UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



# ESTUDIO DE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS CONTAMINANTES EN

# LA REGIÓN ULTRAFINA SOBRE LA CIUDAD UNIVERSITARIA

# DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN,

# SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO

Por

## JOSÉ HERIBERTO VÉLEZ GARZA

Como requisito parcial para obtener el Grado de Maestría en Ingeniería Física Industrial

octubre, 2023

# Dedicatoria

A Jaime y Heriberto, mis hijos, A mi vida que ha sido dura y analítica.



## Agradecimientos

Agradezco a mi asesor, el Dr. Francisco Hernández Cabrera por su dedicación a este trabajo de investigación, por brindarme apoyo durante la redacción y correcciones de la Tesis. Por confiar en este trabajo y aceptar ser asesor para defender mi grado de maestría.

Al CONACYT por su apoyo mediante la beca de estudios, sin este apoyo económico no hubiera podido desarrollar mi grado de maestría.

A mi familia, quienes han tolerado una diversidad de situaciones a mi lado, quienes han comprendido y aceptado mis compromisos personales de preparación profesional y a quienes han secundado y estimulado con entusiasmo mis intenciones por empezar y terminar mi Tesis.

A la MD. Anaís García por ser un ser valuable durante mis avances y en la conclusión de este trabajo de Tesis, por sus aportaciones en la revisión de la redacción y por creer que esta investigación es merecedora de orgullo.

A mis maestros de la Maestría en Ingeniería Física Industrial quienes fueron formadores académicos de importancia en mi vida profesional y cuyas enseñanzas respeto con mucha admiración.

A la Ing. Armandina Cavazos y su equipo de trabajo de campo y de oficina del Sistema Integral de Monitoreo Ambiental (SIMA) de la Secretaría de Medio Ambiente por su préstamo de un equipo de alto volumen, una estación meteorológica, además de respaldar de forma productiva y positiva en este trabajo de Tesis.

Agradezco al Biol. Salvador Blanco Jiménez del Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) por el préstamo de equipo de muestreo de aire ambiente, así como consumibles y equipo de verificación de flujos.

A los laboratorios de microscopía de la Facultad de Ingeniería Civil y el CIMAV de Chihuahua, por el uso de sus equipos para obtener los resultados de la caracterización de las partículas.

A la coordinadora de la Librería Alfonsina y al director de la Facultad de Ciencias Biológicas por brindarme acceso a sus respectivas instalaciones y poder colocar los equipos de muestreo.

## RESUMEN

José Heriberto Vélez Garza

Fecha de Obtención del Grado: octubre, 2023

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

## Título de la Tesis:

ESTUDIO DE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS CONTAMINANTES EN LA REGIÓN ULTRAFINA SOBRE LA CIUDAD UNIVERSITARIA DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN, SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO

## Número de páginas:196

# Candidato para el Grado de Maestría en Ingeniería Física Industrial

**Área de estudio:** Ciencias Ambientales: Partículas ultrafinas de aerosoles

- Propósito y Método del Estudio: Los aerosoles son compuestos químicos en estado líquido o sólido que pueden emitirse por fuentes estacionarias y móviles. Los morfología variada, una composición elemental aerosoles tienen una característica del proceso de formación, un diámetro aerodinámico sujeto a la reactividad e incluso a su permanencia en la atmósfera. En Nuevo León, la Secretaría de Desarrollo Sustentable (SDS), dependencia que tiene como función el monitoreo de la calidad del aire mediante el Sistema Integral de Monitoreo Ambiental (SIMA) en el Área Metropolitana de Monterrey (AMM), realizó durante el mes de octubre de 2014 y hasta el mes de marzo de 2015, junto al Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), la Universidad de Ehime de Japón, el Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM) y la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) el proyecto llamado: "Evaluación de PM<sub>2.5</sub>, compuestos orgánicos volátiles y ozono para definir medidas de control en el área metropolitana de Monterrey". El objetivo de este proyecto fue la caracterización y cuantificación de los componentes guímicos presentes en las partículas PM<sub>2.5</sub>, en sitios seleccionados del Área Metropolitana de Monterrey y su asociación con fuentes de emisión potenciales en donde se emplearon muestreadores de aire ambiente a distintos flujos extractivos: MiniVol (5 L/min), Jet Slit Air Sampler (30 L/min) y HiVol (1 132.7 L/min), sin embargo, para este trabajo de tesis el objetivo fue el estudio de las partículas ultrafinas, es decir, partículas cuyo diámetro aerodinámico es menor que 1 µm, mediante el muestreo ambiental y el tratamiento del material para analizarse a través de fluorescencia de rayos X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión.
- Contribuciones y Conclusiones: Los resultados mostraron evidencia de material nanométrico, la magnitud del diámetro se encontró en un intervalo de D<sub>p</sub> = [8.07, 83.1] nm con un valor promedio de 43.2 nm y una desviación estándar de 20.7 nm. Por otra parte, la distribución de diámetros obtenida con 46 partículas, permitió resaltar la necesidad de estudiar fracciones que aún no están reguladas por

normas ambientales internacionales, además de fabricar equipos para la caracterización física y química por partícula. En cuanto a la morfología del material colectado, se observaron estructuras geométricas regulares e irregulares, algunas de ellas parecidas a flores. Por último, la composición química por partícula reveló que siete elementos estuvieron presentes con concentraciones altas en la superficie, estos elementos fueron: Ca, Cu, Si, S, Fe, Al y C; en tanto que la presencia de V, Cr y Ti se observó en concentraciones menores.

## INTRODUCCIÓN

La contaminación del aire es debido a compuestos químicos que son descargados a la atmósfera, los cuales pueden ser sólidos o líquidos. A estos componentes que se mezclan con los gases del aire se les llama aerosoles. Algunos ejemplos de contaminantes de aerosol son el polvo, el hollín, los residuos de un proceso de combustión, el vapor de agua y partículas aglomeradas que pueden tener más de una especie química.

De los aerosoles presentes en la atmósfera y en particular para el componente sólido, llamaremos partícula o material particulado a todo contaminante que se encuentre o no en suspensión. El material particulado, dentro del contexto ambiental, se define como PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> que significa, material particulado (del inglés, *particle matter*) y el subíndice es el diámetro aerodinámico cuya longitud característica está medida en micrómetros; por tanto, PM<sub>10</sub> es la fracción del material sólido cuyo diámetro aerodinámico es menor o igual que 10 µm y PM<sub>2.5</sub> es la fracción del material sólido cuyo diámetro aerodinámico aerodinámico es menor o igual que 2.5 µm<sup>[1]</sup>.

En México existen problemas de contaminación del aire que han perjudicado la salud de las personas, afectado las condiciones de visibilidad e incluso dañado monumentos históricos. Los tres estados que tienen altos índices de contaminación atmosférica son: Ciudad de México, Jalisco y Nuevo León.

En Nuevo León, el desarrollo del sector secundario ha provocado un alto crecimiento industrial y a su vez una propagación del área conurbada actualmente conocida como el Área Metropolitana de Monterrey (AMM). Entre 1993 y 1996, el AMM ha reportado incrementos en la contaminación de partículas,  $PM_{10}$  y O<sub>3</sub>, la cuales se han descargado hacia la atmósfera a partir de la erosión del suelo y actividades mineras. Las concentraciones máximas de  $PM_{10}$  eran de hasta 272 µg/m<sup>3</sup> superándose en un 127% a la norma actual. Otras de las fuentes emisoras son las chimeneas industriales, el escape de los automóviles y los incendios naturales<sup>[2]</sup>.

Cada emisión conducida mediante chimeneas industriales, escape de automoviles y resuspensión debido a vientos tangenciales ha permitido una mezcla de partículas que puede visualizarse en temporada de invierno seco desde diciembre hasta febrero denominada inversión térmica. Sin embargo, a pesar de las regulaciones por dependencias ambientales como la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, SEMARNAT y la Procuradoría Federal de Protección al Ambiente, PROFEPA, la contaminación, ya sea orgánica o inorgánica, interacciona a través de especies químicas con los seres vivos. Debido a problemas relacionados con la contaminación ambiental, la EPA definió algunos tamaños de diámetros de partícula para que fueran medidos y regulados ante la exposición con los seres humanos. Las fracciones que son reguladas mediante normas y que son llamadas fracciones respirables, son PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>. PM<sub>10</sub> son aquellas partículas que tienen un diámetro aerodinámico que se encuentra entre  $2.5\mu m < D_a \le 10\mu m$  y PM<sub>2.5</sub> son las partículas que cumplen que  $0.01\mu m < D_a \le 2.5\mu m$ . Al intervalo aplicable para PM<sub>10</sub> se le conoce como partículas gruesas y a la de PM<sub>2.5</sub> se le llaman particulas finas.

Por otra parte, México ha desarrollado Normas Oficiales Mexicanas (NOM), para aplicar criterios regulatorios para la emisión de estas fracciones a través de la NOM-025-SSA1-2014; "salud ambiental, valores límite permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> en el aire ambiente y criterios para su evaluación". Debido a esta norma, en este estudio se propone la determinación de la concentración del material particulado en la Ciudad Universitaria de la UANL porque en sus alrededores existen potenciales fuentes emisoras de contaminación, entre las cuales se ubican industrias con procesos de fundición, alto tráfico vehicular y posibles escenarios de convergencia de vientos asociados con frentes fríos, los cuales pueden elevar la presencia de los aerosoles.

De esta manera y con el entorno que rodea a la UANL, se contactó al Sistema Integral de Monitoreo Ambiental, SIMA, <u>http://aire.nl.gob.mx</u>, para realizar un proyecto de medición con el fin de saber las concentraciones, morfologías y especies químicas del ambiente respirable no solo a escalas micrométricas sino también nanométricas, las cuales hasta el momento no han sido incluidas dentro de las normas internacionales.

Para la realización de está investigación, se han trabajado cinco capítulos cuyas descripciones se presentan a continuación.

Dentro del Capítulo 1 se discuten los antecedentes históricos a la medición de núcleos de condensación, los primeros dispositivos empleados para la generación de pequeñas partículas para su observación y, posteriormente, su medición. En esta parte podemos destacar las contribuciones realizadas por Junge, Aitken y Coulier, quienes fueron los pioneros en esta línea de investigación que con el paso del tiempo se le llamó aerosoles atmosféricos. También se hace un planteamiento del problema de la contaminación en Monterrey, en donde se destacan las principales fuentes responsables de la variabilidad del material particulado. En este mismo capítulo se presenta la hipótesis, los objetivos y la metodología de trabajo de la investigación.

En el Capítulo 2 se conceptualiza la temática de las escalas de las partículas contaminantes, desde la región micrométrica hasta la nanométrica.

Se presentan los modos o regiones definidos en función del diámetro aerodinámico. En este capítulo se hace una diferenciación entre los tipos de fuentes que existen en el Área Metropolitana de Monterrey, tales como la fuente fija, móvil y de área. Dentro del contenido, se hace una discusión alrededor de los fenómenos físicos y químicos que permiten la introducción del aerosol hacia la troposfera. Por último, se abordan los problemas provocados por estas partículas cuando entran en contacto con el tracto respiratorio, alvéolos y otros órganos internos, así como su depósito en los núcleos de condensación en la formación de nubes, los cuales generan un desbalance energético del planeta Tierra.

En el Capítulo 3 se expone el desarrollo del experimento. Aquí se describen los sitios donde fueron colocados los equipos de colección de partículas PM<sub>2.5</sub>, la jornada de muestreos, una explicación de los equipos utilizados tanto su instalación como sus características principales, los cabezales y filtros. Además, hay una sección dedicada al laboratorio de análisis gravimétrico del INECC en la CDMX, así como la metodología para obtener las muestras de la caracterización física y química a través de microscopia y fluorescencia de rayos X utilizados para este trabajo.

En el Capítulo 4 se presentan los resultados del trabajo. En este capítulo se ordenó la información de los datos a partir de la morfología de las partículas obtenidas y las distribuciones de los diámetros físicos. También, se muestran las composiciones por elemento químico, así como las condiciones del muestreo y la medición de variables meteorológicas para poder visualizar cómo estuvo el tiempo atmosférico durante la colección de las muestras sobre el filtro.

En el Capítulo 5 se encuentran las conclusiones y recomendaciones de la Tesis, en ellas se espera que las contribuciones del trabajo realizado puedan generar respuesta a interrogantes en el sector salud e incluso en las ciencias ambientales. Por último, este trabajo propicia un contexto amplio en la presencia de partículas ultrafinas que son fundamentales para entender ciclos de nucleación y comportamientos de los aerosoles en escalas espaciales que van desde la regional hasta la sinóptica en donde los componentes pueden propiciar escenarios cada vez más dañinos para la atmósfera de la Tierra en su climatología y en la salud de los seres vivos en la producción de nuevas enfermedades.

## **REFERENCIAS DE LA INTRODUCCIÓN**

[1] EPA-US (18 de julio de 2022). *Particulate Matter (PM) Basics*. Environmental Protection Agency, United States. Recuperado el 13 de febrero de 2023 de https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM

[2] Insituto Colombiano de Bienestar Familiar, (2019). Informe de Gestión 2019. https://www.icbf.gov.co/sites/default/files/informe\_de\_gestion\_2019\_icbf.pdf

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo F	<b>'</b> ágina
1. LA REALIDAD DEL PROBLEMA	1
<ul> <li>1.1 Desarrollo histórico de las primeras mediciones de las NA</li> <li>1.2 Evidencias sobre las primeras mediciones de NA</li> <li>1.2 La paturalaza del problema de la contaminación en</li> </ul>	1 9
Monterrey, N. L.	17
<ul><li>1.3.1 Aspectos geográficos</li><li>1.3.2 Actividades que propician contaminantes en la</li></ul>	17
atmosfera de Monterrey, N. L.	
1.5 Hinótesis de la investigación	20
1.6 Objetivo general	27
1.7 Objetivos específicos	27
1.7.1 Trabajo de campo	27
1.7.2 Trabajo de laboratorio	29
1.7.3 Trabajo de escritorio	30
1.8 Metodología de la investigación	31
	34
2. NANOPARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS	39
2.1 Nanopartículas atmosféricas: conceptos y terminología	41
2.2 Emisión y sedimentación de particulas atmosfericas	44
2 2 2 Fuentes móviles	40
2.3 Forzamiento radiativo	54
2.4 Efectos en la salud	59
2.4.1 Introducción al problema de salud	59
2.4.2 Problemas de salud debido a los aerosoles	60
2.4.2.1 Translocación	61
2.4.2.2 Metales de transición	62
2.4.2.3 EPA: Estandares poco confiables 2.5 Bibliografía	62

3.	EXPERIMENTACIÓN	72
	3.1 Diseño experimental	73
	3.2 Equipos de muestreo de partículas PM <sub>2.5</sub>	75
	3.2.1 Equipo de bajo volumen: MiniVol	76
	3.2.2 Equipo de medio volumen: Jet Slit Air Sampler	79
	3.2.3 Equipo de alto volumen: Thermo-Andersen	
	con cabezal para PM <sub>2.5</sub>	83
	3.3 Filtros de muestreo para partículas PM <sub>2.5</sub>	85
	3.4 Gravimetría y caracterización de partículas	87
	3.4.1 Masa de material colectado en filtro	87
	3.4.2 Método de remoción de partículas depositadas	
	sobre la matriz del filtro	88
	3.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning	
	Electron Microscopy por sus siglas en inglés, SEM)	91
	3.4.4 Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X	
	(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy	. –
	por sus siglas en inglés, EDS) a través de SEM	97
	3.4.5 Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X	
	(X-Ray Fluorescence Spectroscopy	400
	por sus siglas en inglés, XRF)	100
	3.4.6 Microscopia Electronica de Transmision (Transmission	101
	Electron Microscopy por sus siglas en ingles, IEM)	101
	3.5 Medición de variables meteorologicas	102
	3.5.1 Sensor de temperatura y numedad relativa	103
	3.5.1.1 Especificaciones tecnicas del sensor 083E	106
	3.5.2 Presion barometrica	107
	3.5.2.1 Especificaciones tecnicas del sensor 092	108
	3.5.3 Magnitud y dirección de la velocidad del viento	109
		110
	U I4A Y U24A	110
	3.6 Bibliografia	111
4	RESULTADOS Y DISCUSIONES	112
т.		
	4.1 Distribuciones de diámetros por partícula	112

4.1 Distribuciones de diámetros por particula	112
4.1.1 Distribución de diámetros en la escala micrométrica	117
4.1.2 Distribución de diámetros en la escala nanométrica.	124
4.2 Composición química por elementos	128
4.2.1 Condiciones del estudio y composición elemental	
para el filtro T47-0238/14	129
4.2.2 Condiciones del estudio y composición elemental	

para el filtro Q-029/13	
4.2.3 Condiciones del estudio y composición elemental	
para el filtro T47-0247/14	142
4.2.4 Condiciones del estudio y composición elemental	
para el filtro Q47-089/15	146
4.4 Bibliografía	152

5.1 Distribución de diámetros	153
5.2 Distribución de diámetros en la escala micrométrica	154
5.3 Distribución de diámetros en la escala nanométrica	156
5.4 Composición química	157
5.5 Perspectivas y recomendaciones del estudio	160
APÉNDICES	

APÉNDICE A CALENDARIZACIÓN DE MUESTREO EN CAMPOclxi
APÉNDICE B CALIBRACIÓN DE EQUIPO HIVOLclxxiv
RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

## LISTA DE FIGURAS

Figu	Ira	Página
1.	Tubo experimental diseñado por J. Tyndall	3
2.	Dispositivo utilizado por P. J. Coulier para sus trabajos de condensación de vapor de agua	4
3.	Contador de partículas condensables inventado por J. Aitken	7
4.	Aparato para la medición de pérdida difusiva para transportadores de carga de Zeleny	8
5.	Mapa de Nuevo León; longitud 101°12'25.2"W - 98°25'17.76"W, latitud 23°9'45.72"N - 27°47'56.76"N	18
6.	Área Metropolitana de Monterrey	19
7.	Fases para el trabajo de muestreo en la fracción PM <sub>2.5</sub>	32
8.	Equipos de laboratorio para la preparación y caracterización de las muestras	33
9.	Definiciones en función de tamaños para las nanopartículas y su comparación con otras fracciones	41
10.	Distribución de tamaño por número de partícula con estructura trimodal observado en el bosque Boreal en Hyytiälä, Finlandia el 17 de junio de 1996 entre 08:09 – 08:19 hrs	42
11.	Distribución de tamaños para emisiones de gases en motores diésel	44
12.	Ciclo de NPS en la atmósfera	47
13.	Tiempo de residencia en segundos (eje de la izquierda) y en días (eje de la derecha) como función del radio de la partícula	51

14.	Fenómenos asociados a la interacción de radiación solar y gases + aerosoles + superficie terrestre	56
15.	Forzamiento radiativo promedio global en la tropopausa como resultado del incremento de gases criterio o de efecto invernadero, aerosoles y la actividad solar desde la pre-industria hasta la actualidad	58
16.	Ciudad Universitaria, U. A. N. L	74
17.	CICFIM-FCFM (Centro de Investigación en Ciencias Físico Matemáticas de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas) de la U. A. N. L.	74
18.	Muestreador de PM <sub>2.5</sub> MiniVol de AirMetrics	76
19.	Menú de controles y sistema de extracción del MiniVol	77
20.	Cabezal de MiniVol	78
21.	Muestreador Slit Jet Air Sampler instalado en la estación Obispado del SIMA	80
22.	Panel de operación del Air Sampler	80
23.	Cabezales tipo cascada para la fracción PM <sub>2.5</sub>	81
24.	Equipo Air Sampler sobre el edificio del CICFIM	82
25.	Equipo muestreador de alto Volumen, HiVol Thermo-Andersen	84
26.	Cabezal PM <sub>2.5</sub> para equipo de alto volumen HiVol de la marca Tisch Environmental, Inc.	84
27.	Filtros para muestreo	86
28.	Ultrasonido Bransonic <sup>®</sup> 1510R-MTH y centrifuga Hamilton Bell VanGuard V6500	90
29.	Microscopio Electrónico de Barrido, MEB	92
30.	Diagrama esquemático de los componentes de un MEB	93
31.	Colisión entre el haz de electrones y la muestra	95
32.	Depositador de partículas de Au Denton Vacuum Desk V	96

33.	Interacción de los electrones sobre una muestra98
34.	Proceso de excitación de electrones en capas internas al núcleo99
35.	Espectrómetro de energía dispersiva de fluorescencia de Rayos X101
36.	Microscopio electrónico de transmisión para nanomateriales102
37.	Estación San Nicolás del SIMA103
38.	Sensor de temperatura y humedad relativa105
39.	Protección de radiación solar de placas de aluminio105
40.	Sensor de presión atmosférica107
41.	Sensor de medición de la dirección del viento109
42.	Sensor de medición de la magnitud de la velocidad del viento109
43.	Diámetro para una partícula de aerosol114
44.	Relieve de una partícula obtenida en filtro115
45.	Micrografía generada del filtro Q-029/13 de 8x10in116
46.	Histograma para longitudes características de 666 partículas117
47.	Gráfica de Q-Q para la verificación de la prueba de normalidad120
48.	Micrografía obtenida del material colectado sobre el filtro Q-0038/14121
49.	Conjunto de morfologías cúbicas obtenidas con el filtro Q-0038/14 122
50.	Micrografía obtenida del filtro Q47-089/15122
51.	Material particulado presente en filtro en una muestra de agua superficial contenida en una pecera con burbujeadores
52.	Histograma para longitudes características de 46 partículas125
53.	Conjunto de partículas ultrafinas126
54.	Partículas obtenidas en el muestreo del filtro Q47-089/15127
55.	Estructura a nanoescala de dos partículas de aerosol127

56.	Rosa de vientos para los días 11-13 de noviembre de 2014131
57.	Composición elemental por peso para el filtro T47-0238/14133
58.	Evidencia de material particulado en filtro134
59.	Rosa de vientos para el muestreo de los días 03-04 de enero de 2015136
60.	Partícula con un diámetro geométrico de 10.93 µm140
61.	Composición elemental por peso para el filtro Q-029/13141
62.	Evidencia de material particulado en filtro141
63.	Rosa de vientos para el muestreo de los días 03-05 de enero de 2015143
64.	Rayos X $K_{\alpha}$ y $K_{\beta}$ de los elementos detectados en la muestra145
65.	Composición elemental por peso mediante XRF146
66.	Rosa de vientos para el muestreo del día 15 de mayo de 2015148
67.	Composición elemental para el filtro Q47-089/15 en SEM-EDS151
68.	Composición elemental para el filtro Q47-089/15 en TEM151

# LISTA DE TABLAS

Tabla Página
1. Definiciones según el tamaño de las partículas en la atmósfera10
2. Inventario de emisiones en Nuevo León22
3. Fuentes de nanopartículas45
4. Características de filtros utilizados en cada muestreador85
5. Características y datos técnicos del sensor 083E106
6. Características y datos técnicos del sensor 092108
7. Características y datos técnicos de los sensores 014A y 024A110
8. Estadística descriptiva para las longitudes características en micrómetros118
9. Estadística descriptiva para las longitudes características en nanómetros
10. Composición química del espectro 1 de la Figura 55
11. Datos del muestreo para el filtro T47-0238/14130
12. Condiciones meteorológicas para el filtro T47-0238/14131
<ol> <li>Composición elemental para la muestra de partículas del filtro T47-0238/14132</li> </ol>
14. Datos del muestreo para el filtro Q-029/13135
15. Condiciones meteorológicas para el filtro Q-029/13136
16. Composición elemental para la muestra de partículas del
filtro Q-029/13137

17.	Datos del muestreo para el filtro T47-0247/14	142
18.	Condiciones meteorológicas para el filtro T47-0247/14	143
19.	Datos del muestreo para el filtro Q47-089/15	148
20.	Condiciones meteorológicas para el filtro Q47-089/15	148

## **CAPÍTULO 1**

## LA REALIDAD DEL PROBLEMA

En el presente capítulo, se presentarán evidencias de las Nanopartículas Atmosféricas (NA) encontradas por científicos alrededor del mundo. Mostraremos los primeros indicios de su existencia comenzando en el siglo XV con Leonardo da Vinci hasta el siglo actual. Como se verá más adelante, las NA han estado presentes en la atmósfera desde el comienzo de la formación de la Tierra; sin embargo, fue hasta 1875 cuando Coulier reportó las primeras observaciones. Una vez revisado el desarrollo histórico de las observaciones de las NA, se abordará el problema de la contaminación a nivel global, nacional y estatal. Por último, se analizará la realidad del problema de la contaminación en el Área Metropolitana de Monterrey, Nuevo León, México.

#### 1.1 Desarrollo histórico de las primeras mediciones de las NA

Leonardo da Vinci (1452-1519) fue uno de los personajes icónicos del Renacimiento. Era un genio de la época y practicaba diversas áreas del conocimiento, entre las cuales destacan; la pintura, la arquitectura, la ingeniería, además es considerado un inventor y también, científico. En su época era común observar fenómenos que no podían ser explicados a detalle, uno de estos fenómenos era la llamada "neblina azulada", la cual Leonardo argumentó que era emitido por algunos arbustos locales. Este fenómeno era constituido por emanaciones orgánicas que se mezclaban con el ambiente circundante, sin embargo, no eran provocadas por los humanos. Estas neblinas azuladas estaban presentes en ciertas condiciones atmosféricas y permitieron la formulación de cuestionamientos basados en su composición, además, sí se trataba de una luz azul, entonces, ¿qué constituía a la luz azul?<sup>1</sup>

Da Vinci fue de los pioneros en el campo de la observación, pero no realizó experimentos para explicar estos fenómenos. Por otra parte, John Tyndall (1820-1893), en 1869, pudo evidenciar la existencia de partículas finas dispersas en el aire a través de un "tubo experimental" de vidrio de 2.8 pies de longitud y 2.5 pulgadas de diámetro interno. En la Figura 1 se muestra el tubo experimental que utilizó Tyndall para producir nubes con distintos compuestos orgánicos con la colocación de una lámpara eléctrica en un extremo del tubo. Los compuestos químicos utilizados fueron Nitrato de Amilo (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>), Yoduro de Alilo (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>I), Yoduro de Isopropilo (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I), Ácido Bromhídrico (HBr), Ácido Clorhídrico (HCI) y Ácido Yodhídrico (HI)<sup>2</sup>.

Aunque Tyndall realizó una gran cantidad de observaciones con sus ensayos, no pudo observar el fenómeno de la condensación. Después de seis años, P. J. Coulier en 1875 y J. Aitken en 1880, realizaron los primeros experimentos y observaciones acerca de la función que tienen las partículas

finas transportadas por el vapor de algunos líquidos y que, bajo condiciones de saturación, llegan hasta la condensación.



**Figura 1.** Tubo experimental diseñado por J. Tyndall, (The Royal Institution of Great Britain, Basement Laboratory, 1869. Créditos: Paul Wilkinson).

Aunque P. J. Coulier no fue reconocido como el descubridor de los núcleos de condensación, sus trabajos fueron realizados en un sistema cerrado en donde estudió la interacción del polvo y los procesos de condensación del vapor de algunas sustancias. En la Figura 2, Coulier utilizó un matraz de vidrio con agua (A) y manipuló las condiciones de presión a través de una perilla (D) la cual hacía una compresión en el aire. Debido a que la perilla cambiaba las condiciones en la cámara, el fenómeno de la condensación llegaba a ser visible.

Los procesos de combustión, en los jardines de Luxemburgo en París, fueron estudiados por Coulier. En este fenómeno, él observó que los gases emitidos tenían mayor movilidad, ya que las condiciones termodinámicas eran muy distintas a las del aire circundante y concluyó que era debido a que había algunas partículas de carbón que no se habían consumido durante el proceso. De esta manera llegó a la principal conclusión: *Las partículas suspendidas finas y sólidas en el aire son necesarias para la producción de niebla*<sup>3</sup>.



Figura 2. Dispositivo utilizado por P. J. Coulier para sus trabajos de condensación de vapor de agua.

Por otra parte, John Aitken (nacido en Falkirk, Escocia, el 18 de septiembre de 1839 y quien fuera ingeniero, meteorólogo y físico), algunos años más tarde realizó experimentos con partículas que colisionaban con gotículas y vapor; sus resultados los expuso ante la Real Sociedad de Londres el 20 de diciembre de 1880. Aitken trabajó con nieblas y nubes que logró formar con condiciones de control, señaló que estas formaciones eran debido al polvo que estaba dentro del sistema. También llevó a cabo un experimento en el cual tenía vapor que se mezcló con aire contenido en dos recipientes de vidrio, en un recipiente tenía aire filtrado para la remoción de polvo, mientras que en otro no había ningún filtro. Cuando mezcló el vapor con estos recipientes de forma independiente, se dio cuenta que se formaba una nube cuando el aire no estaba filtrado<sup>3</sup>.

Uno de los resultados más importantes de Aitken fue demostrar que el azufre era de los principales elementos producidos por la combustión, ya que generaba una intensa niebla y tenía mayor emisividad comparado con el alcohol, la parafina y el benzol. Este hecho ayudó a dar solución al problema de la neblina de Londres, ya que en ese año se habían quemado 200 toneladas de azufre con carbón. Con base en los experimentos de Aitkense puede demostrar que la densidad de la neblina dependerá de la cantidad de polvo fino presente en el aire. Aitken había realizado múltiples ensayos para comprender los procesos de condensación y llegó a las siguientes conclusiones:

- 1. El vapor de agua se condensa en la atmósfera sobre núcleos sólidos.
- 2. Las partículas de polvo en el aire forman los núcleos.
- De no existir polvo fino, no habría neblina, ni nubes, ni niebla, ni precipitación.

