

Departamento de Físicoquímica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Nacional de Córdoba

Aerosoles: efectos sobre la Radiación UV-B y sobre la Calidad de Aire en la Región Central de Argentina

Tesis doctoral en Ciencias Químicas

Mariana Achad

Córdoba, Febrero 2015.

El presente trabajo de tesis fue realizado en el Departamento de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección de la Prof. Dra. Beatriz M. Toselli y se presenta a consideración de dicha Facultad para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Directora:

Dra. Beatriz. M. Toselli

Comisión de Tesis:

Dr. Luis E. Olcese

Dra. María Teresa Baumgartner

Dra. Gabriela Borosky

Evaluador Externo:

Salvador Enrique Puliafito

“Pregúntate si lo que estás haciendo hoy,
te llevará a donde quieres estar mañana”.

(Walt Disney).

A mis padres, por el ejemplo.

Agradecimientos

*A todos los que la presente vieron y
entendieron.*

.....

Resumen

La radiación solar es la principal fuente de energía en el sistema Tierra-Atmósfera, y es la responsable, directa o indirectamente, de todos los fenómenos que afectan a la meteorología y a la climatología de dicho sistema. Así, cualquier factor que altere la composición de la atmósfera o la energía emitida por el Sol, modifica el balance radiativo neto del sistema Tierra-Atmósfera, y por ende afecta al clima. Por esta razón, es muy importante estudiar los factores que lo controlan y lo modifican, porque en definitiva se modifican las condiciones de vida sobre el planeta. Entre los factores que afectan al balance energético del sistema Tierra-Atmósfera es importante mencionar la alteración en la composición de la atmósfera a causa de las actividades humanas, que han provocado el incremento en las concentraciones de los gases de efecto invernadero y de las emisiones, entre otros contaminantes, de cenizas y material particulado.

El objeto de estudio de la presente tesis es la caracterización del material particulado presente en la ciudad de Córdoba (Argentina) y el posterior análisis de sus efectos sobre la radiación solar que alcanza la superficie, por lo que el presente trabajo se ha dividido en dos partes. En la primera de ellas se presenta la caracterización química y morfológica de los aerosoles de Córdoba, que involucra la recolección de muestras de diferentes fracciones de tamaño de los aerosoles, seguida por su posterior análisis a través de diferentes técnicas. Entre ellas, el análisis gravimétrico, la evaluación de las distribuciones de tamaño, la determinación de la composición elemental de muestras *bulk* mediante fluorescencia de rayos X, y el análisis de partículas individuales utilizando la microscopía electrónica de transmisión (TEM) para determinar su forma, estructura y tamaño, y la microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar su composición elemental. Una vez caracterizados, los aerosoles son incorporados en los modelos de transferencia radiativa con el fin de evaluar sus efectos sobre la radiación UV-B medida en superficie, lo que constituye la segunda parte de este trabajo. Para ello utilizan los modelos TUV 4.1 y SBDART 2.0, con los cuales se determinan los valores de irradiancia UV-B modelada en presencia de aerosoles. Estos valores son comparados con los de irradiancia medidos en superficie, y a partir de ello es posible inferir las propiedades ópticas de los aerosoles, que determinan sus efectos sobre la radiación solar en superficie.

De esta manera, los resultados obtenidos en esta tesis contribuyen al conocimiento de las propiedades de los aerosoles presentes en la ciudad de Córdoba, donde la información sobre $PM_{2,5}$ era bastante escasa, y no existían datos respecto a las fracciones submicrométricas. Este trabajo también permitió identificar las principales fuentes que contribuyen al material particulado en la ciudad, siendo principalmente de origen antropogénico, lo que demuestra que es necesario establecer regulaciones

para este contaminante e implementar campañas de monitoreo de la calidad de aire, que actualmente no son realizadas. Por otra parte, este trabajo es uno de los primeros en la región que busca relacionar las propiedades microfísicas de los aerosoles recolectados en superficie con sus propiedades ópticas, con lo que se pretende poder predecir cuáles serán los efectos de los aerosoles sobre la radiación solar, que es actualmente uno de los mayores desafíos en los estudios en el campo de las ciencias de la atmósfera y en los que buscan comprender el cambio climático.

Abstract

Solar radiation is the main energy source of the Earth-Atmosphere system. It is responsible, directly or indirectly, for all the phenomena that affect the meteorology and climatology of the system. Thus, every factor altering the composition of the atmosphere or the energy emitted by the Sun, modifies the radiative balance of the Earth-Atmosphere system, and thus affects climate. Thus, it is very important to study all the factors that control and modify the climate, as it finally alters life on Earth. Among them, it is important to note the modifications in the composition of the atmosphere due to anthropogenic activities, which have led to an increase in the amounts of greenhouse gases as well as the emissions of ashes and particulate matter.

The aim of this study is to characterize the aerosols present in the atmosphere of Córdoba (Argentina) and to estimate its effects on UV-B solar radiation that reaches the surface. To accomplish that purpose, this work consists of two parts. In the first one, the chemical and morphological characterization is presented, which involves the sampling of different size fractions of particulate matter and the subsequent analysis of them, using different techniques. Among them, it is included the gravimetric analysis, the determination of size distribution, individual particle analysis by transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM), to determine their size and morphology, and their elemental composition, respectively, and X-ray fluorescence with synchrotron radiation, to determine the elemental composition of bulk samples. Once the aerosols are characterized, the second part of this study involves their inclusion into radiative transfer models, in order to evaluate their effects on the measured UV-B solar radiation. TUV 4.1 and SBDART 2.0 models are used to determine the modeled UV-B irradiance values in presence of aerosols, which are compared with the experimental ones. Through this comparison it is possible to derive the optical properties of aerosols present in Córdoba, which are responsible for the observed effects on surface solar radiation.

The results obtained in this work contribute to the knowledge of the properties of aerosols present in Córdoba, where no information is nowadays available for the sub-micron fractions and it is very scarce for $PM_{2.5}$. Besides, this work contributes to the identification of the main sources of particulate matter, which are mainly anthropogenic. This helps to demonstrate that it is necessary to establish regulations for this contaminant and to perform monitoring campaigns of air quality, null in this city. Besides, this is one of the very few studies in this region looking into a relationship between the determined microphysical properties of the collected aerosols in surface with their optical properties. This information is useful to predict their effects on solar radiation, one of the main challenges in the study of the climate change.

Introducción al Problema de Estudio

El problema de la calidad del aire en ambientes urbanos ha recibido mayor atención en los últimos tiempos, ya que el desarrollo urbano e industrial de las principales ciudades ha conducido a la emisión de mayores cantidades de contaminantes. La observación de la forma en que el sistema tierra-atmósfera responde a las perturbaciones antropogénicas es clave para entender las consecuencias de estos cambios en la composición química de la atmósfera. En una escala corta de tiempo y a nivel local, el resultado de esta perturbación es la modificación en la calidad del aire, mientras que a plazos más largos y a escala global, el resultado es el cambio climático. El material particulado ambiental, o aerosoles, es uno de los contaminantes del aire que ha generado mayor interés en la comunidad científica, ya que no sólo produce efectos negativos sobre la salud de la población, sino que también altera la transmisión de la radiación a través de la atmósfera. Por esto último, los aerosoles son considerados como conductores del cambio climático. El material particulado consiste en mezclas complejas de diversas especies químicas, cuyo origen puede ser tanto natural como antropogénico. Algunos de los componentes de los aerosoles pueden resultar peligrosos para la salud humana. De hecho, numerosos estudios epidemiológicos han demostrado una fuerte asociación entre el contenido de metales en las partículas con efectos nocivos sobre la salud por exposición a este contaminante. La identificación de las fuentes de emisión de los aerosoles y sus componentes es crítico a la hora de definir los riesgos específicos de cada fuente sobre la salud. Para obtener información acerca de las posibles fuentes, se recurre a la determinación de su composición elemental. Por ejemplo, la presencia de metales en las emisiones industriales y en las emisiones de escape y de desgaste de piezas de los automóviles, trae como consecuencia un incremento en la concentración de los mismos en los aerosoles presentes en áreas urbanas. El hecho de que las concentraciones elementales en el aerosol urbano sean significativamente mayores a aquellas en que los metales se encuentran en las matrices naturales, los convierte en marcadores inequívocos de las fuentes de la emisión. Los aerosoles también generan efectos sobre la distribución de la radiación solar. Éstos pueden ser directos, a partir de la absorción y dispersión de la radiación, o indirectos, a partir de su participación en la formación de nubes. La magnitud de estos efectos depende de las propiedades ópticas de los aerosoles, las cuales están determinadas, entre otros factores, por la composición química, la forma y el tamaño de los mismos. Estas modificaciones en los niveles de radiación UV, afectan a la eficiencia de oxidación de la atmósfera, es decir, su capacidad de auto-limpiarse. Esto se debe a que la eficiencia de las reacciones de fotodisociación de diferentes especies en la atmósfera depende de los niveles de radiación UV. Por eso, el interés en estos procesos radica en sus posibles impactos sobre regiones geográficas.

cas considerables, que pueden pasar de condiciones de atmósfera no contaminada a las de tipo urbano debido al eventual aumento en la reactividad troposférica. Una de las principales dificultades para determinar los coeficientes de fotodisociación de diferentes especies químicas en condiciones reales radica en la falta de información sobre las propiedades de los aerosoles de cada sitio en particular. Pese a la gran cantidad de estudios en relación a las propiedades radiativas de los aerosoles, su efecto neto sobre la radiación todavía es incierto. En este trabajo se propone realizar un estudio integral de los aerosoles de la ciudad de Córdoba a fines de contribuir no solo al conocimiento del grado de contaminación sino también a la comprensión de sus efectos sobre la cantidad de radiación solar UV-B que llega a la superficie. La ciudad de Córdoba es muy interesante desde el punto de vista ambiental, tanto por su localización geográfica, en el centro de Argentina, como por el hecho de ser la segunda ciudad más importante del país. No obstante, y considerando el gran crecimiento que ha tenido la ciudad en los últimos años, sólo dispone de unos pocos datos en relación a la contaminación de la atmósfera. Incluso más, actualmente no cuenta con una legislación para el control de las emisiones. La contaminación atmosférica en los ambientes urbanos es un problema que nos compete a todos, ya que la atmósfera es una componente crítica para la vida tal como la conocemos en la Tierra. Por ello, a pesar de que en la actualidad son muchos los problemas que afectan a la sociedad, el problema debe ser percibido con mayor compromiso por parte de todos.

Hipótesis y Objetivos de Trabajo

Hipótesis de Trabajo

A raíz de la problemática planteada, en esta tesis se considera que:

1) Como consecuencia del crecimiento demográfico e industrial de las áreas urbanas, el grado de contaminación del aire ha incrementado. Entre los contaminantes del aire, el material particulado, en particular las fracciones menores del mismo, tiene importantes efectos adversos sobre la salud de la población. Estos efectos negativos están asociados, entre otros factores, con la cantidad y la clase de material particulado. Con el objetivo de controlar los niveles de los contaminantes, diferentes organizaciones internacionales han especificado límites para garantizar la calidad de aire limpio y de esta manera reducir los efectos negativos sobre la salud. En este trabajo se postula que:

- *Los niveles de material particulado fino en la ciudad de Córdoba superan los límites establecidos por los estándares internacionales de calidad de aire.*

La realización de este trabajo permitirá determinar los niveles de material particulado fino a los que está expuesta la población de la ciudad de Córdoba, y a partir de la comparación con los estándares internacionales será posible determinar la calidad de aire de la misma.

2) En las áreas urbanas, el hombre tiene un rol esencial en la generación de contaminantes. Las diferentes actividades antropogénicas tienen una marcada contribución al material particulado. Sin embargo, también existe el aporte, aunque en menor medida, de las fuentes naturales. En este trabajo se postula que:

- *Los niveles de metales y de otros elementos presentes en el material particulado brindan información suficiente sobre las especies marcadoras, tal que es posible determinar las fuentes que aportan a este contaminante. En la ciudad de Córdoba, la principal contribución proviene de las actividades antropogénicas. Por otra parte, como el sitio de estudio se encuentra alejado del centro de la ciudad (donde se generan las principales emisiones de contaminantes primarios) y en la dirección en que son transportadas las masas de aire contaminadas, es posible identificar la contribución de los aerosoles secundarios. Los elementos marcadores de estas fuentes tienden a acumularse en las fracciones menores del material particulado.*

A partir de la realización de este trabajo, será analizada la composición elemental de diferentes fracciones del material particulado fino. De esta forma se podrá inferir las principales fuentes que aportan al mismo en la ciudad de Córdoba. Esta información, junto con los niveles de material particulado, ayudará a elaborar normativas con el fin de controlar las emisiones de las fuentes antropogénicas, un aspecto ineludible en la ciudad de Córdoba.

3) Por lo general, para el estudio del efecto de los aerosoles sobre la radiación en superficie se considera que los mismos se distribuyen en una columna que se extiende a lo largo de toda la atmósfera. Cuantitativamente, se puede considerar que la mayor parte de los aerosoles se encuentran en una columna limitada por la capa límite planetaria. Las propiedades de los aerosoles a lo largo de esta columna pueden variar, dependiendo de que los mismos se encuentren, o no, homogéneamente distribuidos en esta columna. En este trabajo se postula que:

- *El análisis de la composición elemental de las partículas individuales recolectadas en superficie en la fracción PM_{2.5} representa correctamente a los aerosoles distribuidos en la capa límite planetaria.*

En este trabajo, la composición elemental de las partículas individuales recolectadas será analizada utilizando la técnica SEM–EDX. Esta información será complementada realizando mediciones experimentales de la cantidad de radiación solar UV-B que llega a la superficie durante días con diferentes cargas de aerosoles.

4) La correcta determinación de la cantidad de radiación que llega a la superficie terrestre es muy importante, ya que de ella depende la eficacia de numerosos procesos que ocurren en la atmósfera. En este trabajo se postula que:

- *La radiación solar que llega a la superficie terrestre depende del efecto combinado de numerosos factores, como lo son los niveles de contaminantes troposféricos, el ozono estratosférico, las nubes y los aerosoles. La escasez de información disponible sobre la caracterización óptica de los aerosoles en Córdoba representa una de las mayores dificultades para la correcta determinación de la cantidad de radiación solar en condiciones reales.*

A partir de la realización de este trabajo, en el cual se plantea caracterizar los aerosoles presentes en la ciudad de Córdoba, ayudará a mejorar la determinación de la radiación solar en superficie en condiciones reales. La inclusión de estos datos en los modelos permitirá extender los cálculos de radiación a condiciones de diferentes cargas y clases de aerosoles, mejorando sustancialmente las capacidades predictivas de los modelos bajo condiciones reales.

5) Las propiedades ópticas de los aerosoles, y por ende, la magnitud de sus efectos sobre la radiación, dependen de las clases de aerosoles presentes en el sitio de estudio. En este trabajo se postula que:

- *Conociendo el paso óptico y las clases de aerosoles presentes, es posible determinar su contribución relativa a partir de la cuantificación de la atenuación de la radiación UV-B.*

En este trabajo se realizarán mediciones de la cantidad de radiación solar UV-B que llega a la superficie, tanto en condiciones de cielo limpio y despejado como en condiciones de diferente carga de aerosoles, a lo largo de cuatro años. Estas mediciones serán complementadas con los valores de paso óptico proporcionados por la estación Córdoba-CETT de la red AERONET.

Objetivos de Trabajo

Objetivo General

El objetivo general de esta tesis es caracterizar los aerosoles presentes en la ciudad de Córdoba y de esta forma, determinar el efecto que estos provocan sobre la radiación solar UV-B que llega a la superficie terrestre. Esto contribuye a la correcta determinación de la cantidad de radiación solar que llega a la superficie, esencial para la estimación de la eficacia de los procesos que ocurren en la atmósfera. Para alcanzar este objetivo general se recurre al análisis cuantitativo, químico y morfológico de los aerosoles, a las mediciones experimentales de la radiación UV-B y a los cálculos de modelado de la misma.

Objetivos Particulares

La magnitud de los efectos de los aerosoles sobre la radiación depende de su composición, tamaño, funciones de distribución, forma, cantidad, propiedades superficiales, higroscopicidad, índice de refracción y densidad. Estos parámetros son interdependientes y varían de acuerdo a cada sitio, a sus fuentes de emisión y a ciertas variables ambientales. Por este motivo, para evaluar los efectos de los aerosoles sobre la radiación UV-B se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Determinar la cantidad y las funciones de distribución de tamaño de los aerosoles.
- Caracterizar la forma, tamaño, estructura y composición química de los aerosoles en sus diferentes fracciones.
- Clasificar los aerosoles en función de su composición química.
- Determinar las fuentes principales que contribuyen a los aerosoles en el sitio de estudio.
- Analizar el efecto de las diferentes clases de aerosoles sobre la radiación UV-B que llega a la superficie terrestre.
- Inferir las propiedades ópticas de los aerosoles a partir de sus efectos sobre la radiación UV-B.

Estructura de la Tesis

Los aspectos teóricos básicos de esta tesis se desarrollan en los Capítulos 1 y 2. En el Capítulo 1 se describe la atmósfera en su estado natural, los conceptos básicos de la transferencia radiativa, y la interacción entre la radiación solar y la atmósfera cuando ésta presenta su composición característica. Este capítulo se presenta con la finalidad de enmarcar el trabajo desarrollado. En el Capítulo 2 se desarrollan diferentes aspectos de los aerosoles troposféricos, tales como las funciones de distribución de tamaños, las formas y estructuras características, las principales fuentes de emisión y los componentes químicos asociados a cada una de ellas. También se describen brevemente los efectos de los aerosoles sobre la salud y sobre la radiación. Este capítulo se incluye a fines de desarrollar los conceptos de los aerosoles que serán estudiados.

En el Capítulo 3 se presentan los resultados de la cuantificación de la fracción fina de los aerosoles recolectada en la ciudad de Córdoba en el período 2010–2013, el análisis de su evolución temporal y su variabilidad con la meteorología del sitio. A partir de esta información es posible evaluar la calidad de aire de la ciudad, a partir de las especificaciones de los organismos internacionales de calidad de aire. Además, se presenta el análisis de la distribución del número de partículas en diferentes rangos de tamaños (entre 0,3–10 μm) y se analiza su correlación con las diferentes variables meteorológicas.

En el Capítulo 4 se caracterizan las partículas individuales recolectadas en diferentes sitios de la ciudad de Córdoba, tanto a nivel morfológico como su composición elemental. Para ello se recurre a dos técnicas de microscopía electrónica: la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM).

A partir del análisis por TEM, las partículas son clasificadas de acuerdo a similitudes de formas y estructuras. El análisis por SEM permite determinar la composición elemental de las partículas. Con la información sobre la composición elemental y del conocimiento del sitio de estudio se desarrolla un algoritmo para la clasificación de las partículas en diferentes clases, que finalmente se agrupan en dos tipos de aerosoles: urbanos y rurales. De esta manera es posible inferir las posibles fuentes que aportan a los mismos.

En el Capítulo 5 se presentan los resultados del análisis de la composición elemental global de las muestras de material particulado, para lo que se utiliza como técnica la Fluorescencia de Rayos X con Fuente de Radiación Sincrotrón (SR–XRF). Esta técnica resulta ideal para el análisis de muestras de aerosoles, ya que sólo requiere una pequeña cantidad de muestra para producir una adecuada relación señal/ruido. Además, el tiempo de medición requerido es sustancialmente más corto que el de la técnica de XRF convencional. La información sobre la composición elemental es

posteriormente incorporada a un modelo de receptores, con el cual se procede a la identificación de las fuentes principales del material particulado.

En el Capítulo 6 se analiza la interacción entre los aerosoles y la radiación UV-B. Para ello se hace uso de las mediciones experimentales de irradiancia UV-B, de las propiedades ópticas de los aerosoles provistas por la red AERONET, y del modelo de transferencia radiativa SBDART.

Por último, se presentan las conclusiones más relevantes de esta tesis, planteadas en base a las hipótesis propuestas. Junto con las conclusiones se presenta un breve resumen de las publicaciones derivadas de la realización de la presente tesis. Finalmente, se explica cuales fueron los aportes que esta tesis realizó al grupo de investigación y las perspectivas de trabajo futuras.

Como Apéndice se encuentran los resultados del análisis de la irradiancia UV-B biológicamente efectiva, para un período prolongado de tiempo.

Acrónimos, Abreviaturas y Símbolos

Acrónimos y Abreviaturas

ADN	Ácido Desoxirribonucleico
AOD	Paso Óptico del Aerosol
BC	Carbono Negro
BCC	Carcinoma de células basales
BER	Escisión de bases
CCN	Núcleos de Condensación de Nubes
CFC	Clorofluorocarbonos
CIE	Commission Internationale de L'Éclairage
CLP	Capa Límite Planetaria
CM	Melanoma cutáneo
CMB	Chemical Mass Balance
CNPEM	Centro Nacional de Investigación en Energía y Materiales
DPS	Deployable Particle Sampler
EPA	Environmental Protection Agency
EDX	Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X
ESEM	Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental
EUV	Irradiancia eritémica UV
GNC	Gas Natural Comprimido
HAP	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
HR	Humedad Relativa Porcentual
HYSPLIT	Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory model
IR	Infrarrojo
LNLS	Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón
MCA	Multichannel Analyzer
MODIS	Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer
NAAQS	National Ambient Air Quality Standards
NASA	Nacional Aeronautics and Space Administration
NER	Escisión de nucleótidos
NMSC	Cáncer de piel no melanoma
OMM	Organización Meteorológica Mundial
OMS	Organización Mundial de la Salud
PAH	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
PCA	Principal Component Analysis
PM	Material particulado
PMF	Positive Matrix Factorization

PNC	Concentraciones en Número de Partículas
POM	Materia Orgánica Primaria
RAF	Factor de Amplificación de la Radiación
ROG	Gases Orgánicos Reactivos
SCC	Carcinoma de células escamosas
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SVP	Presión de Vapor de Saturación del gas
SR	Radiación Sincrotrón
SZA	Ángulo cenital
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
TOMS	Total Ozone Mapping Spectrometer
TUV	Tropospheric Ultraviolet and Visible Model
UE	Unión Europea
UFP	Partículas Ultrafinas
U.S. EPA	Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos
UV	Ultravioleta
UD	Unidad Dobson
UVI	Índice UV
VIH	Virus de la Inmunodeficiencia Humana
WHO	World Health Organization
ZDDP	Dialquil-ditiofosfato de Zn

Símbolos

A	Área
Af	Prefactor
B(λ)	Acción eritémica
CU	Coefficiente de aerosoles urbanos
CR	Coefficiente de aerosoles rurales
D	Diámetro de partículas
Df	Dimensión fractal
E	Matriz de residuos
F(λ)	Irradiancia espectral
F	Matriz de los perfiles de las fuentes $p \times m$
g	Factor de asimetría
G	Matriz de las contribuciones de las fuentes $n \times p$
H(z)	Escala de altura
I	Intensidad específica
I_0	Radiación incidente al tope de la atmósfera
I_E	Irradiancia experimental
I_M	Irradiancia modelada mezcla
I_R	Irradiancia modelada con perfil rural
I_s	Radiación que alcanza la superficie
I_U	Irradiancia modelada con perfil urbano
J	Constante de fotólisis
m	Número de especies
m(D)	Masa para el canal de diámetro D

n	Número de muestras
$N(D)$	Número de partículas de diámetro D
$N\varepsilon$	Número de píxeles que corresponde al agregado
$n_j(z)$	Concentración de cada gas o partícula j , a la altura z
N_p	Número de partículas primarias en el agregado
p	Número de fuentes
P	Presión total
Q	Función de objeto
R	Cociente
R	Coefficiente de correlación
r_a	Radio de una molécula
R_g	Radio característico del agregado
R_o	Radio de la partícula primaria
T	Transformación de una matriz
$\text{wt } \%$	Porcentaje en peso
X	Matriz $n \times m$
z	Altura
α	Exponente de Ångstrom
β	Parámetro de tamaño
ΔT	Cambio de temperatura
ε	Escala
ε_1	Estado fundamental de una molécula
ε_2	Estado energético superior al fundamental
θ	Ángulo cenital
λ	Longitud de onda
$\rho(z)$	Densidad de la atmósfera
σ	Sección eficaz
σ_a	Sección eficaz de absorción
σ_d	Sección eficaz de dispersión
σ_j	Coefficiente de extinción de cada gas o partícula j
τ	Paso óptico
φ	F_{peak} : Factor de rotación
χ^2	Parámetro estadístico
ω	Albedo de dispersión simple
Ω	Ángulo sólido

Índice

Agradecimientos	VII
Resumen	IX
Abstract	XI
Introducción al Problema de Estudio	XIII
Hipótesis y Objetivos de Trabajo	XV
Estructura de la Tesis	XIX
Acrónimos, Abreviaturas y Símbolos	XXI
1. La atmósfera terrestre	1
1.1. Descripción general de la atmósfera	1
1.2. Estructura y composición química	2
1.2.1. Estructura térmica	2
1.2.2. Perfil de presión	5
1.2.3. Composición química de la atmósfera	6
1.3. Balance energético	6
1.4. Transferencia Radiativa	9
1.4.1. Parámetros ópticos	11
1.4.2. Radiación y fotólisis	15
1.4.3. Factores que afectan la radiación	17
1.4.4. Mediciones y modelado de la radiación	19
Referencias Bibliográficas	23
2. Los aerosoles atmosféricos	25
2.1. Generalidades	25
2.2. Clasificación de los aerosoles	27
2.2.1. De acuerdo al tamaño	27
2.2.2. De acuerdo a sus fuentes	29
2.3. Fuentes y composición de partículas nuevas	29
2.4. Procesos que modifican el tamaño	34
2.4.1. Coagulación	34

2.4.2.	Procesos de crecimiento	35
2.4.3.	Procesos de remoción	36
2.5.	Composición química de los aerosoles	36
2.6.	Forma y estructura de las partículas	37
2.7.	Aerosoles: efectos sobre la radiación y la contaminación	39
2.7.1.	Efecto de los aerosoles sobre la radiación	39
2.7.2.	Propiedades ópticas de los aerosoles	40
2.7.3.	Los aerosoles y la contaminación atmosférica	42
	Referencias Bibliográficas	44
3.	Aerosoles: cuantificación y distribución de tamaños	49
3.1.	Introducción y antecedentes	49
3.2.	Objetivos	51
3.3.	Metodología	52
3.3.1.	Descripción del sitio de estudio	52
3.3.2.	Sitio de muestreo	53
3.3.3.	Condiciones experimentales	54
3.4.	Resultados	55
3.4.1.	Análisis gravimétrico	55
3.4.2.	Distribución de tamaños de partículas	56
3.5.	Conclusiones parciales	64
	Referencias Bibliográficas	66
4.	Aerosoles: caracterización por TEM y SEM	69
4.1.	Introducción y antecedentes	69
4.2.	Objetivos	71
4.3.	Metodología	71
4.3.1.	Sitio de estudio y colección de muestras	71
4.3.2.	Condiciones de muestreo de partículas	72
4.3.3.	Técnicas de análisis	73
4.4.	Resultados	73
4.4.1.	Análisis por SEM	73
4.4.2.	Análisis por TEM	78
4.5.	Conclusiones parciales	87
	Referencias Bibliográficas	88
5.	Aerosoles: análisis de la composición por SR-XRF	93
5.1.	Introducción y antecedentes	93
5.2.	Objetivos	94
5.3.	Metodología	95
5.3.1.	Sitio y condiciones de muestreo	95
5.3.2.	Fluorescencia de rayos X y radiación sincrotrón	95
5.3.3.	Condiciones experimentales	97
5.3.4.	Modelos de receptores	101

5.4. Resultados	104
5.4.1. $PM_{2,5}$	104
5.4.2. Fracciones: $PM_{0,5-1}$ y $PM_{0,25-0,5}$	112
5.4.3. Niveles de concentraciones elementales: comparación con bibliografía	114
5.5. Conclusiones parciales	116
Referencias Bibliográficas	117
6. Aerosoles: interacción con la radiación UV	121
6.1. Introducción y antecedentes	121
6.2. Objetivos	123
6.3. Metodología	123
6.3.1. Mediciones de irradiancia	124
6.3.2. Estimación de la Irradiancia Total Global	124
6.3.3. Modelado de la irradiancia UV-B	125
6.3.4. Datos meteorológicos	128
6.3.5. TOMS	128
6.3.6. AERONET	129
6.3.7. HYSPLIT	131
6.3.8. MODIS	132
6.4. Resultados	132
6.5. Resumen: comparación de resultados	139
6.6. Conclusiones parciales	140
Referencias Bibliográficas	142
Síntesis, Conclusiones y Perspectivas	147
Apéndice 1: Efectos biológicos de la radiación UV	153
Referencias Bibliográficas	171

Capítulo 1

La atmósfera terrestre

Resumen: Este capítulo introductorio tiene la finalidad de describir las propiedades y características principales del sistema natural donde se desarrollan los procesos estudiados en la presente tesis: la atmósfera terrestre. Para comenzar, se presenta una descripción general de la atmósfera, sus principales componentes y sus dimensiones. Luego se describen las diferentes regiones que le otorgan su estructura en altura, evaluando la variación de la temperatura y de la presión, y luego se presenta la composición química de la atmósfera. Posteriormente, se describe el balance energético del planeta, mediante el cual se encuentran equilibradas la energía que la Tierra recibe del Sol y la que retorna al espacio. Para ello, se plantean las similitudes y diferencias entre la radiación proveniente del Sol y la emitida por la Tierra. Por otra parte, se describen las principales ecuaciones que permiten comprender la transferencia de energía a través de la atmósfera. Para describir los procesos que alteran dicha transferencia de energía, se definen los parámetros ópticos. Posteriormente, se presenta una breve explicación sobre las principales reacciones químicas que ocurren en la atmósfera, y se detallan las reacciones de las principales especies de interés atmosférico. Por último, se describen los instrumentos y modelos comúnmente utilizados para estudiar la radiación que llega a la superficie terrestre, además de algunos de los factores que la alteran en su paso a través de la atmósfera.

1.1. Descripción general de la atmósfera

La atmósfera terrestre es una delgada capa gaseosa que recubre nuestro planeta, constituyendo uno de los elementos esenciales para el desarrollo de la vida en la Tierra. Su composición no es homogénea, y a pesar de estar constituida principalmente por gases, las masas de aire que la forman también contienen pequeñas gotas de líquidos y partículas sólidas llamadas *aerosoles* (Seinfeld, 1986). La atmósfera se extiende desde la superficie terrestre y su límite superior no está claramente definido, con una densidad variable que disminuye a medida que se asciende. Si se considera la masa total de la atmósfera y se analiza su variación con la altura, se encuentra

que aproximadamente el 99 % de su masa se encuentra por debajo de los 30 km. De este modo, el espesor de la atmósfera resulta ser insignificante en comparación con el radio terrestre promedio, estimado en 6367 km (**Brasseur y Solomon, 2005**). Pese a sus dimensiones insignificantes en comparación con el resto del planeta, en la atmósfera ocurren numerosos procesos físicos y químicos que le otorgan una dinámica vertiginosa (**Wayne, 2000**): los vientos locales y regionales, los cambios de temperatura y humedad ambiente, la absorción, dispersión y emisión de radiación (ya sea proveniente del Sol o de la superficie terrestre) son algunos de los aspectos comúnmente estudiados en el campo de las ciencias de la atmósfera. Además de estos procesos fisicoquímicos naturales, una gran cantidad de procesos biológicos le otorgan un dinamismo característico que impide a la atmósfera alcanzar un equilibrio químico. Todos estos procesos ocurren de manera natural en nuestro planeta, y son los responsables de la aparición y la evolución de la vida tal cual la conocemos. La presencia del ser humano, más específicamente desde la revolución industrial y el consumo masivo de la energía, ha alterado estos mecanismos (**IPCC, 2007**), siendo en la actualidad no sólo un área científica de interés, sino también una problemática político-social.

La enorme reactividad que existe en la atmósfera conduce a que las propiedades que la caracterizan varíen constantemente. En la siguiente sección se describe la estructura de la atmósfera, analizando la variación con la altura de sus propiedades más distintivas: la presión y la temperatura. Luego, en la misma sección se presenta la composición química de la atmósfera a nivel del mar.

1.2. Estructura y composición química

Los procesos químicos y físicos que ocurren en la atmósfera están íntimamente interrelacionados entre sí: la temperatura de la atmósfera, por ejemplo, en muchos casos depende de la composición química de la misma, mientras que las constantes de velocidad de las distintas reacciones químicas que ocurren en la atmósfera suelen depender de la temperatura (**Wayne, 2000**). Más allá de esta relación, siempre se ha diferenciado la química de la física atmosférica. Siguiendo esta distinción, en primer lugar se presenta una descripción de las propiedades físicas más características de la atmósfera: la temperatura y la presión. Luego se describe su composición química.

1.2.1. Estructura térmica

Analizando la forma en que varía la temperatura de la atmósfera a medida que se asciende, es posible diferenciar cuatro regiones: la *tropósfera*, la *estratósfera*, la *mesósfera* y la *termósfera* (**Iribarne y Cho, 1980**). El límite divisorio entre estas regiones no es un límite físico definido, ni fijo o constante. Su forma, ubicación y espesor dependen, entre otras cosas, de la posición geográfica en el planeta, la época del año y las condiciones climáticas locales. La característica distintiva de cada una de estas regiones de discontinuidad (o pausas) es que dentro de la región que limitan estas pausas se invierte el signo de cambio de temperatura (ΔT) a medida que se asciende. La denominación de las pausas depende del nombre de la región inferior de

las dos capas que separan: *tropopausa*, *estratopausa* y *mesopausa*. A continuación se define cada una de estas regiones y en la Figura 1.1 se presenta perfil de temperatura típico de una atmósfera de latitudes medias.

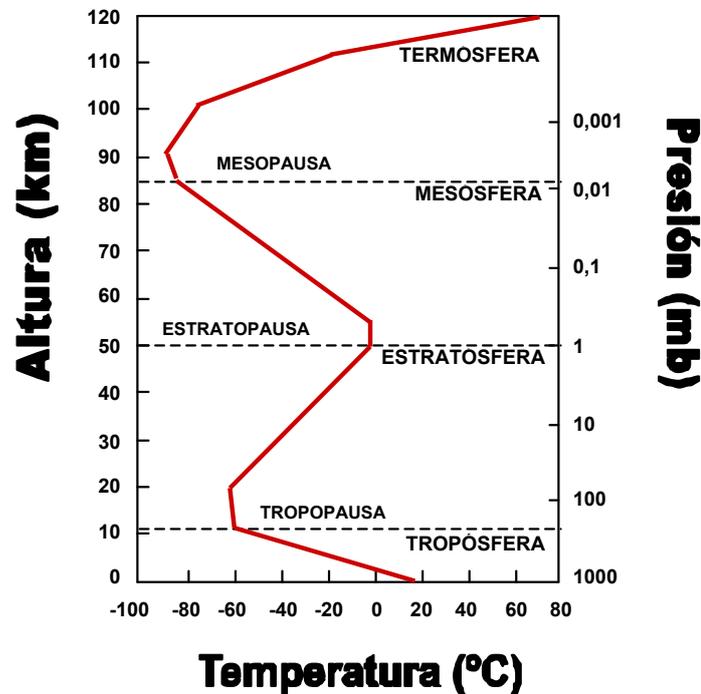


Figura 1.1: División de la atmósfera en capas según su perfil de temperatura y presión. La línea roja representa la variación de la temperatura.

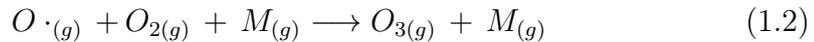
■ Tropósfera

La tropósfera es la capa más en contacto con la superficie terrestre y cuyos cambios dan origen a lo que llamamos *clima*. Es la más delgada de las cuatro capas, pero contiene un 80% de la masa total de la atmósfera. Su espesor depende de la latitud, y se extiende hasta los 18 km en el ecuador y hasta los 8 km en los polos. En esta región, la temperatura disminuye con la altura de forma aproximadamente lineal, con un valor medio llamado *gradiente vertical normal de temperatura*, de $6,4^{\circ}\text{C}$ por kilómetro que se asciende, desde la temperatura superficial hasta alcanzar los $\approx -80^{\circ}\text{C}$ en la tropopausa del ecuador y los $\approx -50^{\circ}\text{C}$ en la de los polos (Brasseur y Solomon, 2005). El gradiente negativo de la temperatura es una consecuencia de la absorción de radiación infrarroja emitida por la Tierra y de la disminución de la presión con la altura. Dentro de la tropósfera reaccionan la mayor parte de las sustancias químicas liberadas por los organismos vivos y también es donde circulan los vientos y se forman las nubes. La tropopausa es una región relativamente extensa, donde la temperatura se mantiene constante por varios kilómetros, hasta que comienza a aumentar paulatinamente dando origen a la estratósfera. Su espesor puede alcanzar los 10 km dependiendo de las condiciones y la época del año.

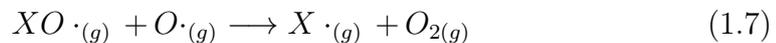
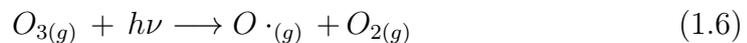
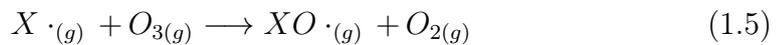
■ Estratósfera

Por encima de la tropopausa y hasta aproximadamente los 50 km de altura se encuentra la estratósfera, dentro de la cual existe un gradiente de temperatura positivo que permite alcanzar los $\approx 0^\circ\text{C}$ en su límite superior o estratopausa. Esta inversión en el gradiente de temperaturas se debe a la presencia del ozono, que absorbe gran parte de la radiación UV cercana y la reemite como radiación térmica IR calentando la estratósfera. El gradiente de temperatura positivo le confiere a esta capa una estabilidad vertical muy grande, sin movimientos convectivos en altura: las parcelas más bajas no pueden ascender debido a que las capas más altas poseen aire más caliente, y por ende, menos denso. Esto provoca la formación de capas estratificadas que dan origen al nombre de esta región. Pese a la ausencia de vientos verticales, los vientos horizontales son muy importantes, lo que conlleva que cualquier sustancia que alcance la estratósfera sea fácilmente distribuida a todas las latitudes y longitudes del planeta.

La concentración máxima de ozono (entre 0,03 y 0,08 ppm) se observa a unos 25-32 km de la superficie terrestre. Este comportamiento obedece a las reacciones catalíticas naturales de formación y destrucción de ozono, conocidas como el *Mecanismo de Chapman*, cuyas ecuaciones se presentan a continuación:



Sin embargo, este equilibrio (ecuaciones 1.1-1.4) se ha visto alterado por la actividad humana, con una tendencia a la destrucción del ozono. Los procesos principales que conducen a la destrucción del ozono se resumen en las siguientes reacciones, donde el símbolo **X** representa a aquellas especies químicas capaces de catalizar la destrucción del ozono:



Resultando en neto en el proceso:



Entre estas especies catalizadoras de la destrucción del ozono se encuentran las que proceden de fenómenos naturales como el óxido nítrico (NO) y los radicales hidroxilo (HO·), y las que tienen un origen netamente antropogénico, como el bromuro de metilo (BrCH₃), el tetracloruro de carbono (CCl₄), los halones o los CFCs. Cabe destacar que, en este último grupo de sustancias encontramos compuestos altamente estables en la tropósfera, que tras un largo viaje que puede durar varios años, alcanzan la estratósfera.

- **Mesósfera**

Por encima de la estratopausa y hasta aproximadamente los 85 km, se encuentra la mesósfera. En esta zona, los movimientos verticales de aire vuelven a ser importantes, llevando calor desde la estratopausa hacia arriba. Sin embargo, la cantidad de calor transportada no es suficiente y al haber una escasa cantidad de ozono que absorba radiación solar, la temperatura disminuye hasta los valores más bajos que pueden encontrarse en toda la atmósfera: unos $\approx -100^\circ\text{C}$. La mesopausa divide la mesósfera de la siguiente capa, la termósfera.

- **Termósfera**

La termósfera es la región de la atmósfera que se extiende entre los 85 km hasta los 500 km de altura. En esta región cambia abruptamente la temperatura debido a la gran cantidad de radiación de alta energía que provoca la fotólisis y la ionización de las moléculas que constituyen la atmósfera. Como consecuencia de la magnitud de los procesos de disociación, en esta región se produce un cambio en la composición química de la atmósfera. En pocos kilómetros, la temperatura alcanza valores entre los $230\text{-}1700^\circ\text{C}$. De todas formas, en esta región la temperatura no tiene el mismo significado físico que en la tropósfera, dado que la densidad molecular es tan baja que las moléculas prácticamente no colisionan entre sí. Es por ello que las determinaciones de temperatura en la termósfera suelen realizarse a través de técnicas espectroscópicas.

1.2.2. Perfil de presión

Mientras que la temperatura por debajo de la termósfera varía en alrededor de 100°C , la presión cambia varios órdenes de magnitud, como se puede observar en la Figura 1.1. La variación de la presión con la altura se debe a la acción gravitatoria del planeta sobre las moléculas de gas de la atmósfera. Al ascender, la presión disminuye de manera prácticamente exponencial. Para representar correctamente esta dependencia se requiere considerar la *ecuación hidrostática*, que describe la variación de la presión \mathbf{P} con la altura (\mathbf{z}), según **Iribarne y Cho (1980)**:

$$\frac{dP}{dz} = -\rho(z)g \quad (1.9)$$

en donde $\rho(z)$ es la densidad de la atmósfera que depende de la altura y g es la aceleración de la gravedad. Utilizando la *Ley de los Gases Ideales*, $\rho(z) = MP(RT)^{-1}$, se obtiene:

$$\frac{d\ln(P)}{dz} = -\frac{gM}{RT(z)} = -\frac{1}{H(z)} \quad (1.10)$$

en donde \mathbf{M} es el peso molecular promedio de las moléculas que constituyen el aire, \mathbf{R} es la constante de los gases ideales y $\mathbf{H}(\mathbf{z})$ es una variable conocida como *escala de altura*, que posee dimensiones de longitud. La escala de altura depende de la temperatura de la atmósfera, y su valor indica cuántos kilómetros hay que ascender para que la presión de la atmósfera decaiga a $1/e$ de su valor superficial. Si suponemos que la temperatura se mantiene constante por debajo de los 120 km, válido en comparación con los órdenes de magnitud en los que cambia la presión, es

posible integrar la ecuación 1.10 en altura obteniendo:

$$\frac{P(z)}{P_0} = \exp\left(\frac{-z}{H}\right) \quad (1.11)$$

con lo que se demuestra que la variación de la presión con la altura es exponencial. Dentro de la atmósfera media, la escala de altura toma valores que oscilan entre los 5 km a 170 K y los 8,5 km a 290 K.

1.2.3. Composición química de la atmósfera

A pesar de la gran reactividad de la atmósfera, su composición química por debajo de la mesopausa se mantiene aproximadamente constante. La masa atmosférica se encuentra en un 99 % dentro de los primeros 30 km de la misma, por lo que no es exagerado caracterizarla como una pequeña película protectora de la Tierra. La composición de la atmósfera es estable y sus componentes principales están regulados por ciclos de formación-descomposición que conducen a concentraciones estacionarias, sobre todo en las proximidades de la superficie terrestre. En la Tabla 1.1 se indica la composición media del aire seco a nivel del mar, variando poco la proporción de los diferentes componentes hasta alturas de unos 80 km.

Especie	% en volumen	Especie	% en volumen
N ₂	78,085	Kr	0,00011
O ₂	20,946	H ₂	0,000058
Ar	0,934	N ₂ O	0,000031
CO ₂	0,0314	CO	0,00001
Ne	0,00182	Xe	$8,7 \times 10^{-6}$
He	0,000524	O ₃	$(1-50) \times 10^{-6}$
CH ₄	0,00015	NH ₃	$(0,01-1) \times 10^{-7}$

Tabla 1.1: Composición estable del aire seco a nivel del mar. (Figueruelo y Marino Dávila, 2004).

Además de los componentes indicados en la tabla, también se encuentran en menores proporciones SO₂, H₂S, diversos hidrocarburos, otros óxidos de nitrógeno, etc. No se ha incluido en la tabla el vapor de agua porque su proporción es variable, entre 0,01 y 5 %, dependiendo de la temperatura. Mientras que el N₂ y el O₂ son los componentes mayoritarios con más del 99 % del total, muchos otros componentes están en proporciones ínfimas. Aquellos con abundancias menores al 0,0001 % reciben el nombre de *componentes traza*.

1.3. Balance energético

Las características fisicoquímicas de la atmósfera y el balance energético de la Tierra están determinados en gran medida por los procesos de transferencia de masa y de energía que transcurren en la atmósfera. El intercambio de energía entre

atmósfera-hidrosfera-geósfera se realiza en sus diversas formas: mecánica, química, calorífica, electromagnética. Esta última, proveniente de la radiación solar, es la única fuente externa y juega un papel preponderante. El que la superficie terrestre y su atmósfera mantengan una temperatura templada se debe a la energía solar. El Sol y la Tierra son cuerpos calientes y como tales emiten radiación electromagnética, pudiendo aproximarse los espectros de sus radiaciones a los de un cuerpo negro, cuyo espectro viene dado por la ley de Planck:

$$F(\lambda) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{ch/kT\lambda} - 1} \quad (1.12)$$

donde $\mathbf{F}(\lambda)$ es el flujo de la radiación emitida por la superficie del cuerpo negro a las longitudes de onda λ y \mathbf{T} la temperatura absoluta. La integración de la ecuación 1.12 a todas las longitudes de onda permite obtener la ecuación de Stefan-Boltzmann:

$$F = \sigma T^4 \quad (1.13)$$

que muestra que el flujo total \mathbf{F} , emitido por la superficie de un cuerpo negro es una función de su temperatura elevada a la cuarta potencia, siendo σ la constante de Stefan-Boltzmann.

El flujo solar que llega a la superficie terrestre es una función de la temperatura de la superficie solar, del tamaño solar y del tamaño de la Tierra. El espectro de la radiación solar que llega al exterior de la atmósfera es muy similar al espectro de radiación de un cuerpo negro a unos 6000 K, que presenta su máximo en la zona del visible y una fracción apreciable en el UV. En la Figura 1.2 se presenta el espectro incidente en el tope de la atmósfera, el que alcanza a la superficie terrestre al nivel del mar y el de un cuerpo negro a 6000 K. En el espectro sobre el nivel del mar se indican también las especies absorbentes en los distintos intervalos de longitud de onda.

Como se muestra en la Figura 1.2, las especies absorbentes más importantes son O_2 , O_3 , CO_2 y $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$. El O_2 y O_3 son los responsables de la absorción de radiación de $\lambda < 290$ nm, el primero en la termósfera y el segundo en la estratósfera. En el intervalo de 300 a 800 nm no hay especies fuertemente absorbentes. En una parte de la región del infrarrojo (IR), específicamente entre 800 y 2000 nm, la radiación emitida por la Tierra es absorbida por el $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ y el CO_2 .

Además de estas especies, otros factores determinan la cantidad de radiación que alcanza la superficie terrestre. Del 100 % de la energía solar que alcanza el tope de la atmósfera aproximadamente el 23 % es reflejado nuevamente al espacio por las nubes (17 %) y la superficie (6 %). El aire la reduce en un 8 % por procesos de dispersión, mientras que la absorción de las nubes, el material particulado, el $\text{O}_3_{(g)}$ y el $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ la atenúan en conjunto un 23 %. El calor que logra alcanzar la superficie es restituído al espacio en forma de radiación de onda larga (por procesos de conducción y convección). Sin embargo, ciertos gases como $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ y CO_2 reflejan parte de esta radiación nuevamente a la superficie. La cuantificación de la energía que incide y se libera sobre la superficie terrestre se denomina *Balance Energético de la Tierra* y se esquematiza en la Figura 1.3.

La absorción de la radiación UV es uno de los aspectos más importantes de la química troposférica, ya que en esta región del espectro fotolizan muchas especies

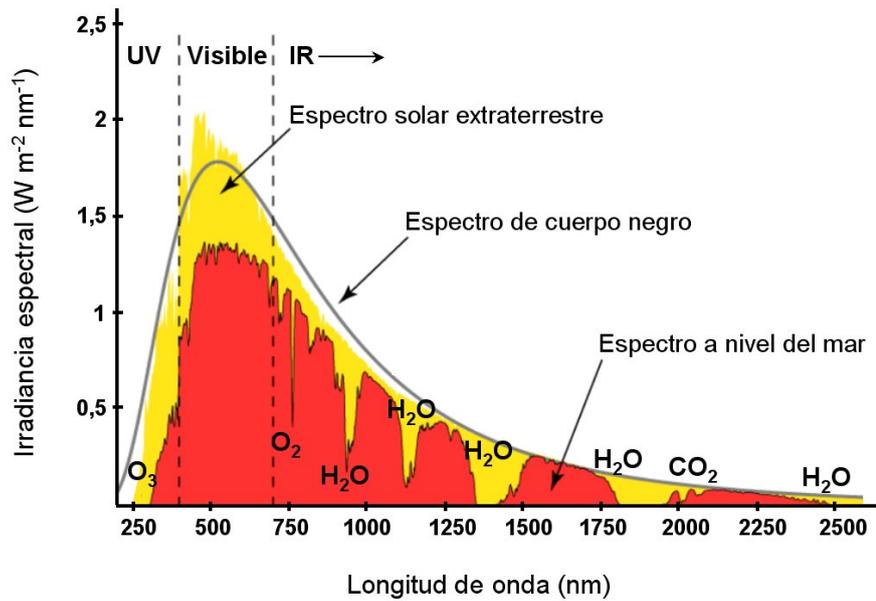


Figura 1.2: Espectros solar extraterrestre, solar a nível do mar y de cuerpo negro a 6000 K (adaptado de Iribarne y Cho, 1980).

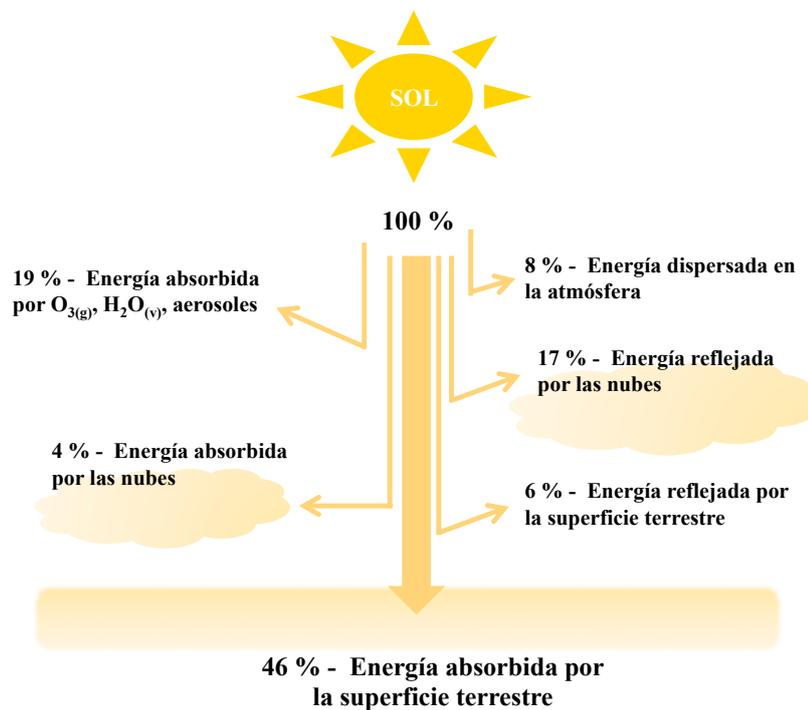


Figura 1.3: Esquema del Balance Energético de la Tierra (adaptado de Iribarne y Cho, 1980).

de interés atmosférico desde el punto de vista de la contaminación. La radiación UV se subdivide en tres regiones: radiación UV-C (100 a 280 nm), UV-B (280 a 320 nm) y UV-A (320 a 400 nm). Estos intervalos pueden diferir en ± 5 nm dependiendo del autor y están relacionados con el daño que producen al ser humano. La radiación UV-C no alcanza la superficie terrestre ya que es completamente absorbida en la estratósfera, mientras que la radiación UV-B es parcialmente absorbida en esta capa. Así, la mayor parte de la radiación UV que alcanza la superficie lo hace en la forma UV-A.

1.4. Transferencia Radiativa

El término *transferencia radiativa* hace referencia a los fenómenos físicos de transferencia de energía bajo la forma de radiación electromagnética. La ecuación de transferencia radiativa describe matemáticamente la propagación y la alteración de la radiación en la atmósfera.

El *campo radiativo* presente en una región específica de la atmósfera está constituido por todos los haces luminosos o fotones de diferentes frecuencias que se desplazan en diversas direcciones. Si consideramos el caso que se presenta en la Figura 1.4, en la cual se muestra un elemento de área dA expuesto a radiación durante un intervalo de tiempo dt , describimos el transporte de energía del haz incidiendo sobre el cuerpo a través de la *radiancia* o *intensidad específica* (Ecuación 1.14):

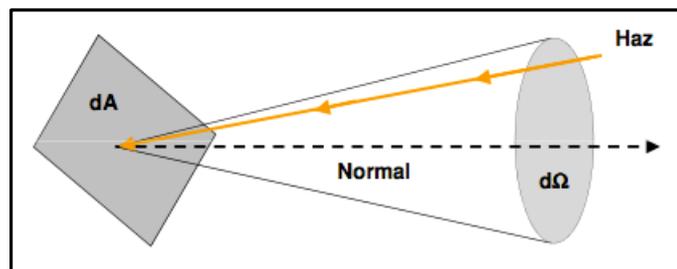


Figura 1.4: Esquema representativo de un haz de radiación contenido en $d\Omega$, alcanzando la superficie dA en un intervalo de tiempo dt .

$$I = \frac{dE_r}{dA dt d\Omega d\lambda} \quad (1.14)$$

en donde I es la intensidad específica o radiancia, dE_r es la energía radiante que alcanza a la superficie dA , dA es el área sobre la cual incide el haz de radiación, dt es el intervalo de tiempo, y $d\Omega$ es el intervalo de ángulo sólido que contiene al haz de radiación. El ángulo sólido define la posición en el espacio desde la cual proviene el haz de radiación, como se muestra representado en la Figura 1.5 en coordenadas polares.

De esta manera, el ángulo sólido se expresa matemáticamente como:

$$d\Omega = \text{sen } \theta d\theta d\phi \quad (1.15)$$

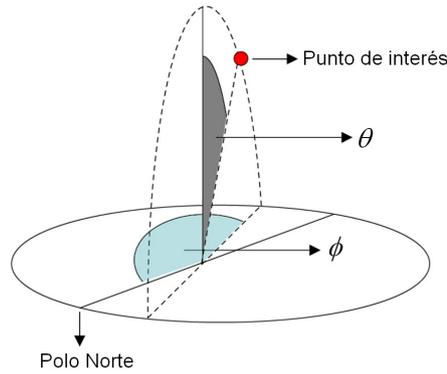


Figura 1.5: Coordenadas del ángulo sólido respecto al círculo rojo.

en donde:

- θ = ángulo formado entre el centro del disco solar y la dirección vertical local del observador. Se denomina *ángulo cenital*.
- ϕ = ángulo medido horizontalmente desde una dirección estándar previamente definida. Generalmente esta dirección es el Polo Norte, y el ángulo formado se denomina *ángulo acimutal*.

Como indica la Ecuación 1.14, la intensidad específica depende de la posición en el espacio desde la cual proviene el haz de radiación, la cual está definida en el ángulo sólido.

Una vez definida la intensidad de un haz que incide sobre una superficie, el flujo de energía recibido por toda el área \mathbf{A} está definido por la integral de la intensidad en todas las direcciones. Considerando que el flujo no depende de la dirección acimutal (**Montoya Gaviria, 2008**), su expresión matemática es la siguiente:

$$F = \int_{\Omega} I \cos(\theta) d\Omega \quad (1.16)$$

siendo \mathbf{F} el flujo radiativo sobre la superficie \mathbf{A} . Para medir el flujo radiativo que alcanza a una determinada superficie se utilizan dos magnitudes: la *irradiancia* y el *flujo actínico*.

- **Irradiancia**: es la energía radiante, por unidad de tiempo y de superficie, que llega a una superficie plana, proveniente de una fuente emisora. Se calcula integrando la radiancia para cada ángulo sólido de un solo hemisferio (normalmente el superior). Su expresión matemática es la siguiente:

$$E_{\lambda} = \int_{\theta} \int_{\phi} I(\lambda, \theta, \phi) \cos(\theta) \sin(\theta) d\phi d\theta \quad (1.17)$$

Las unidades con las que se expresa frecuentemente son $\text{Jm}^{-2}\text{sr}^{-1}$, o lo que es lo mismo, Wm^{-2} .

- Flujo actínico: es el flujo de radiación al que se encuentra sometida la superficie de una esfera de aire. Considera, no sólo el flujo de radiación proveniente del hemisferio superior, sino también el flujo proveniente, por dispersión, desde el hemisferio inferior. Matemáticamente, el flujo actínico se puede expresar como:

$$F_\lambda = \int_\theta \int_\phi I(\lambda, \theta, \phi) \sin(\theta) d\phi d\theta \quad (1.18)$$

Esta magnitud es de suma importancia en la química atmosférica, ya que permite calcular correctamente tanto las constantes de fotólisis de distintos procesos fotoquímicos como la absorción de radiación infrarroja por parte de las moléculas que constituyen la atmósfera. La interpretación física del flujo actínico está relacionada con la probabilidad de encuentro entre una molécula ubicada en el punto \mathbf{P} y un fotón con una dada frecuencia viajando en cualquier dirección.

La diferencia entre la irradiancia y el flujo actínico se presenta esquematizada en la Figura 1.6.

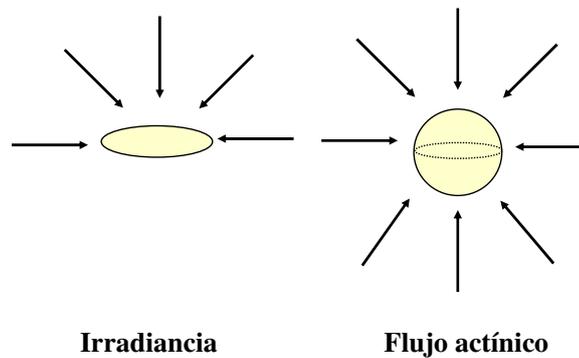


Figura 1.6: Esquema ilustrativo de la diferencia entre irradiancia y flujo actínico.

1.4.1. Parámetros ópticos

Cuando la radiación atraviesa la atmósfera, su energía es atenuada por las moléculas o las partículas que se encuentran en el camino del haz. La magnitud de esta atenuación depende del tipo y la cantidad de moléculas o partículas. Suponiendo que la radiación incide con un ángulo θ sobre un punto de interés en la atmósfera \mathbf{z} y que los gases atmosféricos se encuentran uniformemente distribuidos y con una concentración \mathbf{n} , la relación entre la radiación que incide en el tope de la atmósfera \mathbf{I}_0 y la que alcanza la superficie de la Tierra \mathbf{I}_s está dada por la ley de Lambert-Beer:

$$\frac{I_s}{I_0} = e^{\left(\frac{-\tau}{\cos(\theta)}\right)} \quad (1.19)$$

en donde τ es el paso óptico y θ es el ángulo de cenit.

El *paso óptico* τ está definido por:

$$\tau = \int_z^\infty n_{j(z)} \sigma_j dz \quad (1.20)$$

en donde σ_j es la sección eficaz de cada molécula o partícula \mathbf{j} , y $\mathbf{n}_{j(z)}$ la concentración de cada molécula o partícula a la altura \mathbf{z} . La distancia comprendida entre el punto de interés \mathbf{z} y el tope de la atmósfera ($\mathbf{z} = \infty$) se denomina *camino óptico*. Cuando el sol se encuentra en el cenit (es decir, cuando $\theta = 0$) y el punto de interés es la superficie terrestre ($z = 0$), el camino óptico coincide con la altura de la atmósfera. La Figura 1.7 muestra un esquema del camino óptico a diferentes ángulos de cenit.

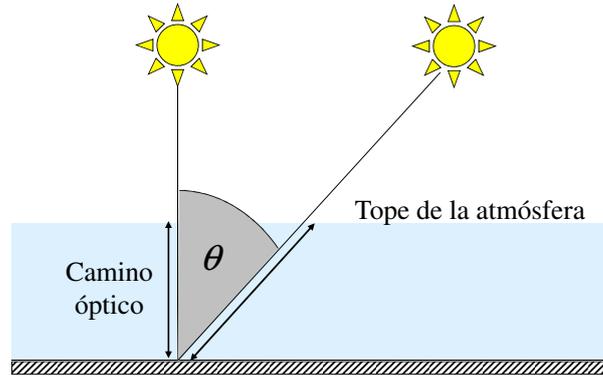


Figura 1.7: Esquema del camino óptico a diferentes SZA.

