeración. Con esto confirmamos que, efectivamente, estamos analizando a las partículas ambientales.

Después de SEM, se procedió a hacer EDS que, como ya explicamos en la sección correspondiente, nos proporciona la

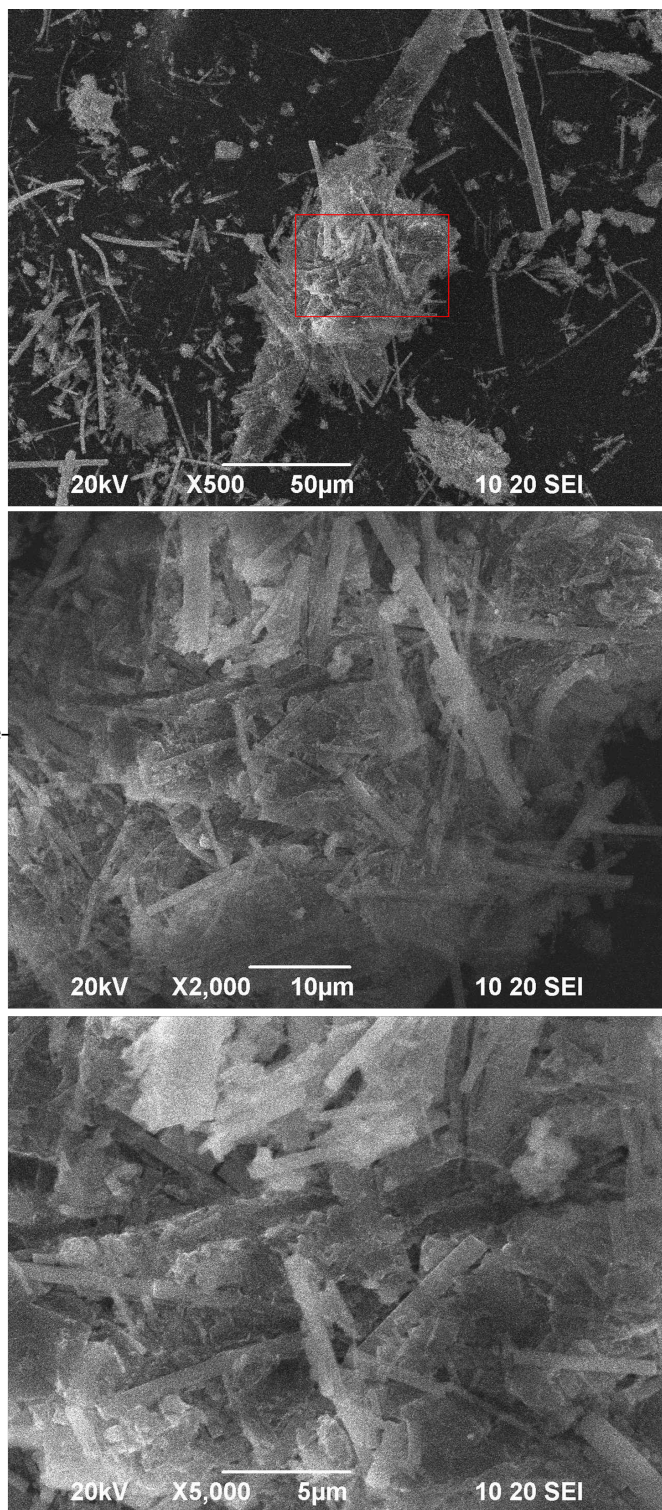


Figura 4.44: Imagen SEM de la muestra extraída de la estación XAL a a) 500x, b) 2000x y c) 5000x.

composición química de las muestras. Este dato es importante en la caracterización del material particulado, además de que nos sirve como confirmación de la información obtenida en FRX.

4.6.1. EDS

Al contrario de FRX, EDS es una técnica más poderosa pues puede detectar elementos de números atómicos mayores a 5, por lo que podemos encontrar elementos como C, N, O, F y Na, que son reportados entre los componentes de la contaminación. En los espectros mostrados arriba se puede observar una similitud entre las muestras: todas presentan O, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Fe, Cu, Zn y Ba. La única estación que no presenta contenido de C y S es UIZ que, en cambio, registró contenido de molibdeno.

Respecto a los espectros hay que señalar que a pesar de que muchos de ellos muestran un pico muy pronunciado para varios elementos, el porcentaje atómico mostrado en el cuadro 4.6 muestra que las intensidades de estos picos no están relacionados con la concentración de dicho elemento; más aún, para el caso especial del Mo, el pico en 4.48 de este elemento pareciera mucho más grande que el del Fe o el del Cu cuando en realidad sólo presenta una diferencia de 0.3 y 0.2 puntos porcentuales.

El Molibdeno es un metal de transición que sirve como catalizador en la industria del petróleo que también ha sido encontrado en muestras de contaminación ambiental hechas con EDS-SEM [59] y relacionadas con compuestos ricos en metales, calcio, ceniza de la erosión por el viento y en partículas de aleaciones ferro-crómicas; la concentración de el Mo en este artículo se encuentra por debajo del 5% y no se encontró en todas las muestras y se menciona que el molibdeno es usado como elemento de aleación en acero. En [60] se encontró que la presencia de Mo (entre otros elementos) disminuía conforme las muestras analizadas eran tomadas de zonas más alejadas de la ciudad, dando pie a la relación del Mo con el tráfico y las emisiones industriales; en este artículo el análisis de las muestras se hizo mediante ICP.

Así como se hizo con las técnicas anteriores, en EDS se hizo una tabla comparativa respecto a los porcentajes atómicos encontrados en las diferentes muestras. Esta tabla (Fig.4.6 hace evidente la ausencia de ciertos elementos que se han encontrado en todas las técnicas utilizadas anteriormente, como el C y S en UIZ.

Como puede notarse, esta tabla está ordenada de acuerdo a cómo se presentan en

la tabla periódica pero no respecto al porcentaje mayor; sin embargo, el elemento con mayor concentración es el O en todos los casos, seguido por el C, el Si y el Na. Las diferencias entre las concentraciones de cada estación se muestran más claramente en la gráfica de barras 4.50, donde se puede apreciar que falta el C en UIZ, como ya se había mencionado, que la concentración de potasio es muy poca (alrededor de 0.07 %) y que los elementos con mayores concentraciones son O (que sólo presenta una menor concentración respecto al C en MER), C, Si, Na, Al, Ca, K, Mg, donde el Mg es superado por el Cl únicamente en UIZ.