Aunque ambos realizaron experimentos similares para explicar el fenómeno de la condensación, Coulier no pudo resolver su hipótesis acerca de los núcleos de condensación; mientras que Aitken, al mejorar y repetir los experimentos de Coulier pudo encontrar una solución a sus problemas. Históricamente, el mérito debió de otorgarse a Coulier porque fue el primer científico en estudiar las

neblinas y los núcleos de condensación a los cuales no pudo concretar dentro de sus ensayos. Debido a los estudios desarrollados por ambos, Aitken desarrolló en 1887 el primer instrumento contador de partículas de polvo en la atmósfera con el cual pudo hacer diversas investigaciones<sup>3</sup>.

A pesar de los estudios realizados por Aitken hasta antes de 1940, aún no se habían presentado indicios observacionales de nanopartículas; fue hasta febrero de 1955 cuando Christian Junge publicó un trabajo en el cual mostraba evidencia de distribuciones de tamaños de partículas tan pequeñas que la fracción micrométrica. En sus investigaciones, Junge encontró partículas que estaban entre 5×10<sup>-7</sup> y 2×10<sup>-3</sup> cm de diámetro utilizando un contador de Aitken para poder obtener la distribución de partículas para aquellas cuyos radios se encontraban debajo de 10<sup>-5</sup> cm. Un contador de Aitken fue el primer instrumento que logró cuantificar partículas que se transportaban por el aire, por esta razón se les llamó Contador de Partículas Condensables (CPCs, por su nombre en inglés). Este dispositivo lograba cuantificar polvos o núcleos condensables para medir el número de partículas por unidad de volumen. El contador de Aitken contaba con tubos que conectaban a mecanismos para la obtención, filtración y medición de estas partículas<sup>4</sup>, un diseño de su invento se muestra en la Figura 3.



Figura 3. Contador de partículas condensables inventado por J. Aitken<sup>4,5</sup>.

Junge tuvo que lidiar con la diferenciación entre los espectros de iones y espectros de núcleos, para los cuales tuvo que conocer la carga eléctrica de las partículas mediante el uso de derivaciones teóricas. Uno de los hechos interesantes de este trabajo es la evidencia de la obtención de partículas a través de la dispersión de la luz en condiciones de atmósfera libre, asimismo lograr una contribución significativa para la evidencia de nanopartículas atmosféricas<sup>5</sup>.

Hasta ese momento, gracias a las investigaciones de Coulier y Aitken ya se tenían instrumentos que generaban y cuantificaban partículas a través de núcleos de condensación mediante la sobresaturación de vapor, pero no se habían estudiado con detalle los iones que se encontraban en los sistemas experimentales. Fue entonces cuando John Zeleny (1872-1951), quien fue un

físico americano, trabajó en el laboratorio de Cavendish donde generó métodos de medición para el transporte de iones a través de un campo eléctrico en gases. Su dispositivo, el cual se muestra en la Figura 4, consistía en un tubo de aluminio que permitía el acceso a una muestra de gas de la atmósfera hasta un filtro colocado en A. El gas era irradiado con rayos X en la región B y transportados hasta un espiral (denotado por dos líneas discontinuas); una vez generados los iones, estos se depositaban en en un tapón de lana de vidrio y su presencia era detectada por un electrómetro. En 1898, Zeleny pudo demostrar que el aluminio adquiere carga negativa y el aire carga positiva<sup>6</sup>.



**Figura 4.** Aparato para la medición de pérdida difusiva para transportadores de carga de Zeleny<sup>6</sup>.

Años más tarde, el trabajo de Langevin en 1905 fue importante para el empleo de estos instrumentos, ya que en sus ensayos encontró iones con una detección de menos de tres órdenes de magnitud en los gases estudiados en el laboratorio<sup>7</sup>. Estas observaciones las llevo a cabo en su laboratorio y al igual que Elbert, quien fue el primero en utilizar estos instrumentos en el año de 1901<sup>8</sup>, establecieron los primeros cimientos de esta técnica de medición que continuó por un período de tiempo de 20 años.

#### 1.2 Evidencias sobre las primeras mediciones de NA

Después de las invenciones anteriores, el interés por medir partículas en la atmósfera empezó a crecer en diversos campos que van desde sus orígenes, su naturaleza fisicoquímica, la composición global, el forzamiento climático de forma directa e indirecta hasta los efectos en la salud de los seres humanos<sup>9</sup>.

Debido al aumento de las observaciones realizadas por diversos investigadores alrededor del mundo, se necesitaba de una terminología especializada para caracterizar el material encontrado por los instrumentos de medición además de realizar un análisis y comparativos más cuidadosos. En la Tabla 1 se resumen estas definiciones.

Hasta este instante se ha comentado acerca del término partícula, pero a partir de este momento el concepto de aerosol será utilizado para definir cualquier sustancia sólida o líquida que se encuentre dispersa en un medio gaseoso<sup>14</sup>.

## TABLA 1

## DEFINICIONES SEGÚN EL TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS EN LA ATMÓSFERA

Término	Longitud característica (diámetro en nm)	Observaciones
Partícula nanométrica	1 – 100	Adoptado en los 80's para referirse a partículas cuya longitud característica se aproximaba a largas moléculas. <sup>9</sup>
Partícula ultrafina	< 100	Término secundario para referirse a las partículas cuyo tamaño está en la región nanométrica. <sup>9</sup>
Partícula fina-gruesa	1,000 – (2,500*) – 10,000	Este concepto surge en los 80's y se basó, de forma restringida, en la sedimentación, crecimiento por condensación y lo concerniente a la contaminación del aire. *La EPA ( <i>Environment Protection Agency</i> , por su nombre en inglés) define a la magnitud de 2,500 nm como el estándar para las partículas finas dentro del índice para la calidad del aire. <sup>10</sup>
Núcleo de Aitken	< 30,000	Término alterno para referirse a los núcleos de condensación en honor a J. Aitken. <sup>11</sup>
lon pequeño	~1	Se construye a partir de la ionización natural observada en la atmósfera, su origen se remonta al siglo XX. <sup>12</sup>
lon largo	~4 – 100	Estudiados y caracterizados por Pollock. <sup>13</sup>
Núcleo gigante	>1,000	Este concepto fue introducido por Junge y sus colaboradores para relacionarlo con las partículas atmosféricas en suspensión. <sup>14</sup>

Algunas de las evidencias documentadas que muestran partículas a escalas nanométricas se encuentran antes de la Segunda Guerra Mundial (1939-1945),

en donde se midieron concentraciones en diversas regiones de la troposfera que van desde ciudades, costas, montañas, islas y océanos. Estas concentraciones van desde  $1.5 \times 10^5$  pA/cm<sup>3</sup> para el caso de los 28 sitios de muestreo en la ciudad hasta  $9.4 \times 10^2$  pA/cm<sup>3</sup> para el caso de 21 sitios de muestreo en el océano<sup>15</sup>. En las unidades de la concentración, *pA* significa partículas o núcleos de Aitken.

Por otra parte, las concentraciones de núcleos encontrados en el océano han permitido una claridad en las fuentes emisoras que van desde la oxidación de algunos gases<sup>16</sup> hasta la mezcla del aerosol continental transportado por las corrientes del aire hasta los cuerpos de agua. En esa época se hacían mediciones de correlación entre los niveles de aerosol y la conductividad atmosférica. Algunas embarcaciones asociadas con estas mediciones son la del "Carnegie" donde Wait<sup>17</sup> en 1946 tuvo un error en sus conclusiones obtenidas para la conductividad del océano ya que él reportó un incremento en los aerosoles antropogénicos, es decir, que la población de esa época había aumentado la contaminación del aire. Este error fue comentado por Gunn<sup>18</sup> en 1964 y se debió a un problema en los instrumentos que medían el aire y que estaban a bordo del "Crucero VII". Otra incursión oceánica en 1967 fue llevada a cabo por Cobb y Wells<sup>19</sup> a bordo del Oceanographer en donde ellos concluyeron que el aerosol presente en el Atlántico Norte fue del doble comparado con los 60 años anteriores.

Aunque hay evidencias en el trabajo de muestreo superficial, también existen trabajos para obtener perfiles verticales de concentración de núcleos de condensación<sup>20</sup>. Junge, en 1960, desarrolló perfiles en la estratósfera, con la ayuda de siete vuelos durante el período de junio de 1959 hasta agosto de 1960. Las concentraciones obtenidas decrecían con la altitud a menos de 100 pcc (partículas por centímetro cúbico). Dentro de este periodo de mediciones, se diseñó un globo que contenía un contador de tipo Aitken y en donde se midieron las partículas por debajo de los 100 nm y concentraciones de 1 a 500 pcc. Debido a la detección de aerosoles en la estratósfera por Junge, aproximadamente en los 20 km de altitud, a esta región se le denominó "capa de Junge" en su honor<sup>21</sup>.

En cuanto a estudios en ciudades y basados en los gradientes de concentración de los núcleos de condensación, tomando en cuenta una localidad desde las afueras hasta una ciudad altamente poblada, fueron llevados a cabo por Gemuend<sup>22</sup> en el año de 1907 en Hamburg, Alemania. Él encontró una diferencia en la presencia de aerosol en tres puntos: (1) en el puerto:  $1.4 \times 10^5$  partículas por centímetro cúbico (pcc), (2) en el ayuntamiento:  $8.0 \times 10^4$  pcc y (3) en las afueras:  $1.6 \times 10^4$  pcc. Al norte de la ciudad, en Kiel obtuvo una variación de  $8 \times 10^4$  pcc en el centro contra  $10^4$  pcc a 2 km del centro de la ciudad. Por otro lado, Ginner y Hess en Austria<sup>23</sup> en 1937, localizaron un promedio de  $3.6 \times 10^4$  pcc en el centro de Innsbruck y de  $1.2 \times 10^4$  pcc afuera de

la ciudad. Aunque las diferencias no son tan notorias, la medición está influenciada por la hora, época del año y sitio de muestreo.

Evidencia de partículas ultrafinas a escala nanométrica que muestran su formación debido a procesos nucleativos principalmente entre un haluro y agua, fue evidenciado con el trabajo de M. Misaki en el año de 1964, quién estudió los espectros de movimiento de iones durante el año 1963 en un sitio semidesértico cerca de Socorro, Nuevo México. Misaki estudió la presencia de espectros generalmente planos con la tendencia de incrementar su concentración cuando las velocidades de transporte son bajas<sup>24</sup>.

Por su parte, Tomoyuki Ito, en 1993, realizó observaciones de distribución de tamaños de aerosol ultrafino llevadas a cabo en la estación Syowa en la Antártida durante los meses de agosto a diciembre de 1978. Ito afirmó que la producción de nuevas partículas es de alrededor de  $4 \times 10^{-4}$  pcc durante el verano, además por conversión homogénea, la concentración de SO<sub>2</sub> era de 1 µg/m<sup>3</sup> a razón de 0.5% por cada hora<sup>25</sup>.

En 1987, W. Winklmayer estudió aerosoles ultrafinos en la atmósfera de Viena. La distribución de tamaños fue de hasta 1 nm haciendo uso de clasificación electrostática mediante un espectrómetro de electromovilidad (EMS, por sus siglas en inglés) el cual incluía un diseño de analizador diferencial de movimiento (DMA, por su nombre en inglés) junto con un electrómetro de aerosol ultrafino (UAE, por su nombre en inglés)<sup>26</sup>.

Caracterizaciones de aerosol ambiental en Mace Head, Irlanda fueron realizadas por S. G. Jennings y colaboradores en el año de 1989. Las mediciones se obtuvieron con el empleo de un sistema de medición de partículas (PMS, por sus siglas en inglés) y con la ayuda de un espectrómetro de sonda, donde se presentaron distribuciones de radio con rango de 0.045 < r < 1.500, donde r se midió en micrómetros<sup>27</sup>.

David J. Hofmann, en 1993, realizó estudios de concentraciones de sulfato ultrafino en la estratósfera empleando 265 globos con contadores ópticos de partículas<sup>28</sup>. Hoffmann encontró una variación del radio de esas partículas con la estación del año, los núcleos de condensación y las interacciones ópticas (radiaciones) presentes. Del otro lado del mundo, Franz Schröder y Johan Ström de la Universidad de Estocolmo, Suecia, detectaron partículas de aerosol de 7 nm de diámetro y de tamaño superior en la troposfera de las latitudes medias hasta la baja estratósfera sobre el Oeste de Europa en el verano de 1994<sup>29</sup>.

La formación y crecimientos de partículas atmosféricas, así como propiedades físicoquímicas fueron examinadas en 1995 por Kulmala *et al.* Dentro de sus estudios destaca la producción de partículas por nucleación homogénea mediante ácido sulfúrico y agua en Finnish Arctic, Finland<sup>30</sup>. En el año 2000, D. Baumgardner y colegas midieron la composición química de aerosoles, la distribución de tamaño, la dispersión y la absorción en el suroeste de la ciudad de México, donde se obtuvieron partículas de los modos de Aitken

y de acumulación<sup>31</sup>. En América del Sur, en el río Amazonas, un estudio realizado por Jingchuan Zhou, *et al.* En el año 2002, mostró evidencia, por primera vez, de aerosoles en los modos de Aitken y acumulación, presentándose un rango de diámetros de 3 nm-850 nm<sup>32</sup>. En el año 2003, Ismo K. Koponen, por su parte, detectó modo de nucleación cerca de la costa de la Antártida. Koponen observó tres modos de formación de partículas. Para la masa de aire continental se tuvo una concentración de partículas de 100-400 pcc mientras que para el aire de la costa fue de 300-2000 pcc<sup>33</sup>.

En el año de 2008, J. N. Smith y colaboradores obtuvieron mediciones de partículas ambientales con diámetros entre 10-33 nm en Tecámac, México durante el proyecto llamado MILAGRO [por su nombre en inglés *Megacity Initiative: Local and Global Research Observations* (Iniciativa de una Megaciudad: observaciones científicas locales y globales)]. Estás partículas contenían más compuestos orgánicos que sulfatos, entre los compuestos orgánicos que fueron detectados estaban: aglomerados con nitrógeno, ácidos y grupos hidróxidos. El equipo utilizado para estas mediciones fue el espectrómetro de masas de ionización química por desorción térmica (TDCIMS, por su nombre en inglés *Thermal Desorption Chemical Ionization Mass Spectrometer*)<sup>34</sup>.

Del otro lado del mundo, un estudio desarrollado en algunas ciudades de Europa en 2017 mostró que el tráfico local emite nanopartículas a partir del escape de automóviles con magnitudes entre 1.3 – 3.0 nm. Topi Rönkkö y una

comunidad de científicos de Finlandia llevaron a cabo un estudio en donde determinaron que los nanoclusters de aerosol (NCA) eran la mayor fuente de emisión en un trayecto que pasaba a través de España, Francia, Bélgica, Alemania, Dinamarca, Suecia y Finlandia. Ellos encontraron que en los extremos de la carretera para un ambiente semiurbano los NCA representaban entre el 20% y 54% de la concentración total de partículas en el aire del ambiente, para los factores de emisión calculados ellos obtuvieron 2.4×10<sup>15</sup> partículas por kilogramo de combustible (pkc) en los ambientes de los extremos de la carretera, 2.6×10<sup>15</sup> pkc en las calles rodeadas por hogares o edificios y 2.9×10<sup>15</sup> kpc en el trayecto del estudio mencionado anteriormente. Un hecho interesante fue que no todas las aportaciones fueron debido a los vehículos que pasaban a través de estas trayectorias. Para ello, el equipo realizó experimentos con motores para comparar los factores de emisión bajo condiciones controladas y poder validar la información obtenida con los instrumentos de medición<sup>35</sup>.

En cuanto a emisiones naturales, una investigación realizada por Ericka M. Trejos y su grupo de colaboradores en el año 2020 en el volcán llamado "Nevado del Ruíz" reveló que existe una contribución química en las partículas de la zona aledaña. Entre los elementos detectados se encuentran el Si, Al, Fe, Ca, K, Mg, As, Hg, Cd, Pb, entre otros. La concentración del material nanométrico que se encontró en el polvo de los caminos de la ciudad estaba entre 0.8 y 26.8 mg/m<sup>2</sup>. El estudio permitió evidenciar la influencia de las

nanoemisiones del volcán tanto en las fracciones ultrafinas como nucleativas en la zona urbana de los Andes<sup>36</sup>.

#### 1.3 La naturaleza del problema de la contaminación en Monterrey, N. L.

En el apartado anterior se escribieron algunas evidencias que han mostrado la existencia de partículas muy pequeñas, tanto a escalas micrométricas como a escalas nanométricas. Actualmente, los procesos o actividades realizadas por el hombre en donde está presente la combustión han saturado la atmósfera respirable, es decir, la troposfera, incrementando la tasa de crecimiento de compuestos químicos dañinos para el tiempo atmosférico e incluso la salud de los ciudadanos en la región. Este subtema, se centrará en el problema de la contaminación del aire en Monterrey, N. L. ya que en los últimos 10 años ha tenido variaciones en la concentración de los gases de efecto invernadero, así como la descarga de partículas.

#### 1.3.1 Aspectos geográficos

El estado de Nuevo León, ver Figura 1.5, cuenta con un 3.3% del territorio nacional<sup>37</sup> y se encuentra a 540 metros sobre el nivel del mar (msnm)<sup>38</sup>. Por otra parte, Nuevo León tiene 51 municipios y un área donde se concentra la mayor parte de la población que es llamada "Área Metropolitana de Monterrey" (AMM).

El AMM es el tercer conjunto de ciudades más grande y está orientada al noreste de México. Los municipios que la componen son: Apodaca, Cadereyta Jiménez, El Carmen, García, Gral. Escobedo, Guadalupe, Juárez, Monterrey, Salinas Victoria, San Nicolás de los Garza, San Pedro Garza García, Santa Catarina y Santiago. Según las "Proyecciones de población de las zonas metropolitanas de México 2015, para los años 2015 a 2030" del Consejo Nacional de Población (CONAPO) para 2020 habrán 5,133,917 habitantes en el AMM<sup>39</sup>.



**Figura 5.** Mapa de Nuevo León, longitud 101°12'25.2"W – 98°25'17.76"W, latitud 23°9'45.72"N – 27°47'56.76"N. Fuente: https://www.inegi.org.mx/app/areasgeograficas/?ag=19#tabMCcollapse-Indicadores

La orografía del estado de Nuevo León es un factor que contribuye a la estabilidad de la contaminación del aire; es decir, su distribución varía las velocidades de los vientos y dependiendo de la estación pueden originarse diversos fenómenos atmosféricos tales como las inversiones térmicas. El
principal precursor que pudiera provocar el estancamiento de las partículas en suspensión es un sistema montañoso llamado "Sierra Madre Oriental" al Sur del estado, ver Figura 6, ya que el contacto de los vientos a lo largo de este sistema puede llegar a originar remolinos o vórtices.



Figura 6. Área Metropolitana de Monterrey. (© Microsoft Corporation -Imagery ©Harris Corp, Earthstar Geographics LLC, http://www.flashearth.com/)

## 1.3.2 Actividades que propician contaminantes en la atmósfera de Monterrey, N. L.

Las personas que radican en un área determinada laboran en diversas actividades con el fin de satisfacer sus necesidades, algunos conjuntos de ellas realizan y crean tecnologías mediante el uso de dispositivos que les facilitan sus tareas, otros trabajan en procesos para la elaboración de materiales como cerámicos, cementos, estructuras metálicas, e incluso, para la fabricación de automóviles; actividades que inducen al incremento de empleos y por tanto del desarrollo de la zona habitacional.

La población como un todo, con el fin de percibir capital obedece a su régimen de trabajo, entonces la producción es eficiente y los horarios de la jornada se cumplen según el requerimiento de los centros de trabajo. Detrás de todo este escenario, se presentan una serie de interacciones que desencadenan reacciones con la materia prima, es decir, eventos que alteran el ambiente laboral local, a nivel de empresa; por ejemplo, la combustión produce gases y elementos de materiales tan pequeños que no pueden ser detectados a simple vista, llamados partículas. Debido a sus condiciones termodinámicas tienden a transportarse como una columna ascendente, lo que las instala de manera momentánea en la troposfera, la capa de la atmósfera que está en constante contacto con los seres vivos y, en particular, las personas que habitan y que ellos mismos producen estas emisiones atmosféricas. A estas emisiones atmosféricas las llamaremos "emisiones antropogénicas".

Para llegar a su trabajo, las personas utilizan el recurso del automóvil. Otras, usan medios igual de cómodos pero que son más costosos. Otras tantas usan el transporte urbano, ecológico o el metro, estos últimos siendo los más usados debido al bajo costo, pero son muy poco confortables. La mayor parte de los ciudadanos de diversos municipios del área metropolitana contribuyen al tráfico vehicular, es decir, el acumulamiento de una alta densidad de vehículos en un

trayecto de avenida y que es recurrente durante la jornada semanal. Así que el problema en la movilización diaria de las personas no es que muchos individuos tengan que asistir a sus empleos, sino es el tema de mecánica del movimiento de cada vehículo que posee motor. Esto porque podemos ver que el automóvil, o incluso el camión urbano, pueden ser microprocesos termodinámicos que emplean una ignición dentro del motor para producir una combustión la cual impulsa a moverse y como resultado final esto genera residuos, mismos que se dirigen por el ducto que cada uno de ellos tiene instalado y cuyo fin es conducir esos gases y partículas hacia la troposfera del mismo modo como ha sucedido con el ejemplo anterior. A estas emisiones las llamaremos "emisiones móviles".

Las fuentes antropogénicas son un caudal significativo para la carga de aerosoles hacia la troposfera. De todo el material suspendido hacia la troposfera, los agentes contaminantes establecidos en 1970 en el "Acta del Aire Limpio" o "Acta para el Control de la Calidad del Aire", (CAA, por su nombre en inglés) a través del "Estándar para la Calidad del Aire Ambiental Nacional" de los Estados Unidos, (NAAQS, por su nombre en inglés) como contaminantes criterio son<sup>40</sup>:

- 1. Material particulado (PM, por sus siglas en inglés)
- 2. Óxidos de azufre (SO)
- 3. Monóxido de carbono (CO)
- 4. Óxidos de nitrógeno (NO)
- 5. Ozono (O<sub>3</sub>)

6. Plomo (Pb)

A pesar de los estudios realizados en Monterrey, Nuevo Léon<sup>41, 42, 43</sup> hoy en día la cantidad de partículas emitidas son variables según las condiciones climatológicas<sup>44</sup>, esto es un reflejo de una ciudad industrial que ha destinado recursos para su crecimiento y, por tanto, del uso de suelo urbano para el desarrollo habitacional. De acuerdo con el programa de gestión para mejorar la calidad del aire del estado de Nuevo León, ProAire 2016-2025<sup>45</sup>, las emisiones de los contaminantes troposféricos dependerán del tipo de fuente, tal y como se muestra en la Tabla 2.

# TABLA 2

## INVENTARIO DE EMISIONES EN NUEVO LEÓN (ADAPTADA DE PROAIRE 2016-2025)

Fuente emisora	Área Metropolitana de Monterrey		
Ductos de proceso en industrias (fuentes fijas)	Primer	97% - SO <sub>2</sub>	
	lugar	67% - PM <sub>2.5</sub>	
	Segundo lugar	45% - PM10	
		34% - NO <sub>x</sub>	
Incendios forestales, emisión de gases en rastros, incineraciones, uso de fertilizantes, solventes y derivados del petróleo (fuentes superficiales y naturales)	Primer lugar	88% -NH <sub>3</sub>	
		68% - COV*	
		50% - PM <sub>10</sub>	
	Segundo lugar	23% - PM <sub>2.5</sub>	

Escape de gases de combustión en vehículos particulares y públicos (fuentes móviles)	Primer lugar	96% - CO
		68% - NO <sub>x</sub>
	Segundo lugar	23% - COV

\*COV: Compuestos Orgánicos Volátiles

Si observamos a detalle, las contribuciones por fuente son variadas y los primeros lugares las ocupan compuestos gaseosos, para el caso de las fuentes fijas el SO<sub>2</sub>, para las fuentes superficiales y naturales el NH<sub>3</sub> y para las fuentes móviles el CO. A pesar del problema de salud que pueden ocasionar estos gases también son productores de formación de nuevas partículas, las cuales se encuentran en estado sólido<sup>46, 47</sup>.

Nuestro interés en este trabajo de investigación está enfocado en los aerosoles sólidos, específicamente en las fracciones más pequeñas que PM<sub>2.5</sub> donde prevalecen las partículas ultrafinas o nanométricas, en este contexto PM se refiere a *Particulate Matter* (material particulado) y "2.5" se refiere al diámetro aerodinámico menor o igual que 2.5 en unidades de micrómetros. El diámetro aerodinámico se define como el diámetro de una esfera de densidad unitaria la cual tiene la misma velocidad de asentamiento de la partícula de estudio<sup>48</sup>. Para calcular la velocidad de asentamiento se necesita realizar un balance entre el arrastre aerodinámico y la fuerza gravitacional. Según lo anterior, en la Tabla 2 podemos encontrar que esta fracción se encuentra con un 67% para el caso de las fuentes fijas y 23% para el caso de las fuentes superficiales, por eso es

importante para nosotros el presente estudio, por la posible correlación que existe entre especies gaseosas y sólidas.

Como se ha mostrado en los párrafos anteriores, el problema de la contaminación dependerá de qué tan grande sea el área poblacional, el número de habitantes provocará un aumento en el uso de vehículos e incluso en el número de empresas, construcciones, facilidades para una vida de calidad o el uso desmedido de las fuentes de energía, como la eléctrica.

Una fuente de contaminación que no se ha discutido al momento es la que proviene de la naturaleza, como es el caso de los vientos que pueden resuspender el polvo proveniente de la carpeta asfáltica, senderos o banquetas; incendios forestales provocados por el calor abrasivo y la convección local en bosques o matorrales, emisiones de gases en desechos vegetales o animales; estas emisiones serán llamadas "emisiones naturales". Así que esta fuente y las otras que se han leído serán estudiadas en este trabajo de investigación.

Sin embargo, como se comentó anteriormente, el principal objetivo de esta tesis es abordar un tamaño específico de partículas contaminantes que resultan de la emisión de los procesos enunciados anteriormente, dentro del contexto de aerosoles son llamadas ultrafinas, dentro del contexto científico-tecnológico son llamadas nanopartículas, las cuales son reactivas en atmósfera abierta, tienen características físicas, contienen componentes químicos variados, son

perjudiciales para la salud de los seres humanos y modifican el clima de la región<sup>49</sup>.

#### 1.4 Contribución científica y social de esta investigación

El presente trabajo de tesis involucra una gran cantidad de muestras de aire ambiente, sin embargo una de las razones importantes para realizar esta investigación científica es que tomamos la iniciativa de ayudar a la sociedad mediante la participación al proyecto: "Evaluación de PM<sub>2.5</sub>, compuestos orgánicos volátiles y ozono para definir medidas de control en el área metropolitana de Monterrey"; otra razón es la búsqueda de partículas ultrafinas en la atmósfera respirable de la Ciudad Universitaria.

Como bien se sabe, el aire está en constante movimiento y esto representaba un reto muy grande para nosotros ya que encontrar material nanométrico en filtro no es una tarea sencilla y para ello se tuvieron que emplear diferentes muestras de aire ambiente que serían analizadas por microscopía. Si nuestras muestras representativas no mostrarán evidencia de partículas ultrafinas, entonces tendríamos que seguir con nuestra investigación.

Los equipos que serán utilizados para obtener las muestras trabajan con una bomba de succión a través de un cabezal que separa los tamaños de partículas por impactación inercial, que para este caso hablamos de las fracciones caracterizadas por PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>, por esta razón estos equipos reportan una

concentración referente a esta fracción de materia sólida, pero no se analiza la aparición de partículas ultrafinas. Debido a lo anterior, nosotros estamos apoyando al trabajo científico en un esfuerzo por presentar la existencia de partículas nanométricas en los filtros colocados en estos equipos. Una cooperación mutua entre el SIMA y el INECC será fundamental para nuestra contribución científica y estamos seguros que nuestra aportación será significativa para la detección de contaminantes ultrafinos dentro del estado de Nuevo León.

Como se escribió anteriormente, en la actualidad se cuenta con mediciones de aerosoles a escalas nanométricas, sin embargo, una razón significativa para este trabajo de tesis es que actualmente no hay estudios similares en Monterrey, México, particularmente en Cd. Universitaria, UANL. Otro hecho de interés para nosotros es que es necesario conocer los tamaños por partícula presentes en la contaminación de esta ciudad, es decir, las distribuciones por diámetro, también la caracterización química, así como, las posibles fuentes emisoras.

Hoy en día, no tenemos certeza de las distribuciones en diámetro por partícula en el modo ultrafino, PM<sub>0.1</sub>. Por otra parte, no tenemos resultados acerca de los componentes químicos que caracterizan a estas partículas ultrafinas. Otras razones que son importantes son los efectos en la visibilidad, alteración de los ecosistemas y daños a la salud<sup>50, 51, 52, 53</sup>. Estas razones serán justificadas más adelante.

## 1.5 Hipótesis de la investigación

Las emisiones antropogénicas (fuentes fijas y móviles) y naturales (incendios forestales) introducen partículas ultrafinas a la atmósfera respirable de la Ciudad Universitaria de la UANL, las cuales son el resultado de los procesos de combustión. Estás partículas se transportan por el aire y se pueden depositar en filtros, mediante impactación inercial, de equipos que funcionan con un flujo controlado.