A partir de la Ecuación 1.16 se puede deducir que, en una atmósfera no contaminada, la radiación que alcanza la superficie terrestre, un día determinado, es máxima cuando θ es mínimo. La sección eficaz (σ) incluye los coeficientes de absorción y dispersión de las moléculas gaseosas o partículas, denominados *sección eficaz de absorción* (σ_a) y *de dispersión* (σ_d), respectivamente. Ambos procesos se describen a continuación:

1. Absorción

Es el fenómeno mediante el cual un fotón $h\nu$ es transformado en energía química o calor. Es un proceso selectivo y sólo ocurre cuando el fotón que incide sobre una molécula tiene una diferencia de energía entre el estado fundamental ε_1 y un estado energético superior ε_2 , que coincide con la energía del fotón:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = h\nu \quad (1.21)$$

donde h es la constante de Planck.

2. Dispersión

Es un caso particular de reflexión. La reflexión de energía es un proceso físico donde la radiación que incide sobre una superficie cambia su dirección sin ser absorbida. Cuando un haz de luz que incide sobre un objeto es reflejado en forma de numerosos rayos de menor intensidad y con diferentes direcciones, el proceso se llama reflexión difusa o dispersión. Dependiendo de la relación entre la longitud de onda de la radiación difundida respecto a la incidente, se diferencian tres tipos de dispersión:

- **Dispersión elástica:** cuando la longitud de onda de la radiación dispersada coincide con la de la incidente.
- **Dispersión cuasi-elástica:** cuando ocurre un desplazamiento de la longitud de onda de la radiación dispersada respecto a la de la incidente (debido al efecto Doppler o al ensanchamiento de la banda).
- **Dispersión inelástica:** cuando las longitudes de onda de ambas radiaciones no coinciden.

En la atmósfera, el tipo de dispersión más habitual es la de tipo elástico, donde σ_d depende de la relación entre el tamaño de la molécula y la longitud de onda de la radiación. Esta relación define el *parámetro de tamaño* (β):

$$\beta = \frac{2\pi r_a}{\lambda} \quad (1.22)$$

donde r_a es el radio de la molécula (considerada esférica) y λ es la longitud de onda de la radiación incidente. Dependiendo del valor de β , se distinguen tres tipos de dispersión:

- $\beta \ll 1$: se denomina *dispersión de Rayleigh*. Este fenómeno ocurre cuando la dispersión tiene lugar sobre una partícula cuyo tamaño es mucho menor que la longitud de onda de la radiación incidente. En la atmósfera, esto sucede cuando la radiación UV o visible ($280 < \lambda < 700$ nm) incide sobre las moléculas que componen al aire (principalmente O_2 y N_2), cuyos diámetros son unas mil veces menores que las longitudes de onda mencionadas.
- $\beta \approx 1$: *dispersión de Mie*. Cuando el parámetro de tamaño de la partícula dispersora es comparable con la longitud de onda de la radiación incidente, la dispersión se denomina de Mie. En la atmósfera, la dispersión de Mie se produce debido a la presencia de partículas microscópicas de aerosoles, tanto de origen antropogénico como natural.
- $\beta \gg 1$: Cuando el tamaño de la partícula es superior a la longitud de onda, la dispersión se explica entonces por principios de óptica geométrica. En la atmósfera este tipo de dispersión ocurre cuando pequeñas gotas de agua, con diámetros entre 5 y 100 μm , dispersan la radiación correspondiente a la región visible e IR.
- En moléculas muy grandes pueden coexistir varios focos emisores y producirse, en consecuencia, interferencias entre los diversos rayos emitidos. Se produce la denominada dispersión de Debye.

La dirección de la dispersión de Rayleigh no depende del tamaño de la molécula o partícula. No ocurre lo mismo en la dispersión de Mie. La intensidad de la radiación dispersada a un determinado ángulo de observación ψ con respecto a la dirección de la radiación incidente se denomina función de fase ($P(\Theta)$). En la dispersión de Mie, esta función no coincide en los dos hemisferios de observación y la asimetría de tal dispersión es función del tamaño de la partícula. La Figura 1.8 esquematiza estos

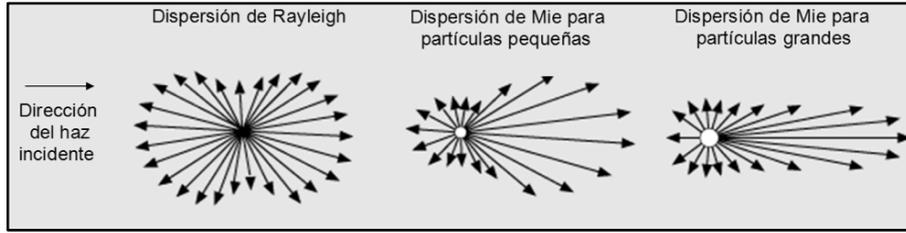


Figura 1.8: Dispersión de Rayleigh y de Mie, esta última para partículas pequeñas y de gran tamaño (adaptado de **Zerefos y Bais, 1997**).

tipos de dispersión. Para expresar numéricamente la asimetría de la dispersión de Mie se define el *factor de asimetría* (g), que está relacionado con la función de fase como lo muestra la Ecuación 1.23.

$$g \equiv \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} P(\Theta) \cos(\Theta) d \cos(\Theta) \quad (1.23)$$

El factor de asimetría puede tomar valores $1 \geq g \geq -1$:

- $g = 1$: supone toda la dispersión en la dirección de propagación.
- $g = 0$: supone la dispersión simétrica entre ambos hemisferios.
- $g = -1$: supone toda la dispersión en la dirección contraria.

En general cada molécula puede absorber y dispersar la radiación simultáneamente. El parámetro óptico que caracteriza la importancia relativa de cada proceso es el *albedo de dispersión simple* (ω), definido en la siguiente expresión:

$$\omega = \frac{\sigma_d}{\sigma_d + \sigma_a} \quad (1.24)$$

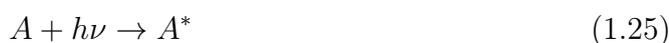
De esta manera, los procesos de dispersión pura serán caracterizados con $\omega = 1$, mientras que los procesos de absorción pura serán caracterizados con $\omega = 0$.

La radiación solar que no sufre modificaciones en su dirección se denomina *radiación directa*. Por el contrario, la *radiación difusa* es aquella que ha sido dispersada al menos una vez. Así, la radiación directa no se ve modificada en su trayectoria, pero sí puede estar afectada en su intensidad, dado que la absorción provocada por los componentes atmosféricos es fuertemente selectiva. Esta absorción puede, incluso, provocar la extinción completa de la radiación en determinadas longitudes de onda. Cabe destacar en este punto que la radiación solar que es dispersada puede ser dirigida hacia la superficie o devuelta a una capa superior, donde nuevamente puede ser afectada por los procesos de dispersión o absorción. De esta manera, la radiación difusa puede provenir de una sola dispersión, así como también de dispersiones múltiples.

1.4.2. Radiación y fotólisis

La radiación solar controla gran parte del desequilibrio químico de la atmósfera a través de procesos iniciados fotoquímicamente. La atmósfera puede verse como un gran reactor fotoquímico, en el que la fuente de luz es el Sol. La radiación, generalmente en las regiones del visible y ultravioleta, puede tanto fragmentar los constituyentes atmosféricos generando átomos, radicales e iones, o bien excitarlos sin modificarlos químicamente, pero alterando su reactividad. Para abordar estudios relacionados con reacciones fotoquímicas, la cuantificación de la radiación es fundamental.

Las reacciones fotoquímicas son iniciadas por la absorción de un fotón por parte de un átomo, molécula, radical libre o un ión. El primer paso de una reacción fotoquímica puede escribirse como:



donde A^* es un estado excitado de A y $h\nu$ indica un fotón. La especie A^* puede subsecuentemente disociarse, reaccionar con otras especies, emitir fluorescencia o desactivarse por colisión. Los primeros dos procesos conducen a un cambio químico, mientras que los dos últimos retornan a la especie a su estado original. Dentro de estos procesos, los más frecuentemente observados en la atmósfera son los de *fotólisis* o *fotodisociación*.

La velocidad de formación de A^* se define como:

$$J_A[A] = \frac{dA^*}{dt} \quad (1.26)$$

donde $[A]$ denota la concentración de A , y J_A es la constante de velocidad de primer orden, también llamada *constante de fotólisis*.

Para la radiación monocromática, la velocidad de reacción está definida por la cantidad de fotones absorbidos por la especie A por unidad de tiempo y por la fracción que sufre el proceso considerado. Ambos factores están cuantificados en la *sección eficaz de absorción* (σ) y en el *rendimiento cuántico* (ϕ_c), respectivamente. Debido a que las reacciones que involucran especies de interés atmosférico ocurren en un intervalo de longitudes de onda, la constante de fotólisis se define como:

$$J = \int_{(\lambda)} \phi_{c(\lambda)} \sigma_{(\lambda)} F_{(\lambda)} d\lambda \quad (1.27)$$

en donde F es el flujo actínico, definido en la Ecuación 1.18.

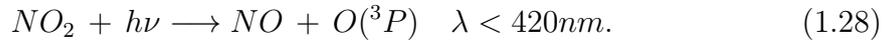
El rango de longitudes de onda de interés en la tropósfera es aproximadamente entre 280 nm y 730 nm. El límite inferior se debe a que el O_2 y O_3 estratosféricos bloquean gran parte de la radiación UV por debajo de los 280 nm, mientras que el límite superior obedece a que ninguna reacción de interés fotoquímico ocurre a longitudes de onda mayores que 730 nm. En el campo de la química troposférica se estudian, entre otras, aquellas reacciones de fotólisis cuyos productos son radicales libres altamente reactivos. En la Tabla 1.2 se presentan las reacciones de algunas de las especies químicas más estudiadas, así como también el intervalo de longitudes de onda a las que se producen. Como se puede observar, la radiación UV es la principal fuerza impulsora de la química atmosférica.

Reacción de fotólisis	Intervalo de λ
$\text{NO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{NO} + \text{O}({}^3\text{P})$	$\lambda < 420$
$\text{O}_3 + h\nu \longrightarrow \text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}_2$	$315 < \lambda < 1200$
$\text{O}_3 + h\nu \longrightarrow \text{O}({}^1\text{D}) + \text{O}_2$	$\lambda < 315$
$\text{HNO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{NO} + \text{OH}$	$300 < \lambda < 420$
$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow 2\text{OH}$	$120 < \lambda < 380$
$\text{NO}_3 + h\nu \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}({}^3\text{P})$	$\lambda < 580$
$\text{HNO}_3 + h\nu \longrightarrow \text{OH}\cdot + \text{NO}_2$	$180 < \lambda < 330$
$\text{HNO}_4 + h\nu \longrightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{NO}_2$	$190 < \lambda < 325$
$\text{HCHO} + h\nu \longrightarrow \text{HCO}\cdot + \text{H}\cdot$	$\lambda < 337$
$\text{HCHO} + h\nu \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$260 < \lambda < 360$
$\text{CH}_3\text{OOH} + h\nu \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{OH}\cdot$	$\lambda < 360$

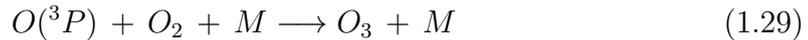
Tabla 1.2: Reacciones de fotólisis importantes en la tropósfera e intervalo de longitudes de onda en el que se producen.

Probablemente, las reacciones de fotólisis más importantes son aquellas que conducen a la formación de los principales oxidantes atmosféricos: O_3 y radicales $\text{OH}\cdot$ (Heard, 2006).

Tal como se muestra en la Tabla 1.2, la formación fotoquímica de O_3 en la tropósfera se inicia con la fotólisis del NO_2 a $\lambda < 420$ nm:



El $\text{O}({}^3\text{P})$ producido en la tropósfera reacciona con el O_2 , con intervención de un tercer cuerpo M (generalmente una molécula de O_2 o N_2). La reacción que se produce es la siguiente:



El O_3 formado fotoliza en el UV, produciendo átomos de oxígeno electrónicamente excitados:



El $\text{O}({}^1\text{D})$ formado es altamente reactivo y constituye la principal fuente de radicales $\text{OH}\cdot$ en la atmósfera, a través de su reacción con vapor de agua (reacción que compite con la propia desactivación del $\text{O}({}^1\text{D})$):

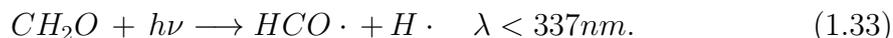


El radical $\text{OH}\cdot$ reacciona con la mayoría de los gases traza evitando la acumulación de químicos tóxicos reactivos (Heard, 2006).

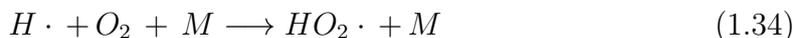
Tal como se detalló en la Tabla 1.2, otras fuentes de $\text{OH}\cdot$, en atmósferas contaminadas, son los ácidos nitroso y nítrico, el peróxido de hidrógeno y aquellas reacciones que producen $\text{HO}_2\cdot$. Este radical reacciona con NO a través de la siguiente ecuación:



Otra fuente importante de $\text{HO}_2\cdot$, aunque de carácter indirecto, la constituye la fotólisis del formaldehído:



Ambos productos de la Ecuación 1.33 reaccionan con O_2 para producir $\text{HO}_2\cdot$ de la siguiente manera:



La determinación correcta de las constantes de fotólisis de las reacciones mencionadas es fundamental para comprender la química atmosférica. Sin embargo, las mismas no están bien caracterizadas en los estudios de campo sino que frecuentemente son estimadas utilizando modelos que suponen condiciones atmosféricas estándar. Estas condiciones generalmente no son representativas de las existentes en el sitio de interés. Por ello, a los fines de determinar las constantes de fotólisis en condiciones reales y dada su estrecha relación con el flujo actínico, la correcta determinación de éste último en los estudios de química atmosférica es fundamental.

1.4.3. Factores que afectan la radiación

Como ya se mencionó anteriormente, es fundamental cuantificar correctamente la radiación UV que alcanza la superficie terrestre, ya que la misma es la principal responsable de la química de la tropósfera. Además del efecto que ejercen los diferentes gases que componen la atmósfera, y de la dependencia de la radiación con el ángulo de incidencia, existen otros factores que deben ser considerados. Entre ellos, se pueden mencionar el albedo, el ozono estratosférico, los contaminantes troposféricos, las nubes y los aerosoles. A continuación se presenta una breve descripción de cada uno de ellos y de la forma en que interaccionan con la radiación, a excepción de los aerosoles que serán descriptos en mayor detalle en el Capítulo 2, ya que constituyen el objeto de estudio de la presente tesis.

- **Albedo**

El albedo de una superficie, definida como la relación entre la radiación reflejada y la incidente, es una función del material de la superficie, de su textura y de la longitud de onda. También depende del ángulo de incidencia de la radiación, aunque su variabilidad en el rango de UV-B es muy baja, debido a que gran parte de la radiación en este rango es difusa. A una longitud de onda de 320 nm (región UV), el albedo suele presentar valores de $\approx 0,17$ para superficies de cemento, $\approx 0,08$ para asfalto, $\approx 0,04$ para superficies de arena, $\approx 0,03$ para edificios y $\approx 0,015$ para cubiertas vegetales (**Blumthaler y Ambach, 1988**). Dada la escasez de estudios referidos al efecto del albedo en superficies no homogéneas, lo más prudente es estimar un albedo promedio para las superficies involucradas.

- **Ozono estratosférico**

La capa de ozono estratosférico es la zona de la estratósfera que se extiende

aproximadamente entre los 15 km y los 50 km de altitud, y reúne cerca del 90 % del ozono presente en la atmósfera. Los niveles de ozono estratosférico se mantienen en un estado estacionario gobernado por los ciclos de formación y destrucción del ozono (ecuaciones 1.1-1.4), que dependen de un juego entre la disponibilidad de moléculas de oxígeno y la radiación UV-B necesaria para su fotólisis. Este equilibrio dinámico del ozono absorbe entre el 97 % y el 99 % de la radiación UV de onda corta ($\lambda < 290$ nm), por lo que cualquier modificación en su concentración altera la radiación UV que alcanza la superficie. La cantidad de ozono en una columna de la atmósfera se mide en Unidades Dobson (U.D.).

■ Contaminantes troposféricos

Las concentraciones de los gases atmosféricos que absorben en el UV, como SO_2 y NO_2 , suelen ser demasiado bajas para influir en la radiación a nivel de superficie, excepto en ambientes urbanos muy contaminados. Debido a la variabilidad de los contaminantes en el espacio y en el tiempo, la estimación de sus efectos debe hacerse para cada caso en particular.

El O_3 troposférico es un contaminante secundario que habitualmente se encuentra en grandes centros urbanos o en sitios cercanos a estos. **Brül y Crutzen (1989)** han reportado que la radiación UV-B puede disminuir aún cuando el contenido total de la columna de ozono disminuya, debido a que el ozono troposférico es más efectivo que el estratosférico para absorber la radiación UV-B. El SO_2 pertenece a la familia de los óxidos de azufre (SO_x) que son gases incoloros formados al quemar azufre. La fuente primaria de los SO_x es la quema de combustibles fósiles que contienen azufre en su composición. Sin embargo, también se incluyen dentro de los SO_x otros compuestos de azufre de origen natural. El NO_2 pertenece a los óxidos de nitrógeno (NO_x), formados cuando un combustible es quemado a altas temperaturas y/o cuando éste contiene compuestos nitrogenados. Las principales fuentes antropogénicas de NO_x son los vehículos automotores, plantas de generación de electricidad y otras fuentes industriales, comerciales y residenciales que queman combustibles. Los NO_x pueden formarse también naturalmente, por la descomposición bacteriana de nitratos orgánicos, incendios forestales y de pastos, y en menor grado durante tormentas eléctricas. Las concentraciones naturales (previas a la era industrial) de NO_2 y SO_2 influyen muy poco en la transmisión de la radiación, no así en ambientes muy contaminados.

■ Nubes

Una nube es un agregado de cristales o gotas de agua suspendidas en la atmósfera con una densidad suficiente como para ser visible. Debido a sus propiedades ópticas, estas pueden cambiar sustancialmente la radiación en un amplio rango de alturas y longitudes de onda. Por ello, su estudio es fundamental para comprender globalmente los patrones climáticos, los niveles de radiación que alcanzan la superficie terrestre y el balance radiativo de la Tierra. Al igual que los aerosoles, debido a su variedad, complejidad y variabilidad espacial y temporal, las nubes continúan siendo uno de los parámetros más difíciles de estudiar y modelar. Los efectos a nivel global están sujetos, en gran medida, a la cantidad y tipo de nubes, y dentro de un mismo tipo, a sus propiedades

microfísicas. Dependiendo de sus características, las nubes pueden producir un enfriamiento o un calentamiento de la atmósfera, un aumento de la radiación o una drástica disminución en la misma. Uno de los factores que hace tan complejo su estudio es la rápida variación de sus propiedades, tales como su extensión y su ubicación, el tamaño y tipo de partículas que la componen, el contenido de agua líquida, etc., que dificultan su caracterización.

■ Aerosoles

Los aerosoles se definen como suspensiones relativamente estables de partículas sólidas o líquidas en un gas. Consisten en agregados de átomos o moléculas enlazadas, cuyos diámetros varían desde el de unas pocas decenas de moléculas de gas hasta los 100 μm . Cada partícula puede contener muchos componentes, incluyendo al agua líquida (**Jacobson, 2005**). La interacción de los aerosoles con la radiación depende de un múltiples factores y su abordaje es muy complejo. En el Capítulo 2 se presenta una descripción completa y detallada de los mismos.

1.4.4. Mediciones y modelado de la radiación

1.4.4.1. Mediciones de la radiación

Para obtener tendencias en el tiempo y poder predecir los niveles futuros de radiación, es necesario analizar su variabilidad realizando cuidadosas mediciones, para las cuales se pueden utilizar los siguientes instrumentos:

1. Espectroradiómetros y espectrógrafos

Miden el espectro solar en pequeños intervalos de longitud de onda para una determinada región del espectro. La resolución es de unos pocos nanómetros y el resultado de la medición es la irradiancia espectral con unidades de $\text{Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}$. Los espectroradiómetros son los instrumentos con mejor resolución espectral, por lo que pueden utilizarse para calibrar instrumentos más simples. Sin embargo, su elevado costo y su gran complejidad de operación han limitado su uso.

2. Instrumentos de banda angosta o fotómetros solares

Son instrumentos basados en filtros de interferencia óptica. Utilizando diferentes filtros o combinaciones de ellos, estos instrumentos pueden medir simultáneamente varias regiones espectrales discretas del espectro (instrumentos multibandas), típicamente con un ancho de 2 nm en el ultravioleta y de 10 nm en el visible e infrarrojo cercano. Este tipo de instrumentos son útiles cuando se requiere mejor resolución que la de un instrumento de banda ancha, pero no son necesarias todas las características de un espectroradiómetro, por lo que se les atribuyen propiedades *cuasi*-espectrales. Los filtros se seleccionan de acuerdo al área de estudio de interés. Su uso es bastante simple, el tiempo de medida es relativamente corto y su costo, a pesar de ser más elevado que el de un instrumento de banda ancha, sigue siendo muy inferior al costo de un espectroradiómetro.

3. Instrumentos de banda ancha

Este tipo de instrumentos se utiliza para medir irradiancia global horizontal integrada en una región completa del espectro. Debido a que cada medida es el resultado de una integración en un intervalo ancho de longitudes de onda, sus unidades son Wm^{-2} . Entre sus ventajas cabe mencionar su costo relativamente bajo, su confiabilidad y su facilidad de manejo y mantenimiento. Además, su tiempo de respuesta rápido hace que las medidas sean muy precisas. Generalmente, su diseño es pequeño, compacto y resistente a diversas condiciones climáticas, por lo que pueden mantenerse por períodos de tiempo relativamente largos prácticamente sin mantenimiento. Estas características los hace ideales para monitoreo continuo.

Las mediciones de irradiancia de esta tesis, fueron realizadas utilizando dos radiómetros de banda ancha. Para la irradiancia UV-B se utilizó el radiómetro YES (Yankee Environmental System Inc.) modelo UVB-1 que mide la irradiancia UV-B global en el intervalo 280-315 nm, mientras que para la irradiancia global total, en el intervalo 300-3000 nm, se utilizó el radiómetro YES modelo TSP-700. Ambos equipos se muestran en la Figura 1.9.

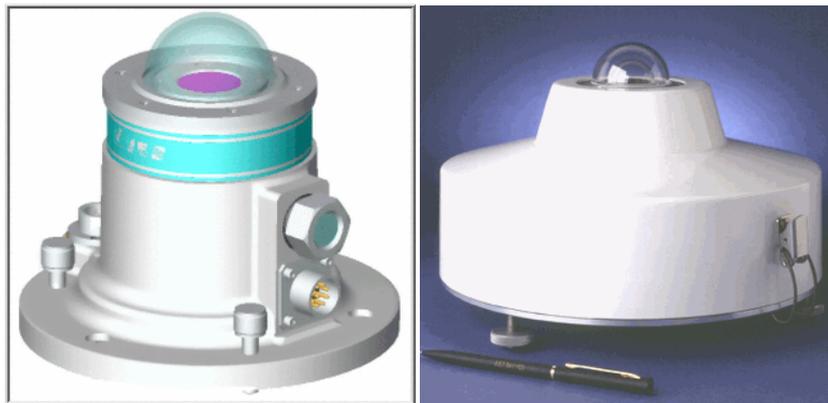


Figura 1.9: Radiómetros utilizados para medir la irradiancia UV-B (izquierda) y total (derecha), en el presente trabajo.

1.4.4.2. Modelado de la radiación

Debido a las dificultades que presenta la medición de la radiación UV, gran parte de su conocimiento proviene de los modelos atmosféricos de transferencia radiativa. El objetivo de estos modelos es cuantificar la radiación que incide en cualquier punto de la atmósfera, para determinadas condiciones y a un dado tiempo. Numerosos modelos se encuentran disponibles para el cálculo de transferencia radiativa. Dependiendo de la descripción de los procesos físicos atmosféricos que utilizan, sus resultados pueden ser muy diferentes; cuanto más realista sea la descripción, más exactos serán los resultados.

Uno de los modelos más utilizados es el *Tropospheric Ultraviolet and Visible Model* (TUV) (Madronich, 1993) en su versión 4.1, escrito en el lenguaje FORTRAN

77. El modelo puede ser utilizado en múltiples simulaciones, incorporando las características de la zona de interés y trabajando en el intervalo de longitudes de onda deseado. Un aspecto importante del modelo TUV es que permite incorporar el efecto de la nubosidad y el material particulado sobre la radiación UV, a través del ingreso de sus parámetros ópticos.

Otro modelo de transferencia radiativa comúnmente utilizado es el modelo *Santa Barbara DISORT Atmospheric Radiative Transfer model* (SBDART) (**Ricchiazzi et al., 1998**), conocido por su exactitud y eficiencia computacional para resolver las ecuaciones de transferencia radiativa. También permite realizar simulaciones en diferentes condiciones e incluir el efecto de las nubes y los aerosoles a través de dos subrutinas que consideran sus parámetros ópticos.

Ambos modelos requieren para su ejecución los siguientes parámetros básicos de entrada:

- **Espectro extraterrestre:** se incorpora el espectro solar incidente en el tope de la atmósfera.
- **Factores que afectan el ángulo de incidencia de la radiación:** estos factores son la latitud y longitud del sitio de interés, y la fecha. A partir de estos datos, mediante una subrutina de cada modelo, se calcula el ángulo de cenit.
- **Factores que definen la composición atmosférica:** entre ellos, es importante mencionar el perfil de temperaturas del aire. El modelo TUV utiliza el perfil estándar de Estados Unidos, obtenido en 1976. En caso de contar con perfiles de similar rango y más recientes, es posible incorporarlos en el programa. Se debe definir también la altura sobre el nivel del mar y la estructura vertical de la atmósfera, para lo que se debe ingresar la distribución vertical del ozono y de otros gases absorbentes, la densidad del aire y la presión atmosférica. El modelo SBDART cuenta con 6 perfiles atmosféricos que intentan modelar las condiciones climáticas típicas de los siguientes tipos de clima: tropical, verano de latitudes medias, invierno de latitudes medias, verano subártico, invierno subártico y US62, que representa las condiciones típicas sobre Estados Unidos. Estos perfiles atmosféricos (**McClatchey et al., 1972**) son muy utilizados por la comunidad científica, y proveen los perfiles verticales estándar de presión, temperatura, vapor de agua y densidad de ozono. Además, también es posible especificar, por parte de los usuarios, el perfil atmosférico propio. En ambos modelos se debe introducir el dato de la columna total de ozono, monitoreado por el *Total Ozone Mapping Spectrometer* (TOMS) a bordo de un satélite de la NASA y disponible en la página web (<http://jwocky.gsfc.nasa.gov/>). Los modelos también permiten ingresar otros gases contaminantes en concentraciones variables, como SO₂ y NO₂. Finalmente, debe definirse una grilla de longitudes de onda (entre 121 a 750 nm para el TUV y entre 250 nm y 100 μm para el SBDART) y otros parámetros relacionados con dicha grilla. Entre estos últimos pueden mencionarse las secciones eficaces de ciertos gases y la dispersión a causa de las moléculas que constituyen el aire.

- **Factores relacionados con la radiación calculada:** definen las condiciones de propagación de la radiación en la atmósfera. Una de las simplificaciones que permiten utilizar ambos modelos es la aproximación de Eddington (**Toon et al., 1989**), la cual permite obtener la intensidad de la radiación suponiendo una atmósfera plano-paralela con dispersión isotrópica. Se supone de esta manera que, la intensidad es una función lineal, dependiente del ángulo de incidencia (θ).

Referencias

Blumthaler, M., Ambach, W. *Solar UV-B albedo of various surfaces*. Photochemistry and Photobiology 48, 85-88. (1988).

Brasseur, G., Solomon, S. *Aeronomy of the middle atmosphere*. D. Reidel Publishing Company. The Netherlands (1984); reeditado por Springer, The Netherlands (2005).

Brül, C., Crutzen, P.J. *On the disproportionate role of tropospheric ozone as a filter against solar UV-B radiation*. Geophysical Research Letters 16, 703-706. (1989).

Figueruelo, J.E., Marino Dávila, M. *Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales*. Editorial Reverté. España. (2004).

Heard, D.E., editor. *Analytical Techniques for Atmospheric Measurement*. Blackwell Publishing. Oxford. (2006).

IPCC. Solomon, S., et al. editors. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press. Cambridge. (2007).

Iribarne, J., Cho, H. *Atmospheric Physics*. D. Reidel Publishing Company. Holland. (1980).

Jacobson, M.Z. *Fundamentals of Atmospheric Modeling*. University Press. Cambridge. (2005).

Madronich, S., Tevini, M. *UV radiation in the natural and perturbed atmosphere. UV-B radiation and ozone depletion*. Effects on humans, animals, plants, microorganisms, and materials. Lewis Publisher. Boca Ratón. (1993).

McClatchey, R.A., Fenn, R.W., Selby, J.E.A., Volz, F.E., Garing, J.S. *Optical properties of the atmosphere* (third edition). Environmental research papers 411, 108. (1972).

Montoya Gaviria, G.J. *Lecciones de Meteorología Dinámica y Modelado Atmosférico*. Universidad Nacional de Colombia, Colombia. (2008).

Ricchiazzi, P., Yang, S., Gautier, C., Sowle, D. *SBDART: a research and teaching software tool for plane-parallel radiative transfer in Earth's atmosphere*. Bulletin of the American Meteorological Society 79, 2101-2114. (1998).

Seinfeld, J. *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. Wiley-Interscience. New York. (1986).

Toon, O., McKay, C., Ackerman, T., Santhanam, K. *Rapid Calculation of radiative heating rates and photodissociation rates in inhomogeneous multiple scattering atmospheres*. Journal of Geophysical Research 94, D13, 16287-16301. (1989).

Wayne, R. *Chemistry of Atmospheres*. Clarendon Press. Oxford, third edition.

(2000).

Zerefos, C.A., Bais, A.F. *Solar Ultraviolet Radiation, Modelling, Measurements and Effects*. Springer. Alemania. (1997).

Capítulo 2

Los aerosoles atmosféricos

Resumen: A pesar que las regulaciones en relación a la contaminación del aire se han enfocado históricamente en los contaminantes gaseosos, es el material particulado el contaminante que causa los mayores problemas a la salud, principalmente las partículas con diámetro menor a $2,5 \mu\text{m}$, además de causar la degradación de la visibilidad. Los aerosoles son introducidos en la atmósfera tanto por las emisiones de diferentes fuentes como por procesos de nucleación. Una vez en el aire, tanto el número como el tamaño de las partículas cambia, obedeciendo a diferentes procesos como la coagulación y la condensación, las reacciones químicas, la incorporación de agua, los procesos de deposición seca y húmeda, la sedimentación y el transporte. Tanto la concentración como el tamaño y la forma de las partículas afectan el balance energético radiativo, tanto en ambientes urbanos como en la atmósfera en general. En el presente capítulo se describen cada uno de estos aspectos. En primer lugar se presenta la clasificación de los aerosoles de acuerdo a su tamaño y a sus fuentes. Posteriormente se presentan las principales fuentes de partículas, junto con sus correspondientes componentes químicos. Luego se describen los procesos que modifican el tamaño y los procesos de remoción de las partículas de la atmósfera. Finalmente, se describen los efectos de los aerosoles sobre la salud y la visibilidad.

2.1. Generalidades

El término *aerosol* se aplica a la mezcla heterogénea de partículas sólidas o líquidas en un medio gaseoso. Consisten en agregados de átomos o moléculas enlazadas, cuyos diámetros varían desde el de unas pocas decenas moléculas de gas, y pueden alcanzar los $100 \mu\text{m}$. Cada partícula puede contener numerosos componentes, entre ellos agua líquida (**Jacobson, 2005**). En la práctica el término aerosol se refiere a los componentes semivolátiles y no volátiles que forman parte de las partículas, no así a los compuestos volátiles que residen exclusivamente en la fase gaseosa. A lo largo de este trabajo, los términos aerosol, partícula y material particulado serán utilizados indistintamente, excepto que se indique lo contrario.

Los aerosoles son un componente muy importante de la atmósfera, que interactúan en forma directa con la radiación solar y terrestre, modificando el balance radiativo. Esta interacción también puede ser indirecta, cuando ciertos aerosoles que actúan como núcleos de condensación activan el proceso de condensación de gotas de agua o cristales de hielo para formar las nubes.

La concentración de los aerosoles en la atmósfera no es homogénea, y por lo general se limita a la *Capa Límite Planetaria* (CLP), definida como la capa de aire directamente por encima de la superficie de la Tierra, en la cual los efectos de la superficie (fricción, calentamiento y enfriamiento) pueden sentirse directamente en escalas de tiempo menores a un día. Esta capa resulta como consecuencia de la elevación convectiva de las burbujas de aire al calentarse con el roce contra la superficie rugosa del suelo, que origina una mezcla turbulenta de aire. Su espesor depende de diferentes factores tales como la topografía, la intensidad del viento, la advección de calor y humedad y el grado de calentamiento o enfriamiento del suelo, y es diferente durante el día (variable entre 1 y 4 km) respecto a la noche (entre 0 y 100 m). En general, durante el día la capa límite se origina por la turbulencia térmica causada por el aporte de calor del sol, que incrementa la mezcla vertical del aire. El grosor de la capa aumenta, alcanzando su máximo en las primeras horas de la tarde, cuando las temperaturas en general marcan los máximos diarios. En las noches claras con poca humedad, ausencia de nubes y vientos débiles, la superficie se enfría rápidamente, irradiando calor a la atmósfera y enfriando el aire contiguo a la superficie. Esto produce una inversión de temperatura que afecta la dispersión de los aerosoles y contaminantes. A la mañana siguiente, la radiación solar calienta la superficie y el aire cercano a ella. Con el transcurso del día el aire se sigue calentando, con lo cual el espesor de la capa límite se incrementa y es probable que la inversión térmica desaparezca (**Figueruelo y Marino Dávila, 2004**).

La altura de la CLP no es el único factor que determina la concentración de material particulado en el aire. La concentración de aerosoles en un sitio también depende de su proximidad a las fuentes, la tasa de emisión de las mismas, las tasas de difusión tanto por convección como por turbulencia, la eficiencia de los mecanismos de remoción de la atmósfera y de los parámetros meteorológicos que afectan la distribución horizontal y vertical de las partículas. Algunos de estos factores afectan también la distribución de tamaños de los aerosoles, su composición química y su tiempo de residencia. La interdependencia entre estos factores, así como también su variación espacial y temporal, conlleva a que deban aplicarse e interrelacionarse numerosas técnicas para lograr una caracterización completa y un análisis preciso del material particulado.

En general se observa que la concentración de partículas disminuye con la altura. Esto se debe a que la superficie constituye la principal fuente de aerosoles y a que los mecanismos de eliminación actúan de forma continua a lo largo de la atmósfera. Se estima que aproximadamente el 80 % de la masa total de los aerosoles está contenida en el primer kilómetro de la tropósfera.

El tiempo de residencia de los aerosoles en la atmósfera se ve afectado principalmente por el tamaño de la partícula, su composición química y su solubilidad en agua. Sin embargo, la dinámica de las partículas en la atmósfera dificulta su determinación ya que permanentemente modifican su tamaño y composición. Asimismo, se ha

podido establecer que las partículas que permanecen más tiempo en la atmósfera son aquellas cuyo diámetro se encuentra en el intervalo de 0,1 a 1 μm . Las partículas de mayor diámetro tienen tiempos de residencia menores, ya que su velocidad de deposición incrementa con el tamaño, mientras que los aerosoles de diámetro menor a 0,1 μm tienden a coagular con otros. Por último, se ha observado también que el tiempo de residencia de los aerosoles incrementa con la altura en la atmósfera. Así, es de algunos días en los primeros 2000 metros de la tropósfera pero alcanza varias semanas, e incluso meses, a alturas superiores. Este comportamiento se debe a que la mayor parte de las nubes, que actúan como sumidero de las partículas, se desarrollan a alturas menores a los 6 km.

2.2. Clasificación de los aerosoles

Debido a la heterogeneidad en la génesis, tamaño y composición química de los aerosoles, diversas clasificaciones han sido desarrolladas en base a diferentes criterios o características de las partículas.

2.2.1. De acuerdo al tamaño

La mayoría de las clasificaciones utiliza el diámetro de las partículas (d) como criterio de clasificación. En este punto es importante notar que referirse al radio o al diámetro de las partículas implica considerar que son esféricas. Sin embargo, muchas partículas en la atmósfera tienen formas muy irregulares, de manera que los radios y diámetros geométricos no son representativos. De todas formas, es necesario expresar de alguna manera el tamaño de estas partículas, ya que muchas de sus propiedades, como el volumen, la masa y la velocidad de sedimentación, entre otras, dependen de él. Por este motivo, en la práctica, el tamaño de las partículas se expresa en términos de alguna medida equivalente, dentro de las cuales la más utilizada es el *diámetro efectivo*, y dentro de este tipo, el *diámetro aerodinámico*. Este último está definido como el diámetro de una esfera de 1 g/cm^3 de densidad, que tiene la misma velocidad terminal de caída que la partícula en cuestión. Este parámetro es muy útil ya que determina el tiempo de permanencia de la partícula en el aire y refleja las diversas regiones del sistema respiratorio en el cual ellas se depositan. A lo largo de este capítulo se utiliza el término diámetro con el entendimiento de que nos referimos al diámetro aerodinámico de la partícula.

El término *distribución de tamaños* se refiere a la variación de la concentración en número, masa o volumen de las partículas en función de su tamaño. Las distribuciones de tamaño de las partículas pueden ser divididas en modos, que son las regiones en el espectro de tamaños donde ocurren los diferentes picos de máxima concentración. Generalmente, cada modo se describe analíticamente mediante una función lognormal, que es una distribución cuya representación es una curva en forma de campana en escala log-log. Las distribuciones de tamaño de las partículas pueden tener uno o más de un modo, y de acuerdo a ello las distribuciones se denominan unimodales, bimodales, etc.

La clasificación más frecuentemente utilizada involucra cuatro categorías:

- Modo de nucleación: $1 \leq d \leq 30$ nm.
- Partículas de Aitken: $30 \leq d \leq 100$ nm.
- Modo de acumulación: $0,1 \leq d \leq 1$ μm .
- Modo grueso: $1 \leq d \leq 10$ μm .

La Figura 2.1 representa la distribución del número de partículas en función del tamaño para esta clasificación:

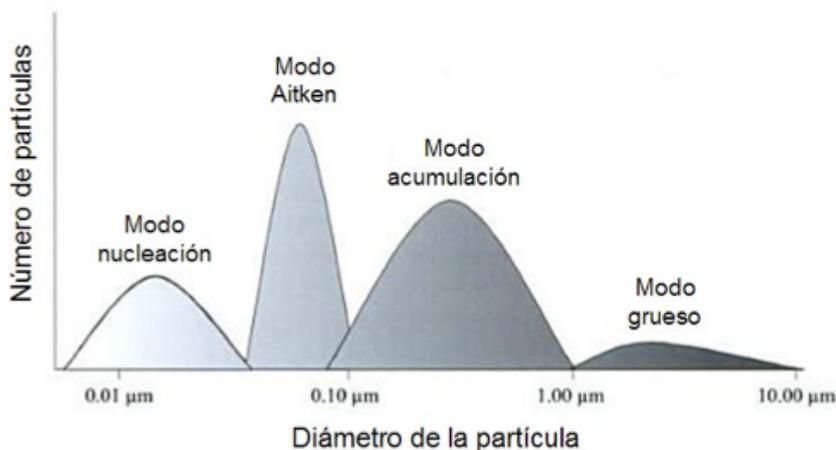


Figura 2.1: Distribuciones del número de partículas en función del tamaño (adaptado de **Seinfeld, 1986**). Se muestran las partículas en los modos de nucleación, Aitken, de acumulación y grueso.

Los componentes químicos de los aerosoles generalmente no se encuentran distribuidos de igual manera entre todas las fracciones de tamaño, sino que tienden a encontrarse en rangos de tamaño característicos de acuerdo al origen. En general, las partículas finas ($d \leq 1$ μm) contienen especies secundarias, como productos orgánicos y sulfatos. Las partículas del modo nucleación se atribuyen a precursores como H_2SO_4 , NH_3 y vapor de agua (**Kulmala et al., 2004; Plaza et al., 2011**). La vida media de estas partículas en la atmósfera es del orden de las horas, ya que coagulan rápidamente con otras partículas o incrementan de tamaño por condensación (**Kulmala y Kerminen, 2008; Leskinen et al., 2008; Gong et al., 2010**). Las partículas en el rango de núcleos de Aitken son producidas por procesos de combustión, por coagulación de partículas más pequeñas o por condensación de vapores. Por lo tanto estas partículas, junto con las del modo de acumulación, contienen generalmente carbono y algunas trazas de metales característicos de la combustión, así como sulfatos, nitratos y compuestos orgánicos polares. Por último, dado que los procesos mecánicos son los principales responsables de las partículas gruesas, estas suelen contener principalmente elementos presentes en el suelo y sal marina. La composición química de las partículas será desarrollada en mayor detalle en la Sección 2.5.

2.2.2. De acuerdo a sus fuentes

Considerando su origen, los aerosoles pueden ser clasificados como *naturales* o *antropogénicos*. Entre las fuentes naturales, los océanos y los desiertos son los más importantes a escala global, mientras que los volcanes lo son también a escala puntual (aunque algunas erupciones importantes han trascendido esta escala). Los aerosoles antropogénicos incluyen aquellos producidos por la quema intencional de biomasa, actividades industriales y transporte, y su emisión aumenta de acuerdo al grado de desarrollo del sitio particular.

Los aerosoles naturales y antropogénicos se clasifican, a su vez, en contaminantes *primarios* y *secundarios*. Cuando el aerosol proviene de fuentes que lo emitieron directamente a la atmósfera, se denomina contaminante primario. Por el contrario, si el aerosol se forma en la atmósfera a partir de otros contaminantes a través de procesos de condensación y coagulación, se clasifica como contaminante secundario. Dentro de los contaminantes primarios naturales pueden mencionarse la sal marina, el polvo mineral, los residuos biológicos y las cenizas volcánicas, mientras que el hollín, la quema de biomasa y el polvo industrial son ejemplos de aerosoles primarios antropogénicos. Dentro de los aerosoles secundarios naturales puede mencionarse el sulfato proveniente de las emisiones volcánicas, mientras que aquellos formados a partir de compuestos orgánicos volátiles constituyen un ejemplo de aerosol secundario antropogénico.

2.3. Fuentes y composición de partículas nuevas

Como se explicó anteriormente, las partículas nuevas en la atmósfera pueden provenir tanto de las emisiones de diferentes fuentes (aerosoles primarios) como de los procesos de nucleación homogénea (aerosoles secundarios). A continuación se describen algunas de las principales fuentes de partículas, naturales y antropogénicas, y el proceso de nucleación homogénea.

1. Emisiones de sal marina

La sal o *spray* marino se forma cuando el viento y las olas fuerzan a las burbujas de aire a estallar en la superficie del mar (**Ryu et al., 2007**). Estas partículas corresponden al modo grueso de la distribución de tamaño (**Alves et al., 2007**), y contienen todos los componentes del agua del mar. Son las partículas naturales más abundantes en términos de masa presentes en la atmósfera (**White, 2008**).

2. Emisiones de polvo del suelo y fugitivas

Entre las partículas de origen natural se encuentra la fracción mineral, generada principalmente por la acción de los vientos sobre la superficie. El polvo del suelo es un contribuyente principal de la carga global de los aerosoles, y tiene importantes impactos asociados en el forzamiento radiativo, la reflectividad del hielo y de la nieve y como núcleos de condensación de nubes y de núcleos de hielo (**Zhang et al., 2010**).

El suelo es el mineral natural no consolidado y la materia orgánica que se encuentra sobre el lecho rocoso en la superficie de la Tierra. Los minerales del suelo se originan por la fragmentación de las rocas, mientras que la materia orgánica se genera a partir de la descomposición de plantas y animales muertos. Algunos de los minerales más abundantes en la corteza terrestre incluyen al cuarzo, feldespatos, hematita, calcita, dolomita, gypsum, epsomita, caolinita, esmectita, vermiculita y clorita. La Figura 2.2 muestra una imagen satelital de nubes de polvo de los suelos, originadas en el desierto de Sahara.

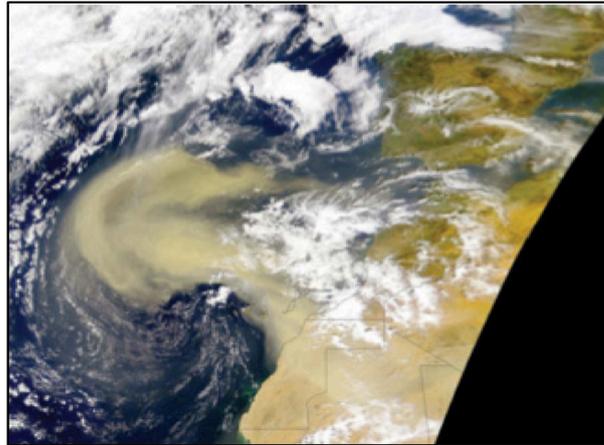


Figura 2.2: Tormentas de polvo originadas en el noroeste de África y Portugal/España tomada por un satélite de la NASA.

3. Erupciones volcánicas

Las erupciones volcánicas contribuyen a la contaminación troposférica y, en algunos casos, a la contaminación estratosférica, al incrementar la cantidad de gases de efecto invernadero, sulfuros y aerosoles, que afectan al clima y pueden ocasionar episodios de lluvia ácida (**Durant et al., 2010**).

Las emisiones volcánicas consisten principalmente en los gases dióxido de carbono [CO₂], dióxido de azufre [SO₂], sulfuro de carbonilo [OCS] y nitrógeno molecular [N₂]. Otros gases minoritarios incluyen al monóxido de carbono [CO], hidrógeno molecular [H₂], azufre molecular [S₂], cloruro de hidrógeno [HCl], cloro molecular [Cl₂] y flúor molecular [F₂].

Además, los volcanes emiten partículas que contienen diversos elementos del manto terrestre, con diámetros que van desde los 0,1 μm hasta los más de 100 μm . Diferentes estudios han demostrado que los componentes más abundantes de estas partículas son los silicatos minerales (**Lieke et al., 2013; Olsson et al., 2013**).

Tanto el sulfuro de carbonilo como el dióxido de azufre son fuentes de partículas nuevas. Cuando el OCS_(g) se inyecta en la estratósfera, una parte de él fotoliza; sus productos reaccionan para formar SO_{2(g)}, que se oxida a ácido sulfúrico [H₂SO₄] en fase gaseosa. Luego, el H₂SO₄ se nuclea para formar partículas nuevas de ácido sulfúrico-agua.

En la Figura 2.3 se muestra una imagen de la erupción del volcán Puyehue-Cordón Caulle, iniciada en el complejo volcánico homónimo en Chile el 4 de junio de 2011.



Figura 2.3: Erupción del Volcán Puyehue (Chile) ocurrida el 4 de junio de 2011.

4. Quema de biomasa

Consiste en la quema de bosques, montes, pastizales y tierras agrícolas. Los incendios de biomasa son los responsables de una gran proporción de las emisiones de partículas, y pueden tener un origen biogénico o antropogénico. Numerosos trabajos se basan en el análisis de estas partículas, con el objetivo de determinar sus efectos sobre el balance radiativo y la salud (**Maruf Hossain et al., 2012; Betha et al., 2014**). La Figura 2.4 muestra las emisiones provenientes del incendio de una sabana en Kenia.

La quema de biomasa produce gases (CO_2 , CO , CH_4 , NO_x , y ROGs) y partículas (cenizas, fibras vegetales y polvo del suelo), además de materia orgánica primaria y hollín. Las cenizas son los residuos inorgánicos que quedan de la quema de biomasa, y pueden contener también compuestos orgánicos oxidados en diferentes grados. La materia orgánica primaria (POM) consiste en compuestos basados en carbono e hidrógeno, y a veces contienen oxígeno y nitrógeno. La POM presenta por lo general un color gris (Figura 2.4), marrón o amarillo. El hollín consiste en esferas de carbono negro (BC) aglomeradas y recubiertas por POM. La cobertura generalmente consiste en hidrocarburos alifáticos, aromáticos policíclicos (HAPs) y pequeñas cantidades de P y N. Debido a que el BC es negro, cuanto más BC se produce, más negro es el humo (Figura 2.5). Además, la vegetación contiene pequeñas cantidades de metales, que vaporizan durante la quema y luego vuelven a condensar sobre las partículas de ceniza y hollín.

5. Combustión de combustibles fósiles

La combustión de combustibles fósiles es una fuente antropogénica de emisión de partículas. Entre los combustibles que generan partículas se incluye al carbón, petróleo, gas natural, gasolina, querosén y diésel. Los componentes de esta



Figura 2.4: Emisiones producto del incendio de una sabana en Masai Mara (Kenia). Cabe notar el color grisáceo de las mismas como consecuencia del contenido de materia orgánica primaria (POM).



Figura 2.5: Emisiones producto del incendio de un pastizal. Cabe notar el color más oscuro de las mismas como consecuencia del contenido de BC.

clase de partículas son el hollín (BC y POM) (Figura 2.6), sólo POM, sulfatos, metales y cenizas. La mayor parte del hollín, metales y sulfato se encuentra en las partículas menores que $1 \mu\text{m}$ de diámetro (Ning et al., 2013). Las cenizas, en cambio, son partículas correspondientes al modo grueso, mientras que la POM puede ser emitida en ambos rangos de tamaño.

6. Fuentes industriales

Numerosos procesos industriales involucran la quema de combustibles fósiles y de metales. De esta forma, estos procesos emiten hollín, sulfatos, cenizas y metales. Las cenizas emitidas por los procesos industriales contienen, en general, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Al_2O_3 , SiO_2 y varios compuestos carbonáceos oxidados. Las cenizas se emiten principalmente en el modo grueso. Además, durante al-

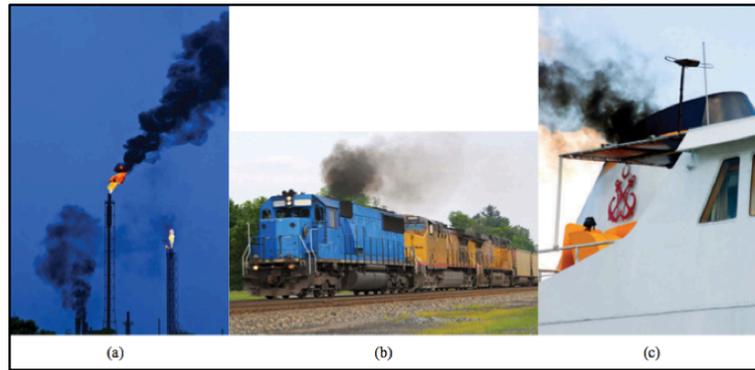


Figura 2.6: Emisiones de hollín proveniente de: a) quema de gas natural; b) locomotora a diésel; c) barco a diésel.

gunos de los procesos a muy alta temperatura, como por ejemplo, durante la incineración de residuos, fundiciones, secado de cemento en hornos y procesos de combustión en centrales eléctricas, también se emiten ciertos metales. En estos casos, los metales pesados se vaporizan a altas temperaturas, y luego se vuelven a condensar sobre las partículas de hollín y cenizas emitidas simultáneamente. Algunos de los metales presentes frecuentemente en las cenizas de diferentes procesos industriales son Fe, Cd, Zn, V, Ni, Pb, Mn, Cr, Cu, As, Co y Hg (Tian et al., 2012).

7. Fuentes misceláneas

Otras clases de partículas que pueden encontrarse frecuentemente son las partículas de caucho generadas por la erosión de los neumáticos, polen, esporas, bacterias, virus, restos de vegetales y de meteoros.

Las partículas de caucho se emiten por la erosión constante de los neumáticos en la interface entre el neumático y el camino, y generalmente tienen diámetros mayores a $2,5 \mu\text{m}$. El polen, esporas, bacterias, virus y los restos de plantas son partículas biológicas suspendidas por el viento (Duque et al., 2013). Estas partículas sirven como sitios de condensación de gotas de agua y cristales de hielo para formar nubes. Los restos de meteoros son una fuente de partículas nuevas estratosféricas, pero su contribución neta a las partículas de la estratósfera es baja (Sheridan et al., 1994).

8. Nucleación homogénea

Las emisiones de diferentes fuentes, junto con la *nucleación homogénea* constituyen las únicas fuentes de partículas nuevas en el aire.

La nucleación homogénea es un proceso a través del cual las moléculas de gas se adicionan para formar *clusters* o agregados que pasan a la fase líquida o sólida (Wix et al., 2010). Una vez que el radio del agregado alcanza un tamaño crítico (entre 15 y 20 moléculas) se convierte en una partícula nueva estable que puede crecer (Kulmala y Kerminen, 2008). La nucleación homogénea ocurre sin la ayuda de una superficie.

Otro tipo de nucleación es la *nucleación heterogénea*, que ocurre cuando un agregado se forma sobre la superficie de una partícula preexistente, por lo que

este proceso no resulta en una partícula nueva. La nucleación heterogénea es el proceso dominante en atmósferas contaminadas, en presencia de material particulado, mientras que la nucleación homogénea ocurre en sitios menos contaminados, o cuando la concentración de un gas de nucleación es muy alta.

Los procesos de nucleación homogénea y heterogénea deben ocurrir antes que la partícula crezca por condensación o deposición de vapores (descritos en la Sección 2.4). Estos procesos pueden ser homomoleculares, binarios o ternarios, dependiendo del número de especies que intervengan en el proceso.

Algunos de los gases que experimentan la nucleación homogénea son los productos de alto peso molecular de la oxidación en fase gaseosa del tolueno, xileno, alquilbencenos, alcanos, alquenos y terpenos. Además, la reacción química en fase gaseosa del amonio con cloruro de hidrógeno genera cloruro de amonio en fase gaseosa, que se puede nuclear homogéneamente para formar cloruro de amonio sólido si las concentraciones son lo suficientemente altas y la humedad relativa lo suficientemente baja (Seinfeld y Pandis, 2006). La nucleación homogénea del vapor de agua no ocurre bajo las condiciones atmosféricas típicas, y generalmente atraviesa un proceso de nucleación heterogénea. De hecho, una nube en la atmósfera se forma cuando el agua se nuclea heterogéneamente sobre un aerosol, y posteriormente gotas adicionales de agua se condensan rápidamente sobre este núcleo. Los aerosoles que se transforman en semillas de nubes siguiendo el proceso de nucleación heterogénea y condensación se llaman *núcleos de condensación de nubes* (CCN). Los gases más comunes que atraviesan procesos de nucleación homogénea binaria son el agua y el ácido sulfúrico. Si el amonio se encuentra presente, se puede combinar con el ácido sulfúrico y el agua en un evento de nucleación ternario.

2.4. Procesos que modifican el tamaño

Una vez en el aire, las partículas pueden aumentar su tamaño a través de dos procesos: coagulación y crecimiento.

2.4.1. Coagulación

La coagulación ocurre cuando dos partículas colisionan y se adhieren o coalescen. De esta forma disminuye el número de partículas, pero se conserva el volumen total de las partículas en el aire. La coagulación puede ocurrir entre dos partículas pequeñas, una partícula pequeña y una grande, o dos partículas grandes.

Entre los procesos físicos que controlan la colisión y coalescencia de dos partículas se puede nombrar a los movimientos Brownianos, la colección gravitacional y las fuerzas de Van der Waals.

- **Movimientos Brownianos:** son los movimientos aleatorios de las partículas suspendidas en un fluido. La coagulación debido a estos movimientos es el proceso a través del cual las partículas difunden, colisionan y coalescen por los movimientos aleatorios. Los movimientos Brownianos afectan considerable-

mente los procesos de coagulación cuando al menos una de las partículas es pequeña (Mingliang y Qing, 2014).

- **Colección gravitacional:** cuando dos partículas de diferentes tamaños caen, la de mayor tamaño podría alcanzar y colisionar a la más pequeña, constituyendo la colección gravitacional. Cuando ambas partículas son grandes, el proceso que domina los procesos de coagulación son los movimientos gravitacionales.
- **Fuerzas de Van der Waals:** son fuerzas de atracción dipolo-dipolo débiles, causadas por las fluctuaciones de carga locales en moléculas no polares sin carga neta. De esta forma, las partículas sin carga experimentan fluctuaciones aleatorias de carga que generan en una parte de la partícula una pequeña carga parcial positiva y en la otra parte, una negativa, de forma que globalmente la partícula no presenta carga neta. Las cargas opuestas entre dos partículas generan una fuerza de atracción que incrementa la velocidad de coagulación, principalmente de partículas pequeñas (menores que 50 nm).

2.4.2. Procesos de crecimiento

El proceso de coagulación involucra únicamente a las partículas, mientras que los procesos de condensación/evaporación, deposición de vapores/sublimación, disolución, disociación e hidratación, y reacciones químicas gas-aerosol, son procesos de conversión gas-partícula. A continuación se describe cada uno de ellos:

- **Condensación/Evaporación:** la condensación y la evaporación ocurren únicamente luego de los procesos de nucleación homogénea o heterogénea. Sobre la superficie de un líquido nucleado, las moléculas de gas continuamente se condensan y las de líquido continuamente se evaporan. La presión parcial del gas inmediatamente sobre la superficie de una partícula se llama *presión de vapor de saturación del gas (SVP)*; cuanto menor sea su valor, más probabilidades tendrá de condensar el gas correspondiente.
El gas que principalmente se condensa en el aire es el vapor de agua, mientras que otros gases condensables son el ácido sulfúrico y algunos gases orgánicos de alto peso molecular, como por ejemplo, algunos productos de la oxidación del tolueno, xileno, alquilbenceno, alcanos, y alquenos.
- **Deposición de vapores/Sublimación:** la deposición de vapores es el proceso a través del cual un gas difunde hacia la superficie de una partícula y se deposita sobre ella como un sólido. La deposición de vapor de agua como hielo es el tipo más común de deposición de vapor en la atmósfera; el proceso inverso es la sublimación, es decir, la conversión de hielo a vapor de agua.
- **Disolución, disociación e hidratación:** la disolución es el proceso a través del cual un gas suspendido sobre la superficie de una partícula difunde y se disuelve en un líquido sobre la superficie. Por lo general, el líquido sobre el cual se disuelven los gases es el agua. En solución, las moléculas disueltas se disocian en iones. Cuando ciertos iones y moléculas no disociadas están disueltas en

agua, el agua puede unirse a los iones en un proceso llamado hidratación, que es el proceso responsable de incrementar el contenido de agua en las partículas.

- **Precipitación:** cuando la concentración de ciertos iones en las partículas es alta, los iones pueden precipitar formando electrolitos sólidos. La precipitación es la formación de un compuesto sólido insoluble debido a la acumulación de iones disueltos en solución. Por ejemplo, el electrolito que contiene azufre más abundante en las partículas a escala global es el gypsum [$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] (**Jacobson, 2001**), presente en las partículas del modo grueso. El sulfato de amonio [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] formado en las partículas en el modo de acumulación, es menos abundante que el gypsum, pero es más importante debido a sus efectos sobre la visibilidad. En las regiones urbanas donde la producción de nitrato y las emisiones de amoníaco son altas, las concentraciones de nitrato de amonio sólido [NH_4NO_3] aumentan.

2.4.3. Procesos de remoción

Las partículas pueden ser removidas del aire a través de diferentes procesos, como lo son la deposición húmeda (lluvia o nieve) y los diferentes procesos de deposición seca. La cuantificación de cada uno de estos procesos continúa siendo estudiada, particularmente la deposición seca, que depende de numerosos parámetros específicos del sitio en estudio (**Pryor et al., 2008**).

La lluvia ocurre cuando un núcleo de condensación de nubes se activa para formar una gota de agua líquida en una nube o un cristal de hielo, que coagula con otras gotas o cristales para transformarse en lluvia o granizo, que cae a la superficie removiendo los aerosoles. El lavado ocurre cuando las partículas de precipitación que están creciendo o cayendo coagulan con los aerosoles que se encuentran entre las gotas de agua que forman las nubes o en el cielo limpio debajo de las nubes, y son atravesadas por la lluvia. Así, cuando la precipitación cae a la superficie, arrastra los aerosoles con ella. Juntos, la lluvia y el lavado son los mecanismos globales de remoción de aerosoles más importantes (**Jacobson, 2010**).