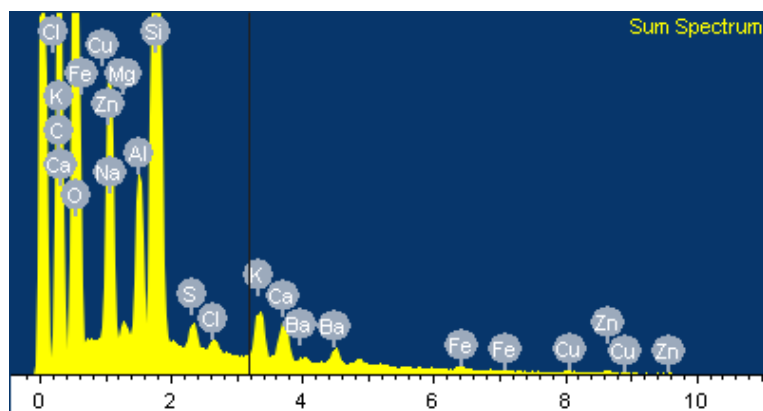


Figura 4.45: Espectro de EDS para MER

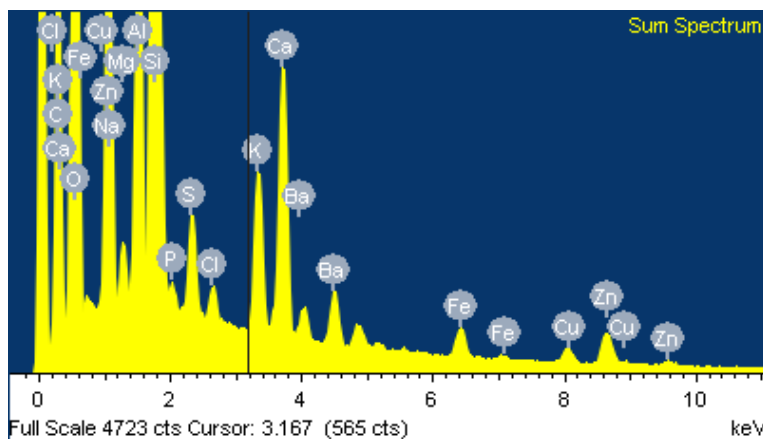


Figura 4.46: Espectro de EDS para NEZ

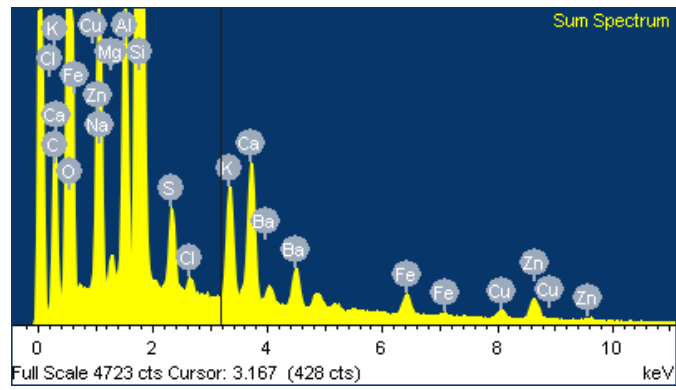


Figura 4.47: Espectro de EDS para TLA

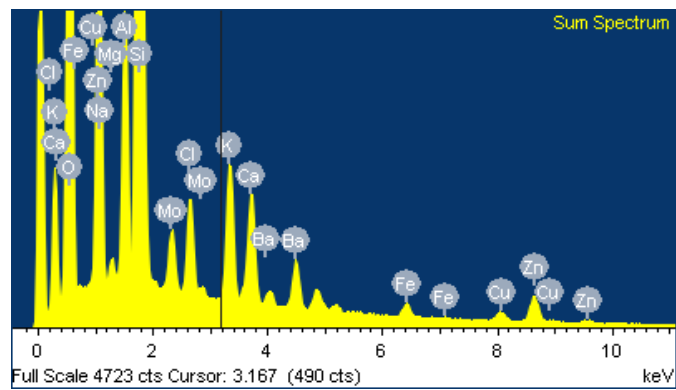


Figura 4.48: Espectro de EDS para UIZ

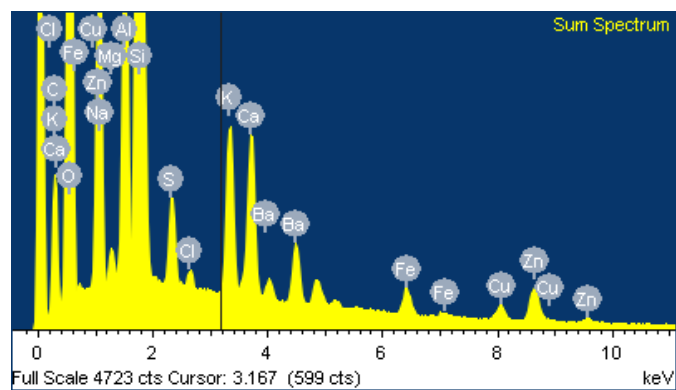


Figura 4.49: Espectro de EDS para XAL

Se hace evidente en esta gráfica de barras, que el porcentaje atómico del oxígeno

aumentó debido a la ausencia del C en UIZ, y lo mismo sucede para el resto de los elementos, donde la ausencia del carbono sube el porcentaje de todos los elementos en esta estación. Debido a esta diferencia en cuanto al número de elementos presentes, la comparación entre las concentraciones no es del todo correcto, pues, como se aprecia en la gráfica de barras, los porcentajes están ligados entre sí. Sin embargo, es conocido que con este tipo de análisis, donde las muestras son un conjunto de elementos, el análisis que se puede hacer es semi-cuantitativo porque el uso de polvos con composición tan variada requiere la calibración del equipo para los estándares de cada elemento [61].

Elemento	MER	NEZ	TLA	UIZ	XAL
C	50.15	36.97	32.69	0	27.72
O	41.05	48	49.9	67.58	50.81
Na	2.23	2.82	3.13	7.01	3.31
Mg	0.11	0.25	0.22	0.34	0.24
Al	0.79	1.55	1.57	2.48	1.99
Si	4.89	7.79	9.5	17.18	12.22
P	0	0.07	0	0	0
S	0.12	0.29	0.46	0	0.47
Cl	0.06	0.1	0.1	0.89	0.1
K	0.22	0.47	0.6	1.2	0.82
Ca	0.19	0.81	0.78	0.99	0.82
Fe	0.03	0.17	0.22	0.22	0.25
Cu	0.02	0.14	0.15	0.27	0.24
Zn	0.05	0.39	0.45	0.83	0.67
Mo	0	0	0	0.55	0
Ba	0.08	0.18	0.24	0.47	0.34

Cuadro 4.6: Comparación de los porcentajes atómicos para las distintas estaciones.