## 1.6 Objetivo general

Estudiar la distribución de diámetros, morfología y composicion elemental de las partículas ultrafinas en la Ciudad Universitaria de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

## 1.7 Objetivos específicos

### 1.7.1 Trabajo de campo

El trabajo de campo es la primera etapa de esta investigación científica, consiste en la ubicación física de los equipos de muestreo para la captación y colección de material particulado en la fracción 2.5 µm. Es muy importante

comentar que está fracción es con la que se cuenta para realizar los estudios, sin embargo, también existen PM<sub>10</sub>, PM<sub>1</sub> y PM<sub>0.1</sub> donde las fracciones también están en unidades de micrómetros. El objetivo específico 1 (OE1) se describe a continuación:

- i) Instalar equipo de muestreo en tres puntos de la Ciudad Universitaria, UANL
  - Punto 1. Azotea del Centro de Investigación en Ciencias Físico-Matemáticas (CICFIM), orientado al Oeste de Cd. Universitaria.
  - Punto 2. Azotea de la Capilla Alfonsina (CA), orientada al Este de Cd.
    Universitaria.
  - Punto 3. Azotea de la Facultad de Ciencias Biológicas Unidad B (FCB-UB), orientada al Norte de Cd. Universitaria.
- ii) Obtener muestras de aire ambiente en los tres puntos mencionados del 24 de octubre de 2014 al 31 de diciembre de 2014 para MiniVol y HiVol con un cabezal capaz de depositar partículas por debajo de diámetros equivalentes a 2.5 µm sobre el filtro.
- iii) Obtener muestras de aire ambiente en la Col. Obispado, municipio de Monterrey, N. L. del 18 de diciembre de 2014 al 14 de marzo de 2015 y en la azotea del Centro en Investigación en Ciencias Físico-Matemáticas (CICFIM) del 15 al 29 de mayo de 2015 para Jet-Slit Air Sampler con cabezales capaces de depositar partículas por debajo de diámetros equivalentes a 10 μm y 2.5 μm sobre el filtro.
  - 28

## 1.7.2 Trabajo de laboratorio

Después de la instalación de los equipos, se propone preparar muestras para el estudio y análisis de la forma del material depositado, de la misma manera saber la concentración elemental por peso por elemento. En seguida se presenta el objetivo específico 2 (OE 2):

- 1. Trabajo de laboratorio en las instalaciones del INECC
  - i) Cuantificar la masa colectada en cada muestreo de la fracción PM<sub>2.5</sub>.
- 2. Trabajo de laboratorio en las instalaciones del CICFIM
  - ii) Separar las partículas impactadas de las fibras del filtro utilizando la técnica de ultrasonido.
  - iii) Preparar los viales con la solución que contiene la muestra de material particulado para su estudio mediante técnicas de microscopía.
- Trabajo de laboratorio en las instalaciones del Instituto de Ingeniería Civil iv)Caracterizar el material particulado en filtro utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por su nombre en inglés).
  - v) Determinar los componentes químicos a partir de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, (EDS, por su nombre en inglés), vía SEM.
  - vi)Determinar los componentes químicos a partir de espectroscopia de fluorescencia de rayos X, (XRF, por su nombre en inglés).
- Trabajo de laboratorio en las instalaciones del CIMAV Campus Chihuahua

iv) Determinar los componentes químicos a partir de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, (EDS, por su nombre en inglés), vía TEM.

### 1.7.3 Trabajo de escritorio

La siguiente etapa concentrará todos los resultados de la concentración elemental obtenidos de los análisis realizados en el laboratorio. De esta manera se concluye el trabajo experimental y se da comienzo a la elaboración de discusiones y conclusiones de la investigación. A continuación, se muestran los puntos del objetivo específico 3 (OE 3):

- i) Generar las distribuciones de frecuencias para los diámetros por partícula obtenidos en imágenes de material particulado.
- ii) Generar los promedios para los datos meteorológicos (temperatura, humedad y presión barométrica) y las rosas de vientos (magnitud y dirección de la velocidad).
- iii) Generar los histogramas de las composiciones químicas por partícula para los filtros seleccionados.
- iv)Discutir las imágenes de algunas partículas obtenidas mediante microscopía.

## 1.8 Metodología de la investigación

El trabajo de tesis será presentado en tres apartados de acuerdo con el calendario que muestra la periodicidad de los muestreos, en un primer apartado tenemos el **trabajo de campo** el cual está conformado por los siguientes compromisos:

En este apartado, se contemplan tres puntos de medición dentro de CU con la intención de tener más muestras representativas de la UANL. Cabe señalar que este trabajo de investigación está dentro del "Proyecto de cooperación científica sobre mecanismos de formación de ozono, compuestos orgánicos volátiles y PM<sub>2.5</sub> y escenarios de medidas de control"<sup>54</sup> y, por esta razón, se colaboró con la Secretaría de Desarrollo Sustentable del estado de Nuevo León y el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático de la CDMX. Lo anterior quiere decir que se realizaron una gran cantidad de muestreos, alrededor de 100, porque participamos como colaboradores en las campañas de monitoreo ambiental de SIMA e INECC en paralelo con el trabajo de tesis en esas fechas, pero para efectos de la investigación científica se analizaron una serie de filtros representativos de las muestras seleccionadas para este trabajo de tesis.

Las palabras "MiniVol", "Jet Slit Air Sampler" y "HiVol" se refieren a equipos de colección de aire ambiente que trabajan con un flujo controlado. En el capítulo de experimentación se dan más detalles de cada uno de ellos.

En resumen, el trabajo de campo puede comprenderse según la Figura 7. En ella se describe el proceso para el trabajo experimental muestreo:

- (a) La duración de las campañas experimentales
- (b) Frecuencia de la toma de muestra para cada equipo en campo
- (c) Longitud para cada filtro, para el caso de MiniVol y Air Sampler se presentan los diámetros nominales y para el HiVol se tienen ancho y largo.
- (d) Obtención de la concentración de la masa colectada por cada experimento.



Figura 7. Fases para el trabajo de muestreo en la fracción PM<sub>2.5</sub>.

Una vez concluidos los estudios, se empezará con el **trabajo de laboratorio** en donde se prepararán algunas muestras de las partículas impactadas en los filtros con masa conocida para ser llevadas al laboratorio de microscopía, véase la Figura 8 con la finalidad de obtener resultados morfológicos y de composición elemental por partícula.

Para el **trabajo de escritorio** se realizarán distribuciones por partícula, también se reportarán las condiciones meteorológicas para los muestreos cuyos filtros fueron caracterizados, y para finalizar, las distribuciones de los elementos químicos que conforman a la partícula analizada.



Figura 8. Equipos de laboratorio para la preparación y caracterización de las muestras.

## 1.9 Bibliografía

- [1] Went, F. W. Organic matter in the atmosphere, and its possible relation to petroleum formation. Proc. Natl. Acad. Sci., 46, 212–221, (1960).
- [2] Tyndall, J. On a new series of chemical reactions produced by light. Proc. Roy. Soc. London, 17, 92-102, (1869).
- [3] R. Spurny, Kvetoslav. Atmospheric condensation nuclei P. J. Coulier 1875 and J. Aitken 1880 (Historical review). Aer. Sci. and Tech., 32:243-248, (2000).
- [4] Dylan, L-M, Philip, K. H. & Suresh D. The Aitken Counter: Revisiting its Design and performance characteristics. Aer. Sci. and Tech. 54(9):999– 1006, (2020).
- [5] Junge, C. The size distribution and aging of natural aerosols as determined from electrical and optical data on the atmosphere. J. Meteor. 12(1):13– 25, (1955).
- [6] Flagan, R. C. History of Electrical Aerosol Measurements, Aer. Sci. Tech., 28 :4, 301-380, (1998).
- [7] Langevin, P. Sur les ions de l'atmosphère. Bull. Compt. Rend. France, 140, 232–234, (1905).
- [8] Ebert, H. Aspriationsapparat zur Bestimmung des Ionengehaltes der Atmosphare. Phys. Z., 2, 662–664, (1901).
- [9] Mohnen, V. & Hidy, George M. Measurements of atmospheric nanoparticles (1875-1980). Bull. Amer. Meteor. Soc. USA, 91(11): 1525–1540, (2010).
- [10] EPA. (December 2020). Particulate Matter (PM) Pollution. Environmental Protection Agency, On web: <u>https://www.epa.gov/pm-pollution</u>.
- [11] Knott, C. G. Collected Scientific Papers of John Aitken. Cambridge University Press, 591 pp. Ed., (1923).
- [12] Langevin, P. Sur les ions de l'atmosphere. Compt.Rend., 140, 232–234, (1905).

- [13] Pollock, J. The nature of the large ions in the air. Philos. Mag., 29, 514– 526, (1915).
- [14] Junge, C. Chapter 2. Air Chemistry and Radioactivity, Academic Press, 111–208, (1963).
- [15] Landsberg, H. Atmospheric condensation nuclei. Ergeb. Kosm. Phys., 48, 410, (1938).
- [16] Hidy, G. M. Surface-Level Fine Particle Mass Concentrations: From Hemispheric Distributions to Megacity Sources. J. Air Waste M. Assoc., 59:7, 770-789, (2009).
- [17] Wait, G. R. Some experiments relating to the electrical conductivity of the lower atmosphere. J. Wash. Acad. Sci., 36, 321-343, (1946).
- [18] Gunn, R. The secular increase of the world-wide fine particle pollution. J. Atmos. Sci., 21, 168-181, (1964).
- [19] Cobb, W. E. & Wells, H. J. The electrical conductivity of oceanic air and its correlation to global atmospheric pollution. J. Atmos. Sci., 27:814-3819, (1970).
- [20] Wigand, A. Die Vertikale Verteilung der Kondensaationkerne in der Freien Atmosphare. Ann. Phys., 59:689–742, (1919).
- [21] Junge, C. Vertical profiles of condensation nuclei in the stratosphere. J. Meteor., 18:501–509, (1961).
- [22] Gemuend, W. Die Beurteilung und Insenitaet der Rauch- und Russplage unserer Staedte mittels des Aitkenschen Staubzaehlers. Gesundheitsing, 30:21–27, (1907).
- [23] Ginner, R. & V. F. Hess Studium uber die Verteilung der Aerosols in der Luft von Innsbruck and Umbegung. Gerlands Beitrage Geophys., 50, 22-43, (1937).
- [24] Misaki, M. Mobility Spectrums of Large Ions in the New Mexico Semidesert. Geophysical Research. 69: 16, 3309-3318, (1964).
- [25] Ito, T. Size distribution of Antarctic submicron aerosols. Tellus: ISSN 0280-6509, 45B, pp. 145-159, (1993).
- [26] Winklmayer, W. Untersuchung des Ultrafeinen Aerosols in der Urbanen Atmosphare von Wien, Ph.D. Thesis, University of Vienna, Vienna, Austria, (1987).

- [27] Jennings, S. G., O'Dowd, C. D., O'Connor, T. C. & McGovern, F. M. Physical Characteristics of the Ambient Aerosol at Mace Head. Atmospheric Environment, 25A: 3-4, 557-562, (1989).
- [28] Hofmann, D. J. Twenty years of balloon-borne tropospheric aerosol measurements at Laramie, Wyoming. Journal of Geophysical Research, 98: D7, 753-766, (1993).
- [29] Shröder, F. & Ström, J. Aircraft measurements of sub micrometer aerosol particles (> 7nm) in the midlatitude free troposphere and tropopause region. Atmospheric Research, 44:333-356, (1997).
- [30] Kulmala, M, Laaksonen, A., Aalto, P., Vesala, T. & Pirjola, L. Formation, growth, and properties of atmospheric aerosol particles and cloud droplets. Geophysical, 32:1-2, 217-233, (1996).
- [31] Baumgardner, D., Raga, G. B., Kok, G., Ogren, J., Rosas, I., Baéz, A. & Novakov, T. On the evolution of aerosol properties at a mountain site above Mexico City. Journal of Geophysical Research, 105: D17, 243-253, (2000).
- [32] Zhou, J., Swietlicki, E., Hansson, H. C., & Artaxo, P. Submicrometer aerosol particle size distribution and hygroscopic growth measured in the Amazon rain forest during the wet season. Journal of Geophysical Research, 107: D20, 1-10, (2002).
- [33] Koponen, I. K. Observations of Tropospheric Aerosol Size Distributions. Ph.D. Thesis, Department of Physical Sciences. Faculty of Science University of Helsinki. Helsinki, Finland, (2003).
- [34] Smith, J. N., Dunn, M. J., VanReken, T. M., Iida, K., Stolzenburg, M. R., McMurry, P. H. & Huey, L. G. Chemical composition of atmospheric nanoparticles formed from nucleation in Tecamac, Mexico: Evidence for an important role for organic species in nanoparticle growth. Geophysical Research Letters, 35: L04808, (2008).
- [35] Rönkkö, T., Kuuluvainen, H., Karjalainen, P., Keskinen, J., Hillamo, R., Niemi, J. V., Pirjola, L., Timonen, H. J., Saarikoski, S., Saukko, E., Järvinen, A., Silvennoinen, H., Rostedt, A., Olin, M., Yli-Ojanperä, J., Nousiainen, P., Kousa, A. & Dal Maso, M. Traffic is a major source of atmospheric nanocluster aerosol. Environmental Sciencies, PNAS, 114: 29, 7549-7554, (2017).
- [36] Trejos, E. M., Silva, L. F. O., Hower, J. C., Flores, E. M. M., González, C.

M., Pachón, J. E. & Aristizábal, B. H. Volcanic emissions and atmospheric pollution: A study of nanoparticles. Geoscience Frontiers 12: 746–755, (2021).

- [37] Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Superficie territorial. CONOCIENDO Nuevo León, 5ta Ed, 35, (2016).
- [38] Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Relieve. CONOCIENDO Nuevo León, 3ra ed, 36, (2013).
- [39] CONAPO. Proyecciones de población de las zonas metropolitanas de México 2015 para los años 2015 a 2030. 06 de abril de 2020, de CONAPO Sitio web: <u>https://datos.gob.mx/busca/dataset/distribucion-territorial</u>, (2017).
- [40] Center for Chemical Process Safety of the American Institute of Chemical Engineers. Safe Design and Operation of Process Vents and Emission Control Systems, John Wiley &. Sons, Inc. (2006).
- [41] Mancilla, Y., Araizaga, A. & Mendoza, A. A tunnel study to estimate emission factors from mobile sources in Monterrey, Mexico. J. Air Waste Mgmt. Ass., 62(12):1431-1442, (2012).
- [42] Lopez, A. Orozco, G., Acuna, K. Villarreal, J. & Alfaro, J. Characterization of atmospheric black carbon in particulate matter over the Monterrey metropolitan area, Mexico, using scanning electron microscopy. Air Qual Atmos Health 9:223–229, (2016).
- [43] Wakamatsu, S., Kanda, I., Okazaki, Y., Saito, M., Yamamoto, M., Watanabe, T., Maeda, T. & Mizohata, A. A Comparative Study of Urban Air Quality in Megacities in Mexico and Japan: Based on Japan-Mexico Joint Research Project on Formation Mechanism of Ozone, VOCs and PM2.5, and Proposal of Countermeasure Scenario. JICA-RI Working paper, (2017).
- [44] Mancilla, Y., Herckes, P. Fraser, M. & Mendoza, A. Secondary organic aerosol contributions to PM2.5 in Monterrey, Mexico: Temporal and seasonal variation. Atmos. Res. 153:348–359, (2015).
- [45] Programa de gestión para mejorar la calidad del aire del estado de Nuevo León, periodo 2016-2025, Secretaría de Desarrollo Sustentable del Estado de Nuevo León. (2016). Fuente: <u>https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/250974/ProAire\_Nuevo</u> <u>Leon.pdf</u>
- [46] Kampa, M. & Castanas, E. Human health effects of air pollution. Environmental Pollution 151:362-367, (2008).

- [47] Curtius, J. Nucleation of atmospheric aerosol particles. C. R. Physique 7:1027–1045, (2006).
- [48] McMurry, P. A review of atmospheric aerosol measurements. Atmospheric Environment 34:1959-1999, (2000).
- [49] Buseck, R. & Adachi, K. Nanoparticles in the atmosphere. Elements, 4:389-394, (2008).
- [50] Pope III, C., Burnett, R., Thurston, G., Thun, M., Calle, E., Krewski, D. & Godleski, J. Cardiovascular mortality and long-term exposure to particulate air pollution. Amer. Heart Assoc., 71-76 (2004).
- [51] Dockery, D. W. & Pope III, C. Acute respiratory effects of particulate air pollution. Annu. Rev. Public Health. 1994. 15:107-32 (1994).
- [52] Chang-Gai Lee, Chung-Shin Yuan, Jui-Cheng Chang & Ching Yuan. Effects of Aerosol Species on Atmospheric Visibility in Kaohsiung City, Taiwan. J. Air & Waste Manage. Assoc. 55:1031–1041, (2005).
- [53] Bernard, S., Samet, J., Grambsch, A., Ebi, K. & Romieu, I. The potential impacts of climate variability and change on air pollution-related health effects in the United States. Environmental Health Perspectives 109:199-209, (2001).
- [54] Blanco, S., Altúzar F., Jiménez B., Aguilar G., Pablo M. y Benítez M.A. Evaluación de Partículas Suspendidas PM2.5 en el Área Metropolitana de Monterrey. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC). México. 34 pp. (2015).

# **CAPÍTULO 2**

## NANOPARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS

Las nanopartículas (NPs) han estado presentes en la Tierra durante millones de años, además, estas han sido utilizadas por la humanidad de manera inconsciente, una evidencia es el carbón negro, el cual resulta de una combustión incompleta de combustibles fósiles en donde éste llega a tener dimensiones nanométricas<sup>1</sup>.

La nanotecnología se define como el estudio y el control de la materia a dimensiones que se encuentran entre 1 nm hasta 100 nm, donde las propiedades físicas y químicas únicas hacen posibles nuevas aplicaciones<sup>2</sup>. Autores como Anastasio & Martin han discutido el término "nano" en el contexto de partículas atmosféricas, de tal manera que para magnitudes por debajo de 10 nm de diámetro en las cuales la denominación no está asociada a un solo concepto, por lo regular se les llama: partículas ultrafinas, nanopartículas o modo de nucleación. A pesar de que no se ha llegado a un acuerdo entre la comunidad científica, se han establecido rangos para la identificación de las partículas ultrafinas, por ejemplo:  $3 \le D_p \le 10$  nm para estudios de nucleación. Por

otra parte, se asocia el término "nanopartícula" para los siguientes rangos:  $D_p \le 50$  nm sin tomar en cuenta las regiones o modos, en otras situaciones para  $D_p \le 10$  nm y escasas ocasiones para  $D_p \le 1 \ \mu m^3$ ; sin embargo, para este trabajo de tesis consideramos a las partículas ultrafinas cuando  $3 \le D_p \le 10$  nm y a las nanopartículas cuando  $D_p \le 100$  nm.

Cabe mencionar que estas mismas escalas han sido sintetizadas por la industria y los centros de investigación. Los materiales a nanoescala son encontrados en diferentes áreas: electrónica, optoelectrónica, biomédica, farmacéutica, cosmética, energética, medio ambiente y ciencias de los materiales<sup>4</sup>. Entre las morfologías más comunes de las partículas se encuentran: esféricas, tubulares y cúbicas.

En cuanto a la magnitud de sus tamaños, podemos encontrar algunos grupos característicos mostrados en la Figura 9. Como podemos observar, la fracción disuelta o dispersa es aquella que se encuentra a partir de los 0.1 hasta los 450 nm, también vemos que se encuentra el material particulado entre los 450 nm hasta poco más que los 1000 nm, es decir, la fracción PM<sub>1.0</sub>. Después de esta clasificación, el modo operacional se debe a una retención asociada a una longitud característica de la partícula, normalmente su diámetro, donde las partículas o material particulado son depositadas sobre el filtro. La fracción coloidal está definida de 1 nm hasta 1 µm<sup>5</sup>; también se puede observar una región de superposición entre los coloides y nanopartículas que va de 1-100 nm.



Figura 9. Definiciones en función de tamaños para las nanopartículas y su comparación con otras fracciones. Adaptada de Buffle, J., 2006.

## 2.1 Nanopartículas atmosféricas: conceptos y terminología

Por convención, las partículas suspendidas totales (PST) se refieren a la concentración en masa de partículas menores a 40-50 µm. Además, las partículas son clasificadas en categorías (aproximadas) de acuerdo con la longitud de su diámetro (D<sub>p</sub>: diámetro de partícula) en: modo nucleativo [Aitken (o transitorio)] (D<sub>p</sub> < 0.1 µm), modo acumulativo (0.1 µm < D<sub>p</sub> < 10 µm) y modo grueso (partículas grandes) (D<sub>p</sub> > 10 µm)<sup>6</sup>. Los términos PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>10</sub> señalan material sólido con diámetros aerodinámicos equivalentes cuya condición cumpla para -∞ < D<sub>p,2.5</sub> ≤ 2.5 y 2.5 < D<sub>p,10</sub> ≤ 10 respectivamente y en unidades de micrómetros.

El trabajo realizado por Mäkelä y sus colaboradores en Finlandia han mostrado evidencia de la presencia de partículas inferiores a los 10 nm de diámetro, ver Figura 10. En ella puede observarse una distribución del espectro generado que consiste claramente de tres modos: modo nucleativo (5-6 nm), modo Aitken<sup>7</sup> (40-50 nm) y modo acumulativo (200-250 nm). Los autores comentan que los modos no existen de manera simultánea y que esto puede deberse a las condiciones meteorológicas, así como químicas de la parcela de aire que transporta al aerosol<sup>8</sup>.



Figura 10. Distribución de tamaño por número de partícula con estructura trimodal observado en el bosque Boreal en Hyytiälä, Finlandia el 17 de junio de 1996 entre 08:09 – 08:19 hrs. Adaptada de Mäkelä et al.,1997.

Los diferentes modos muestran diferencias en cuanto a fuentes de partículas, transformaciones y sumideros (convergencia)<sup>9</sup>. Una muestra de ello es el origen de las partículas gruesas que provienen en gran parte de procesos mecánicos tales como la erosión del suelo debida al viento, la colisión entre olas en los océanos y la abrasión de material biológico como plantas y árboles. Por otro lado, las partículas finas provienen de emisiones primarias de procesos

de combustión o conversiones gas-partícula llevadas a cabo en la atmósfera<sup>3</sup>. En relación con su distribución química, hablamos de una mezcla externa cuando los constituyentes del aerosol son distintos y una mezcla interna cuando se da el caso opuesto, es decir, todas las partículas tienen la misma composición.

La terminología de nanopartícula es empleada en la actualidad tanto por academias como por sectores privados (empresas que tienen laboratorios de materiales nanoestructurados); las ciencias ambientales (aerosoles) emplean el término partículas ultrafinas, véase Figura 11. En esta figura, tomada del trabajo de David B. Kittelson, podemos observar que la concentración de partículas para cualquier modo es proporcional al área bajo la curva en ese rango. Para el modo acumulativo ( $0.07 - 2 \mu m$ ) vemos que están presentes gran parte de las partículas, en tanto que para el modo nucleativo ( $0.007 - 0.3 \mu m$ ) consiste en compuestos orgánicos volátiles y de azufre que se forman durante la dilución a la salida del escape y enfriamiento. Este modo contiene entre el 1-20% de la masa de las partículas y más del 90% del número de partículas. Para el modo grueso (grande) se tiene entre el 5-20% de la masa<sup>10</sup>.

Por último, la región nucleativa tienen mayor área superficial, debido a que la fracción de moléculas presente se incrementa, esta característica es propia de las NPs que muestran tener propiedades muy distintas a un agregado o conjunto<sup>4</sup>. Por otra parte, a dimensiones cercanas a 1 Å (= 0.1 nm), la mecánica cuántica comienza a tener sentido, ya que a estas escalas las partículas y sus

interacciones comienzan a ser discretas y no un conjunto de componentes particulados continuos.



Figura 11. Distribución de tamaños para emisiones de gases en motores diésel.

## 2.2 Emisión y sedimentación de partículas atmosféricas

Las NPs son forzadas a mezclarse en el ambiente debido a mecanismos como los ventiladores centrífugos colocados en ductos de proceso, el escape de automóviles que a través de los gases de combustión originan un chorro de gas que provoca un flujo turbulento de salida, la quema de biomasa o también llamada fuente de área, misma que es iniciada por un proceso de combustión con la diferencia de que los gases son transportados por el viento inmediato a la emisión. Los eventos anteriores son fenómenos que han sido provocados por la sociedad que dependiendo de su necesidad pueden originar emisiones de gran volumen y escala, algunas investigaciones relaciondas a la emanación de partículas son mostrados en la Tabla 3.

# TABLA 3

# FUENTES DE NANOPARTÍCULAS (ADAPTADA DE BISWAS & WU, 2005)

Tipo de emisión	Referencias	E	Evidencia de material particulado
Emisiones estacionarias (calderas de gas, carbón, aceite como combustible; incineradores, cocina, combustiones residenciales).	Hildemann <i>et al</i> . <sup>11</sup> , Ebelt <i>et al</i> . <sup>12</sup> , Lipsky <i>et al</i> . <sup>13</sup> , Maguhn <i>et al</i> . <sup>14</sup> , Chang <i>et al</i> . <sup>15</sup> , Wallace <i>et al</i> . <sup>16</sup>	1.	Partículas ultrafinas formadas en sistemas de combustión según el tipo de combustible. La emisión de partículas ultrafinas puede incrementar después de una eliminación efectiva de partículas gruesas y finas en el sistema, un proceso similar cuando el agua de la lluvia cae en una región determinada.
Emisiones móviles (vehículos de diésel, gasolina, gas licuado, gas natural; metales en sistemas de convertidores catalíticos).	Hildemann <i>et al.</i> <sup>11</sup> , Rickeard <i>et al.</i> <sup>17</sup> , Kittelson <sup>10</sup> , Tobias <i>et al.</i> <sup>18</sup> , Shi <i>et al.</i> <sup>19</sup> , Sakurai <i>et al.</i> <sup>20</sup> , McDonald <i>et al.</i> <sup>21</sup> , Luther <sup>22</sup>	3.	Nanopartículas en el modo nucleativo dominan en concentración. Los sulfatos e hidrocarburos son mayoritarios en términos de concentración.
		4.	Hay emisiones de metales en partículas ultrafinas.
Conversión atmosférica (aéreas urbanas, rurales y remotas).	Clarke <sup>23</sup> , McGovern <i>et al.</i> <sup>24</sup> , Eisele & McMurry <sup>25</sup> , Mäkelä <i>et al.</i> <sup>3</sup> , Seinfeld and Pandis <sup>6</sup> , Hughes <i>et al.</i> <sup>26</sup> , Stanier <i>et al.</i> <sup>27</sup> , Cabada <i>et al.</i> <sup>28</sup>	5.	Un nuevo modo nucleativo de partículas ultrafinas es identificado (3-10nm), el cual es universal tanto en áreas remotas como en urbanas.
		6.	La composición ultrafina es distinta a partir de los procesos de formación.
		7.	La formación de partículas en el modo nucleativo sigue patrones diurnos o de perturbación atmosférica.

Como se vio en la tabla anterior, las fuentes emisivas que contribuyen a la suspensión de partículas en la atmósfera son muy variadas, pero una cuestión que resulta importante en este momento es si las partículas de aerosol emitidas al entrar en contacto con el aire circundante presentan ciclos característicos que puedan dar evidencia de sus comportamientos como también si perduran sus propiedades físicoquímicas.

Para responder a estas cuestiones, la Figura 12 muestra el ciclo de las NPs en la atmósfera, donde se distinguen las dos fuentes de emisión de aerosoles, aunque éstas pueden formarse a través de reacciones de precursores de vapor o por decaimiento radioactivo<sup>29, 30</sup>. Por una parte, está la **emisión natural** proveniente de incendios forestales, volcanes, oleaje, polvo, re-suspensión debido a la componente tangencial del viento y, por otra, está la **fuente antropogénica** que se basa en la industria<sup>14</sup>: metalúrgica, incineradora, nuclear, minera, cementera, por mencionar algunas, asimismo el tráfico vehicular cuyo combustible puede ser gasolina o diésel<sup>17</sup>, transporte público, aviones, embarcaciones. La parte comercial que se encarga de fabricar material nanoestructurado también contribuye a la emisión de estas partículas. Procesos nucleativos de interés, se muestran por encima de las fuentes emisivas.



Figura 12. Ciclo de NPs en la atmósfera. Adaptada de Buseck, P. & Adachi, K., 2008<sup>31</sup>.

Una vez ocurrida esta etapa, las NPs siguen su trayectoria hasta coagularse, aglomerarse o condensarse. Las partículas han modificado sus dimensiones y llegan a suspenderse o participan en la formación de núcleos de condensación en las nubes (CCN, del inglés *Cloud Condensation Nuclei*). En la parte más alta del diagrama, se observan propiedades físicas como absorción y dispersión que están relacionadas con la energía retenida y disipada al entrar en contacto con diferentes longitudes de onda solares<sup>31</sup>. Se sabe que los modos vibracionales característicos están ubicados en el IR y algunos también en UV. Después, por efectos de aceleración de la gravedad caen en forma de gotas de lluvia o por su densidad (acreción), de esta manera concluye el ciclo. Otro aporte es debido a material biológico<sup>32</sup>.