La sedimentación es el descenso de las partículas a menores alturas por su propio peso, en contra de la fuerza de arrastre que impone el aire. Por su parte, la deposición seca es un proceso a través del cual los gases y las partículas son arrastrados por los mecanismos de difusión molecular o turbulenta, o por los vientos hacia la superficie de árboles, césped, rocas, océanos, construcciones o caminos, y allí pueden depositarse, unirse o reaccionar con la superficie. La sedimentación y la deposición seca son dos procesos de remoción importantes para partículas muy grandes en cortos períodos de tiempo, y para partículas pequeñas en períodos más largos de tiempo.

2.5. Composición química de los aerosoles

La composición química de los aerosoles es muy variable, dependiendo de la fracción de tamaño considerada y su localización espacial. De todas formas, existen algunas generalidades como las que se presentan a continuación:

- Las partículas nuevas generadas por los procesos de nucleación contienen, generalmente, iones sulfato y agua, y también pueden contener iones amonio.
- La quema de biomasa, de biocombustibles y combustibles fósiles genera, principalmente, partículas con los diámetros más pequeños dentro del modo de acumulación. Luego, los procesos de coagulación y de conversión gas-partícula mueve a estas partículas a diámetros mayores dentro del modo de acumulación. La coagulación también mueve las partículas al modo grueso.
- Los metales evaporados durante las emisiones industriales se vuelven a condensar, principalmente, sobre las partículas de hollín del modo de acumulación y sobre las partículas de cenizas del modo grueso. Uno de los metales que se emite en mayor proporción es el hierro.
- La sal marina y las partículas de suelo se emiten principalmente en el modo grueso.
- Cuando el ácido sulfúrico se condensa, generalmente lo hace sobre las partículas del modo de acumulación. Esto se debe a que las partículas en el modo de acumulación tienen, en promedio, mayor área superficial que las que tiene el modo de nucleación o grueso.
- Ya en las partículas del modo de acumulación, el ácido sulfúrico se disocia principalmente a iones sulfato. En ellas, el amoníaco gaseoso se disuelve y se disocia generando iones amonio, el principal catión en las partículas del modo de acumulación. De esta manera, los iones amonio y sulfato coexisten en ellas.
- Dado que el ácido sulfúrico tiene una SVP menor y una solubilidad mayor que el ácido nítrico, el ácido nítrico se abstiene de incorporarse en aquellas partículas que ya contienen ácido sulfúrico.
- El ácido nítrico tiende a disolverse en las partículas del modo grueso que contienen cationes, y por ende, un mayor pH. Desplaza al ion cloruro de las gotas de sal marina a cloruro de hidrógeno, y al ion carbonato de las partículas del polvo del suelo a dióxido de carbono, durante la acidificación de la sal marina y del polvo del suelo, respectivamente. El ácido sulfúrico también desplaza a los iones cloruro y carbonatos durante la acidificación.

La Tabla 2.1 muestra los componentes predominantes y sus fuentes en las partículas del modo de nucleación, acumulación y grueso.

2.6. Forma y estructura de las partículas

La forma y estructura de las partículas varían de acuerdo a su composición. A medida que una partícula envejece, mayor es el número de capas y agregados que presenta. Una partícula higroscópica absorbe agua líquida cuando la humedad relativa es alta, tornándose esférica. Si además la partícula contiene iones y la humedad relativa disminuye, se podrían formar estructuras cristalinas dentro de ella. Las partículas formadas por materiales desintegrados presentan formas irregulares. Existen partículas planas, otras son globulares, otras contienen capas y algunas de ellas son

Modo de nucleación	Nucleación homogénea: H_2O , SO_4^{2-} , NH_4^+ Combustibles fósiles: BC, POM, SO_4^{2-} , Fe, Zn Quema biomasa y biocombustibles: BC, POM, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Fe, Mn, Zn, Pb, V, Cd, Cu, Co, Sb, As, Ni, Cr Condensación-Disolución: H_2O , SO_4^{2-} , NH_4^+ , POM
Modo de acumulación	Industrial: BC, POM, Fe, Al, S, P, Mn, Zn, Pb, Ba, Sr, V, Cd, Cu, Co, Hg, Sb, As, Sn, Ni, Cr, H_2O , NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- Combustibles fósiles: BC, POM, SO_4^{2-} , Fe, Zn Quema biomasa y biocombustibles: BC, POM, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Fe, Mn, Zn, Pb, V, Cd, Cu, Co, Sb, As, Ni, Cr Condensación-Disolución: H_2O , SO_4^{2-} , NH_4^+ , POM Coagulación de los componentes del modo nucleación
Modo grueso	Sal marina: H_2O , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , POM Polvo del suelo: Si, Al, Fe, Ti, P, Mn, Co, Ni, Cr, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , POM Quema biomasa y biocombustibles, cenizas industriales, partículas del desgaste de neumáticos, polen, esporas, virus, bacterias Condensación-Disolución: H_2O , NO_3^- Coagulación de los componentes de modos menores

Tabla 2.1: Fuentes y componentes principales de los aerosoles típicos en los modos de nucleación, acumulación y grueso.

fibrosas.

Especial interés recibe el estudio de la forma y la estructura de las partículas de hollín, que contienen BC, POM, O, N e H. Estas partículas presentan efectos ópticos muy importantes. Las partículas de hollín en la atmósfera provienen de las emisiones de la quema de combustibles fósiles, biocombustibles y quema de biomasa, principalmente. Las partículas de hollín tienen formas irregulares, son generalmente sólidas y suelen contener entre 30 y 2000 esférulas de grafito aglomeradas, orientadas aleatoriamente por colisión durante los procesos de combustión (**Katrlnak et al., 1993; Fu et al., 2008**). La Figura 2.7 muestra, a modo de ejemplo, dos imágenes de partículas carbonáceas obtenidas por *Microscopía Electrónica de Transmisión* (TEM).

Una vez emitidas, las partículas de hollín pueden coagular o crecer. Como las partículas de hollín son porosas y tienen una gran área superficial, actúan como sitios sobre los cuales ocurre la condensación. Aunque el BC de las partículas de hollín es hidrofóbico, algunas especies orgánicas de las mismas atraen a las moléculas de agua, sobre las cuales se disuelven algunos gases inorgánicos (**Andrews y Larson, 1993**). Numerosos estudios han demostrado el crecimiento de las partículas de hollín. Por ejemplo, estudios sobre el tráfico en el interior de túneles y durante ensayos

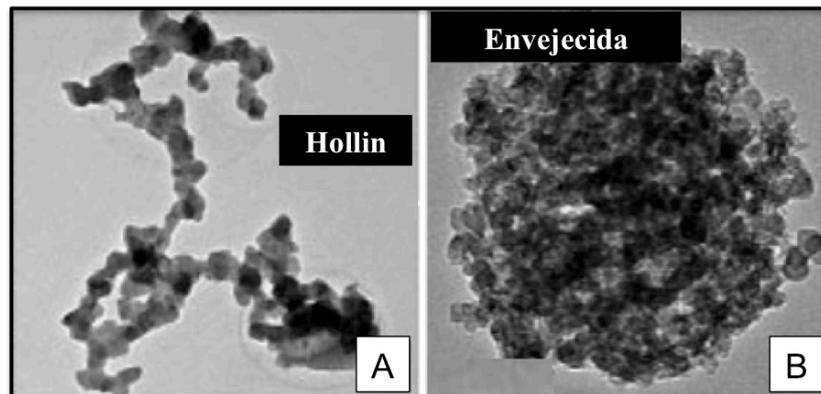


Figura 2.7: Imágenes TEM de partículas carbonáceas: (A) agregado de partículas de hollín de tamaños homogéneos ($D_p < 80$), (B) agregado de hollín envejecido (Fu et al., 2012).

vehiculares indican que la mayor cantidad del BC de los combustibles fósiles se emite como partículas de diámetro menor a 100 nm. Sin embargo, las mediciones llevadas a cabo en las atmósferas de diferentes ciudades muestran que el BC en su modo de acumulación supera al modo de emisión (Ning y Sioutas, 2010). La forma más probable en que el BC ambiental se redistribuye es por coagulación y crecimiento (Hagler et al., 2009; Weber, 2009). De manera similar, el diámetro promedio de las partículas en el humo generado por la quema de biomasa a los cuatro minutos de haber sido emitido, es de entre 100 y 130 nm. La masa de estas partículas incrementa entre el 20-40 % durante el envejecimiento que ocurre en las primeras horas de emitidas. El análisis de imágenes TEM indica que, una vez emitidas, las partículas de hollín pueden ser recubiertas con diferentes componentes (Martins et al., 1998; Pósfai et al., 1999).

En resumen, mientras que las partículas de hollín emitidas son partículas *mezcladas externamente* con otras partículas, las partículas de hollín generalmente coagulan o crecen transformándose en partículas *internamente mezcladas* con otros componentes. Sin embargo, aunque las partículas de hollín se mezclan internamente, no se diluyen en una mezcla interna sino que consisten en agregados sólidos de muchas esférulas de grafito. Así, el hollín presenta una composición diferenciada entre el corazón de la partícula y las capas externas.

2.7. Aerosoles: efectos sobre la radiación y la contaminación

2.7.1. Efecto de los aerosoles sobre la radiación

Los efectos de los aerosoles sobre la radiación y el clima se pueden resumir en:

- efectos directos de atenuación de la radiación, por dispersión y absorción.
- efectos indirectos, por su participación en la formación de nubes.

El efecto directo de los aerosoles sobre la radiación es diferente para cada región espectral y está íntimamente ligado a las características de los aerosoles, específicamente, al número de partículas y a sus propiedades físicas y químicas. Así, se ha estimado que los aerosoles sulfurosos de origen antropogénico (asociados principalmente con el uso de combustibles fósiles) producen una reducción de la irradiancia UV-B en superficie de entre un 5-18 % en zonas industrializadas del hemisferio norte (**Liu et al., 1991**).

Los efectos medidos sobre la radiación UV son altamente variables y específicos de cada lugar, pero en general las partículas cuyos diámetros se encuentran en el intervalo entre 0,1 y 1 μm tienden a reducir la irradiancia UV.

Los aerosoles, al ser partículas macroscópicas, constan de muchos centros dispersores. Por ello se define el *coeficiente de dispersión másico* δ_d como la sección eficaz de dispersión (σ_d) por unidad de concentración másica (M_A):

$$\delta_d = \frac{\sigma_d}{M_A} \quad (2.1)$$

La Tabla 2.2 muestra los valores del coeficiente de dispersión másico y también el *coeficiente de absorción másico* δ_a (definido de manera análoga a la Ecuación 2.1) de algunos aerosoles típicos. Se observa en esta tabla que los aerosoles de sulfato y de carbono orgánico son los que más dispersan la radiación a $\lambda = 545 \text{ nm}$, mientras que el hollín es el que más absorbe. Queda evidenciada de esta manera la importancia que tiene la caracterización de la composición química de los aerosoles en la determinación de sus propiedades ópticas.

Aerosol	δ_d (m^2/g)	δ_a (m^2/g)
Sulfato	5	0
Carbono orgánico	5	0
Hollín	3	10
Aerosol fino	2-4	0-10
Polvo mineral	$\delta_{ext} \approx 0,7$	

Tabla 2.2: Coeficientes de dispersión y absorción másicos de aerosoles de diversa composición, a $\lambda = 545 \text{ nm}$ (**Figueruelo y Marino Dávila, 2004**).

2.7.2. Propiedades ópticas de los aerosoles

Para incluir a los aerosoles en los modelos de transferencia radiativa es necesario conocer sus propiedades ópticas, ya que de ellas depende la magnitud en la que los aerosoles absorben o dispersan la radiación. Dentro de ellas, las más utilizadas son el paso óptico, el exponente de Ångström, el albedo de dispersión simple y el factor de asimetría.

- Paso óptico

Se simboliza con τ y es un indicador del contenido vertical de aerosoles en la atmósfera. Se suele representar como AOD por sus siglas en inglés, *Aerosol*

Optical Depth, y es una medida de la extinción efectiva de un haz de luz monocromática a través de una capa de aerosol. Depende de la longitud de onda de la radiación incidente así como también de la concentración de aerosoles, su distribución de tamaños y su composición química. La relación entre τ y la atenuación de la radiación ha sido estudiada en numerosos trabajos, entre los cuales se encuentran los de **Kim et al. (2006)** y **Eltbaakh et al. (2012)**.

- Exponente de Ångström

Se simboliza α y describe la dependencia del AOD con la longitud de onda. Para dos longitudes de onda determinadas, se calcula a partir de los valores espectrales del paso óptico de los aerosoles mediante la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{\log\left(\frac{\tau_{\lambda 1}}{\tau_{\lambda 2}}\right)}{\log\left(\frac{\lambda 1}{\lambda 2}\right)} \quad (2.2)$$

α suele tomar valores entre 0 y 4. Los valores más pequeños están asociados a partículas cuyo tiempo de residencia en la atmósfera es bajo, es decir que pertenecen a la fracción gruesa. Estos valores pequeños de α muestran que la extinción provocada por estas partículas no tiene dependencia espectral. Por el contrario, valores de $\alpha \geq 2$ corresponden a la dispersión provocada por las partículas pequeñas que tienen un tiempo de vida largo en la atmósfera (**Kaskaoutis et al., 2006; Kumar et al., 2013**), y cuya atenuación tiene dependencia espectral.

- Factor de asimetría

Como se explicó en la Sección 1.4.1, este parámetro se simboliza g y define la direccionalidad de la dispersión de la radiación. Valores de $g = -1$ indican la dispersión total en la dirección contraria a la del haz incidente, mientras que valores de $g = 1$ indican dispersión total hacia adelante. En el caso de los aerosoles, la dispersión no es isotrópica sino que le corresponden valores típicos de $0,6 < g < 0,8$.

- Albedo de dispersión simple

Este parámetro también fue descrito en la Sección 1.4.1. Se simboliza ω y es una medida de la efectividad de la dispersión de la radiación en relación a la extinción provocada por la presencia de los aerosoles. Depende del tamaño de los aerosoles y de la longitud de onda de la radiación incidente. Respecto al tamaño, se ha observado que partículas en el intervalo de 0,5 a 5 μm dispersan fuertemente la radiación solar. Respecto a su comportamiento espectral, existen numerosos estudios sobre los valores para ω a las longitudes de onda del visible (**Bais et al., 2005; Srivastava et al., 2011; Nikitidou et al., 2013**). Sin embargo, menos investigaciones se han realizado a fines de determinar los valores de ω a las longitudes de onda del UV. Entre estos trabajos pueden mencionarse el de **Krotkov et al. (2005)** y el de **Madronich (1993)**. Este último informa valores de $0,5 < \omega < 1,0$ en la región del UV, dependiendo de la composición de las partículas. Asimismo, determina que los aerosoles de

polvo y hollín tienden a tener valores más bajos ($0,5 < \omega < 0,7$) mientras que los de sulfato presentan valores de $\omega \cong 1,0$.

Las propiedades ópticas de los aerosoles dependen de la composición química de las partículas, su grado de mezcla y su antigüedad. La comprensión del efecto de los aerosoles sobre la radiación y el clima es muy compleja, ya que los aerosoles se presentan en diferentes tamaños y formas, y sus concentraciones son variables en el espacio y en el tiempo. Una evaluación precisa del impacto de los aerosoles en la transferencia de la radiación requiere una descripción completa de todas las características que controlan su interacción con la radiación solar y terrestre. De los parámetros ópticos detallados hasta aquí, el factor de asimetría, el exponente de Ångström, el albedo de dispersión simple y el paso óptico son los que comúnmente se incorporan en los modelos de transferencia radiativa. Se ha encontrado que más del 80 % del efecto de los aerosoles sobre la radiación UV está determinado por el paso óptico y el albedo de dispersión simple (**Reuder y Schwander, 1999**). Por tal motivo, sin el conocimiento preciso de los parámetros ópticos el efecto de los aerosoles sobre la fotoquímica de la tropósfera sería incierto.

2.7.3. Los aerosoles y la contaminación atmosférica

La importancia creciente del estudio de los aerosoles está relacionada no sólo a su influencia sobre la radiación sino también a sus efectos adversos sobre la salud. Son seis los contaminantes primarios que causan más del 90 % de la contaminación atmosférica: los óxidos de azufre y nitrógeno, el monóxido de carbono, el ozono troposférico, el plomo y el material particulado. Específicamente el material particulado ha sido vinculado a una serie de graves problemas de salud respiratoria y cardiovascular.

La especificación del diámetro de las partículas en las normativas sobre calidad del aire se basa en la importancia del tamaño de las partículas sobre la salud humana. Así, cuando se inhalan partículas de diámetro mayor a $5 \mu\text{m}$, quedan retenidas y depositadas en la nariz y la garganta. El sistema respiratorio, desde la nariz a través de la región traqueobronquial, está recubierto por una mucosa en movimiento continuo en dirección ascendente causado por el movimiento de cilios que recubren las paredes. Las partículas grandes depositadas en la mucosa son transportadas fuera del sistema respiratorio hasta la garganta, donde son tragadas con la saliva. Las que penetran hasta los pulmones frecuentemente no van más allá de los bronquios y pronto son expulsadas por acción ciliar. Las partículas provenientes de la combustión de combustibles fósiles suelen tener tamaños en el intervalo de $0,5$ a $5 \mu\text{m}$ y están dentro del intervalo respirable. La mayoría de ellas se depositan en los bronquios y son retiradas por los cilios en el lapso de horas. Algunas alcanzan los alvéolos (generalmente las de tamaño inferior a $0,5 \mu\text{m}$) y el tiempo de residencia es mucho mayor. Por este motivo los efectos potencialmente perjudiciales para la salud son más elevados.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, el material particulado puede ser agrupado en categorías de partículas discretas cuyos diámetros abarcan varios órdenes de magnitud. La clasificación más utilizada comprende tres grupos:

- PM_{10} : constituyen aquellas partículas cuyo diámetro aerodinámico es menor a $10 \mu\text{m}$. Partículas más grandes generalmente no se depositan en el pulmón.
- $PM_{10-2,5}$: se definen como aquellas partículas de diámetro aerodinámico entre $2,5 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$.
- $PM_{2,5}$: lo integran aquellas partículas de diámetro aerodinámico menor a $2,5 \mu\text{m}$. Constituyen la fracción de aerosoles que puede alcanzar los alvéolos pulmonares.

Los estándares de calidad de aire de Estados Unidos tiempo atrás se definían en términos del material particulado suspendido total (TSP, las siglas en inglés de *Total Suspended Particles*). Sin embargo, en los últimos años cambió a PM_{10} y actualmente se utilizan $PM_{2,5}$, PM_1 y $PM_{0,1}$ (estas dos últimas fracciones referidas a aquellas partículas cuyo diámetro aerodinámico es menor a 1 y a $0,1 \mu\text{m}$, respectivamente). Estas modificaciones se deben a que numerosos trabajos han demostrado el peligro potencial que ejercen las partículas de diámetro menor a $2,5 \mu\text{m}$ sobre la salud (**Pope y Dockery, 1999; Pope et al., 2002; Ho et al., 2002**).

Referencias

- Alves, C., Pio, C., Campos, E., Barbedo, P. *Size distribution of atmospheric particulate ionic species at a coastal site in Portugal*. *Química Nova* 30, 1938. (2007).
- Andrews, E., Larson, S.M. *Effect of surfactant layers on the size changes of aerosol particles as a function of relative humidity*. *Environmental Science and Technology* 27, 857-865. (1993).
- Bais, A.F., Kazantzidis, A., Kazadzis, S., Balis, D.S., Zerefos, C.S., Meleti, C. *Deriving an effective aerosol single scattering albedo from spectral surface UV irradiance measurements*. *Atmospheric Environment* 39, 1093-1102. (2005).
- Betha, R., Zhang, Z., Balasubramanian, R. *Influence of trans-boundary biomass burning impacted air masses on submicron particle number concentrations and size distributions*. *Atmospheric Environment* 92, 9-18. (2014).
- Duque, L., Guimarães, F., Ribeiro, H., Sousa, R., Abreu, I. *Elemental characterization of the airborne pollen surface using Electron Probe Microanalysis (EPMA)*. *Atmospheric Environment* 75, 296-302. (2013).
- Durant, A.J., Bonadonna, C., Horwell, C.J. *Atmospheric and environmental impacts of volcanic particulates*. *Elements* 6, 235-240. (2010).
- Eltbaakh, Y.A., Ruslan, M.H., Alghoul, M.A., Othman, M.Y., Sopian, K., Razykov, T.M. *Solar attenuation by aerosols: An overview*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 4264-4276. (2012).
- Figueruelo, J.E., Marino Dávila, M. *Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales*. Editorial Reverté, España. (2004).
- Fu, F., Watanabe, K., Shinohara, N., Xu, X., Xu, L., Akagi, T. *Morphological and light-absorption characteristics of individual BC particles collected in an urban seaside area at Tokaimura, eastern central Japan*. *Science of the Total Environment* 393, 273-282. (2008).
- Gong, Y., Hu, M., Cheng, Y., Su, H., Yue, D., Liu, F., Wiedensohler, A., Wang, Z., Kalesse, H., Liu, S., Wu, Z., Xiao, K., Mi, P., Zhang, Y. *Competition of coagulation sink and source rate: New particle formation in the Pearl River Delta of China*. *Atmospheric Environment* 44, 3278-3285. (2010).
- Hagler, G.S.W., Baldauf, R.W., Thoma, E.D., Long, T.R., Snow, R.F., Kinsey, J.S., Oudejans, L., Gullett, B.K. *Ultrafine particles near a major roadway in Raleigh, North Carolina: downwind attenuation and correlation with traffic-related pollutants*. *Atmospheric Environment* 43, 1229-1234. (2009).
- Ho, K.F., Lee, S.C., Yu, J.C., Zou, S.C., Fung, K. *Carbonaceous characteristics of atmospheric particulate matter in Hong Kong*. *Science of the Total Environment* 300, 59-67. (2002).
- Jacobson, M.Z. *Global direct radiative forcing due to multi-component anthropogenic and natural aerosols*. *Journal of Geophysical Research* 106, 1551-1568. (2001).

Jacobson, M.Z. *Fundamentals of Atmospheric Modeling*. University Press, Cambridge, United Kingdom. (2005).

Jacobson, M. Z. *Short-term effects of controlling fossil-fuel soot, biofuel soot and gases, and methane on climate, Arctic ice, and air pollution health*. Journal of Geophysical Research 115, D14209. (2010).

Kaskaoutis, D.G., Kambezidis, H.D., Adamopoulos, A.D., Kassomenos, P.A. *On the characterization of aerosols using the Ångström exponent in the Athens area*. Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics 68, 2147-2163. (2006).

Katrlnak, K.A., Rez, P., Perkes, P.R., Buseck, P.R. *Fractal geometry of carbonaceous aggregates from an urban aerosol*. Environmental Science and Technology 27, 539-547. (1993).

Kim, J.E., Ryu, S.Y., He, Z., Kim, Y.J. *Spectral aerosol optical depth variation with different types of aerosol at Gwangju, Korea*. Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics 68, 1609-1621. (2006).

Krotkov, N.A., Bhartia, P.K., Herman, J., Slusser, J., Scott, G., Labow, G., Vasilkov, A., Eck, T., Dubovik, O., Holben, B.N. *Aerosol UV absorption experiment (2002-04):2. Absorption optical thickness, refractive index, and single scattering albedo*. Optical Engineering 44, 4150. (2005).

Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, 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*. Aerosol Sciences 35, 143-176. (2004).

Kulmala, M., Kerminen, V. *On the formation and growth of atmospheric nanoparticles*. Atmospheric Research 90, 132-150. (2008).

Kumar, K.R., Sivakumar, V., Reddy, R.R., Gopal, K.R., Adesina, A.J. *Inferring wavelength dependence of AOD and Ångström exponent over a sub-tropical station in South Africa using AERONET data: Influence of meteorology, long-range transport and curvature effect*. Science of The Total Environment 461-462, 397-408. (2013).

Leskinen, A.P., Kulmala, M., Lehtinen, K.E.J. *Growth of nucleation mode particles: Source rates of condensable vapour in a smog chamber*. Atmospheric Environment 42, 7405-7411. (2008).

Lieke, K.I., Kristensen, T.B., Korsholm, U.S., Sorensen, J.H., Kandler, K., Weinbruch, S., Ceburnis, D., Ovadnevaite, J., O'Dowd, C.D., Bilde, M. *Characterization of volcanic ash from the 2011 Grímsvötn eruption by means of single-particle analysis*. Atmospheric Environment 79, 411-420. (2013).

Liu, S., McKeen, S.A., Madronich, S. *Effect of anthropogenic aerosols on biologically active ultraviolet radiation*. Geophysical Research Letters 18, 2265-2268. (1991).

Madronich, S. *UV radiation in the natural and perturbed atmosphere. UV-B radiation and ozone depletion: Effects on humans, animals, plants, microorganisms,*

and materials. Lewis Publisher, Boca Ratón, Estados Unidos. (1993).

Martins, J.V., Artaxo, P., Lioussé, C., Reid, J.S., Hobbs, P.V., Kaufman, Y.J. *Effects of black carbon content, particle size, and mixing on light absorption by aerosols from biomass burning in Brazil*. Journal of Geophysical Research 103, 32041-32050. (1998).

Maruf Hossain, A.M.M., Park, S., Kim, J.-S., Park, K. *Volatility and mixing states of ultrafine particles from biomass burning*. Journal of Hazardous Materials 205-206, 189-197. (2012).

Mingliang, X., Qing, H. *The fundamental aspects of TEMOM model for particle coagulation due to Brownian motion. Part I: In the free molecule regimes*. International Journal of Heat and Mass Transfer 70, 1115-1120. (2014).

Nikitidou, E., Kazantzidis, A., De Bock, V., De Backer, H. *The aerosol forcing efficiency in the UV region and the estimation of single scattering albedo at a typical West European site*. Atmospheric Environment 69, 313-320. (2013).

Ning, Z., Sioutas, C. *Atmospheric processes influencing aerosols generated by combustion and the inference of their impact on public exposure: a review*. Aerosol and Air Quality Research 10 (1), 43-58. (2010).

Ning, Z., Chan, K.L., Wong, K.C., Westerdahl, D., Močnik, G., Zhou, J.H., Cheung, C.S. *Black carbon mass size distributions of diesel exhaust and urban aerosols measured using differential mobility analyzer in tandem with Aethalometer*. Atmospheric Environment 80, 31-40. (2013).

Olsson, J., Stipp, S.L.S., Dalby, K.N., Gislason, S.R. *Rapid release of metal salts and nutrients from the 2011 Grímsvötn, Iceland volcanic ash*. Geochimica et Cosmochimica Acta 123, 134-149. (2013).

Plaza, J., Pujadas, M., Gómez-Moreno, F.J., Sánchez, M., Artíñano, B. *Mass size distributions of soluble sulfate, nitrate and ammonium in the Madrid urban aerosol*. Atmospheric Environment 45, 4966-4976. (2011).

Pope, C.A. III, Dockery, D.W. *Epidemiology of particle effects*. Air Pollution and Health. Holgate, S.T., Samet, J.M., Koren, H.S., Maynard, R.L., editores. Academic Press, San Diego, 673-705. (1999).

Pope, C.A. III, Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D. *Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution*. The Journal of the American Medical Association 287, 1132-1141. (2002).

Pósfai, M., Anderson, J.R., Buseck, P.R., Sievering, H. *Soot and sulfate aerosol particles in the remote marine troposphere*. Journal of Geophysical Research 104, 21685-21693. (1999).

Pryor, S.C., Larsen, S.E., Sorensen, L.L., Barthelmie, R.J. *Particle fluxes above forest, observations, methodological considerations and method comparisons*. Environmental Pollution 152, 667-678. (2008).

- Reuder, J., Schwander, H. *Aerosol effects on UV radiation in nonurban regions*. Journal of Geophysical Research 104, 4065-4078. (1999).
- Rohr, A.C., Wyzga, R.E. *Attributing health effects to individual particulate matter constituents*. Atmospheric Environment 62, 130-152. (2012).
- Ryu, S.Y., Kwon, B.G., Kim, Y.J., Kim, H.H., Chun, K.J. *Characteristics of biomass burning aerosol and its impact on regional air quality in the summer of 2003 at Gwangju, Korea*. Atmospheric Research 84, 362-373. (2007).
- Seinfeld, J.H. *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. John Wiley and Sons, Estados Unidos. (1986).
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate*. Wiley, Hoboken, NJ. (2006).
- Sheridan, P.J., Brock, C.A., Wilson, J.C. *Aerosol particles in the upper troposphere and lower stratosphere: elemental composition and morphology of individual particles in northern midlatitudes*. Geophysical Research Letters 21, 2587-2590. (1994).
- Srivastava, R., Ramachandran, S., Rajesh, T.A., Kedia, S. *Aerosol radiative forcing deduced from observations and models over an urban location and sensitivity to single scattering albedo*. Atmospheric Environment 45, 6163-6171. (2011).
- Tian, H., Cheng, K., Wang, Y., Zhao, D., Lu, L., Jia, W., Hao, J. *Temporal and spatial variation characteristics of atmospheric emissions of Cd, Cr, and Pb from coal in China*. Atmospheric Environment 50, 157-163. (2012).
- Weber, S. *Spatio-temporal covariation of urban particle number concentration and ambient noise*. Atmospheric Environment 43, 5518-5525. (2009).
- White, W.H. *Chemical markers for sea salt in IMPROVE aerosol data*. Atmospheric Environment 42, 261-274. (2008).
- Wix, A., Brachert, L., Sinanis, S., Schaber, K. *A simulation tool for aerosol formation during sulphuric acid absorption in a gas cleaning process*. Journal of Aerosol Science 41, 1066-1079. (2010).
- Zhang, R., Shen, Z., Cheng, T., Zhang, M., Liu, Y. *The elemental composition of atmospheric particles at Beijing during Asian dust events in spring 2004*. Aerosol and Air Quality Research 10, 67-75. (2010).

Capítulo 3

Aerosoles: cuantificación y distribución de tamaños

Resumen: Como ya fue explicado anteriormente, los aerosoles presentan efectos negativos sobre la salud y afectan a la visibilidad. Los aerosoles son muy heterogéneos en cuanto a sus tamaños y composición química. Una vez en el aire, tanto el número como el tamaño de las partículas se modifican a través de diferentes procesos. En este capítulo, el principal objetivo es determinar las funciones de distribución de tamaño y cuantificar los aerosoles presentes en la ciudad de Córdoba. En primer lugar se presenta una breve introducción sobre la importancia del estudio de los aerosoles. Luego se presentan algunos antecedentes sobre el tema a nivel mundial. Posteriormente se describe el sitio de estudio y las condiciones de muestreo y análisis de los datos, y finalmente se presentan los resultados de la cuantificación de la fracción $PM_{2,5}$ y las funciones de distribución de los aerosoles recolectados en Córdoba.

3.1. Introducción y antecedentes

Numerosos estudios epidemiológicos demuestran que, luego de exposiciones al material particulado de variada naturaleza y duración, se generan efectos adversos sobre la salud relacionados principalmente con el sistema respiratorio y cardiovascular. Con el fin de fijar los valores máximos permitidos sobre este y otros contaminantes en el ambiente, se fijan los estándares de calidad de aire, con el propósito de garantizar la conservación de la calidad ambiental.

Hasta comienzos del año 2005, el objeto de estudio de la mayor parte de las investigaciones era el PM_{10} . Estudios posteriores demostraron que los principales responsables de los efectos adversos sobre la salud correspondían a las fracciones más finas del material particulado en suspensión (**Lanki et al., 2006; Pope y Dockery, 2006**). Por esta razón, el interés se dirigió a las fracciones menores.

Una de las técnicas más sencillas para la caracterización de los aerosoles es la técnica gravimétrica, que consiste en la colección del material particulado sobre un sustrato y la subsiguiente determinación de su masa en relación al volumen de aire muestreado. Esta técnica resulta muy útil, ya que permite comparar las concentraciones

de material particulado determinadas en un sitio particular con los estándares de calidad de aire mundiales. La Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Unión Europea (UE) establecen un valor límite de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para $\text{PM}_{2,5}$ y de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para PM_{10} , en promedio para un día.

Entre los trabajos que emplean esta técnica para el análisis de las diferentes fracciones del material particulado en el mundo cabe mencionar los realizados por **Eeftens et al. (2012)** en Europa, **Castanho y Artaxo (2001)**, **Mariani y de Mello (2007)** y **Mkoma et al. (2014)** en Brasil, y **Jorquera y Barrarza (2012, 2013)** en Chile. En Argentina, **Bogo et al. (2003)** y **Arkouli et al. (2010)** analizaron los niveles de material particulado en la ciudad de Buenos Aires. En el primero de ellos, sólo los niveles de $\text{PM}_{2,5}$ medidos superaron los límites especificados por la OMS, con un valor máximo de $41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durante el verano. El hecho de que los niveles de $\text{PM}_{2,5}$ fueran mayores en los meses de verano fue atribuido a los fuertes vientos detectados durante esos meses, que provocaron la resuspensión de mayor cantidad de partículas. En el segundo trabajo se encontró que tanto los niveles de $\text{PM}_{2,5}$ como de PM_{10} superaron los niveles especificados por la OMS en numerosas ocasiones.

Si bien la técnica gravimétrica permite evaluar los niveles de material particulado y compararlos con los estándares internacionales, no es posible obtener ninguna información sobre su distribución de tamaños. Esta información es muy valiosa, ya que son las partículas más pequeñas las que generan los efectos más perjudiciales para la salud; sin embargo, su estudio es muy complejo debido al comportamiento dinámico que presentan las partículas. **Zhu et al. (2002 a,b)** analizaron las distribuciones de tamaño de las partículas emitidas por los vehículos en una ruta. Ellos observaron que, cerca de las fuentes de emisión se generan cambios significativos en las distribuciones de tamaño, ya que las partículas más pequeñas coagulan y luego son depositadas por procesos de deposición húmeda. A una distancia mayor de las fuentes de emisión, estos procesos disminuyen significativamente al disminuir el número de partículas, observándose una distribución de tamaño prácticamente estacionaria. Las regulaciones sobre la calidad de aire se actualizan continuamente, con la finalidad de brindar orientación sobre la manera de reducir su contaminación. Las mejoras en la tecnología de los motores, el desarrollo de dispositivos de control de emisiones como filtros de partículas y catalizadores de iones, y las fuentes alternativas de energía, han tendido a disminuir las concentraciones de material particulado (**Goncalves et al., 2009; Sabapathy, 2008**). Sin embargo, el número de partículas sigue siendo una causa que preocupa, ya que no solo no han sido reducidas, sino que en algunos sitios han incrementado, principalmente a causa de las emisiones crecientes del tráfico (**Holmen y Ayala, 2002; Kreyling et al., 2003; Betha y Balasubramanian, 2011**). Específicamente las partículas ultrafinas ($d < 0,1 \mu\text{m}$) tienen una contribución muy baja en la masa del PM, pero contribuyen significativamente al número de partículas (**Kittelson et al., 2004**). Estas partículas pueden provenir de fuentes primarias, como las emisiones vehiculares e industriales, pero además pueden formarse en la atmósfera mediante los procesos de formación de partículas secundarias (**Kulmala et al., 2004; Boy et al., 2008; Betha et al., 2013**).

En la actualidad, muchos estudios de campo son realizados a fines de contribuir al desarrollo de regulaciones basadas en el número de partículas (**Agus et al., 2007;**

Boogaard et al., 2010; Gómez-Moreno et al., 2011; Agudelo-Castaneda et al., 2013). Recientemente, la UE ha establecido que las emisiones vehiculares no deben superar las 6×10^{11} partículas/km (**UE, 2012**).

Luego de Buenos Aires, el núcleo urbano de la ciudad de Córdoba es el segundo más grande en Argentina. Las características geográficas y meteorológicas de ambas ciudades difieren sustancialmente; así, en Buenos Aires no hay acumulación de gases contaminantes debido a la elevada velocidad promedio del viento, mientras que la ciudad de Córdoba atraviesa episodios de contaminación, principalmente durante el invierno, debido a las inversiones de temperatura (**Olcese y Toselli, 1997, 1998**). Estudios llevados a cabo en el grupo de investigación demostraron que el factor que más contribuye a la contaminación urbana son las fuentes móviles, constituyendo el 85 % del total de las emisiones. Esto se ve agravado por la topografía de la ciudad, su meteorología y las altas tasas de emisiones vehiculares (**Stein y Toselli, 1996**). **Olcese y Toselli (1997)** analizaron las variaciones estacionales de los niveles de PM_{10} , encontrando valores que superaron varias veces los $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Un trabajo más reciente (**López et al., 2011**) determinaron los niveles de PM_{10} y $PM_{2,5}$ en un sitio urbano y uno semi-urbano de la ciudad, encontrando que los niveles de ambos contaminantes en ambos sitios superaban los niveles establecidos por la UE y por la OMS, en una relación de 2,5 y 2,8, respectivamente.

3.2. Objetivos

▪ Objetivo general:

El objetivo general de este capítulo es cuantificar los aerosoles en la fracción $PM_{2,5}$ presentes en la ciudad de Córdoba, para evaluar la calidad de aire de la ciudad en función de los estándares internacionales. Además, determinar las funciones de distribución de tamaño de los aerosoles.

▪ Objetivos particulares:

- Llevar a cabo la colección de muestras de material particulado $PM_{2,5}$.
- Determinar gravimétricamente los niveles de $PM_{2,5}$ y comparar los valores con los límites establecidos por los estándares internacionales de calidad de aire.
- Analizar la variabilidad estacional de la concentración de los aerosoles recolectados, estableciendo relaciones con la meteorología de la ciudad. Comparar los resultados obtenidos con los de una campaña previa en el sitio.
- Analizar las funciones de distribución de tamaño de las partículas. Generar las distribuciones lognormales expresadas en número, superficie y volumen.
- Establecer correlaciones entre el número de partículas y diferentes variables meteorológicas.
- Estimar la concentración en masa a partir del número de partículas.

3.3. Metodología

En esta sección se describen las características de la ciudad de Córdoba y del sitio de muestreo. Posteriormente, se detallan las condiciones de muestreo y monitoreo de los aerosoles.

3.3.1. Descripción del sitio de estudio

Córdoba es la capital de la provincia homónima, ubicada en el centro del país. Tiene más de 1300000 habitantes y una densidad de 2300 hab/km², cifras que la ubican en el segundo lugar de las ciudades argentinas, detrás de Buenos Aires. Geográficamente, la ciudad se encuentra a 470 metros sobre el nivel del mar, 31°24' de latitud sur y 64°11' de longitud oeste. En la Figura 3.1 se muestra la localización de la ciudad de Córdoba. El sitio de estudio y la principal planta cementera están indicadas con un triángulo y con un círculo lleno, respectivamente. Las áreas industriales más importantes están pintadas en violeta. En una escala mayor se muestra el mapa de Argentina y las zonas principalmente afectadas por incendios.

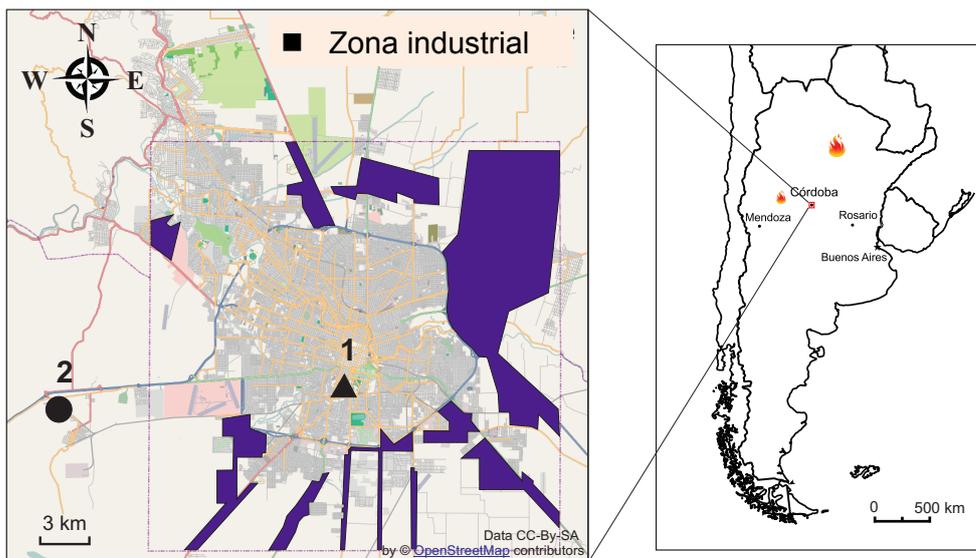


Figura 3.1: Mapa mostrando la ciudad de Córdoba. La localización del sitio de estudio está indicado con un triángulo lleno y la planta cementera más importante, con un círculo lleno. Las zonas industriales que rodean al centro de la ciudad están pintadas en violeta. En una escala mayor, a la derecha, se muestra el mapa de Argentina y las zonas más afectadas por incendios.

Su clima es sub-húmedo, con una precipitación anual promedio de 790 mm concentrada principalmente en los meses de verano. La temperatura anual promedio es de 17,4°C y los vientos prevalecen del sector noreste. La variación mensual de la velocidad del viento, la temperatura y la precipitación total para Córdoba para un período de 11 años (2000-2010) se muestra en la Figura 3.2. Los datos fueron provistos por el Servicio Meteorológico Nacional.

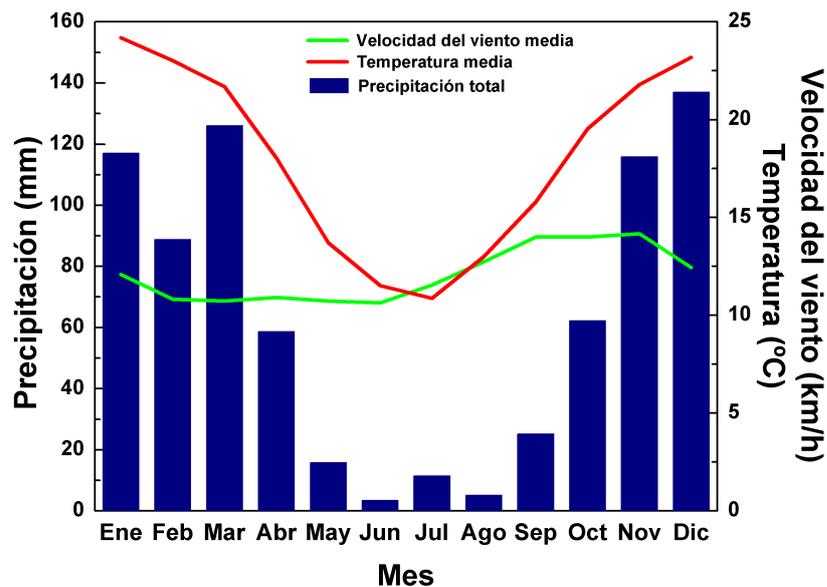


Figura 3.2: Valores mensuales promedio para los años 2000-2010 de velocidad media del viento, temperatura media y precipitación total para Córdoba. Datos del SMN.

Hacia el oeste, la ciudad está rodeada por sierras, las cuales se ven afectadas por incendios accidentales e intencionales, especialmente durante los meses de invierno. Las plumas de los incendios algunas veces alcanzan la ciudad afectando tanto a la visibilidad como a la calidad de aire. Por otra parte, diversas plantas industriales se encuentran en las áreas suburbanas que rodean a la ciudad, incluyendo fábricas de automóviles, auto-partistas, agro-industriales y de procesamiento de alimentos, cuyas plumas de contaminación alcanzan a la ciudad. La quema de madera para la calefacción doméstica no es un factor relevante desde el punto de vista de la contaminación.

Los suelos son en su mayoría loésicos (**Krohling, 1999**) y debido a la acción de agentes erosivos, presenta ondulaciones débiles, por lo que en el área urbana se presentan construcciones a diferentes niveles. El área central se encuentra densamente construida y se ubica en una depresión. La mayor parte del sistema masivo de pasajeros funciona las 24 hs y atraviesa el centro de la ciudad (alrededor de 700 unidades diarias). Córdoba presenta problemas de contaminación de aire, especialmente durante los meses de invierno y primavera, debido a importantes inversiones radiativas, que provocan que los contaminantes y aerosoles quedan atrapados en una capa menor a 200 m de altura.

3.3.2. Sitio de muestreo

Específicamente, la colección de muestras y el monitoreo del número de partículas se realizaron en un instituto dentro de la Ciudad Universitaria, ubicada al sur de la zona céntrica de la ciudad, con lo que recibe la pluma de contaminación de la misma. El impactador para la colección de muestras fue colocado en el balcón del

segundo piso del edificio, mientras que el equipo para el monitoreo del número de partículas, en un patio de cemento, rodeado por edificios bajos, árboles, césped, calles pavimentadas y suelo descubierto. El edificio se encuentra separado de la avenida principal, cuyo flujo de vehículos es de alrededor de 1000 por hora, por unos 150 m.

3.3.3. Condiciones experimentales

3.3.3.1. Colección de $PM_{2,5}$

Las muestras de aerosoles fueron recolectadas durante días de semana, en el período 2010-2013. Para la recolección de las muestras se utilizó el sistema *Deployable Particle Sampling* (DPS), con un impactador para $PM_{2,5}$ (SKC Inc.). El impactador remueve las partículas mayores a un punto de corte específico, que quedan depositadas sobre un pre-filtro poroso aceitado que reduce el rebote de las partículas. Las partículas menores a ese punto de corte son recolectadas sobre el sustrato seleccionado para el posterior análisis. En este caso fueron utilizados filtros de Teflón de 47 mm de diámetro. El flujo de aire fue constante, de 10 L/min, para asegurar la máxima eficiencia del instrumento. Una vez recolectadas, las muestras fueron colocadas en cápsulas de Petri de policarbonato y almacenadas en un desecador en condiciones de temperatura y humedad relativa controladas. En la Figura 3.3 se muestra el sistema utilizado: en la parte izquierda se muestra el sistema DPS y una vista superior del impactador para $PM_{2,5}$; en la parte derecha se esquematiza el procedimiento para la recolección de las muestras.

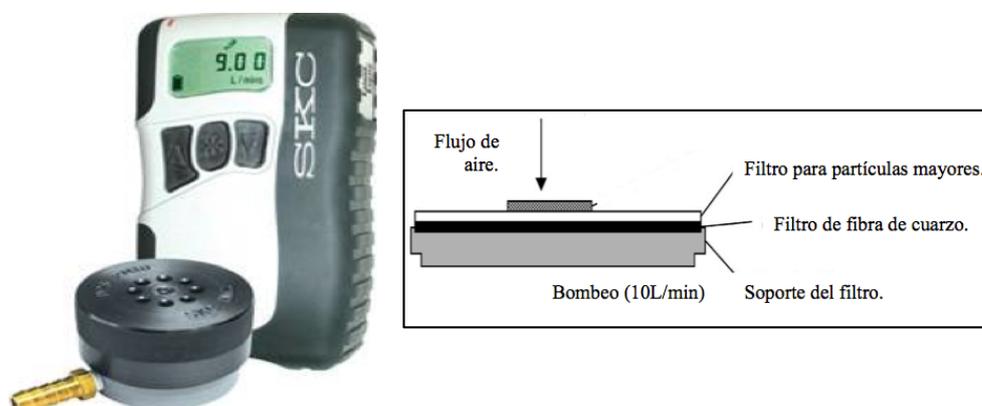


Figura 3.3: Sistema utilizado para la recolección de $PM_{2,5}$. Sistema DPS y vista superior del impactador (izquierda). Esquema de recolección de muestras (derecha).

3.3.3.2. Monitoreo del número de partículas

Para el monitoreo del número de partículas se utilizó el contador de partículas *Ambient Aerosol Particulate Profiler* (Met One Instruments. Modelo 212-9800). El instrumento detecta y evalúa en tiempo real la señal de dispersión de un haz de luz

láser por parte de las partículas, para proveer una medida continua del número de partículas en suspensión en el aire, en 8 canales diferentes de forma simultánea. La muestra de aire es introducida en el equipo mediante una bomba interna. La velocidad de flujo es controlada por un sensor de flujo y un sistema de retroalimentación de ancho de pulso, para mantener un flujo constante de 1 L/min en el orificio de entrada, y el tiempo de muestreo es variable. Un láser de diodo en el IR cercano es colimado y dirigido hacia la muestra de aire; cuando una partícula intercepta el haz de láser, la dispersión que ocurre es proporcional a su sección eficaz. La luz dispersada es recolectada en un amplio ángulo perpendicular al flujo de aire y al haz de láser, y luego enfocada sobre un fotodiodo, que convierte la señal de luz dispersada en un pulso cuyo voltaje es proporcional al tamaño de la partícula. La salida del fotodiodo se analiza luego siguiendo dos criterios: el número de partículas que dispersan la luz y la cantidad de luz dispersada. La altura del pulso se compara con ocho niveles de voltajes programables: si la altura del pulso es mayor que el nivel de voltaje, las cuentas de dicho canal se ven incrementadas. Luego de que el tiempo de muestreo se ha completado, el número de partículas en cada canal es reportado a través de un software. Los canales fueron ajustados a los siguientes rangos de diámetros (μm): 0,3-0,5; >0,5-1; >1-2; >2-3; >3-5; >5-7; >7-9; >9-10. Las condiciones de temperatura y humedad relativa deben ser controladas para no introducir errores en el monitoreo. Las condiciones óptimas de monitoreo son HR <70 % y temperaturas entre 0-40 °C (**Tittarelli et al., 2008**).

El monitoreo del número de partículas fue realizado durante días de semana, en el período entre junio y septiembre de 2011.

3.4. Resultados

3.4.1. Análisis gravimétrico

Con el objetivo de evaluar los niveles de material particulado presentes, se determinó la concentración de los aerosoles en masa por unidad de volumen de aire. Para ello, los filtros de teflón fueron pesados antes y después de cada muestreo. El tiempo de muestreo fue de 24 horas, completando un volumen final de 14400 L. La Tabla 3.1 muestra los promedios mensuales de $\text{PM}_{2,5}$ (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) para cada año analizado. También se muestran en la tabla el número de determinaciones realizadas en cada mes (n) y los valores promedio generales (valores en negrita) para cada mes, calculados como el promedio de los datos disponibles para el mes correspondiente. A partir de la tabla 3.1 se puede observar que los valores más altos de $\text{PM}_{2,5}$ fueron observados durante el año 2010, prácticamente para todos los meses. Este comportamiento puede ser explicado si se tiene en cuenta que el período 2009-2010 fue atípicamente seco, con promedios anuales de precipitaciones de 509 mm en 2009 y de 664 mm en 2010, inferiores al promedio histórico para la ciudad, de 751,6 mm. La misma tendencia había sido observada anteriormente por **López et al. (2011)**, quienes determinaron un promedio anual de $\text{PM}_{2,5}$ para el año 2009 de $67 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Los años posteriores fueron más lluviosos, lo que permitió el lavado de los contaminantes de la atmósfera. Esto se ve reflejado en los niveles menores de $\text{PM}_{2,5}$ determinados.

Mes	PM _{2,5} 2010		PM _{2,5} 2011		PM _{2,5} 2012		PM _{2,5} 2013		media
	media	n	media	n	media	n	media	n	
Mar	-	-	-	-	34,7	2	-	-	34,7
Abr	46,5	1	-	-	35,6	2	-	-	41,1
May	63,6	1	-	-	43,0	3	43,8	2	50,1
Jun	61,8	1	53	3	31,1	4	34,7	3	45,1
Jul	105,9	2	27,1	1	65,3	3	42,4	1	60,2
Ago	101,4	3	35,9	3	35	5	42,4	2	53,7
Sep	70,8	3	40,2	5	29,1	3	47,5	11	46,9
Oct	51,4	4	48,6	2	26,7	4	51,1	3	44,5
Nov	29,0	3	31,8	4	38,2	1	35,4	1	33,6
Dic	42,2	4	11,1	2	-	-	-	-	26,6

Tabla 3.1: Promedios mensuales de PM_{2,5} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) determinados en Córdoba, en el período 2010-2013. n indica el número de determinaciones. La media general está calculada como el promedio de los datos para el mes correspondiente.

La variación mensual de los niveles de PM_{2,5} puede ser explicada considerando la meteorología de la ciudad (Sección 3.3.1). Se puede observar que el mismo comportamiento se repite todos los años: los valores más altos de PM_{2,5} son observados durante la época seca (entre abril y septiembre), con máximos entre los meses de julio y septiembre, dependiendo de la intensidad de los vientos. Luego de este período de sequía y vientos intensos, los niveles comienzan a disminuir gradualmente hasta alcanzar los valores mínimos entre noviembre y diciembre. Entre junio y julio, Córdoba puede ser considerada como un gran reactor químico, agitado por vientos débiles con dirección predominante NE-SO. No se desarrollan lluvias, por lo que no se produce la remoción de los contaminantes por deposición húmeda. Además, las inversiones de temperatura radiativas son frecuentes, provocando que los contaminantes quedan atrapados en una capa muy delgada. Entre agosto y septiembre la situación cambia, ya que comienzan a soplar vientos más fuertes; así, las inversiones de temperatura son menos duraderas, y los niveles de radiación comienzan a incrementar. Entre octubre y noviembre comienzan las lluvias que remueven los contaminantes de la atmósfera, causando la disminución en los niveles de material particulado durante todo el verano.

Finalmente, cabe mencionar que las concentraciones de PM_{2,5} determinadas en Córdoba superan ampliamente los límites establecidos por la OMS y la UE.

En la Figura 3.4 se muestra gráficamente la variación mensual de los niveles de PM_{2,5} para todo el período. La línea de puntos negra indica el límite de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ establecido tanto por la OMS como por la UE como valor promedio diario para PM_{2,5}.

3.4.2. Distribución de tamaños de partículas

Una de las propiedades más dinámica de las partículas es su distribución de tamaños. Para evaluar la distribución de tamaño de los aerosoles de Córdoba, el número de partículas fue monitoreado en ocho canales de tamaño entre $0,3$ y $10 \mu\text{m}$.

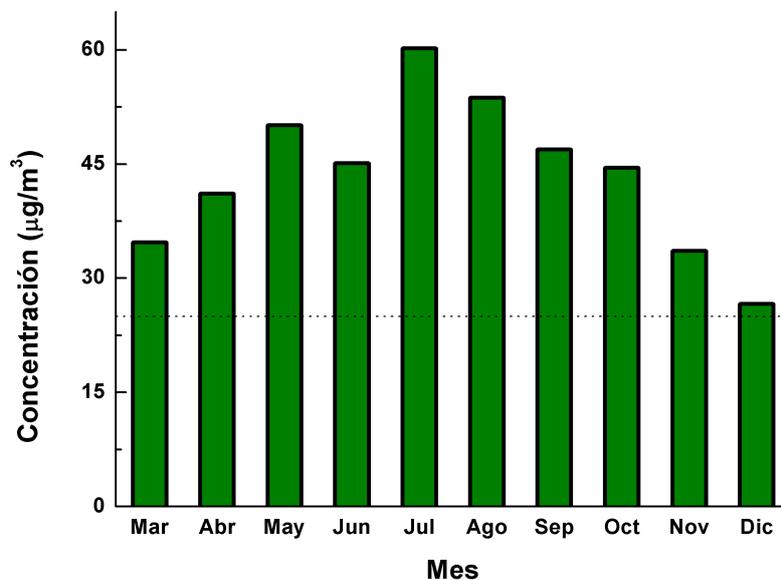


Figura 3.4: Variación mensual de los niveles de $PM_{2,5}$ (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Los valores están calculados como el promedio de los datos disponibles para cada mes, entre los años 2010-2013.

El período de monitoreo abarcó los meses entre junio y septiembre del año 2011. En la Figura 3.5 se muestra el número de partículas promedio para cada día en cada uno de los 8 canales monitoreados. A partir de este gráfico surgen algunos aspectos importantes de mencionar. En primer lugar, se puede observar la importante variabilidad en el número de partículas durante el período monitoreado, que refleja la diversidad en las condiciones meteorológicas abarcadas, particulares de cada uno de los días analizados. Por otra parte, cabe notar que son las partículas más pequeñas, con diámetros entre $0,3\text{-}0,5 \mu\text{m}$, las que mayor contribuyen al número de partículas total (línea de color negro en el gráfico). Por último, el número de partículas promedio para el día 14/06/2011 presentó los valores más altos dentro del período considerado, principalmente para las partículas con diámetros entre $0,3$ y $5 \mu\text{m}$. En la Figura 3.6 se presenta, el promedio y la desviación estándar del número de partículas para cada canal, considerando los datos monitoreados durante todo el período, en forma de columnas. Los puntos unidos por la línea en color verde muestran los valores obtenidos en promedio durante el día 14/06/2011. Claramente se puede observar que durante este día, los valores superaron ampliamente los detectados dentro del período. Por este motivo, de ahora en adelante se hará referencia a esta fecha como *día anómalo*.

Con el propósito de encontrar una posible explicación a estos valores anómalos, se evaluaron las condiciones meteorológicas del período. Se encontró que durante el día 14/06, los vientos que arribaron a la ciudad provenían de la región suroeste. En el mismo momento, dicha región era afectada por las cenizas volcánicas provenientes de la erupción del volcán Puyehue, que había ocurrido el 4/06/2011. De

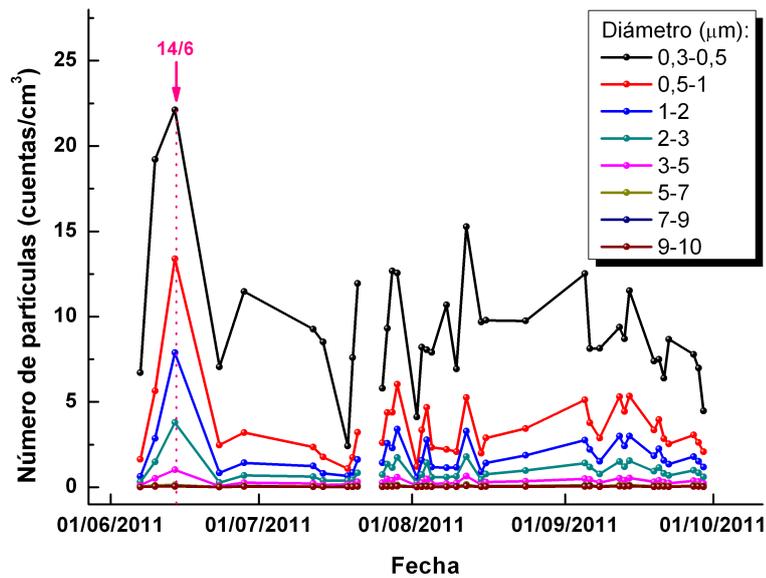


Figura 3.5: Resultados del monitoreo del número de partículas. Las líneas de diferentes colores indican diferentes canales de tamaño monitoreados. Los resultados para cada día se muestran como un promedio diario. El día 14/06 presentó los niveles máximos en número de partículas.

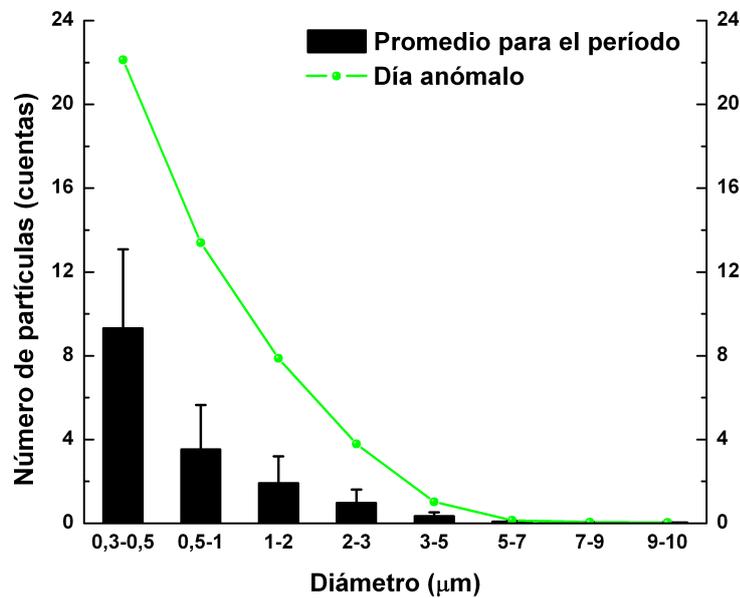


Figura 3.6: Distribución del número de partículas en función del tamaño. Las columnas muestran los valores monitoreados en promedio para el período completo. Los puntos unidos por la línea de color verde muestran los valores monitoreados el día 14/06/2011.

esta forma, se atribuyó la anomalía en el comportamiento observado durante el día 14/06 a que los vientos que arribaron a la ciudad lo hicieron cargados de cenizas volcánicas. Para confirmar esta explicación, se analizaron las imágenes satelitales del transporte de la pluma de cenizas por los vientos, que demostraron que durante el día anómalo la misma afectó a la ciudad de Córdoba. Además, la estabilidad en las condiciones atmosféricas durante este día provocó su acumulación. La visibilidad se vio fuertemente afectada, el aeropuerto permaneció no-operable y la radiación solar fue marcadamente atenuada.