Dicho análisis semicuantitativo muestra una concentración mayor de O en todos los casos, con una diferencia significativa entre MER y NEZ en 6 puntos porcentuales, que es tres veces la diferencia entre NEZ y TLA, mientras que las diferencias en C en estas estaciones supera los 4 puntos en todos los casos. Seguido del C, el Si es el que muestra un nivel de concentración alto pero mucho más bajo que el C, por 16 puntos de diferencia, donde la cantidad de carbono puede corresponder a carbón elemental o carbón orgánico. De acuerdo con [43], las partículas con contenido de carbono son principalmente generadas

por procesos mecánicos y usualmente están relacionados con polvo resuspendido.

Entre los elementos en baja concentración, abajo del 2 %, se encuentran Ca, K, Mg, Zn, S, Fe, Cu, Cl y Ba, mostrando concentraciones casi homogéneas en todas las estaciones a pesar de la ausencia de C en UIZ, lo que da pie a pensar que las fuentes de estas emisiones están distribuidas de forma homogénea en las diferentes regiones muestreadas.

El fósforo que se encuentra en la estación de NEZ es muy baja, lo que sugiere que su ausencia en el resto de las estaciones puede deberse a que la concentración es tan baja que no pudo ser detectado por el equipo o que, por otro lado, la cantidad de muestra analizada no contenía suficiente P pues, como se ha visto a lo largo de estos análisis, las muestras no son homogéneas.

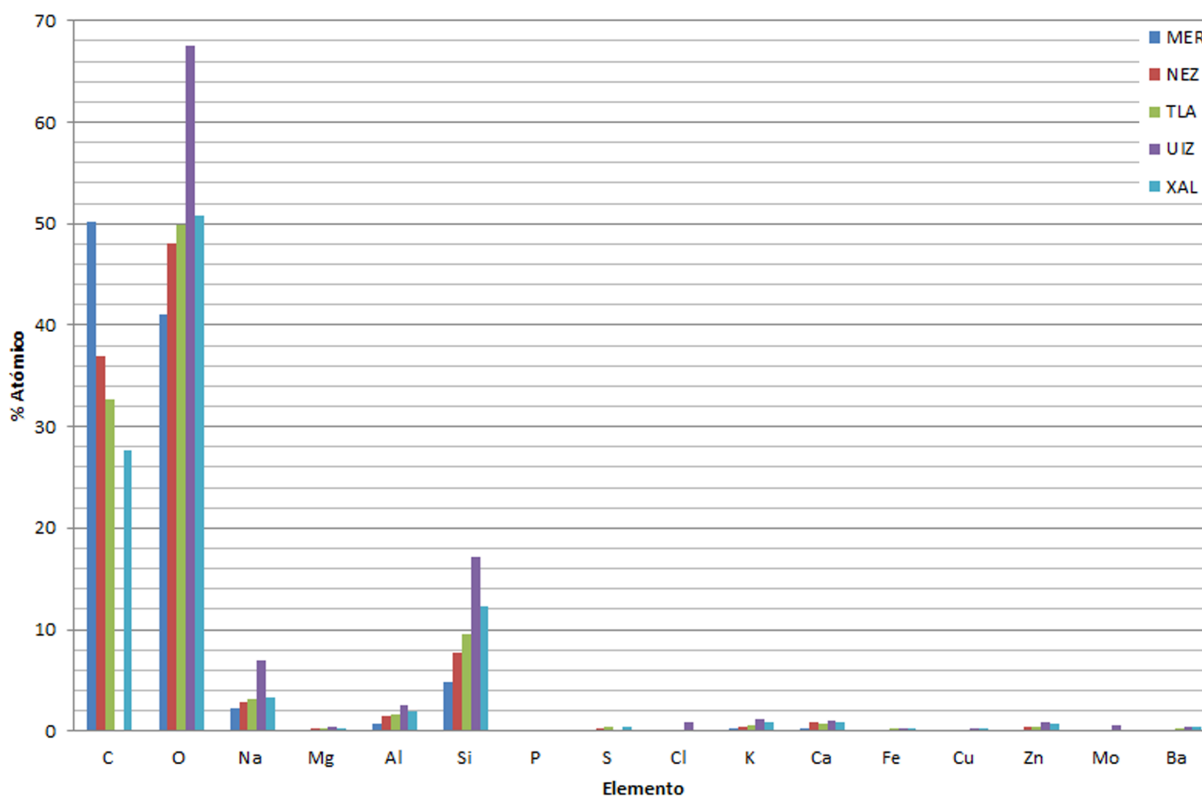


Figura 4.50: Comparación de los porcentajes atómicos para las distintas estaciones.