#### 2.2.1 Fuentes estacionarias

Anteriormente se mencionó que las fuentes estacionarias o fijas son portadoras importantes para la emisión de nanopartículas hacia la atmósfera y en esta sección se mostrarán algunas evidencias de algunos trabajos de investigación en donde se han medido distribuciones de diámetros que han contenido magnitudes ultrafinas.

El fenómeno de la combustión ha resultado ser un agente formador de nuevas partículas, aunque es un hecho que hasta hace poco la fracción nanométrica ha llamado la atención de los investigadores. La presencia de partículas ultrafinas ha sido analizada por Maguhn, *et al*,<sup>13</sup> en el gas producto de la combustión, conducido por una chimenea de un proceso de incineración de basura municipal. En este estudio, la longitud característica máxima se encontraba en ~ 90nm a 700°C (en la cámara de combustión).

Por otra parte, Chang, *et al*,<sup>14</sup> reportaron distribuciones de tamaño de partícula ultrafino a partir de la quema de gas, aceite y carbón de una fuente de combustión estacionaria. Los máximos en la distribución fueron observados a 40-50 nm, 70-100 nm y 15-25 nm en la combustión de carbón bituminoso, gasolina No. 6 y gas natural, respectivamente. Una componente importante de

las emisiones en fuentes fijas es la ceniza, que una vez que es desprendida de la superficie del carbón (elemento) pasa a formar parte del aerosol que entre sus propiedades básicas es tener una gran área superficial para condensar el vapor, coagular pequeñas partículas, y una vez en condiciones específicas, se induce la formación de material nanoestructurado.

Los metales pueden servir como marcadores para fuentes de emisión específicas, ellos son transportados por la troposfera y sus tiempos de residencia son perjudiciales para la salud de los seres humanos. Algunos ejemplos son el Selenio que se forma en procesos de combustión de carbón, Vanadio y Níquel que se origina a partir de la combustión de aceites y Zinc emitido a través de la incineración de desechos municipales. La investigación realizada por Tolocka, et al,33 da evidencia de la concentración de especies metálicas en aerosoles de material ultrafino. En Baltimore, MD, la concentración de partículas que tenían contenido de metales fue más alta que 10<sup>4</sup> partícula/cm<sup>3</sup>. El Vanadio tuvo su origen en todas las direcciones del viento, se observó que el Plomo y el Hierro tenían una fuente común, mientras que el Arsénico y el Plomo provienen de fuentes distintas. En tiempos pasados, la traza de los metales contenidos en  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  han sido usados para determinar la contribución de fuentes emisivas mediante el empleo de modelos receptores<sup>34, 35</sup>.

Cabe mencionar que un modelo de balance de masa para la fracción nanométrica en aerosoles no ha sido realizado, la razón es que estos modelos

están basados en estándares internacionales aprobados por organismos ambientales como la Agencia de Protección del Ambiente (EPA, por sus siglas en inglés) y la fracción ultrafina no está dentro de los rangos aceptados para la regulación de emisiones<sup>36, 37</sup>, con la elaboración de estos modelos se tendrían perfiles químicos y distribuciones de tamaño característicos entre la fuente y el receptor para un rango nanométrico. Utsunomiya *et al.*<sup>38</sup> identificó metales traza en partículas finas y ultrafinas en Detroit, MI. Algunos de los metales fueron observados principalmente como partículas individuales con una escala aproximada de 10 nm. Algunas correlaciones entre ciertos metales fueron usadas para inferir las fuentes emisoras.

Hemos visto que las contribuciones en ambientes con presencia de aerosol son características de cada zona, en el ámbito laboral o residencial donde una persona promedio lleva a cabo sus actividades, ¿existirán fuentes estacionarias cuya emisión sean finas o ultrafinas? En un estudio llevado a cabo por Wallace *et al.*<sup>16</sup> se reportó que más del 90% de las partículas fueron ultrafinas durante procesos de cocción, con un máximo en 60 nm y otro <10 nm. Una estufa o quemador de gas sin tener alguna interacción con algún alimento resulta en una concentración mayor que  $1.1 \times 10^5$  pcc de partículas ultrafinas. Otra aportación de emisión de partículas es debida al humo del cigarro<sup>39, 40</sup>.

## 2.2.2 Fuentes Móviles

Los motores diésel son las fuentes de NP dominantes en términos de concentración, es decir, por número de partícula (< 50nm), mientras que la distribución por masa es dominada por el modo acumulativo (50nm <  $D_p$  < 1µm)<sup>17</sup>, ver Figura 13. Las NPs provenientes de motores diésel son típicas de hidrocarburos o sulfatos formados por nucleación, por otra parte, el modo acumulativo está compuesto principalmente por agregados de hollín (derivados de carbón).



**Figura 13.** Tiempo de residencia en segundos (eje de la izquierda) y en días (eje de la derecha) como función del radio de la partícula. Adaptada de Kreidenweis *et al*,1999.

Tobias, *et al*,<sup>18</sup> reportó que la emisión de nanopartículas derivadas de la combustión de un motor diésel está compuesta por aceite lubricante y diésel sin quemar. La presencia de ácido sulfúrico fue mínima, pero éste participó como un agente nuclear que facilitó una superficie para la condensación de especies orgánicas. McDonald, *et al*,<sup>21</sup> por su parte, estudió el impacto de emisiones vehiculares con combustible diésel en un ambiente de aerosol en la vecindad de avenidas. La concentración en términos másicos fue reportada como un parámetro independiente de la distancia de la autopista, mientras que la amplitud máxima en la concentración mostró características en el rango ultrafino cerca de la frontera de la carretera.

Ristovski, *et al*,<sup>41</sup> estudió emisiones de motores que utilizaban gasolina sin plomo y con plomo obteniéndose cifras de aproximadamente 45 nm en tamaños de partícula, además en tema de concentraciones, un factor de 200 veces mayor fue el resultado para la gasolina con plomo, cuantitativamente se presentó una concentración por partícula de  $1.8 \times 10^6$  pcc para la emisión con plomo mientras que  $8.0 \times 10^4$  pcc para la gasolina sin contenido de plomo.

Otros tipos de combustibles pueden ser empleados en vehículos, tal es el caso del gas licuado de petróleo (GLP) que se ha considerado más limpio en tema de emisiones a la atmósfera<sup>42</sup>, sin embargo, este tiene tamaños de partícula con una media de 60 nm y una concentración de  $2.5 \times 10^5$  pcc.

En otra perspectiva, tenemos a los convertidores catalíticos que sirven para controlar y disminuir las emisiones debidas por la combustión en los vehículos, pero se tiene evidencia de la presencia de partículas ultrafinas a partir del diámetro hidráulico del conducto que dirige a los gases y también del convertidor<sup>43</sup>. En una investigación realizada por Artelt, *et al*,<sup>44</sup> se observaron partículas nanométricas cristalinas de Platino, elemento presente en convertidores catalíticos. Otros metales nobles, tales como Paladio y Rodio podrían ser emitidos a escalas ultrafinas. Dado que las fuentes pueden ser muy peligrosas para los seres vivos, se han sugerido nuevas tecnologías empleando metales de transición como el Cobalto y Bario para reemplazar al Platino en el almacenamiento de Óxidos de Nitrógeno [NO<sub>x</sub>] y procesos catalíticos en gases de combustión.

Se ha comentado el ciclo de las nanopartículas en la atmósfera, así como citado algunas referencias en el tema de fuentes estacionarias y móviles, pero ¿qué ocurre con las partículas ultrafinas que están suspendidas en capa troposférica?, para comprender este punto se discutirán zonas convergentes o sumideros donde se concentran o en muchos casos se depositan por efectos externos y esto se debe principalmente a tres factores: difusión (movimiento Browniano), deposición húmeda y sedimentación debida a la aceleración de la gravedad.

Analizaremos estos factores a partir de la Figura 13, en la cual podemos deducir que la difusión térmica es el mecanismo que domina sobre las partículas nanométricas. Un hecho interesante es que el fenómeno de la difusión es vital para la interacción con otros compuestos y este resulta en un factor colisionante para coagular partículas en la atmósfera.

Como se observa en la Figura 13, el diámetro es crucial para el tiempo de residencia, ya que para la troposfera media vemos que son casi 11 días de permanencia, esto nos hace pensar que el modo nucleativo se ha transformado en los modos antes mencionados (modo Aitken, modo acumulativo) y ha pasado a ser modo grueso (partículas grandes), en esta parte la sedimentación debido a la aceleración de la gravedad hace que la partícula llegue a la superficie de la Tierra. Las áreas sombreadas representan tiempos de vida estimados caracterizados como sigue: I, grupos moleculares o iónicos; C, coagulación de partículas; P, eliminación por precipitación; F, sedimentación por gravitación; A, derivación a partir de la distribución de Atiken; R, derivación a partir de la distribución de patículas radioactivas pequeñas<sup>45</sup>.

#### 2.3 Forzamiento radiativo

Anteriormente se han mostrado diversos procesos en donde las emisiones son características de fuentes móviles y estacionarias, sin embargo, las partículas que son desplazadas hacia la atmósfera, ya sea por tiros forzados,
naturales o inducidos, tienen un efecto en las condiciones de tiempo (en un determinado momento) y también de clima (al paso de los años).

Asimismo, las capas atmosféricas sufren de concentraciones de partículas no-homogéneas y debido a sus distribuciones de tamaño presentan fenómenos de interés para los científicos que se dedican al estudio de aerosoles y microfísica de nubes. Nos concentraremos en la primera capa de la atmósfera vista desde la superficie de la Tierra, llamada troposfera. La troposfera tiene un grosor de 10 km, aproximadamente, está deshabitada, pero nos brinda la composición química para poder subsistir, en pocas palabras, es el aire que respiramos día a día. Nubes, lluvia, tormentas y otros aspectos del tiempo se originan en ella, además contiene el 85% de la masa de la atmósfera

Uno de los fenómenos en donde el balance energético se ve afectado es debido a la radiación solar entrante. En esta sección discutiremos acerca de cómo las partículas pueden alterar la energía proveniente del Sol, principalmente, siendo forzadoras de la troposfera.

Primero, se dice que la radiación es la emisión de energía proveniente de una fuente, en este caso el Sol, y esta llega en fotones (cuantos de luz) o en ondas electromagnéticas. Durante su viaje interaccionan con diversos cuerpos a diferentes densidades, una vez que han llegado a la atmósfera terrestre se presentan fenómenos ópticos, véase Figura 14.



Figura 14. Fenómenos asociados a la interacción de radiación solar y gases + aerosoles + superficie terrestre. [Fuente: Comet, Meted Program, <u>https://www.meted.ucar.edu/index.php</u>].

Las diversas interacciones entre partículas de aerosoles y energía radiativa dan lugar a cambios en la intensidad original del haz de luz, esto es ocasionado por los diversos compuestos que forman al material particulado. También sabemos que el Sol emite energía de onda-corta (rango visible), mientras que la Tierra emite radiación de onda-larga (IR-cercano hasta 50 µm), lo cual nos hace pensar que existe un balance energético en la atmósfera y en la superficie terrestre. Sin embargo, este balance se ve afectado por efectos provocados por las partículas tales como:

- Dependiendo de su composición química o tamaño, las partículas pueden absorber o dispersar (reflejar) radiación solar de onda-corta, también pueden absorber radiación terrestre de onda-larga.
- A través de la formación de nubes, ya que los aerosoles sirven como núcleos de condensación.

Los cambios experimentados por las concentraciones de los gases criterio y aerosoles en la atmósfera por la cubierta terrestre y por la radiación solar alteran el balance de energía del sistema climático y son factores que originan el cambio climático. Los cambios positivos o negativos del balance de energía por efecto de esos factores se expresan en términos de forzamiento radiativo, que es la magnitud utilizada para comparar las influencias de naturaleza térmica sobre el clima mundial<sup>47</sup>.

En la Figura 15 se muestra un estimado global de forzamiento radiativo elaborado por el Programa Intergubernamental de Cambio Climático (*Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC (1996)), donde podemos observar que existe un forzamiento de gases de efecto invernadero de larga vida (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, halocarburos) de +2.5 Wm<sup>-2</sup>. Los aerosoles antropogénicos de sulfatos y de carbono se estimaron en un rango de -0.3 a -1.3 Wm<sup>-2</sup> (efecto directo) y 0 a -1.5 Wm<sup>-2</sup> (efecto indirecto), la contribución negativa puede atribuirse a la dispersión de la radiación solar. Por otra parte, los sulfatos y el carbono elemental en la escala sub-micrométrica absorben radiación de onda-larga<sup>48</sup>.



Figura 15. Forzamiento radiativo promedio global en la tropopausa como resultado del incremento de gases criterio o de efecto invernadero, aerosoles y la actividad solar desde la pre-industria hasta la actualidad. Fuente: IPCC (1996).

Jacobson<sup>49</sup> estima un forzamiento de partículas de hollín de +0.55 Wm<sup>-2</sup>, este valor comparado con el mostrado por la Programa Intergubernamental de Cambio Climático (IPCC, *Intergovernmental Panel on Climate Change*) (1996) es más grande y la razón por la cual es preocupante es debido a que estas partículas alteran la temperatura de la atmósfera lo cual impide la formación de nubes<sup>50</sup>.

En la Figura 13 se aprecia que no existen límites de referencia para el polvo mineral, lo cual hace pensar que este grupo no aporta significativamente efectos de forzamiento; sin embargo, es un hecho que las propiedades radiativas de muchos minerales aún son desconocidas<sup>48</sup>. Efectos directos debido a las partículas pueden ser observados en la modificación del clima

mediante la variación en las propiedades ópticas, frecuencias y presencia de nubes<sup>47</sup>. Una cuestión importante es que las nanopartículas son precursoras de los núcleos de condensación y que en la actualidad es un campo activo donde la investigación marca un interés entre el estudio de su formación y el crecimiento de gotículas sobre estos núcleos<sup>3</sup>.

#### 2.4 Efectos en la salud

#### 2.4.1 Introducción al problema de salud

Los aerosoles tienen tiempos de permanencia variados según la circulación de la atmósfera, gradientes térmicos, composición y tamaño y dado que se encuentran suspendidos, el campo gravitatorio que en todo momento actuó sobre ellos, los forzará a caer a la superficie de la Tierra. Es sencillo suponer la caída libre de un objeto, tal y como se ha estudiado en un curso de mecánica clásica, sin embargo, como las magnitudes de los tamaños son muy pequeñas y diversas, estas partículas causan daño a estructuras y materiales, suelos, presas, ríos, lagos, a la vegetación, especies de animales y a la salud de los seres humanos.

Este apartado se centrará en uno de los problemas de mayor interés por los científicos y campos de la medicina, durante su extensión se discutirá cómo las partículas dañan órganos internos del cuerpo de los humanos, abordará casos

de estudio y se concluye con los estándares elaborados por la EPA y su deficiencia con respecto a la región ultrafina.

#### 2.4.2 Problemas a la salud debido a los aerosoles

El desarrollo de la nanotecnología ha llegado a ser nocivo para la salud de los seres humanos, debido a que existen zonas que entran en contacto directo con el cuerpo<sup>51</sup>: Inhalación (tracto respiratorio), ingestión (tracto gastrointestinal), dermal (piel) y de invección (circulación sanguínea). No se sabe con certeza el comportamiento de la depositación durante una exposición a las nanopartículas que viajan por el aire, así como en donde se alojan si son respiradas o donde se ubican si son depositadas en la piel. Recientes estudios epidemiológicos relacionan partículas atmosféricas con problemas crónicos de salud. enfermedades respiratorias, pulmonares, cardiovasculares y mortalidades<sup>52, 53</sup>. Aunque también hay personas adultas y niños con asma susceptibles a diversas fuentes emisivas<sup>54</sup>.

Se ha demostrado que la masa de PM<sub>2.5</sub> (partículas finas) están asociadas con el incremento de síntomas y defunciones por causas respiratorias y cardiovasculares<sup>55, 56</sup>. Estudios y evidencias en el tema de partículas ultrafinas han sido investigados hace apenas 15 años<sup>57, 58, 59, 60, 61, 62</sup> y para la región gruesa, PM<sub>10</sub>, también se han realizado estudios acerca de sus afectaciones<sup>57, 57, 58, 59, 60, 61, 62</sup>

<sup>63, 64</sup>. En resumen, existe un contraste entre la afectación por partículas PM<sub>2.5</sub> y ultrafinas, en trabajos como de Hartog, *et al*,<sup>62</sup> hay más daño provocado por PM<sub>2.5</sub>, por otra parte, en Peters, *et al*,<sup>65</sup> las partículas ultrafinas son más perjudiciales.

Nasir Hussain, *et al*,<sup>66</sup> presentaron un trabajo sobre la admisión de ciertos compuestos y su interacción con nanopartículas en el tracto gastrointestinal para la reducción de toxinas ingeridas. Por otra parte, las placas de Peyer fueron los primeros sitios donde se observó la entrada de partículas en el año de 1926 cuando Kumagai<sup>67</sup> notó una intensa acumulación de colorantes coloidales después de una administración oral en ratas.

Las partículas que se transportan por el aire tienen una alta probabilidad de entrar al tracto respiratorio mediante las fosas nasales o por la boca. Estas cavidades presentan mecanismos de defensa, tanto la saliva como las vellosidades funcionan como elementos filtrantes, sin embargo, debido a la distribución de tamaños no todas quedan atrapadas en estos mecanismos. En estudios realizados, del 40-50% de la fracción de deposición las partículas de 40 nm quedan almacenadas en pulmones humanos mediante difusión<sup>68</sup>; mientras que otra fracción queda depositada en los alveolos<sup>69</sup>.

#### 2.4.2.1Translocación

Efectos en el torrente sanguíneo debido a nanopartículas han provocado una intensa investigación entre el mundo científico. Los macrófagos son

elementos fundamentales en la defensa del cuerpo mediante el proceso conocido como fagocitosis, sin embargo, esta defensa no es eficiente si hablamos de escalas nanométricas.

Las NPs se han translocado en sitios del tracto respiratorio (biopersistencia), esto ocurre cuando las partículas penetran la barrera epitelial alveolar hasta depositarse y transportarse por flujo sanguíneo y el sistema linfático hasta los órganos extrapulmonares<sup>69</sup>. Otros ejemplos son el caso del grafito que se aloja en los hígados con un tiempo de exposición entre 4-24 h<sup>70, 71</sup> o del poliestireno (60 nm) causando trombosis<sup>72, 73</sup>.

# 2.4.2.2 Metales de transición

El Hierro (Fe) es altamente tóxico y es asociado con cáncer de tracto respiratorio. Es causante de infecciones y enfermedades inflamatorias dermatológicas<sup>74, 75</sup>. El agente que hace posible la toxicidad del Hierro es el OH (o radicales OH) causando oxidaciones en el cuerpo y un claro ejemplo de ello son las reacciones de Fenton<sup>76, 77</sup>. Por otra parte, el Níquel (Ni), el Cobalto (Co), el Cobre (Cu) y el Zinc (Zn) son agentes que dañan y afectan vías respiratorias, así como otros órganos<sup>78</sup>.

#### 2.4.2.3 EPA: Estándares poco confiables

Concluimos esta sección con la confirmación de que las partículas PM<sub>10</sub> no resultan ser las más dañinas, hay una clara distribución de material particulado que falta por regular. La EPA propuso en 1997 el estándar PM<sub>2.5</sub> para la calidad

del aire, sin embargo, con el progreso de la investigación podemos apreciar que esta región de la distribución de partículas no es la más dañina para la salud de los seres humanos.

La fracción PM<sub>2.5</sub> es el resultado del arrastre en aumento de las partículas en suspensión, estas partículas tienen sus inicios en otras más pequeñas a partir de emisiones primarias en las que hay una mezcla de gases que mediante procesos físico-químicos nuclean hasta formar una semilla para la aceptación de otras especies químicas que existen en la troposfera.

Por último, dentro de una distribución de aerosoles atmosféricos, no hay un diámetro promedio determinante en la emisión de contaminantes, así que las descargas de partículas tienen una amplia distribución de tamaños que necesitan caracterizarse para poder efectuar estudios más detallados acerca de posibles reacciones llevadas a cabo durante la suspensión aérea y estás generen especies más dañinas al ambiente de una región, asimismo la peligrosidad del contacto con el tracto respiratorio de los seres humanos y en casos más severos la modificación al microclima de ecosistemas cuya flora y fauna son los más perjudicados<sup>79</sup>.

#### 2.5 Bibliografía

- [1] Nowack, B. & Bucheli, T. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. Environmental Pollution 150:5-22, (2007).
- [2] EPA (2007) Nanotechnology White Paper. U.S. Environmental Protection Agency Report EPA 100/B-07/001, Washington DC 20460, USA.
- [3] Cort, A. & Scot, M. Atmospheric Nanoparticles. Rev. Miner. Geoch. 44(1):293-349, (2001).
- [4] Biswas, P. & Wu, C. Nanoparticles and the Environment. J. Air & Waste Manage. Assoc. 55:708–746, (2005).
- [5] Buffle, J. The key role of environmental colloids/nanoparticles for the sustainability of life. Environ. Chem. 3:55-158, (2006).
- [6] Seinfeld, J. & Pandis, S. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. John Wiley & Sons, Inc. 2<sup>nd</sup> Edition, (2006).
- [7] Aitken, J. A.: On some nuclei of cloudy condensation, Trans. R. Soc. Edinburgh, XXXIX, (1897).
- [8] Mäkelä, J., Aalto, P., Jokinen, V., Pohja, T., Nissinen, A., Palmroth, S., Markkanen, T., Seitsonen, K., Lihavainen, H. & Kulmala, M. Observations of ultrafine aerosol particle formation and growth in boreal forest. Geophys Res Lett. 24:1219-1222, (1997).
- [9] Finlayson, B. J. & Pitts, J. Jr. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere Theory, Experiments, and Applications. Academic Press, Elsevier Inc., (2000).
- [10] Kittelson, D. B. Engines and nanoparticles: a review. J. Aero. Sci. 29-5/6:575-588, (1998).
- [11] Hildemann, L. M., Markowski, G. R., Jones, M. C. & Cass, G. R. Submicrometer aerosol mass distributions of emissions from boilers, fireplaces, automobiles, diesel trucks, and meat-cooking operations. Aerosol. Sci. Technol. 14:138-152, (1991).
- [12] Ebelt, S., Brauer, M., Cyrys, J., Tuch, T., Kreyling, W. G., Wichmann, H. E.

& Heinrich, J. Air quality in postunification 65rfurt, east Germany: associating changes in pollutant concentrations with changes in emissions. Environ. Health. Perspect. 109:325-333. (2001).

[13] Lipsky, E., Stanier, C. O., Pandis, S. N. & Robinson, A. L. Effects of sampling

conditions on the size distribution of fine particulate matter emitted from a pilot-scale pulverized-coal combustor. Energy Fuels, 16:302-310, (2002).

- [14] Maguhn, J., Karg, E., Kettrup, A. & Zimmermann, R. On-line analysis of the size distribution of fine and ultrafine aerosol particles in flue and stack gas of a municipal waste incineration plant: effects of dynamic process control measures and emission reduction devices. Environ. Sci. Technol., 37:4761-4770, (2003).
- [15] Chang, M. C. O., Chow, J. C., Watson, J. G., Hopke, P. K., Yi, S. M. & England, G. C. Measurement of ultrafine particle size distributions from coal-, oil-, and gas-fired stationary combustion sources, J. Air & Waste Manage. Assoc., 54:1494-1505, (2004).
- [16] Wallace, L. A., Emmerich, S. J. & Howard-Reed, C. Source strengths of ultrafine and fine particles due to cooking with a gas stove. Environ. Sci. Technol. 38:2304-2311, (2004).
- [17] Rickeard, D. J., Bateman, J. R., Kwon, Y. K., McAughey, J. J. & Dickens, C. J. Exhaust particulate size distribution: vehicle and fuel influences in light duty vehicles; Society of Automotive Engineers: Warrendale, PA, (1996).
- [18] Tobias, H. J., Beving, D. E., Ziemann, P. J., Sakurai, H., Zuk, M., McMurry, P. H., Zarling, D., Waytulonis, R. & Kittelson, D. B. Chemical analysis of diesel engine nanoparticles using a nano-DMA/Thermal Desorption Particle Beam mass spectrometer. Environ. Sci. Technol. 35:2233-2243, (2001).
- [19] Shi, J. P., Evans, D. E., Khan, A. A. & Harrison, R. M. Sources and concentration of nanoparticles (<10 nm diameter) in the urban atmosphere. Atmos. Environ. 35:1193-1202, (2001).
- [20] Sakurai, H., Tobias, H. J., Park, K., Zarling, D., Docherty, S., Kittelson, D. B., McMurry, P. H. & Ziemann, P. J. On-line measurements of diesel nanoparticle composition and volatility. Atmos. Environ. 37:1199-1210, (2003).
- [21] McDonald, R., Hu, S. H., Martuzevicius, D., Grinshpun, S. A., LeMasters,

G. & Biswas, P. Intensive short-term measurements of the ambient aerosol in the greater Cincinnati airshed. Aero. Sci. Technol. 38:70-79, (2004).

- [22] Luther, W. Industrial application of nanomaterials-chances and risks; future technologies. Division of VDI Technologiezentrum GmbH: Dusseldorf, Germany, (2004).
- [23] Clarke, A. D. Atmospheric nuclei in the pacific midtroposphere-their nature, concentration, and evolution; J. Geophys. Res. Atmos. 9:20633-20647, (1993).
- [24] McGovern, F. M., Jennings, S. G. & Oconnor, T. C. Aerosol and trace gas measurements during the mace head experiment. Atmos. Environ. 30:3891-3902, (1996).
- [25] Eisele, F. L. & McMurry, P. H. Recent progress in understanding particle nucleation and growth. Philos. Trans. Royal Soc. Lond. Series B-Bio. Sci., 352:191-200, (1997).
- [26] Hughes, L. S., Cass, G. R., Gone, J., Ames, M. & Olmez, I. Physical and chemical characterization of atmospheric ultrafine particles in the Los Angeles area. Environ. Sci. Technol. 32 :1153-1161, (1998).
- [27] Stanier, C. O., Khlystov, A. Y. & Pandis, S. N. Ambient aerosol size distributions and number concentrations measured during the Pittsburgh air Quality Study (PAQS). Atmos. Environ. 38:3275-3284. (2004).
- [28] Cabada, J. C., Rees, S., Takahama, S., Khlystov, A., Pandis, S. N., Davidson, C.I. & Robinson, A. L. Mass size distributions and size resolved chemical composition of fine particulate matter at the Pittsburgh supersite. Atmos. Environ. 38:3127-3141, (2004).
- [29] Kulmala, M. How particles nucleate and grow. Science, 302:1000-1001, (2003).
- [30] Kulmala, M., Vehkamaki, H., Petajda, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V. M., Birmili, W. & McMurry, P.H. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. J. Aero. Sci. 35:143-176. (2004).
- [31] Buseck, P. & Adachi, K. Nanoparticles in the atmosphere. Elements, 4:389–394, (2008).
- [32] Hogan, C. J., Lee, M. H. & Biswas, P. Capture of viral particles in soft x-Ray enhanced corona systems: charge distribution and transport characteristics. Aero. Sci. Technol., 38:475-486, (2004).

- [33] Tolocka, M. P., Lake, D. A., Johnston, M. V. & Wexler, A. S. Number concentrations of fine and ultrafine particles containing metals. Atmos. Environ. 38:3263-3273, (2004).
- [34] Watson, J. G., Zhu, T., Chow, J. C., Engelbrecht, J., Fujita, E. M. & Wilson, W. E. Receptor modeling application framework for particle source apportionment. Chemosphere, 49:1093-1136, (2002).
- [35] Chow, J. C., Watson, J. G., Kuhns, H., Etyemezian, V., Lowenthal, D. H., Crow, D., Kohl, S.D., Engelbrecht, J. P. & Green, M. C. Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the big bend regional aerosol visibility and observational study. Chemosphere, 54:185-208, (2004).
- [36] Ashraf, K., Fallah, R., Hadei, M., Yarahmadi, M. & Shahsavani, A. Source Apportionment of Total Suspended Particles (TSP) by Positive Matrix Factorization (PMF) and Chemical Mass Balance (CMB) Modeling in Ahvaz, Iran. Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 75:278–294 (2018).
- [37] Yuan, C-S., Su, Y-L., Li, T-C., Tseng, Y-L. & Chuang, H-L. Spatiotemporal Variation and Chemical Fingerprints of Marine Fine Particles (PM2.5) at the Matsu Islands in Northern Taiwan Strait. Aerosol and Air Quality Research, 20: 2715–2728, (2020).
- [38] Utsunomiya, S., Jensen, K. A., Keeler, G. J. & Ewing, R. C. Direct identification of trace metals in fine and ultrafine particles in the Detroit urban atmosphere; Environ. Sci. Technol. 38:2289-2297, (2004).
- [39] Anderson, P. J., Wilson, J. D. & Hiller, F. C. Particle size distribution of mainstream tobacco and marijuana smoke. Am. Rev. Respir. Dis. 340:202-205, (1989).
- [40] Li, C. S., Jeng, F. T. & Lin, W. H. Field characterization of submicron aerosols from indoor combustion sources. J. Aerosol. Sci. 23(Suppl. 1), S547–S550, (1992).
- [41] Ristovski, Z. D., Morawska, L., Bofinger, N. D. & Hitchins, J. Submicrometer and supermicrometer particulate emission from spark ignition vehicles. Environ. Sci. Technol., 32:3845-3852, (1998).
- [42] Faiz, A., Weaver, C. S. & Walsh, M. P. Air pollution from motor vehicles: standards and technologies for controlling emissions. The World Bank: Washington, DC, (1996).
- [43] Ruhle, T., Schneider, H., Find, J., Herein, D., Pfander, N., Wild, U.,

Schlogl, R., Nachtigall, D., Artelt, S. & Heinrich, U. Preparation and characterization of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aerosol precursors as model Pt-emissions from catalytic converters, Appl. Catal. B-Environ. 14:69-84, (1997).