La Tabla 3.2 muestra el número de partículas promedio junto a su desviación estándar (valores entre paréntesis), y los valores mínimos y máximos para cada canal. Además se indica, para los mínimos y máximos, la fecha en que fueron detectados.

Diámetro (μm)	Promedio (SD)	Mín (Fecha)	Máx (Fecha)
0,3-0,5	9 (4)	2,4 (19/07)	22,1 (14/06)
0,5-1	4 (2)	1,1 (19/07)	13,4 (14/06)
1-2	2 (1)	0,5 (02/08)	7,9 (14/06)
2-3	1,0 (0,6)	0,3 (02/08)	3,8 (14/06)
3-5	0,3 (0,2)	0,07 (23/06)	1 (14/06)
5-7	0,08 (0,03)	0,01 (23/06)	0,2 (12/08)
7-9	0,04 (0,02)	0,01 (23/06)	0,08 (12/08)
9-10	0,03 (0,01)	0,01 (23/06)	0,07 (12/08)

Tabla 3.2: Resultados para el monitoreo del número de partículas en función del tamaño. Se presentan para cada canal los valores medios con su correspondiente desviación estándar, y los valores mínimos y máximos, para los cuales se muestra la fecha en que fueron monitoreados.

3.4.2.1. Variación horaria del número de partículas

Es interesante también analizar la variación horaria del número de partículas a lo largo del día, a fin de evaluar los horarios de máxima y mínima carga de partículas en la atmósfera, que de cierta forma permite obtener información acerca de las posibles fuentes de partículas, al poder relacionar los horarios pico con las fuentes que emiten principalmente en dichas horas del día.

Para evaluar la variación del número de partículas a lo largo del día, se seleccionaron dos días con cargas muy distintas de material particulado, es decir, un día muy cargado (14/06/2011) y otro con baja carga de aerosoles (29/09/2011). Además, para simplificar el análisis, sólo se consideraron dos canales de tamaños: el de 0,3-0,5 μm y el de 9-10 μm .

La Figura 3.7 (a) muestra la variación horaria del número de partículas para el canal que monitorea las partículas más pequeñas (0,3-0,5 μm). La Figura 3.7 (b) presenta el mismo análisis para las partículas más grandes (9-10 μm). Los triángulos verdes corresponden a la variación horaria del número de partículas para el día cargado. Los rombos negros corresponden a los valores correspondientes a un día con poca carga de aerosoles. Además, la línea de puntos indica el número de partículas promedio para ese canal durante todo el período considerado.

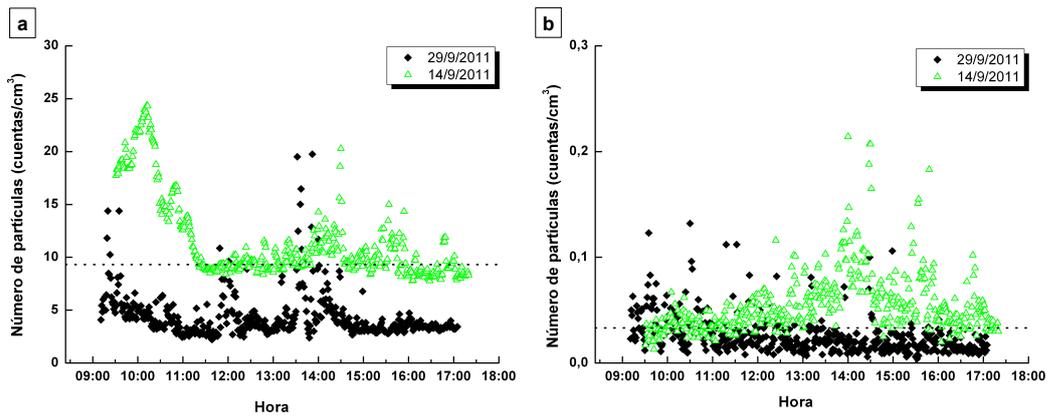


Figura 3.7: Variación horaria del número de partículas entre $0,3-0,5 \mu\text{m}$ (a) y entre $9-10 \mu\text{m}$ (b). Los triángulos verdes corresponden al día cargado (14/06/2011), mientras que los rombos negros a los del día con poca carga de aerosoles (29/09/2011). Las líneas de puntos en cada gráfico indican el promedio de partículas monitoreadas en cada canal durante el período completo.

El análisis para las partículas entre $0,3-0,5 \mu\text{m}$ indica que existen dos horarios con máxima carga de partículas: uno de ellos durante las horas de la mañana, alrededor de las 10.00 hs., y otro de menor magnitud durante las horas de la tarde, aproximadamente a las 14.30 hs. Teniendo en cuenta que la principal fuente de partículas en este rango de tamaños son las emisiones de las fuentes móviles, los picos de máximo número de partículas coinciden con los horarios pico de tráfico. Estos resultados también acuerdan con los de **Agus et al. (2007)** para una ciudad del Reino Unido, quienes observaron que todos los canales de tamaño de las partículas (entre $0,005$ y $1 \mu\text{m}$) presentaban dos picos de carga, uno durante las horas pico de la mañana y el otro durante las de la tarde, correspondientes a los horarios pico de tráfico.

El correspondiente análisis para las partículas entre $9-10 \mu\text{m}$ mostró la existencia de un solo pico de máxima carga durante las horas de la tarde. Al tratarse de partículas correspondientes al modo grueso, este pico en el número de partículas puede atribuirse al incremento en la velocidad de los vientos durante las horas de la tarde, característico de la meteorología de la región. Esto provoca la resuspensión de las partículas gruesas, generando este pico durante las horas de la tarde.

3.4.2.2. Distribuciones lognormales

A partir de las distribuciones de tamaño expresadas en número de partículas, se determinaron las distribuciones lognormales expresadas en número (Ecuación 3.1), superficie (Ecuación 3.2) y volumen (Ecuación 3.3). Para ello se aplicaron las siguientes ecuaciones, en las cuales D es el diámetro medio del canal y N es el número de partículas monitoreadas en el mismo:

$$dN/d\log(D) = 2,303 \times D \times N \quad (3.1)$$

$$dS/d\log(D) = \pi \times D^2 \times dN/d\log(D) \quad (3.2)$$

$$dV/d\log(D) = \frac{1}{6} \times \pi \times D^3 \times dN/d\log(D) \quad (3.3)$$

En la Figura 3.8 se muestran las distribuciones lognormales en número **(a)**, superficie **(b)** y volumen **(c)** obtenidas considerando el número de partículas promedio para el período considerado (línea negra) y para el día anómalo (línea verde).

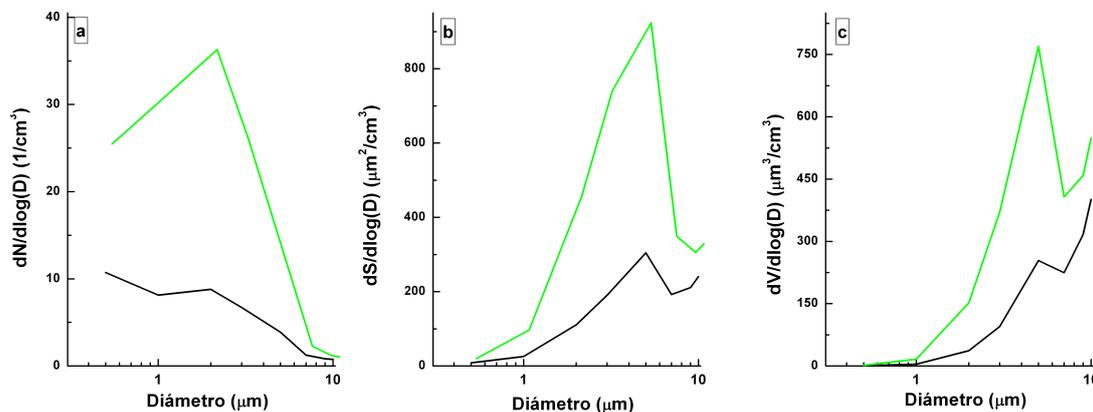


Figura 3.8: Distribuciones lognormales en número, superficie y volumen. La línea negra corresponde al período en promedio y la línea verde al día anómalo.

Del análisis de las distribuciones expresadas en número **(a)**, es posible observar la marcada diferencia en la distribución correspondiente al día anómalo en comparación con la misma para el período promedio. La distribución correspondiente al período promedio muestra una distribución bimodal, con un modo fino para partículas con un diámetro medio menor a $0,3 \mu\text{m}$, que no se alcanza a definir completamente ya que $0,3 \mu\text{m}$ es el diámetro mínimo que detecta el equipo, y un modo grueso, con un diámetro medio de partículas de $2 \mu\text{m}$ aproximadamente. Esta distribución se ve modificada para el día anómalo, en el cual se observa una distribución unimodal, con un único modo correspondiente a partículas de $2 \mu\text{m}$ aproximadamente (modo grueso). Esto puede explicarse considerando que durante este día, los aerosoles de la ciudad de Córdoba se vieron afectados por las cenizas volcánicas, que son partículas grandes, que condujeron a enmascarar el modo fino de los aerosoles presentes normalmente en la atmósfera de Córdoba. Es importante destacar que, como se explicó anteriormente, las distribuciones de tamaño de los aerosoles son una propiedad muy dinámica, que depende de múltiples factores, entre ellos el espacio y tiempo, y las fuentes de emisión. En general, en sitios muy contaminados por tráfico, las distribuciones se ven enriquecidas en partículas submicrométricas.

Por otra parte, del análisis de las distribuciones en superficie y en volumen, cabe notar que las partículas que principalmente contribuyen a las mismas son las correspondientes al modo grueso, con diámetros medios entre 3 y $5 \mu\text{m}$, tal como se puede observar en la Figura 3.8 **b** y **c**. Nuevamente, cabe notar la modificación que sufren tanto la distribución en superficie como en volumen para el día anómalo respecto al promedio. En este sentido, las diferencias en estos casos se deben a la magnitud de dichos modos (tanto de área como de volumen), y no al diámetro promedio de

las partículas, que se mantuvo prácticamente inalterado para partículas de $5 \mu\text{m}$ aproximadamente.

3.4.2.3. Correlación con las variables meteorológicas

Un aspecto interesante de evaluar es la existencia de alguna relación entre el número de partículas y la meteorología. De todas las variables meteorológicas, en este trabajo se consideró la velocidad del viento (media y máxima) diaria, la temperatura y la humedad relativa media diaria para cada uno de los días considerados. Estas variables meteorológicas fueron correlacionadas con el número de partículas de cada canal, en promedio para cada día.

Para el análisis de la correlación se utilizó el software estadístico *Infostat*, con el que se determinaron los *Coefficientes de Correlación de Pearson* (R). R es una medida de la relación lineal entre dos variables aleatorias cuantitativas, que puede tomar valores en el intervalo entre -1 y $+1$. Cuando R toma un valor de $+1$ existe una correlación positiva perfecta entre ambas variables, mientras que si R toma un valor de -1 , la correlación es perfecta pero negativa, lo que indica que cuando una variable aumenta, la otra disminuye en proporción constante. Si R toma un valor de 0 (cero), no existe una relación lineal. Pero esto no necesariamente implica que las variables son independientes, ya que pueden existir relaciones no lineales entre las dos variables. En la Tabla 3.3 se muestran los coeficientes de correlación obtenidos, considerando un nivel de significancia del 95 %. Los p-valores se muestran entre paréntesis.

Diámetro (μm)	R Vmáx	R Vmedia	R Tmedia	R HRmedia
0,3-0,5	-0,04 (0,8)	-0,20 (0,2)	0,04 (0,8)	0,06 (0,7)
0,5-1	0,29 (0,09)	0,01 (1)	0,10 (0,6)	-0,39 (<0,05)
1-2	0,39 (0,02)	0,10 (0,6)	0,16 (0,4)	-0,42 (<0,05)
2-3	0,44 (<0,05)	0,14 (0,4)	0,19 (0,3)	-0,42 (<0,05)
3-5	0,46 (<0,05)	0,19 (0,3)	0,23 (0,2)	-0,42 (<0,05)
5-7	0,51 (<0,05)	0,26 (0,1)	0,27 (0,1)	-0,43 (<0,05)
7-9	0,53 (<0,05)	0,31 (0,06)	0,29 (0,09)	-0,43 (<0,05)
9-10	0,54 (<0,05)	0,33 (0,05)	0,29 (0,08)	-0,43 (<0,05)

Tabla 3.3: Coeficientes de Correlación de Pearson (R) que indican la relación lineal entre el número de partículas promedio diario para cada canal con diferentes variables meteorológicas. Los valores entre paréntesis muestran los p-valores para cada caso.

Como se puede observar, no se encontró una elevada correlación lineal entre el número de partículas con la velocidad del viento promedio ni con la temperatura media. Esto se puede observar a partir de los bajos valores de R obtenidos (en todos los casos menores a 0,33) y de los p-valores. De todas formas es importante aclarar que, si bien no existe una relación lineal entre las variables relacionadas, no se descarta la existencia de algún otro tipo de correlación.

Si se encontró una correlación lineal entre la velocidad de viento máxima y el número de partículas de tamaños mayores a $5 \mu\text{m}$. Se puede observar que los R aumentan paulatinamente con el diámetro de las partículas consideradas. Esto puede ser expli-

cado por la resuspensión de las partículas gruesas principalmente, causada por las ráfagas de viento.

Con respecto a la correlación entre el número de partículas con la humedad relativa media, se encontró que la correlación es inversa, y es mayor al incrementar el diámetro de las partículas consideradas. Este comportamiento se debe a que los incrementos en la humedad relativa promueven los procesos de deposición húmeda, uno de los mecanismos más importantes de remoción de partículas en la atmósfera.

3.4.2.4. Conversión de número de partículas a masa

Con la finalidad de encontrar un método alternativo para la determinación de la masa del material particulado, específicamente para las fracciones más finas, se consideró la estimación de su masa a partir del número de partículas monitoreadas. El procedimiento para calcular la masa $\mathbf{m}(\mathbf{D})$ correspondiente al número de partículas monitoreadas $\mathbf{n}(\mathbf{D})$ es simple y muy conocido. Considerando que las partículas son esferas de diámetro \mathbf{D} , la conversión de número a masa se expresa como:

$$m(D) = \frac{\pi}{6} \times D^3 \times \rho(D) \times N(D) \quad (3.4)$$

donde $\rho(D)$ es la densidad de las partículas. La determinación de los valores de este parámetro no es simple, depende del tamaño de las partículas consideradas y los datos publicados no son muy convincentes. A los fines de simplificar la metodología para la determinación de la masa, es común utilizar un valor de densidad de partículas constante, independiente del tamaño, de $1,65 \text{ kg/m}^3$ (**Wittmaack, 2002, 2004**). De esta forma, únicamente son consideradas las variaciones en el número de partículas $\mathbf{n}(\mathbf{D})$ y en el diámetro promedio del canal \mathbf{D} .

Una vez calculada la masa para cada canal, se estimaron los valores de $\text{PM}_{2,5}$ con el propósito de compararlos con los valores obtenidos mediante la técnica gravimétrica. El valor del $\text{PM}_{2,5}$ fue determinado sumando las masas estimadas para las partículas de diámetro $<2 \mu\text{m}$, y para las partículas de diámetro entre $2\text{-}3 \mu\text{m}$ se consideraron dos aproximaciones:

- considerando la masa total de las partículas entre $2\text{-}3 \mu\text{m}$:

$$\text{PM}_{2,5} = \text{PM}_{0,3-0,5} + \text{PM}_{0,5-1} + \text{PM}_{1-2} + \text{PM}_{2-3} \quad (3.5)$$

- considerando la mitad de la masa de las partículas entre $2\text{-}3 \mu\text{m}$:

$$\text{PM}_{2,5} = \text{PM}_{0,3-0,5} + \text{PM}_{0,5-1} + \text{PM}_{1-2} + \frac{\text{PM}_{2-3}}{2} \quad (3.6)$$

Utilizando estas ecuaciones se estimó el $\text{PM}_{2,5}$ correspondiente a cada día monitoreado. Con estos valores se calculó un promedio mensual, que fue comparado con el correspondiente a la técnica gravimétrica. La Figura 3.9 muestra en forma de columnas los valores de $\text{PM}_{2,5}$ estimados con cada una de las ecuaciones en promedio para cada mes analizado, y los correspondientes a la técnica gravimétrica. Se puede observar que los valores estimados a través de ambas ecuaciones presentan un buen acuerdo con los valores obtenidos mediante la técnica gravimétrica, a pesar de que

los valores resultan sobreestimados al considerar la Ecuación 3.5 y subestimados considerando la Ecuación 3.6.

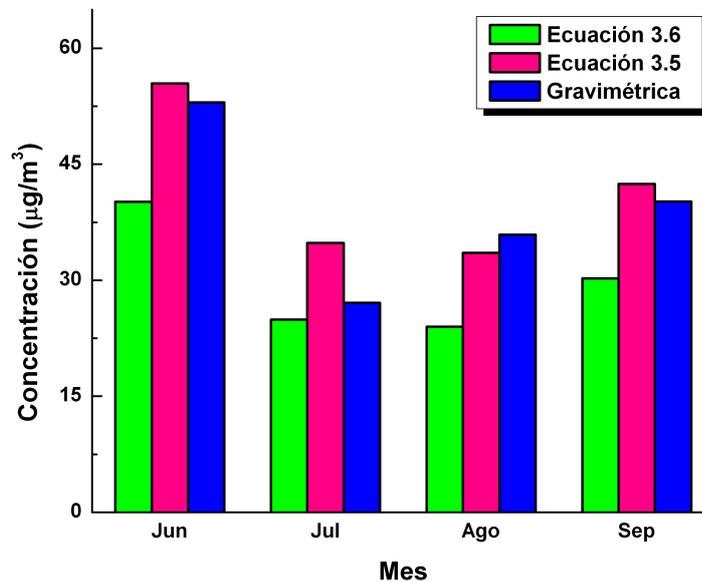


Figura 3.9: Comparación de la masa estimada a través de las ecuaciones 3.5 y 3.6, con la obtenida a través de la técnica gravimétrica. Los resultados se muestran como promedios mensuales para el período considerado.

Considerando el buen acuerdo entre estos resultados, podría considerarse reemplazar la colección de muestras para su análisis gravimétrico con un contador de partículas basado en la dispersión de la luz causado por su presencia. Este procedimiento ya ha sido utilizado en otros trabajos. Por ejemplo, **Tittarelli et al. (2008)** compararon los promedios diarios de las masas estimadas a partir de un contador de partículas, similar al utilizado en el presente trabajo, con las obtenidas gravimétricamente para PM₁₀ y PM_{2.5}. La correlación entre ambos métodos fue buena para ambos ($R^2 = 0,734$ para PM₁₀ y $0,856$ para PM_{2.5}).

3.5. Conclusiones parciales

En este capítulo se presentaron los resultados de la cuantificación de los aerosoles presentes en un sitio urbano de la ciudad de Córdoba a través de la técnica gravimétrica y del análisis del número de partículas. El sitio estudiado fue la Ciudad Universitaria, que presenta el aporte de fuentes naturales y antropogénicas. Mediante la técnica gravimétrica se analizaron los niveles de PM_{2.5}. Se observó que su concentración presenta una variación mensual que responde a la meteorología del sitio. Además se encontró que los niveles de este contaminante en muchos casos supera los límites establecidos por la OMS para calidad de aire, lo que indica que deberían establecerse políticas de control para este contaminante, ya que no existen

regulaciones para el mismo en la ciudad. Por otra parte, en un período del año 2011 se monitoreó el número de partículas en 8 rangos de tamaño. A partir de este análisis se demostró que las partículas más pequeñas son las que principalmente aportan al número de partículas en suspensión, mientras que son las de mayor tamaño las principales contribuyentes a la superficie, volumen y masa de las mismas. Se observó también que las distribuciones de tamaño de las partículas son una propiedad dinámica y que pueden ser afectadas por sucesos puntuales. Por otra parte se analizó la correlación lineal entre el número de partículas con algunas variables meteorológicas. Se encontró una correlación directa con la velocidad de viento máxima e inversa con la humedad relativa ambiente, para las partículas con determinados rangos de tamaño, mientras que no se observó una correlación lineal con la velocidad del viento media ni con la temperatura media. Finalmente, la masa de $PM_{2,5}$ fue estimada a partir del número de partículas monitoreadas, obteniendo valores comparables con la técnica gravimétrica.

Referencias

Agudelo-Castañeda, D.M., Teixeira, E.C., Rolim, S.B.A., Pereira, F.N., Wiegand, F. *Measurement of particle number and related pollutant concentrations in an urban area in South Brazil*. Atmospheric Environment 70, 254-262. (2013).

Agus, E.L., Young, D.T., Lingard, J.N.J., Smalley, R.J., Tate, J.E., Goodman, P.S., Tomlin, A.S. *Factors influencing particle number concentrations, size distributions and modal parameters at a roof-level and roadside site in Leicester, UK*. Science of The Total Environment 386, 65-82. (2007).

Arkouli, M., Ulke, A.G., Wilfried, E., Baumbach, G., Schultz, E., Vogt, U., Müller, M., Dawidowski, L., Faggi, A., Wolf-Benning, T., Scheffknecht. *Distribution and temporal behavior of particulate matter over the urban area of Buenos Aires*. Atmospheric Pollution Research 1, 1-8. (2010).

Betha, R., Balasubramanian, R. *A study of particulate emissions from a stationary engine fuelled with ultra-low sulfur diesel blended with waste cooking oil-derived biodiesel*. Journal of Air and Waste management association 61, 1063-1069. (2011).

Betha, A., Sprackler, D.V., Balasubramanian, R. *Observations of new aerosol particle formation in a tropical urban atmosphere*. Atmospheric Environment 71, 340-351. (2013).

Bogo, H., Otero, M., Castro, P., Ozafrán, M.J., Kreiner, A., Calvo, E.J., Negri, R.M. *Study of atmospheric particulate matter in Buenos Aires city*. Atmospheric Environment 37, 1135-1147. (2003).

Boogaard, H., Montagne, D.R., Brandenburg, A.P., Meliefste, K., Hoek, G. *Comparison of short-term exposure to particle number, PM10 and soot concentrations on three (sub) urban locations*. Science of The Total Environment 408, 4403-4411. (2010).

Boy, M., Karl, T., Turnipseed, A., Mauldin, R.L., Kosciuch, E., Greenberg, J., Rathbone, J., Smith, J., Held, A., Barsanti, K., Wehner, B., Bauer, S., Wiedensohler, A., Bonn, B., Kulmala, M., Guenther, A. *New particle formation in the front range of the Colorado rocky mountains*. Atmospheric Chemistry and Physics 8, 1577-1590. (2008).

Castanho, A.D.A., Artaxo, P. *Wintertime and summertime Sao Paulo aerosol source apportionment study*. Atmospheric Environment 35, 4889-4902. (2001).

Eeftens, M., Tsai, M., Ampe, C., et al. *Spatial variation of PM2.5, PM10, PM2.5 absorbance and PMcoarse concentrations between and within 20 European study areas and the relationship with NO2 - Results of the ESCAPE Project*. Atmospheric Environment 62, 303-317. (2012).

Gómez-Moreno, F.J., Pujadas, M., Plaza, J., Rodrigues-Maroto, J.J., Martínez-Lozano, P., Artiñano, B. *Influence of seasonal factors on the atmospheric particle number concentration and size distribution in Madrid*. Atmospheric Environment

45, 3169-3180. (2011).

Goncalves, M., Jiménez-Guerrero, P., Baldasano, J.M. *High resolution modeling of the effects of alternative fuels use on urban air quality: introduction of natural gas vehicles in Barcelona and Madrid Greater Areas (Spain)*. Science of the Total Environment 407, 776-790. (2009).

Holmen, B.A., Ayala, A. *Ultrafine PM emissions from natural gas, oxidation-catalyst diesel, and particle-trap diesel heavy-duty transit buses*. Environmental Science and Technology 36, 5041-5050. (2002).

Jorquera, H, Barraza, F. *Source apportionment of ambient PM_{2.5} in Santiago, Chile: 1999 and 2004 results*. Science of the Total Environment 435-436, 418-429. (2012).

Jorquera, H, Barraza, F. *Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} in a desert region in northern Chile*. Science of the Total Environment 444, 327-335. (2013).

Kittelson, D.B., Watts, W.F., Johnson, J.P. *Nanoparticle emissions on Minnesota highways*. Atmospheric Environment 38, 9-19. (2004).

Kreyling, W.G., Tuch, T., Peters, A., Pitz, M., Heinrich, J., Stölzel, M., Cyrys, J., Heyder, J., Wichmann, H.E. *Diverging long-term trends in ambient urban particle mass and number concentrations associated with emission changes caused by the German unification*. Atmospheric Environment 37, 3841-3848. (2003).

Krohling, D.M. *Sedimentological maps of the typical loessic units in North Pampa, Argentina*. Quaternary International 62, 49-55. (1999).

Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petaja, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W., McMurry, P.H. *Formation and growth rates of ultra fine atmospheric particles: a review of observations*. Journal of Aerosol Science 35, 143-176. (2004).

Lanki, T., Hartog, J. J., Heinrich, J., Hoek, G., Janssen, N. A. H., Peters, A. et al. *Can we identify sources of fine particles responsible for exercise-induced ischemia on days with elevated air pollution? The ULTRA study*. Environmental Health Perspectives 114, 655-660. (2006).

López, M.L., Ceppi, S., Palancar, G.G., Olcese, L.E., Tirao, G., Toselli, B.M. *Elemental concentration and source identification of PM₁₀ and PM_{2.5} by SR-XRF in Córdoba City, Argentina*. Atmospheric Environment 45, 5450-5457. (2011).

Mariani, R.L., de Mello, W.Z. *PM_{2.5-10}, PM_{2.5} and associated water-soluble inorganic species at a coastal urban site in the metropolitan region of Rio de Janeiro*. Atmospheric Environment 41, 2887-2892. (2007).

Mkoma, S.L., da Rocha, G.O., Regis, A.C.D., Domingos, J.S.S., Santos, J.V.S., de Andrade, S.J., Carvalho, L.S., de Andrade, J.B. *Major ions in PM_{2.5} and PM₁₀ released from buses: The use of diesel/biodiesel fuels under real conditions*. Fuel 115, 109-117. (2014).

Olcese, L.E., Toselli, B.M. *Effects of meteorology and land use on ambient measurements of primary pollutants in Córdoba city, Argentina*. Meteorology and At-

Atmospheric Physics 62, 241-248. (1997).

Olcese, L.E., Toselli, B.M. *Statistical analysis of PM₁₀ measurements in Córdoba City, Argentina*. Meteorology and Atmospheric Physics 66, 123-130. (1998).

Pope, C. A., y Dockery, D. W. *Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect*. Journal of the Air and Waste Management Association 56, 709-742. (2006).

Sabapathy, A. *Air quality outcomes of fuel quality and vehicular technology improvements in Bangalore city, India*. Transportation Research Part D: Transport and Environment 13, 449-454. (2008).

Stein, A.F., Toselli, B.M. *Street level air pollution in Córdoba City, Argentina*. Atmospheric Environment 30, 3491-3495. (1996).

Tittarelli, A., Borgini, A., Bertoldi, M., De Saeger, E., Ruprecht, A., Stefanoni, R., Tagliabue, G., Contiero, P., Crosignani, P. *Estimation of particle mass concentration in ambient air using a particle counter*. Atmospheric Environment 42, 8543-8548. (2008).

U.E. *Commissions Regulation (EU) No. 459/2012*. Official Journal of the European Union. (2012).

U.S. EPA *Air Quality: EPAs 2013 Changes to the Particulate Matter (PM) Standard*. <http://www.fas.org/sgp/crs/misc/R42934.pdf>. (2013).

Wittmaack, K. *Advanced evaluation of size-differential distributions of aerosol particles*. Aerosol Science 33, 1009-1025. (2002).

Wittmaack, K. "Towards a realistic description of the contribution of primary and secondary aerosols to ambient particle number and mass distributions". Aerosol Science 35, 611-620. (2004).

Zhu, Y., Hinds, W. C., Kim, S., Sioutas, C. *Concentration and size distribution of ultrafine particles near a major highway*. Journal of the Air and Waste Management Association 52, 1032-1042. (2002 a).

Zhu, Y., Hinds, W. C., Kim, S., Shen, S., Sioutas, C. *Study of ultrafine particles near a major highway with heavy-duty diesel traffic*. Atmospheric Environment 36, 4323-4335. (2002 b).

Capítulo 4

Aerosoles: caracterización por TEM y SEM

Resumen: Los parámetros básicos para llevar a cabo la caracterización de los aerosoles son su tamaño y su composición química. Dado que las muestras de aerosoles son muy complejas, numerosas técnicas y aproximaciones se utilizan con el objetivo de alcanzar una descripción completa de las mismas. En este capítulo se caracterizaron las partículas individuales recolectadas en la ciudad de Córdoba. Para ello se utilizaron la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM). A través de los espectros e imágenes de las partículas obtenidos mediante estas técnicas, se caracterizó y clasificó a las partículas de acuerdo a su morfología y composición química. Además, se aplicó el análisis fractal a las partículas carbonáceas.

4.1. Introducción y antecedentes

Para analizar la composición química de los aerosoles se pueden utilizar técnicas de análisis *bulk* o técnicas de análisis de partículas individuales (Moroni et al., 2012; Rashki et al., 2013). Mientras que el análisis *bulk* brinda información acerca de la composición promedio de la muestra, el análisis de partículas individuales permite obtener información más detallada respecto a la morfología, tamaño, grado de cristalización, microestructura y nivel de mezcla en el que se presentan las partículas. La principal desventaja que presentan estas técnicas es que, al trabajar en condiciones de baja presión, no es posible identificar partículas volátiles.

Dentro de las técnicas de análisis de partículas individuales, la *Microscopía Electrónica de Transmisión* (TEM, por las siglas en inglés de *Transmission Electron Microscopy*) es quizás la más versátil. Involucra la interacción de los electrones transmitidos por un haz a través de la muestra, generando una imagen cuya apariencia dependerá de las características de dicha interacción. En la *Microscopía Electrónica de Barrido* (SEM, por las siglas en inglés de *Scanning Electron Microscopy*), la interacción del haz de electrones con la muestra produce efectos que pueden ser medidos con diferentes detectores. Los electrones pueden ser secundarios o retrodispersados, y

la combinación de ambos permite diferenciar las partículas relevantes respecto al sustrato de fondo.

En los últimos años, numerosos trabajos han buscado caracterizar el material particulado utilizando esta clase de técnicas analíticas, por lo general, en combinación de ellas, para el análisis de muestras de variada naturaleza. Algunos de los más recientes son el trabajo de **Salma et al. (2009)** sobre partículas recolectadas en una estación de trenes, **Smith et al. (2012)** sobre partículas recolectadas en un sitio urbano, **Weinbruch et al. (2012)** sobre partículas recolectadas en un espacio verde, **Lieke et al. (2013)** sobre cenizas volcánicas, **Xu et al. (2014)** sobre partículas generadas en los caños de escape de los autos, y **Sobanska et al. (2014)** sobre las emisiones industriales.

Especial interés recibe el estudio de las partículas carbonáceas, principalmente por sus conocidos efectos sobre la radiación solar. Por lo general, estas partículas se clasifican en dos grupos según su contenido sea principalmente carbono elemental o carbono orgánico. Las partículas incluidas dentro del primer grupo están constituidas principalmente por hollín, definido como el total de material carbonáceo primario o *black carbon*, y es formado a partir de compuestos orgánicos primarios (**Seinfeld, 1986**). Al segundo grupo lo integran partículas formadas por cientos de unidades compuestas de carbono (**Shauer et al., 1996**), que pueden ser emitidas directamente desde sus fuentes o producirse en determinadas reacciones que involucren precursores gaseosos.

El hollín es el componente de las partículas que mayor absorción de la radiación presenta. Por ello, determinar su proporción dentro de las partículas carbonáceas es esencial a la hora de cuantificar sus efectos sobre la radiación solar. La estrecha relación entre el arreglo estructural de estas partículas y sus propiedades radiativas, así como el efecto negativo que producen sobre la salud, han generado un gran interés en la determinación de su morfología.

Para ello se recurre generalmente al *Análisis Fractal*, a partir del cual se pueden establecer relaciones en cuanto al origen y al tiempo de vida de las partículas carbonáceas, en base a sus *parámetros fractales*. Por ejemplo, para aglomerados formados en procesos de combustión o en plumas de alta temperatura, la morfología fractal se ha relacionado con el tipo de combustible y las propiedades físicas de la partícula resultante. **Sachdeva y Attri (2008)** compararon la morfología de agregados carbonáceos derivados de diferentes combustibles aplicando el análisis fractal, encontrando importantes diferencias en sus parámetros fractales así como también asociaciones entre los aerosoles carbonáceos y el carbono orgánico. Otros trabajos que utilizaron este análisis son los de **Ho et al. (2002)**, **Gwatze et al. (2006)** y **Chakrabarty et al. (2013)**.

En Argentina se ha comenzado utilizar las técnicas de microscopía electrónica para el análisis de partículas individuales. **Bogo et al. (2003)** utilizaron SEM-EDX para analizar la composición elemental de muestras de $PM_{2,5}$ y PM_{10} en Buenos Aires. **Fujiwara et al. (2011)** utilizaron la misma técnica para analizar la composición elemental del material particulado depositado en algunas calles en Buenos Aires.

En la ciudad de Córdoba no se encontraron trabajos publicados sobre la caracterización de partículas individuales.

4.2. Objetivos

▪ Objetivo general:

El objetivo principal de este capítulo es llevar a cabo la caracterización química y morfológica de las partículas individuales presentes en Córdoba.

▪ Objetivos particulares:

- Determinar la forma, estructura, tamaño y composición química de las partículas recolectadas, utilizando las microscopías TEM y SEM.
- Caracterizar a las partículas en base a su estructura.
- Caracterizar a las partículas en base a su composición química.
- Aplicar el análisis fractal a las partículas carbonáceas. Determinar similitudes y diferencias en sus parámetros fractales y asignar posibles fuentes.

4.3. Metodología

En esta sección se describe el sitio de estudio, las condiciones de muestreo y las características de las técnicas utilizadas.

4.3.1. Sitio de estudio y colección de muestras

Las muestras de material particulado fueron recolectadas en diferentes sitios de la ciudad de Córdoba. Para el análisis por SEM sólo se tomaron muestras en Ciudad Universitaria, mientras que para el análisis por TEM, las muestras fueron recolectadas en otros tres sitios adicionales. Las características de estos cuatro sitios se describen a continuación:

- Sitio 1, Ciudad Universitaria (CU): es un área abierta ubicada al Sur de la zona céntrica de la ciudad. Los detalles del sitio ya fueron mencionados en el Capítulo 3.
- Sitio 2, Barrio General Paz (BGP): es uno de los barrios más tradicionales de la ciudad de Córdoba, ubicado en el sector centro-este. El tráfico vehicular es alto y está constituido principalmente por autos, vehículos de transporte público y camiones de carga pesada que utilizan diésel como combustible. La densidad de área construida es muy alta, con un número muy limitado de espacios verdes.
El instrumento de muestreo fue colocado en la ventana de un primer piso de una vivienda con vista a una de las esquinas más transitadas del barrio.
- Sitio 3, Terminal de Ómnibus: los alrededores de este sitio tienen importantes congestiones vehiculares, con una elevada densidad de tráfico durante la mayor parte del día. Es muy importante la contribución que realizan los vehículos

de carga pesada a esta zona durante gran parte del día, que utilizan diésel como combustible. También es importante la contribución de taxis, que en su mayoría emplean GNC como combustible. El patrón de manejo es muy diferente en comparación con los otros sitios.

El instrumento de muestreo fue colocado sobre una de las plataformas cercana al área de estacionamiento de los colectivos.

- Sitio 4, Correo: este sitio está ubicado en la intersección de dos avenidas muy importantes en el centro de Córdoba, y está rodeado por oficinas y edificios comerciales. Es uno de los lugares con mayor afluencia de personas en la ciudad durante el día y uno de los más afectados por la contaminación del aire debido a la alta densidad de tráfico. Importantes congestiones vehiculares se producen durante la mayor parte del día. Las fuentes móviles son los autos (alrededor del 90 %) y el transporte público, tanto trolebuses como colectivos (alrededor del 1 %). Los vehículos de transporte pesado no están autorizados para circular en esta área.

El instrumento de muestreo se colocó en esta esquina a nivel del suelo.

La Figura 4.1 muestra la ubicación de cada uno de los sitios.

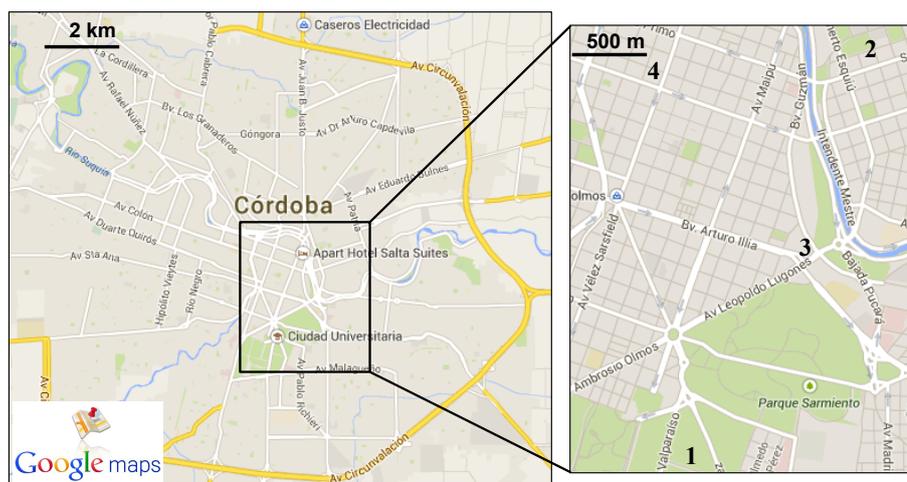


Figura 4.1: Mapa con la ubicación de los 4 sitios de muestreo de material particulado en la ciudad de Córdoba.

4.3.2. Condiciones de muestreo de partículas

Todas las muestras fueron recolectadas durante días de semana en el año 2010 y corresponden a la fracción $PM_{2,5}$. Para el muestreo se utilizó el sistema *Deployable Particle Sampling* (DPS) con un impactador de *SKC Inc*. Las partículas fueron recolectadas utilizando grillas de cobre (*Formvar/Carbon 200 mesh*, 30-50 nm de grosor) como sustrato, que es el más apropiado para el análisis de partículas individuales (**Laskin, 2010**). El flujo de aire fue mantenido constante, en un valor de 10 L/min. Una vez recolectadas, las muestras fueron colocadas en cápsulas de Petri

de policarbonato y almacenadas en un desecador en condiciones de temperatura y humedad relativa controladas.

4.3.3. Técnicas de análisis

4.3.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido

Esta técnica permite obtener imágenes de la superficie de una muestra al barrerla con un haz enfocado de electrones. Estos electrones interactúan con los átomos en la muestra, generando diferentes señales que pueden ser detectadas, y que contienen información acerca de la topografía y la composición química de la misma. Los electrones pueden ser secundarios o retrodispersados, y la combinación de ambos permite diferenciar las partículas relevantes del sustrato de fondo. La señal de los electrones secundarios produce una imagen con perspectiva tridimensional y gran profundidad de campo. La señal de los electrones retrodispersados provee una imagen con información sobre la composición química, ya que depende del número atómico de los elementos: los de mayor número atómico se ven más brillantes. La composición elemental puede obtenerse usando técnicas de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX, por las siglas de Energy-dispersive X-ray spectroscopy), donde la energía y la intensidad de los rayos X emitidos pueden recolectarse y procesarse a través de un espectro.

En este trabajo se utilizó un microscopio LEO 1450VP acoplado a un sistema de microanálisis de energía dispersiva de rayos X. El intervalo de magnificaciones fue de 1000 a 15000X. Las muestras fueron depositadas sobre un soporte de aluminio utilizando una cinta adhesiva de carbono de doble faz. Las imágenes fueron generadas con electrones secundarios y retrodispersados.

4.3.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión no explora superficies sino que el haz de electrones es transmitido a través de una muestra delgada. En su paso, los electrones interactúan con la muestra, formando una imagen de los electrones transmitidos a través de la misma. Las fracciones de la muestra que hayan sido atravesadas por los electrones se verán brillantes, mientras que aquellas que absorbieron o dispersaron los electrones, debido a su densidad inherente, se verán oscuras.

En este trabajo se utilizó un microscopio JEOL JEM 1200 EX II, que emplea un filamento de tungsteno como fuente. Se operó con un voltaje de 80 kV, y el intervalo de magnificación fue de 6000 a 80000X.

4.4. Resultados

4.4.1. Análisis por SEM

Las partículas analizadas por SEM corresponden a 16 muestras de PM_{2,5} recolectadas en Ciudad Universitaria. Las partículas individuales analizadas fueron

seleccionadas manualmente conforme a la imagen generada por electrones secundarios. Como resultado, se obtuvieron diferentes micrografías con sus correspondientes espectros, que permitieron determinar la composición elemental de las partículas y proceder a su clasificación.

Las imágenes obtenidas muestran partículas de diversos tamaños, formas y estructuras. Los espectros, una gran diversidad de elementos químicos. A continuación se muestra, en primer lugar, algunas micrografías y espectros obtenidos; posteriormente se presenta el desarrollo del algoritmo para la clasificación de las partículas y finalmente, los resultados de la misma.

4.4.1.1. Micrografías y espectros obtenidos

Las imágenes de las partículas analizadas mostraron formas, estructuras y tamaños muy diversos. En base a esta información es posible inferir la clase de partícula a la que se refiere. Luego, los espectros de las mismas permiten clasificarlas en base a su composición química.

La Figura 4.2 muestra la imagen de una partícula carbonácea junto a su espectro correspondiente.

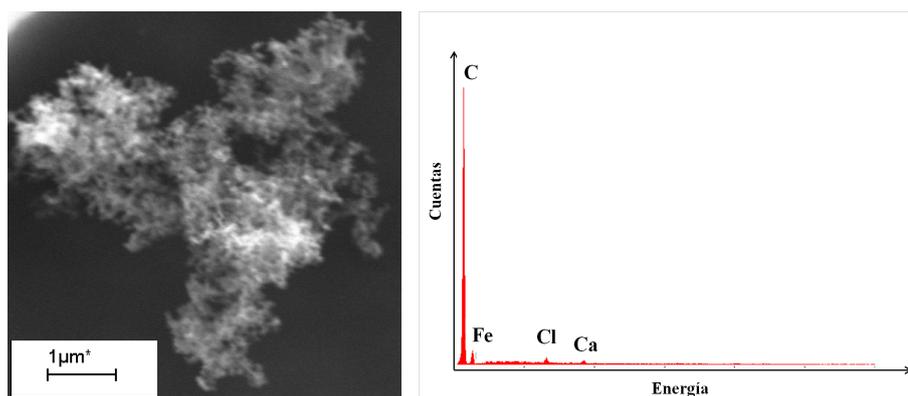


Figura 4.2: Imagen y espectro correspondientes a una partícula carbonácea recolectada en la fracción PM_{2,5} de la Ciudad Universitaria.

Estas partículas presentan estructuras características, con forma de cadenas de eslabones esféricos de carbono. Algunas de ellas se encontraron asociadas entre sí, formando estructuras más compactas, mientras que en otros casos, se encontraron asociadas con otras partículas. Dependiendo de ello, sus tamaños y formas fueron muy diversos. Como se puede observar, el espectro de esta partícula muestra que la señal principal es la correspondiente al carbono.

La Figura 4.3 muestra la imagen y el espectro correspondientes a una partícula de silicato. Estas partículas presentan, generalmente, superficies lisas y bordes angulosos, y sus tamaños suelen ser mayores que el del resto de las partículas. El análisis de los espectros demostró que algunas de estas partículas contienen cantidades variables de Al, Na, Ti, Fe, Ca y Mg, asociados al Si. En el caso que se muestra sólo se observan las señales correspondientes a Si y O.

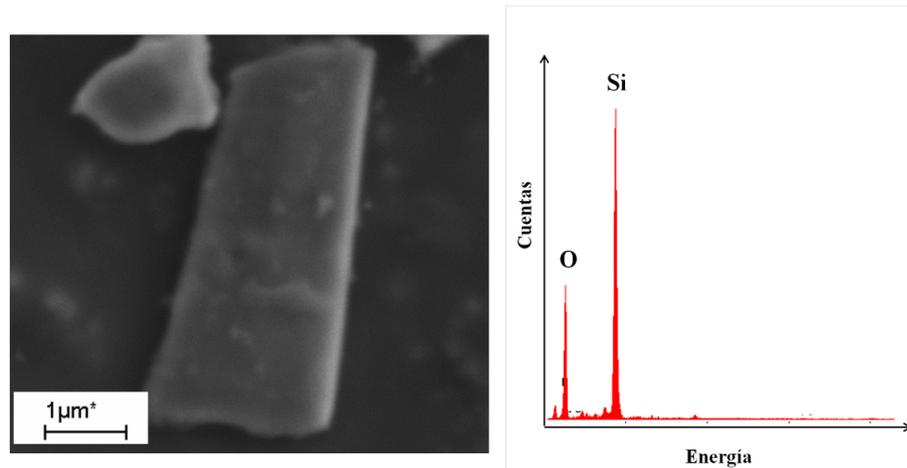


Figura 4.3: Imagen y espectro correspondientes a una partícula de silicato recolectada en la fracción $PM_{2,5}$ de la Ciudad Universitaria.

También fueron encontradas partículas conteniendo un alto porcentaje de Fe y O. Los óxidos de hierro pueden ser emitidos tanto a partir de fuentes naturales como antropogénicas. Las partículas que contienen óxidos metálicos emitidas de las industrias metalúrgicas, generalmente presentan forma esférica; sin embargo, en el presente análisis, y considerando la morfología irregular que presentaron las partículas recolectadas, se supuso que provienen de la corteza terrestre.

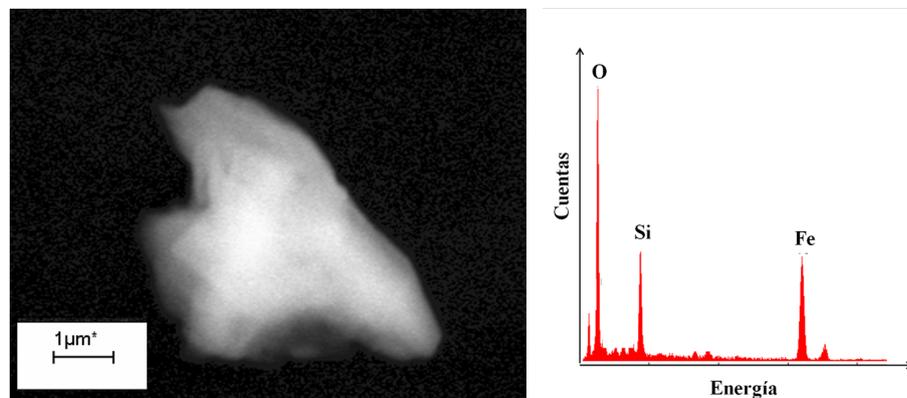


Figura 4.4: Imagen y espectro correspondientes a una partícula conteniendo óxido de hierro recolectada en la fracción $PM_{2,5}$ de la Ciudad Universitaria.

4.4.1.2. Desarrollo del algoritmo de clasificación

A causa de la gran variabilidad en la composición química de las partículas, no existen algoritmos estándares que permitan caracterizarlas inequívocamente. En general, se establecen algunas reglas básicas comunes que deben luego ser adecuadas al sitio de estudio, en base a la meteorología y a las fuentes de emisión particulares.

Los trabajos de **Chen et al. (2006)**, **Hwang y Ro (2006)**, **Kang et al. (2009)** y **Lorenzo et al. (2006)** presentan algunos criterios básicos para la clasificación de las partículas.

En general, para la clasificación de las partículas se considera la intensidad de las señales de los elementos en *cuentas* (**Willis et al., 2002**) o en *porcentaje en peso* (wt %) (**Hwang y Ro, 2006; Kang et al., 2009**). Dicha información se encuentra contenida en sus correspondientes espectros.

En este trabajo, la clasificación de las partículas fue realizada considerando el porcentaje en peso de los elementos mayoritarios según los espectros pertinentes. La metodología empleada para la clasificación de las partículas se presenta como un algoritmo en la Figura 4.5. Este algoritmo fue basado en los lineamientos propuestos por **Ro et al. (2001)** y en el conocimiento previo del sitio (**Olcese y Toselli, 1998; López et al., 2011**).

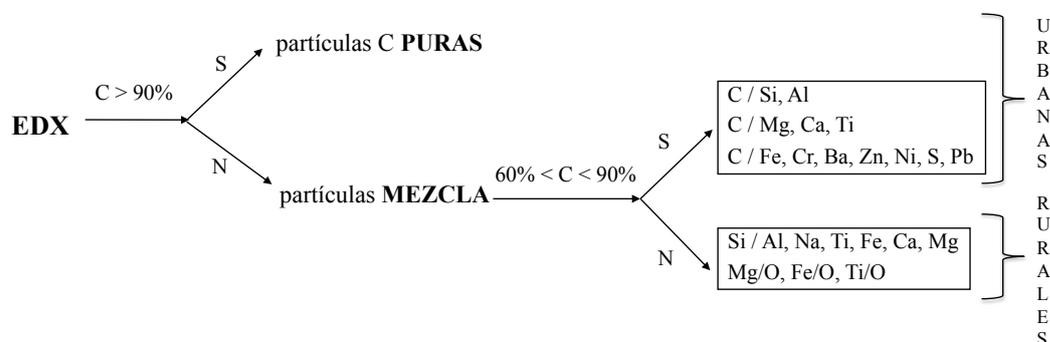


Figura 4.5: Algoritmo de clasificación de las partículas correspondientes a la fracción $PM_{2.5}$ de Ciudad Universitaria. La barra entre los elementos indica mezcla.

Como se puede observar, el criterio principal para la clasificación de las partículas es el wt % de carbono. Las partículas con un wt % $> 90\%$ de C son consideradas *partículas carbonáceas puras*, mientras que cuando el wt % de C $< 90\%$, son consideradas *partículas mezcla*. Para clasificar estas partículas mezcla, se consideró nuevamente el wt % de C de las mismas. Cuando $60\% < \text{wt \% C} < 90\%$, las partículas fueron clasificadas como *mezclas ricas en carbono*, y agrupadas en 3 clases, en función de los restantes elementos constituyentes más abundantes: (1) C/ Al, Si; (2) C/ Mg, Ca, Ti; (3) C/ Fe, Cr, Ba, Zn, Ni, S, Pb. Cuando $\text{wt \% C} < 60\%$, las partículas fueron agrupadas en dos clases, en función de la naturaleza de los elementos constituyentes más importantes: (1) Si/ Al, Na, Ti, Fe, Ca, Mg; (2) Mg/O, Fe/O, Ti/O. Los elementos con wt % menor al 5 % no fueron considerados. Las barras entre los elementos indican mezclas.

De esta forma, la clasificación permitió diferenciar 6 clases de partículas, que fueron finalmente agrupadas en *partículas urbanas* o *partículas rurales*, en función de sus posibles fuentes de emisión. La razón por la cual las partículas fueron agrupadas en urbanas y rurales fue la posibilidad de incluirlas posteriormente en el modelo de transferencia radiativa SBDART (Santa Barbara DISORT Atmospheric Radiative Transfer Model), que contiene por defecto a estos dos perfiles de aerosoles. Los resultados de dicho análisis serán presentados en el Capítulo 6.

Una breve descripción de cada una de ellas se presenta a continuación.

- **Partículas urbanas:** dentro de este grupo se incluye a las partículas carbonáceas puras y las mezclas ricas en carbono. Las primeras, porque se forman a través de mecanismos de vaporización-condensación durante los diferentes procesos de combustión, entre ellos, la combustión de diésel, carbón, aceites residuales y biomasa (**Kittelson, 1998**). Las segundas, porque podrían haberse originado durante procesos de combustión y mezclado luego con otras partículas, como las que provienen de la corteza terrestre (Al y Si), las actividades de construcción (Mg, Ca, Ti) y las emisiones de tráfico (metales).

Se conoce que las emisiones de los motores que utilizan diésel y nafta como combustibles, contienen altos porcentajes de carbono mezclado con porcentajes variables de Fe, Cr, Ba, Zn, Ni, S y Pb. Estos elementos son emitidos por el caño de escape de los vehículos, como resultado de los procesos de combustión. Además, el desgaste de frenos y neumáticos también contribuye a esta clase de partículas, junto con la resuspensión de las partículas depositadas en el pavimento (**Morishita et al., 2011; Thorpe y Harrison, 2008; Viana et al., 2008**).

Los elementos Mg, Ca y Ti son representativos de las actividades de construcción, muy frecuentes en la ciudad, y de las industrias de cal y cemento.

Finalmente, Al y Si son los dos elementos principales de los suelos loésicos de Córdoba.

- **Partículas rurales:** dentro de este grupo se incluye a las partículas de silicatos y a los óxidos metálicos. Se considera que estas partículas provienen principalmente del transporte de las partículas del suelo por la acción del viento (**Calvo et al., 2013; Viana et al., 2008**), ya que contienen diversos elementos cuyo origen es la corteza terrestre (Si, Al, Na, Ti, Fe, Ca y Mg). En la naturaleza, estos elementos se encuentran como aluminosilicatos o en forma de óxidos. Aproximadamente, el 75 % del peso de la corteza terrestre corresponde a los silicatos y aluminosilicatos.

4.4.1.3. Resultados de la aplicación del algoritmo

597 partículas correspondientes a las 16 muestras de $PM_{2,5}$ fueron analizadas. La Tabla 4.1 muestra los resultados de la clasificación de las mismas en base al algoritmo presentado anteriormente en la Figura 4.5. En la tabla se muestra la composición de la clase de partícula, el número de partículas correspondiente a dicha composición y el porcentaje que representa en relación al total de partículas analizadas.

A partir de la tabla es posible observar que, la mayor parte de las partículas presentan C en su composición, tanto como partículas carbonáceas puras como mezcladas con otros elementos. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que las emisiones de los automóviles son las principales responsables de la contaminación del aire en Córdoba. Las partículas de silicatos y óxidos metálicos representan un porcentaje notablemente inferior que las partículas carbonáceas, y esto se debe a que, en general, los silicatos y óxidos provenientes de la corteza corresponden a la fracción gruesa del material particulado (PM_{10}) (**Viana et al., 2008**), no analizada en este trabajo.

Elementos mayoritarios	Número de partículas (597)	Porcentaje del total (%)
C	77	12,9
C/Si	89	14,9
C/Si/Al	83	13,9
C/Fe	73	12,2
C/Cr	4	0,7
C/Ba	5	0,8
C/Zn	2	0,3
C/Ni	1	0,2
C/S	6	1,0
C/Pb	2	0,3
C/Mg	13	2,2
C/Ca	54	9,0
C/Ti	2	0,3
C/Ca/Mg	35	5,9
C/Ca/S	5	0,8
Si/O	26	4,4
Si/Al	103	17,3
Si/Na	1	0,2
Si/Ti	1	0,2
Si/Fe	2	0,3
Si/Ca	6	1,0
Si/Mg	2	0,3
Mg/O	2	0,3
Fe/O	2	0,3
Ti/O	1	0,2

Tabla 4.1: Resultados de la aplicación del algoritmo de clasificación a la fracción $PM_{2,5}$ de Ciudad Universitaria. En la tabla se muestra, para cada clase de partícula, el número de partículas correspondientes a dicha mezcla y el porcentaje que representan del total.

En la Figura 4.6 se presentan gráficamente los resultados de la clasificación. El gráfico de tortas central muestra la contribución de las partículas a los grupos rural (24 ± 3) % y urbano (76 ± 8) %. Las tortas superior e inferior muestran la contribución de cada una de las clases a los respectivos grupos. El error informado en los porcentajes de partículas urbanas y rurales fue estimado en un 10 % del mismo.

4.4.2. Análisis por TEM

Como se mostró en la Sección 4.4.1.3, un porcentaje alto del total de partículas son carbonáceas. Para su análisis, la microscopía electrónica de transmisión es una de las técnicas más apropiadas, y estando acoplada a un detector adecuado, permite llevar a cabo el análisis cuantitativo de estas partículas. Lamentablemente, el equipo empleado en este trabajo no dispone de este tipo de detector, por lo que sólo fue

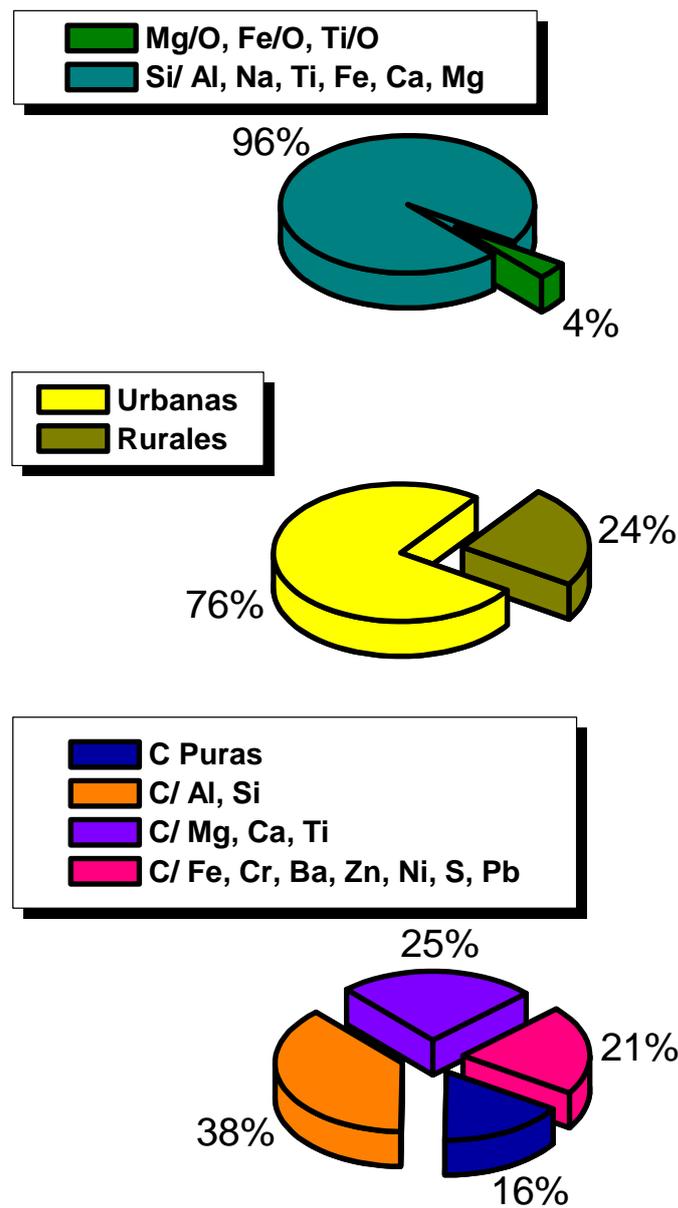


Figura 4.6: Resultados de la clasificación de las partículas. En el gráfico central se muestra la contribución de las partículas a los grupos rural y urbano. Los gráficos superior e inferior muestran, respectivamente, las contribuciones de las diferentes clases de partículas a los grupos rural y urbano.

posible un análisis cualitativo. El análisis por TEM fue realizado con la finalidad de determinar, con mayor nitidez que por SEM, las formas, estructuras y tamaños de las partículas recolectadas. Las imágenes obtenidas permitieron clasificar a las partículas en grupos bien diferenciados de acuerdo a su comparación con otras seleccionadas de bibliografía. Además, las imágenes de las partículas carbonáceas fueron analizadas utilizando el análisis fractal.