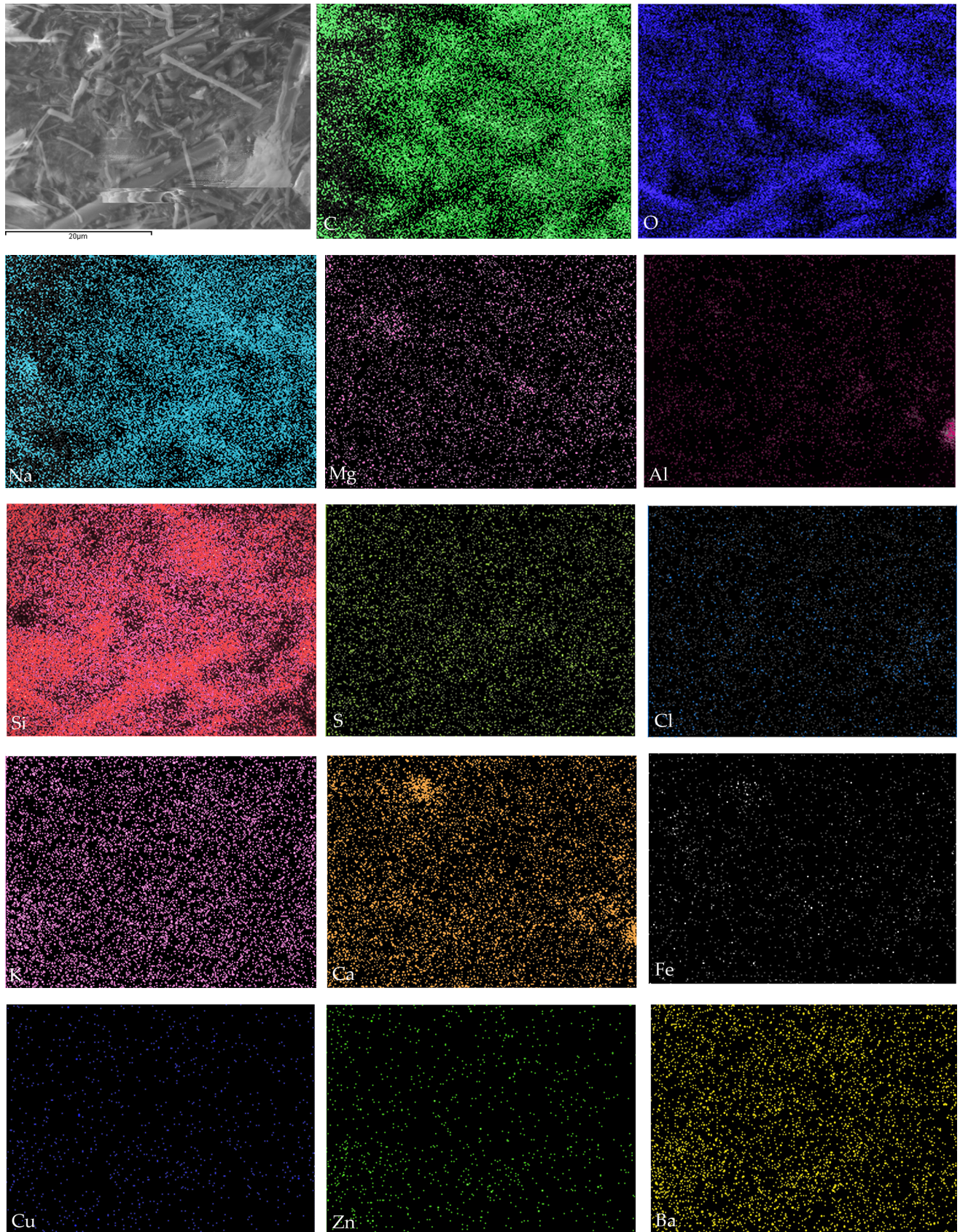


Figura 4.51: Distribución de los elementos en la muestra tomada de la estación MER.

Parte de la no homogeneidad se hace evidente mediante el *mapping* realizado para las muestras. Parte del EDS, además de darnos la concentración elemental nos puede dar una distribución de los contaminantes en la muestra tomada. Así para cada uno de los espectros, se realizó un *mapping* para mostrar la distribución de los elementos en cada muestra.

El *mapping* de la estación de la Merced exhibe un comportamiento similar al del resto de las estaciones: las distribuciones de S, K, Fe, Cu, Zn y Ba son básicamente homogéneas y en sus distribuciones no se percibe alguna diferencia significativa entre unos y otros; sin embargo, esta comparación exhibe y confirma que las concentraciones de S, K y Ba son mayores a las de Fe, Cu y Zn, tal como se muestra en el cuadro 4.6. Por otra parte, de esta misma imagen se nota que el Mg, Al, Cl y Ca tienen concentraciones muy bien localizadas que parecieran corresponder a la aglomeración de partículas que está cerca de la esquina inferior derecha. En el caso del O, Na y Si, las concentraciones mayores de partículas pareciera localizarse en las zonas correspondientes a la fibra de vidrio; en el caso del O, C y Na que no son componentes de este material, hace pensar que se debe a la adhesión de estos tres elementos a la fibra de vidrio. Ésto se hace evidente en el hecho de que en estos elementos, los colores que corresponden a la concentración de los mismos, «dibujan» muy bien los tubos de la fibra de vidrio, invitando a pensar que su distribución en ellos es casi homogénea, lo que significaría que son atraídos a éste por el mismo funcionamiento del filtro. En lo que respecta al carbono, puede notarse una distribución menos homogénea de las partículas, aglomerando a la mayoría del lado derecho de la imagen; al comparar con la imagen original se nota que es en ese lado donde se encuentra la mayor cantidad de partículas y que, justo donde se ven espacios en negro (en la imagen del C), tampoco hay una gran cantidad de partículas y esos espacios vacíos que dejan el C y el O, son llenados por el resto de los elementos que sí están distribuidos de manera homogénea.

Por otro lado, al hacer este mismo análisis en la estación de NEZ (Fig.4.52) (que es la única que tiene fósforo), se notó una distribución uniforme en K, Cu, Zn y Ba pero esta vez el Cl mostró unas pequeñas zonas de mayor concentración pero que aún permiten considerarlo homogéneo; algo similar pasa con el fósforo. El fósforo pareciera encontrarse en toda la muestra y, aunque en la imagen no se note mucho, la tabla 4.6 muestra que su concentración corresponde a la mitad de la concentración más baja (que corresponde al Cu, con 14 %). Además de lo que hemos dicho respecto al C, O, Na y Si en MER, en esta imagen es más perceptible la definición de las fibras de vidrio en sus imágenes correspondientes, confirmando que la fibra de vidrio atrae a estos elementos en particular.