- [44] Artelt, S., Kock, H., Konig, H. P., Levsen, K. & Rosner, G. Engine dynamometer experiments: platinum emissions from differently aged three-way catalytic converters; Atmos. Environ. 33:3359-3567, (1999).
- [45] Kreidenweis, S. M., Tyndall, G. S., Barth, M. C., Dentener, F., Lelieveld, J.
  & Mozurkewich, M. Aerosols and clouds. *In* atmospheric chemistry and global change. New York: Oxford University Press, (1999).
- [46] Schwartz, S. E. & Buseck, P. R. Atmospheric science-Absorbing phenomena. Science. 288:989-990, (2000).
- [47] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) Climate Change 2001: The Scientific Basis. Houghton JT, Ding Y, Griggs DJ, Noguer M, van der Linden PJ, Xiaosu D (eds) Cambridge: Cambridge University Press, (2001).
- [48] Buseck, P. R., Jacob, D. J., Pósfai, M., Li, J. & Anderson, J. R. Minerals in the air: an environmental perspective, International Geology Review. 42:7, 577-593, (2000).
- [49] Jacobson, M. Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. Nature 409:695-697, (2001).
- [50] Ackerman, A. S., Toon, O. B., Stevens, D. E., Heymsfield, A. J., Ramanathan, V. & Welton, E. J. Reduction of tropical cloudiness by soot. Science. 288:1042-1047, (2000).
- [51] Oberdörster, G., Oberdörster, E. & Oberdörster, J. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. Environ. Health. Perspect. 113:823-839, (2005).
- [52] Pope, C. A. What do epidemiologic findings tell us about health effects of environmental aerosols? J Aerosol Med 13:335-354, (2000).
- [53] Schlesinger, R. B. Properties of ambient PM responsible for human health effects: Coherence between epidemiology and toxicology. Inhal Toxicol 12 (Supply 1):23-25, (2000).
- [54] Utell, M. J. & Frampton, M. W. SESSION 5: Who is susceptible to particulate matter and why? Inhal Toxicol 12 (Supply 1):37-40, (2000).
- [55] Seaton, A., Macnee, W., Donaldson, K. & Godden, D. Particulate airpollution and acute health-effects. Lancet. 345:176-178, (1995).

- [56] Seaton, A. Particles in the air: the enigma of urban air pollution. J. Royal Soc. Med. 89:604-607, (1996).
- [57] Pekkanen, J., Timonen, K. L., Ruuskanen, J., Reponen, A. & Mirme, A. Effects of ultrafine and fine particles in urban air on peak expiratory flow among children with asthmatic symptoms. Environ. Res. 74:24-33, (1997).
- [58] Peters, A., Dockery, D. W., Muller, J. E. & Mittleman, M. A. Increased particulate air pollution and the triggering of myocardial infarction. Circulation. 103:2810-2815, (2001).
- [59] Penttinen, P., Timonen, K. L., Tiittanen, P., Mirme, A., Ruuskanen, J. & Pekkanen, J. Ultrafine particles in urban air and respiratory health among adult asthmatics. Eur. Respir. J. 17:428-435, (2001).
- [60] Ibald-Mulli, A., Wichmann, H. E., Kreyling, W. & Peters, A. Epidemiological evidence on health effects of ultrafine particles; J. Aerosol Med. Deposition Clear. Effects Lung.15:189-201, (2002).
- [61] Pekkanen, J., Peters, A., Hoek, G., Tiittanen, P., Brunekreef, B., de Hartog, J., Heinrich, J., Ibald-Mulli, A., Kreyling, W. G., Lanki, T., Timonen, K. L. & Vanninen, E. Particulate air pollution and risk of stsegment depression during repeated submaximal exercise tests among subjects with coronary heart disease – the exposure and risk assessment for fine and ultrafine particles in ambient air (ULTRA) Study. Circulation. 106:933-938, (2002).
- [62] de Hartog, J. J., Hoek, G., Peters, A., Timonen, K. L., Ibald-Mulli, A., Brunekreef, B., Heinrich, J., Tiittanen, P., van Wijnen, J. H., Kreyling, W., Kulmala, M. & Pekkanen, J. Effects of fine and ultrafine particles on cardiorespiratory symptoms in elderly subjects with coronary heart disease – the ULTRA Study. Am. J. Epidemiol. 157:613- 623, (2003).
- [63] Brunekreef, B. SESSION 2: What properties of particulate matter are responsible for health effects? Inhal Toxicol 12 (Supply 1):15-18, (2000).
- [64] Loomis, D. Sizing up air pollution research. Epidemiology. 11:2-4, (2000).
- [65] Peters, A., Wichmann, H. E., Tuch, T., Heinrich, J. & Heyder, J. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. American J. Respir. Crit. Care Med. 155:1376-1383, (1997)
- [66] Hussain, N., Jaitley, V. & Florence, A. T. Recent advances in the understanding of uptake of microparticulates across the gastrointestinal lymphatics. Adv. Drug Deliv. Rev. 50:107-142, (2001).

- [67] Kumagai, K. Uber den Resorptionvergang der corpuscularen Bestandteile im Darm, Kekkaku-Zassi, Japan, 192:429–431, (1922).
- [68] Jaques, P. A. & Kim, C. S. Measurement of total lung deposition of inhaled ultrafine particles in healthy men and women. Inhalat. Toxicol. 12:715-731, (2000).
- [69] Oberdörster, G. Pulmonary Effects of Inhaled Ultrafine Particles. Internat. Arch. Occupat. Environ. Health. 74:1-8, (2001).
- [70] Oberdörster, G., Finkelstein, J. N., Johnson, C., Gelein, R., Cox, C., Baggs, R. & Elder, A.C.P. Acute pulmonary effects of ultrafine particles in rats and mice, Health Effects Institute: Boston, MA. (2000).
- [71] Oberdörster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Lunts, A., Kreyling, W. & Cox, C. Extrapulmonary translocation of ultrafine carbon particles following whole-body inhalation exposure of rats. J. Toxicol. Environ. Health-Part A. 65:1531-1543, (2002).
- [72] Nemmar, A., Hoet, P. H. M., Vanquickenborne, B., Dinsdale, D., Thomeer, M., Howylaerts, M. F., Vanbilleon, H., Mortelmans, L. & Nemery, B. Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans. Circulation. 105:411, (2002).
- [73] Silva, V. M. Ultrafine particle (UFP) effects on experimental thrombosis: the ear vein model. Toxicologist. 78(S-1): 17, (2004).
- [74] Icso, J., Szollosova, M. & Sorahan, T. Lung-cancer among iron-ore miners in east Slovakia—a case-control study. Occup. Environ. Med. 51:642-643, (1994).
- [75] Lubianova, I. P. Effects of iron-containing welding smoke on pathological changes in the body, Med. Tr. Prom. Ekol. 9:27-37, (1998).
- [76] Ghio, A. J., Stonehuerner, J., Pritchard, R. J., Piantadosi, C. A., Quigley, D. R., Dreher, K. L. & Costa, D. L. Humic-like substances in air pollution particulates correlate with concentrations of transition metals and oxidant generation. Inhalation Toxicol. 8:479-494, (1996).
- [77] Smith, K. R. & Aust, A. E. Mobilization of iron from urban particulates leads to generation of reactive oxygen species in vitro and induction of ferritin synthesis in human lung epithelial cells. Chem. Res. Toxicol. 10:828-834, (1997).
- [78] Zhang, Q. W., Kusaka, Y., Zhu, X. Q., Sato, K., Mo, Y. Q., Kluz, T. &

Donaldson, K. Comparative toxicity of standard nickel and ultrafine nickel in lung after intratracheal instillation. J. Occupat. Health 45:23-30, (2003).

[79] Woo, K. S., Chen, D. R., Pui, D. Y. H. & McMurry, P. H. Measurement of Atlanta aerosol size distributions: Observations of ultrafine particle events. Aerosol Sci Tech 34:75-87, (2001).

# **CAPÍTULO 3**

# **EXPERIMENTACIÓN**

En este capítulo se redactarán los detalles experimentales para la elaboración del trabajo de campo y de laboratorio. Se comentarán los aspectos fundamentales del área de estudio, las metodologías para la obtención de las muestras para la observación mediante microscopía, también se mostrarán los equipos utilizados durante las campañas de muestreo, así como los equipos para la caracterización física y química.

Para los equipos de colección de material particulado, las campañas de medición se realizaron durante el periodo del 24 de octubre de 2014 al 07 de marzo de 2015 en la azotea del CICFIM, del 16 de diciembre de 2014 al 14 de marzo de 2015 en la estación Obispado ubicada en el municipio de Monterrey y del 15 al 29 de mayo de 2015 en la azotea del CICFIM; el punto ubicado en el CICFIM esta establecido en la Ciudad Universitaria de la UANL la cual está dentro del Área Metropolitana de Monterrey (AMM).

Como se ha mencionado anteriormente, las dos secciones fundamentales de esta Tesis son: el trabajo de campo (en donde están incluidos muestreos ambientales con equipos de bajo, medio y alto volumen extractivo en la azotea del edificio de CICFIM-FCFM) y el trabajo de laboratorio (en donde se realizaron técnicas de separación de partículas en filtro y se prepararon viales para su caracterización físicoquímica).

#### 3.1 Diseño experimental

El diseño experimental consta de la realización de muestreos ambientales en tres puntos distribuidos en la Ciudad Universitaria (CU) que se colocaron en la azotea del CICFIM-FCFM, UANL para la primera y tercera etapa, *véanse* Figura 16 y Figura 17. La segunda etapa no está incluida dentro del diseño experimental ya que la instalación del equipo de MidVol se colocó sobre una de las estaciones meteorológicas de la red del SIMA ubicada en el Obispado, al sur del AMM.

Para la colección de partículas en suspensión, el INECC nos suministró dos equipos MiniVol y SIMA nos proporcionó un equipo HiVol. El INECC donó para este estudio filtros de teflón, cuarzo y fibra de vidrio.



Figura 16. Ciudad Universitaria, U. A. N. L. (© Microsoft Corporation -Imagery ©Harris Corp. Earthstar Geographics LLC, <u>http://www.flashearth.com/</u>)



Figura 17. CICFIM-FCFM (Centro de Investigación en Ciencias Físico-Matemáticas de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas) de la U. A. N. L. (© Microsoft Corporation–Imagery ©Harris Corp, Earthstar Geographics LLC, <u>http://www.flashearth.com/</u>)

Un dato importante es que en el CICFIM-FCFM es la primera ocasión que se realizan muestreos ambientales y que además están regulados por la NOM-025-SSA1-2014 de la Secretaría de Salud "NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-025-SSA1-2014, SALUD AMBIENTAL. VALORES LÍMITE PERMISIBLES PARA LA CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS SUSPENDIDAS PM<sub>10</sub> Y PM<sub>2.5</sub> EN EL AIRE AMBIENTE Y CRITERIOS PARA SU EVALUACIÓN".

#### 3.2 Equipos de muestreo de partículas PM<sub>2.5</sub>

El punto de muestreo donde se realizaron colecciones de muestra de aire ambiente, CICFIM, se integró a otros tres sitios de la red de monitoreo de SIMA: Santa Catarina, San Bernabé y San Nicolás, de acuerdo con los datos históricos de concentración de partículas de 2000 a 2009, que muestran que estos sitios frecuentemente presentan concentraciones elevadas de partículas suspendidas. Además, se buscó representatividad geográfica, ya que estos ubicados al sitios se encuentran Suroeste. Noroeste y Noreste. respectivamente. Con esto, a este punto se le llamó Ciudad Universitaria. Lo anterior se logró con base en el proyecto llamado "Proyecto de cooperación científica sobre mecanismos de formación de ozono, compuestos orgánicos volátiles y PM<sub>2.5</sub> y escenarios de medidas de control" en el Área Metropolitana de Monterrey el cual se llevó a cabo del 11 de octubre de 2014 a 14 de marzo de 2015.

#### 3.2.1 Equipo de bajo volumen: MiniVol

Para los muestreos que se hicieron en la azotea del CICFIM, se instalaron dos equipos de bajo volumen MiniVol de la marca Airmetrics, ver Figura 18. El flujo extractivo del equipo es de 5 L/min y serán programados para colectar muestra durante 48 horas continuas. El MiniVol se alimenta con un voltaje de 110 V y tiene un cargador para alimentar a una batería en la parte inferior y tiene un tamaño pequeño para manipularse en campo.



**Figura 18.** Muestreador de PM<sub>2.5</sub> MiniVol de AirMetrics. A) Panel central del equipo donde se muestra el contador, el programador, la válvula de regulación de flujo y el rotámetro. B) Equipos de extracción MiniVol<sup>®</sup> instalados en la azotea del CICFIM.

El MiniVol tiene una pantalla que permite colocar hora y fecha para cada muestreo; además de una red de conductos por donde pasa el aire que es impulsado por la bomba que viene integrada en el muestreador, ver Figura 19.



Figura 19. Menú de controles y sistema de extracción del MiniVol. Ilustración tomada del manual de operación del muestreador de aire portable MiniVol Propiedad de AirMetrics. Disponible en: <u>http://www.airmetrics.com/downloads.html</u>

En la parte superior del equipo, se coloca un cabezal donde se fijan filtros de 47 mm de diámetro para capturar partículas según el corte aerodinámico, PM<sub>2.5</sub> o PM<sub>10</sub>, véase Figura 20. En la imagen se muestra un cabezal y sus componentes. Los empaques de anillo tipo "O" son necesarios para evitar fugas durante la extracción del aire, un tema importante es la impactación de partículas, así que para el conector del impactador cilíndrico se le coloca una

grasa de alto vacío de la marca Corning<sup>®</sup> para aumentar la eficiencia de la colección de partículas.

Para el presente trabajo, se empleó el cabezal de corte de partículas de 2.5 µm. Los medios de muestreo fueron de cuarzo y teflón, y se colocaron independientemente en cada MiniVol, es decir, uno de ellos con un filtro de cuarzo y el otro con un filtro de teflón.



Figura 20. Cabezal de MiniVol. En la imagen se muestra un cabezal y sus Componentes. Ilustración tomada del manual de operación del Muestreador de aire portable MiniVol propiedad de AirMetrics: http://www.airmetrics.com/downloads.html

Por su parte, el INECC realizó dos campañas, la primera de una semana en los sitios de Santa Catarina, San Bernabé y San Nicolás, del 12 al 19 de

octubre de 2014, con el objetivo de instalar los equipos de muestreo y capacitar al personal del SIMA y a un servidor en la recuperación de la muestra y el uso de los equipos. En este periodo, el INECC desarrolló una calendarización, ver Anexo A, para que el muestreo iniciara a las 11:00 h ± 1h cada 48 horas a partir del lunes 13 de octubre. La segunda campaña se llevó a cabo del viernes 24 de octubre de 2014 hasta el 18 de diciembre, con una frecuencia de seis días y con una duración de muestreo de 48 horas. Por último, nuestro punto de medición comenzó en octubre de 2014 y concluyó en marzo de 2015.

#### 3.2.2 Equipo de medio volumen: Jet Slit Air Sampler

Para la segunda y tercera etapa, se utilizó un muestreador Slit Jet Air Sampler de origen japonés, ver Figura 21. El flujo de operación de este equipo es de 30 L/min y se programó para una acumulación de muestra de aire cada 24 horas. El panel de operación que tiene el equipo es utilizado para la configuración de los muestreos, también cuenta con datos de temperatura, presión atmosférica y flujo de operación que se almacenan en una memoria SD, ver Figura 22.



Figura 21. Muestreador Slit Jet Air Sampler instalado en la estación Obispado del SIMA.



Figura 22. Panel de operación del Air Sampler.

El Jet Slit Air Sampler<sup>®</sup> cuenta con dos cabezales, así como dos portafiltros independientes que fraccionan el ingreso de partículas por su tamaño, PM<sub>2.5</sub> y en PM<sub>10</sub>, ver Figura 23. El aire ambiente es transportado a lo largo de cada cabezal y conducido hasta el portafiltros, después se filtra según la fracción del corte y, por último, el gas muestra sale del equipo.



Figura 23. Cabezales tipo cascada para la fracción PM<sub>2.5</sub>.

Este equipo fue proporcionado por el INECC y se instaló el 16 de diciembre de 2014 en el Centro del AMM en la estación Obispado del SIMA con adecuadas condiciones de seguridad y acceso; el 18 de diciembre recibí la capacitación para el manejo del equipo y realizar la campaña que terminaría hasta el 14 de marzo con una frecuencia de tres días por periodos de 24 horas, comenzando a las 00:00 horas.

En la Figura 24 se muestra la instalación del equipo sobre la azotea del CICFIM. Este equipo se utilizó para obtener muestras que fueron analizadas tanto en morfología como en composición elemental. Los muestreos se realizaron del 14 al 29 de mayo de 2015.



Figura 24. Equipo Air Sampler sobre el edificio del CICFIM.

#### 3.2.3 Equipo de alto volumen: Thermo-Andersen con cabezal para PM<sub>2.5</sub>

El muestreador Thermo-Andersen de alto volumen (HiVol) utiliza un motor de succión entre  $1.3 - 1.7 \text{ m}^3$ /min y un voltaje de alimentación de 110 V. En la Figura 25 se presenta el equipo de muestreo con algunos accesorios. En a) se muestra el HiVol el cual se divide en dos partes: el cabezal, que selecciona partículas PM<sub>2.5</sub> mediante impactación inercial y el cuerpo del equipo en cuyo interior se ubican: el motor de extracción, un temporizador análogo y un graficador de tiempo y flujo; en b) se observa el motor que está instalado al interior del equipo y que está conectado con el soporte que tiene una malla que soporta a los filtros y con el graficador de tiempo y flujo y en c) se tiene una vista aérea el marco metálico o bastidor que sujeta los filtros al equipo.

El tiro inducido provoca la entrada de aire ambiente transportando el gas muestra a través de un mallado en forma rectangular. Un marco metálico o bastidor colocado sobre el mallado, soporta a un filtro que retiene partículas de hasta 0.1 µm de diámetro. Todo el sistema de filtración de partículas se cubre con un cabezal marca TISCH Environmental que permite el ingreso de partículas iguales o menores a 2.5 µm, ver Figura 26.



Figura 25. Equipo muestreador de alto volumen, HiVol Thermo-Andersen.



**Figura 26.** Cabezal PM<sub>2.5</sub> para equipo de alto volumen HiVol de la marca Tisch Environmental, Inc.

El cabezal del equipo permite el ingreso del aire ambiente a través de canales que se ubican debajo del soporte superior, después el aire se transporta hasta una cinta que contiene una grasa para detener el impacto de las partículas que viajan en las líneas de corriente del gas. Estas colisionan de manera que las más pequeñas son arrastradas hasta el filtro mientras que las más inerciales se quedan atrapadas en el montículo.

# 3.3 Filtros de muestreo para partículas PM<sub>2.5</sub>

Los medios de muestreo o filtros utilizados para la colección de partículas son un elemento principal para el análisis por microscopia. Esta sección incluye una breve descripción que se muestra en la Tabla 4 así como imágenes de los filtros colocados en a Figura 25.

#### TABLA 4

# CARACTERÍSTICAS DE FILTROS UTILIZADOS EN CADA MUESTREADOR

Muestreador	Diámetro/longitud	Tamaño de poro	Material	Marca
MiniVol	47mm	2 µm	Teflón	Pall <sup>®</sup>
Jet Slit Air Sampler	47mm	0.2 µm	Cuarzo	Pall <sup>®</sup>
HiVol	(8x10) in	0.2 µm	Cuarzo	Pall <sup>®</sup>
	(8x10) in	2 µm	Fibra de vidrio	Whatman <sup>®</sup>

El filtro que se muestra en la parte superior de la Figura 27 se utiliza en el equipo HiVol y tiene longitudes de 8 x 10 in (20.32 x 25.40 cm), para los

muestreos se emplearon materiales de cuarzo y fibra de vidrio. Por otra parte, los filtros de geometría circular que vienen en la parte inferior se utilizaron en los equipos MiniVol y Air Sampler, el diámetro de cada uno es de 47 mm (1.85 in) y los materiales son de teflón (izquierda) y cuarzo (derecha).





Figura 27. Filtros para muestreo.

#### 3.4 Gravimetría y caracterización de partículas

En esta sección se describirá el equipo utilizado en el Laboratorio de Acondicionamiento y Pesaje de Filtros del INECC para la masa total de partículas en la fracción PM<sub>2.5</sub> en filtro; así también, la metodología para la separación de las partículas impactadas en los filtros muestreados, estos filtros se enviaron desde la CDMX una vez obtenida la concentración, se prepararon, mediante técnicas destructivas, los viales para el análisis de caracterización elemental y físico de las partículas que fueron observados mediante microscopia SEM y TEM.

# 3.4.1 Masa de material colectado en filtro

Para la cuantificación de la masa, las muestras colectadas en los filtros de teflón, cuarzo y fibra de vidrio de los equipos se analizaron mediante gravimetría para determinar la concentración de las partículas suspendidas en aire ambiente. El pesaje de los filtros se realizó en el Laboratorio de Acondicionamiento y Pesaje de Filtros del INECC, empleando una balanza analítica CAHN C-35, con una resolución mínima de 0.000001 g y una precisión de ±0.0000005 g, según el procedimiento interno para bajo volumen (PT-APF-01). El método y procedimiento en el laboratorio incluyó lo siguiente:

- i. Etapa de acondicionamiento: durante un tiempo de 24 horas antes y después del muestreo a condiciones controladas de temperatura de (23 ± 2)
  °C y humedad relativa de (50 ± 5) %H;
- ii. Ionizador de aire: se usó el ionizador de aire y tapete específicos para eliminar las cargas electrostáticas para el manejo de los filtros;
- iii. Calibración: efectuada por un laboratorio acreditado, la verificación de la balanza se realizó con pesas calibradas trazables clase E1;
- iv. Blanco analítico: se utilizó el 5% de los filtros como blancos de laboratorio;
- v. Cálculo de la concentración: una vez que se calculó la masa total se relacionó con el volumen de flujo de muestreo para obtener la concentración de partículas.

# 3.4.2 Método de remoción de partículas depositadas sobre la matriz del filtro

Para extraer las partículas desde el medio de muestreo se utilizó un ultrasonido Bransonic<sup>®</sup> 1510R-MTH para agitar tubos de polipropileno Corning<sup>™</sup> y una centrifuga Hamilton Bell VanGuard V6500, ver Figura 28; la metodología empleada se muestra a continuación.

#### Metodología 1

 i. Se tomó un filtro con muestra introduciendo las pinzas por la muesca que tiene la caja Petri. Se debe de tener cuidado de no dañar su integridad y tomarlo por un extremo, de preferencia por el anillo de vinil que protege al teflón, o para el caso de cuarzo, por el extremo que no contenga partículas. Para el caso de los filtros de HiVol, se recortaron circunferencias de 10 cm de diámetro, esto para el material de cuarzo.

- ii. Se colocó el filtro en un tubo de 15 ml. El tubo debe de contener agua desionizada o alcohol isopropílico para evitar la adición de iones o cargas electrostáticas. Se instaló en un vaso de precipitado con agua para después colocarlo en un soporte universal y que éste no entre en contacto con la superficie en vibración del equipo Bransonic.
- iii. Se vertió agua en el ultrasonido hasta el nivel que se indica y se dejó la muestra por una hora. Después se colocó en la centrifuga Hamilton Bell por una hora.
- iv. Una vez terminada la hora, se tomó 5 ml de muestra suspendida en el líquido con una pipeta Pasteur. Es importante que la muestra extraída este colocada al borde de los 15 ml.
- v. El procedimiento anterior será la primera corrida. Para asegurar que el material más pequeño sea capturado, se recomendó que tres corridas deberían realizarse para obtener un total de cuatro tubos.
- vi. Al finalizar las corridas, se tomaron 3 ml de cada tubo para vaciarlas en viales y después se realizaron los análisis mediante SEM y TEM.

**Nota:** Para la caracterización se utilizaron las muestras generadas por la corrida 4.

Metodología 2

- i. Se tomó un filtro con muestra, cuidando la sujeción con las pinzas, se recomienda que ingresen por la muesca que tiene la caja Petri. Se debe de tener cuidado de no dañar su integridad y tomarlo por un extremo, de preferencia por el anillo que protege al teflón, o para el caso de cuarzo, por el extremo que no contenga partículas. Para el caso de los filtros de HiVol, se recortarán circunferencias de 10 cm de diámetro, esto para el material de cuarzo.
- ii. Se colocó el filtro en un vaso de precipitado con alcohol isopropílico (1 ml), sin el uso de un tubo y se sujetó con un soporte universal del mismo modo que en la Metodología 1.
- iii. Una vez dentro del ultrasonido Bransonic, se dejó por cuatro horas.
- iv. Por último, se tomó muestra en suspensión lo más próxima a 1 ml con una pipeta Pasteur y se depositó en un vial para después llevarla a su estudio.



**Figura 28.** Ultrasonido Bransonic<sup>®</sup> 1510R-MTH y centrifuga Hamilton Bell VanGuard V6500.
# 3.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (*Scanning Electron Microscopy*, por sus siglas en inglés, SEM)

La microscopia electrónica ha sido una técnica sustancial en el análisis de materiales. Hay diversos modos de señal que permiten la interacción de los electrones con la superficie de la muestra, para este trabajo utilizamos un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL modelo JSM-6490LV para obtener imágenes de partículas muestreadas en Cd. Universitaria, ver Figura 29.

Aunque el MEB es una herramienta muy conocida y utilizada en distintos laboratorios de caracterización de materiales, haremos una discusión de sus componentes y la manera en la cual trabaja para obtener micrografías; del mismo modo, la detección de señales mediante energía dispersiva de rayos X es uno de los mecanismos que se han trabajado para análisis de constituyentes químicos y su funcionamiento será incluido en esta sección.



Figura 29. Microscopio electrónico de barrido, MEB.

Un MEB está constituido por una columna que en su interior posee un cañón de electrones, lentes, bobinas, la región de la muestra y detectores de señales, éste último conectado a una interface de computadora para visualizar las imágenes en un monitor, ver Figura 30.

Como se ilustra en la Figura 30, para el caso de una fuente termoiónica, la generación de calor de un material conductor producirá que lo electrones de la última capa de valencia ganen energía suficiente para escapar de su posición. Para este caso, las fuentes pueden ser filamentos de Tungsteno (W) y cristales de LaB<sub>6</sub>.



Figura 30. Diagrama esquemático de los componentes de un MEB. (Adaptado de:<u>http://nau.edu/cefns/labs/electron-microprobe/glg-510-class-notes/instrumentation/#Wehnelt</u>).

Ahora bien, como los electrones han sido desprendidos de una forma noorganizada, es necesario que se enfoquen en un solo lugar. Para lograr lo anterior, se envuelve al filamento con un cilindro de Wenhelt, que tendrá un voltaje negativo de -200 V hasta -300 V con respecto del filamento, así se tiene un campo electrostático repulsivo que dirige la emisión del filamento hasta la abertura de salida del Wenhelt.

El flujo de electrones puede ser expresado por la ecuación de Richardson-Dushman, la cual describe la densidad de corriente emitida por un filamento incandescente

$$J = AT^2 e^{-\left(\frac{E_w}{kT}\right)}$$

donde A es la corriente del material ( $60 A \cdot cm^{-2} \cdot K^{-2}$  para el caso del Tungsteno) y  $E_w$  es la función de trabajo (aproximadamente, 4.5 eV para el caso del Tungsteno).

Una vez que los electrones han dejado el sistema filamento-Wenhelt, se encuentran hasta un ánodo circular con un orificio al centro. El voltaje del ánodo tiene un rango de +1 hasta +50 keV. Las diferencias entre los voltajes del cátodo y el ánodo permiten que el potencial electrostático acelere a los electrones. Este mecanismo que se ha mencionado es vital para condensar y enfocar con precisión al haz de electrones.

Las lentes que interactúan con el haz, deflectan y orientan a los electrones para enfocarlos a la muestra.

Algunas propiedades básicas de la MEB:

- Debido a que los electrones deben de llegar libre de impurezas o partículas ajenas a la muestra, el sistema está al vacío con una presión de 10<sup>-6</sup> Torr y para una mejor resolución de la emisión deberá de ser de 10<sup>-7</sup> Torr.
- Las señales obtenidas a partir de la interacción del haz de electrones con los electrones del metal que recubre la muestra, ver Figura 31, y que son las utilizadas para este trabajo son:

- Rayos X característicos, que son generados por la excitación de los electrones de las capas internas.
- Electrones retrodispersados, los cuales son dispersiones elásticas o inelásticas hacia afuera de la superficie de la muestra.
- Electrones secundarios, que son expulsados desde la superficie del objetivo por la interacción inelástica de la muestra con el haz primario.



Figura 31. Colisión entre el haz de electrones y la muestra.

El choque entre electrones primarios con la muestra genera diversas señales, en este caso se muestra un diagrama de tres de ellas: electrones retrodispersados, electrones secundarios y rayos X. Estos últimos dispersan energía característica del compuesto del cual está contenida la muestra. La intensidad de la señal dependerá de las características presentes en la observación de la muestra. Para que se tengan buenos resultados es necesario

cubrir las muestras con un metal conductor, que por lo regular es Au, para evitar cargas electrostáticas que evitarían visualizar una imagen.