En una primera parte de esta sección se presentan los diferentes grupos de partículas analizadas, y posteriormente se presentan los resultados del análisis fractal de las partículas carbonáceas.

4.4.2.1. Clasificación de las partículas por TEM

El análisis por TEM fue aplicado a partículas correspondientes a la fracción $PM_{2,5}$ de los sitios Terminal, Correo, Ciudad Universitaria y Barrio General Paz, cuyas características fueron presentadas en la Sección 4.3.1.

A partir de las micrografías obtenidas, se distinguieron 5 grupos de partículas bien diferenciados. A continuación se presenta, para cada grupo, una breve descripción del mismo acompañada por una figura mostrando algunos ejemplos de las micrografías obtenidas en comparación con una de bibliografía. A partir de esta comparación fue posible realizar algunas suposiciones en relación a las características de las partículas muestreadas.

1. Partículas minerales: en la Figura 4.7 se muestran las micrografías TEM de partículas minerales: (a) de bibliografía (**Kobach et al., 2006**), (b) correspondiente a la Terminal, y (c) correspondiente al Correo.

Tal como se puede observar, estas partículas presentan color oscuro y formas irregulares. Tanto la partícula correspondiente a la terminal como al correo parecen presentar una composición homogénea, en contraste con la partícula de bibliografía, que parece presentar en su superficie a otras partículas agregadas. La determinación del tipo de mezclas en los agregados es muy importante para determinar las reacciones químicas que ocurren sobre la superficie de los minerales y estudiar su evolución durante el transporte en la atmósfera (**Buseck y Pósfai, 1999**).

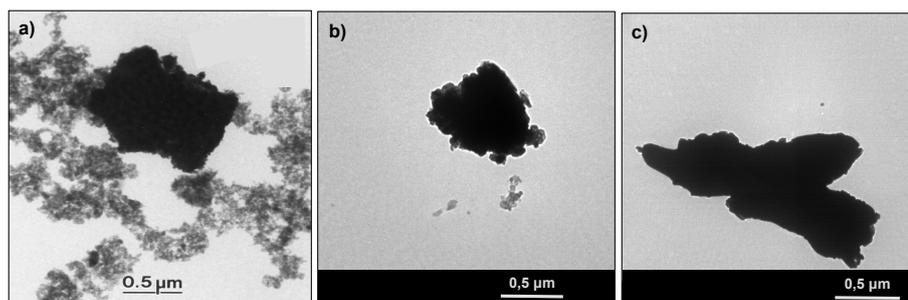


Figura 4.7: Micrografías TEM de partículas minerales (a) de bibliografía, (b) muestreada en la Terminal y (c) muestreada en el Correo.

2. Silicatos: en todos los sitios se observaron partículas con superficies lisas y bordes angulosos, que son las características comunes de las partículas de silicato. En la Figura 4.8 se muestran las micrografías de partículas de silicato: (a) de bibliografía (**Schoeder, 2007**), (b) correspondiente a la Terminal, y (c) correspondiente a Barrio General Paz.

Los silicatos son el grupo de minerales de mayor abundancia, constituyendo

más del 95 % de la corteza terrestre. Por ello, su presencia en el material particulado se relaciona con fuentes naturales. Son la base de numerosos minerales cuya celda unidad contiene átomos de Si coordinados tetraédricamente con átomos de O. Este tetraedro constituye la estructura básica de feldespatos, micas y arcillas. Las cargas negativas de los silicatos son compensadas por la presencia de iones de metales alcalinos o alcalinotérreos, así como también de Al. Sin embargo, los átomos de oxígeno pueden compartirse entre los vértices de dos unidades tetraédricas. En el caso de que todos los átomos de oxígeno estén compartidos se obtiene una red tridimensional llamada sílice o SiO_2 . La conformación tetraédrica de los silicatos permite que, a nivel microscópico, las partículas se visualicen con bordes angulosos y bien definidos.

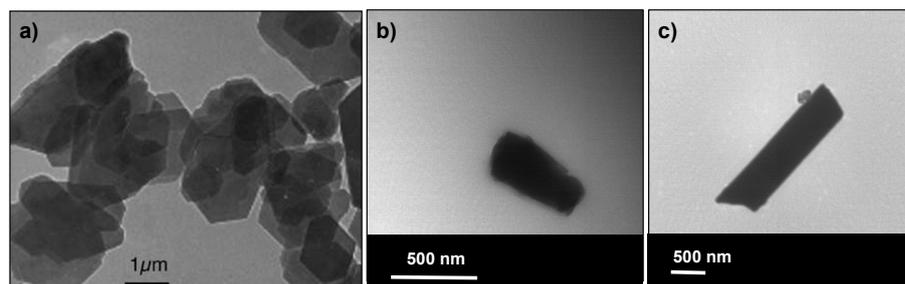


Figura 4.8: Micrografías TEM de partículas de silicato (a) de bibliografía, (b) muestreada en la Terminal y (c) muestreada en Barrio General Paz.

3. Partículas metálicas: en la Figura 4.9 se muestran las micrografías TEM de partículas metálicas: (a) de bibliografía (**Gojova et al., 2007**), (b) muestreada en Ciudad Universitaria, y (c) muestreada en el Correo.

Como se puede observar, estas partículas presentan formas esféricas de color oscuro. El color oscuro de estas partículas al haz de electrones indica que se trata de partículas que dispersan fuertemente los electrones incidentes, como en este caso, partículas metálicas. Gran parte de los metales provienen de las emisiones de los caños de escape y del desgaste de diferentes piezas de los automóviles; también son emitidos en las cenizas de la combustión de aceites y de aditivos de los combustibles (**Matti Maricq, 2007**).

La presencia de metales en las partículas analizadas se atribuye a la importante circulación de vehículos en los sitios de muestreo, que causan el incremento de los mismos en los aerosoles muestreados, permitiendo su detección.

4. Partículas volátiles: en algunas de las partículas analizadas pudo apreciarse la formación de un halo que las rodeaba. Las micrografías de algunas de estas partículas se muestra en la Figura 4.10, correspondientes a: (a, b) Ciudad Universitaria y (c) Barrio General Paz.

La formación de los halos indica que las partículas estaban asociadas a una sustancia que, frente a la baja presión requerida para el análisis TEM, fue volatilizada. La formación de partículas volátiles se ve influenciada por parámetros

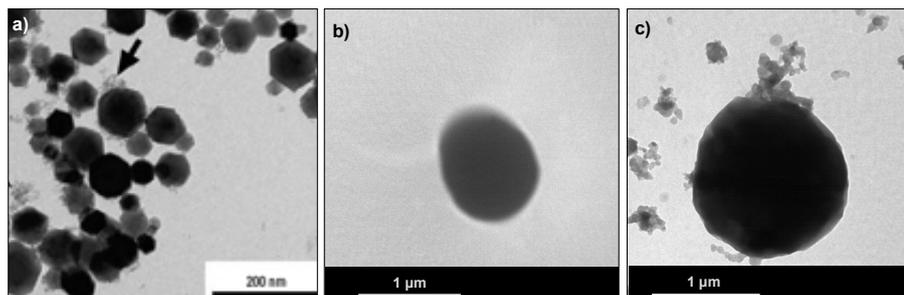


Figura 4.9: Micrografías TEM de partículas metálicas (a) de bibliografía, (b) muestreada en Ciudad Universitaria, y (c) muestreada en el Correo.

de dilución tales como la humedad, el tiempo de residencia y la temperatura (**Abdul-Khalek et al., 1999**), y su principal fuente la constituyen los procesos de combustión. Por esto, para caracterizar correctamente las partículas volátiles sería necesario utilizar una técnica que no requiera trabajar en condiciones de baja presión.

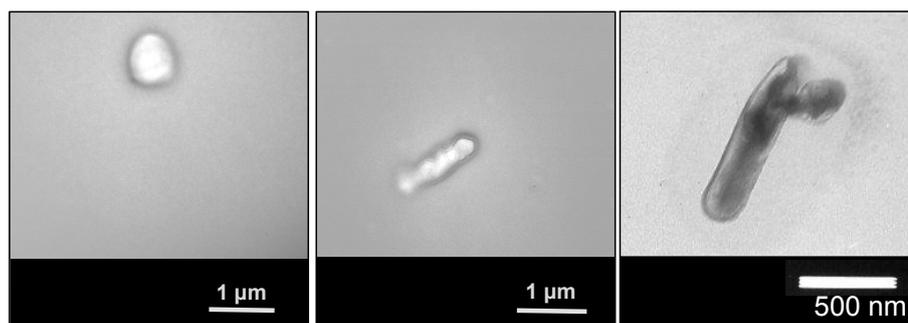


Figura 4.10: Micrografías TEM de partículas volátiles (a, b) muestreadas en Ciudad Universitaria y (c) en Barrio General Paz.

5. Partículas carbonáceas: un gran número de partículas analizadas mostraron la apariencia de una cadena de eslabones esféricos, como se puede observar en las micrografías presentadas en la Figura 4.11: (a) obtenida de bibliografía (**Wu et al., 2000**), (b) muestreada en la Terminal, y (c) muestreada en el Correo. Como ya se mencionó, estas partículas se originan en los diferentes procesos de combustión. Por lo general, las partículas recientemente emitidas por los vehículos se presentan como estructuras ramificadas e irregulares (**Wentzel et al., 2003**). Las esférulas que se observan constituyen las partículas primarias del agregado, son de carbono y están asociadas por medio de materia orgánica (**Jacobson, 2005**). En las áreas urbanas es frecuente que estas partículas se presenten como agregados más densos. Las partículas carbonáceas también se han encontrado asociadas a otro tipo de partículas, constituyendo grandes aglomerados que son indicativos del tiempo que lleva el aerosol en la atmósfera (**Dye et al., 2000**).

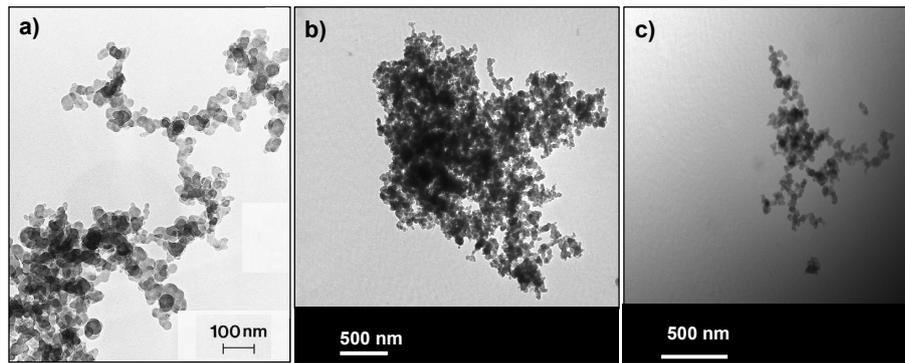


Figura 4.11: Micrografías TEM de partículas carbonáceas: (a) de bibliografía, (b) muestreada en la Terminal, y (c) muestreada en el Correo.

Es importante aclarar que, a partir de la comparación de las micrografías TEM de las partículas analizadas con las obtenidas de bibliografía, no es posible realizar ninguna confirmación respecto a las características químicas de las partículas. La aplicación de esta técnica se limita al análisis de las imágenes, debido a la ausencia de un detector que permita realizar una cuantificación elemental.

4.4.2.2. Análisis Fractal

Un fractal es, esencialmente, un objeto geométrico cuya estructura básica, fragmentada o irregular, se repite a diferentes escalas. Si bien los agregados de partículas carbonáceas no cumplen con los requerimientos de los fractales en un sentido matemático estricto, el análisis fractal es ampliamente utilizado para su caracterización. Las características de las partículas carbonáceas varían de acuerdo a sus fuentes de emisión. Aplicando el análisis fractal, a través de la determinación de sus parámetros fractales, es posible establecer relaciones respecto al origen y al tiempo de vida de esta clase de partículas.

Los parámetros fractales son el resultado de una función de correlación entre la densidad de partículas primarias en un agregado y su distancia respecto a un punto de referencia seleccionado, y se obtienen a través de la siguiente expresión:

$$Np = Af \left(\frac{Rg}{Ro} \right)^{Df}, \quad (4.1)$$

donde:

- Np : número de partículas primarias en el agregado.
- Af : prefactor, adimensional.
- Rg : radio característico del agregado.
- Ro : radio de la partícula primaria.
- Df : dimensión fractal.

Para caracterizar las partículas, los coeficientes estructurales más importantes son el *prefactor* (A_f) y la *dimensión fractal* (D_f).

El prefactor está relacionado con el grado de compactación de la partícula. Si la distancia respecto al punto de referencia es igual al radio de la partícula primaria ($R_g \rightarrow R_o$), entonces de la Ecuación 4.1 se obtiene un prefactor igual a la unidad, independientemente de la dimensión fractal del agregado. Esto significa que no hay solapamiento de las partículas. Para un dado valor de D_f , la densidad de empaquetamiento es menor cuanto menor es A_f . Por otra parte, la dimensión fractal indica la medida en que una línea fractal ocupa una porción del plano, y es importante en la caracterización cuantitativa de la morfología de los agregados. Así, agregados densamente empaquetados presentan valores de D_f cercanos a 3, mientras que la de cadenas carbonáceas largas puede ser significativamente más pequeña.

La dimensión fractal de una partícula de hollín refleja su evolución, pudiendo de esta manera determinar su fuente y su antigüedad (**Adachi et al., 2007**). El hollín emitido en los procesos de combustión se presenta como estructuras de cadena abierta de esférulas individuales (**Abel et al., 2003**). A medida que el aerosol envejece, la cadena compactada tiende a colapsar en grupos más compactos (**Reid et al., 1998**).

A los fines de caracterizar las partículas carbonáceas encontradas, se aplicó el análisis fractal sobre las imágenes TEM obtenidas. Al realizar las mediciones correspondientes a una partícula de tres dimensiones sobre una fotografía, se pierde información sobre los efectos de oclusión, por lo tanto, la sensibilidad para distinguir diferencias morfológicas es menor respecto al análisis tridimensional (**Kaye, 1993**). La conversión de las propiedades del área proyectada en propiedades estructurales tridimensionales del agregado es una técnica ampliamente utilizada, pero se ha comprobado que el análisis bidimensional puede utilizarse en estructuras tridimensionales en las que $D_f < 2$ (**Wentzel et al., 2003**).

Existen numerosos métodos para determinar las propiedades fractales de los aglomerados a partir de las imágenes TEM. En el presente trabajo, las imágenes fueron procesadas con el complemento *FracLac* del software *ImageJ*. Para el análisis se utilizó la técnica de *Box Counting* para lo que, previamente, las imágenes fueron transformadas a binarias con el mismo software.

La técnica *Box Counting* consiste en aplicar, sobre la imagen que se desea analizar, una caja con un determinado tamaño de celda. El algoritmo calcula cuántas de estas celdas son ocupadas por el contorno de la estructura analizada y cuántas por el fondo de la imagen. El mismo procedimiento es realizado mientras que se va modificando el tamaño de la celda. La dimensión fractal se determina a partir de la relación entre el aumento de detalle del agregado respecto al aumento en la escala. Dicha relación se cuantifica con el parámetro ε :

$$\varepsilon = \frac{\text{tamaño de la caja}}{\text{tamaño de la imagen}} \quad (4.2)$$

Este parámetro es equivalente a la relación R_g/R_o en la Ecuación 4.1. Además, para cada una de las cajas de escala ε , N_ε se define como el número de píxeles que corresponde al agregado. Nuevamente, N_ε es equivalente a N_p en la Ecuación 4.1. De esta forma, los parámetros fractales se determinan a partir de los datos de N_ε

y ε obtenidos para cada caja, y graficados en forma logarítmica de acuerdo a la Ecuación 4.3.

$$\log N_\varepsilon = D_f \log \varepsilon + A_f \tag{4.3}$$

El prefactor se calcula a partir de la ordenada al origen de esta ecuación, mientras que la dimensión fractal corresponde a la pendiente.

En la Tabla 4.2 se presentan los valores de la dimensión fractal, el prefactor y el diámetro de las partículas (en nm) analizadas en cada sitio.

BGP			CU			Correo			Terminal		
Df	Af	Dp (nm)	Df	Af	Dp (nm)	Df	Af	Dp (nm)	Df	Af	Dp (nm)
1,6	2,8	6,7	1,6	3,5	5,2	1,6	5,8	31,3	1,5	3,2	12,7
1,7	6,7	29,8	1,6	5,5	16,5	1,6	3,9	53,8	1,5	4,6	20,3
1,8	6,8	17,3	1,7	4,1	8,6	1,7	3,6	4,1	1,6	6,3	36,5
1,9	7,1	5,3	1,7	4,0	39,1	1,7	8,1	20,6	1,6	3,2	10,3
1,9	10,3	45,4	1,8	4,2	57,6	1,7	12,5	28,6	1,6	5,6	4,4
			1,8	5,1	14,3	1,7	7,6	15,2	1,6	4,1	18,2
			1,8	5,7	52,9	1,8	6,0	21,8	1,6	5,2	23,9
			1,9	9,1	24,1	1,8	5,6	35,4	1,6	5,5	6,8
						1,8	7,4	19,7	1,6	5,5	27,9
						1,8	8,2	8,3	1,7	5,4	16,6
									1,7	5,9	20,9
									1,7	7,5	7,4
									1,7	8,4	18,7
									1,8	9,7	20,1
									1,7	9,8	8,4
									1,7	5,2	15,3
									1,8	10,1	33,8
									1,8	4,0	22,1
									1,8	4,1	24,6
									1,8	4,4	54,7
									1,8	4,4	33,2
									1,8	6,4	46,1
									1,8	12,5	50,3
									1,9	6,9	20,5
									1,9	4,4	14,3
									1,9	9,4	23,3

Tabla 4.2: Resultados del análisis fractal de las partículas carbonáceas. Se muestra para cada una de ellas, la dimensión fractal (Df), el prefactor (Af) y el diámetro de la partícula (Dp) en nm.

De la tabla se puede observar que el diámetro promedio de las partículas primarias en los agregados es variable entre 4,1 nm y 57,6 nm. La dimensión fractal para los agregados, entre 1,5 y 1,9.

A partir de los valores que presentaron estos parámetros no fue posible determinar diferencias particulares para los agregados analizados en cada sitio, excepto los diferentes tipos de emisión. **Sachdeva y Attri (2008)** informaron la dimensión fractal

para los agregados de hollín derivados de las emisiones de diferentes combustibles. De acuerdo a este trabajo, los agregados derivados de la quema de biomasa presentan los valores más bajos de D_f , de aproximadamente 1,27, mientras que los derivados de camiones a diésel, de 1,82, y de nafta, de 1,36.

Es importante mencionar nuevamente la importancia que tiene la dimensión fractal para la caracterización de la morfología de los agregados y la determinación de su evolución. A partir de los valores obtenidos en este trabajo, se puede inferir que los agregados se encontraron principalmente con forma de cadenas abiertas. Además, los bajos valores de D_f también sugieren que los agregados corresponden a emisiones recientes, es decir que los aglomerados son nuevos.

El otro parámetro estructural importante es el prefactor, que también está asociado al grado de compactación de los agregados. Así, para un mismo valor de D_f , la densidad de empaquetamiento es menor a medida que A_f disminuye. Este parámetro también fue muy variable. La Figura 4.12 (a) y (b) muestra dos partículas con diferentes D_f (1,5 y 1,9, respectivamente) recolectadas en la Terminal. La Figura 4.12 (c) y (d) son ejemplos de agregados con el mismo valor de D_f (1,8) pero con valores diferentes de A_f (4,1 y 6,0), correspondientes a la Terminal y al Correo, respectivamente. Como se puede ver, el mayor grado de compactación de la partícula correspondiente al Correo se corresponde con un mayor valor de prefactor.

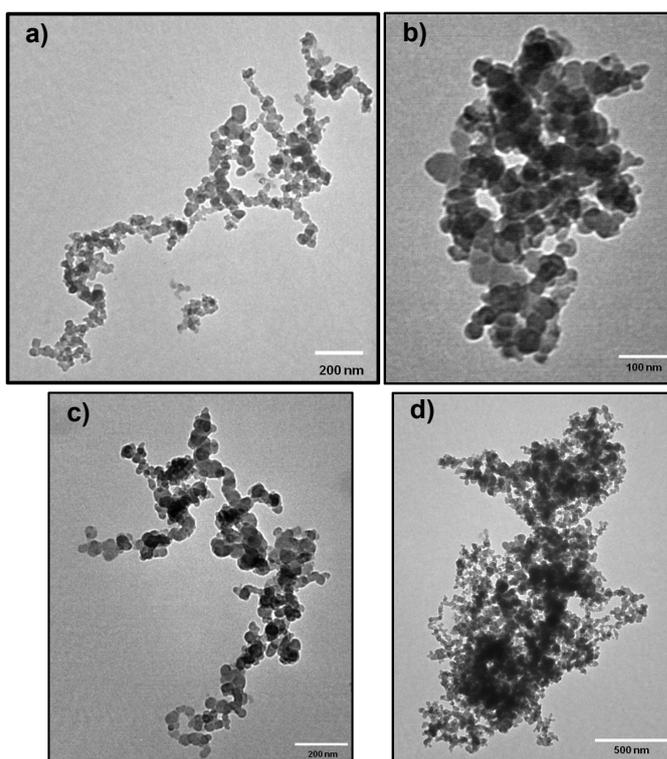


Figura 4.12: Partículas carbonáceas con diferente dimensión fractal (a y b), e igual dimensión fractal pero diferente prefactor (c y d).

En este punto es importante aclarar que, si bien a partir del análisis fractal no fue posible atribuir diferencias significativas a los agregados de cada sitio (en función

de sus parámetros fractales), para obtener conclusiones que confirmen este hecho sería necesario realizar este análisis sobre un número mayor de partículas de cada sitio. Este trabajo constituye una primera aproximación al análisis morfológico de las partículas carbonáceas de Córdoba.

4.5. Conclusiones parciales

El presente capítulo presentó los resultados de la caracterización de partículas individuales recolectadas en la ciudad de Córdoba, empleando dos técnicas de microscopía electrónica: TEM y SEM.

Utilizando las micrografías obtenidas por TEM fue posible clasificar a las partículas en función de la similitud en sus formas y tamaños en 5 grupos: silicatos, minerales, metálicas, volátiles y carbonáceas. Además, información estructural sobre el grado de compactación y la longitud de cadena de las partículas carbonáceas fue obtenida a través del análisis fractal de las mismas. Estos resultados permitieron inferir las posibles fuentes de estas partículas y su evolución en el tiempo.

El análisis por SEM permitió analizar la composición elemental de las partículas individuales. Utilizando esta información y un algoritmo de clasificación, las partículas fueron clasificadas en diferentes clases de partículas, que finalmente fueron agrupadas en los grupos urbanas y rurales. Como resultado de este análisis se encontró que el 70 % de las partículas corresponden al grupo de partículas urbanas, mientras que un 30 % al de partículas rurales. Este resultado mostró gran acuerdo con un estudio previo que indicaba que un 85 % del $PM_{2,5}$ corresponde a partículas provenientes de las emisiones antropogénicas.

Los resultados de la clasificación de las partículas individuales serán confirmados en el Capítulo 6, a partir de su inclusión en los modelos de transferencia radiativa.

Referencias

Abel, S.J., Haywood, J.M., Highwood, E.J., Li, J., Buseck, P.R. *Evolution of biomass burning aerosol properties from an agricultural fire in southern Africa*. Geophysical Research Letters 30, 1783-1786. (2003).

Abdul-Khalek, I.S., Kittelson, D.B., Brear, F. *The influence of dilution conditions on diesel exhaust particle size distribution measurements*. SAE Technical Paper Series 01, 1142. (1999).

Adachi, K., Chung, S.H., Friedrich, H., Buseck, P.R. *Fractal parameters of individual soot particles determined using electron tomography: implications for optical properties*. Journal of Geophysical Research 112, D14202-D14212. (2007).

Bogo, H., Otero, M., Castro, P., Ozafrán, M.J., Kreiner, A., Calvo, E.J., Martín Negri, R. *Study of atmospheric particulate matter in Buenos Aires City*. Atmospheric Environment 37, 1135-1147. (2003).

Buseck, P., Pósfai, M. *Airborne minerals and related aerosol particles: Effects on climate and the environment*. Proceedings of the National Academy of Sciences 96, 3372-3379. (1999).

Calvo, A.I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A.M., Fraile, R. *Research on aerosol sources and chemical composition: past, current and emerging issues*. Atmospheric Research 120-121, 1-28. (2013).

Chakrabarty, R.K., Arnold, I.J., Francisco, D.M., Hatchett, B., Hosseinpour, F., Loria, M., Pokharel, A., Woody, B.M. *Black and brown carbon fractal aggregates from combustion of two fuels widely used in Asian rituals*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 122, 25-30. (2013).

Chen, Y., Shah, N., Huggins, F., Huffman, G. *Microanalysis of ambient particles from Lexington, KY, by electron microscopy*. Atmospheric Environment 40, 651-663. (2006).

Dye, A.L., Rhead, M.M., Trier, C.J. *The quantitative morphology of roadside and background urban aerosol in Plymouth, UK*. Atmospheric Environment 34, 3139-3148. (2000).

Fujiwara, F., Jiménez Rebagliati, R., Dawidowski, L., Gómez, D., Polla, G., Peireyra, V., Smichowski, P. *Spatial and chemical patterns of size fractionated road dust collected in a megacity*. Atmospheric Environment 45, 1497-1505. (2011).

Gojova, A., Guo B., Kota R.S., Rutledge J.C., Kennedy, I.M., Barakat A.I. *Induction of inflammation in vascular endothelial cells by metal oxide nanoparticles: effect of particle composition*. Environmental Health Perspectives 115, 403-409. (2007).

Gwatze, P., Schmid, O., Annegarn, H.J., Andreae, M.O., Huth, J., Helas, G. *Comparison of three methods of fractal analysis applied to soot aggregates from wood combustion*. Journal of Aerosol Science 37, 820-838. (2006).

Ho, K.F., Lee, S.C., Yu, J.C., Zou, S.C., Fung, K. *Carbonaceous characteristics*

of atmospheric particulate matter in Hong Kong. *Science of the Total Environment* 300, 59-67. (2002).

Hwang, H., Ro, C.U. *Single-particle characterization of Asian dust certified reference materials using low-Z particle electron probe X-ray microanalysis*. *Spectrochimica Acta Part B* 61, 400-406. (2006).

Jacobson, M.Z. *Fundamentals of Atmospheric Modeling*. University Press, Reino Unido. (2005).

Kang, S., Hwang, H., Kang, S., Park, Y.M., Kim, H.K., Ro, C.U. *Quantitative ED-EPMA combined with morphological information for the characterization of individual aerosol particles collected in Incheon, Korea*. *Atmospheric Environment* 43, 3445-3453. (2009).

Kaye, B.H. *Chaos and Complexity: Discovering the Surprising Patterns of Science and Technology*. VCH publishers, Estados Unidos. (1993).

Kittelson, D. *Engines and nanoparticles: a review*. *Journal of Aerosol Science* 29, 575-588. (1998).

Kocbach, A., Li, Y., Yttri, K.E., Cassee, F.R., Schwarze, P.E., Namork, E. *Physiochemical characterization of combustion particles from vehicle exhaust and residential wood smoke*. *Particle and Fibre Toxicology* 3, 1-3. (2006).

Laskin, A. *Electron Beam Analysis and Microscopy of Individual Particles*. Fundamentals and Applications in Aerosol Spectroscopy. CRC Press: Boca Ratón, FL, 463-487. (2010).

Lieke, K.I., Kristensen, T.B., Korsholm, U.S., Sorensen, J.H., Kandler, K., Weinbruch, S., Ceburnis, D., Ovadnevaite, J., O'Dowd, C.D., Bilde, M. *Characterization of volcanic ash from the 2011 Grímsvötn eruption by means of single-particle analysis*. *Atmospheric Environment* 79, 411-420. (2013).

López, M.L., Ceppi, S., Palancar, G.G., Olcese, L.E., Tirao, G., Toselli, B.M. *Elemental concentration and source identification of PM₁₀ and PM_{2.5} by SR-XRF in Córdoba City, Argentina*. *Atmospheric Environment* 45, 5450-5457. (2011).

Lorenzo, R., Kaegi, R., Gehrig, R., Grobéty, B. *Particle emissions of a railway line determined by detailed single particle analysis*. *Atmospheric Environment* 40, 7831-7841. (2006).

Matti Maricq, M. *Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review*. *Journal of Aerosol Science* 38, 1079-1118. (2007).

Morishita, M., Keele, G.J., Kamal, A.S., Wagner, J.G., Harkema, J.R., Rohr, A.C. *Identification of ambient PM_{2.5} sources and analysis of pollution episodes in Detroit, Michigan using highly time-resolved measurements*. *Atmospheric Environment* 45, 1627-1637. (2011).

Moroni, B., Cappelletti, D., Marmottini, F., Scardazza, F., Ferrero, L., Bolzacchini, E. *Integrated single particle-bulk chemical approach for the characterization of local and long range sources of particulate pollutants*. *Atmospheric Environment*

50, 267-277. (2012).

Olcese, L.E., Toselli, B.M. *Statistical Analysis of PM10 Measurements in Córdoba City, Argentina*. *Meteorology and Atmospheric Physics* 66, 123-130. (1998).

Rashki, A., Eriksson, P.G., Rautenbach, C.J.de W., Kaskaoutis, D.G., Grote, W., Dykstra, J. *Assessment of chemical and mineralogical characteristics of airborne dust in the Sistan region, Iran*. *Chemosphere* 90, 227-236. (2013).

Reid, J.S., Hobbs, P.V. *Physical and optical properties of young smoke from individual biomass fires in Brazil*. *Journal of Geophysical Research* 103, 3201. (1998).

Ro, C.U., Oh, K.Y., Kim, H., Chun, Y., Osán, J., de Hoog, J., Van Grieken, R. *Chemical speciation of individual atmospheric particles using low-Z electron probe X-ray microanalysis: characterizing Asian Dust deposited with rainwater in Seoul, Korea*. *Atmospheric Environment* 35, 4995-5005. (2001).

Sachdeva, K., Attri, A.K. *Morphological characterization of carbonaceous aggregates in soot and free fall aerosol samples*. *Atmospheric Environment* 42, 1025-1034. (2008).

Salma, I., Pósfai, M., Kóvacs, K., Kuzmann, E., Homonnay, Z., Posta, J. *Properties and sources of individual particles and some chemical species in the aerosol of a metropolitan underground railway station*. *Atmospheric Environment* 43, 3460-3466. (2009).

Schoeder, P. *Lecture Notes for Clay Mineralogy*. University of Georgia, Estados Unidos. (2007).

Seinfeld, J.H. *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. John Wiley and Sons, Estados Unidos. (1986).

Shauer, J.J., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazuek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. *Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers*. *Atmospheric Environment* 30, 3837-3855. (1996).

Smith, S., Ward, M., Lin, R., Brydson, R., Dall'Ósto, M., Harrison, R.M. *Comparative study of single particle characterization by Transmission Electron Microscopy and time-of-flight aerosol mass spectrometry in the London atmosphere*. *Atmospheric Environment* 62, 400-407. (2012).

Sobanska, S., Falgayrac, G., Rimetz-Planchon, J., Perdrix, E., Brémard, C., Barbillat, J. *Resolving the internal structure of individual atmospheric aerosol particle by the combination of Atomic Force Microscopy, ESEM-EDX, Raman and ToF-SIMS imaging*. *Microchemical Journal* 114, 89-98. (2014).

Thorpe, A., Harrison, R.M. *Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review*. *Science of the Total Environment* 400, 270-282. (2008).

Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., (...), Hitztenberger, R. *Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results*. *Journal of Aerosol Science* 39,

827-849. (2008).

Wentzel, M., Gorzawski, H., Naumann, K.-H., Saatho, H., Weinbruch, S. *Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols*. Journal of Aerosol Science 34, 1347-1370. (2003).

Weinbruch, S., Wiesemann, D., Ebert, M., Schütze, K., Kallenborn, R., Ström, J. *Chemical composition and sources of aerosol particles at Zeppelin Mountain (NyÅlesund, Svalbard): An electron microscopy study*. Atmospheric Environment 49, 142-150. (2012).

Willis, R.D., Blanchard, F.T., Conner, T.L. *Guidelines for the Application of SEM/EDX Analytical Techniques to Particulate Matter Samples*. US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Research Triangle Park, N.C., EPA 600/R-02/070. (2002).

Wu, Q., Xue, Z., Qi, Z., Wang, F. *The microscopic morphology of highly sulfonated polyaniline*. Synthetic Metals 108, 107-110. (2000).

Xiong, C., Friedlander, S.K. *Morphological properties of atmospheric aerosol aggregates*. Proceedings of the National Academy of Sciences 98, 11851-11856. (2001).

Xu, Z., Li, X., Guan, C., Huang, Z. *Effects of injection timing on exhaust particle size and nanostructure on a diesel engine at different loads*. Journal of Aerosol Science 76, 28-38. (2014).

Capítulo 5

Aerosoles: análisis de la composición por SR-XRF

Resumen: En el presente capítulo se presentan los resultados del análisis de la composición elemental de las fracciones $PM_{2,5}$, $PM_{0,5-1}$ y $PM_{0,25-0,5}$, obtenidos por Fluorescencia de Rayos X con fuente de radiación Síncrotrón (SR-XRF).

Con los datos de la composición elemental para $PM_{2,5}$ se aplicó un modelo de receptores a fines de determinar las principales fuentes que aportan a la misma. Estas fueron: tráfico, aerosoles secundarios/procesos de combustión incluyendo la quema de biomasa, mineral e industrial. La identificación de las fuentes fue realizada a partir del análisis de las especies más representativas en los perfiles de las fuentes, su evolución temporal, por comparación con bibliografía y el conocimiento previo del sitio. Además, para el factor quema de biomasa, se analizó el producto de MODIS *área quemada diaria total* para confirmar los casos de incendios producidos a lo largo del año.

Por otra parte, el análisis de la distribución elemental para las fracciones $PM_{0,25-0,5}$ y $PM_{0,5-1}$ permitió determinar la contribución de los elementos, en particular de los metales más tóxicos, a las fracciones más pequeñas de los aerosoles.

5.1. Introducción y antecedentes

Para el análisis de la composición elemental del material particulado se pueden utilizar numerosas técnicas. Muchas de ellas requieren, previo al análisis, algún tipo de tratamiento para la preparación del sustrato.

El análisis de los aerosoles mediante XRF no requiere ningún tratamiento previo, y se ha demostrado que pueden ser analizados sobre el mismo sustrato sobre el cual han sido depositados (Panne et al., 2001). Otra ventaja de esta técnica es que no requiere de condiciones de baja presión para trabajar y no es destructiva, lo que permite analizar las mismas muestras mediante otras técnicas para obtener información complementaria (Bukowiecki et al., 2008). Es una técnica muy precisa y

permite analizar elementos con número atómico mayor a 11 (Na). Entre los trabajos que utilizan XRF para el estudio de muestras de aerosoles se puede mencionar los trabajos de **Ariola et al. (2006)**, **Miranda et al. (2012)** y **Díaz et al. (2013)**, quienes analizaron la composición elemental de diferentes fracciones de los aerosoles en distintas ciudades del mundo.

Con el análisis de la composición elemental de los aerosoles se obtiene información referida a sus fuentes, que resulta útil para planificar estrategias de reducción de las mismas, a fines de disminuir los niveles de este contaminante. Para identificar y cuantificar las fuentes principales se han desarrollado modelos matemáticos, entre los cuales los *modelos de receptores* son los más comúnmente utilizados en el estudio de la contaminación del aire (**Zhao y Hopke, 2006; Reff et al., 2007; Amato et al., 2009; Belis et al., 2013**). Dentro de los modelos de receptores, el que aplica la *Factorización Positiva de Matriz* (PMF) es uno de los más utilizados en la actualidad. Este modelo hace uso de un esquema de cuadrados mínimos ponderados por la incertidumbre de cada dato químico para la determinación de las fuentes.

Numerosos trabajos utilizan este modelo para determinar las fuentes del material particulado, y a su vez, muchos de ellos utilizan XRF para obtener la información sobre la composición elemental de las muestras. Algunos de ellos son los de **Vecchi et al., 2008; Cheng et al., 2011; López et al., 2011; Jorquera y Barraza, 2012, 2013**.

5.2. Objetivos

■ Objetivo general:

El principal objetivo de este capítulo es analizar la composición elemental global de los aerosoles recolectados en Córdoba en tres fracciones de tamaño ($PM_{2,5}$, $PM_{0,5-1}$ y $PM_{0,25-0,5}$), utilizando la técnica SR-XRF, y de esta manera poder obtener información acerca de sus fuentes.

■ Objetivos particulares:

- Determinar la composición elemental de las muestras de $PM_{2,5}$, $PM_{0,5-1}$ y $PM_{0,25-0,5}$ recolectadas en Córdoba, utilizando la técnica *fluorescencia de rayos X* con fuente de radiación sincrotrón.
- Analizar la variabilidad estacional de las concentraciones elementales determinadas.
- Analizar comparativamente las concentraciones elementales determinadas con las reportadas para otras ciudades del mundo.
- Evaluar y optimizar los parámetros del modelo de receptores *Positive Matrix Factorization* (PMF).
- Aplicar el modelo PMF a la fracción $PM_{2,5}$ para determinar sus fuentes.
- Analizar la distribución de los metales tóxicos en las fracciones más finas analizadas.

5.3. Metodología

5.3.1. Sitio y condiciones de muestreo

Las muestras recolectadas y analizadas en este capítulo corresponden a tres fracciones de tamaño: $PM_{2,5}$, $PM_{0,5-1}$ y $PM_{0,25-0,5}$. La recolección de muestras se realizó en la Ciudad Universitaria de Córdoba, descrita en los capítulos anteriores. Las muestras fueron recolectadas durante días de semana, con una frecuencia aproximada de 2 muestras semanales. Para su recolección se utilizó el sistema *Deployable Particle Sampling* (DPS) con impactadores diferentes según la fracción.

- Colección de $PM_{2,5}$: las muestras correspondientes a esta fracción fueron recolectadas en los períodos abril a diciembre de 2010 y junio a diciembre de 2011. Para el muestreo se utilizó un impactador de SKC para $PM_{2,5}$ y filtros de Teflón de 47 mm de diámetro. El flujo de aire fue mantenido constante en un valor de 10 L/min para asegurar la máxima eficiencia del instrumento, y el tiempo de muestreo fue de 24 horas. Los filtros fueron previa y posteriormente pesados bajo condiciones de temperatura y humedad relativa controladas utilizando una microbalanza (Mettler-Toledo Inc., Coulumbus, OH). En base a la diferencia de masa en los filtros y considerando el volumen de aire muestreado, se determinaron los valores de concentración de los aerosoles en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Colección de $PM_{0,5-1}$ y $PM_{0,25-0,5}$: para la colección de las fracciones se utilizó el impactador *Sioutas*, un impactador miniaturizado en cascada que consiste en 4 etapas de impactación y un *post-filtro*, donde son depositadas las partículas menores a $0,25 \mu\text{m}$. Los diámetros de corte de cada una de las etapas son: 0,25-0,5; 0,5-1; 1-2,5; y 2,5-10 μm . Las muestras fueron recolectadas únicamente en las dos fracciones menores, en el período entre mayo y diciembre del año 2011, sobre filtros de Teflón de 25 mm de diámetro. El flujo en este caso fue de 9 L/min y el tiempo de muestreo fue de 3 horas. Por dificultades experimentales no fue posible determinar los valores de concentración para estas muestras, por lo que únicamente se realizó el análisis químico de ellas.

Se recolectaron de esta forma un total de 64 muestras de $PM_{2,5}$ y 16 de cada una de las fracciones menores. Una vez recolectadas, todas ellas fueron colocadas en cápsulas de Petri de policarbonato y almacenadas en un desecador en condiciones de temperatura y humedad relativa controladas hasta su posterior análisis.

5.3.2. Fluorescencia de rayos X y radiación sincrotrón

Desde el descubrimiento de los rayos X en el año 1895 por Wilhem Röntgen, numerosos campos de aplicación han sido desarrollados para esta radiación tan energética. Los rayos X son muy utilizados para el análisis cuantitativo y cualitativo no destructivo de diferentes tipos de muestras.

Con energías en el rango entre 50 eV y 100 keV, los rayos X permiten realizar análisis multielemental sin alterar las muestras. Cuando la excitación primaria de rayos X incide en la muestra, éstos pueden ser absorbidos por los átomos o dispersados a

través del material. El proceso en el cual un fotón de rayos X es absorbido por un átomo por transferencia de toda su energía a un electrón interno se llama *efecto fotoeléctrico*. Durante este proceso, si el fotón de rayos X tiene suficiente energía, los electrones son eyectados desde las capas más internas creando vacancias, que representan una condición inestable para el átomo. Cuando el átomo retorna a una condición más estable, electrones de las capas más externas son transferidas a las capas más internas y en ese proceso producen un fotón de rayos X característico, cuya energía es la diferencia entre las dos energías de ligadura de las correspondientes capas. Los rayos X así producidos se llaman rayos X de fluorescencia. El proceso de detección y análisis de los rayos X emitidos, por lo general de las capas internas K y L, se denomina *análisis de rayos X por fluorescencia* (XRF).

La fluorescencia de rayos X puede ser utilizada como una técnica cuantitativa siempre que se disponga de una referencia a partir de la cual relacionar la intensidad fluorescente de la línea de emisión de un elemento con su concentración. Para establecer este tipo de relación se deben hacer primero algunas aproximaciones que faciliten los cálculos correspondientes. Una de ellas es considerar que la radiación incidente es paralela y que la muestra posee un área superficial infinita, plana y libre de rugosidades. Esta última consideración se realiza debido a que, a causa de los llamados *efectos de matriz*, la intensidad fluorescente de un elemento presenta, por lo general, un comportamiento no lineal con las concentraciones. Sin embargo, existen métodos matemáticos que permiten calcular estos efectos, llevando en consecuencia a una reducción del número de estándares que deben ser utilizados. Los métodos matemáticos son independientes de la preparación de las muestras y sólo requieren que estas sean homogéneas, con una superficie plana y bien definida, representativa del volumen de la misma. Estos modelos, basados en el conocimiento de la interacción de los rayos X con la materia, pretenden corregir matemáticamente los fenómenos que afectan la intensidad de la radiación emitida por la muestra, tales como diferencias en las probabilidades de ionización entre los elementos y auto-absorción de la radiación dentro de la muestra y en el ambiente en que está contenida, entre otros. Para llevar a cabo este tipo de correcciones deben utilizarse una serie de constantes atómicas de los elementos involucrados, por ejemplo, coeficientes de absorción másicos, secciones eficaces fotoeléctricas, producciones de fluorescencia, y probabilidades de transición.

Uno de los métodos matemáticos más utilizados es el *Método de Parámetros Fundamentales*, que supone una muestra homogénea, extensa y pulida. No considera a la radiación incidente como monocromática, sino que utiliza su distribución espectral para una dada muestra y un determinado voltaje de operación. Los efectos de matriz son así considerados y la composición se calcula por iteración. La ventaja de este método es que no se necesita estándares ni coeficientes empíricos; la desventaja es la incerteza en los parámetros de producción de fluorescencia y absorción.

Los rayos X pueden ser generados a partir de diferentes fuentes. En lo que respecta al análisis de muestras de aerosoles ambientales, una de las fuentes más utilizadas es la *Radiación Síncrotrón* (SR). Esta radiación se genera por partículas cargadas (generalmente electrones) que se mueven en una trayectoria curva a alta velocidad. Los sincrotrones mantienen a los electrones en trayectorias circulares a través de la variación de los campos eléctricos y magnéticos. Sin embargo, los sincrotrones no

son completamente circulares, sino que alternan tramos circulares con tramos rectos, hasta cerrar la trayectoria. Si se logra mantener a un electrón en una trayectoria circular se tienen dos componentes de la radiación: la aceleración relacionada con el aumento de velocidad, y aquella referida al cambio en la dirección del movimiento. Debido a estos cambios en la dirección, el electrón emite radiación en dirección tangencial a su trayectoria circular. Este tipo de radiación electromagnética es la radiación sincrotrón, y su longitud de onda dependerá de la velocidad a la que se mueven los electrones: a mayor velocidad, menor será la longitud de onda.

El descubrimiento de la SR puede considerarse azaroso, y está relacionado con el diseño de los aceleradores de electrones destinados a estudiar las propiedades de la materia. En este contexto, los sincrotrones fueron construidos para lograr que los electrones alcancen grandes velocidades. Cuando se comenzaron a utilizar, la radiación emitida durante el cambio de la dirección de los electrones fue considerada un desperdicio. Sin embargo, poco tiempo después surgió la idea de considerar al sincrotrón no sólo como una fuente de haces de electrones de alta energía, sino también una fuente de radiación tangencial. Esta radiación resultó ser el producto más importante de los sincrotrones, ya que tiene grandes ventajas sobre otras fuentes de radiación. Entre ellas, cabe mencionar las siguientes:

- Selectividad de la longitud de onda del haz incidente de rayos X en un amplio ancho de banda: esto permite seleccionar la longitud de onda de trabajo en un amplio rango, desde el IR hasta los rayos X.
- Alto flujo de fotones: la radiación emitida tiene alta intensidad, aproximadamente unas diez mil veces más que cualquier tubo de rayos X convencional. Este aspecto da como resultado una gran eficacia por reducción del tiempo de medición.
- Alta colimación: muy conveniente para el microanálisis.
- Estructura pulsante en el tiempo: esto hace posible llevar a cabo mediciones que necesitan una resolución temporal.
- Selección distintiva de polarización lineal o circular.

Como consecuencia, esta radiación es adecuada para experimentos en donde se dispone de poca cantidad de muestra.

5.3.3. Condiciones experimentales

Las mediciones fueron realizadas en la línea de Fluorescencia de Rayos X D09B del *Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón* (LNLS), en el *Centro Nacional para la Investigación en Energía y Materiales* (CNPEM), en Brasil. La energía del haz de electrones fue de 1,37 GeV, mientras que la corriente máxima del anillo fue de 240 mA. Para las mediciones se utilizó un detector de Germanio con una resolución de energía de 140 eV (5,9 KeV) dispuesto a 90° de la dirección del haz incidente. Las muestras fueron excitadas con un haz monocromático a energías de 10 y 6 keV. Para el haz monocromático de 6 keV, las muestras fueron medidas dentro de una cámara de vacío a una presión menor a 2×10^{-2} mbar, con el objetivo de eliminar las

líneas de emisión K del Ar, para mejorar la eficiencia de detección de los elementos más livianos. Por su parte, las mediciones con el haz de 10 keV fueron realizadas a presión atmosférica.

Cada muestra fue montada en posición vertical al haz incidente, a una distancia de 15 mm del detector. Las dimensiones del haz fueron ajustadas a 2×4 mm, mediante hendiduras verticales y horizontales. Para registrar los espectros se utilizó un analizador multicanal (MCA) y un tiempo de integración de 500 segundos.

A fines de relacionar las intensidades de la señal de fluorescencia de los elementos medidos en la muestra con sus respectivas concentraciones, se utilizó el estándar de referencia SRM 2783, que consiste en una masa determinada de partículas de composición química conocida y certificada, depositadas sobre un filtro de *Nucleopore*. Los elementos presentes en el mismo son Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Si, Sb, Ti, V y Zn, entre los de mayor concentración. Si bien este estándar está diseñado para ser utilizado en estudios de $PM_{2,5}$, en este trabajo fue utilizado como referencia para todas las fracciones analizadas. Las mediciones fueron realizadas sin someter a los filtros a ningún tipo de preparación previa.

5.3.3.1. Obtención y procesamiento de espectros

Para poder establecer una relación entre el área de los picos y la concentración de cada elemento, se irradió el filtro estándar SRM 2783 con un haz monocromático de 10 y 6 keV de energía. La Figura 5.1 muestra el espectro resultante cuando el filtro estándar fue irradiado con el haz monocromático de 10 keV. La calibración del espectro se realizó teniendo en cuenta las energías de emisión de cada elemento presente en el estándar.

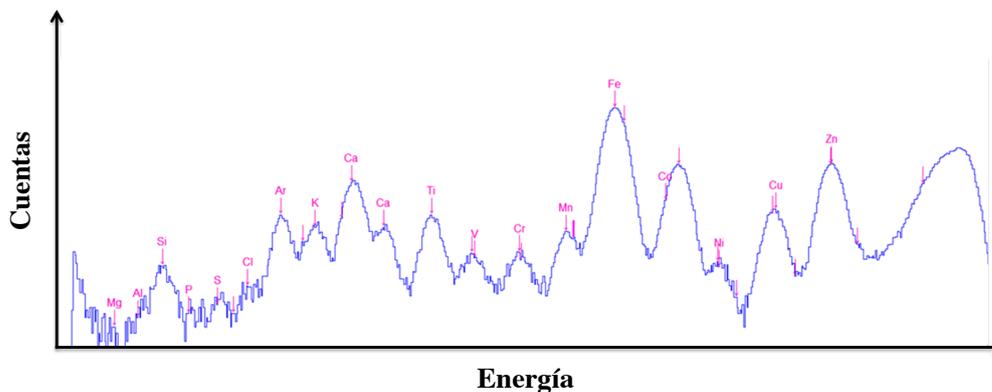


Figura 5.1: Espectro resultante de irradiar el filtro SRM 2783 con un haz monocromático de 10 keV.

Se puede observar que los picos están muy bien definidos para Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn. Sin embargo, los picos para los elementos más livianos como Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V y Cr no presentaron una buena definición con el haz de 10 keV. Además, se puede observar el pico del Ar, presente naturalmente en el aire, que distorsiona parte de los picos de K y S. Es por ello que todos los elementos con número atómico menor al Mn ($Z = 25$) fueron cuantificados utilizando el haz monocromático de 6

keV en condiciones de vacío. Por otra parte, los elementos de número atómico mayor al del Zn ($Z = 30$) presentaron picos con muy poca definición ya que su intensidad fue demasiado baja. Por esta razón, a pesar de estar presentes en el estándar, As, Ba, Pb y Sb quedaron excluidos del análisis.

Una vez determinadas las condiciones óptimas de trabajo, se midieron el filtro estándar y todas las muestras con el haz monocromático a las dos energías de trabajo. Cada uno de los espectros obtenidos muestra los diferentes picos correspondientes a los elementos detectados. Como se dijo anteriormente, las áreas de estos picos están relacionadas con la concentración de tales elementos, y para poder cuantificarlos es necesario determinar la relación entre el área y la concentración de cada uno de ellos. Para ello se recurre a los espectros de los estándares, a partir los cuales se determina una función de ajuste de los picos, que luego será aplicada a cada una de las muestras.

Para asignar la función de ajuste a cada uno de los espectros del estándar se siguieron los pasos detallados a continuación:

1. Asignar a cada pico el elemento correspondiente. Esto se realiza considerando las energías de emisión de cada elemento presente en el estándar.
2. Determinar la línea de base del espectro, la que puede ser incorporada a través de diferentes funciones.
3. Ajustar el espectro.
4. Verificar la calidad del ajuste a través del parámetro estadístico χ^2 . En caso de no estar conforme con este valor, el ajuste puede ser mejorado modificando la función de la línea de base o algunos parámetros relacionados con la función de ajuste, como el ancho de los picos y el ruido. Una vez realizadas estas modificaciones, el espectro vuelve a ajustarse. De esta forma, los pasos 3 y 4 se repiten hasta alcanzar un resultado adecuado.
5. Conservar la función que mejor reproduzca el área de los picos.
6. Aplicar dicha función a los espectros correspondientes a cada una de las muestras, a los fines de cuantificar las áreas de los picos de los elementos que presentan.

Todos los espectros fueron procesados con el software AXIL QXAS 3.6 (**Van Espen et al., 1977**). Los espectros del filtro estándar (a 10 y 6 keV) fueron procesados, obteniendo el mejor ajuste al utilizar una función de base exponencial de sexto orden. Analizando los ajustes individuales de cada uno de los picos se observó que todos ellos presentaron valores de χ^2 menores a 6, que demuestra un buen ajuste. La función de ajuste seleccionada se aplicó también al resto de los espectros pertenecientes a las muestras analizadas. Así, para cada uno de ellos se determinó el área correspondiente a cada elemento. Las áreas calculadas fueron normalizadas a la intensidad de corriente, y las muestras al volumen de aire muestreado. Posteriormente, para la cuantificación se aplicó el método de parámetros fundamentales.

5.3.3.2. Método de Parámetros Fundamentales

El método de parámetros fundamentales se utiliza para cuantificar los elementos detectados en cada una de las muestras analizadas. Los parámetros de calibración requeridos se determinan a partir de las áreas de los espectros del filtro estándar, las cuales son relacionadas con la masa de los elementos indicadas en las especificaciones de dicho estándar. Las mismas se informan como la masa total contenida en la superficie del filtro. A partir de allí se calcula la masa de cada elemento que es irradiada por el haz.

Antes de la determinación de los parámetros de calibración, el modelo requiere introducir como dato de entrada la masa de filtro contenida en 1 cm^2 . Como el filtro estándar es de *Nucleopore*, le corresponde un valor de $1,10 \text{ mg/cm}^2$. En estas condiciones, los parámetros de calibración fueron calculados suponiendo que la muestra es lo suficientemente fina como para no tener efectos de matriz y normalizando las concentraciones de los elementos.

Con la finalidad de validar estos coeficientes instrumentales, el método de parámetros fundamentales se aplicó sobre el propio espectro con el cual fueron calculados tales coeficientes. De esta forma, la concentración informada para el estándar fue comparada con la concentración estimada por el método. La Tabla 5.1 muestra, para cada elemento, la concentración estimada, la concentración informada en las especificaciones del estándar y la diferencia porcentual entre ellas. Como se puede observar, la diferencia entre la concentración estimada y la informada no es significativa.

Elemento	Concentración certificada (ppm)	Concentración estimada (ppm)	Dif. (%)
Mg	17800	17000	4
Al	47900	45900	4
Si	120800	118100	2
S	2165	2129	2
K	10900	10100	7
Ca	27200	26900	1
Ti	3072	3070	0,1
V	100	100	0,1
Cr	278	279	0,2
Mn	660	598	9
Fe	54600	53800	1
Co	16	15	2
Ni	140	138	2
Cu	833	831	0,3
Zn	3691	3689	0,05

Tabla 5.1: Comparación entre la concentración informada en el filtro estándar y la estimada con el método de parámetros fundamentales.

Así validados los coeficientes instrumentales, el método fue aplicado a cada una de las muestras. Las áreas de pico menores a 3σ de la señal de fondo fueron consideradas por debajo del límite de detección, y se les atribuyó un valor de cero. Cabe mencionar

que el sustrato del filtro estándar es diferente al de los filtros sobre los cuales se recolectaron las muestras. La masa contenida por cada cm^2 de filtro de teflón es de 1,12 mg, mientras que la correspondiente al filtro de *Nucleopore* es 1,10 mg. Si bien la diferencia entre ambos valores es despreciable, fue incorporada en la cuantificación. De esta forma, la concentración de Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn fue determinada para cada una de las muestras.

5.3.4. Modelos de receptores

Los modelos de receptores son aproximaciones matemáticas cuya finalidad es cuantificar la contribución de las fuentes a las muestras de material particulado en base a la composición de las mismas.

Un esquema representativo del principio en que se basan estos modelos se muestra en la Figura 5.2.

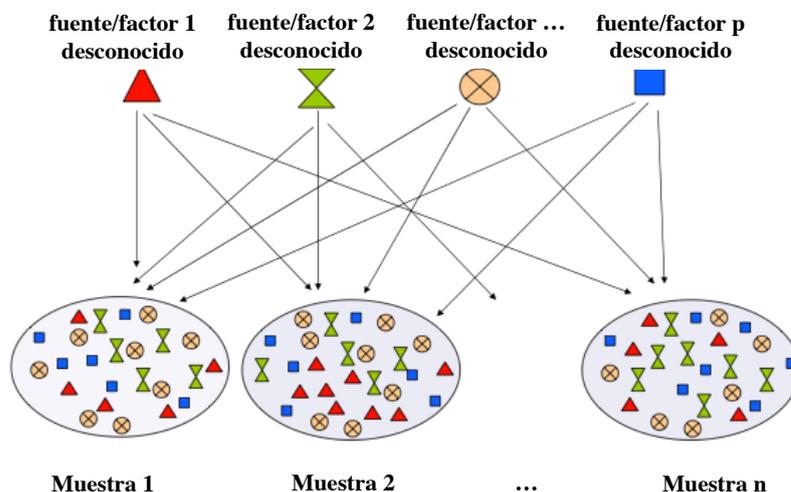


Figura 5.2: Esquema del principio en que se basan los modelos de receptores: n muestras compuestas por diferentes fracciones de p fuentes de distinta composición.

A diferencia de los modelos de dispersión o fotoquímicos, los modelos de receptores no utilizan información de las fuentes de contaminación, datos meteorológicos ni mecanismos de transformaciones químicas para estimar la contribución de las fuentes a las concentraciones elementales medidas. Los modelos de receptores hacen uso de las características químicas y físicas de los gases y partículas analizados en un punto receptor para identificar y cuantificar las contribuciones de las diferentes fuentes en dicho punto. Estos métodos se basan en el análisis de la correlación entre las concentraciones de las especies químicas determinadas, suponiendo que los componentes con series temporales altamente correlacionadas son emitidas a partir de las mismas fuentes.

Entre los métodos más comúnmente utilizados en las ciencias ambientales se pueden mencionar al *Chemical Mass Balance* (CMB), *UNMIX* y *Positive Matrix Factorization* (PMF), todos ellos desarrollados por la *Agencia de Protección Ambiental*

(EPA). Otro método muy utilizado es el *Principal Component Analysis* (PCA). Este algoritmo extrae los componentes principales que explican la mayor parte de la varianza de la matriz de datos para interpretar cuantitativamente las posibles fuentes. El modelo PMF (Paatero y Tapper, 1994; Paatero, 2005; Hopke, 1991, 2003; Ogulei et al., 2005) ofrece la posibilidad de realizar la asignación de fuentes en los casos en que no se cuenta con información previa de las mismas. Constituye una mejora frente a PCA por su habilidad para manejar datos de concentraciones elementales faltantes o por debajo de los límites de detección, ajustando las estimaciones de sus errores.

5.3.4.1. Modelo Positive Matrix Factorization

El modelo Positive Matrix Factorization es una herramienta de análisis de factores multivariada que permite cuantificar la contribución de las fuentes a las muestras de material particulado en base a los datos de su composición elemental. Un conjunto de datos diferenciado por especie puede ser visto como una matriz de datos X de dimensiones $\mathbf{i} \times \mathbf{j}$, en la cual \mathbf{i} muestras y \mathbf{j} especies químicas fueron medidas, cometiendo \mathbf{u} incertezas.

El objetivo del modelo de receptores PMF es identificar el número de factores \mathbf{p} , el perfil de las especies \mathbf{f} para cada fuente, y la cantidad de masa \mathbf{g} que contribuye cada factor a cada muestra individual (Ecuación 5.1):

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (5.1)$$

donde e_{ij} es el residuo para cada muestra/especie.

El análisis descompone a la matriz de concentraciones X en dos matrices: la matriz G de las contribuciones de los factores y la matriz F de los perfiles de los factores, para las cuales las fuentes representadas deben ser posteriormente interpretadas. Existen algunas restricciones físicas que deben ser consideradas: (a) los datos originales deben ser reproducidos por el modelo, (b) las composiciones de las fuentes predichas y sus contribuciones deben ser no-negativas (una fuente no puede tener contribuciones negativas de los elementos o emitir cantidades negativas), (c) la suma de las contribuciones en masa predichas para cada fuente deben ser menores o iguales a la masa total medida para cada elemento.

Los resultados son restringidos de tal forma que ninguna muestra pueda tener contribuciones negativas a la fuente. El modelo PMF permite que cada dato pueda ser pesado individualmente. Esta característica permite al analista ajustar la influencia de cada dato, dependiendo de la confianza que tengan dichas mediciones. Por ejemplo, los datos de concentraciones por debajo del límite de detección pueden ser conservados para su uso en el modelo ajustando su incerteza asociada, de forma tal que estos datos tengan menos influencia en la solución que las mediciones por encima del límite de detección.