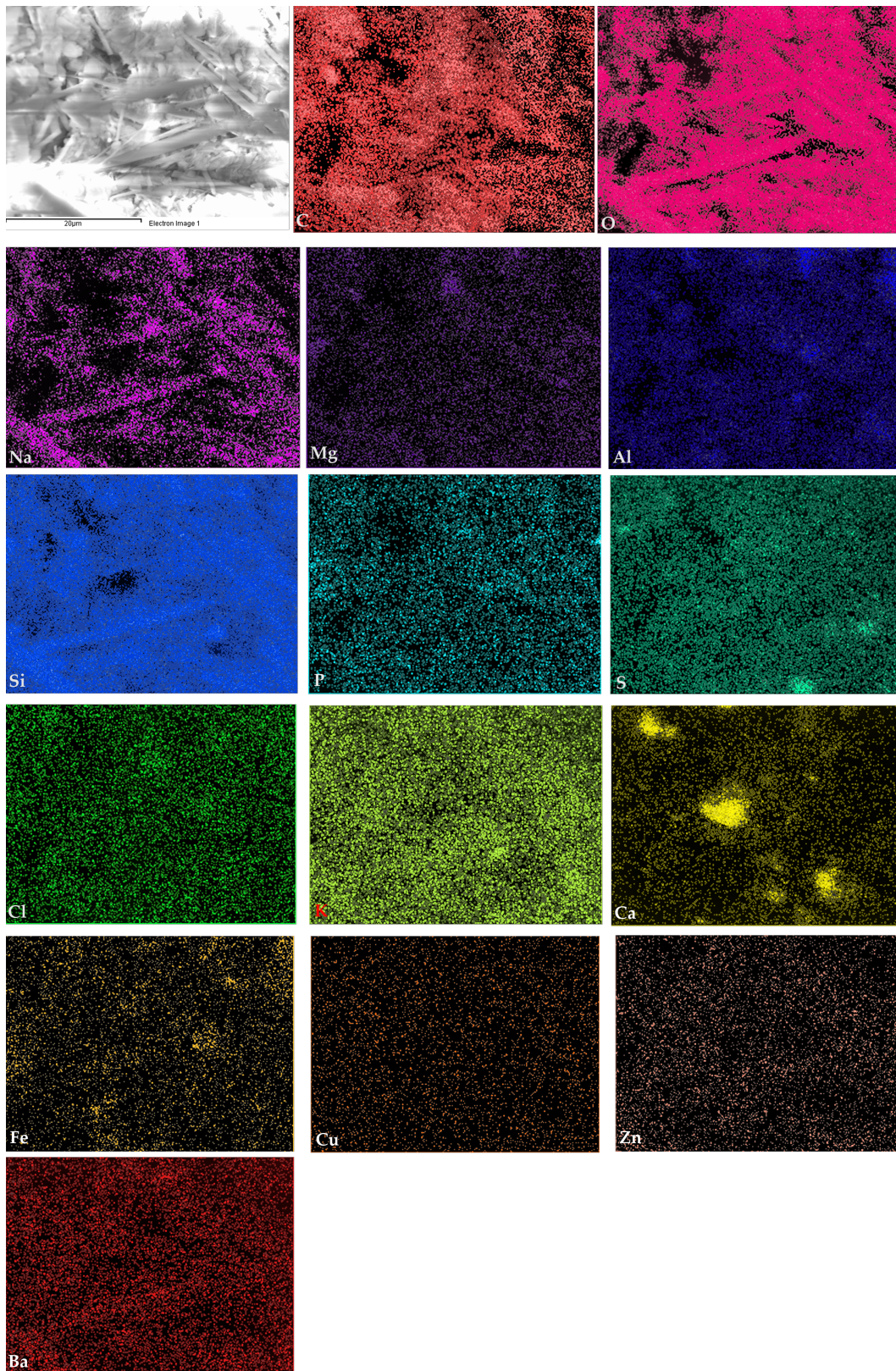


Figura 4.52: Distribución de los elementos en la muestra tomada de la estación NEZ.

Lo que más sobresale en esta imagen son las concentraciones localizadas de Mg, Al, S, Ca y Fe en algunas zonas de la imagen; esto es interesante porque, además de exhibir el carácter inhomogéneo de las muestras, pone en manifiesto que hay partículas con un alto contenido de estos elementos que no se había observado en MER para el Fe, al menos. Estas diferencias tan radicales entre la concentración de estos elementos en las diferentes muestras puede deberse a los diferentes compuestos que pueden formar entre sí pero, sobre todo, nos da una pista sobre los elementos que pudieran encontrarse en la misma partícula. Sin embargo, vemos que ninguno de estos puntos localizados coincide con el de algún otro elemento pero se ubican en zonas muy específicas dentro de la imagen original; así, podemos asociar zonas en la imagen con regiones de alta concentración y ninguna de éstas coincide con la fibra de vidrio, de forma que sí se trata de partículas que contienen altas concentraciones de dicho elemento.

En el *mapping* de la muestra de la estación TLA se observa muestra un comportamiento similar al de MER, teniendo distribuciones homogéneas en Cl, K, Fe, Cu, Zn y Ba y puntos muy bien localizados en Ca y Al. Mientras que el C, O, Na y Si se encuentran sobre la fibra de vidrio. Una notable diferencia se encontró en UIZ (la estación que no presentó concentraciones de C y S pero contiene Mo). Para esta imagen 4.53 el Mg, Cu, Zn y Ba siguen presentando un comportamiento homogéneo pero ahora se encuentran regiones con puntos localizados de Al, Cl, Ca, Fe y Mo; respecto a las imágenes anteriores, el Cl había presentado una distribución homogénea pero, en este caso, hay zonas con mayor concentración de este elemento, lo que lleva a pensar que la ausencia de C, sobre todo, cambia su comportamiento al permitir el enlace en enlace Cl-O que, como se sabe, es uno de los compuestos relacionados con los agujeros en la capa de ozono. Por otra parte, también es posible distinguir las zonas de Fe y Ca que, aunque no coinciden entre sí, parecieran estar relacionadas de alguna forma pues, en las estaciones en que uno de estos elementos está localizado, él otro también lo está. Los puntos bien localizados de Ca corresponden a partículas con forma casi esférica que aparecen aglomeradas en la imagen original. Por otra parte, el Mo también está localizado aunque pareciera que su distribución en la muestra es mayormente homogénea, lo que invita a pensar que no está presente en el resto de las muestras porque, aunque el Fe y Ca a veces se encuentran localizadas por regiones y distribuidas en el resto de la muestra, se encontraron en el resto de las imágenes generadas.