Para esta parte se utilizó un depositador de partículas de Au Denton Vacuum Desk V, ver Figura 32, que reducirá el daño que pueda provocar el haz de electrones sobre la muestra, incrementará las emisiones de electrones secundarios e incluso, minimizaría la carga en muestras que no sean conductoras.



Figura 32. Depositador de partículas de Au Denton Vacuum Desk V.

A continuación, se presenta la metodología utilizada para este trabajo para el uso del MEB.

- Se cortó un trozo de cinta conductora de Cu que fue colocada a un fijador de muestras (*holder*).
- De los viales obtenidos en el ultrasonido y la centrífuga, se tomó con una pipeta Pasteur 2 ml de muestra, ésta deberá de tener ya sea agua desionizada o alcohol isopropílico.

- Se colocó una gota sobre el fijador, cuidando que no se pierda muestra por los alrededores.
- Los fijadores fueron instalados en la cámara del depositador de partículas de Au.
- Las muestras permanecieron dentro del equipo hasta haber llegado a una presión de 0.050 Torr de vacío. La corriente eléctrica de trabajo del depositador fue de 28 mA.
- Por último, se instalaron en la cámara del MEB.

Una vez realizado el ejercicio anterior, se procedió a la observación en el microscopio y se analizó el contenido de cada gota colocada sobre la cinta conductora.

# 3.4.4 Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS, por su nombre en inglés *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*) a través de SEM

En la técnica anterior, hemos visto que un haz de electrones es acelerado mediante un sistema de cátodo-ánodo. Ahora por el efecto fotoeléctrico sabemos que un metal desprende electrones si este es calentado a altas temperaturas, éste mismo efecto es provocado sobre la muestra o espécimen a analizar.

Como el haz llega a cierta velocidad (esto dependerá del voltaje de aceleración), los electrones interaccionan con la muestra, es decir, colisionan con materia aparentemente constante, tal y como se muestra en la Figura 33.



Figura 33. Interacción de los electrones sobre una muestra.

Una muestra que colisiona con electrones de alta energía emite rayos-X, véase Figura 34, que pueden detectarse con la ayuda de un espectrómetro de energía dispersiva en diferentes niveles energéticos. Existen dos tipos de rayos-X debidos a colisiones inelásticas del haz de electrones con átomos de la muestra:

- Rayos-X característicos, los cuales se forman cuando el haz incide hasta los electrones de las capas internas de los átomos.
- ii) Rayos-X continuos (*Bremsstrahlung*), cuando los electrones interactúan con el núcleo de los átomos.



Figura 34. Proceso de excitación de electrones en capas internas al núcleo.

El resultado de la interacción fotón-electrón es propicio para la generación de un análisis químico de la muestra, a esta técnica se le llama Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos-X (EED). Los elementos que pueden ser detectados abarcan desde el Berilio (Be) hasta el Uranio (U), aunque existen instrumentos que son equipados para elementos con Z<10.

La técnica de microscopia electrónica de barrido incluye una sonda para microanálisis y que contiene un detector para rayos-X, así que es posible determinar la composición de elementos con MEB. Aunque se ha comentado que las muestras necesitan de un recubrimiento conductor para proveer un camino para el flujo de electrones incidentes hasta tierra física, en un análisis de EED no se tendrán problemas en cuantificar al elemento sobre la muestra, que por lo general es oro (Au). También existe otra técnica llamada microscopia electrónica de transmisión (MET) que también puede ser utilizada.

Las condiciones para la elaboración de los espectros de rayos-X son mostradas en cada micrografía. En la sección de resultados se discute el análisis pertinente para cada una de ellas.

# 3.4.5 Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X (XRF, por su nombre en inglés *X-Ray Fluorescence Spectroscopy*)

El equipo Epsilon 3-XLE de PAN Analytical<sup>®</sup> fue usado para desarrollar el análisis elemental desde el Carbono (C) hasta el Americio (Am) con un rango de concentración de sub-ppm hasta 100% y se encuentra en el Instituto de Ingeniería Civil en el Departamento de Caracterización de Materiales. Las condiciones de trabajo para el estudio fueron: 50.0 kV a 0.300 mA, ver Figura 35.

Un análisis de fluorescencia de rayos-X será utilizado para determinar la composición química de las partículas contenidas en un filtro. Para la detección de elementos presentes se colocará el filtro integro de un diámetro de 47 mm en la base del cabezal del equipo, después será bombardeado con haces de

100

electrones para producir fotones de alta energía, rayos X, y poder cuantificar la concentración (%). Después de realizar un barrido (*scanning*), el fenómeno de fluorescencia ocurrirá cuando el electrón incida hasta el orbital K y una vez que ocurra la colisión, el electrón que se encuentra en el orbital saldrá dispersado de su posición. La transición entre orbitales producirá fluorescencia de rayos-X que será característico según el elemento contenido en la muestra.



Figura 35. Espectrómetro de energía dispersiva de fluorescencia de Rayos X.

# 3.4.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por su nombre en inglés *Transmission Electron Microscopy*)

El microscopio electrónico de transmisión opera de modo semejante que el microscopio electrónico de barrido con la diferencia de que el haz de electrones principales se transporta a través de la muestra. Esto garantiza que la muestra es analizada a escalas nanométricas. Por su parte el MEB tiene una resolución hasta de 500 nm, pero con resultados no tan claros como con un MET.

Para esta investigación se utilizó el microscopio HITACHI HT 7700, ver Figura 36, instalado en el Laboratorio Nacional de Nanotecnología del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) Campus Chihuahua. El MET cuenta con un sistema EXALENS, un voltaje de operación de 40-120 kV, una resolución espacial máxima 0.14 nm y está equipado con EDS.



Figura 36. Microscopio electrónico de transmisión para nanomateriales.

### 3.5 Medición de variables meteorológicas

Para los muestreos realizados, se utilizaron sensores para la medición de la temperatura, humedad relativa, presión barométrica y la dirección y magnitud de la velocidad del viento. Todos estos sensores meteorológicos están ubicados en el municipio de San Nicolás de los Garza al noreste del estado de Nuevo León, ver Figura 37. Se contactó al personal del SIMA para generar la solicitud de los datos por cada sensor, cada uno de ellos aporta información horaria asociadas a los días que se hicieron los muestreos. Todos los sensores son de la marca MetOne Instruments, INC.



Fecha y Hora del Reporte de Calidad del Aire: domingo, 27 de marzo de 2022 a las 17:00 hrs.

Figura 37. Estación San Nicolás del SIMA.

A continuación, se presenta información técnica de cada uno de ellos.

#### 3.5.1 Sensor de temperatura y humedad relativa

Entre las variables meteorológicas a medir se encuentra la temperatura, la cual tiene su origen a partir de la cinética de las moléculas que existen en la atmósfera. Está cinética, que está asociada a una forma de energía, se desarrolla de acuerdo con la cantidad de calor presente en las moléculas y es precursor del movimiento del aire, así este movimiento es debido a una diferencia de temperaturas. Por otro lado, la medición de la temperatura dependerá de la energía cinética promedio de los átomos que componen a las moléculas de las partículas<sup>1</sup>.

Otra de las variables consideradas en esta Tesis es la humedad relativa. La humedad relativa es la razón de la cantidad de vapor de agua en condiciones actuales en el aire con respecto a la máxima cantidad de vapor de agua requerida para la saturación a condiciones de temperatura y presión barométrica. En otras palabras, si consideramos un volumen de aire delimitado por una parcela (condiciones actuales), se puede decir que este volumen tiene un contenido de agua, sin embargo, puede acumularse más hasta alcanzar una saturación (capacidad), esto es

$$HR = \frac{Contenido \ de \ vapor \ de \ agua}{Capacidad \ de \ vapor \ de \ agua}$$

En términos de presión en el volumen de la parcela de aire, la humedad relativa es una razón de la presión de vapor de agua actual entre la presión de saturación del vapor de agua<sup>1</sup>, es decir

$$HR_{\%} = \frac{Presión \ actual \ de \ vapor}{Presión \ de \ saturación \ de \ vapor} \times 100\%$$

Para la medición de la temperatura y la humedad relativa se usó un microprocesador con alta precisión, codificado con la matrícula 083E, ver Figura 38. El sensor de humedad relativa tiene un rango de respuesta de 0% hasta 100%, para estos fines, la respuesta es lineal y libre de sufrir alteraciones en las lecturas causadas por las temperaturas o la histéresis del material.

Por otra parte, el sensor de temperatura está constituido por un termistor que tiene un compósito de tres elementos que al igual que el sensor de humedad

relativa, tiene una respuesta lineal que cubre un rango desde -50 °C hasta +50 °C, para su uso en exteriores se sugiere que se utilice un protector de radiación solar, ver Figura 39.



Figura 38. Sensor de temperatura y humedad relativa.



Figura 39. Protección de radiación solar de placas de aluminio.

## 3.5.1.1 Especificaciones técnicas del sensor 083E

En la siguiente tabla, se presentan las especificaciones técnicas del instrumento de medición para la humedad y temperatura. La información se obtuvó del manual de operación del fabricante Met One Instruments, INC, <u>www.metone.com</u>.

### TABLA 5

## CARACTERÍSTICAS Y DATOS TÉCNICOS DEL SENSOR 083E

Especificaciones generales	
Alimentación eléctrica	10 a 18 V <sub>CD</sub> @ <5 mA
Dimensiones	Longitud: 8.5 in (21.59 cm)
	Diámetro: 0.75 in (1.91 cm)
Sensor de humedad relativa	
Modelo	083E
Elemento de detección de HR	Capacitor polimérico de película delgada
Rango	0% a 100%
Tiempo de respuesta	10 s con 2 m/s de aspiración
Precisión	±2.0%
Salida	0 – 1 VCD Estándar
Sensor de temperatura	
Sensor	Termistor
Rango	-50 °C hasta +50 °C (-58 °F hasta 122 °F)
Precisión	±0.10 °C (0.18 °F)
Tiempo de respuesta	10 s con 2 m/s de aspiración
Precisión	±2.0%
Salida	Resistiva

### 3.5.2 Presión barómetrica

La presión barométrica es el resultado de la medición de la presión del aire en una región determinada. La presión del aire es la fuerza ejercida por las moléculas del aire sobre un área específica, esta variable nos indica como es la circulación de las líneas de corriente del viento, así como los centros de alta y baja presión en la atmósfera, las cuales también está relacionadas con el transporte de los contaminantes<sup>1</sup>. El instrumento de medición que se utiliza para cuantificar está magnitud física se llama barómetro; para este trabajo de investigación, la medición de la presión barométrica la realiza el sensor 092 de la compañía MetOne Instruments, INC, veáse Figura 40. Este sensor mide la presión atmosférica absoluta que se convierte en una señal de voltaje y que es mostrada en un ordenador.



Figura 40. Sensor de presión atmosférica.

### 3.5.2.1 Especificaciones técnicas del sensor 092

En la Tabla 6 se presentan las características técnicas del sensor 092. La información se obtuvó del manual de operación del fabricante Met One Instruments, INC, <u>www.metone.com</u>.

## TABLA 6

# CARACTERÍSTICAS Y DATOS TÉCNICOS DEL SENSOR 092

Especificaciones generales	
Rango	600 - 1,100 hPa (17.72 a 32.48 inHg)
Elevación	Nivel del mar hasta 10,000 ft (3,048 m)
Resolución	0.1 hPa
Rango de operación en base a la temperatura	-40 °C a +55 °C (-40 °F a 131 °F)
Drasisión	±0.35 hPa @ 20 °C (68 °F)
Precision	$\pm 1.0$ hPa ( $\pm 0.03$ inHg) dentro del rango
Características eléctricas	
Salida análoga	0-1, 0-2, 0-2.5 o 0-5 V <sub>CD</sub>
Salida digital	RS-232, RS-485 & SDI-12
Protocolo de la salida digital	ASCII Modo terminal RTU para RS-232 y RS-485
Alimentación	10 mA @12 VCD
	6-16 VCD
Características físicas	
Masa	8.8 oz (250 g)
Dimensiones	4.72x3.14x2.16 in (120x80x55 mm)

### 3.5.3 Magnitud y dirección de la velocidad del viento

El viento es una de las variables que interviene de forma directa en el transporte de los contaminantes, ya que los desplaza de acuerdo a su dirección y magnitud. Met One Instruments, INC. Tiene dos sensores que miden de forma independiente la magnitud o rapidez y la dirección del viento los cuales se llaman: anemómetro y veleta y tienen como código: 014A y 024A, respectivamente, ver Figura 41 y Figura 42.



Figura 41. Sensor de medición de la dirección del viento.



Figura 42. Sensor de medición de la magnitud de la velocidad del viento.

## 3.5.3.1 Especificaciones técnicas de los sensores 014A y 024A

De acuerdo al fabricante, las especificaciones técnicas, físicas y eléctricas

de cada sensor se resumen en la Tabla 7.

## TABLA 7

## CARACTERÍSTICAS Y DATOS TÉCNICOS DE LOS SENSORES 014A Y 024A

Especificaciones generales del sensor 014A		
Rango	0-135 mph (0-60 m/s)	
Detección de inicio de la medición	1.0 mph (0.45 m/s)	
Precisión	±0.25 mph (±0.11 m/s)	
Constante de distanciamiento	Menor que 14.8 ft (4.5 m) de la cazoleta	
Rango de operación	-50 °C a +70 °C (-58 °F a +158 °F)	
Características eléctricas		
Contacto	10 mA máx	
Características físicas		
Masa	11 oz (0.31 kg)	
Acabado	Aluminio anodizado	
Especificaciones generales del se	ensor 024A	
Rango	0° - 360°	
Detección de inicio de la medición	1.0 mph (0.45 m/s)	
Precisión	±5°	
Distancia de retardo	Menor que 5 ft (1.5 m)	
Razón de amortiguamiento	0.25 (veleta de Aluminio)	
Potenciómetro	MIL-PRF-39023	
Rango de operación	-50 °C a +70 °C (-58 °F a +158 °F)	
Características físicas		

Masa	
Acabado	

2 oz (0.45 kg) Aluminio anodizado

## 3.6 Bibliografía

[1] Ahrens, C. Donald. Essentials of Meteorology: An Invitation to the Atmosphere, 6th. Ed. Brooks/Cole, Cengage Learning. (2010).

## **CAPÍTULO 4**

### **RESULTADOS Y DISCUSIONES**

El presente capítulo muestra los resultados obtenidos mediante la experimentación, de forma resumida, a lo largo de este apartado se analizarán los diámetros de partícula, así como las distribuciones de frecuencias agrupadas por diámetro para dos regiones: la micrométrica y la nanométrica. Después, se expondrán los resultados de la composición elemental para una selección de filtros obtenidas con la ayuda de la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X.

### 4.1 Distribución de diámetros por partícula

Para la elaboración de los histogramas, se obtuvieron imágenes a través de SEM y TEM, y con la ayuda del software IC Measure V2.0.0.286 se cuantificaron los diámetros para cada una de las partículas seleccionadas.

Una vez obtenidos los diámetros, se utilizó Origin 2020<sup>®</sup> para la elaboración de las distribuciones.

A manera de ejemplo, en la Figura 43, se presenta la medición del diámetro para una partícula colectada en un filtro de cuarzo con IC Measure. Para cuantificar el diámetro se genera una circunferencia que rodee a la partícula, aunque estás no serán esféricas en la mayoría de los casos, se debe de asegurar que la circunferencia la encierre por completo; como se puede observar en la ilustración, la partícula no es esférica y no presenta una forma definida, desde una vista superior se aprecian distintos relieves, es decir, no tiene una uniformidad en su exterior. También se visualiza una forma triangular, pero esto es relativo a la referencia actual ya que es probable que tenga otra forma si se observará desde otro ángulo.

La partícula tiene una circunferencia  $c_p=18.31 \ \mu m$ , un área  $A_p=26.68 \ \mu m^2$  y un diámetro  $d_p=5.83 \ \mu m$ , aunque para los fines de esta tesis únicamente se trabajará con el diametro  $(d_p)$ . El diámetro utilizado para generar los histogramas se conoce como diámetro geométrico<sup>1, 2</sup>.



Figura 43. Diámetro para una partícula de aerosol.

Las consideraciones para el diámetro geométrico y para este trabajo de tesis son las siguientes:

- El alcance de visualización de una partícula está limitado a un solo plano, esto implica que la forma física real no está contemplada en las mediciones.
- 2. A pesar de la mejor aproximación para el diámetro geométrico, las partículas presentan apilamientos que fueron detectados a simple vista y con ayuda de IC Measure, esto puede observarse en la Figura 44, en donde las tres áreas seleccionadas muestran contornos a desnivel. Estos apilamientos pueden deberse a colisiones inelásticas producidas en la partícula, ya que la colección en el sitio de muestreo y el tratamiento de

la muestra en laboratorio son dos razones que debemos de tener en cuenta para las distintas formas presentadas.



Figura 44. Relieve de una partícula obtenida en filtro.

3. La idealización esférica o circular con la que se trabajan las distribuciones para las magnitudes de los diámetros fue debido a la limitación que se tuvo para la medición de cada partícula dentro de las imágenes obtenidas en SEM y TEM, ya que la resolución es una variable que afecta el diámetro real o equivalente.

Tomando lo anterior como base, se presentan a continuación los resultados obtenidos para las partículas filtradas con los equipos en la fracción fina.

En la Figura 45 se evidencia el material particulado obtenido a partir del depósito de la gota en el vial. Cada punto negro amorfo representa una

partícula y como se aprecia, cada una de ellas no presenta un tamaño equivalente. La imagen presenta el material particulado a una escala de 100 µm, en este caso las partículas fueron suspendidas en alcohol etílico absoluto. Se pueden observar algunas fibras de cuarzo del filtro.



Figura 45. Micrografía generada del filtro Q-029/13 de 8x10in.

Se ha trabajado con imágenes similares para obtener las partículas más definidas y poderlas medir con la ayuda de *software*. Para esta parte y de forma cuidadosa se han generado diámetros con la finalidad de poder obtener la longitud característica y así realizar los histogramas. El resultado de estas mediciones se muestra en las Figuras 46 y 52.

#### 4.1.1 Distribución de diámetros en la escala micrométrica

En la Figura 46 se presenta un histograma de frecuencias utilizando el programa SPSS Statistics de IBM<sup>®</sup>, en su versión de prueba, para una muestra de 666 partículas que fueron observadas mediante microscopía electrónica de barrido. En este histograma se graficó la frecuencia de mediciones de los datos contra la longitud característica por cada partícula que para efectos geométricos corresponde a un diámetro. Entre las longitudes características que fueron medidas, se cuantificaron magnitudes que van de 0.25 hasta 8.92 µm, la frecuencia máxima se encuentra entre 1.5 y 2.0 µm con el 13% de los datos. Dentro del gráfico, se ha superpuesto una curva de distribución normal cuya media es de 2.461 µm y la desviación estándar de 1.213 µm, estos valores son mostrados en la Tabla 8.



Figura 46. Histograma para longitudes características de 666 partículas.

#### TABLA 8

## ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA PARA LAS LONGITUDES CARACTERÍSTICAS EN MICRÓMETROS

		Estadístico	Error
Media		2.461	0.0470
95% Confianza de la media —	Lím inf	2.369	
	Lím sup	2.553	
Mediana		2.210	
Varianza		1.472	
Desviación estándar		1.213	
Dato mínimo		0.25	
Dato máximo		8.92	
Rango		8.67	
Simetría		1.690	0.095
Factor de forma		4.971	0.189

Cómo puede observarse, en el histograma no se presentó una simetría relacionada con la curva normal, ya que la frecuencia máxima de los datos de las barras en color verde no coincide con la curva superpuesta, esto significa que existe un sesgo porque la distribución de los datos no es simétrica. Para nuestro caso, el sesgo es positivo, esto significa que existen datos atípicos que están localizados más allá de las cotas de la curva normal, esto también puede revisarse en la distribución en donde a partir de 7 µm se presentaron mediciones. Relacionado con el tema de la simetría, nuestra distribución

presentó un valor de 1.690 con un error de 0.095. En términos de la forma, el valor fue de 4.971 con un error de 0.189.

La distribución de los datos de las partículas medidas permiten analizar el comportamiento del impactor, es decir, del dispositivo que selecciona los diámetros o longitudes características que no sean mayores de 2.5 µm. Para hacer una evaluación en la recuperación del material particulado, se realizó una prueba de normalidad llamada Kolmogorov-Smirnov con la herramienta SPSS Statistics de IBM<sup>®</sup>, la cual esta condicionada para muestras poblacionales mayores o iguales a 50 datos. La prueba emitió un resultado no satisfactorio para el nivel de significancia del 95%, ya que se obtuvó un valor de 6.57x10<sup>-21</sup> el cual es mucho menor que 0.05 y, por lo tanto, los datos no pueden ser distribuidos mediante un comportamiento normal.

Por último, presentamos la gráfica de Q-Q (del inglés, *Quantil-Quantil*) en la Figura 47 que muestra la relación entre los valores normales esperados y los valores observados. Dentro de los valores observados, pueden detectarse los valores de 0.25 µm y 8.92 µm que corresponden al mínimo y máximo, respectivamente. Cómo se muestra en la gráfica, debido al fallo en la prueba de normalidad, los datos no tienen una relación lineal.

119



Figura 47. Gráfica de Q-Q para la verificación de la prueba de normalidad.

Entre las morfologías obtenidas en los muestreos, en la Figura 48, se observan formas cúbicas cuyos elementos químicos presentes son el carbono (74.5%), el calcio (17.0%), el cobre (5.90%), el silicio (1.50%), el magnesio (0.60%) y el sodio (0.50%); una estimación del volumen para (a) es de  $V_a = (1.95 \times 1.14 \times 1.42) \,\mu\text{m} = 3.16 \,\mu\text{m}^3$ , mientras que para el cubo (b) es de  $V_b = (1.26 \times 0.954 \times 1.25) \,\mu\text{m} = 1.50 \,\mu\text{m}^3$ . Sobre la base de la figura, donde están depositadas las partículas, se encuentra la cinta de cobre y también se observan fibras del filtro. Las formas presentadas en está micrografía muestran otros volúmenes aparentes como el caso de un posible prisma hexagonal por debajo del cubo definido en (a).



Figura 48. Micrografía obtenida del material colectado sobre el filtro Q-0038/14.

En la Figura 49 se observa un conjunto de cubos, en donde la acumulación de elementos con geométricas variadas permite justificar la gran cantidad de emisiones primarias, y posiblemente secundarias, existentes sobre las fibras del filtro. Para este caso los elementos con más presencia son el calcio (39.1%), el cobre (9.10%) y el silicio (6.50%), lo cual coincide con la estructura cristalina típica de los metales que es cúbica a escalas arriba de 5 nanómetros y en este caso tamaños micrométricos. En esta imagen no solamente se muestra una sola partícula sino un aglomerado de diversas formas y tamaños, a simple vista se tienen elementos más definidos hacia la parte superior mientras que está definición se pierde hacia la región inferior. Sobre las partículas se observan microfibras residuales.



Figura 49. Conjunto de morfologías cúbicas obtenidas con el filtro Q-0038/14.

En la Figura 50 podemos ver otra acumulación de elementos que conforman a la partícula, para este filtro se utilizó el muestreador Jet-Slit Air Sampler, a pesar de la gran cantidad de pequeñas contribuciones sólidas, los elementos que prevalecen son el calcio (25.9%), el carbono (22.9%) y el silicio (1.4%).



Figura 50. Micrografía obtenida del filtro Q47-089/15.

Las partículas presentan diferentes morfologías, aunque en su mayoría cúbicas, en la Figura 51 se observan formas parecidas a estrellas que tienen una semejanza con algunas partículas sintetizadas en laboratorios de nanotecnología; en esta misma imagen se pueden detectar distintas magnitudes. La muestra fue obtenida con una pecera que contenía 3 burbujeadores para captar partículas, el objetivo era permitir que la explosión de cada burbuja logrará captar partículas para despositarlas en la superficie del líquido. Ese día los burbujeadores funcionaron durante 24 horas.



Figura 51. Material particulado presente en una muestra de agua superficial contenida en una pecera con burbujeadores.

En las formas revisadas anteriormente existen bajas dimensionalidades que pueden estar incluidas en la región nanométrica, por esta razón, se realizaron estudios con microscopio de transmisión para revisar estas bajas dimensiones del material obtenido en los muestreos.

#### 4.1.2 Distribución de diámetros en la escala nanométrica

En este apartado se muestra evidencia del material observado en la dimensión nanométrica, hasta este momento se han realizado discusiones a escalas micrométricas. Los resultados que serán presentados muestran magnitudes más pequeñas que 100 nm.

Para la distribución de la Figura 52 se obtuvieron diámetros geométricos en la escala nanométrica para 46 partículas. Se puede resaltar que existen partículas ultrafinas, ya que están presentes los modos nucleativos y de Aitken. Las mediciones se realizaron para un filtro de cuarzo, Q47-089/15, que fue muestreado por el equipo Jet-Slit Air Sampler en la azotea del CICFIM. El equipo se programó el día 15/05/2015 y su operación fue durante 24 horas. Las condiciones de muestreo y meteorológicas, así como químicas se presentan más adelante.

La distribución presenta evidencia de partículas con longitudes y geometrías dispersas, el dato mínimo fue de 8.07 nm y el dato máximo fue de 83.1 nm. La media fue de 43.18 nm y la desviación estándar de 20.70 nm, los cuales se muestran en la Tabla 9. La distribución fue realizada con SPSS Statistics de IBM<sup>®</sup>.

Para esta distribución, no se realizaron pruebas de normalidad debido a que el equipo de selectividad de longitudes únicamente estaba para 2.5 µm,

124

además, las partículas nanométricas fueron extraídas con equipo de laboratorio y no a través de un equipo de monitoreo ambiental.



Figura 52. Histograma para longitudes características de 46 partículas.

## TABLA 9

## ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA PARA LAS LONGITUDES CARACTERÍSTICAS EN NANÓMETROS

		Estadístico	Error
Media		43.18	3.0521
95% Confianza de la media Lím	Lím inf	37.030	
	Lím sup	49.325	
Mediana		45.700	
Varianza		428.502	
Desviación estándar		20.70	
Dato mínimo		8.07	
Dato máximo		83.1	

Rango	75.0	
Simetría	-0.188	0.350
Factor de forma	-0.833	0.688

La imagen de la Figura 53 fue tomada con TEM, esta imagen muestra fracciones de corte aerodinámico en la región ultrafina, además, es posible obtenerse algunos diámetros a partir de un análisis de imágenes. Para este trabajo de Tesis lo que se realizó fue una edición mediante contraste para enfocar algunas partículas y tener una medición representativa. Cabe señalar que a estas escalas la medición es más complicada porque las longitudes tienen un error más alto, ya que la resolución de la partícula comparada con la calibración de la magnitud que aparece debajo de la imagen puede ser distinta, pero aún así los diámetros fueron aproximados a la longitud característica que presentaba la partícula.



Figura 53. Conjunto de partículas ultrafinas.
Un caso morfológico interesante se obtuvo en la Figura 54 y la Figura 55, porque estas formas tienen algunas partículas en su interior, algunas de ellas fueron obtenidas para poder realizar una contribución significativa a la distribución de diámetros para estas escalas. También decimos que para este caso, la morfología de la partícula es aproximada a un decágono.



Figura 54. Partículas obtenidas en el muestreo del filtro Q47-089/15.



Figura 55. Estructura a nanoescala de dos partículas de aerosol.

Es importante mencionar que en la composición química el elemento dominante es Carbono (88.66%), ver Tabla 10. Otro de los elementos que está presente en mayor porcentaje es el cobre con un 6.40%.

### TABLA 10

Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
СК	88.66	96.21
ОК	2.32	1.89
Si K	0.82	0.38
Cu K	6.40	1.31
In L	1.79	0.20
Total	100.00	

# COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ESPECTRO 1 DE LA FIGURA 55

### 4.2 Composición química por elementos

En esta sección se discutirán los resultados obtenidos de la composición elemental de las partículas que fueron analizadas por técnicas de microscopia y de fluorescencia de rayos X. En cuanto a las condiciones meteorológicas, se presentarán variables como la temperatura promedio, humedad relativa, presión barométrica, magnitud y dirección de la velocidad, esto con la finalidad de complementar los resultados químicos presentes en el filtro el día o días del muestreo. Por último, se presentarán los histogramas de concentración por peso porcentual de los elementos presentes en las partículas sólidas que fueron filtradas.

## 4.2.1 Condiciones del estudio y composición elemental para el filtro T47-0238/14

El filtro T47-0238/14 fue muestreado en la azotea del CICFIM los días 11 al 13 de noviembre de 2014 con el MiniVol A3 propiedad del INECC, ver Tabla 11. Como observación, la matrícula del filtro T47 se refiere a que la superficie hilada o fibrosa es de teflón y tiene una geometría circular cuyo diámetro es de 47 mm. En esa tabla, se reporta la fecha del estudio, que para el caso del muestreo con MiniVol es para dos días de captación de muestra a un flujo de extracción de 5 L/min; la clave del MiniVol y la batería que son de control interno para el INECC, la fracción o corte de tamaño de partícula que puede ser de 10 µm o 2.5 µm, el tipo y número del filtro en donde T47 ya se expresó anteriormente y 0238/14 es un código para control interno del INECC; tiempo de muestreo que debe de ser para 48±1 hrs y, por último, el contador de horas integrado en el equipo para verificar la cantidad de tiempo del muestreo.