La solución al modelo PMF es aquella que minimiza la función de objeto Q (Ecuación 5.2) basada en dichas incertezas:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{\sigma_{ij}} \right]^2 \quad (5.2)$$

Los valores del parámetro Q (calculados a partir de la ecuación 5.2) son un indicador de la bondad del ajuste, es decir, son una estimación de cuan bien ajusta el modelo los datos de entrada. De esta forma, se obtienen dos valores del parámetro Q : (1) $Q(\text{robusto})$, es el parámetro que indica la bondad del ajuste, y es calculado excluyendo los valores extremos, definidos como aquellas muestras para las cuales los residuos son mayores que 4; y (2) $Q(\text{real})$, es calculado incluyendo todos los puntos. De esta forma, las soluciones para las cuales el $Q(\text{real})$ es mayor que 1,5 veces el $Q(\text{robusto})$ indican que los eventos puntuales podrían estar influenciando al modelo desproporcionadamente, y no son consideradas.

Una vez obtenida la solución, para estimar su estabilidad e incerteza se procede a ejecutar corridas de *bootstrapping* o remuestreo (**Paatero et al., 2014**). Este procedimiento se basa en seleccionar aleatoriamente bloques de muestras, y crear un nuevo conjunto de datos de entrada de las muestras seleccionadas, con las mismas dimensiones que el conjunto de datos original. De esta forma, se corre el modelo para este nuevo conjunto de datos y cada factor obtenido en la corrida de *bootstrap* es asignado a un factor de la corrida de base, comparando las contribuciones de cada factor. Así, el factor obtenido por *bootstrap* será asignado al factor de la corrida de base con el cual la correlación sea máxima. Este proceso se repite tantas veces como sea especificado. En este trabajo se realizaron 200 corridas de *bootstrapping*. El error en los perfiles asignados corresponde a la diferencia entre los perfiles obtenidos a partir de las corridas de *bootstrapping* y los de las corridas de base.

Las soluciones del modelo PMF pueden no ser únicas, ya que pueden realizarse transformaciones lineales (rotaciones) de las contribuciones de los factores y de los perfiles que resultan en un ajuste idéntico de los datos.

Un par de matrices (G y F) que pueden transformarse en otro par de matrices (G^* y F^*) con el mismo valor de Q son conocidas como *matrices rotadas*. La transformación ocurre de la siguiente manera:

$$G^* = GT \quad y \quad F^* = T^{-1}F \quad (5.3)$$

T es una matriz no-singular de dimensiones $p \times p$. En el modelo PMF, esto no es estrictamente una rotación sino una transformación lineal de las matrices G y F . Por las restricciones de no negatividad, una rotación solo es posible si ninguno de los elementos de las nuevas matrices son menores a cero. Si ninguna rotación es posible, la solución es única. Además, en algunos casos la rotación no es necesaria. Para explorar la libertad rotacional de la solución se debe variar el parámetro F_{peak} del modelo.

El análisis final del resultado depende del juicio personal del analista y de su conocimiento sobre el sistema considerado. Situaciones inusuales e impredecibles pueden ocurrir durante el muestreo y en el análisis, por lo que los perfiles de los factores pueden diferir de aquellos encontrados en otros estudios previos para el mismo sitio.

Por ello, generalmente no es posible extender ninguna información previa respecto a los valores de F_{peak} que arrojaron resultados satisfactorios durante anteriores análisis. Los valores positivos de F_{peak} influyen principalmente en los perfiles de los factores, mientras que valores negativos, sobre las contribuciones de los factores. En este trabajo se analizaron las soluciones aplicando valores de F_{peak} entre -3 y $+3$. Cabe aclarar que ninguna de estas soluciones será la mejor o la solución verdadera en un significado físico real. El modelo puede resultar en un número arbitrario de soluciones, y es el usuario quien debe seleccionar la que mejor explica los datos. La determinación correcta del número de factores y la explicación de los perfiles de los factores es la parte más crítica y menos cuantitativa en el análisis, donde juega un rol muy importante la subjetividad del usuario en el análisis. Por ello, es necesario justificar la solución del modelo elegida, por comparación de los perfiles obtenidos con los correspondientes a factores ya conocidos y por comparación de las series temporales de los factores con las correspondientes a las especies marcadoras.

5.4. Resultados

Utilizando el método de parámetros fundamentales, la cantidad de Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn contenida en cada una de las muestras recolectadas fue determinada. Conociendo el volumen de aire muestreado en cada filtro, se obtuvieron las concentraciones elementales en ng/m^3 . A continuación se presentan los resultados de este análisis para cada fracción analizada. Además, para la fracción $\text{PM}_{2,5}$ se presentan los resultados de la asignación de sus fuentes principales obtenidos con el modelo PMF.

5.4.1. $\text{PM}_{2,5}$

5.4.1.1. Niveles, variación mensual y concentraciones elementales

Los resultados obtenidos para $\text{PM}_{2,5}$ se muestran en la Tabla 5.2 y corresponden a las concentraciones elementales promedio determinadas en el análisis de las muestras de $\text{PM}_{2,5}$ (recolectadas entre abril a diciembre de 2010 y junio a diciembre de 2011). La presencia de diversos elementos indica que el sitio es afectado por diferentes fuentes. La diferenciación química de las posibles fuentes se realizó en base a los elementos químicos detectados y al conocimiento previo del sitio, además de los numerosos trabajos disponibles en bibliografía sobre las especies que pueden considerarse *marcadores* de las diferentes fuentes (**Viana et al., 2008; Calvo et al., 2013**).

Los marcadores geológicos como Al, Si, Ca y Ti sugieren que la resuspensión del polvo del suelo controla su abundancia en los aerosoles. Su presencia en los aerosoles de la ciudad de Córdoba ya había sido detectada por SEM-EDX (Capítulo 4; **Achad et al., 2013**). Estos elementos son representativos de partículas provenientes de fuentes naturales, e incluyen principalmente a las partículas del suelo transportadas por el viento desde las zonas rurales que rodean a la ciudad (**Viana et al., 2008; Calvo et al., 2013**) y al polvo resuspendido por otros procesos (por ejemplo, por el roce del pavimento por los neumáticos de los automóviles). Mg y Ca son repre-

Especie	Concentración (ng/m ³)	SD
PM _{2,5}	50055	29225
Mg	73	67
Al	383	249
Si	1509	1833
S	336	172
K	628	439
Ca	308	138
Ti	22	15
V	0,5	0,7
Cr	2	1
Mn	12	6
Fe	301	182
Co	0,1	0,1
Ni	0,6	0,6
Cu	5	3
Zn	17	11

Tabla 5.2: Resultados para el análisis de muestras de PM_{2,5}. En la tabla se muestran las especies analizadas, las concentraciones elementales promedio para todas las muestras y su correspondiente desviación estándar.

representativos de las actividades de construcción, muy frecuentes en la ciudad. Los restantes elementos fueron asignados a diferentes fuentes antropogénicas, entre las cuales cabe mencionar al tráfico, las actividades industriales y los procesos de combustión. Los elementos mayoritarios provenientes de las emisiones de los vehículos alimentados a diésel y nafta son el carbono, en gran cantidad, y porcentajes menores de Fe, Cr, Ba, Zn, Ni, V y S. Estos elementos fueron detectados en los aerosoles de Córdoba y se los atribuye a las emisiones del caño de escape de los vehículos, al desgaste de frenos y neumáticos, y la resuspensión del material particulado depositado en el pavimento (**Thorpe y Harrison, 2008; Viana et al., 2008**). Cr, Cu y Zn también están asociados a las actividades metalúrgicas, una de las principales actividades industriales en el perímetro urbano. En la Figura 5.3 se muestra la evolución de las concentraciones promedio mensuales de PM_{2,5} en el período analizado. Como se puede observar, los niveles de PM_{2,5} aumentan desde abril hasta julio, donde se alcanza el nivel máximo. Luego de este mes ocurre una disminución gradual en los valores de material particulado, hasta que el mínimo valor es alcanzado en el período entre noviembre y diciembre. Este comportamiento ya fue explicado en el Capítulo 3 y se debe principalmente a la meteorología del sitio. La Figura 5.4 muestra la evolución mensual de las concentraciones de K, S, Cu, y Ca, que son algunos de los marcadores de las fuentes principales de PM_{2,5}. Su variación mensual será analizada en la siguiente sección, junto con la de las fuentes asignadas.

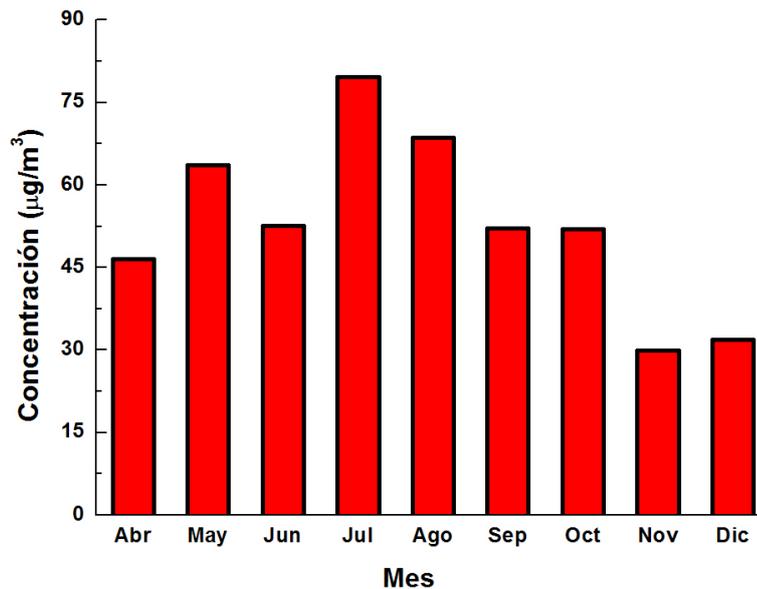


Figura 5.3: Evolución mensual de los niveles de $PM_{2,5}$ promedio medidos en el sitio de estudio en el período 2010-2011.

5.4.1.2. Modelo de receptores y asignación de fuentes

En esta sección se muestran los resultados de la asignación de fuentes, obtenidos al aplicar el modelo PMF a la fracción $PM_{2,5}$ de los aerosoles. El modelo PMF fue ejecutado para diferentes números de factores y los perfiles de las fuentes resultantes fueron examinados considerando las contribuciones de los marcadores específicos. Además, su variación estacional fue analizada para confirmar dicha asignación.

Se encontró que la solución que mejor reproduce las concentraciones medidas de $PM_{2,5}$ es la que considera 4 factores. Un análisis de sensibilidad fue realizado sobre esta solución para determinar el mejor valor de F_{peak} , encontrando que $-0,3$ era el más adecuado. Los resultados estadísticos para el ajuste de las 14 especies consideradas se presenta en la Tabla 5.3. A y B indican la ordenada al origen y la pendiente, respectivamente, y ES es el error estándar. Como se puede observar, la mayor parte de los elementos presentaron coeficientes de regresión (R^2) mayores que 0,8, excepto para Ca, S, Cr y Ni. Sin embargo, estos elementos fueron igualmente considerados, al ser marcadores inequívocos de algunas fuentes.

La Figura 5.5 muestra gráficamente la solución del modelo obtenida para 4 factores y un $F_{peak} = -0,3$. Las barras sólidas (eje y-izquierdo) representan la cantidad de cada elemento en cada factor mientras que los círculos negros (eje y-derecho) representan el porcentaje del total de cada elemento que contribuye a cada factor. Las especies que determinan las fuentes para cada perfil, es decir, los marcadores de las fuentes, son aquellos que presentan cantidades significativas para ambas magnitudes.

En la Tabla 5.4 se muestran las contribuciones de cada especie a cada factor, en unidades de concentración (ng/m^3) y en porcentaje (%).

Son dos las fuentes que contribuyen en mayor proporción al $PM_{2,5}$. Una de ellas con una contribución de $(15 \pm 1) \mu g/m^3$, presenta un perfil con las concentraciones

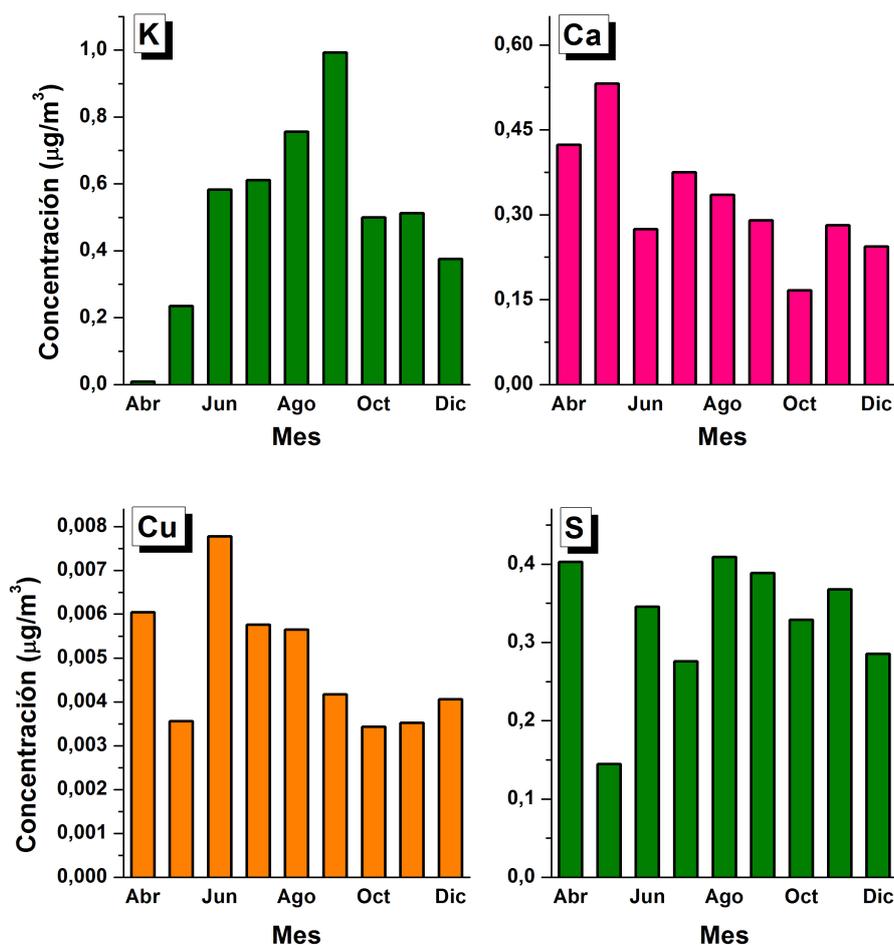


Figura 5.4: Evolución mensual de las concentraciones promedio de K, S, Cu y Ca medidas en el sitio de estudio en el período 2010-2011.

más altas de S y K. Esta fuente se atribuye a la combinación de sulfatos y emisiones de los procesos de combustión, incluyendo a la quema de biomasa. El S es un indicador de procesos de combustión de combustibles fósiles y de aerosoles secundarios (si aparece asociado con amoníaco); por su parte, el K es un indicador de combustión, incluyendo la quema de biomasa. Se cree que el S en este factor es de origen secundario, por lo que sus concentraciones estarían directamente relacionadas con los niveles de sulfato presente en el material particulado, formado por reacciones fotoquímicas (Reich et al., 2009). Esto se debe a que la mayor parte de los procesos de combustión que ocurren en los hogares, que incluyen entre otros a la calefacción y cocina, utilizan gas natural como combustible, que no contribuyen a las emisiones de azufre. Además, cabe destacar que los productos de petróleo argentinos contienen bajos porcentajes de este elemento (D'Angiola et al., 2010). El K tiene una importante contribución a este factor, y es un indicador de procesos de los combustión incluyendo la quema de biomasa. Durante la estación seca, entre mayo y septiembre, las masas de aire llegan al sitio principalmente desde la región NE de Argentina, en la cual los incendios suelen intensificarse durante los mismos

Diagnóstico de regresión				
Especie	A	B	ES	R ²
Al	0,01	0,95	0,08	0,89
Si	0,03	0,68	0,31	0,84
S	0,05	0,67	0,10	0,57
K	0,01	0,97	0,05	0,99
Ca	0,03	0,84	0,08	0,69
Ti	0,00	0,82	0,00	0,94
V	0,00	0,90	0,00	0,98
Cr	0,00	0,51	0,00	0,39
Mn	0,00	0,86	0,00	0,89
Fe	0,06	0,77	0,05	0,90
Co	0,00	0,67	0,00	0,79
Ni	0,00	0,58	0,00	0,37
Cu	0,00	0,73	0,00	0,84
Zn	0,01	0,59	0,00	0,80

Tabla 5.3: Diagnóstico de regresión para una solución de 4 factores para PM_{2,5}.

Perfiles de las fuentes para PM _{2,5}								
Especie	Concentración (ng/m ³)				Porcentaje (%)			
	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4
PM _{2,5}	7612,90	12747,00	14567,00	7045,60	18,1	30,4	34,7	16,8
Al	50,87	35,85	69,78	221,64	13,5	9,5	18,5	58,6
Si	156,33	122,67	214,26	685,97	13,3	10,4	18,2	58,2
S	71,62	67,71	115,39	28,57	25,3	23,9	40,7	10,1
K	46,85	143,40	331,69	122,80	7,3	22,2	51,4	19,0
Ca	50,72	76,79	46,04	102,33	18,4	27,8	16,7	37,1
Ti	3,03	3,65	3,77	11,42	13,8	16,7	17,2	52,2
V	0,02	0,43	0,01	0,01	3,5	90,6	3,2	2,7
Cr	0,47	0,26	0,42	0,30	32,3	18,1	29,0	20,6
Mn	1,87	2,34	2,11	4,88	16,7	20,9	18,8	43,6
Fe	45,63	64,74	53,57	130,54	15,5	22,0	18,2	44,3
Co	0,01	0,02	0,02	0,04	8,3	22,3	22,6	46,9
Ni	0,09	0,17	0,12	0,01	22,5	43,6	31,2	2,8
Cu	1,35	1,53	0,87	0,75	30,0	34,1	19,3	16,6
Zn	4,55	5,11	2,82	2,46	30,5	34,2	18,9	16,5

Tabla 5.4: Perfiles de las fuentes asignadas a PM_{2,5} para una solución de 4 factores, siendo F1: industrial; F2: tráfico; F3: aerosoles secundarios/procesos de combustión; y F4: mineral.

meses, debido a las condiciones meteorológicas existentes. Así, la ciudad de Córdoba recibe las emisiones de los incendios periféricos, siendo el K el marcador típico de esta fuente.

La segunda fuente mayoritaria por su contribución en masa, con $(13 \pm 2) \mu\text{g}/\text{m}^3$, pre-

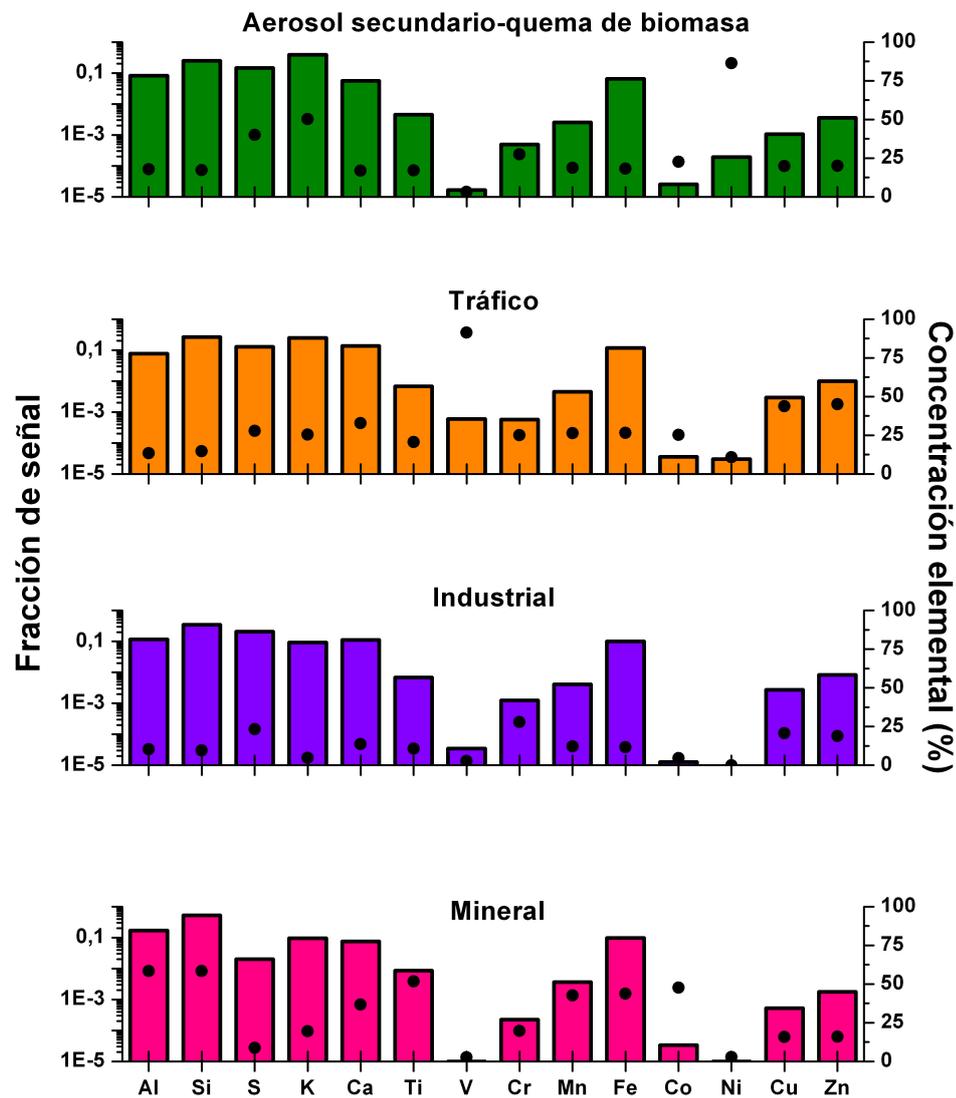


Figura 5.5: Solución del modelo PMF obtenida para 4 factores y un $F_{peak} = -0,3$. Las columnas (eje y-izquierdo) representan la cantidad de cada elemento en cada factor mientras que los círculos negros (eje y-derecho) representan el porcentaje del total que cada elemento contribuye a cada factor.

senta un perfil con concentraciones altas de Cu, Zn, Ni y V. Este factor fue atribuido al tráfico, ya que estos elementos están presentes en aditivos y lubricantes, y son emitidos durante procesos de abrasión (**Thorpe y Harrison, 2008**). El Zn es un aditivo de los combustibles, y todos los motores contienen un compuesto llamado ZDDP (dialquil-ditiofosfato de Zn) para su protección contra el desgaste. Además, está presente en el caucho de los neumáticos y es un componente de las pastillas de frenos. Cu y Ni son otros dos marcadores inequívocos de tráfico (**Fujiwara et al., 2011**). El Cu es uno de los componentes principales de las aleaciones de Al,

empleadas para la fabricación de los paneles interiores y exteriores de los autos, y de las carcasas de los asientos. Además, es un componente de las pastillas de los frenos. Por su parte, el Ni es un indicador de quema de combustible. Otro elemento presente en este perfil es el Mn, que se utiliza como agente anti-detonante. El aumento de la densidad de tráfico, junto con el desarrollo de vehículos más poderosos y veloces ha llevado al incremento sustancial y continuo de las emisiones de estos metales. Los mecanismos a través de los cuales los aditivos, partes de vehículos y combustibles que contienen estos elementos son liberados al ambiente, son muy diversos.

El tercer y cuarto factor presentan contribuciones similares, $(7\pm 2) \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $(8\pm 1) \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. El primero de ellos presenta altos contenidos de Al, Si, Ti, Ca y Fe, por lo que este factor fue atribuido a una fuente mineral. El otro factor presenta concentraciones altas de Cr, Cu y Zn, por lo que fue asignado a una fuente industrial.

Por otra parte, se analizó la variación mensual de las contribuciones de los 4 factores en el período considerado (Figura 5.6).

Analizando el factor aerosoles secundarios/procesos de combustión, se encontró que su contribución fue máxima en el mes de septiembre, que coincide con la evolución mensual de las concentraciones de K (Figura 5.4). Este comportamiento se debe netamente a las condiciones meteorológicas que favorecen el desarrollo de incendios en los sitios cercanos a la ciudad. Por otra parte, las concentraciones de S no mostraron variación a lo largo del período. Esto puede explicarse considerando que el incremento esperable en las concentraciones de S debido a la intensa actividad fotoquímica durante el verano se ve moderado por la gran capacidad de dispersión que posee la atmósfera. El balance de estos factores explica la estabilidad sustancial en las concentraciones de azufre.

El factor tráfico mostró una contribución mayor en los meses más fríos, al igual que las concentraciones de Cu (Figura 5.4). Esto se debe a que, las bajas temperaturas demandan un mayor esfuerzo a los motores, causando el consecuente incremento en las emisiones. La variación de las contribuciones mensuales del factor industrial mostró un comportamiento similar al de tráfico.

El factor mineral no presentó una tendencia marcada; se observó un leve incremento en las contribuciones entre junio y septiembre-octubre, es decir, la estación seca. La falta de precipitaciones y la elevada velocidad del viento son dos factores que favorecen el enriquecimiento de los aerosoles con partículas del suelo. Luego de estos meses la velocidad de los vientos continua siendo elevada, pero comienzan a desarrollarse algunas lluvias, que moderan la carga de partículas minerales en los aerosoles. El factor mineral tiene una contribución baja al $\text{PM}_{2,5}$, que es esperable para esta fracción. Para reforzar la asignación del factor mineral, existe una serie de relaciones entre los elementos que constituyen su perfil. Por ejemplo, **Rudnick y Gao (2006)** reportaron, para suelos continentales superficiales, un valor de 3,8 para la relación Si/Al. En este trabajo, para se encontró un valor de 3,1 para la misma relación, mostrando un excelente acuerdo con bibliografía, reforzando dicha asignación.

Los resultados de este análisis señalan la existencia de 4 fuentes responsables del $\text{PM}_{2,5}$ para la ciudad de Córdoba. Este resultado no es sorprendente si se tiene en cuenta la localización geográfica de la ciudad, en la región central del país, alejada de los océanos Atlántico y Pacífico como para recibir el aporte de aerosoles marinos,

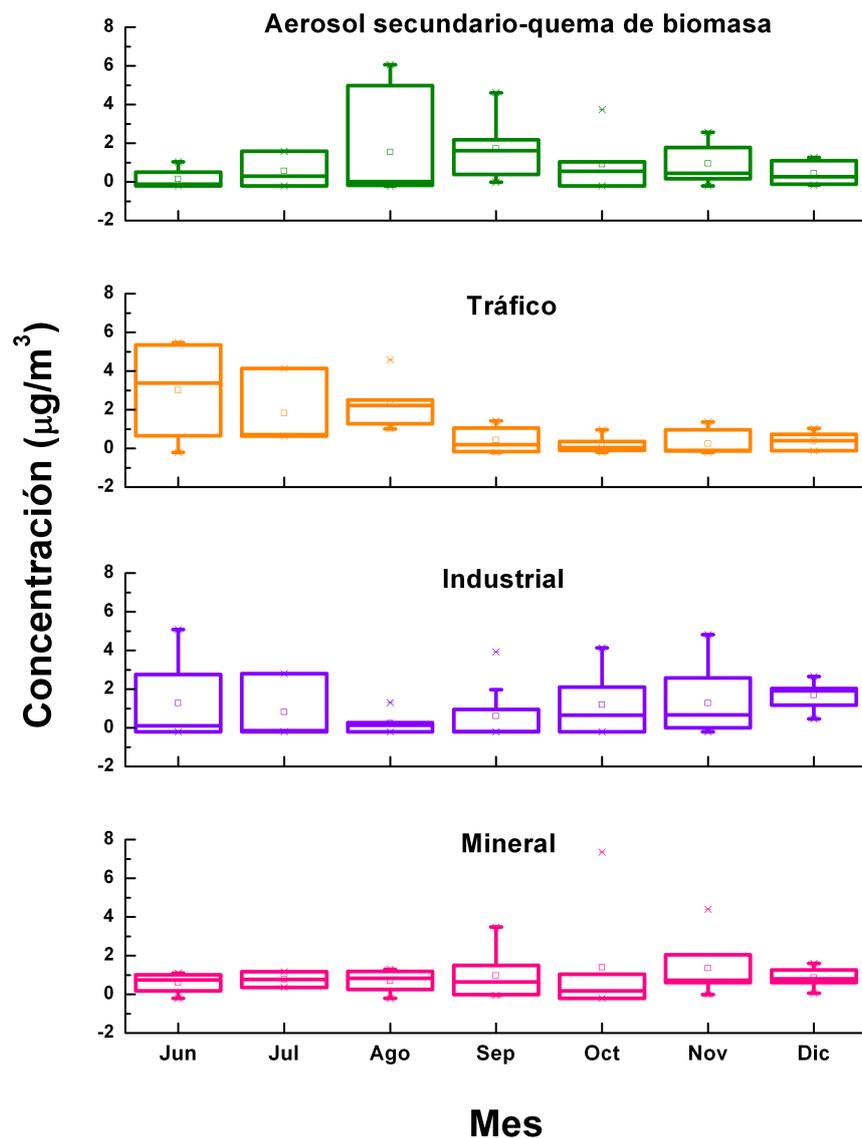


Figura 5.6: Gráfico de cajas para la variación mensual de las contribuciones de las fuentes determinadas por PMF al PM_{2.5}.

como sí ocurre en Santiago de Chile y Buenos Aires (**Jorquera y Barraza, 2012; Artaxo et al., 1999; Reich et al., 2009**). Tampoco contribuyen a este sitio las emisiones de ciertas actividades realizadas normalmente en otros sitios, como la actividad minera, la utilización de barcos para el transporte, la quema de madera para calefacción residencial de forma masiva, entre otras.

Por otra parte, las fuentes asignadas por **López et al. (2011)** para el PM_{2.5} de Córdoba durante una campaña anterior, parecen ser diferentes a las encontradas en este trabajo. Sin embargo, al analizarlas detalladamente, se pueden reconciliar estas diferencias considerando que las fuentes asignadas en la campaña anterior son una combinación de las del presente trabajo. Por ejemplo, el *polvo urbano* encontrado en la campaña anterior, sería la combinación de las fuentes tráfico, combustión y

elementos de los suelos, identificadas en este trabajo. Además, la fuente aerosoles secundarios no pudo resolverse anteriormente, y se concluyó que estos aerosoles estaban presentes en el área a pesar de que el modelo no fuera capaz de resolverlos como una fuente individual. En este trabajo, esta fuente sí pudo resolverse, posiblemente por la modificación en el diseño experimental durante las mediciones de SR-XRF para los elementos más livianos, que permitieron una mejor cuantificación del S y K, resultando en la determinación de perfiles más claros. Teniendo en cuenta estas consideraciones, las diferencias encontradas serían ajustadas. Así, la fuente tráfico es similar: 28 %, en relación a un 30,4 % en este trabajo. La fuente industrial tiene prácticamente la misma contribución: 16 y 18 % respectivamente. Y finalmente, la fuente polvo urbano, con el 50 % de contribución, puede comprenderse como la suma de los restantes dos factores del presente trabajo: 16,8 % de la fuente mineral y 34,7 % de los procesos de combustión, incluyendo la quema de biomasa (con S y K como marcadores).

La contribución de sulfato al $PM_{2,5}$ en la ciudad de Córdoba incluye las emisiones de las centrales térmicas y de otras industrias localizadas en la zona sur de la ciudad. Sin embargo, el modelo PMF no pudo discriminar más de una fuente de sulfato. En este sentido cabe aclarar que, la determinación de la contribución de la fuente aerosoles secundarios/procesos de combustión en este trabajo, constituye el límite máximo para el $PM_{2,5}$ de Córdoba. Además, es importante recordar que el paso más subjetivo y menos cuantificable en la aplicación del modelo PMF es la identificación de los factores.

5.4.2. Fracciones: $PM_{0,5-1}$ y $PM_{0,25-0,5}$

En esta sección se presentan los resultados del análisis de la composición elemental para las muestras de las fracciones $PM_{0,25-0,5}$ y $PM_{0,5-1}$ recolectadas entre mayo y agosto de 2011. En la tabla 5.5 se presentan las concentraciones elementales promedio junto con su desviación estándar (ng/m^3) para este período.

Estos resultados, junto con los correspondientes a la fracción $PM_{2,5}$ para estos cuatro meses se presentan en la Figura 5.7. La observación de las concentraciones para $PM_{2,5}$ permite diferenciar aquellos elementos emitidos por procesos mecánicos de aquellos emitidos a través del caño escape de los autos. Los primeros tienen su origen en la resuspensión del material particulado de los caminos (Al, Fe, Si, Ca, Ti) y están concentrados en la fracción gruesa (mayor a $1 \mu m$). Los últimos se forman principalmente dentro del motor y están concentrados en las fracciones más finas. Sin embargo, también existen otros elementos como Mn, Cr, Zn, Ni y Cu, que por su distribución de tamaño parecen tener un doble origen, dentro de los motores y por el desgaste de piezas metálicas.

Desafortunadamente, la configuración para la toma de muestras del impactador Sioutas y el requerimiento de obtener muestras ópticamente finas para la aplicación de SR-XRF, no permitieron el análisis gravimétrico de estas fracciones. Por esta razón, además del hecho de disponer solo de 16 muestras, impidió utilizar el modelo PMF para realizar el análisis de asignación de fuentes para estas fracciones.

En la Figura 5.8 se muestran las concentraciones para algunos metales en las fracciones más pequeñas. Es importante notar que los metales más tóxicos, como Cr,

Especie	PM _{0,25-0,5}		PM _{0,5-1}	
	Promedio (ng/m ³)	SD	Promedio (ng/m ³)	SD
Mg	10	17	25	35
Al	49	60	75	116
Si	170	197	229	353
S	41	31	8	10
K	58	36	31	31
Ca	58	37	68	96
Ti	5	3	8	9
V	0,2	0,5	0,3	0,5
Cr	0,3	0,4	0,02	0,03
Mn	1	1	0,9	0,8
Fe	23	15	35	29
Co	0,02	0,01	0,02	0,01
Ni	0,07	0,09	0,06	0,02
Cu	1,0	0,5	0,5	0,3
Zn	2	3	0,8	0,7

Tabla 5.5: Resultados para el análisis de muestras de PM_{0,25-0,5} y PM_{0,5-1}. En la tabla se muestran las especies analizadas, las concentraciones elementales promedio para todas las muestras y su correspondiente desviación estándar.

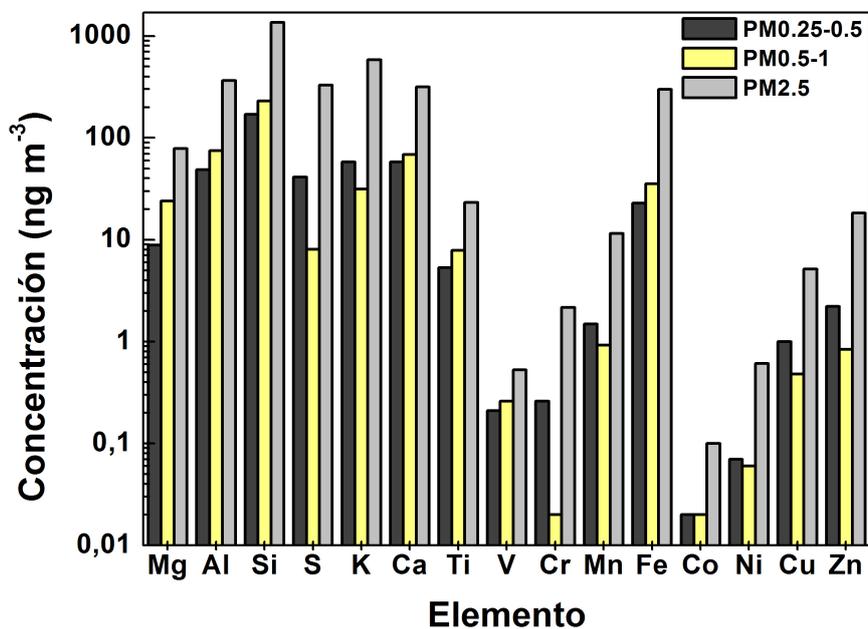


Figura 5.7: Resultados de la composición elemental para las fracciones PM_{2,5}, PM_{0,5-1} y PM_{0,25-0,5} determinadas en este trabajo.

Zn, Ni, Cu y Mn, tienen una importante contribución a la fracción más fina del

material particulado. Cabe mencionar que las concentraciones de V, Mn y Ni son menores que los límites fijados por la Organización Mundial de la Salud (**WHO, 2000**), quienes establecen un límite máximo en aire de 1000 ng/m^3 para V, 150 ng/m^3 para Mn y 25 ng/m^3 para Ni. Para el caso de Cr, es importante aclarar que en la atmósfera puede estar presente como Cr(III) y Cr(VI), de los cuales solo el Cr(VI) puede tener efectos cancerígenos y dañar a los riñones y al corazón. La WHO solo fija un valor límite para esta especie de $0,25 \text{ ng/m}^3$. Los valores reportados en este trabajo corresponden a Cr total.

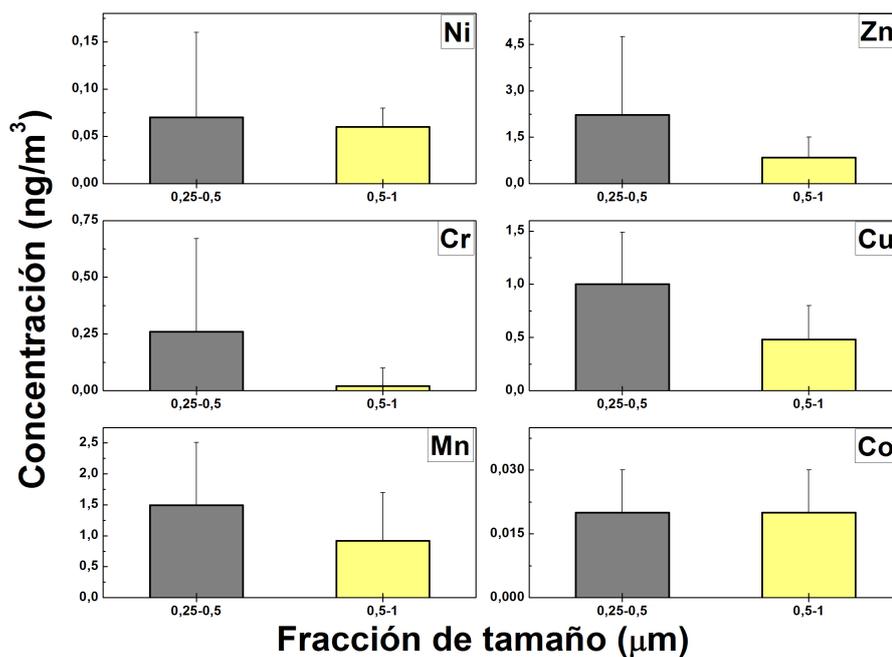


Figura 5.8: Concentraciones elementales de ciertos metales tóxicos para las fracciones $\text{PM}_{0,25-0,5}$ y $\text{PM}_{0,5-1}$ para el sitio de estudio entre mayo y agosto de 2011.

5.4.3. Niveles de concentraciones elementales: comparación con bibliografía

La Tabla 5.6 muestra las concentraciones de los metales de transición determinadas en este trabajo, en comparación con los reportados para otras ciudades.

Como se puede observar, los valores reportados para $\text{PM}_{2,5}$ son comparables con los previamente determinados por **López et al. (2011)** para el mismo sitio. Los niveles de Cr, Cu y Zn reportados por **Dos Santos et al. (2009)** para la ciudad de Buenos Aires superan los determinados en este trabajo. También son superiores los niveles reportados por **Jorquera y Barraza (2012)** y **Artaxo et al. (1999)** para Santiago de Chile. Los autores de ambos trabajos sugieren que la actividad minera podría ser la principal responsable de los niveles elevados de metales en las partículas. Finalmente, los trabajos de **Castanho y Artaxo (2001)** para San Pablo y

PM _{2,5}	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Este trabajo								
Córdoba	0,5	2	11	299	0,1	0,6	5	18
López et al., 2009								
Córdoba	7	3,5	13	345	0,6	2,8	9	28
Dos Santos et al., 2009								
Buenos Aires	-	10,5	9,9	305,2	-	-	36,2	163,7
Jorquera y Barraza, 2013								
Antofagasta	7	-	10	354	-	2	68	60
Jorquera y Barraza, 2012								
Santiago de Chile	0,5	1,7	11,9	244	-	0,4	19,3	46
Castanho y Artaxo, 2001								
San Pablo (i)	11,7	9,6	12,6	532	-	3,9	19	126
San Pablo (v)	8,9	-	6,7	179	-	3,1	5,4	51
Miranda et al., 2012								
San Pablo (v)	1,3	1	6,6	128,3	-	0,9	8,1	53,6
San Pablo (i)	2	2,1	8,2	247,9	-	1,2	13,1	99
Río de Janeiro (v)	4,9	1,8	3,7	56,3	-	3,6	7,7	18,1
Río de Janeiro (i)	3,8	1,8	5	89,5	-	2,2	9,9	30,9
Belo Horizonte (v)	1,5	0,7	25,2	107,9	-	0,8	4,1	12,6
Belo Horizonte (i)	1,6	0,6	49,2	142,6	-	0,8	2,5	16,1
Porto Alegre (v)	0,9	1,3	2,8	60,2	-	0,7	1,9	12,4
Porto Alegre (i)	1,5	12,1	6,2	90,7	-	4,7	5,2	18,7
Curitiba (v)	0,7	0,7	2,1	57,3	-	0,4	2,6	9
Curitiba (i)	0,7	0,8	2,5	82,9	-	0,9	3,8	25,8
Recife (v)	0,4	0,4	1,3	50,7	-	0,3	0,9	8,9
Recife (i)	4	0,5	2,9	74,4	-	0,4	1,8	24,9
Perrone et al., 2013								
Salento	4	4	2	100	-	5	4	-
PM ₁								
Este trabajo								
Córdoba	0,5	0,3	2	58	0,03	0,1	1,5	3
Perrone et al., 2013								
Salento	3	4	1	60	-	3	2	-
Minguillón et al., 2012								
Zürich	0,6	0,8	0,9	-	0,05	-	1	10
Ariola et al., 2006								
Genoa	10	6	5	50	-	7	4	20

Tabla 5.6: Concentración elemental promedio para las fracciones PM_{2,5} y PM_{0,25-1} determinadas en este trabajo, en comparación con los valores para PM_{2,5} y PM₁ reportados para otras ciudades del mundo.

Miranda et al. (2012) para otras seis ciudades de Brasil, reportaron niveles de metales similares a los de este trabajo.

No se encontró en bibliografía datos para PM_{0,25-0,5} y PM_{0,5-1} para otras ciudades de Argentina ni de América del Sur. Por ello, las concentraciones promedio de los metales de transición para PM_{0,25-0,5} y PM_{0,5-1} fueron sumadas, determinando de esta forma la fracción PM_{0,25-1}, que fue comparada con las concentraciones reportadas para PM₁ para diferentes ciudades de Europa. Específicamente, se seleccionaron tres sitios: una zona industrial pequeña (**Perrone et al., 2013**), una ciudad altamente contaminada (**Ariola et al., 2006**) y un sitio de referencia en Suiza (**Minguillón et al., 2012**). El hecho de que los niveles en Córdoba sean comparables con los encontrados en Suiza y en Italia demuestran cuán complejo es el sistema considerando las variables meteorológicas, la dinámica de las masas de aire, la ubicación geográfica y las fuentes locales y regionales.

A pesar de que el contenido de PM₁ no está regulado todavía, representa una fracción significativa del PM₁₀ y del PM_{2,5} de las zonas urbanas e industriales (**Ariola**

et al., 2006). Además, ciertos elementos están concentrados en esta fracción del material particulado, hecho que lo transforma en un potencial peligro para la salud humana y favorece su transporte a largas distancias, al tratarse de partículas submicrométricas (Moreno et al., 2011).

5.5. Conclusiones parciales

En este capítulo se analizó la composición elemental global de muestras de material particulado recolectadas en la ciudad de Córdoba en tres fracciones: $PM_{2,5}$, $PM_{0,25-0,5}$ y $PM_{0,5-1}$, utilizando la fluorescencia de rayos X con fuente de radiación sincrotrón. Las concentraciones elementales para $PM_{2,5}$ obtenidas en este trabajo son comparables con aquellas encontradas en 2009 para el mismo sitio y a los niveles encontrados en Buenos Aires y en otras ciudades del mundo.

A las muestras de $PM_{2,5}$ se les aplicó el modelo de receptores PMF para determinar sus fuentes principales. A partir de ello fueron identificadas cuatro fuentes, cuyas concentraciones en masa fueron: tráfico (13 ± 2), aerosoles secundarios/procesos de combustión (15 ± 1), mineral (7 ± 2) e industrial (8 ± 1) $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Es importante señalar que el proceso de asignación de fuentes se vio limitado por la falta de determinación de carbono, que sería necesario para poder realizar el balance de masa.

Por otra parte, mediante el análisis de las concentraciones para los metales más tóxicos encontradas en las dos fracciones más pequeñas, se encontró que los mismos tienen una importante contribución en la fracción más fina del material particulado. Por ello, la identificación de las fuentes de los aerosoles y de sus componentes es crítica a la hora de definir los riesgos específicos para la salud.

Referencias

Achad, M., López, M.L., Palancar, G.G., Toselli, B.M. *Retrieving the relative contribution of aerosol types from single particle analysis and radiation measurements and calculations: a comparison of two independent approaches*. Journal of Aerosol Science 64, 11-23. (2013).

Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Peya, J., Perez, N., Hopke, P.K. *Quantifying road dust resuspension in urban environment by multilinear engine: a comparison with PMF2*. Atmospheric Environment 43, 2770-2780. (2009).

Ariola, V., D'Alessandro, A., Lucarelli, F., Marcazzan, G., Mazzei, F., Nava, S., Garcia-Orellana, I., Prati, P., Valli, G., Vecchi, R., Zucchiatti, A. *Elemental characterization of PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ in the town of Genoa (Italy)*. Chemosphere 62, 226-232. (2006).

Artaxo, P., Oyola, P., Martinez, R. *Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 150, 409-416. (1999).

Belis, C.A., Karagulian, F., Larsen, B.R., Hopke, P.K. *Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe*. Atmospheric Environment 69, 94-108. (2013).

Bukowiecki, N., Peter, L., Zwicky, C.N., Furger, M., Richard, A., Falkenberg, G., Rickers, K., Grolimund, D., Borca, C., Hill, M., Gehrig, R., Baltensperger, U. *X-ray Fluorescence spectrometry for high throughput analysis of atmospheric aerosol samples: the benefits of synchrotron X-rays*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 63, 929-938. (2008).

Calvo, A.I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A.M., Fraile, R. *Research on aerosol sources and chemical composition: past, current and emerging issues*. Atmospheric Research 120-121, 1-28. (2013).

Castanho, A.D.A., Artaxo, P. *Wintertime and summertime Sao Paulo aerosol source apportionment study*. Atmospheric Environment 35, 4889-4902. (2001).

Cheng, Y., Zou, S.C., Lee, S.C., Chow, J.C., Ho, K.F., Watson, J.G., Han, Y.M., Zhang, R.J., Zhang, F., Yau, P.S., Huang, Y., Bai, Y., Wu, W.J. *Characteristics and source apportionment of PM₁ emissions at a roadside station*. Journal of Hazardous Materials 195, 82-91. (2011).

D'Angiola, A., Dawidowski, L.E., Gómez, D., Osses, M. *On-road traffic emissions in a megacity*. Atmospheric Environment 44, 483-493. (2010).

Díaz, R.V., López-Monroy, J., Miranda, J., Espinosa, A.A. *PIXE and XRF analysis of atmospheric aerosols from a site in the West area of Mexico City*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. (2013).

Dos Santos, M., Gómez, D., Dawidowski, L., Gautier, E., Smichowski, P. *Determination of water-soluble and insoluble compounds in size classified airborne*

particulate matter. Microchemical Journal 91, 133-139. (2009).

Fujiwara, F., Jiménez Rebagliati, R., Dawidowski, L., Gómez, D., Polla, G., Pereyra, V., Smichowski, P. *Spatial and chemical patterns of size fractionated road dust collected in a megacity*. Atmospheric Environment 45, 1497-1505. (2011).

Hopke, P. *An introduction to receptor modeling*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 10, 21-43. (1991).

Hopke, P. *Recent developments in receptor modeling*. Journal of Chemometrics 17, 255-265. (2003).

Jorquera, H., Barraza, F. *Source apportionment of ambient $PM_{2.5}$ in Santiago, Chile: 1999 and 2004 results*. Science of the Total Environment 435-436, 418-429. (2012).

Jorquera, H., Barraza, F. *Source apportionment of PM_{10} and $PM_{2.5}$ in a desert region in northern Chile*. Science of the Total Environment 444, 327-335. (2013).

López, M.L., Ceppi, S., Palancar, G.G., Olcese, L.E., Tirao, G., Toselli, B.M. *Elemental concentration and source identification of PM_{10} and $PM_{2.5}$ by SR-XRF in Córdoba City, Argentina*. Atmospheric Environment 45, 5450-5457. (2011).

Minguillón, M.C., Querol, X., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H. *Fine and coarse PM composition and sources in rural and urban sites in Switzerland: local or regional pollution*. Science of the Total Environment 427-428, 191-202. (2012).

Miranda, R.M., Andrade, M.F., Fornaro, A., Astolfo, R., de Andre, P.A., Saldiva, P. *Urban air pollution: a representative survey of PM 2.5 mass concentrations in six Brazilian cities*. Air Quality, Atmosphere and Health 5, 63-77. (2012).

Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Reche, C., Cusack, M., Amato, F., Pandolfi, M., Pey, J., Richard, A., Prévôt, A.S.H., Furger, M., Gibbons, W. *Variations in time and space of trace metal aerosol concentrations in urban areas and their surroundings*. Atmospheric Chemistry and Physics 11, 9415-9439. (2011).

Ogulei, D., Hopke, P.K., Zhou, L.M., Paatero, P., Park, S.S., Ondov, J. *Receptor modeling for multiple time resolved species: the baltimore Supersite*. Atmospheric Environment 39, 3751-3762. (2005).

Paatero, P., Hopke, P.K., Begum, B.A., Biswas, S.K. *A graphical diagnostic method for assessing the rotation in factor analytical models of atmospheric pollution*. Atmospheric Environment 39, 193-201. (2005).

Paatero, P., Eberly, S., Brown, S.G., Norris, G.A. *Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions*. Atmospheric Measurement Techniques 7, 781-797. (2014).

Panne, U., Neuhauser, R.E., Theisen, M., Fink, H., Niessner, R. *Analysis of heavy metal aerosols on filters by laser-induced plasma spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 56, 839-850. (2001).

Perrone, M.R., Becagli, S., Garcia Orza, J.A., Vecchi, R., Dinoi, A., Udisti, R.,

Cabello, M. *The impact of long range transport on PM_1 and $PM_{2,5}$ at a central mediterranean site*. Atmospheric Environment 71, 176-186. (2013).

Reff, A., Eberly, S.I., Bhave, P.V. *Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization: review of existing methods*. Journal of the Air and Waste Management Association 57 (2), 146-154. (2007).

Reich, S., Robledo, F., Gómez, D., Smichowski, P. *Air pollutions sources of PM_{10} in Buenos Aires city*. Environmental Monitoring and Assessment 155, 191-204. (2009).

Rudnick, R.L., Gao, S. *Composition of the continental crust*. In: The Crust: Treatise on Geochemistry, 3.01. Elsevier Science, 1-57. (2006).

Thorpe, A., Harrison, R.M. *Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review*. Science of the Total Environment 400, 270-282. (2008).

Van Espen, P., Nullens, H., Adams, F. *A computer analysis of X-ray Fluorescence spectra*. Nuclear Instruments and Methods 142, 243-250. (1977).

Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wahlin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzenberger, R. *Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results*. Journal of Aerosol Science 39, 827-849. (2008).

Vecchi, R., Chiari, M., D'Alessandro, A., Fermo, P., Lucarelli, F., Mazzei, F., Nava, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Silvani, F., Valli, G. *A mass closure and PMF source apportionment study on the sub-micron sized aerosol fraction at urban sites in Italy*. Atmospheric Environment 42, 2240-2253. (2008).

World Health Organization. *Air Quality Guidelines for Europe, second edition*. WHO Regional Publications. European series; No. 91. (2000).

Zhao, W., Hopke, P.K. *Source investigation for ambient $PM_{2,5}$ in Indianapolis*. Aerosol Science and Technology 40, 898-909. (2006).

Capítulo 6

Aerosoles: interacción con la radiación UV

Resumen: Los aerosoles tienen un efecto de atenuación de la radiación UV-B. Con la finalidad de caracterizar a los aerosoles presentes en la ciudad de Córdoba a través de una metodología indirecta, es decir, sin realizar un análisis químico de los mismos, en este capítulo se plantea analizar el efecto de los aerosoles sobre la irradiancia UV-B medida en superficie, y de esta manera poder determinar la contribución de las diferentes clases de los mismos.

Para ello, se compararon los valores de irradiancia UV-B medida en superficie con los de la irradiancia UV-B modelada con diferentes clases de aerosoles. Los cálculos de modelado fueron realizados utilizando el modelo SBDART (Santa Barbara DISORT Atmospheric Radiative Transfer model), al cual fueron incorporados los perfiles de aerosoles *urbano* y *rural*. De esta forma, las clases de aerosoles que afectan a la ciudad, junto a sus contribuciones, fueron determinadas.

Estos resultados fueron comparados con los obtenidos a partir del análisis químico de las muestras de aerosoles (Capítulo 4), obteniendo un muy buen acuerdo.

6.1. Introducción y antecedentes

Como se explicó en el Capítulo 2, la absorción y la dispersión de la radiación solar de onda corta por parte de los aerosoles tiene un gran efecto sobre el balance radiativo de la Tierra. Por ello que se los considera uno de los factores influyentes de mayor importancia en el cambio climático (**Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007**).

A pesar del gran número de estudios sobre las propiedades radiativas de los aerosoles, su efecto neto aun se desconoce y representa uno de los mayores desafíos para la comprensión del comportamiento climático de la Tierra (**Bond y Bergstrom, 2006**). Generalmente, la absorción y la dispersión de la radiación resultan en la atenuación de la componente directa de la radiación y el incremento moderado de la

componente difusa, resultando en neto en una disminución global de la irradiancia UV que alcanza la superficie terrestre (**Dickerson et al., 1997**). Si bien el efecto de los aerosoles sobre la radiación es pequeño en comparación con el de las nubes (**López et al., 2009**), debe ser tenido en cuenta, principalmente en las zonas urbanas e industriales (**Eltbaakh et al., 2012**).

Los aerosoles presentan formas, tamaños, estructuras y constituyentes químicos muy diversos. La misma diversidad se observa respecto a sus propiedades ópticas, por lo que su estudio resulta una tarea muy compleja.

Para manejar esta complejidad, el estudio de los aerosoles comprende diversas metodologías, técnicas y aproximaciones. Como se explicó en el Capítulo 1, los modelos de transferencia radiativa constituyen una herramienta muy importante para el análisis del efecto de los aerosoles sobre la radiación. Para poder incluirlos en tales modelos, es necesario conocer algunas de sus propiedades ópticas, ya que de ellas depende la magnitud en que los aerosoles absorben o dispersan la radiación. Entre las propiedades ópticas más utilizadas (parámetros básicos para el modelado de la irradiancia), se incluyen el paso óptico, el coeficiente de Ångström, el albedo de dispersión simple y el factor de asimetría. Entre los modelos de transferencia radiativa más utilizados, el Santa Barbara DISORT Atmospheric Radiative Transfer (SBDART) model ha sido ampliamente reconocido por la comunidad científica y utilizado con diferentes finalidades (por ejemplo, **Alam et al., 2011**; **Kaskaoutis et al., 2013**).

Para determinar las propiedades ópticas de los aerosoles se utilizan diferentes procedimientos basados en su interacción con la radiación (**Giles et al., 2012**). Generalmente, se basan en la medición experimental y el modelado de la radiación. Las mediciones experimentales pueden ser realizadas en superficie (**Srivastava et al., 2012**) o desde diferentes plataformas, por ejemplo, desde globos aerostáticos (**de Roode et al., 2001**), parapentes (**Junkermann, 1994**), globos estratosféricos (**Madronich et al., 1985**), aviones de ala fija (**Palancar et al., 2011**), y satélites (**Kaskaoutis et al., 2011**). Las propiedades ópticas determinadas desde aviones de ala fija y satélites son validadas, generalmente, con mediciones en superficie (**Aaltonen et al., 2012**; **Estellés et al., 2012**).

Numerosos trabajos analizan la composición química y otras propiedades microfísicas de los aerosoles; otros estudian las propiedades ópticas de los mismos. La posibilidad de encontrar una correlación entre estas dos piezas independientes de información sería muy interesante, y algunos autores han hecho avances en este sentido. Por ejemplo, **Andreae et al. (2008)** relacionó los resultados de la determinación del albedo de dispersión simple de los aerosoles con los de su composición química; **Che et al. (2009)** estudiaron la relación entre que existe entre el paso óptico y el exponente de Ångström de los aerosoles con su composición química y su morfología. **Dumka et al. (2011)** relacionaron el perfil en altura del paso óptico espectral con la concentración de carbono negro y la concentración total de aerosoles medidos a diferentes alturas.

En la ciudad de Córdoba, el efecto de los aerosoles sobre la radiación ya ha sido objeto de anteriores estudios en el grupo de investigación. **Palancar y Toselli (2002)** encontraron que la presencia de aerosoles puede causar una disminución de la radiación en la región UV de hasta un 40 %, mientras que sobre la misma para la radiación total fue de alrededor del 20 %. Este comportamiento fue explicado debido

a la absorción de la radiación difusa en la región UV. Sin embargo, al no contar con una caracterización de los aerosoles no fue posible determinar causas más específicas para este comportamiento. En el trabajo de **Palancar y Toselli (2004)** se analizó el efecto de los aerosoles y de otros contaminantes troposféricos sobre los niveles de radiación UV-B superficial. Para ello se comparó la irradiancia UV-B medida experimentalmente durante días con alta carga de aerosoles con la radiación modelada con el modelo TUV 4.1 para días con cielo limpio y despejado, encontrando diferencias de hasta el 32 % en algunos casos. El trabajo de **Andrada et al. (2008)** analizó la influencia de las propiedades ópticas de los aerosoles en la reducción de la radiación UV-B en superficie, utilizando el modelo TUV 4.1.

6.2. Objetivos

■ Objetivo general:

El principal objetivo de este capítulo es caracterizar los aerosoles presentes en Córdoba y determinar sus contribuciones relativas, en base a sus efectos de atenuación de la irradiancia UV-B medida en superficie.

■ Objetivos particulares:

- Validar el modelo de transferencia radiativa Santa Barbara DISORT Atmospheric Radiative Transfer Model (SBDART), frente a un modelo conocido.
- Determinar las clases de los aerosoles en el sitio de estudio, en base a su conocimiento previo (meteorología, localización geográfica, fuentes).
- Modelar la irradiancia UV-B considerando diferentes proporciones de los perfiles de aerosoles seleccionados.
- Determinar la mezcla de aerosoles que mejor reproduce las medidas de irradiancia experimentales.
- Comparar los resultados con los obtenidos previamente, a partir del análisis directo de las muestras de aerosoles, presentados en el Capítulo 4.

6.3. Metodología

En este capítulo se hizo uso de mediciones experimentales de irradiancia UV-B, la base de datos AERONET (AErosol RObotic NETwork) y el modelo de transferencia radiativa SBDART (Santa Barbara DISORT Atmospheric Radiative Transfer). Las mediciones de irradiancia UV-B utilizadas forman parte de un registro importante con el que cuenta el grupo de investigación, desde el año 1998. Por ello, en este trabajo se conservó el sitio de medición de los radiómetros, para que las mediciones anteriores puedan ser comparadas con las actuales y permitan reforzar estadísticamente las conclusiones a las que se arriba en este trabajo.

6.3.1. Mediciones de irradiancia

Las mediciones de la irradiancia UV-B fueron realizadas utilizando un radiómetro de banda ancha YES (*Yankee Environmental System Inc.*) modelo UVB-1, que mide la irradiancia UV-B global en el intervalo 280-315 nm. Adicionalmente, se realizaron mediciones de la irradiancia global total, en el intervalo 300-3000 nm, para lo que se utilizó un radiómetro YES modelo TSP-700. Ambos equipos fueron calibrados en fábrica.

Las condiciones del cielo fueron revisadas periódicamente por observadores directos. Sin embargo, la presencia de nubes fue doblemente chequeada a partir de las mediciones de la irradiancia total, ya que la irradiancia en las regiones infrarrojo y visible son más sensibles a la presencia de nubes.