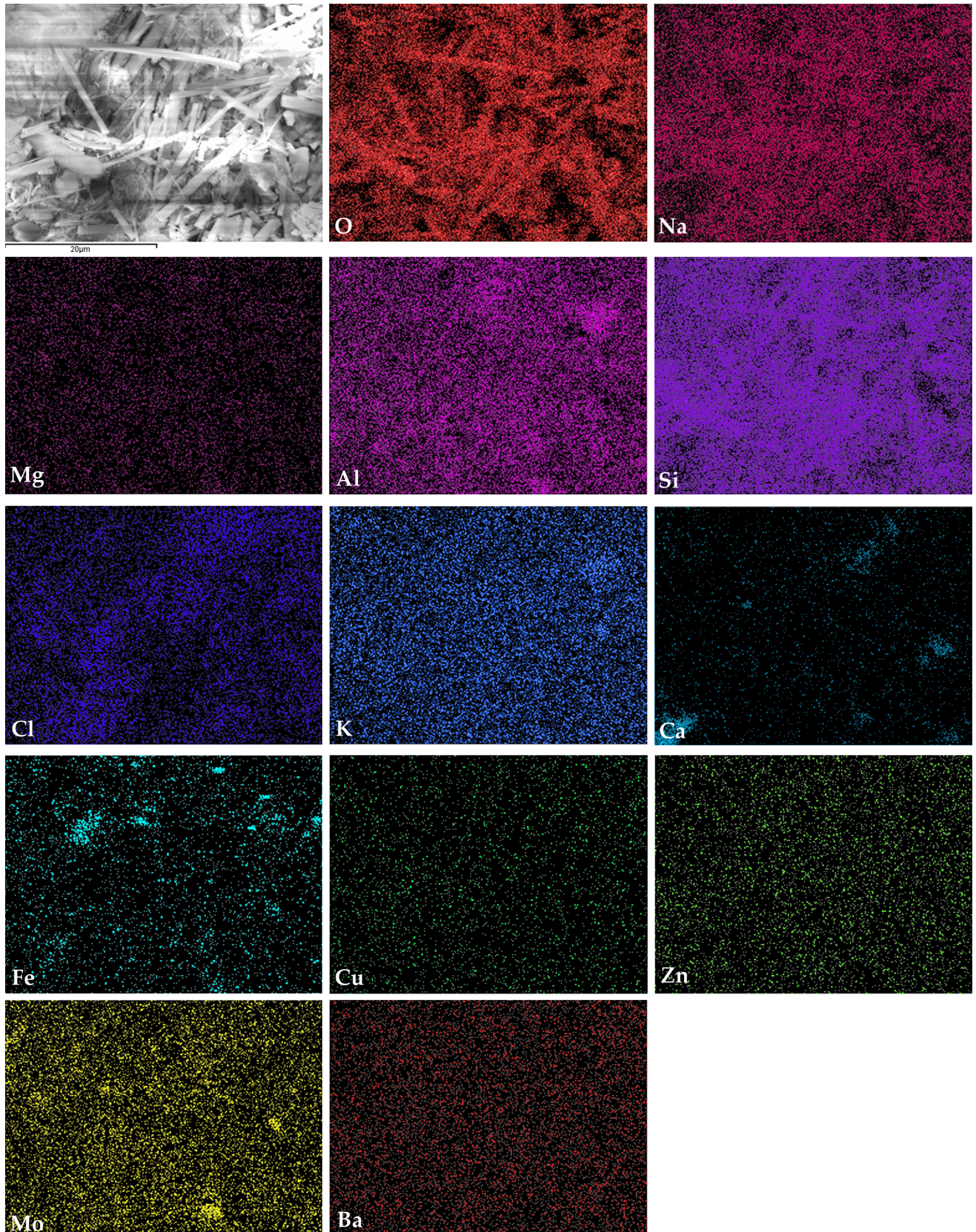


Figura 4.53: Distribución de los elementos en la muestra tomada de la estación UIZ.

Para la estación de XAL se mostró un comportamiento similar al resto de las estaciones, mostrando de nuevo homogeneidad en el Cl, pues en esta estación también se encontró carbono, que parece influir en la distribución del Cl, lo que lleva a pensar en moléculas que contengan enlaces entre estos dos elementos. Por otra parte, se volvió a encontrar la presencia de puntos localizados para Fe y Ca en esta muestra.

Conclusiones

Como conclusión principal se puede decir que la composición química de las partículas suspendidas en el aire no es homogénea; esto se hace evidente en todas las técnicas empleadas. Aunque la mayoría de ellas muestra los mismos elementos para cada una de las muestras, el análisis superficial (XPS) de las muestras pone en manifiesto que no todos los elementos están en la superficie, sino en el *bulk*, lo que podría significar que el comportamiento de aglomeración de las partículas entre sí está relacionada con el comportamiento de dichos elementos con los que están presentes en el aire o en otras partículas.

Muchos de los elementos encontrados están relacionados con la composición natural de la atmósfera, ya sea por procesos de erosión del suelo o por erupciones volcánicas (C, N, Na, S, Cl, Ca) mientras que otros están relacionados con emisiones antropogénicas (Mg, Al, Si, P, K, Zn, Mo, Ba). Entre las principales fuentes de los segundos contaminantes se encuentran los aditivos a combustibles, como metales de aleación o elementos presentes en la fabricación de fuegos artificiales. Es importante recalcar que muchos de los elementos encontrados en estas muestras también han sido encontrados en otros lugares, como Quito [62], España [63] [64], Australia [65] y Japón [66], entre muchos otros.

En los estudios mencionados arriba, se usan varias técnicas pero por separado; es raro encontrar algún estudio en el que se incluyan tantas técnicas por lo que es importante señalar que no se han encontrado estudios hechos con XPS a este tipo de muestras, dando resultados novedosos y útiles en el avance de la caracterización de partículas ambientales.

Dentro de las diferentes fuentes de las partículas suspendidas, los procesos a alta temperatura (combustión, explosión, erupciones volcánicas o fabricación industrial) liberan una gran cantidad de partículas [17], por lo que es lógico encontrar partículas que vengan de la combustión incompleta en zonas cercanas al centro de la Ciudad, o en regiones con mucho tráfico vehicular. El elemento que se encontró en todas las muestras y que representa una

gran porción en todas las técnicas es el carbono, cuyas partículas son generalmente derivadas de lubricantes, aditivos de combustibles y desgaste del motor; dentro de éstos se encuentran los sulfatos.

También hay que mencionar que la presencia de elementos como Ni, V y Pb en las muestras estudiadas en [62] se encontraron en la fracción fina (PM_{2.5}), de forma que es de esperar que no se encuentren en las muestras utilizadas en esta tesis pues corresponden a partículas de la fracción gruesa (PM₁₀). Por otra parte, en ninguno de los artículos se ha reportado el contenido de N en las muestras y aunque en la mayoría de las técnicas utilizadas en esta tesis, tampoco se encontró, el hecho de que se encuentre N mediante XPS lleva a pensar que es un elemento que se encuentra en la corteza, es decir, en la superficie de la partícula.

Los contaminantes emitidos por *automóviles* son básicamente hollín, producto de la combustión de diésel y a pesar de que se ha reducido el tamaño de las partículas, su número sigue en aumento y, por lo que hemos dicho antes, la reducción del tamaño de las partículas resulta en partículas más dañinas. Por otra parte, el movimiento de los automóviles regresa algunas partículas que ya han sido depositadas en el suelo a la atmósfera pero cuáles, a qué magnitud y bajo qué condiciones, son temas poco estudiados [18]. La importancia de entender de qué están compuestas las partículas contaminantes nos ayuda a entender cómo reaccionan con las demás superficies y cómo se comportarán bajo ciertas circunstancias.