Los datos meteorológicos, ver Tabla 12, fueron tomados de la estación NE-San Nicolás del SIMA que se ubica a unos 5 km del punto de muestreo y la rosa de vientos de la Figura 56 fue realizada con el software WR Plot V8.0.2 de Lakes Environmental®. Los datos meteorológicos registrados son valores promedio medidos durante el día o días del muestreo, para este caso del 11/11/2014 al 13/11/2014. Para la velocidad del viento se registró la magnitud promedio en la Tabla 12, además, se generó un grafico de la rosa de los vientos donde se representa en un plano las coordenadas polares de las direcciones asociadas con la dinámica del viento en ese punto de medición. Lo que se está visualizando son las magnitudes de la rapidez presentes durante las horas en que se realizó el muestreo y su dirección. En la escala que se observa en la región inferior derecha, se puede evidenciar que la magnitud predominante está entre 2.10 - 3.60 m/s, lo cual es coherente con el promedio que se muestra tanto en la misma rosa de vientos como en la Tabla 12.

Es importante aclarar que en la rosa de los vientos se presentan dos fechas distintas, una se trata del monitoreo en las horas que se colocaron los equipos de extracción de aire ambiente: *Start Date* 11/11/2014 y *End Date* 13/11/2014, mientras que la otra es la fecha de su elaboración: *Date* 13/06/2020. Además, se muestra un acumulado de 49 horas de medición y una rapidez promedio de 2.35 m/s.

### TABLA 11

Fecha de muestreo	Clave de MiniVol	Clave de batería	Fracción (µm)	Tipo y número de filtro	Tiempo de muestreo (48±1 hrs)	Contador (hrs)
11/11/2014 13/11/2014	A3	B40	2.5	T47-0238/14	09:38 – 10:01	48.38

### DATOS DEL MUESTREO PARA EL FILTRO T47-0238/14

## TABLA 12

# CONDICIONES METEOROLÓGICAS PARA EL FILTRO T47-0238/14

Fecha de muestreo	Temperatura promedio (°C)	Humedad relativa (%)	Presión barométrica (mmHg)	Magnitud de la velocidad del viento (m/s)
11/11/2014 13/11/2014	12.7±6.2	72±9	723.6±3.8	2.4±0.6



Figura 56. Rosa de los vientos para los días 11 al 13 de noviembre de 2014.

La composición química del material se obtuvo mediante la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva con el uso del Microscopio de Barrido Electronico sobre la muestra de partículas colectada en el filtro T47-0238/14, las cuales dieron como resultado la concentración de los elementos presentes en la

superficie de la muestra seleccionada. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 13.

En la Tabla 13 se observan diferentes concentraciones elementales presentes en las particulas examinadas. En la primera fila se ubican los elementos químicos, después están los porcentajes obtenidos con Espectrocopia de Energía Dispersiva, en donde al final de cada una de las filas, se muestra el total normalizado al 100%. Siguiendo hacia abajo, se localiza la variable, S<sub>%</sub>, la cual representa la suma de la concentración por cada elemento, y por último, está T<sub>S%</sub>, que es la suma de la concentración por cada elemento normalizada al 100%.

### TABLA 13

## COMPOSICIÓN ELEMENTAL PARA LA MUESTRA DE PARTÍCULAS DEL FILTRO T47-0238/14

	Cu %	Fe %	Si %	AI %	Ca %	CI %	K %	Na %	C %	N %	0 %	Total %
	5.42	0.200	3.50	0.160	4.66	0.640	0.300	2.28	37.6	2.88	42.4	100
	13.6	0.00	14.7	0.300	0.0250	0.100	0.200	2.98	27.4	0.00	40.7	100
	57.8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.150	0.00	1.08	38.1	0.00	2.93	100
	0.00	0.00	0.00	0.400	20.9	0.00	0.00	0.00	30.3	0.00	48.4	100
S%	76.8	0.200	18.2	0.860	25.6	0.890	0.500	6.33	133	2.88	134	400
Ts%	19.2	0.050	4.55	0.215	6.39	0.222	0.125	1.58	33.3	0.720	33.6	100

En la misma Tabla 13 se puede evidenciar, que después del carbono y el oxígeno, el cobre se encuentra en mayor porcentaje, con un 19.2%, continuando con el calcio con un 6.39%.

En la Figura 57 se presenta la distribución de la concentración elemental de una muestra de partículas obtenidas a partir del filtro T47-0238/14. En esta distribución se evidencia claramente la mayor presencia de los elementos: oxígeno, carbono y cobre, en proporciones menores se tiene al silicio, calcio y sodio y en muy bajas concentraciones al cloro, aluminio, potasio y fierro.

Finalmente, en la Figura 58 se muestra la morfología de una partícula, la cual aparentemente es esférica, sin embargo, esto es relativo ya que únicamente se aprecia un solo plano normal al observador. La longitud del diámetro geométrico para esta partícula es de 3.28 µm y presenta al menos 4 relieves a distinto nivel.



Figura 57. Composición elemental por peso para el filtro T47-0238/14.



Figura 58. Evidencia de material particulado en filtro.

## 4.2.2 Condiciones del estudio y composición elemental para el filtro Q-029/13

El equipo de alto volumen Thermo-Adersen fue programado para muestreo los días 03 al 04 de enero de 2015, para este caso fueron 24 horas continuas de extracción de muestra que paso por el cabezal fraccional de 2.5 µm, la identificación del filtro Q se refiere a que la superficie fibrosa es de cuarzo. Los datos del muestreo se presentan en la Tabla 14 en donde aparecen la fecha y el tiempo de operación del muestreo, que en términos de horas son de 24, caso distinto al MiniVol que eran de 48 horas. También aparece la marca del equipo, fracción de partícula, matrícula y número del filtro, hora de inicio y fin de la operación y el contador de horas.

En cuanto a los datos meteorológicos, los cuales se presentan en la Tabla 15, fueron obtenidos con la misma estación del SIMA, así como también la rosa de los vientos. Los datos y curva de calibración se muestran en el anexo B. En la Figura 59, vemos como los vientos presentan un comportamiento cruzado, es decir, que existe más contribución o carga de contaminantes hacia el norte, lo cual hace pensar que los contaminantes no tienden a ir hacia el sur o sureste donde se localiza el punto de muestreo, al menos en promedio para ese día, aunque cabe la sospecha de un estancamiento de las partículas. Adicionalmente, es necesario conocer la modelación atmosférica para saber la dinámica del viento, ya que las corrientes dependerán de factores rotacionales terrestres, ángulo de incidencia de la radiación solar, incluso, del perfil vertical daría un complemento significativo del tiempo de residencia de los contaminantes.

Semejante al apartado 4.3.1, se aclara que en la rosa de los vientos se presentan dos fechas distintas, una se trata del monitoreo en las horas que se colocaron los equipos de extracción de aire ambiente: *Start Date* 03/01/2015 y *End Date* 04/01/2015, mientras que la otra es la fecha de elaboración: *Date* es 13/06/2020. Además, se muestra un acumulado de 25 horas de medición y una rapidez promedio de 1.21 m/s.

#### TABLA 14

## DATOS DEL MUESTREO PARA EL FILTRO Q-029/13

Fecha de	Equipo	Fracción	Filtro y No.	Hora	Hora	Contador
muestreo		(µm)	de Filtro	inicial	final	(hrs)
03/01/2015	Thermo-	2.5	0 020/12	16.15	16.15	24
04/01/2015	Andersen	2.5	Q-029/13	10.15	10.15	24

## TABLA 15

Fecha de muestreo	Temperatura promedio (°C)	Humedad relativa (%)	Presión barométrica (mmHg)	Magnitud de la velocidad del viento (m/s)
03/01/2015 04/01/2015	11.2±4.0	77±18	725.3±3.5	1.3±0.9

# CONDICIONES METEOROLÓGICAS PARA EL FILTRO Q-029/13

En cuanto a la composición elemental encontrada en el material filtrado, se consideraron las partículas en las imágenes con mejor resolución para su análisis. La técnica utilizada fue EDS-SEM para poder generar la concentración por peso de los elementos; en la Tabla 16, se muestra un resumen de los resultados.



**Figura 59.** Rosa de los vientos para el muestreo de los días 03-04 de enero de 2015.

## TABLA 16

## COMPOSICIÓN ELEMENTAL PARA LA MUESTRA DE LAS PARTÍCULAS

	Cu %	Fe %	Si %	AI %	Ca %	CI %	K %	Na %	Total 1 %
	0.00	0.800	2.83	1.87	11.0	0.00	0.600	0.00	17.1
	0.00	2.78	4.51	2.36	3.45	0.00	0.738	0.00	13.8
	0.00	0.175	0.598	0.324	6.12	0.249	0.262	0.299	8.03
	0.00	2.85	0.610	2.38	13.3	0.300	0.110	0.300	19.9
	32.2	0.00	0.200	0.00	6.30	0.00	0.00	0.00	38.7
	39.0	12.9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	52.0
S%	71.2	19.5	8.75	6.93	40.2	0.549	1.71	0.599	150
Ts%	11.9	3.25	1.46	1.16	6.71	0.0915	0.285	0.100	24.9

## DEL FILTRO Q-029/13

	0 %	С %	S %	Ba %	Мо %	Mg %	Br %	Ti %	Total 2 %	Total C %
	46.3	36.6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	82.9	100
	41.7	42.7	1.59	0.213	0.00	0.00	0.00	0.00	86.2	100
	41.3	45.9	4.66	0.00	0.162	0.00	0.00	0.00	92.0	100
	40.5	37.7	0.580	0.00	0.150	0.200	0.960	0.0500	80.1	100
	24.8	36.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	61.3	100
	20.0	28.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	48.0	100
S‰	214	227	6.83	0.213	0.312	0.200	0.960	0.0500	450	600
Ts%	35.7	37.9	1.14	0.0354	0.0520	0.0333	0.160	0.00833	75.1	100

La Tabla 16 tiene una descripción similar a la presentada en la Tabla 13. En la primera fila se ubican los elementos químicos, después están los porcentajes obtenidos con Espectroscopia de Energía Dispersiva, en donde al final de cada una de las filas, se muestra el total normalizado al 100%. Siguiendo hacia abajo, se localiza, S<sub>%</sub>, la cual representa la suma de la concentración por cada

elemento, y por último, está  $T_{s\%}$ , que es la suma de la concentración por cada elemento normalizada al 100%. A diferencia de la Tabla 13, la Tabla 16 tiene una columna adicional titulada Total C % que corresponde a la suma de los dos totales de concentración: Total 1 % y Total 2 %.

Dentro de los resultados obtenidos, el carbono y el oxígeno con 37.9% y 35.7%, respectivamente, son los elementos que tienen una mayor concentración. Seguidos de estos elementos, el cobre, calcio y fierro tienen concentraciones de 11.9%, 6.71% y 3.25%, respectivamente. Estos tres elementos podemos decir que tienen una significancia asociada a procesos de fundición, del uso de suelo e incluso procesos de combustión incompleta. Estos procesos son responsables de emisiones dañinas para la salud de los seres vivos en el sentido que pueden llegar a formar compuestos con otros elementos más reactivos y que también se encuentren en suspensión.

Por otra parte, se encuentra el silicio (1.46%), aluminio (1.16%) y azufre (1.14%) cuya presencia se puede deber a emisiones vehiculares, y procesos de combustión incompleta. Los tamaños de estás partículas han propiciado la detección de otros elementos químicos como CI, K, Na, Br, Ba, Mo, Mg y Ti en concentraciones inferiores a 0.500%.

La partícula mostrada en la Figura 60 contiene algunos espectros generados por EDS-SEM y su composición elemental corresponde a la fila 4 de la Tabla 16. En la imagen, se pueden distinguir algunas marcas simbolizadas por "+"

junto con la leyenda "Spectrum nn" donde: nn corresponde a un identificador para cada espectro generado, para este caso la numeración es de 28 hasta 41. Como también se presenta sobre la partícula que tiene un diámetro geométrico de 10.93 µm, existen 14 espectros generados que fueron adicionados según la respuesta del detector de Espectroscopia de Energía Dispersiva, EED. Estos valores asociados a los espectros de referencia patrón por elemento del microscopio, son cuantificados y emitidos en un tabulador que informa al operador la concentración por espectro sobre la muestra. Para este caso, la existencia de lo elementos químicos puede visualizarse en la Tabla 16, presentada anteriormente.

La partícula de la Figura 60 carece de una forma definida, en realidad la forma de un aerosol no es necesariamente esférica, cuadrada, cilíndrica o calquier otra geometría "exacta", sin embargo, la razón de este estudio también es poder caracterizar una magnitud física que pueda ser comparable bajo una medida patrón obtenida con el microscopio que para el caso particular de está imagen fue de 5 µm y por está razón se definió el diámetro geométrico. Si se observa en la imagen, existen diferentes relieves, incluso aglomeraciones que resultaron de la interacción con otros elementos presentes en la troposfera. Por último, podemos decir que la descripción de la partícula en términos de composición es relativo en el sentido de la presencia precisa de los elementos en el espectro, ya que la interacción del haz de electrones con respecto a los

niveles orbitales pueden generar errores que son importantes poder cuantificar en el análisis de caracterización vía interacción electrón-electrón.



Figura 60. Partícula con un diámetro geométrico de 10.93 µm.

La distribución porcentual por peso de cada elemento se muestra en la Figura 61. En ella, el carbono y el oxígeno tuvieron más presencia comparado con la distribución de la Figura 57. Numéricamente escribiendo, se tiene una concentracion de 37.9% > 33.3% para el carbono, mientras que de 35.7% > 33.6% para el oxígeno. La presencia de oxígeno es una sospecha de que existen óxidos inorgánicos presenten en el filtro.



Figura 61. Composición elemental por peso para el filtro Q-029/13.

Una imagen de tres partículas se muestra en la Figura 62. Un punto importante es que las formas son irregulares y que miden menos de 5 µm. Recordemos que como se vio en la caracterización física, las imágenes mostradas solo son visibles en un plano y que es muy posible que con otros ángulos las formas pueden variar.



Figura 62. Evidencia de material particulado en filtro.

## 4.2.3 Condiciones del estudio y composición elemental para el filtro T47-0247/14

El filtro T47-0247/14 fue muestreado con el MiniVol 2196 propiedad del INECC. Los datos y condiciones meteorológicas del muestreo se presentan en las Tablas 17 y 18, respectivamente. La exposición de los datos recopilados son semejantes al de los obtenidos para el filtro T47-0238/14. La rosa de los vientos mostrada en la Figura 63 muestra más dispersión de las líneas de corriente lo cual hace pensar en una mezcla entre los contaminantes provenientes del noreste hacia el punto de muestreo del CICFIM-UANL. De la misma manera que se explicó anteriormente, las fechas que aparecen en el gráfico en la sección llamada *Data Period*, se refiere a los días en que se realizó el muestreo, es decir, *Start Date*, que es la fecha de inicio, fue el día 03 de enero de 2015 (03/01/2015) a las 16:00 hrs. *End Date* es la fecha de finalización, la cual fue el 05 de enero de 2015 (05/01/2015) a las 16:00 hrs. En el campo *Date*, aparece la fecha del 13 de junio de 2020 que corresponde a la fecha en que se realizó la rosa de vientos con WRPLOT View-Lakes Environmental® Software.

### **TABLA 17**

Fecha de muestreo	Clave de MiniVol	Clave de batería	Fracción (µm)	Tipo y número de filtro	Tiempo de muestreo (48±1 hrs)	Contador (hrs)
03/01/2015 05/01/2015	2196	B14	2.5	T47-0247/14	16:15 – 20:47	48.00

### DATOS DEL MUESTREO PARA EL FILTRO T47-0247/14

## **TABLA 18**

# CONDICIONES METEOROLÓGICAS PARA EL FILTRO T47-0247/14

Fecha de muestreo	Temperatura promedio (°C)	Humedad relativa (%)	Presión barométrica (mmHg)	Magnitud de la velocidad del viento (m/s)
03/01/2015 05/01/2015	10.8±3.3	74±14	728.8±4.5	1.6±0.9



**Figura 63.** Rosa de los vientos para el muestreo de los días 03-05 de enero de 2015.

En la gráfica de la Figura 64 se muestran los espectros generados por el equipo de Fluorescencia de rayos X. En la parte superior están las condiciones de cada uno de los escaneos efectuados con los haces de rayos X, de izquierda a derecha se presentan: Omnian (según el color para su distinción), el voltaje (kV), la corriente eléctrica (µA), el tipo de filtro (Ag, Al-50, Al-200, Cu-300, ninguno), el gas inerte (He), la duración del bombardeo (seg) y la incidencia de

electrones por unidad de tiempo (cps). En la gráfica también se observan diferentes espectros asociados a diferentes elementos químicos detectables en la muestra, los elementos ligeros como: aluminio, silicio, fosforo, cloro y azufre emiten rayos X-K<sub> $\alpha$ </sub> debido a las transiciones entre los orbitales L (n=2) - K (n=1).

Por otra parte, existen otros elementos como el fosforo, calcio, titanio, vanadio y fierro que fueron detectados con dos picos característicos, esto debido a las transiciones entre los orbitales L (n=2) - K (n=1) dando como resultado rayos X-K<sub> $\alpha$ </sub> y M (n=3) - K (n=1) dando como resultado rayos X-K<sub> $\beta$ </sub>. El dislocamiento producido por las colisiones entre los haces emitidos por el filamento del equipo y los contenidos en las partículas facilitaron la detección de los elementos químicos así como los compuestos señalados en la distribución de la Figura 65.

La distribución de elementos químicos fue obtenida a partir de las concentraciones medibles mediante la técnica no-destructiva de Fluorescencia de Rayos X, XRF (*X-Rays Fluorescence*, por sus siglas en inglés), está distribución se muestra en la Figura 65, donde el factor de normalización fue de 66.23 y el flujo de He fue de 0.70 l/min. Los resultados permiten observar que el trióxido de azufre, SO<sub>3</sub>, domina por encima del resto de los compuestos químicos con una concentración medida de 49.2%. El pentaóxido de difósforo, el óxido de calcio y el dióxido de silicio con 20.2%, 11.6% y 9.96%, respectivamente, sobresalen después del trióxido de azufre. En esta ocasión se

evidencia la presencia del vanadio con una concentración de 0.051%, el cual no se había visto antes durante los resultados. La presencia de óxidos en los compuestos químicos permite corroborar el alto peso del oxígeno en los resultados anteriores.



Figura 64. Rayos X K<sub> $\alpha$ </sub> y K<sub> $\beta$ </sub> de los Elementos Detectados en la Muestra.



Figura 65. Composición elemental por peso mediante XRF.

## 4.2.4 Condiciones del estudio y composición elemental para el filtro Q47-089/15

En esta última sección de los resultados, la colección de muestra fue obtenida utilizando el Jet Slit Air Sampler, para ello se tomó el filtro Q47-089/15 cuya membrana es de cuarzo y con un diámetro de 47 milímetros, este equipo es de origen japonés y está a cargo del Dr. Akira Mizohata, quien lo dejó a prestámo al INECC para ser instalado en el CICFIM. Durante esta tercera campaña de muestreos llevada a cabo en mayo de 2015, se seleccionó el filtro muestreado el día 15 del mismo mes. Las condiciones del estudio se muestran en la Tabla 19 en donde podemos observar la fecha del muestreo, el equipo, la

fracción de filtrado, el filtro y número, la hora de inicio y fin y el contador. El equipo operó durante 24 horas.

Las condiciones meteorológicas medidas durante el periodo de 24 horas se presentan en la Tabla 20, al igual que en los otros muestreos, se reportaron las condiciones promedio para cada una de las variables.

Para el caso de la rosa de los vientos, ver Figura 66, se ve una dirección predominante hacia el norte del oeste, de manera que las partículas tuvieron una dinámica pobre hacia la dirección de la fuente de extracción. De la misma manera que se ha discutido con anterioridad, la fecha de inicio de muestreo *Start Date* fue el 15/05/2015 a las 00:00 horas y la fecha de finalización *End Date* fue el 15/05/2015 a las 23:00 horas, mientras que la elaboración del gráfico fue el día 13/06/2020 con WRPLOT View-Lakes Environmental® Software, por esa razón las fechas no coinciden.

La rosa de los vientos muestra un vector de velocidad resultante asociado a un segundo cuadrante, en este espectro de magnitudes se tienen velocidades que van de 0.50 m/s hasta 5.70 m/s y a pesar de que el punto de ubicación de los equipos estaba hacia el Sur, no se evidencian condiciones de viento frecuente hacia esa dirección, entonces las condiciones para esas horas son predominantemente vientos en calma, los cuales pueden mantener la suspensión de partículas con un tiempo de residencia mayor.

# **TABLA 19**

## DATOS DEL MUESTREO PARA EL FILTRO Q47-089/15

Fecha de	Equipo	Fracción	Filtro y No.	Hora	Hora	Contador
muestreo		(µm)	de Filtro	inicial	final	(hrs)
15/05/2015 15/05/2015	Jet Slit Air Sampler	2.5	Q47-089/15	00:00	23:59	24

## TABLA 20

# CONDICIONES METEOROLÓGICAS PARA EL FILTRO Q47-089/15

Fecha de	Temperatura	Humedad	Presión	Magnitud de la
muestreo	promedio	relativa	barometrica	velocidad del viento
	(°C)	(%)	(mmHg)	(m/s)
15/05/2015	25 5±3 5	79+16	717 1+1 0	2 2+1 2
15/05/2015	20.0±0.0	10±10	/ I/. I±1.0	2.311.2





Una vez reconocidas las condiciones del muestreo así como las variables meteorológicas, el siguiente paso es discutir las distribuciones de las composiciones por elementos químicos, las cuales están presentadas en las Figuras 67 y 68. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X mediante microscopia electrónica de barrido (EDS-SEM, por sus siglas en inglés) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X mediante microscopia de transmisión (EDS-TEM, por sus siglas en inglés).

En esta sección, los resultados de la concentración por elemento están asociados a la presencia de nanopartículas atmosféricas, por una parte están las partículas incluidas en el modo fino (µP) y por el otro el ultrafino (nP), ver Figura 67 y Figura 68. Las distribuciones mostraron una variedad de elementos, sin embargo, algunos no estaban presentes en ambas técnicas de medición. Los elementos medidos en la técnica de SEM-EDS fueron: O, C, Cu, S, Na, Ca, Cl, K, Si, N, Al, Mg y Ti; por otra parte, para la técnica de TEM-EDS se detectaron: C, O, Cu, Si, Fe, Na, Cl, Ca, Ba, K, S, Ti. Los elementos se colocaron de mayor a menor, de acuerdo al peso obtenido en el detector del microscopio.

Los resultados presentan que existen diferencias entre las concentraciones obtenidas en la muestra; por ejemplo, para el caso del azufre, una presencia de 4.967% con la técnica de SEM-EDS mientras que con TEM-EDS fueron 0.09444%, para el silicio se tuvo 0.5252% con SEM-EDS y 13.66% con TEM-EDS. Otro es el caso del fierro que para SEM-EDS no se evidenció una concentración, pero sí para el caso de TEM-EDS con 10.28%; el cobre, por otra parte, tuvo concentraciones muy similares, con SEM-EDS fueron 13.93% y para TEM-EDS se midieron 14.71%.

El bario aparece en la técnica de TEM-EDS con una concentración de 0.2467% mientras que para SEM-EDS no fue detectado, al igual que el magnesio que para SEM-EDS se evidenciaron 0.008336%, pero ninguna presencia de éste usando TEM-EDS. Otro de los elementos que aparece en los resultados es el titanio, que a pesar de tener un bajo porcentaje, aparece en las dos técnicas de medición (SEM: 0.008336% y TEM: 0.01067%).



Figura 67. Composición elemental para el filtro Q47-089/15 utilizando SEM-EDS.



Figura 68. Composición elemental para el filtro Q47-089/15 utilizando TEM-EDS.

# 4.4 Bibliografía

- [1] Baron, P. A. & Willeke, K. Aerosol measurement: principles, techniques, and applications. 2ed. Ed. John Wiley and Sons. (2001).
- [2] Morrow, P. E. Deposition and retention models for internal dosimetry of the human respiratory tract. Health Phys. 12:173, (1966).

# **CAPÍTULO 5**

### CONCLUSIONES, PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

### 5.1 Distribución de diámetros

Una de las dificultades que se presentaron en la distribución de diámetros fue la medición de la longitud característica por partícula; como se sabe, los aerosoles son pequeños fragmentos de materia que crecen según sus procesos físicoquímicos hasta un tamaño determinado por sus constituyentes o reacciones con sus vecinos. A pesar de las diferentes morfologías presentadas, el diámetro geométrico fue una solución para poder cuantificar y comparar cada longitud.

Las consideraciones importantes que fueron determinadas para obtener el diámetro geométrico justifican la obtención de la magnitud característica en el sentido en que las partículas están dispuestas en 2D y es complicado poder examinar su estructura física real, y a pesar que se comenta que solo es una aproximación, consideramos que debería de hacerse un estudio más profundo de las características superficiales para poder obtener factores de forma o coeficientes que integren el análisis estructural de cada región.

Por otra parte, un estudio dinámico permisible para las líneas de corriente en el flujo del fluido, bajo la idea de una geometría esférica debido a la simplificación con la que trabajan las ecuaciones de la mecánica de fluidos, consideramos que una adecuación a estas condiciones reales de trabajo sea introducida para analizar las soluciones mediante simulaciones para correlacionar con curvas de eficiencia y evaluar la impactación inercial, ya que esta sección donde ocurre la separación de partículas repercute directamente con la muestra obtenida en la colección del material particulado durante el trabajo de campo.

#### 5.2 Distribución de diámetros en la escala micrométrica

Como se comentó anteriormente, el impactor es un dispositivo que tiene la capacidad de seleccionar material de aerosol con longitudes iguales o más pequeñas que 2.5 µm. Este dispositivo tiene una eficiencia que está basada en el número de Reynolds y el número de Stokes y que tiene un comportamiento de una función escalón. En la distribución de diámetros lo que notamos es que el impactor, de tipo inercial, no tiene una buena eficiencia porque en los resultados no deberían de presentarse longitudes por arriba de 2.5 µm, esto hace pensar que la colección del aerosol no está únicamente gobernada por el filtro, sino por factores asociados con el arrastre dentro del plato de impactación, la tasa de flujo, incluso con la altura entre el plato y el acelerador.

La acumulación de partículas a la izquierda del diámetro nominal de 2.5 µm que se observa en la Figura 40, se origina porque en la dinámica de las líneas de corriente que impactan en el plato por debajo del acelerador permite que aquellas que tengan un diámetro menor que 2.5 µm puedan depositarse por encima de aquellas que ya están colocadas sobre las fibras del filtro, además este hecho fue para nosotros una primera sospecha para la detección de partículas con magnitudes nanométricas. Una de las áreas de oportunidad en la dinámica de fluidos que nos ha resultado de interés es la de analizar el flujo extractivo a la que operan equipos ambientales para poder mejorar las selectividades y observar la presencia de flujos potenciales y turbulentos. Obtener los perfiles de velocidad, presión y vorticidad son complementos para entender lo que está ocurriendo dentro del impactor inercial.

La prueba de Kolmogorov-Smirnov puede justificar los aspectos de mejora en la eficiencia que presenta la ingeniería del impactor en el equipo. Una significancia mayor a 0.05 sería una colección más contundente con respecto a la condición a la que se fabricó el muestreador y, por tanto, una caracterización más confiable.

Los histogramas mostrados en esta investigación son un acercamiento a una reproducibilidad y repetibilidad de futuros experimentos en el área de equipos de medición de aerosoles, sobre todo en el re-diseño de aceleradores, grasas de contención de partículas y dimensionalidades más reducidas de las muestras.

Algunas de las morfologías encontradas en las muestras fueron cúbicas, otras parecidas a estrellas; sin embargo, existieron formas no definidas de otras partículas que se depositaron en la membrana del filtro y a las cuales se les midió el diámetro geométrico. En esta región micrométrica, resulta interesante como hay materia de dimensiones pequeñas que vale la pena analizar.

#### 5.3 Distribución de diámetros en la escala nanométrica

El Jet Slit Air Sampler es un equipo que tiene cinco etapas de separación de partículas, el filtro Q47-089/15 se tomó porque estaba localizado en la quinta etapa y supusimos que tenía las magnitudes más pequeñas de la muestra de aerosol que se depositó sobre el filtro. Del mismo modo, como en la región micrométrica, se midieron diámetros considerando el concepto de diámetro geométrico, se cuidó que la calibración de la longitud característica fuera precisa, además, se realizó trabajo de contraste para identificar partículas, ya que hay efectos de borde difuso que son fuentes potenciales de error asociado al observador estaban presentes.

Un estudio sugerido sería el de comparar las muestras obtenidas con diferentes sistemas de impactación, como el MiniVol, HiVol y Jet Slit, ya que para este trabajo de Tesis solamente se analizó un filtro muestreado con Jet Slit. Actualmente, hay equipos que miden por otros principios físicos como ópticos y electrostáticos y pensamos que también sería de interés evaluar las

magnitudes depositadas en los filtros, preferentemente de cuarzo por su finura en la matriz.

Dado que el equipo de extracción de aerosol está escalado en micrómetros, no fue posible presentar pruebas de normalidad para revisar su eficiencia, porque para nosotros no sería razonable una distribución normalizada si no tendríamos un proceso de referencia para poder entender el comportamiento operacional.

En cuanto al material particulado analizado, se reportó una forma atípica de un compuesto de aerosoles que se mostró en la Figura 49, pensamos que se debió a un proceso químico secundario que originó esta morfología muy parecida a un  $C_x$ .