Los dos radiómetros fueron colocados en un patio de cemento, en un espacio abierto en el predio de la Ciudad Universitaria, sobre dos trípodes de aproximadamente 1,5 m de altura, con el fin de minimizar la radiación difusa proveniente de la dispersión de la radiación por otros objetos. Otros detalles del sitio ya han sido brindados en los capítulos anteriores.

Dado que la respuesta de los equipos disminuye con el ángulo de cenit (SZA), en este trabajo no fueron utilizadas las mediciones SZA superiores a 70°. Asimismo, esta limitación también se justifica por la baja precisión de los modelos a tales SZA. Las mediciones fueron almacenadas cada 30 segundos en un sistema de adquisición de datos, siendo dicho intervalo suficiente para identificar las alteraciones de la irradiancia producidas por las nubes. Las medidas fueron almacenadas, en general, entre las 10 y las 18 hs aproximadamente, de forma tal de incluir únicamente los SZA menores a 70°. De todas formas, el intervalo de tiempo fue variable a lo largo del año. Así, en invierno, cuando la posición del sol se encuentra más alejada respecto a la vertical, los SZA menores a 70° se encuentran en intervalos de tiempo que van entre las 10 y las 16:30 hs. Por el contrario, en verano, el intervalo de tiempo en el que se encuentran dichos SZA incrementa, entre las 8 y las 19 hs.

La señal medida por los radiómetros tiene unidades de voltaje. La conversión a unidades de W/m^2 se realizó a través de la siguiente ecuación:

$$E_m = \frac{E_v 1000}{2,42}, \quad (6.1)$$

siendo E_m la irradiancia experimental en W/m^2 , E_v el voltaje medido por los radiómetros, 1000 un factor de corrección de unidades y 2,42 el coeficiente de calibración del instrumento.

6.3.2. Estimación de la Irradiancia Total Global

La irradiancia global total medida con el radiómetro YES TSP-700 fue comparada con los valores de irradiancia estimados empleando la relación de **Kasten y Czeplak (1980)**. Dicha estimación permite conocer la irradiancia global total correspondiente a días con cielo limpio y despejado a través de su dependencia con el SZA, que se expresa en la siguiente ecuación:

$$E_e = \alpha_1 \cos(\theta) + \alpha_2, \quad (6.2)$$

donde E_e es la irradiancia global total estimada en unidades de W/m^2 , α_1 y α_2 son coeficientes empíricos y θ es el SZA. De esta manera, para cualquier SZA se puede estimar un valor de irradiancia global total suponiendo un día completamente limpio y despejado.

Los coeficientes α_1 y α_2 se determinan empíricamente a partir de las mediciones del radiómetro YES TSP-700, y constituyen la pendiente y la ordenada al origen del gráfico de la irradiancia global total medida en función del coseno del SZA. Para construir estos gráficos se utilizaron 36 días despejados de diferentes meses del año, correspondientes al período 2010-2013. Los parámetros α_1 y α_2 obtenidos fueron 1066,1 y -112,7, respectivamente, y no mostraron diferencias significativas con los obtenidos para el período 2000-2008.

La Figura 6.1 muestra el acuerdo entre las mediciones experimentales (línea de color negro) y los valores estimados (línea de color violeta) de la irradiancia global total para el día 5 de noviembre de 2013. La dispersión de los valores experimentales observada principalmente al mediodía solar se debe al efecto de la presencia de algunas nubes.

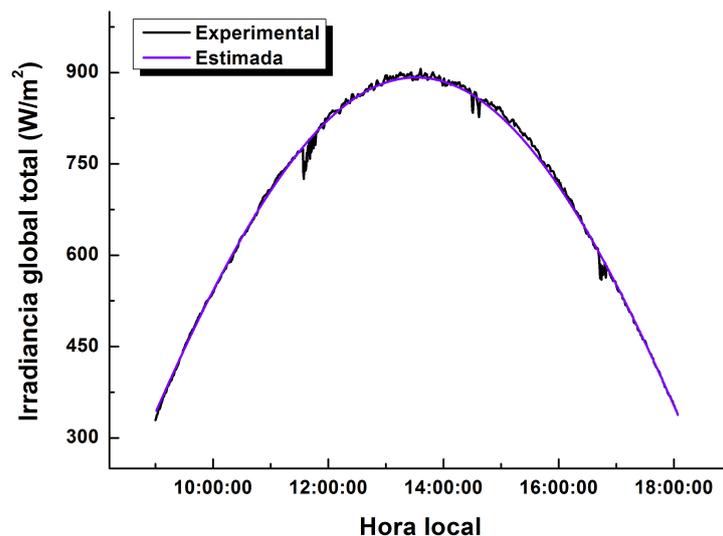


Figura 6.1: Irradiancia global total experimental (línea negra) y estimada (línea violeta) para el día 5/11/2013.

6.3.3. Modelado de la irradiancia UV-B

6.3.3.1. Modelo TUV 4.1

Para llevar a cabo los cálculos de irradiancia UV-B siempre se ha utilizado en el grupo de investigación el modelo de transferencia radiativa TUV en su versión 4.1 (Madronich, 1987). La optimización de sus parámetros de entrada, realizada por Palancar (2003), fue conservada.

Se utilizó una grilla de longitudes de onda entre 280-315 nm, construida en intervalos

de 1 nm. El albedo superficial fue considerado independiente de la longitud de onda (ya que en la región del UV este parámetro se mantiene prácticamente constante), con un valor de 0,05 durante todo el año (aproximado, considerando las superficies que rodean el sitio de medición). Los valores de irradiancia extraterrestre fueron seleccionados del trabajo de **Van Hoosier et al. (1987)** y **Neckel y Labs (1984)**. Los niveles de los contaminantes troposféricos gaseosos en la ciudad de Córdoba, en particular O₃, SO₂ y NO₂, no son suficientes para modificar significativamente la radiación UV (**Olcese y Toselli, 2002**), por lo que no fueron considerados en los cálculos. Si fue incorporado al modelo el valor de la columna total de ozono. Otro parámetro requerido por el modelo es el número de *streams* o cuadraturas con las que el modelo realizará los cálculos. En general, cuanto mayor sea el número de cuadraturas, más exacto será el resultado, pero demandará mayor tiempo computacional para obtenerlo. El valor de 8-*streams* resultó óptimo considerando la calidad de los datos obtenidos y el tiempo computacional requerido. El modelo también permite la incorporación de nubes y aerosoles a través de tres de sus parámetros ópticos: paso óptico, albedo de dispersión simple y factor de asimetría.

En este capítulo, el modelo TUV 4.1 se utiliza únicamente con el fin de validar el modelo SBDART 2.0, con el que serán realizados todos los cálculos de irradiancia UV-B. Esto se debe a que el modelo SBDART, en contraposición al modelo TUV, tiene incluidos los perfiles de diferentes clases aerosoles. De esta forma, conociendo solamente las clases de aerosoles presentes en el sitio, es posible realizar cálculos de irradiancia UV-B, sin la necesidad de conocer sus propiedades ópticas. Una explicación más detallada de este modelo se incluye en la siguiente sección.

6.3.3.2. Modelo SBDART 2.0

El modelo SBDART (**Ricchiazzi et al., 1998**) es conocido por su exactitud y eficiencia computacional para resolver las ecuaciones de transferencia radiativa. Su código fuente está basado en el enfoque discreto ordenado (DISORT) para una atmósfera verticalmente no-homogénea, no-isotérmica y plano paralela.

La configuración de los parámetros para el modelo SBDART fue basada en la correspondiente al modelo TUV. La grilla de longitudes de onda fue de 280-315 nm, con una resolución de 1 nm; el albedo superficial fue considerado independiente de la longitud de onda, con un valor constante de 0,05 a lo largo del año. Los niveles de O₃, SO₂ y NO₂ troposféricos no fueron considerados, pero si fue incorporado el valor de la columna total de ozono. Se consideraron los perfiles atmosféricos para invierno y verano en las latitudes medias, y todos los cálculos fueron realizados para SZA menores a 70°.

El modelo SBDART permite incorporar aerosoles troposféricos a las simulaciones a través de los perfiles de diferentes clases aerosoles que contiene el modelo por defecto: urbanos, rurales, marítimos, continentales y un perfil a definir por el usuario. Las diferencias entre ellos se basan en la variación de sus propiedades ópticas con la longitud de onda y en su dependencia con la humedad relativa superficial, y se encuentran bien detallados en el trabajo de **Shettle y Fenn (1979)**. En base al conocimiento del sitio, el usuario puede especificar la/s clase/s de aerosoles con los que ejecutará el modelo.

En función de la localización geográfica de la ciudad de Córdoba, en la región central del país, y de los estudios previos, se consideró que el sitio se ve afectado solamente por aerosoles urbanos y rurales. Por ello, las simulaciones fueron realizadas considerando dichos perfiles. Los valores de los parámetros ópticos de los mismos, a 300 nm y a 0% de humedad relativa son: para el perfil urbano, $\omega=0,639$, y $g=0,718$, mientras que para el perfil rural: $\omega=0,932$, y $g=0,679$ (Shettle y Fenn, 1979). El valor del paso óptico fue provisto por AERONET, y se consideró su variación horaria, al igual que la variación horaria de la humedad relativa, a fines de que los cálculos resulten más correctos.

En la Figura 6.2 se muestra el acuerdo entre los modelos SBDART y TUV para diferentes SZA del día 21 de diciembre de 2010, en el cual se observó una diferencia en promedio menor al 3%. Este día fue seleccionado al ser el que presenta el mínimo valor de SZA al mediodía solar, y las condiciones de los cálculos corresponden a un día con cielo limpio y despejado.

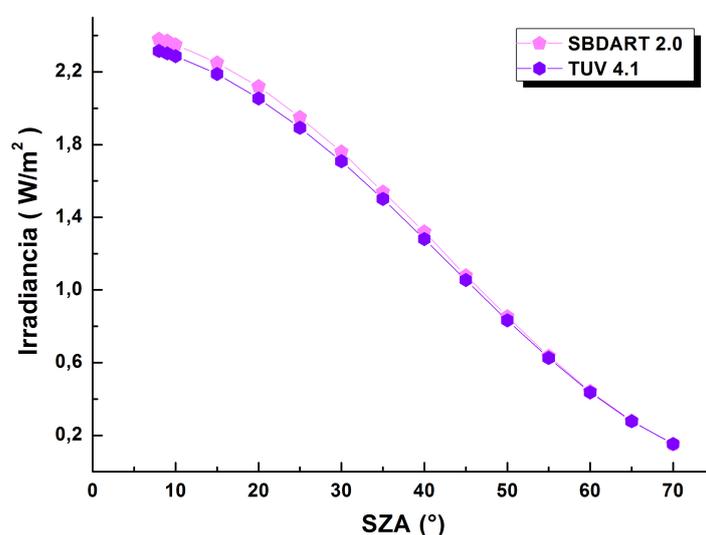


Figura 6.2: Validación del modelo SBDART frente al modelo TUV. En la figura se muestra la irradiancia UV-B calculada con cada modelo para el día 21/12/2010.

Como se mencionó anteriormente, las simulaciones de la irradiancia fueron realizadas considerando los perfiles de aerosoles urbano y rural. Como solo uno de ellos puede ser incorporado en cada simulación, para poder evaluar el efecto de la mezcla real de los aerosoles presentes en Córdoba se consideró a la irradiancia como una combinación lineal de la irradiancia modelada considerando el perfil urbano (IU) y la modelada considerando el perfil rural (IR), como se muestra en la Ecuación 6.3:

$$I_M = CU \times IU + CR \times IR \quad (6.3)$$

donde I_M es la irradiancia calculada considerando una mezcla de aerosoles urbanos y rurales, y CU y CR son las fracciones de aerosoles urbanos y rurales, respectivamente ($CU + CR = 1$).

La mejor combinación de perfiles (CU y CR), o lo que es lo mismo, los porcentajes de aerosoles urbanos y rurales, son seleccionados a partir de la obtención de la diferencia mínima respecto a los valores experimentales. Para determinar esta diferencia, en este trabajo se utilizó el valor absoluto de los errores relativos, expresados en porcentaje:

$$error = \left(\frac{|I_M - I_E|}{I_E} \right) \times 100 \% \quad (6.4)$$

donde I_E representa la irradiancia experimental.

Cabe notar que, una vez seleccionado el tipo de aerosol que representa la principal contribución (ej., marítimo, rural, urbano y continental), cualquier modelo puede ser utilizado para construir la combinación lineal que mejor reproduce los valores experimentales.

6.3.4. Datos meteorológicos

Teniendo en cuenta la relación entre las mediciones de irradiancia con algunas variables meteorológicas, como la visibilidad, humedad relativa, temperatura, presión atmosférica y velocidad y dirección de los vientos, estas fueron registradas durante todos los días en los que se realizaron mediciones de irradiancia. Los datos fueron obtenidos de la Estación Meteorológica Córdoba Observatorio dependiente del Servicio Meteorológico Nacional, que diariamente los actualiza en su página web (<http://www.smn.gov.ar>).

6.3.5. TOMS

Los valores de la columna total de ozono fueron obtenidos del TOMS (*Total Ozone Mapping Spectrometer*), un instrumento a bordo del satélite *Earth Probe*. Estos datos son provistos por el *Ozone Processing Team of the Goddard Space Flight Center of the National Aeronautic and Space Administration* (NASA, Estados Unidos) (<http://jwocky.gsfc.nasa.gov/>). Este instrumento registra un único valor diario para la ciudad de Córdoba.

Palancar y Toselli (2002) analizaron los datos del TOMS entre los años 1991-2002. A partir de las pequeñas variaciones entre los valores de la columna total de O_3 para dos días consecutivos, se determinó la validez de suponer que la misma se mantiene constante a lo largo del día, e incorporar como dato de entrada al modelo el único dato del que se dispone.

Los valores de la columna total de O_3 varían a lo largo del año, como se puede observar en la Figura 6.3, en la cual se muestran los valores, en Unidades Dobson (UD), para el año 2000. Similar variación se observa durante los años restantes.

Cabe notar que los valores máximos se presentan entre los meses de agosto y septiembre, mientras que los mínimos se presentan principalmente entre enero y febrero. En la Figura 6.4 se muestra la distribución de frecuencias de los valores de O_3 para el período 1998-2013. En ella puede observarse que el intervalo más probable de valores de O_3 es 260-280 UD.

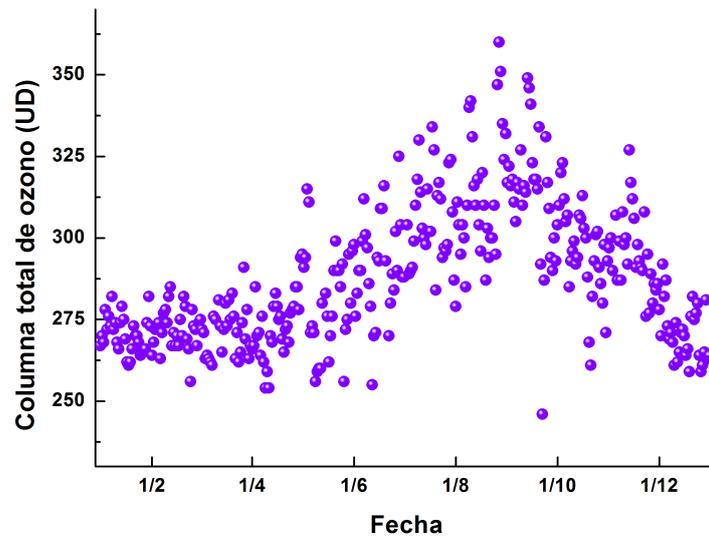


Figura 6.3: Variación de los valores de la columna total de ozono (UD) para el año 2000. Los datos corresponden a la ciudad de Córdoba y fueron provistos por el TOMS.

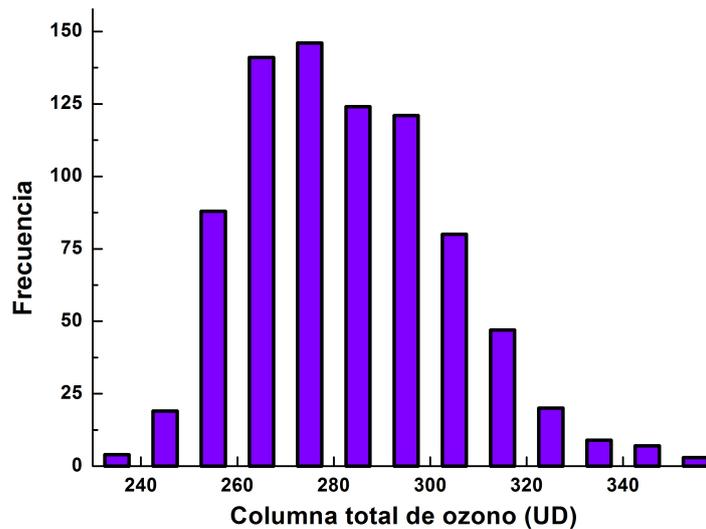


Figura 6.4: Histograma de frecuencias para los valores de la columna total de ozono (UD) para el período 1998-2013 para la ciudad de Córdoba.

6.3.6. AERONET

El desarrollo de la robótica ha permitido la implementación de una red internacional federada de monitoreo de aerosoles denominada AERONET (AErosol RObotic NETwork). Es coordinada por el *Goddard Space Flight Center* perteneciente a la NASA, y representa uno de los mayores esfuerzos de la comunidad científica para

reducir las incertidumbres en las estimaciones de los parámetros de los aerosoles (**Holben et al., 1998**). Las propiedades de los aerosoles se determinan a partir de las mediciones de fotómetros solares CIMEL ubicados en las más de 600 estaciones de monitoreo que mantiene AERONET en todo el mundo. En la Figura 6.5 se puede observar la distribución geográfica de las mismas.

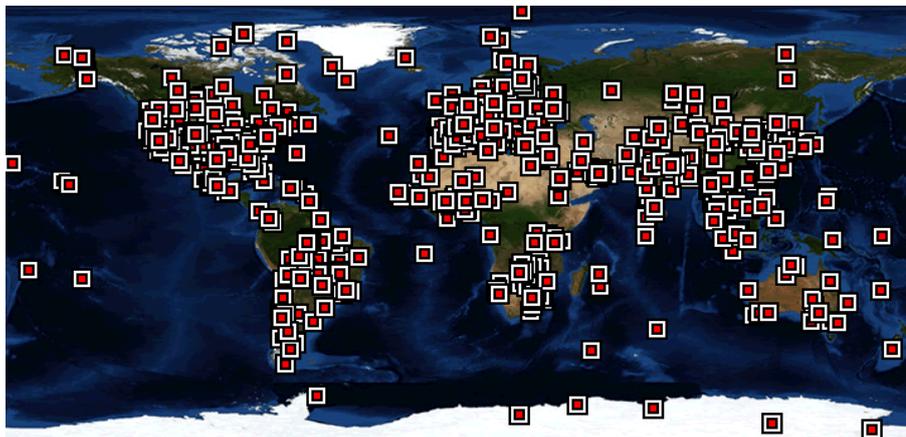


Figura 6.5: Distribución de las estaciones de AERONET alrededor del mundo.

Una de las estaciones de monitoreo se mantuvo operativa entre los años 1999 y 2010 en la provincia de Córdoba, en el *Centro Espacial Teófilo Tabanera* (CETT) en Falda del Carmen, localizada a una distancia de aproximadamente 30 km de la ciudad de Córdoba.

El fotómetro solar CIMEL mide la radiación en siete bandas de longitud de onda: 340, 380, 440, 500, 670, 870 y 1020 nm. A partir de estas mediciones directas del fotómetro, se determinan diferentes parámetros de los aerosoles, entre ellos el exponente de Ångström y el paso óptico. La aplicación de diferentes algoritmos sobre las mediciones directas permite obtener los denominados productos de inversión. Entre estos últimos se encuentran la distribución de tamaño de los aerosoles, el índice de refracción, el radio efectivo, el radio medio, el paso óptico de absorción y de extinción, el albedo de dispersión simple, el factor de asimetría y el flujo espectral.

Una descripción completa de los instrumentos de medición y del procedimiento de adquisición de los datos se detalla en los trabajos de **Holben et al. (1998, 2001)**, mientras que una evaluación de la exactitud de los datos obtenidos por AERONET puede encontrarse en el trabajo de **Dubovik et al. (2000)**.

Los parámetros de los aerosoles determinados por AERONET pueden ser descargados desde su sitio web (<http://aeronet.gsfc.nasa.gov>) y se presentan en tres niveles de calidad:

- Nivel 1: es el nivel de menor calidad. Las mediciones a partir de las cuales se informan los parámetros de los aerosoles no tienen ningún tipo de control, corrección o verificación.

- Nivel 1,5: la presencia de las nubes ha sido automáticamente eliminada de las mediciones. Sin embargo, sobre los datos de este nivel, aún no se ha aplicado una calibración final, motivo por el cual su calidad no está garantizada.
- Nivel 2: corresponde a los datos de mayor calidad, determinados a partir de mediciones verificadas y controladas, en las que la presencia de las nubes ha sido eliminada automáticamente e inspeccionada manualmente.

En este trabajo se utilizaron los datos brindados por la estación de AERONET CETT. Dada la proximidad de esta estación con la ciudad de Córdoba, se considera que, exceptuando algunas situaciones particulares, los aerosoles que se presentan en ambos sitios tienen características similares. Los datos de AOD utilizados fueron de nivel 2. Debido a que el valor de AOD requerido por el modelo SBDART es el correspondiente a 550 nm, una longitud de onda no provista por AERONET, los valores de AOD disponibles para cada día, para cada longitud de onda, fueron ajustados a través de la siguiente ecuación (Ecuación de Ångström):

$$AOD(\lambda) = \beta \lambda^{-\alpha} \quad (6.5)$$

donde α y β son los parámetros de ajuste. Los coeficientes de correlación fueron en todos los casos mayores a 0,97. Así se determinaron los valores de AOD a 550 nm, para cada día y hora.

6.3.7. HYSPLIT

El modelo HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) es uno de los modelos de dispersión más utilizados. Permite realizar simulaciones, desde simples trayectorias de parcelas de aire hasta simulaciones más complejas de dispersión y deposición de contaminantes.

El desarrollo inicial surgió como resultado del esfuerzo conjunto entre el NOAA (Administración Nacional de Océanos y Atmósfera) y la Oficina de Meteorología de Australia. El modelo ha evolucionado desde su creación, gracias a las actualizaciones aportadas por diferentes colaboradores. Algunas de las nuevas funciones incluyen mejoras en los algoritmos de advección, actualizaciones en las ecuaciones de estabilidad y dispersión, mejoras en la interfaz gráfica para el usuario, y la opción de incluir módulos para transformaciones químicas. Sin los módulos adicionales de dispersión, Hysplit computa la advección de una única partícula de contaminante, o su trayectoria.

El código fuente de HYSPLIT está escrito en lenguaje FORTRAN 77/90, pero no es de dominio público. Sin embargo, es posible hacer uso del modelo en forma gratuita ya que la versión para PC puede ser descargada desde su página oficial. Además, puede ser ejecutada de manera interactiva a través del sitio web READY (*Real-time Environmental Applications and Display system*) (<http://www.arl.noaa.gov/ready.php>). La versión interactiva ha sido configurada con algunas limitaciones para evitar la saturación de los servidores de internet.

En este trabajo se utilizó la versión interactiva del modelo HYSPLIT. Se empleó un registro de datos meteorológicos desde el año 1948 hasta la actualidad, disponible

en la misma página web. Los cálculos de las trayectorias se realizaron desde la ciudad de Córdoba y solo se consideraron aquellas trayectorias de altura menor a los 5000 metros sobre el nivel del mar. En estas condiciones, se determinó la posición de las masas de aire 24, 48 y 72 horas antes de que las mismas alcancen la ciudad (retro-trayectorias).

6.3.8. MODIS

MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) es un instrumento en órbita terrestre lanzado por la NASA en 1999 a bordo del satélite *Terra* (EOS AM) y otro en 2002 a bordo del satélite *Aqua* (EOS PM). La órbita del *Terra* alrededor de la Tierra está programada para que pase, en dirección norte-sur, por el ecuador durante horas de la mañana. El *Aqua* circula con dirección sur-norte, pasando por el ecuador durante la tarde. *Terra* MODIS y *Aqua* MODIS analizan la superficie completa de la Tierra, obteniendo datos en 36 bandas espectrales en longitudes de onda entre 0,4-14,4 μm . De esta manera, los instrumentos cartografían todo el planeta en plazos de 1 a 2 días.

Los instrumentos fueron diseñados para proveer medidas en gran escala de la dinámica global, incluyendo cambios en la cobertura de nubes, procesos que ocurren en los océanos, en la Tierra y en la baja atmósfera. Los sensores poseen un canal para detectar nubes de tipo cirrus, que están relacionadas con el calentamiento global. MODIS también permite cartografiar áreas cubiertas por nieve y hielo. Las bandas del MODIS también son sensibles a incendios, y pueden distinguir llamas de brasas y realizar estimaciones de la cantidad de aerosoles y gases producidos por el fuego, dispersos en la atmósfera.

6.4. Resultados

De las mediciones de irradiancia disponibles, 33 días fueron seleccionados para el análisis. La selección de estos días fue realizada en base a la disponibilidad: 1) mediciones experimentales de irradiancia UV-B para días con aerosoles y en ausencia de nubes, 2) datos de AOD de AERONET nivel 2.0 y 3) datos de la columna total de ozono. Al aplicar estas condiciones, el número de días disponibles se reduce significativamente, pero garantiza que los aerosoles sean los únicos responsables del efecto que se observa sobre las medidas de irradiancia. Los días seleccionados representan diferentes condiciones meteorológicas características de la meteorología de Córdoba. A modo de ejemplo, la Figura 6.6 (a) muestra la variación diaria de la irradiancia experimental (en fucsia) para el 11 de octubre del año 2000. En el mismo gráfico se muestra la irradiancia UV-B calculada en condiciones de cielo limpio y despejado (sin nubes ni aerosoles; en rosa pálido), y la calculada incluyendo cada uno de los perfiles de aerosoles urbano (en violeta) y rural (en anaranjado).

En la Figura 6.6 (b) se muestra la variación horaria del AOD a 340 nm (en negro) y a 550 nm (en rojo): 340 nm es la longitud de onda más cercana a la región UV-B y 550 nm es la longitud de onda requerida como dato para AOD por el modelo SB-DART. El promedio y la desviación estándar para el AOD a 340 nm y a 550 nm son

$0,29 \pm 0,06$ y $0,16 \pm 0,02$, respectivamente, lo que representa un día con una carga moderada de aerosoles. Finalmente, en la Figura 6.6 (c) se muestran los valores de ω a 441 nm de AERONET para el mismo día, que muestran un importante incremento en sus valores durante las horas de la tarde.

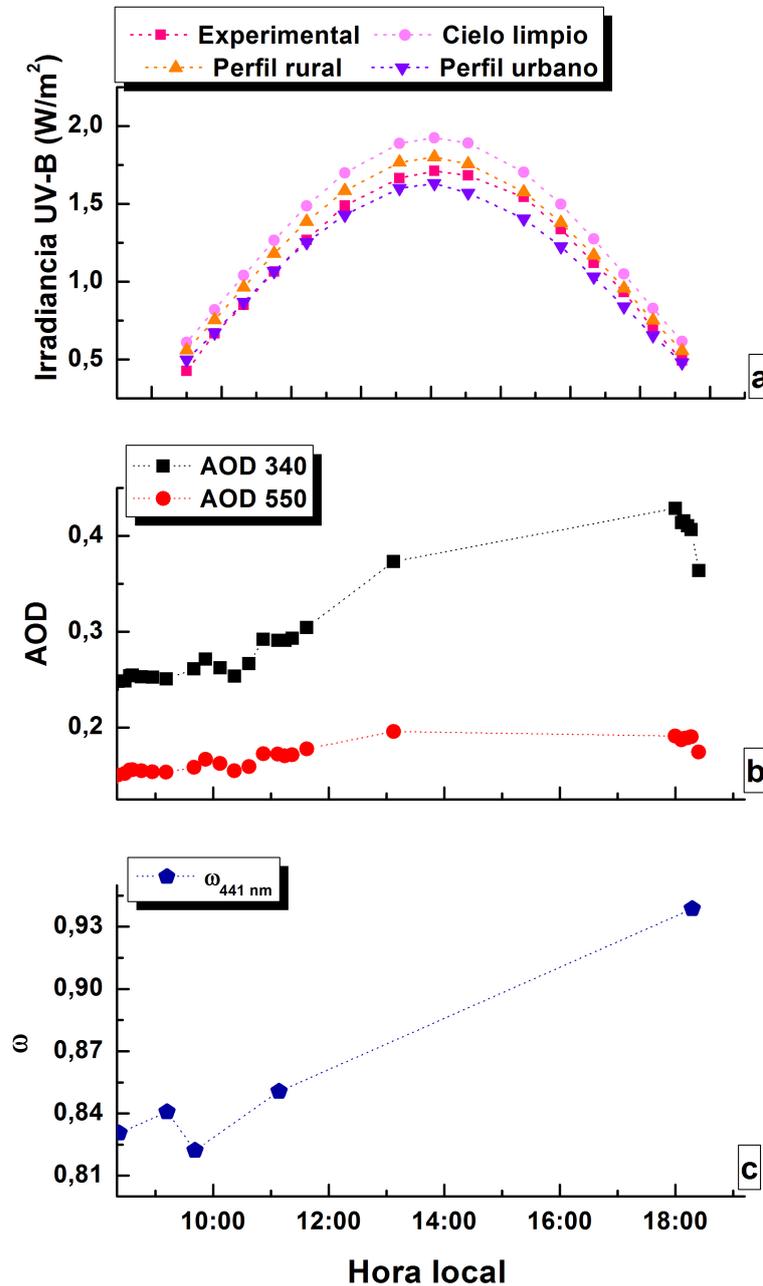


Figura 6.6: Variación horaria para el día 11/10/2000 de: (a) Irradiancia UV-B experimental y modelada bajo diferentes condiciones; (b) AOD a 340 y 550 nm; (c) ω a 441 nm

Analizando la Figura 6.6 (a), cabe notar que, la irradiancia experimental frente a los valores modelados en condiciones de cielo limpio y despejado, mostró una

disminución de sus valores de alrededor del 18 % en promedio para todos los SZA. Por otra parte, las diferencias en los valores modelados con los diferentes perfiles se deben a las diferentes propiedades ópticas consideradas en cada uno de ellos (**Kaskaoutis y Kambezidis, 2008**). Dado que el valor de ω es menor en el perfil urbano, lo que indica que se trata de un aerosol más absorbente, la atenuación correspondiente en la irradiancia experimental es mayor. También cabe notar que los valores de irradiancia experimental son intermedios entre los calculados considerando un único perfil, urbano o rural. Esto indica que la irradiancia experimental puede ser reproducida a partir de una combinación lineal de ambas (Ecuación 6.3).

Cabe notar que, para este día, el perfil urbano reproduce de manera más correcta la irradiancia en las horas de la mañana, mientras que el perfil rural lo hace durante las horas de la tarde. Este comportamiento puede ser atribuido al ingreso de masas de aire provenientes del centro de la ciudad durante las horas de la mañana, donde hacen una fuerte contribución, principalmente, las emisiones de las fuentes móviles. A su vez, el nivel relativamente bajo de la capa límite de la atmósfera durante estas horas, ayuda a que esta contribución sea más evidente. El mejor acuerdo de los valores de la irradiancia experimental con los modelados con el perfil rural durante las horas de la tarde se debe a que, en general, los vientos incrementan su velocidad durante estas horas, provocando la resuspensión de partículas de origen geológico. En particular, para este día, los datos del SMN mostraron ráfagas de hasta 50 km/h pasado el mediodía, que podría haber causado un incremento en la cantidad de material particulado de origen geológico transportado por el viento. La Figura 6.6 (c) confirma esta suposición, ya que los valores de ω muestran un marcado incremento hacia las horas de la tarde, indicando un aerosol más dispersante de la radiación. De esta manera queda confirmada la necesidad de considerar la contribución de ambas clases de aerosoles para modelar la irradiancia UV-B en Córdoba.

La Figura 6.7 (a) presenta los valores del error relativo (Ecuación 6.4) en función de CU para diferentes SZA para el 11 de octubre del año 2000. Cabe notar que los errores relativos más pequeños son siempre cercanos a cero. Además, los valores de CU que tienen asociados los errores relativos mínimos varían con el SZA entre 0,2-0,5. Esta variación puede atribuirse a las variaciones de los valores de AOD y de las propiedades de los aerosoles durante el día, que se deben al efecto del viento, al transporte de corto alcance y a las contribuciones de fuentes locales.

La mejor mezcla diaria (es decir, la combinación de perfiles con la cual se obtuvieron los errores más bajos) fue obtenido al promediar los CU para cada SZA asociados a los errores relativos más pequeños. Para este día en particular, la mejor combinación fue 30 % aerosoles urbanos y 70 % aerosoles rurales.

La Figura 6.7 (b) muestra, como un gráfico de cajas, el cociente (R) entre la irradiancia UV-B modelada (con una mezcla de aerosoles urbanos y rurales) y la experimental, en función de CU, para el mismo día. El cociente (R) se define como:

$$R = \frac{I_M}{I_E} \quad (6.6)$$

Cada caja en la Figura 6.7 (b) contiene el 50 % de los valores de R alrededor de la media para todos los SZA, para cada CU. Además se muestran el valor medio y la mediana, así como también los percentiles 1 % y 99 %. De esta figura se puede

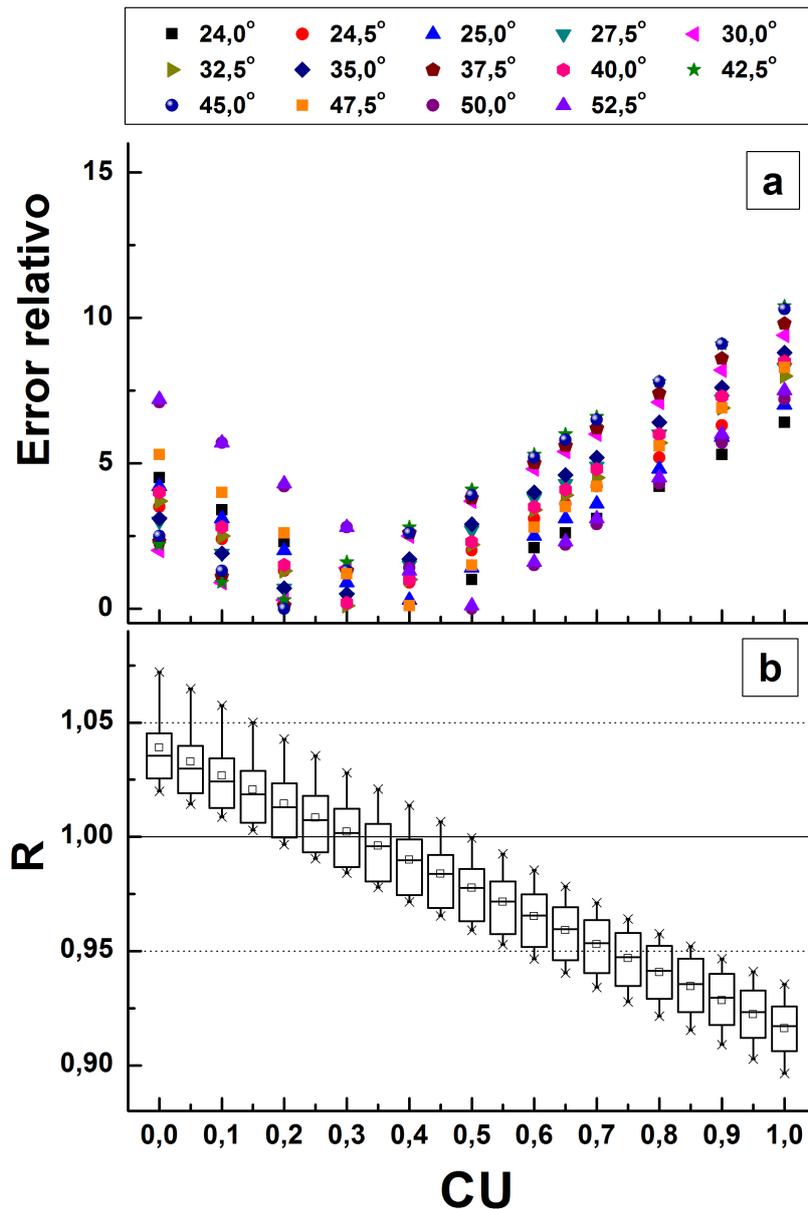


Figura 6.7: (a) Error relativo y (b) cociente (R), en función de los valores de CU para el día 11/10/2000.

observar que la mejor combinación de perfiles se obtiene para un valor de $CU=0,3$, es decir, una mezcla de 30 % de aerosoles urbanos y 70 % aerosoles rurales. Para este día, CU mayores a 0,35 subestiman la irradiancia experimental, mientras que CU menores a 0,25 la sobreestiman.

La misma metodología fue aplicada a los restantes 32 días seleccionados. En la Figura 6.8 se presentan los resultados obtenidos para 4 de ellos, seleccionados en base a sus condiciones meteorológicas características.

La Figura 6.9 presenta en forma de gráfico de cajas, los resultados obtenidos para todos los días con valores de AOD a 340 nm mayores a 0,2 ($AOD < 0,2$ tendrían un

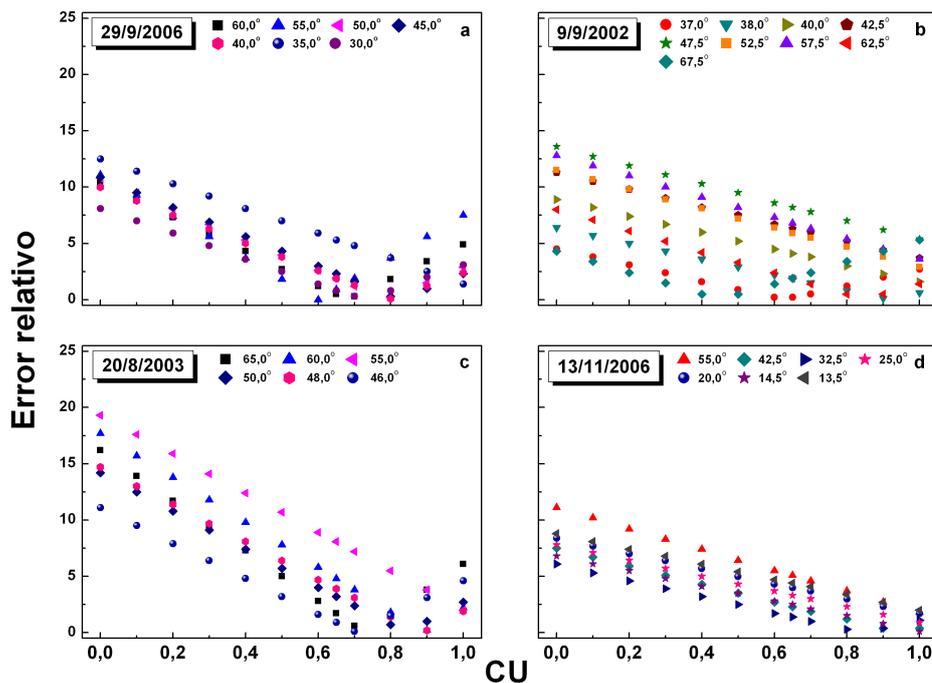


Figura 6.8: Error relativo en función de CU: (a) 29/09/2006, (b) 9/09/2002, (c) 20/08/2003 y (d) 13/11/2006. Los diferentes símbolos en cada gráfico indican los diferentes SZA.

efecto de atenuación de la irradiancia muy bajo).

Del análisis de esta figura se puede observar que, en general, el error relativo porcentual mínimo se obtiene con $CU = 0,7$. Si se consideran todas las cajas que caen en el rango $\pm 5\%$, se obtiene un rango de CU entre 0,65-0,85. El valor $\pm 5\%$ es seleccionado en base a las incertezas involucradas en las mediciones de irradiancia y en los cálculos de modelado.

La Figura 6.10 muestra los valores de AOD a 340 nm (a) y de CU (b) en función del día Juliano (que es el número de días transcurridos en el año, siendo el día Juliano 1 el 1 de enero). Cabe notar que cada punto en la Figura 6.10 (b) representa el mejor acuerdo entre la irradiancia experimental y modelada considerando la combinación lineal de los perfiles urbano y rural.

Del análisis de esta figura se encontraron relaciones interesantes entre las propiedades ópticas de los aerosoles y la meteorología. En primer lugar, la Figura 6.10 (a) muestra que los valores de AOD a 340 nm tienen una tendencia a incrementar durante el período invierno-primavera, y tienen la misma tendencia los valores de CR como se puede observar en la Figura 6.10 (b). Este comportamiento puede explicarse si se tiene en cuenta la meteorología del sitio. Durante los meses de invierno-primavera, las condiciones de baja humedad relativa ambiente, la sequía de los suelos y los fuertes vientos favorecen al incremento en la carga de aerosoles, constituido principalmente por material particulado de origen geológico. Condiciones opuestas se presentan durante el otoño, que conducen a valores más bajos de AOD.

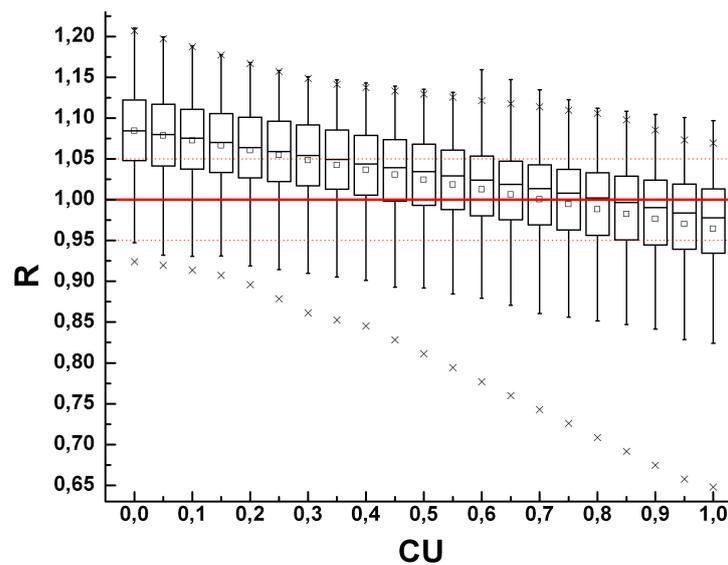


Figura 6.9: Gráfico de cajas de R en función de CU para todos los días con $AOD\ 340\ nm > 0,2$.

En la Figura 6.10 (b) se puede observar que, para el período considerado, los valores de CU son generalmente mayores a 0,7. Esto podría indicar que el sitio de estudio está principalmente afectado por fuentes urbanas.

De esta manera, la Figura 6.10 permite observar como la meteorología juega un rol muy importante, no solo en la cantidad de los aerosoles, sino también en la composición de los mismos.

Otro hecho que confirma este comportamiento es el valor anómalo de AOD a 340 nm de 0,71 para el día Juliano 355 (21/12/2006), indicado en rojo en la Figura 6.10 (a). El valor de AOD a 340 nm informado para este día supera significativamente el valor promedio para Córdoba, y además se corresponde con un valor de CR superior al esperado para esta época del año. Para explicar el comportamiento de este día atípico, se descartó la posibilidad incendios importantes en los alrededores del sitio de estudio. Esto fue verificado en los registros de la Secretaría de Ambiente Nacional y a través de los mapas de incendios de MODIS. A pesar de que algunos incendios menores pueden ser observados en el mapa de incendios de MODIS (Figura 6.11), las retro-trayectorias calculadas utilizando el modelo HYSPLIT indican que las masas de aire no provenían de las regiones donde fueron detectados los incendios, sino que principalmente provenían de la región suroeste. En la Figura 6.11 se muestran superpuestos: (1) el mapa de incendios de MODIS para los alrededores del sitio de estudio, entre el 18/12/2006 y el 21/12/2006 (indicados como puntos rojos), y (2) a modo de ejemplo, las retro-trayectorias calculadas a diferentes alturas, partiendo desde del sitio de estudio a las 11 UTC (8:00 hs hora local. Las diferentes alturas se muestran en diferentes colores: rojo = 0 msns; azul = 500 msns; verde = 1000 msns).

Otro parámetro analizado a fines de descartar la posibilidad de algún incendio fue el

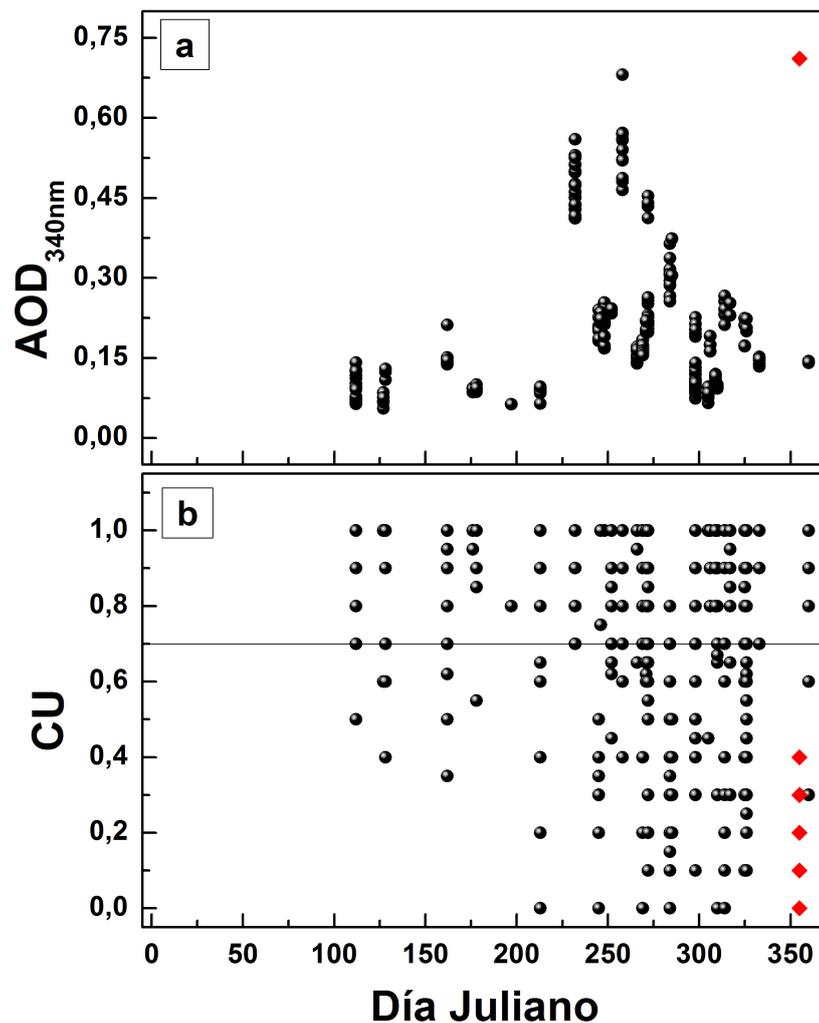


Figura 6.10: (a) AOD a 340 nm y (b) CU para el mejor ajuste, en función del día Juliano (círculos negros). Los valores representados como diamantes rojos representan un día anómalo.

parámetro α (440-870 nm) de AERONET. Este parámetro permite obtener información referida a la distribución de tamaño de los aerosoles. Así, valores de α mayores a 2 se refieren a partículas en el modo fino (partículas de humo y sulfatos), mientras que valores menores de este parámetro, a partículas en el modo grueso (Eck, 1999). Para este día anómalo, el parámetro α informado por AERONET fue de 0,994, que indica el predominio de partículas grandes, en contraposición a lo esperado para las emisiones provenientes de los incendios (Reid et al., 1999; Kaskaoutis et al., 2013).

Por otra parte, del análisis de la irradiancia UV-B para este día anómalo, se determinó que la mezcla óptima de aerosoles para reproducir la irradiancia experimental medida en superficie es la que contiene un 30% de aerosoles urbanos. Dado que las emisiones de los incendios contienen grandes cantidades de partículas carbonáceas,

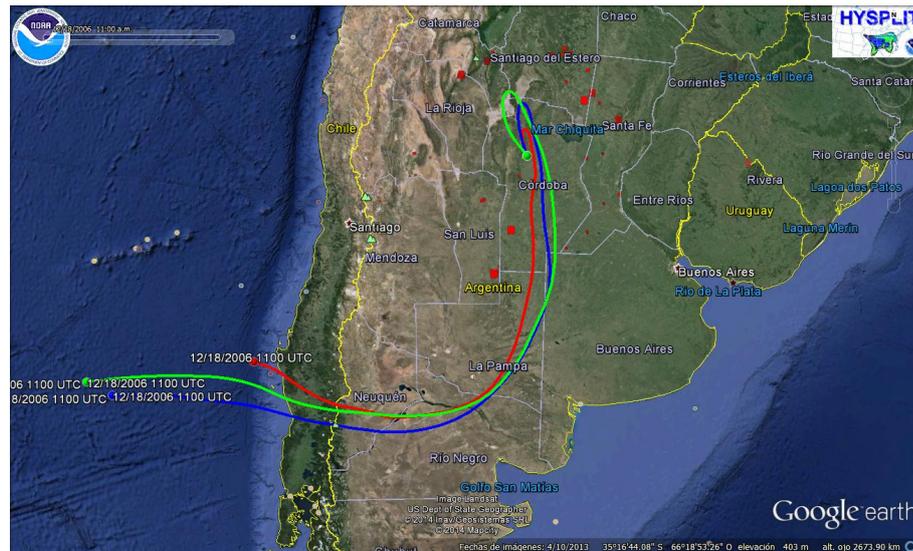


Figura 6.11: Mapa de incendios de MODIS para los alrededores del sitio de estudio, entre el 18/12/2006 y el 21/12/2006 (puntos rojos). Superpuestas en el mismo mapa se muestran las retro-trayectorias de las masas de aire de 72 horas calculadas con HYSPLIT a diferentes alturas (rojo: 0 msn; azul: 500 msn; verde: 1000 msn), partiendo desde el sitio de estudio a las 11 UTC.

como resultado de la quema de biomasa (**Soto-García et al., 2011**), se esperaría que la mezcla fuera más rica en aerosoles urbanos, en contraposición a lo observado. Desafortunadamente, AERONET no reportó los valores de otros parámetros ópticos para ese día, que servirían para esclarecer el análisis.

6.5. Resumen: comparación de resultados

En este capítulo se presentó una forma alternativa de caracterizar a los aerosoles a través del análisis de sus efectos de atenuación sobre la irradiancia UV-B medida en superficie. Para ello se hizo uso del modelo de transferencia radiativa SBDART, al cual fueron incorporados los aerosoles a través de los perfiles urbano y rural. De esta manera, la irradiancia UV-B fue modelada con cada uno de estos perfiles, y el efecto global sobre la irradiancia en superficie fue considerado como una combinación lineal de ellas.

Mediante el análisis de 33 días seleccionados en base a sus condiciones, se determinó que la atenuación en la irradiancia UV-B experimental corresponde al efecto de una mezcla de $(70 \pm 7) \%$ de aerosoles urbanos y $(30 \pm 3) \%$ de aerosoles rurales. La variabilidad en las mezclas correspondientes a cada día fueron atribuidas a las condiciones meteorológicas particulares de cada uno.

Los resultados obtenidos en este capítulo muestran un excelente acuerdo con los presentados en el Capítulo 4, en el cual la caracterización de los aerosoles fue realizada a través del análisis directo de los mismos, utilizando la Microscopía Electrónica de Barrido.

A modo de conclusión, en la Figura 6.12 se muestran conjuntamente los resultados obtenidos mediante estas dos metodologías diferentes. En la Figura 6.12 (a) se muestra como un gráfico de tortas, los resultados del análisis directo de los aerosoles, en el cual se observó que el $(76\pm 8)\%$ de los aerosoles son urbanos; en la Figura 6.12 (b) se muestra como un *box-plot* que la mejor mezcla de aerosoles que reproduce la atenuación en la irradiancia UV-B medida en superficie es la que contiene, en promedio, un $(70\pm 7)\%$ de aerosoles urbanos.

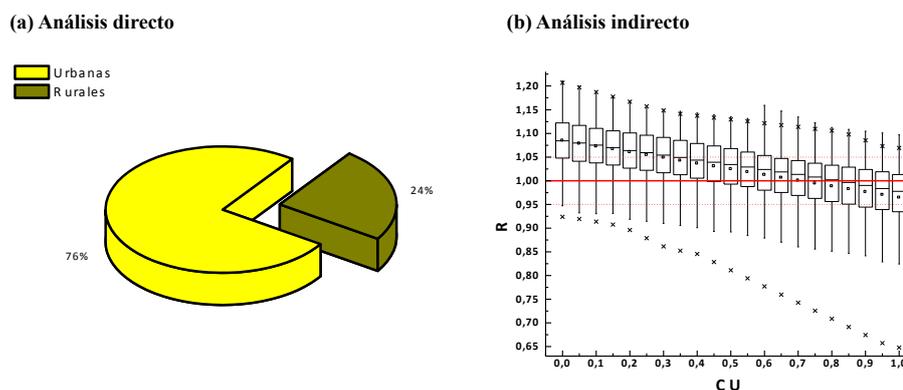


Figura 6.12: Resultados de la caracterización de los aerosoles de Córdoba a través de (a) el análisis directo de las muestras de aerosoles, y (b) el análisis indirecto, a partir del efecto de atenuación de los mismos sobre la irradiancia UV-B.

Es importante aclarar que los resultados obtenidos a través de ambas metodologías consideran que los aerosoles caracterizados poseen propiedades químicas que se conservan a lo largo de todo el año, modificándose únicamente su carga total. Es decir, se considera que el sitio siempre se ve afectado por las mismas fuentes de aerosoles, urbanas y rurales, en diferentes proporciones.

Por otra parte, dado que el análisis directo de las partículas fue realizado solo para la fracción $PM_{2,5}$ de los aerosoles colectados en superficie, se considera válido suponer que las propiedades de los mismos pueden ser atribuidas a la columna total. De esta manera, las propiedades químicas de las partículas colectadas y analizadas por SEM representan aquellas de una capa límite atmosférica bien mezclada (**Babu et al., 2002**). La misma consideración fue realizada anteriormente por **Wang y Christopher (2003)** a fines de correlacionar los niveles de $PM_{2,5}$ obtenidos a través de mediciones satelitales, con los medidos en superficie, obteniendo muy buenos acuerdos.

6.6. Conclusiones parciales

El acuerdo en los resultados obtenidos a través de dos metodologías muy diferentes, permiten confirmar todas las suposiciones y consideraciones utilizadas en la correlación de la contribución relativa de las diferentes clases de aerosoles con sus efectos sobre la irradiancia UV-B medida en superficie. De esta manera, suponiendo

que el paso óptico y las clases de aerosoles presentes en una región son conocidos, es posible determinar su contribución relativa únicamente realizando mediciones experimentales y el modelado de la irradiancia.

Sin embargo, para obtener resultados más concluyentes y representativos, como perspectiva a futuro se propone llevar a cabo mediciones de irradiancia y análisis individual de partículas simultáneamente, para evaluar su correspondencia en un período prolongado de tiempo. Así, dependiendo de los datos disponibles esta correlación podría ser útil para estimar otras propiedades de los aerosoles.

Referencias

- Aaltonen, V., Rodriguez, E., Kazadzis, S., Arola, A., Amiridis, V., Lihavainen, H., de Leeuw, G. *On the variation of aerosol properties over Finland based on the optical columnar measurements*. Atmospheric Research 116, 46-55. (2012).
- Alam, K., Trautmann, T., Blaschke, T. *Aerosol optical properties and radiative forcing over mega-city Karachi*. Atmospheric Research 101, 773-782. (2011).
- Andrada, G.C., Palancar, G.G., Toselli, B.M. *Using the optical properties of aerosols from the AERONET database to calculate surface solar UV-B irradiance in Córdoba, Argentina: comparison with measurements*. Atmospheric Environment 42, 6011-6019. (2008).
- Andreae, M.O., Schmid, O., Yang, H., Chand, D., Yu, J.Z., Zeng, L., Zhang, Y. *Optical properties and chemical composition of the atmospheric aerosol in urban Guangzhou, China*. Atmospheric Environment 42, 6335-6350. (2008).
- Babu, S.S., Satheesh, S.K., Moorthy, K.K. *Aerosol radiative forcing due to enhanced black carbon at an urban site in India*. Geophysical Research Letters 29, 1880. (2002).
- Bond, T.C., Bergstrom, R.W. *Light absorption by carbonaceous particles: an investigative review*. Aerosol Science and Technology 40, 27-67. (2006).
- Che, H., Yang, Z., Zhang, X., Zhu, C., Ma, Q., Zhou, H., Wang, P. *Study on the aerosol optical properties and their relationship with aerosol chemical compositions over three regional background stations in China*. Atmospheric Environment 43, 1093-1099. (2009).
- de Roode, S.R., Duynkerke, P.G., Boot, W., Van der Hage, J.C.H. *Surface and tethered-balloon observations of actinic flux: Effects of arctic stratus, surface albedo, and solar zenith angle*. Journal of Geophysical Research 106, 27497-27507. (2001).
- Dickerson, R.R., Kondragunta, S., Stenchikov, G., Civerolo, K.L., Doddridge, B.G., Holben, B.N. *The impact of aerosols on solar ultraviolet radiation and photochemical smog*. Science 278, 827-830. (1997).
- Dumka, U.C., Krishna Moorthy, K., Tripathi, S.N., Hegde, P., Sagar, R. *Altitude variation of aerosol properties over the Himalayan range inferred from spatial measurements*. Journal of Atmospheric and Solar Terrestrial Physics 73, 1747-1761. (2011).
- Dubovik, O., Smirnov, A., Holben, B.N., King, M.D., Kaufman, Y.J., Eck, T.F., Slutsker, I. *Accuracy assessments of aerosol optical properties retrieved from AERONET sun and sky-radiance measurements*. Journal of Geophysical Research 105, 9791-9806. (2000).
- Eck, T.F., Holben, B.N., Reid, J.S., Dubovik, O., Smirnov, A., O'Neill, N.T., Slutsker, I., Kinne, S. *Wavelength dependence of the optical depth of biomass burning, urban and desert dust aerosols*. Journal of Geophysical Research 104, 31333-31350. (1999).

Eltbaakh, Y.A., Ruslan, M.H., Alghoul, M.A., Othman, M.Y., Sopian, K., Razykov, T.M. *Solar attenuation by aerosols: An overview*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16, 4264-4276. (2012).

Estellés, V., Smyth, T.J., Campanelli, M. *Columnar aerosol properties in a Northeastern Atlantic site (Plymouth United Kingdom) by means of ground based sky-radiometer data during years 2000-2008*. Atmospheric Environment 61, 180-188. (2012).

Giles, D.M., Holben, B.N., Eck, T.F., Sinyuk, A., Smirnov, A., Slutsker, I., Dickerson, R.R., Thompson, A.M., Schafer, J.S. *An analysis of AERONET aerosol absorption properties and classifications representative of aerosol source regions*. Journal of Geophysical Research 117, D17203. (2012).

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) *Climate change 2007: the physical science basis*. En S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Avery, M. Tignor, y H.L. Miller (Eds.). Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press: Cambridge, UK/New York, USA, 996. (2007).

Junkermann, W. *Measurements of the J(O1D) actinic flux within and above stratiform clouds and above snow surfaces*. Geophysical Research Letters 21, 793-797. (1994).

Holben, B.N., Eck, T.F., Slutsker, I., Tanre, D., Buis, J.P., Setzer, A., Vermote, E., Reagan, J.A., Kaufman, Y., Nakajima, T., Lavenue, F., Jankowiak, I., Smirnov, A. *AERONET: A federated instrument network and data archive for aerosol characterization*. Remote Sensing of Environment 66, 1-16. (1998).

Holben, B.N., Tanre, D., Smirnov, A., Eck, T.F., Slutsker, I., Abuhassan, N., Newcomb, W.W., Schafer, J., Chatenet, B., Lavenue, F., Kaufman, Y.J., Vande Castle, J., Setzer A., Markham B., Clark D., Frouin, R., Halthore, R., Karnieli, A., O'Neill, N.T., Pietras, C., Pinker, R.T., Voss, K., Zibordi, G. *An emerging ground-based aerosol climatology: aerosol optical depth from AERONET*. Journal of Geophysical Research 106, 67-97. (2001).

Kaskaoutis, D.G., Kambezidis, H.D. *The choice of the most appropriate aerosol model in a radiative transfer code*. Solar Energy 82, 1198-1208. (2008).