Por otra parte, [43] es un estudio realizado en el Valle de México donde se utilizaron muestras de Xalostoc (XAL), Tlalnepantla (TLA), Merced (MER), Cerro de la Estrella (CES) y Pedregal (PED). Como podemos ver, tres de estas estaciones fueron estudiadas en esta tesis. En el artículo citado se encontró que en **XAL** había presencia de Al-Si-O (Aluminosilicatos), S, Ca, Fe y metales; lo mismo se encontró para **MER** y **CES**. En cambio, para **TLA** sólo hubo presencia de Al-Si-O, Ca, Fe y metales. Finalmente, para **PED** se encontró la presencia de todos los anteriores más Si. Y, como se menciona en el artículo, el grupo de los aluminosilicatos pueden contener K, Na, Ca, Mg, Cl pero, al estar agrupados, es difícil cuantificarlos individualmente. Haciendo una comparación con estos datos, podemos ver que se han obtenido prácticamente los mismos elementos para las estaciones que se utilizaron en común.

Se consideran cumplidos los objetivos que perseguía esta tesis pues se ha logrado una caracterización completa de las partículas suspendidas en la CDMX y se ha adquirido práctica en el uso de las técnicas y los datos que éstas proporcionan.

Bibliografía

- [1] J. E. Figueruelo Alejano, M. Marino Dávila, *Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales*, Edit. Reverté, España (2004)
- [2] M. Z. Jacobson, *Fundamentals of Atmospheric Modeling*, 2a. edición, Cambridge University Press, EE. UU. (2005)
- [3] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change*, 2a. edición, John Wiley & Sons (2006)
- [4] D. A. Vallero, *Fundamentals of Air Pollution*, 4a. edición, Elsevier (2008)
- [5] D. J. Jacob, *Introduction to Atmospheric Chemistry*, Princeton University Press (1999)
- [6] R. B. Stull, *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*, Kluwer Academic Press (1988)
- [7] M. Lazaridis, *First Principles of Meteorology and Air Pollution*, Springer (2011)
- [8] M. C. Jacobson, R. J. Charlson, H. Rodhe, G. H. Orians, *Earth System Science. From Biogeochemical Cycles to Global Change*, Elsevier (2000)
- [9] J. Colls, *Air Pollution*, 2a. edición, Spon Press, EE. UU y Canadá (2002)
- [10] W. Kirch, *Encyclopedia of Public Health*, Vol. 1, Springer (2008)
- [11] B. Sportisse, *Fundamentals in Air Pollution. From Processes to Modeling*, Springer (2010)
- [12] E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, D. Robert, *Environmental Chemistry for a Sustainable World. Vol. 2: Remediation of Air and Water Pollution*, Springer (2012)

- [13] P. Bimblecombe, *The effects of Air Pollution on the Built Environment*, Imperial College Press (2003)
- [14] <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27Y6BhnmKkYQ==%27>
- [15] K. B. Schnelle, Jr., C. A. Brown, *Air Pollution Control Technology Handbook*, CRC Press (2002)
- [16] W. C. Hinds, *Aerosol Technology. Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, 2a. edición, John Wiley & Sons (1999)
- [17] I. Agranovski, *Aerosols - Science and Technology*, Wiley-VCH (2010)
- [18] R. Friedrich, S. Reis, *Emissions of Air Pollutants. Measurements, Calculation and Uncertainties*, Springer, Germany (2004)
- [19] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología, *Guía metodológica para la estimación de emisiones de PM_{2,5}*, México (2011)
- [20] <http://dle.rae.es>
- [21] R.F. Patier, *Guía metodológica para la estimación de emisiones de PM_{2.5}*, Monografías de la Real Academia Nacional de Farmacia, España.
- [22] <https://www.gob.mx/semarnat>
- [23] <http://www.semarnat.mx/leyes-y-normas/nom-concentraciones>
- [24] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, *Metodología de evaluación de la calidad del aire*, México (2011)
- [25] A. Daly, P. Zannetti, *Ambient Air Pollution*, Edit. The Arab School for Science and Technology y The EnviroComp Institute (2007)
- [26] <http://www.arl.noaa.gov>
- [27] http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT_info.php
- [28] <http://www.aire.cdmx.gob.mx>
- [29] <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27aKBn%27>

- [30] Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México, *Calidad del aire en la Ciudad de México, informe 2015*, Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, Dirección de Monitoreo Atmosférico. México (2016)
- [31] <https://www.bruker.com/es/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-fluorescence/s2-ranger/technical-details.html>
- [32] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer, Alemania (2006)
- [33] R. O. Müller, K. Keil, *Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence*, Plenum Press, Nueva York (1972)
- [34] <https://www.bruker.com/es/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/components/xrd-components/detectors/lynxeye-xe.html>
- [35] M. Lee, *X-Ray Diffraction for Materials Research. From fundamentals to applications*, Apple Academic Press (2016)
- [36] C. Suryanarayana, M. Grant Norton, *X-ray diffraction. A practical approach*, Springer, EEUU (1998)
- [37] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley (1978)
- [38] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Perkin-Elmer Corporation, EE.UU (1992)
- [39] <http://xpssimplified.com/periodictable.php>
- [40] M. Tasumi, A. Sakamoto, *Introduction to Experimental Infrared Spectroscopy. Fundamentals and Practical Methods*, Wiley (2014)
- [41] A. J. Garratt-Reed, D. C. Bell, *Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope*, Bios (2003)
- [42] B. Hafner, *Energy dispersive spectroscopy on the SEM: A Primer*, University of Minnesota