Con este apartado, se ha demostrado contundentemente la presencia de material ultrafino en el aerosol que se transporta en la troposfera de la Ciudad Universitaria de la Universidad Autónoma de Nuevo León utilizando un muestreador de aire ambiente mediante impactación inercial.

### 5.4 Composición química

Los muestreos realizados por equipos de extracción de aire troposférico: miniVol (mV), Jet-Slit Air Sampler (JSi) y hiVol (hV) impactaron muestra de partículas sobre las matrices con código: T47-0238/14 (mV), Q-029/13 (hV),

T47-0247/14 (mV), y Q47-089/15 (JSi) y mostraron presencia de diversos elementos químicos.

El estudio realizado con una duración de 48 horas para el filtro T47-0238/14 con 12.7±6.2 °C, 72±9 %H y 723.6±3.8 mmHg además de un perfil de velocidades con dirección al Sur con una magnitud de 2.4±0.6 m/s, es decir, hacia la UANL, mostró evidencia de Cu > Ca > Si > Na > Cl > Al > K > Fe. Las mayores concentraciones fueron para el Cu (19.2%) y Ca (6.39%) y son de origen mineral. El aluminio, fierro y potasio también lo son, pero creemos que pueden estar asociados a las fuentes fijas instaladas en industrias metalúrgicas y cementeras.

Para el caso del filtro Q-029/13 con un muestreo total de 24 horas y condiciones de  $11.2\pm4.0$  °C,  $77\pm18$  %H,  $725.3\pm3.5$  mmHg y un perfil de velocidades disperso en direcciones y con una magnitud promedio de  $1.3\pm0.9$  m/s, se obtuvieron Cu > Ca > Fe > Si > Al > S > K > Na > Br > Cl > Mo > Ba > Mg > Ti, las altas concentraciones de Cu (11.9%), Ca (6.71)% y Fe (3.25%) parecen indicar que la resuspensión de las partículas, tráfico vehicular, industrias fueron las causantes de su evidencia; sin embargo, un estudio complementario de trazadores y simulaciones del transporte puede dar más información del origen de las partículas sobre esa zona.

El filtro T47-0247/14 operado con equipo mV, al igual que el T47-0238/14, fue analizado con un equipo de fluorescencia de rayos X, el cual mostró la presencia de SO3 (49.2%), P2O5 (20.2%), CaO (11.6%) y SiO2 (9.96%). Las condiciones atmosféricas presentes esos días fueron: 10.8±3.3 °C, 74±14 %H, 728.8±4.5 mmHg y 1.6±0.9 m/s con una dirección dominante hacia el Noroeste.

Existe la sospecha durante el estudio acerca de la omisión de compuestos, porque en resultados anteriores se han mostrado otros elementos químicos que no se han incluido mediante XRF, además las partículas filtradas pueden presentar diferentes apilamientos resultado de la no uniformidad de la colección mediante extracción y por tanto muestra que podría no estar en contacto con los haces de electrones, incluso errores en la detección por efectos de corrientes parásitas entre la interfase partícula-haz de rayos X.

En Nuevo León, el SO2 es un compuesto químico que se ha medido con hasta el 97% en las emisiones de fuentes fijas, según el PROAIRE 2016-2025, y esto puede ser evidencia de que los compuestos asociados con el azufre provengan de emisiones del escape de automóviles, también de procesos de fundición, curado o tratamiento de lavadoras de piezas metálicas. No podemos descartar que la presencia del azufre ya sea en estado óxido o en una combinación con otros elementos, se encuentre en las partículas capturadas en la muestra.

Por último, el filtro Q47-089/15 fue muestreado con condiciones de 25.5 °C, 78±16, 717.1±1.0 mmHg y 2.3±1.2 m/s con una rosa de vientos predominante hacia el Noroeste. El estudio mostró la presencia de Cu > S > Na > Ca > Cl > K > Si > Al > Mg > Ti para la técnica de EDS-SEM mientras que Cu > Si > Fe > Na > Cl > Ca > Ba > K > S > Ti para la técnica de EDS-TEM. Las concentraciones más altas por técnica fueron: EDS-SEM: 4.97% para el azufre y EDS-TEM: 14.7% para el cobre. Al igual que los estudios anteriores, la presencia de estos elementos están asociadas al suelo de la región para el caso de Ca, Cu, Fe, Na y Si; mientras que el Al, S, Ba y Ti son emitidos por procesos de combustión.

Las diversas condiciones atmosféricas para cada uno de los estudios no afectaron la detección de elementos presentes en el sitio donde se realizaron las filtraciones de partículas, a pesar de las diversas técnicas fisicoquímicas y tratamiento de las muestras en el laboratorio.

### 5.5 Perspectivas y recomendaciones del estudio

La contaminación es una disciplina muy amplia que puede reunir grupos de investigación de todo el mundo en el desarrollo de estudios en materia orgánica o inorgánica, en fracciones gruesas, finas o ultrafinas, e incluso, en modelos de dispersión para la emisión de ciertos compuestos. Como parte de nuestra iniciativa y aportación a esta disciplina, quisimos comprobar de manera significativa nuestra hipótesis en donde se evidenció la existencia de partículas ultrafinas en la atmósfera respirable de la Ciudad Universitaria de la UANL.

Haber trabajado con aerosoles ha sido una contribución relevante para los estudios de contaminantes que se han realizado a escalas micrométricas, ya que esta tesis refuerza el análisis de las partículas en escalas que aún no se miden en Monterrey, N. L. y que son un área de oportunidad para la investigación en esta ciudad, en las Ciencias Atmosféricas y de la Salud.

Las diversas morfologías obtenidas en este trabajo son un detonante para la realización de diversos estudios en la región a escala nanométrica, que para efectos normativos aún no son tomados en cuenta por los organismos institucionales a nivel nacional. Además, este trabajo es una referencia en el área de equipos de captación de partículas por impactación inercial: MiniVol, HiVol y Jet-Slit Air Sampler los cuales son equipos que funcionan colectando partículas con un diámetro de corte aerodinámico de 2.5 µm. La presencia de partículas con diámetros aerodinámicos inferiores a los 100 nm fue un resultado contundente ya que fueron obtenidas sin la ayuda de un contador de núcleos de condensación o alguna otra implementación tecnológica innovadora; en términos físicos, desprendimos mediante vibración regulada a las partículas con una inercia reducida para poder retirarlas de las fibras de teflón o cuarzo.

Por otro lado, los resultados mostraron elementos químicos metálicos, metales alcalinos, metales de transición, elementos no metálicos en donde podemos decir que los orígenes de estos agentes son diversos, desde la orografía, tráfico vehicular, re-suspensión de partículas, industrias metalúrgicas, cementeras, caleras hasta algunas de fabricación de productos químicos como gases medicinales, bonos de carbono y jabones, sin olvidar la presencia del vanadio posiblemente emitido en refinerías.

A pesar de los resultados obtenidos, estamos convencidos que se deben de hacer análisis de propiedades físicas tales como la elasticidad, la termodinámica e interacciones con campos electromagnéticos. En cuanto a la no normalidad de los datos, un estudio con la distribución de Weibull es sugerido para detectar la posible falla en la operación de impactación del equipo. Debido a que el equipo tiene un caudal, también se debe de realizar un estudio del flujo del fluido en estos sistemas de colección de partículas para generar perfiles de velocidad y de presiones que puedan brindar una mejora a las curvas de eficiencia, y por tanto, una mejor colección en las partículas.
# APÉNDICES

# APÉNDICE A. CALENDARIZACIÓN DE MUESTREO EN CAMPO

Para la primera etapa, participé el 17 de octubre de 2014 dentro de la semana intensiva de capacitación. Ese día el personal de campo del INECC instruyó el uso de MiniVol<sup>®</sup> así como el llenado de las hojas de campo y registros correspondientes a cada muestreo. El 24 de octubre de 2014, el punto llamado: Ciudad Universitaria (CICFIM) contribuye con la medición de muestras utilizando dos equipos (MiniVol: con filtros de teflón y cuarzo) y un equipo Thermo-Andersen<sup>®</sup> de alto volumen (HiVol: con filtros de fibra de vidrio y cuarzo) el cual fue capacitado por personal de SIMA. Los consumibles de ambos equipos fueron donados por el INECC.

	OCTUBRE 2014 (Campaña MiniVol)								
L	Ма	М	J	V	S	D			
		1	2 Reunión previa a campaña con SIMA.	3 Reunión previa a campaña con SIMA.	4	5			
6	7	8	9 Envío de INECC a UANL de 11 cajas con 7 Minivol <sup>©</sup> y 8 baterías.	10 Arribo de Grupo de Trabajo de INECC a MTY.	11 Instalación de muestreo Minivol <sup>®</sup> en las estaciones Santa Catarina, San Bernabé y San Nicolás.	12 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.			
13 Semana intensiva de capacitación.	14 Verificación de muestreo. Preparación de	15 Semana intensiva de capacitación.	16 Verificación de muestreo. Preparación de	17 Semana intensiva de capacitación. Muestreo de 48h,	18 Verificación de muestreo.	19 Recolección y almacenamiento de filtro.			

Muestreo de 48h, inicio y paro a las 11 ±1 hr, en las estaciones Santa Catarina, San Bernabé y San Nicolás.	filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	Muestreo de 48h, inicio y paro a las 11 ±1 hr, en las estaciones Santa Catarina, San Bernabé y San Nicolás.	filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	inicio y paro a las 11 ±1 hr, en las estaciones Santa Catarina, San Bernabé y San Nicolás.		
20	21	22	23 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	24 Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48h, inicio y paro a las 11±1 hr, en las Estaciones Santa Catarina, San Bernabé y San Nicolás. * Incorporación a muestreos por parte de CICFIM con dos equipos MiniVol y un HiVol.	25 Verificación de muestreo.	26 Recolección y almacenamiento de filtro.
27	28	29 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	30 Recolección y almacenamiento de muestreo previo. Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48 h, inicio y paro a las 11±1 hr, en las estaciones Santa Catarina, San Bernabé, San Nicolás y CICFIM. (5)	31 Verificación de muestreo.		

	NOVIEMBRE 2014 (Campaña MiniVol <sup>®</sup> )							
L	Ма	М	J	V	S	D		
					1 Recolección y almacenamiento de filtros.	2		
3 Envío de filtros en hielera por paquetería de MTY a INECC.	4 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	5 Recolección y almacenamiento de muestreo previo. Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48h, inicio y paro a las 11±1 hr, en las estaciones Santa Catarina, San Bernabé, San Nicolás y <b>CICFIM. (5)</b>	6 Verificación de muestreo.	7 Recolección y almacenamiento de filtros.	8	9		
10 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente. Envío de hielera de INECC a MTY.	11 Recolección y almacenamiento de muestreo previo. Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48h, inicio y paro a las 11±1 hr, en las estaciones Santa Catarina, San Bicolás y <b>CICFIM. (5)</b>	12 Verificación de muestreo.	13 Recolección y almacenamiento de filtros.	14	15	16 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.		
17 Recolección y almacenamiento de muestreo previo. Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48h, inicio y paro a las 11±1 hr, en las estaciones Santa Catarina, San Bernabé, San Nicolás y <b>CICFIM. (5</b> )	18 Verificación de muestreo.	19 Recolección y almacenamiento de filtros.	20	21	22 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	23 Recolección y almacenamiento de muestreo previo. Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48h, inicio y paro a las 11±1 hr, en las estaciones Santa Catarina, San Bernabé, San Nicolás y <b>CICFIM.</b> (3)		
24 Verificación de muestreo.	25 Recolección y almacenamiento de filtros.	26 Envío de filtros en hielera por paquetería de MTY a INECC.	27	28 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	29 Recolección y almacenamiento de muestreo previo. Muestreo de 48h, inicio y paro a las 11±1 hr. en las estaciones Santa Catarina, San Bernabé, San Nicolás y CICFIM. (3)	30 Verificación de muestreo.		

	DICIEMBRE 2014 (Campaña MiniVol <sup>®</sup> )						
L	Ма	М	J	V	S	D	
1 Recolección y almacenamiento de filtros.	2	3 Envío de hielera de INECC a MTY.	4 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	5 Recolección y almacenamiento de muestreo previo. Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48 h, inicio y paro a las 11±1 hr, en las estaciones Santa Catarina, San Bicolás y <b>CICFIM.</b> (3)	6 Verificación de muestreo.	7 Recolección y almacenamiento de filtros.	
8	9	10 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	11 Recolección y almacenamiento de muestreo previo. Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48 h, inicio y paro a las 11±1 hr, en las estaciones Santa Catarina, San Bernabé, San Nicolás y CICFIM. (3)	12 Verificación de muestreo.	13 Recolección y almacenamiento de filtros.	14	
15 Envío de filtros en hielera por paquetería de MTY a INECC.	16 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	17 Recolección y almacenamiento de muestreo previo. Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48 h, inicio y paro a las 11±1 hr, en las estaciones Santa Catarina, San Bernabé, San Nicolás y CICFIM. (3)	18 Verificación de muestreo.	19 Recolección y almacenamiento de filtros.	20	21	
22 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente Envío de hielera de INECC a MTY.	23	24 Recolección y almacenamiento de muestreo previo. Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48 h, inicio y paro a las 11±1 hr, en CICFIM. (3)	25 Verificación de muestreo.	26 Recolección y almacenamiento de filtros.	27	28	
29 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	30 Recolección y almacenamiento de muestreo previo. Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48 h, inicio y paro a las 11±1 hr, en <b>CICFIM. (3)</b>	31 Verificación de muestreo.					

ENERO 2015 (Campaña MiniVol)								
L	Ма	М	J	V	S	D		
			1 Recolección y almacenamiento de filtros. Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo el mismo día. Envío de filtros en hielera por paquetería de MTY a INECC.	2 Verificación de muestreo.	3 Recolección y almacenamiento de filtros. Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo el mismo día.	4 Verificación de muestreo.		
			Recolección y almacenamiento de muestreo previo. Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48 h, inicio y paro a las 11±1 hr, en CICFIM. (2)		Recolección y almacenamiento de muestreo previo. Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48 h, inicio y paro a las 11±1 hr, en CICFIM. (2)			
5 Recolección y almacenamiento de filtros.	6	7	8	9 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	10 Recolección y almacenamiento de muestreo previo. Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48 h, inicio y paro a las 11±1 hr, en <b>CICFIM. (2)</b>	11 Verificación de muestreo.		
12 Recolección y almacenamiento de filtros.	13	14	15	16	17	18		
19	20	21	22	23	24	25		
26	27	28	29	30	31			

FEBRERO 2015 (Campaña MiniVol <sup>®</sup> )								
L	Ma	М	J	V	S	D		
						1		
2	3	4	5	6 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo. Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48 h, inicio y paro a	7 Verificación de muestreo.	8 Recolección y almacenamiento de filtros. Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.		

				las 11±1 hr, en CICFIM. (2)		
9 Recolección y almacenamiento de muestreo previo. Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48 h, inicio y paro a las 11±1 hr, en <b>CICFIM. (2)</b>	10 Verificación de muestreo.	11 Recolección y almacenamiento de filtros. Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	12 Recolección y almacenamiento de muestreo previo. Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48 h, inicio y paro a las 11±1 hr, en <b>CICFIM. (2)</b>	13 Verificación de muestreo.	14 Recolección y almacenamiento de filtros. Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	15 Recolección y almacenamiento de muestreo previo Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48 h, inicio y paro a las 11±1 hr, en <b>CICFIM. (2)</b>
16 Verificación de muestreo.	17 Recolección y almacenamiento de filtros. Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	18 Recolección y almacenamiento de muestreo previo Reemplazo de filtros nuevos e inicio de 48 h, inicio y paro a las 11±1 hr, en CICFIM. (2)	19 Verificación de muestreo.	20 Recolección y almacenamiento de filtros. Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	21 Recolección y almacenamiento de muestreo previo Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48 h, inicio y paro a las 11±1 hr, en CICFIM. (2)	22 Verificación de muestreo.
23 Recolección y almacenamiento de filtros. Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	24 Recolección y almacenamiento de muestreo previo Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48 h, inicio y paro a las 11±1 hr, en CICFIM (2)	25 Verificación de muestreo.	26 Recolección y almacenamiento de filtros. Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	27 Recolección y almacenamiento de muestreo previo Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48 h, inicio y paro a las 11±1 hr, en CICFIM (2)	28 Verificación de muestreo.	
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	MARZO 20	)15 (Campañ	a MiniVol)		
L	Ма	М	J	V	S	D
						1 Recolección y almacenamiento de filtros.
2	3	4	5 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo. Reemplazo de filtros nuevos e inicio de muestreo de 48 h, inicio y paro a las 11±1 hr, en <b>CICFIM. (2)</b>	6 Verificación de muestreo.	7 Recolección y almacenamiento de filtros.	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30	31		1			

En la segunda etapa, realicé 30 muestreos en la estación Obispado perteneciente a SIMA; personal del INECC capacitó y proporcionó consumibles para el uso de Jet Slit Air Sampler<sup>®</sup>.

	DICIEN	/IBRE 2014 (	Campaña Jo	et Slit Air Sa	mpler)	
L	Ма	М	J	V	S	D
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	16 Inicio de muestreos en Estación Obispado. Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	17 Recolección y almacenamien to de filtros. Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	18 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	19 Recolección y almacenamien to de filtros.	20 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	21 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.
22 Recolección y almacenamien to de filtros.	23	24 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	25 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	26 Recolección y almacenamien to de filtros.	27 Limpieza de cabezales, portafiltros y cambio de filtros de vidrio.	28 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.
29 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	30 Recolección y almacenamien to de filtro.	31 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.				

	ENERO 2015 (Campaña Jet Slit Air Sampler)							
L	Ма	M	J	V	Ś	D		
			1 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	2 Recolección y almacenami ento de filtros.	3 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	4 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.		
5 Recolección y almacenamiento de filtros.	6 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	7 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	8 Recolección y almacenamie nto de filtros.	9 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	10 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	11 Recolección y almacenamiento de filtros. Limpieza de cabezales, portafiltros y cambio de filtros de vidrio.		
12 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	13 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	14 Recolección y almacenami ento de filtros.	15 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	16 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	17 Recolección y almacenami ento de filtros.	18 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.		
19 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	20 Recolección y almacenami ento de filtros.	21 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	22 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	23 Recolección y almacenami ento de filtros.	24 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	25 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.		
26 Recolección y almacenamiento de filtros.	27 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	28 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	29 Recolección y almacenamie nto de filtros. Limpieza de cabezales, portafiltros y cambio de filtros de vidrio.	30 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	31 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.			

	FEBR	ERO 2015	(Campaña	Jet Slit Air S	ampler)	
L	Ma	М	J	V	S	D
						1 Recolección y almacenamiento de filtros.
2 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	3 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	4 Recolección y almacenami ento de filtros.	5 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	6 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	7 Recolección y almacenami ento de filtros.	8 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.
9 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	10 Recolección y almacenami ento de filtros.	11 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	12 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	13 Recolección y almacenamien to de filtros. Limpieza de cabezales, portafiltros y cambio de filtros de vidrio.	14 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	15 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.
16 Recolección y almacenamien to de filtros.	17 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	18 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	19 Recolección y almacenamie nto de filtros.	20 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	21 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	22 Recolección y almacenamiento de filtros.
23 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	24 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	25 Recolección y almacenami ento de filtros.	26 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	27 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	28 Recolección y almacenami ento de filtros. Limpieza de cabezales, portafiltros y cambio de filtros de vidrio.	

MARZO 2015 (Campaña Jet Slit Air Sampler)								
L	Ma	М	J	V	S	D		
						1 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.		

2 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	3 Recolección y almacenami ento de filtros.	4 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	5 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	6 Recolección y almacenamien to de filtros.	7 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	8 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.
9 Recolección y almacenamien to de filtros.	10 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	11 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	12 Recolección y almacenami ento de filtros.	13 Preparación de filtros para llevar a los sitios de muestreo al día siguiente.	14 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en estación Obispado.	15 Recolección y almacenamien to de filtros. Limpieza de cabezales, portafiltros y cambio de filtros de vidrio.
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30	31		•	•	•	

Las campañas fueron producto de la colaboración de las dependencias antes mencionadas. Para la Tesis analizaremos solamente los filtros con muestra colectada en Cd. Universitaria mediante los equipos: MiniVol y HiVol.

Tercera campaña de muestreos realizados en el edificio de CICFIM con el equipo Jet Slit Air Sampler.

MAYO 2015 (Campaña Jet Slit Air Sampler <sup>®</sup> )								
L	Ma M		JV		Ś	D		
				1	2	3		
4	5	6	7	8	9	10		
11	12	13	14 Colocación de filtros en portafiltros de equipo de muestreo. Instalación de pecera con burbujeadores.	15 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en azotea de CICFIM.	16 Recolección y almacenamiento de filtros. Limpieza de cabezales, portafiltros y cambio de filtros de vidrio. Colocación de filtros en portafiltros de equipo de muestreo. Retiro de pecera con burbujeadores.	17 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en azotea de <b>CICFIM</b> .		
18	19 No se realizó el muestreo.	20 Colocación de filtros en portafiltros de equipo de muestreo.	21 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en azotea de CICFIM.	22 Recolección y almacenamiento de filtros. Colocación de filtros en portafiltros de equipo de muestreo.	23 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en azotea de CICFIM.	24		
25	26 Limpieza de cabezales, portafiltros y cambio de filtros de vidrio. Colocación de filtros en portafiltros de equipo de muestreo.	27 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en azotea de <b>CICFIM</b> .	28 Recolección y almacenamiento de filtros. Colocación de filtros en portafiltros de equipo de muestreo.	29 Muestreo de 24 h, inicio y paro a las 00:00hr en azotea de CICFIM.	30	31		

# ANEXO B. CALIBRACIÓN DEL EQUIPO HIVOL

A continuación, se presentan los parámetros con los que se realizó la calibración del equipo de alto volumen de la marca Thermo-Andersen y la curva de los resultados mostrados en la Figura 1A.

Marca:	BGI		
Modelo:	NE		
No. DE SERIE:	12C		
Fecha de certificación:	14/09/2014		
Pendiente:	1.64		
Intersección:	0.049		
Coeficiente de correlación:	0.9847		

#### ESTÁNDAR DE TRANSFERENCIA

### CONDICIONES DE OPERACIÓN Y ESTÁNDARES

P <sub>a</sub> = Presión barométrica (mmHg):	719
T <sub>a</sub> = Temperatura ambiente (°C):	18
T <sub>1</sub> = Temperatura ambiente (K):	291
P <sub>std</sub> = Presión Estándar (mmHg):	760
T <sub>std</sub> = Temperatura Estándar (K):	298
Sitio muestreo:	UANL
No. Punto:	1
Ciudad:	San Nicolás

### DATOS GENERALES

Operador:	J. Heriberto Vélez Garza		
Fecha:	22/10/2014		
Hora:	17:36		
Muestreador:	HiVol		
Marca:	Thermo-Andersen		
NS:	1471		

DATOS DE CALIBRACIÓN PARA EL MUESTREADOR DE ALTO VOLUMEN									
Placa	∆H (inH2O )	GRAFICADOR			FLUJOS LEÍDOS DEL ESTÁNDAR DE TRANSFERENCIA				
		la (ft <sup>3</sup> /min )	lstd (ft <sup>3</sup> /min )	$\sqrt{\frac{\Delta H \times P_a \times T_{std}}{P_{std} \times T_1}}$	Qstd ORIFICIO (m³/min)	Qstd ORIFICIO (ft <sup>3</sup> /min)	Qa (m³/min)	Qa (ft³/min)	
1	11.80	64	62.00	3.381	2.032	71.742	2.097	74.052	
2	10.50	62	60.07	3.189	1.915	67.615	1.977	69.792	
3	9.80	60	58.13	3.081	1.849	65.287	1.908	67.388	
4	8.00	54	52.32	2.784	1.668	58.885	1.721	60.781	
5	5.90	47	45.53	2.391	1.428	50.420	1.474	52.044	
6	3.70	36	34.88	1.893	1.125	39.709	1.161	40.987	
FLUJO DE DISEÑ O		40	38.75		1.208				





Los resultados de la calibración muestran que el flujo y volumen de operación del equipo para el muestreo son de

$$Q_{op}$$
= 1.651 m<sup>3</sup>/min V<sub>op</sub>= 2,402.1 m<sup>3</sup>

# **RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO**

José Heriberto Vélez Garza

Candidato para el Grado de

Maestro en Ingeniería Física Industrial

Tesis: ESTUDIO DE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS CONTAMINANTES EN LA REGIÓN ULTRAFINA SOBRE LA CIUDAD UNIVERSITARIA DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN, SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO

Edad: 36 años

Campo de estudio: Ciencias Ambientales: Partículas ultrafinas de aerosoles

Biografía:

Nací en Monterrey, N.L. el 15 de marzo de 1987. Mis padres se llaman: José Omar Vélez Berlanga y Martha Alicia Garza Tamez

Educación:

Licenciado en Física egresado de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas en 2009.

Experiencia profesional:

1. Encuentros y congresos nacionales:

L Congreso Nacional de Física Del 29 de octubre a 2 de noviembre de 2007. Universidad Veracruzana, Boca del Río, Veracruz. Trabajo: Modelado de un tornado bajo condiciones controladas. Modo de exposición: Póster. LI Congreso Nacional de Física y II Congreso Latinoamericano de Física.

Del 20 al 24 de octubre de 2008. Universidad Autónoma de Zacatecas, Zacatecas, Zacatecas.

Trabajo: Morfología del órgano estridulador en *Atta mexicana*. (F. Smith, 1858) (Hymenoptera: Formicidae). Modo de exposición: Póster.

LI Congreso Nacional de Física y II Congreso Latinoamericano de Física.

Del 20 al 24 de octubre de 2008.

XLIV Congreso Nacional de Entomología del 28 de junio al 1 de julio de 2009. Hotel Crowne Plaza "Gran Faro", San José del Cabo, B. C. S. Trabajo: Morfología y análisis mecánico-ondulatorio en *Atta mexicana*.

(F. Smith, 1858) (Hymenoptera: Formicidae). Ponencia: Simultánea.

XVIII Congreso Mexicano de Meteorología. III Congreso Internacional de Meteorología del 10 al 13 de noviembre de 2009. Hotel Parnassus, Cancún, Quintana Roo.

Trabajo: Modelo de predicción a microescala de cambios en las variables atmosféricas a través de la comunicación acústica en *Atta mexicana*. (F. Smith, 1858) (Hymenoptera: Formicidae). Ponencia: Simultánea.

Encuentro Nacional sobre la Enseñanza de la Física en el Nivel Medio Superior del 23 al 26 de octubre de 2016, Ciudad de México. Casita de las Ciencias, DGDC-UNAM, Cd. Universitaria

2. Experiencia laboral

Jefe técnico y líder de proyecto en IZEI Aerolab, laboratorio de emisiones a la atmósfera acreditado ante la EMA (Entidad Mexicana de Acreditación, A. C.) con el certificado FF-1481-119/22 en métodos de medición de la SE-SEMARNAT y la Agencia de Protección del Ambiente de los Estados Unidos. Duración: 2016 - 2023.

https://catalogo.consultaema.mx:75/busqueda-laboratorios-de-ensayo

Coordinador de modelación y pronósticos de calidad del aire en la Agencia de Calidad del Aire de la Secretaría de Medio Ambiente del Gobierno de Nuevo León. Duración: Actual

 Docente de tiempo parcial en la Academia de Física de la Preparatoria
de la UANL a partir de marzo de 2016.
Docente de tiempo parcial en la Academia de Ciencias Exactas de la Facultad de Ciencias Biológicas a partir de julio de 2023.

# Asesor en Concursos de Experimentos y Aparatos de Física

Nivel Interpreparatoria:

X Concurso de Experimentos y Aparatos de Física 2022 1er lugar en la modalidad: Aparato didáctico Proyecto: La Física en las sillas voladoras

XI Concurso de Experimentos y Aparatos de Física 2023 1er lugar en la modalidad: Experimento y Aparato tecnológico Experimento: Estudio de cambios en las frecuencias de fuentes sonoras en trayectorias circulares: una aplicación del efecto Doppler Aparato tecnológico: PRO-HOME

Nivel Nacional:

XXXI Concurso Nacional de Aparatos y Experimentos de Física 2022 En línea, del 30 de agosto al 08 de septiembre Mención honorífica en el proyecto: La Física en las sillas voladoras

XXXII Concurso Nacional de Aparatos y Experimentos de Física 2023 Presencial, del 20 al 22 de septiembre en Zapopan, Jalisco Mencion honorífica: Estudio de cambios en las frecuencias de fuentes sonoras en trayectorias circulares: una aplicación del efecto Doppler

Medalla de plata: PRO-HOME

# Entrenador de Olimpiadas de Física.

Nivel Interpreparatoria:

Maestro asesor de 10 estudiantes en Encuentros Interpreparatorias en los años 2017, 2018, 2019 y 2022.

Nivel estatal:

Maestro asesor de 4 estudiantes en Olimpiada Estatal en los años 2017, 2018 y 2022.

Nivel Nacional:

- Maestro asesor en la XXIX Olimpiada Nacional de Física llevada a cabo por la Sociedad Mexicana de Física del 18 al 22 de noviembre de 2018, San Luis Potosí, S. L. P. Recibiendo mención honorífica la alumna Suemy Aquino Zumaya.
- 2. Maestro asesor en la XXXIII Olimpiada Nacional de Física llevada a cabo por la Sociedad Mexicana de Física del 13 al 17 de noviembre de 2022, Puebla, Puebla. Alumno: Brandon Barrientos Garza.