- [43] T. Martínez, J. Lartigue, P. Avila-Perez, L. Carapio-Morales, G. Zarazua, M. Navarrete, S. Tejeda, L. Cabera, *Characterization of particulate matter from the Metropolitan Zone of the Valley of Mexico by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray analysis*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Marzo (2007)
- [44] S. V. Levchik, G. F. Levchik, A. I. Balabanovich, E. D. Weil, M. Klatt, *Phosphorus oxynitride: a thermally stable fire retardant additive for polyamide 6 and poly(butylene terephthalate)*, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, **264** (1999) 48-55
- [45] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/barium_chlorate#section=Top
- [46] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12851164>
- [47] [file:///C:/Users/dell/Downloads/Download %20- %20American %20Elements %20.pdf](file:///C:/Users/dell/Downloads/Download%20-%20American%20Elements%20.pdf)
- [48] S.M. De La Monte, A. Neusner, J. Chu, M. Lawton, *Epidemiological trends strongly suggest exposures as etiologic agents in the pathogenesis of sporadic Alzheimer's disease, diabetes mellitus, and non-alcoholic steatohepatitis*. Journal of Alzheimer's disease : JAD. **17** (3): 51929 (2009).
- [49] US patent 3799758, J.E. Franz, *N-phosphonomethyl-glycine phytotoxicant compositions*, issued 1974-03-26, assigned to Monsanto Company
- [50] K.Z. Guyton, D. Loomis, Y. Grosse, F. El Ghissassi, L. Benbrahim-Tallaa, N. Guha, C. Scoccianti, H. Mattock, K. Straif, *Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate*. The Lancet. Oncology. **16** (5): 4901 (2015)
- [51] R. Cheung, *Silicon carbide microelectromechanical systems for harsh environments*, Imperial College Press (2006).
- [52] C. D. Klaassen, *Toxicology. The basic science of poisons*, 7a edición, MC Graw Hill (2008).
- [53] T. Hahn (edit.), *International Tables of Crystallography. Space-Group Symmetry*, volumen A, 5a edición, The International Union of Crystallography by Springer (2005).
- [54] Y. Cheng, S. Lee, Z. Gu, K. Ho, Y. Zhang, Y. Huang, J. C. Chow, J. G. Watson, J. Cao, R. Zhang, *PM2.5 and PM10-2.5 chemical composition and source apportionment near a Hong Kong roadway*, Particuology (2013)

- [55] G. M. Marcazzan, M. Ceriani, G. Valli, R. Vecchi, *Source apportionment of PM10 and PM2.5 in Milan (Italy) using receptor modelling*, The Science of the Total Environment **317** (2003) 137-1473
- [56] J. Aldabe, D. Elustondo, C. Santamaría, E. Lasheras, M. Pandolfi, A. Alastuey, X. Querol, J.M. Santamaría, *Chemical characterisation and source apportionment of PM2.5 and PM10 at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain)*, Atmospheric Research **102** (2011) 191205
- [57] Roy M. Harrison, Alan M. Jones, Royston G. Lawrence, *Major component composition of PM10 and PM2.5 from roadside and urban background sites*, Atmospheric Environment **38** (2004) 45314538
- [58] Recuperado de <http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Tablas20787.pdf> el 12 de mayo de 2017 a las 21:00 hrs.
- [59] R. K. Xie, H. M. Seip, L. Liu, D. S. Zhang, *Characterization of individual airborne particles in Taiyuan City, China*, Air Qual Atmos Health **2** (2009) 123-131
- [60] C. Hueglin, R. Gehrig, U. Baltensperger, M. Gysel, C. Monn, H. Vonmont, *Chemical characterisation of PM2.5, PM10 and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland*, Atmospheric Environment **39** (2005) 637651
- [61] F. Chávez Rivas, I. Rodríguez Iznaga, V. Petranovskii, *Caracterización por SEM, EDS y micro-Raman de la influencia de la relación molar SiO₂/Al₂O₃ y temperatura de resucción sobre el sistema CuZSM5*, Revista Mexicana de Física **60** (2014) 340-349
- [62] V. A. Suárez, C. P. Pérez, *Contaminación por material particulado en Quito y caracterización química de las muestras*, Corporación para el Mejoramiento del Aire de Quito - CORPRAIRE, Vol. 3, **2**, junio (2006)
- [63] P. M. Salvador, B. R. Artíñano, X. C. Querol, *Caracterización de la contaminación atmosférica producida por partículas en suspensión en Madrid*, Facultad de Ciencias Físicas, Madrid, 2005
- [64] J. Aldabe, D. Elustondo, C. Santamaría, et. al., *Chemical characterisation and source apportionment of PM2.5 and PM10 at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain)*, Atmospheric Research, **102**, 191-205 (2011)

-
- [65] Y. C. Chan, R. W. Simpson, G.H. McTainsh and P. D. Vowles, *Characterisation of chemical species in $PM_{2,5}$ and PM_{10} aerosols in Brisbane, Australia*
- [66] T. Kyotani, M. Iwatsuki, *Charaterization of soluble and insoluble components in $PM_{2,5}$ and PM_{10} fractions of airborne particulate matter in Kofu city, Japan*, Atmospheric Environment, **36** (2002) 639-649
- [67] G. M. Marcazzan, S. Vaccaro, G. Valli, R. Vecchi, *Characterisation of PM_{10} and $PM_{2,5}$ particulate matter in the ambient air of Milan (Italy)*, Atmospheric Environment, **35** (2001), 4639-4650



BUAP

MEMORANDUM


Para: Dr. César Márquez Beltrán. (Presidente).
Dra. Minerva González Melchor.
Dr. Felipe Pacheco Vázquez.
Dr. Edilso Francisco Reguera Ruíz. (Asesor).

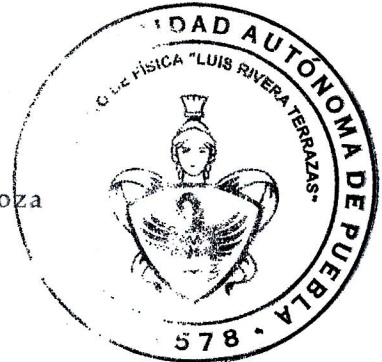
De: Dra. María Eugenia Mendoza, Directora.

Asunto: Se cita al examen de grado de Maestría de la Lic. en Fís. Paula Montserrat Crespo Barrera.

Fecha: 11 de octubre de 2017

Me permito informarles que el Comité Académico del IFUAP, los ha designado integrantes del Comité para el EXAMEN DE GRADO de MAESTRÍA EN CIENCIAS (FÍSICA) de la Lic. en Fís. Paula Montserrat Crespo Barrera, con su tesis cuyo título es: *"Análisis del depósito atmosférico y caracterización experimental de partículas suspendidas en la Ciudad de México"*, que presentará el próximo día: Miércoles 18 de octubre, 2017 a las 12:00hrs. en el Auditorio del IFUAP.


Dra. María Eugenia Mendoza
Directora



Instituto de Física
"Ing. Luis Rivera
Terrazas"

Av. San Claudio esq. 18 sur, edif 110 A, B y C.
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01(222) 2295610, Fax: ext. 5611