Kaskaoutis, D.G., Kharon, S.K., Sifakis, N., Nastos, P.T., Sharma, A.R., Badarinnath, K.V.S., Kambezidis, H.D. *Satellite monitoring of the biomass-burning aerosols during the wildfires of August 2007 in Greece: climate implications*. Atmospheric Environment 45, 716-726. (2011).

Kaskaoutis, D.G., Sinha, P.R., Vinoj, V., Kosmopoulos, P.G., Tripathi, S.N., Misra, A., Sharma, M., Singh, R.P. *Aerosol properties and radiative forcing over Kanpur during severe aerosol loading conditions*. Atmospheric Environment 79, 7-19. (2013).

Kasten, F., Czeplak, G. *Solar and terrestrial radiation dependent on the amount and type of cloud*. Solar Energy 24, 177-189. (1980).

López, M.L., Palancar, G.G., Toselli, B.M. *Effect of different types of clouds on*

surface UV-B and total solar irradiance at southern mid-latitudes: CMF determinations at Córdoba, Argentina. *Atmospheric Environment* 43, 3130-3136. (2009).

Madronich, S., Hastie, D.R., Schiff, H.I., Ridley, B.A. *Measurements of the photodissociation coefficient of NO₂ in the atmosphere, II. Stratospheric measurements.* *Journal of Atmospheric Chemistry* 3, 233-245. (1985).

Madronich, S. *Photodissociation in the atmosphere: 1. Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds.* *Journal of Geophysical Research* 92, 9740-9752. (1987).

Neckel, H., Labs, D. *The solar radiation between 3300 and 12500 Å.* *Solar Physics* 90, 205-258. (1984).

Olcese, L.E., Toselli, B.M. *Some aspects of air pollution in Córdoba, Argentina.* *Atmospheric Environment* 36, 299-306. (2002).

Palancar, G.G., Toselli, B.M. *Erythemat ultraviolet irradiance in Córdoba, Argentina.* *Atmospheric Environment* 36, 287-292. (2002).

Palancar, G.G. *Estudio de Procesos Cinéticos y Radiativos de Interés Atmosférico.* Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Químicas, UNC. (2003).

Palancar, G.G., Toselli, B.M. *Effects of meteorology and tropospheric aerosols on UV-B radiation: a 4-year study.* *Atmospheric Environment*, 38, 2749-2757. (2004).

Palancar, G.G., Shetter, R.E., Hall, S.R., Toselli, B.M., Madronich, S. *Ultraviolet actinic flux in clear and cloudy atmospheres: model calculations and aircraft-based measurements.* *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 5457-5469. (2011).

Reid, J.S., Eck, T.F., Christopher, S.A., Hobbs, P.V., Holben, B.N. *Use of the Ångström exponent to estimate the variability of optical and physical properties of aging smoke particles in Brazil.* *Journal of Geophysical Research* 104 (D22), 27473-27489. (1999).

Ricchiazzi, P., Yang, S., Gautier, C., Sowle, D. *SBDART: a research and teaching software tool for plane-parallel radiative transfer in Earth's atmosphere.* *Bulletin of the American Meteorological Society* 79, 2101-2114. (1998).

Shettle, E.P., Fenn, R.W. *Models for the Aerosols of the Lower Atmosphere and the Effects of Humidity Variations on their Optical Properties.* AFGL-TR-79-0214, 94 pp. Available from AFCRL, Hanscom Field, Bedford, MA 01731. (1979).

Soto-García, L.L., Andreae, M.O., Andreae, T.W., Artaxo, P., Maenhaut, W., Kirchstetter, T., Novakov, T., Chow, J.C., Mayol-Bracero, O.L. *Evaluation of the carbon content of aerosols from the burning of biomass in the Brazilian Amazon using thermal, optical and thermal-optical analysis methods.* *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 4425-4444. (2011).

Srivastava, A.K., Tripathi, S.N., Dey, S., Kanawade, V.P., Tiwari, S. *Inferring aerosol types over the Indo-Gangetic Basin from ground based sunphotometer measurements.* *Atmospheric Research* 109-110, 64-75. (2012).

Van Hoosier, M.E., Bartoe, J.-D., Brueckner, G.E., Printz, D.K. *Solar irradiance measurements 120-400 nm from Space Lab-2*. IUGG Assembly, Vancouver, Canadá 108, 107-110. (1987).

Wang, J., Christopher, S.A. *Intercomparison between satellite-derived aerosol optical thickness and $PM_{2.5}$ mass: implication for air quality studies*. Geophysical Research Letters 30, 2095. (2003).

Síntesis, Conclusiones y Perspectivas

El trabajo realizado a lo largo de esta tesis se ha enfocado en la caracterización de los aerosoles recolectados en superficie en la ciudad de Córdoba, y en la búsqueda de incorporar esta información en los modelos de transferencia radiativa, a fines de comprender el efecto de los aerosoles sobre la radiación solar medida en superficie. En la primera parte de este trabajo, el material particulado fue recolectado en la ciudad de Córdoba y posteriormente caracterizado utilizando diferentes técnicas y aproximaciones.

Inicialmente, las muestras de $PM_{2,5}$ recolectadas en el período 2010–2013 fueron analizadas gravimétricamente, obteniendo como promedio diario para todo el período, un valor de $43,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Esta información permitió demostrar que los niveles de este contaminante en la ciudad de Córdoba superaron en numerosas ocasiones los límites establecidos por los estándares internacionales de calidad de aire, que especifican un valor promedio diario de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Por otra parte, se observó que los niveles de este contaminante varían de acuerdo a la meteorología del sitio, con los niveles más altos durante los meses secos de cada período. Particularmente, durante el año 2010 (que constituyó un período atípicamente seco) se detectaron niveles de $PM_{2,5}$ que superaron hasta 4 veces los límites establecidos, con promedios mensuales de entre 106 y $71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ entre julio y septiembre. Estos resultados alcanzan para suponer que el grado de contaminación del aire en la ciudad de Córdoba ha incrementado, posiblemente como consecuencia del crecimiento demográfico e industrial. Otro hecho que confirma esta suposición es el aumento de las enfermedades respiratorias, principalmente durante los meses con secos. Esto indica que es necesario el abordaje de esta problemática con mayor conciencia social y política.

Si bien la técnica gravimétrica permitió evaluar los niveles de material particulado, no proporcionó ninguna información sobre su distribución de tamaños. Esta información es muy valiosa, ya que son las partículas más pequeñas las que generan los efectos más perjudiciales para la salud. En este sentido, en el presente trabajo se analizó el número de partículas en suspensión en ocho rangos de tamaño (entre $0,3$ – $10 \mu\text{m}$). Se encontró que las fracciones menores de los aerosoles son las que aportan principalmente al número de partículas. Los valores registrados en Córdoba, en comparación con los reportados para otras ciudades del mundo, fueron menores en todos los casos, probablemente debido a que por limitaciones experimentales, la fracción de partículas menor a $0,1 \mu\text{m}$, en la cual se encuentra el mayor número de partículas, no pudo ser determinada. Finalmente, utilizando los valores del número de partículas, se evaluó un nuevo procedimiento para la determinación de la masa del material particulado, encontrando excelentes acuerdos con la técnica gravimétrica. De esta manera, este procedimiento puede ser utilizado como un complemento a

la técnica gravimétrica.

Por otra parte, es bien conocido que tanto la forma y el tamaño de las partículas, como su composición elemental, brindan información sobre las fuentes de emisión de las mismas. En este sentido, partículas individuales fueron analizadas utilizando Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y de Barrido (SEM).

El análisis por TEM de las partículas de cuatro sitios diferentes de la ciudad de Córdoba proporcionó información sobre el tamaño y la forma de las partículas, encontrándose una gran diversidad de estructuras. Esta información, comparada con lo reportado en la literatura, permitió realizar una clasificación de las partículas en *minerales*, *silicatos*, *metálicas*, *volátiles* y *carbonáceas*. Al grupo de partículas carbonáceas se aplicó el análisis fractal para obtener información adicional sobre la estructura (grado de compactación y disposición de la partícula) y de esta manera poder inferir las posibles fuentes de emisión de las mismas, ya que dependiendo del tipo de combustible utilizado, los agregados difieren estructuralmente. En este trabajo se encontró que las partículas carbonáceas se encuentran principalmente como cadenas abiertas y poco empaquetadas, indicando que estos agregados habían sido recientemente emitidos. Por otra parte, no se observaron diferencias significativas en los parámetros fractales de los diferentes sitios, y además, cada sitio mostró una gran variabilidad en los valores de estos parámetros, lo que indica que todos los sitios están afectados por las emisiones de diferentes tipos de combustibles. No obstante, es importante aclarar que, si bien a partir del análisis fractal no fue posible atribuir diferencias significativas a los agregados de cada sitio, para obtener conclusiones que confirmen este hecho sería necesario realizar este análisis sobre un número mayor de partículas de cada sitio.

El análisis por SEM acoplado a un sistema de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), permitió determinar la composición elemental de las partículas individuales. En este caso, el análisis se realizó únicamente sobre las partículas recolectadas en el sitio Ciudad Universitaria. En función de los elementos detectados en cada partícula, del conocimiento previo del sitio y de la información de bibliografía, se desarrolló un algoritmo para la clasificación de las partículas. Como resultado de este análisis se encontró que el 76 % de las partículas analizadas corresponden a aerosoles urbanos (incluyendo todas las clases de partículas originadas por las actividades antropogénicas), mientras que el 24 % restante corresponde a aerosoles minerales (incluyendo todas las partículas provenientes de la naturaleza).

En este punto es importante destacar que, en base a la determinación de los elementos presentes en cada partícula individual y del desarrollo de un algoritmo de clasificación adaptado a la ciudad de Córdoba, fue posible obtener, finalmente, información sobre las fuentes de emisión de los aerosoles. La identificación de las fuentes de emisión de los aerosoles y sus componentes es muy importante a la hora de definir los riesgos específicos de cada fuente sobre la salud. Dado que el análisis se realizó sobre cada partícula individual, el número de muestras analizadas fue reducido; además, no fue posible realizar un análisis de variabilidad estacional, ya que las muestras analizadas correspondieron a un período específico del año. Por ello, una mejora a este trabajo, y a fines de economizar tiempo de análisis y minimizar los errores sistemáticos del operador, se propone a futuro realizar un análisis automatizado de las muestras. De esta forma, un mayor número de partículas y de

sitios podría ser estudiado, obteniendo resultados más representativos de las clases de aerosoles presentes en Córdoba.

Un número mayor de muestras, correspondientes a un período prolongado de tiempo, fueron analizadas por Fluorescencia de Rayos X con fuente de Radiación Sincrotrón (SR-XRF) a fines de obtener la composición elemental global de las muestras. Esta técnica fue aplicada no sólo a los aerosoles correspondientes a la fracción $PM_{2,5}$, sino también a las fracciones $PM_{1-0,5}$ y $PM_{0,5-0,25}$.

Los valores de las concentraciones elementales obtenidos para $PM_{2,5}$ fueron incorporados a un modelo de receptores a fines de realizar la asignación de fuentes. De esta manera se identificaron cuatro fuentes principales, siendo sus contribuciones en masa: tráfico (13 ± 2), aerosoles secundarios/procesos de combustión (15 ± 1), mineral (7 ± 2), e industrial (8 ± 1) $\mu g/m^3$. Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos por SEM-EDX, ya que, si se considera que el tráfico, los aerosoles secundarios/procesos de combustión y las emisiones industriales son aerosoles urbanos, se obtiene que el 80 % de las emisiones corresponden a éstos, en comparación con el 76 % obtenido por SEM.

Por otra parte, dado que las muestras abarcaron un período de tiempo prolongado, fue posible analizar su variabilidad con la meteorología del sitio. Se observó que tanto el tráfico como las emisiones industriales tienen una mayor contribución durante los meses más fríos, mientras que los aerosoles secundarios/procesos de combustión presentaron su máxima contribución durante el mes de septiembre (período seco). Los aerosoles minerales no mostraron una tendencia clara, excepto un leve incremento en las contribuciones hacia los meses más secos.

En este caso, el uso de los modelos de receptores permitió determinar las fuentes principales, en base al análisis multivariado que involucra los valores y las incertezas en las concentraciones elementales. En este punto cabe notar que, tanto para utilizar los modelos de receptores como el algoritmo de clasificación, es fundamental contar con los datos de la composición elemental de las muestras. Esto confirma el hecho de que la composición elemental de los aerosoles contiene información fundamental para determinar sus fuentes de emisión.

Con respecto a las fracciones $PM_{1-0,5}$ y $PM_{0,5-0,25}$, la determinación de fuentes no fue posible, ya que por imposibilidades experimentales, la masa de las muestras (dato fundamental para el modelo) no pudo ser determinada. Únicamente fue posible el análisis de las concentraciones elementales. Se encontró que los metales más tóxicos tienen un importante aporte a la fracción más fina ($PM_{0,5-0,25}$), contribuyendo a las características de toxicidad de las partículas. Esto debe ser tenido en cuenta, ya que los aerosoles de esta fracción corresponden a la fracción respirable, por lo que este contaminante podría ingresar al torrente sanguíneo, con los posteriores perjuicios sobre la salud. No obstante, los valores de V, Mn, Ni y Cr (tóxicos para la salud) son inferiores a los límites establecidos por la Organización Mundial de la Salud.

Por otra parte, en este trabajo se realizaron mediciones experimentales de la cantidad de radiación solar UV-B en superficie durante días con condiciones meteorológicas diversas: tanto días con cielo limpio y despejado, como con diferentes cargas de aerosoles. A fines de analizar los efectos de atenuación de la radiación por parte de los aerosoles para cada día en particular, se recurrió al modelo SBDART (Santa Barbara DISORT Radiative Transfer Model) y a los datos de paso óptico (AOD)

provistos por la red AERONET. Así, se modeló la irradiancia para 33 días con carga de aerosoles, incorporando al modelo aerosoles urbanos y rurales. La contribución relativa de cada uno de ellos fue determinada a partir de la obtención del mejor acuerdo entre los valores modelados y los experimentales. En promedio, se encontró que la mezcla que mejor reproduce las mediciones experimentales consiste en un 70 % de aerosoles urbanos y un 30 % de aerosoles rurales.

Cabe destacar que, los resultados obtenidos a partir del análisis del efecto de los aerosoles sobre la radiación UV-B, concuerdan con los obtenidos a partir del análisis de las muestras de aerosoles recolectadas en superficie. Este resultado confirma la suposición de que las propiedades de los aerosoles en la fracción $PM_{2,5}$ recolectados en superficie representan correctamente a los aerosoles distribuidos en la capa límite planetaria.

Una mejora a este trabajo sería realizar simultáneamente mediciones de irradiancia UV-B y recolección y análisis de las muestras de aerosoles. Esto permitiría establecer una correspondencia entre estas dos piezas de información para un período más prolongado de tiempo. Además, dependiendo de los datos disponibles, esta correlación sería útil para estimar otras propiedades de los aerosoles.

Los aportes que esta tesis ha realizado al grupo de *Calidad de Aire y Radiación*, se resumen en el estudio de los aerosoles de la fracción fina en Córdoba. Este grupo de investigación ha venido desarrollando, desde el año 1997, tareas de investigación relacionadas a la problemática ambiental. En general, los trabajos comprenden estudios experimentales y de modelado de la irradiancia solar (UV-B y total), y el análisis de los factores que la modifican. Respecto a uno de ellos, los aerosoles, sólo se contaba con algunos datos sobre PM_{10} y $PM_{2,5}$ de una campaña anterior. Esta tesis ha proporcionado datos más completos sobre la caracterización de la fracción fina de los aerosoles ($PM_{2,5}$, $PM_{1-0,5}$ y $PM_{0,5-0,25}$) en un período más prolongado de tiempo.

En cuanto al estudio del efecto de los aerosoles sobre la radiación UV-B, como resultado de esta tesis se encontró una primera aproximación a la interrelación de las propiedades químicas del $PM_{2,5}$ en superficie, con las propiedades ópticas de toda la columna de aerosoles. Los resultados de este trabajo dieron origen a la publicación del trabajo *Retrieving the relative contribution of aerosol types from single particle analysis and radiation measurements and calculations: A comparison of two independent approaches* (Achad et al., 2013).

Por otra parte, en cuanto al análisis de la composición elemental por SR-XRF, este trabajo contribuyó a la detección de los aerosoles secundarios en Córdoba, que no habían sido identificados anteriormente. Esto se debió a una mejora introducida en el diseño experimental, al acoplar una cámara de vacío para remover las líneas K del Argón, presente naturalmente en el aire, y de esta manera mejorar la eficiencia de detección de los elementos de menor peso molecular, entre ellos, potasio y azufre. Además, el análisis realizado en esta tesis abarcó un período más amplio de tiempo, lo que permitió estudiar también la variabilidad estacional del aporte de las diferentes fuentes identificadas.

Los resultados de la composición elemental de las fracciones menores del material particulado ($PM_{1-0,5}$ y $PM_{0,5-0,25}$) constituyen los primeros datos en Córdoba, y hasta lo que se conoce, en Argentina. Esto es muy importante ya que, desde hace

algunos años, el interés sobre la composición elemental de los aerosoles se ha orientado al estudio de las fracciones menores. La forma en que los diferentes elementos se distribuyen en las diferentes fracciones de los aerosoles es crítico a la hora de determinar los posibles riesgos sobre la salud de los habitantes. Del análisis de estas fracciones se encontró que algunos elementos (vanadio, cromo, níquel, manganeso y zinc) tienden a acumularse en la fracción más fina ($PM_{0,5-0,25}$).

Los resultados del análisis por SR-XRF también dieron origen a una publicación, denominada *Assessment of fine and sub-micrometer aerosols at an urban environment of Argentina* (Achad et al., 2014).

Como perspectivas a futuro y para completar la caracterización de los aerosoles, sería muy importante poder cuantificar la fracción carbonácea en las muestras globales. Esta fracción es de gran interés, no sólo porque representa una fracción importante del material particulado, específicamente en las zonas más urbanizadas, sino también por la complejidad en sus propiedades ópticas, que representan uno de los principales desafíos en la comprensión del rol de los aerosoles en el cambio climático.

También sería interesante realizar una campaña de monitoreo más prolongada de las fracciones más finas de los aerosoles, de forma tal de poder analizar la variabilidad estacional de las concentraciones elementales en cada fracción de tamaño. Además, sería interesante analizar en estas fracciones la presencia de otros metales, como Hg, Pb, y As, que son tóxicos para la salud humana y representan otras fuentes de contaminación antropogénicas.

Finalmente, en lo que respecta al análisis individual de las partículas, como se dijo anteriormente, la utilización de técnicas automatizadas de microscopía permitiría obtener información más representativa de los aerosoles, ya que los resultados reflejarían el análisis de un mayor número de partículas.

Si bien son muchas las perspectivas de trabajo a realizar, este trabajo constituye un aporte al conocimiento de las características de los aerosoles presentes en Córdoba, y de sus efectos sobre la salud humana y sobre la radiación.

Referencias

- Achad, M., López, M.L., Palancar, G.G., Toselli, B.M. *Retrieving the relative contribution of aerosol types from single particle analysis and radiation measurements and calculations: A comparison of two independent approaches*. Journal of Aerosol Science 64, 11-23. 2013.
- Achad, M., López, M.L., Ceppi, S., Palancar, G.G., Tirao, G., Toselli, B.M. *Assessment of fine and sub-micrometer aerosols at an urban environment of Argentina*. Atmospheric Environment 92, 522-532. 2014.

Apéndice 1: Efectos biológicos de la radiación UV

Resumen: La radiación UV es la radiación solar más energética que alcanza la superficie de la Tierra, y es la responsable de provocar efectos medibles sobre los sistemas biológicos.

Una de las magnitudes empleadas para cuantificar los efectos de la radiación UV sobre los humanos es la irradiancia eritémica UV (EUV), medida en la ciudad de Córdoba desde el año 2000. Por lo tanto, utilizando esta base de datos de EUV, se analizó su evolución a lo largo del período 2000-2013 y su sensibilidad a las condiciones meteorológicas particulares. También, se calcularon y analizaron el Índice UV (UVI) y los Factores de Amplificación de la Radiación (RAF), que son otras dos magnitudes utilizadas para evaluar los efectos biológicos de la radiación UV.

a.1. Introducción, antecedentes y definiciones

a.1.1. Introducción y antecedentes

El sol es la principal fuente de radiación UV en la Tierra. La radiación UV es, entre otras cosas, la responsable de producir el bronceado y la vitamina D en el cuerpo humano. Sin embargo, la sobreexposición a la misma puede causar daños serios y en algunos casos, irreparables. Puede generar mutaciones en el ADN de las células, las cuales finalmente pueden conducir a alteraciones significativas, que son la principal causa del cáncer. Otros efectos perjudiciales de la radiación UV incluyen el envejecimiento prematuro, ceguera y esterilidad, además de la capacidad para matar ciertas especies de microorganismos y plantas.

La radiación UV se divide en 3 regiones: UV-C (200-280 nm), UV-B (280-315 nm) y UV-A (315-400 nm). La radiación UV-C no alcanza la superficie de la Tierra, ya que es absorbida por el oxígeno y el ozono atmosféricos. En ese sentido, la formación de oxígeno atmosférico y de la capa de ozono estratosférico han sido esenciales para la evolución de la vida en la tierra; la capa de ozono protege la superficie de la tierra de la radiación UV perjudicial.

Las mediciones directas de la radiación UV son, en principio, el método más conveniente para comprender su entorno. A pesar de que se ha alcanzado un gran avance en este tema, las mediciones de la radiación UV son complejas, ya que dependen de

numerosos factores, entre ellos, los equipos utilizados para medirla, el entorno, etc. Las mediciones satelitales permiten obtener una perspectiva global y a largo plazo, pero su utilidad para estimar los niveles UV en hábitats específicos en la Tierra es relativamente baja. El uso de modelos de transferencia radiativa tiene un rol complementario muy importante, ya que pueden ser aplicados fácilmente en dominios espaciales y temporales más amplios.

Efectos de la radiación UV en sistemas biológicos

Reparación del ADN

En la superficie de la Tierra, la radiación UV de mayor interés biológico es la UV-B. Esta radiación induce la formación de una gran variedad de productos en el ADN, derivados de reacciones fotoquímicas. Estos productos impiden la expresión de los genes bloqueando la transcripción, y pueden causar la muerte celular o la mutagénesis (**Passaglia Schuch y Martins Menck, 2010**).

Como consecuencia de una exposición repetida y continuada a la radiación ultravioleta ocurren modificaciones en el ADN que son reparadas naturalmente por los mecanismos celulares de escisión de nucleótidos (NER, *nucleotide-excision repair*) y de escisión de bases (BER, *base-excision repair*) (**Hoeijmakers, 2001**). El efecto acumulativo de modificaciones no reparadas puede desencadenar la aparición de mutaciones puntuales en genes blanco, como por ejemplo, el gen supresor de tumores p53, no solo alterado en cánceres de piel sino también en tumores de diferente histología (**Hainaut et al., 1997**), constituyendo un blanco clave para el inicio del proceso neoplásico de piel.

Efectos sobre las plantas

Las plantas comprenden la mayor parte de la materia viviente de los ecosistemas terrestres. El daño a las plantas dentro de los ecosistemas naturales y en los sistemas agrícolas pueden traer consecuencias de largo alcance sobre otros organismos, entre ellos, los humanos. Tanto los procesos fisiológicos como de desarrollo de las plantas se ven afectados por la radiación UV-B, de hecho, incrementos en la radiación UV-B podrían afectar, en gran medida, la fotosíntesis. Además, la radiación UV-B puede alterar el tiempo de floración y el número de flores en ciertas especies, modificando la disponibilidad de polinizadores. Incluso se han observado daños en las raíces de las plantas y variaciones en los rendimientos de ciertos cultivos (**Heisler et al., 2003; Sullivan, 2005; Kataria et al., 2014**). Sin embargo, algunas especies y ciertos cultivos parecen ser más resistentes a la radiación UV-B que otros (**Blaustein y Searle, 2013**).

Efectos sobre los sistemas acuáticos

A lo largo de los años, se ha observado que la radiación UV-B afecta negativamente el crecimiento y la supervivencia de los organismos acuáticos. En un estudio sobre los efectos de la radiación UV-B a lo largo de las etapas de vida se encontró que la radiación UV-B presenta efectos negativos mayores durante la etapa embrionaria

respecto a los estadios larvarios. En contraposición, los anfibios experimentaron mayor mortalidad en los estadios larvarios. Además, entre los grupos taxonómicos, los protozoos sufren mayores reducciones en la velocidad de crecimiento que los animales o plantas (Andreasson y Wängberg, 2007; Blaustein y Searle, 2013).

Efectos sobre los humanos

La radiación UV-B no puede penetrar las capas más profundas del cuerpo, ya que la mayor parte es absorbida en las capas superficiales de los tejidos. Por ello, la radiación UV afecta principalmente a la piel y los ojos, aunque también existen otros efectos sistémicos. La radiación UV-B es la principal causa de las quemaduras por el sol y el bronceado, y de la producción de vitamina D en la piel. También puede causar ceguera y es uno de los factores que contribuye a la aparición de cataratas, el envejecimiento de la piel y los ojos, y al cáncer de piel. Exposiciones a la radiación UV también pueden afectar la córnea, contribuyendo a la degeneración de su capa fibrosa, y al desarrollo de *carcinomas de células escamosas* (SCC) en la misma. Las cataratas son la principal causa de ceguera en el mundo, algunas de las cuales se han relacionado con exposiciones a la radiación UV-B.

Las quemaduras por el sol son el efecto más común de la exposición a la radiación UV, y resultan en el enrojecimiento de la piel y la posible aparición de ampollas. La sensibilidad a las quemaduras y al bronceado varía de acuerdo a la pigmentación. Además, exposiciones a la radiación solar producen el envejecimiento de la piel, conocido como foto-envejecimiento, y se caracteriza por la aparición de arrugas, alteraciones en la pigmentación de la piel y el crecimiento excesivo de fibras elásticas anormales en la dermis.

Existen varios tipos de cáncer de piel, entre ellos, el *carcinoma de células basales* (BCC), el SCC y el *melanoma cutáneo* (CM). Los carcinomas de la piel son conocidos como *cánceres de piel no melanoma* (NMSC), y están relacionados con la radiación solar. Ocurren principalmente en individuos de piel clara y generalmente en las áreas del cuerpo más expuestas a la luz del sol (Chang et al., 2010).

Los BCC son la forma predominante de los NMSC en individuos de piel clara, y estudios recientes sugieren que este tipo de cáncer no está relacionado con los efectos acumulativos de la exposición al sol. Los SCC son menos frecuentes que los BCC, pero más comunes que los CM, y se ha demostrado una asociación entre el riesgo de desarrollar SCC y la exposición acumulada durante la vida a la radiación UV. Los CM son relativamente raros (representan el 2-3% de los cánceres de piel asociados a la radiación solar), pero dan cuenta de la mayor parte de la mortalidad. Al igual que los BCC, no parece existir una clara relación entre los CM y los efectos acumulativos de la exposición a la radiación UV. Además, los CM aparecen generalmente en áreas del cuerpo no tan expuestas al sol.

También se ha encontrado una asociación entre la radiación UV-B con algunos efectos sobre el sistema inmunológico. Para los humanos, la piel es la primera barrera de defensa contra los agentes externos perjudiciales para la salud. Por ello, la piel, junto con el sistema inmune, ayuda a mantener la salud frente a enfermedades infecciosas, cáncer y parásitos. La radiación UV puede ser inmunosupresora, pudiendo influenciar el desenlace de melanomas y NMSC, ciertas enfermedades infecciosas,

algunas formas de autoinmunidad y alergias (**Blaustein y Searle, 2013**).

a.1.2. Definiciones

Debido a la importancia que tienen los efectos de la radiación sobre los organismos vivos, resulta importante poder analizarlos. A partir de su estudio, se han definido algunos conceptos y unidades de medida para los efectos de la radiación sobre los seres vivos. En primer lugar, para evaluar cuantitativamente un efecto debe obtenerse su espectro de acción, es decir, la respuesta del sistema biológico a la radiación en función de la longitud de onda. Llevar a cabo la medición de los espectros no es una tarea sencilla y representa uno de los mayores desafíos para la fotobiología.

a.1.2.1. Irradiancia eritémica

Para el caso de la irradiancia eritémica (que es una medida del enrojecimiento de la piel), el espectro de acción considerado en este trabajo se obtuvo en un laboratorio exponiendo a seres humanos a cantidades controladas de radiación monocromática y midiendo, a cada longitud de onda, la energía mínima necesaria para inducir un efecto observable. El resultado de este procedimiento es el *espectro de acción eritémica humana* ($B(\lambda)$). Este espectro, propuesto por **McKinlay y Diffey (1987)** es el adoptado como referencia por la *Commission Internationale de L'Éclairage* (CIE). La Figura 13 muestra el espectro eritémico según Diffey, junto a otros espectros de acción para diversos efectos biológicos y para la respuesta de un sensor de radiación UV. Cabe notar como, en general, la sensibilidad aumenta rápidamente a medida que disminuye la longitud de onda. Esto explica por qué, aun cuando llega muy poca radiación UV-B a la superficie, sus efectos pueden ser muy dañinos. El espectro de acción según Diffey está arbitrariamente normalizado para que el valor de la función sea igual a 1 (uno) a 298 nm. Aun controlando el tipo de piel de los individuos y la historia de exposiciones al sol previas, la variabilidad dentro del género humano produce una dispersión considerable en los datos, tal como se observa en la Figura 13 (como puntos negros). En consecuencia, su uso se debe más a una necesidad de estandarización, para poder comparar los resultados de diferentes estudios, que a un reconocimiento de su exactitud absoluta.

Dado que la respuesta espectral de los radiómetros YES UVB-1 (utilizados en este trabajo) es muy similar al espectro de acción eritémica según Diffey, la salida de ellos (en voltios) puede convertirse a irradiancia eritémica (en W/m^2), a través de los factores de conversión provistos por el fabricante (para cada ángulo cenital). En la Figura 14 se muestra el espectro de acción según Diffey junto a la respuesta espectral de un piranómetro YES UVB-1.

Debido a los efectos policromáticos, un espectro de acción determinado con radiación monocromática debe ser considerado con cierto cuidado. La medición de un espectro policromático es mucho más compleja, pero da la posibilidad de evaluar el efecto biológico bajo condiciones más similares a las que realmente está expuesta. Cada efecto biológico dependerá no sólo de la sensibilidad con la longitud de onda, sino también de la intensidad de la luz incidente. La intensidad de la radiación en el rango

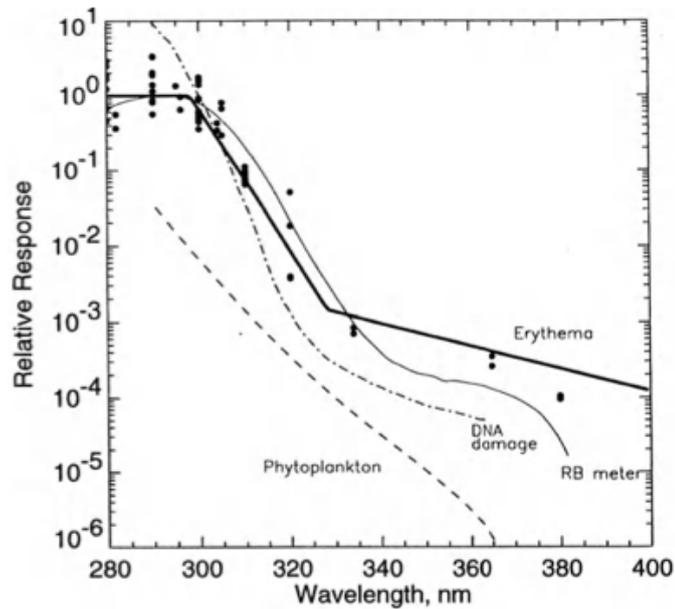


Figura 13: Diferentes espectros de acción biológica: inducción de eritema (McKinlay y Diffey, 1987) (línea continua gruesa), daño al ADN in-vitro (Setlow, 1974) (línea punteada), inhibición en la productividad de fitoplancton (Boucher y Prezelin, 1996) (línea discontinua) y respuesta del sensor R-B 501 (línea continua delgada). Los círculos negros son los datos experimentales sobre los que se basó el espectro de acción eritémica. Adaptado de Zerefos y Bais (1995).

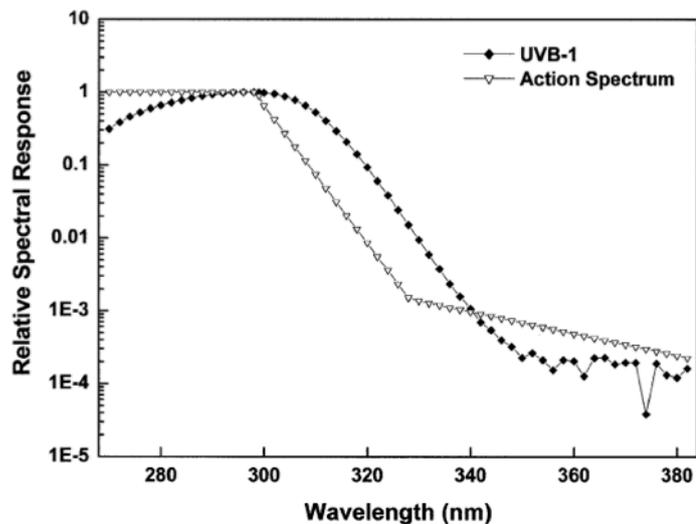


Figura 14: Respuesta espectral del piranómetro YES UVB-1 en comparación con el espectro de acción según Diffey (McKinlay y Diffey, 1987). Adaptado de Palancar y Toselli (2002).

del UV disminuye rápidamente con la longitud de onda, por lo que el efecto neto del daño biológico será una superposición, a cada longitud de onda, entre la sensibilidad y la radiación disponible. Esto se muestra en la Figura 15, donde se puede observar que la radiación más efectiva para producir eritema, por esto llamada *radiación biológicamente efectiva*, es la comprendida entre 295 y 320 nm. Por una parte, muy poca radiación está disponible a longitudes de onda menores a 295 nm y por otra, la sensibilidad a longitudes de onda mayores a 320 nm es despreciable. Cabe notar como una reducción en la columna de ozono (de 348 a 250 UD) afecta las longitudes de onda menores a 330 nm y desplaza levemente la curva de la radiación biológicamente efectiva hacia longitudes de onda menores.

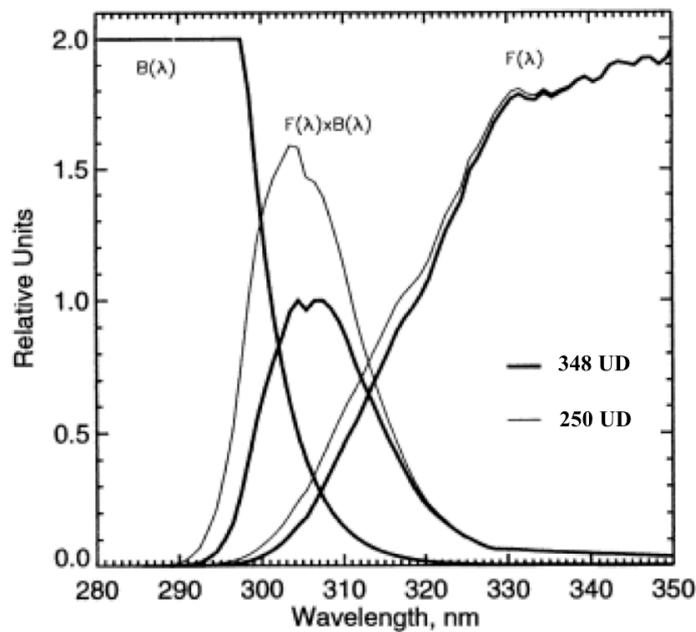


Figura 15: Espectro de acción eritémica $B(\lambda)$ e irradiancia espectral $F(\lambda)$. La superposición de ambas funciones determina el espectro de la radiación biológicamente efectiva $B \times F$. Para realizar este gráfico se aplicaron factores de escala: 2 para B , 2,53 para F , y 66,1 para $B \times F$. Los tipos de curvas corresponden a diferentes valores de ozono. Adaptado de **Zerefos y Bais (1995)**.

El área bajo la curva de $B \times F$ en la Figura 15 representa la radiación biológicamente efectiva R , también llamada exposición UV (o *dose rate*). Esta representa una medida útil del solapamiento entre el espectro de acción y la intensidad de radiación:

$$R = \int F(\lambda)B(\lambda)d(\lambda) \quad (7)$$

Si esta cantidad es integrada en el tiempo se obtiene la dosis D (diaria, mensual, anual) de radiación UV:

$$D = \int \int F(\lambda)B(\lambda)d(\lambda)dt \quad (8)$$

Dado que los espectros de acción generalmente se expresan en unidades relativas, los correspondientes R y D tienen unidades arbitrarias y por lo tanto los valores para los espectros de acción diferentes no pueden ser comparados.

a.1.2.2. Índice UV

El índice UV o UVI por sus siglas en inglés, es un parámetro adimensional utilizado para informar a la población sobre los niveles de radiación UV a los que se está expuesta, en una escala que comienza en 0 y no está acotada superiormente, pero generalmente alcanza un valor máximo de 20. Así, la escala de UVI se divide en seis categorías: muy bajo (<2), bajo (entre 2 y 4), moderado (entre 4 y 6), alto (entre 7 y 9), muy alto (entre 10 y 14) y extremo (>15). Cabe notar que cuando el índice UV es extremo, unos pocos minutos de exposición pueden ser suficientes para producir el enrojecimiento y eventualmente quemaduras en la piel.

Para convertir la salida en voltios del piranómetro YES UVB-1 a índice UV, primero la salida debe convertirse a unidades de eritema según el espectro de acción de Diffey (W/m^2) y luego multiplicar el resultado por $40 W^{-1}m^2$.

El índice UV no es una medida exacta, pero tiene la ventaja de ser una forma fácil y directa de informar a la población acerca de los riesgos de la exposición a la radiación UV, por lo que su uso ha sido recomendado y ratificado por la Organización Meteorológica Mundial (OMM).

a.1.2.3. Factores de Amplificación de la radiación

Otra utilidad de contar con un espectro de acción es la posibilidad de estimar la sensibilidad de la radiación biológicamente efectiva a cambios en el ozono estratosférico. Esta sensibilidad es mayor cuando el espectro de acción decrece abruptamente con el aumento en la longitud de onda, demostrando una alta sensibilidad en el UV-B pero muy poca en el UV-A o el visible.

Uno de los parámetros útiles para evaluar la sensibilidad de la EUV a los cambios en el ozono es el *Factor de Amplificación de la Radiación* (RAF), definido por la siguiente ecuación (**Madronich, 1993**):

$$\frac{EUV}{EUV^*} = \left(\frac{[O_3]}{[O_3]^*} \right)^{-RAF} \quad (9)$$

donde $[O_3]/[O_3]^*$ es la disminución de la columna de ozono, y EUV/EUV^* es el correspondiente incremento de la EUV. A partir de esta ecuación, el RAF puede ser expresado como:

$$RAF = - \frac{\frac{\Delta EUV}{EUV}}{\frac{\Delta [O_3]}{[O_3]}} \quad (10)$$

Así, un método simple para calcular los RAF es realizar una regresión lineal sobre el gráfico del logaritmo de EUV en función del logaritmo del ozono. La pendiente resultante de esta regresión será el valor de RAF.

Análogamente, se define un factor de amplificación de la radiación para estimar la sensibilidad de la radiación biológicamente efectiva a cambios en el paso óptico de

los aerosoles (AOD RAF). En este caso, en lugar de O_3 debe referirse al AOD en las ecuaciones 9 y 10.

a.2. Objetivos

■ Objetivo general:

El objetivo general de este capítulo es analizar la evolución de la radiación UV-B en un sitio de medición representativo de la ciudad de Córdoba para el período 2000-2013, y cuantificar, a través de diferentes parámetros, los efectos de la radiación UV-B sobre los seres vivos.

■ Objetivos particulares:

- Analizar la evolución temporal de la irradiancia eritémica en el sitio de estudio.
- Analizar el efecto de las diferentes condiciones meteorológicas y de otros factores sobre la irradiancia UV-B.
- Cuantificar los efectos sobre los seres vivos a través de los parámetros: radiación biológicamente efectiva (eritema, EUV), índice UV y factor de amplificación de la radiación (RAF) debido a la columna total de ozono (O_3 RAF) y a los aerosoles (AOD RAF).

a.3. Metodología

Para la realización del presente trabajo se hará uso del mismo registro de mediciones de irradiancia mencionado en el Capítulo 6 (en este caso el análisis se realizará a partir del año 2000), por lo tanto será conservado el sitio de estudio. En este caso, el modelado de la irradiancia será realizado con el modelo TUV 4.1 (cuya configuración ya fue descripta), ya que no se incluirán aerosoles al mismo. Finalmente, los datos meteorológicos del SMN y los valores de la columna total de O_3 provistos por el TOMS, vuelven a ser utilizados.

a.4. Resultados

Luego de haber definido los principales parámetros y unidades relacionados con los efectos de la radiación UV-B sobre los seres vivos, se muestran en esta sección los resultados obtenidos para la ciudad de Córdoba. Se presentan, en primer lugar, los niveles de irradiancia eritémica y los valores de índice UV a lo largo de todo el período de medición. Posteriormente se presentan los valores del factor de amplificación de la radiación debido al ozono (O_3 RAF) y a los aerosoles (AOD RAF) bajo las condiciones observadas en Córdoba.

a.4.1. Niveles de irradiancia eritémica

La irradiancia eritémica ultravioleta (EUV) y su relación con los diversos parámetros meteorológicos fueron analizados para el período 2000-2013. La Figura 16 muestra la variación horaria de la EUV experimental (negro) y calculada (rojo), para 4 días con diferentes condiciones meteorológicas representativas: cielo limpio (sin aerosoles) y despejado (**11/11/1999**), cielo despejado con carga moderada de aerosoles (**6/09/2010**), cielo parcialmente nublado (**22/03/2012**) y cielo completamente nublado (**25/06/2009**). Cada uno de estos días representa la variación típica de la EUV bajo las condiciones meteorológicas mencionadas. Cabe aclarar que, a pesar de que el 11/11/1999 corresponde a un período anterior al analizado en este trabajo, fue seleccionado como representativo de un día con cielo limpio y despejado ya que presenta uno de los mejores acuerdos entre la irradiancia medida y calculada. Además, la medición experimental corresponde prácticamente al día completo. La Figura 16 tiene la finalidad de mostrar gráficamente la sensibilidad de la EUV a los diferentes parámetros meteorológicos.

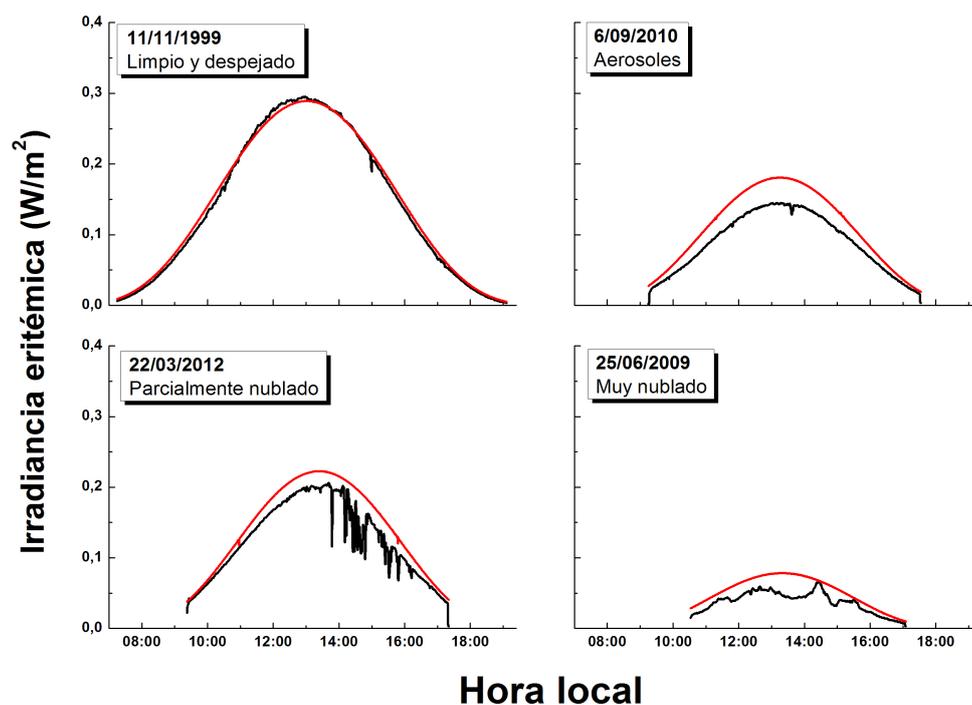


Figura 16: Variación horaria de la irradiancia eritémica bajo diferentes condiciones meteorológicas. La línea negra corresponde a los valores experimentales, mientras que la roja, a los valores calculados con el modelo TUV.

Durante días completamente despejados, la variación de la EUV presenta una forma gaussiana característica, dada por el cambio en el SZA a lo largo del día. Por otra parte, como se puede observar, el ajuste con el modelo es excelente, lo que permite utilizar los resultados de los cálculos a modo de referencia para días con diferentes condiciones. De esta forma, las diferencias observadas entre el modelo y las medidas

pueden ser atribuidas a las condiciones particulares del día. Este es el caso de los días con aerosoles, en los cuales la forma típica de la curva se mantiene pero su magnitud disminuye en alrededor del 20-35 % para el mediodía solar, y en mayor medida a mayores SZA. Durante días parcialmente nublados la variación de la EUV muestra picos y caídas alternados. En algunas ocasiones, los valores experimentales en los picos superan a los calculados. Dado que los cálculos representan los valores para un día despejado, esto significa que la EUV puede ser mayor en un día parcialmente nublado que en uno despejado. Este efecto es conocido como el efecto de *broken clouds*. Finalmente, durante días completamente nublados, la EUV se encuentra fuertemente atenuada, tal como lo muestra el gráfico para el 25/06/2009. Las reducciones durante estos días alcanzan valores de hasta un 85 %, pero son muy variables dependiendo del espesor óptico y del tipo de nube.

En la Figura 16 se mostró el comportamiento general de la radiación eritémica en diferentes situaciones meteorológicas. Estas situaciones son las que determinan en gran parte la variabilidad anual e interanual, tal como se puede observar en la parte superior de la Figura 17. En esta figura se presentan los valores experimentales y calculados para el mediodía solar (SZA mínimo) de cada día en el período considerado. Como se mencionó anteriormente, la dispersión observada se debe a las condiciones meteorológicas particulares de cada día. Durante el período analizado, la EUV presentó un valor máximo de $0,383 \text{ W/m}^2$, un valor mínimo de $0,003 \text{ W/m}^2$, con un valor promedio de $0,179 \text{ W/m}^2$. Como se puede observar en la parte inferior de la Figura 17, los valores máximos se presentan entre diciembre y enero, mientras que los mínimos ocurren en junio.

a.4.2. Índice UV experimental

Utilizando los datos de irradiancia eritémica, se calcularon los valores del Índice UV (UVI). Las Figuras 18 y 19 muestran las variaciones del UVI, análogas a las expuestas en las figuras 16 y 17 para la irradiancia eritémica. El análisis es similar al expuesto para la irradiancia eritémica, y su objetivo es mostrar la magnitud de los valores del UVI en diferentes condiciones meteorológicas, así como también el rango de las variaciones observadas. En la Figura 18 se puede observar la evolución horaria del UVI calculado a partir de los datos de EUV experimentales (negro) y calculados (rojo), para los 4 días con diferentes condiciones meteorológicas seleccionados para el análisis de los niveles de irradiancia EUV. Estos días representan la variación típica del UVI bajo las condiciones meteorológicas mencionadas.

Del mismo modo que la irradiancia eritémica, la evolución horaria de los UVI durante días despejados presentan una campana con forma gaussiana característica, dada por el cambio en el SZA a lo largo del día. Para los días con aerosoles, la forma típica de la curva se mantiene pero su magnitud disminuye. Durante días parcialmente nublados, los valores de UVI muestran picos y caídas de forma alternada, y también se hace evidente el efecto de *broken clouds*. Finalmente, durante días completamente nublados los valores del UVI son bajos, debido a la atenuación de la irradiancia por parte de las nubes. Estas situaciones son nuevamente las que determinan la variabilidad anual e interanual mostradas en la parte superior de la Figura 19.

En esta figura se presentan los valores del UVI experimentales y calculados para el

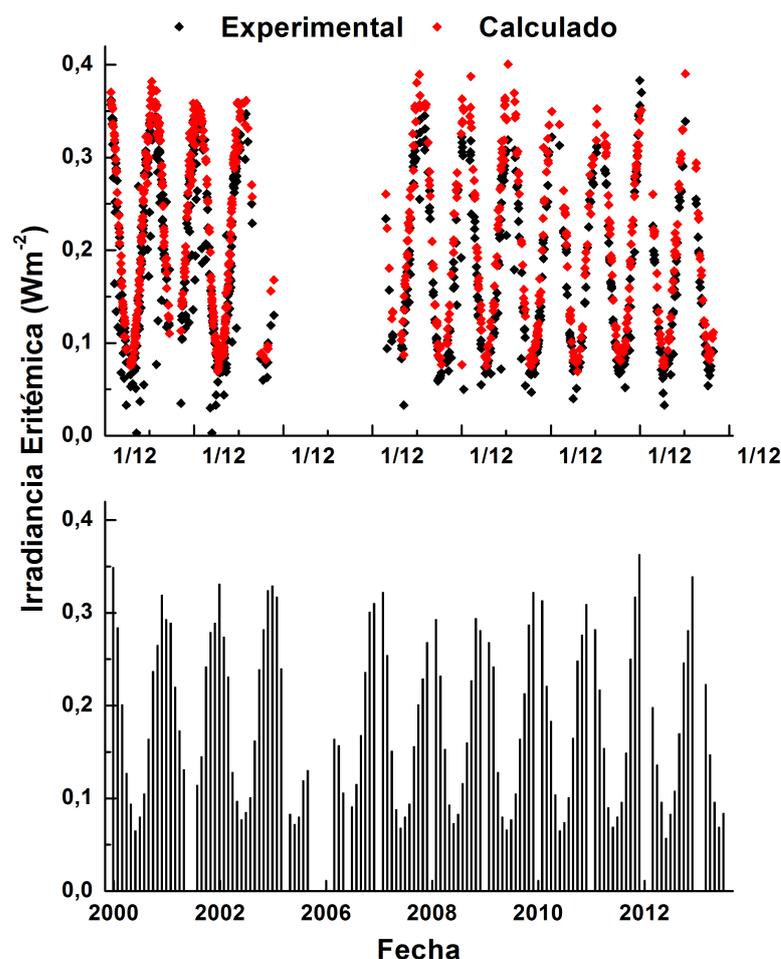


Figura 17: Evolución de la irradiancia eritémica para el período 2000-2013. En el panel superior se muestra un único valor diario correspondiente al mediodía solar, tanto experimental como calculado. En el panel inferior se muestran los promedios mensuales de los datos experimentales (del mediodía solar).

mediodía solar de cada día en el período considerado. Como se mencionó anteriormente, la dispersión en los valores se debe a las diversas condiciones meteorológicas particulares de cada día. Durante el período analizado, los UVI mostraron un valor máximo de 15,3, un valor mínimo de 1,2, con un valor promedio de 7,2. El valor del promedio está considerado dentro de la escala de clasificación como un UVI alto, posiblemente debido a la latitud de la ciudad de Córdoba. Además, es importante mencionar que aproximadamente un 30 % de los días analizados presentaron valores de UVI entre 10 y 14, que están considerados como UVI muy altos, y en algunas ocasiones alcanzaron valores superiores a 15, es decir, UVI extremos. La parte inferior de la Figura 19 muestra los promedios mensuales de UVI. Como se puede observar, los valores máximos se presentan entre diciembre y enero, mientras que los mínimos ocurren en junio. Cabe notar que principalmente durante los meses de verano, el

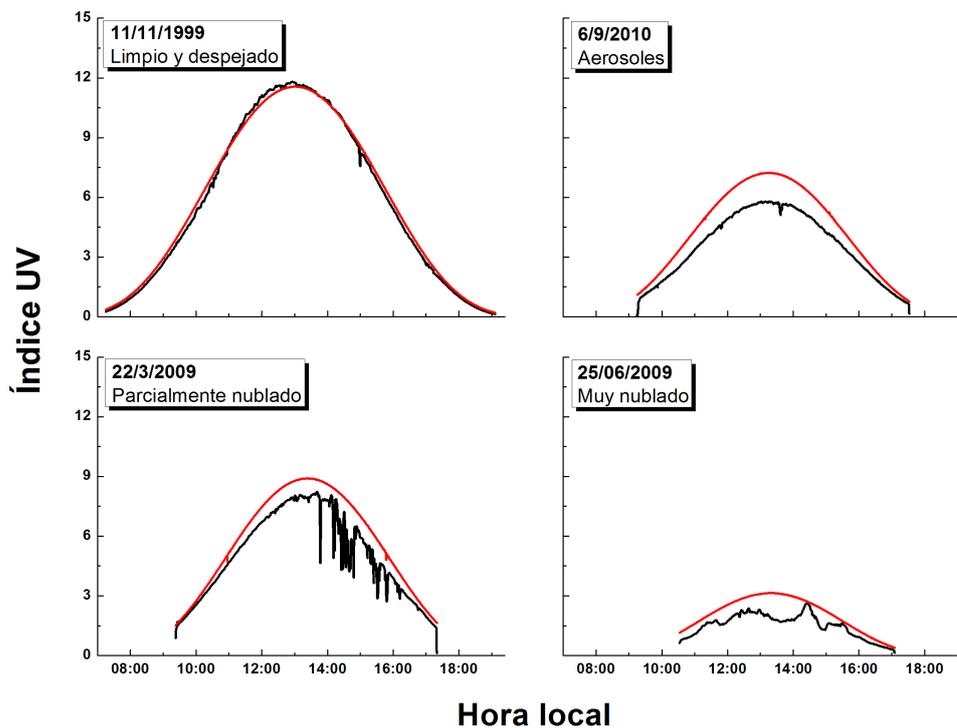


Figura 18: Variación horaria del índice UV bajo diferentes condiciones meteorológicas. La línea negra corresponde a los valores obtenidos a partir de las mediciones experimentales, mientras que la roja, a partir de los calculados con el modelo TUV.

UVI alcanza valores superiores a 15, condiciones bajo las cuales unos pocos minutos de exposición a la radiación son suficientes para producir el enrojecimiento de la piel y quemaduras.

a.4.3. Factores de Amplificación de la Radiación

Se evaluaron los Factores de Amplificación de la Radiación (RAF) causados por el ozono (O_3 RAF) y por el paso óptico de los aerosoles (AOD RAF). De esta forma es posible evaluar la sensibilidad que presenta la irradiancia eritémica a dichos factores. Se evaluaron los RAF para 4 SZA (25° , 35° , 45° y 55°) en todos los casos en que el número de datos disponibles así lo permitió. Los valores de la columna total de O_3 fueron provistos por el TOMS y los de AOD a 340 nm por AERONET.

a.4.3.1. RAFs debidos al ozono

En la Figura 20 se puede observar la relación lineal que sigue el logaritmo natural de la irradiancia eritémica en función del correspondiente a la columna total de O_3 , para un SZA = 55° y AOD a 340 nm < 0,2. Como se puede observar, la correlación está muy bien descrita a través de la Ecuación 10.

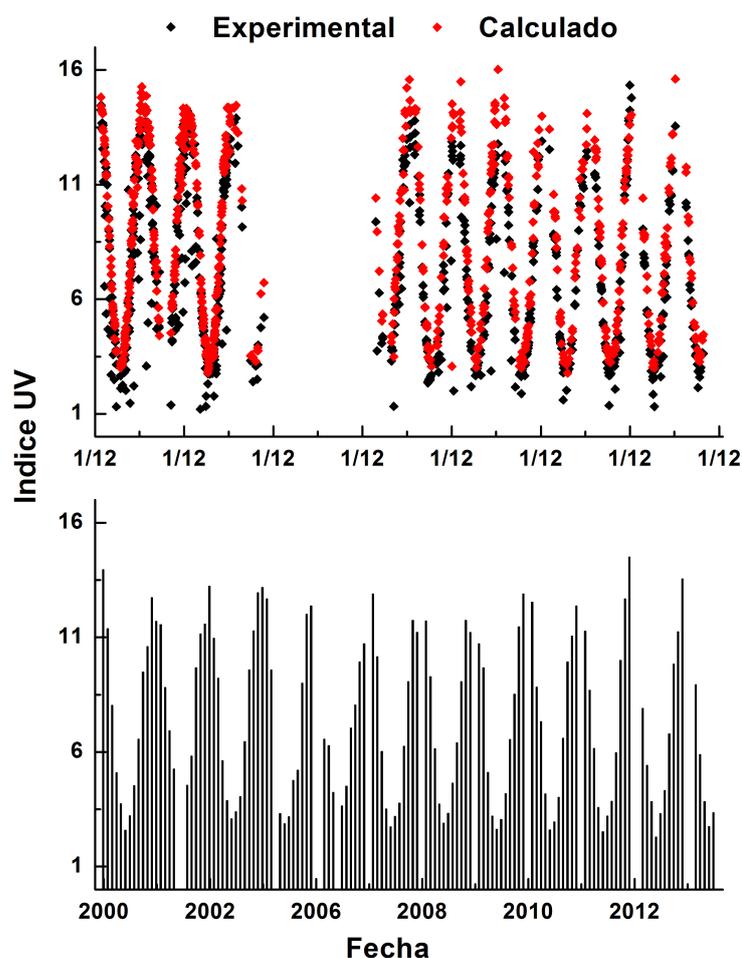


Figura 19: Evolución del índice UV para el período 2000-2013. En el panel superior se muestra un único valor diario correspondiente al mediodía solar, tanto experimental como calculado. En el panel inferior se muestran los promedios mensuales de los datos experimentales (del mediodía solar).

Evaluando las pendientes de estos gráficos, se obtuvieron los valores de O_3 RAF a partir de los datos de EUV experimental (I) y calculada (II), para los 4 SZA. Estos cálculos a su vez fueron realizados para 4 rangos de AOD a 340 nm entre 0,0-0,76. De esta manera se obtuvieron los 28 valores de O_3 RAF mostrados en la Tabla 1. Los valores de O_3 para los días considerados fueron variables entre 235-325 UD. Los resultados de O_3 RAF muestran un rango de valores entre 0,79-1,35 para SZA entre 25° y 55° , con valores más bajos a SZA menores. En promedio, considerando los pasos ópticos más frecuentes en Córdoba (AOD a 340 nm $< 0,2$) y el ángulo cenital que más se repite a lo largo del año (SZA = 55°), se puede observar que una disminución del 1% en los niveles de O_3 provocaría un incremento en la irradiancia eritémica de 1,1%. En consecuencia, este incremento en la irradiancia eritémica generaría el mismo incremento en los efectos dañinos sobre los humanos, los cuales podrían derivar en un aumento en los casos de cáncer de piel (UNEP, 1991).

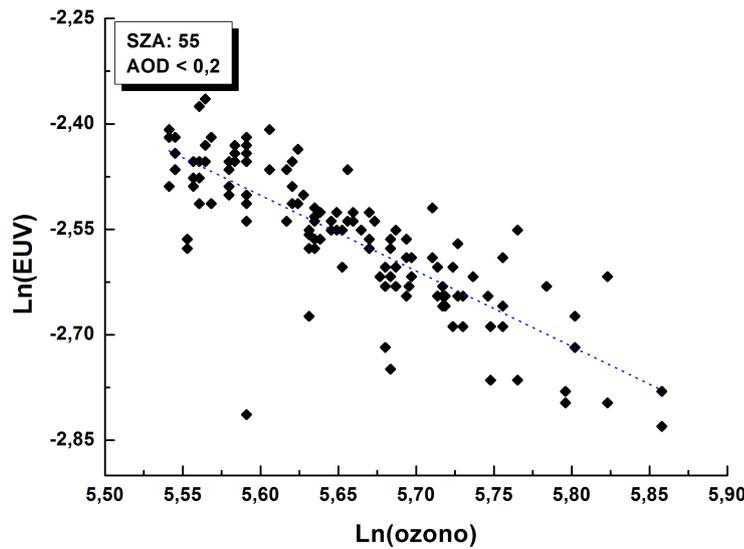


Figura 20: Relación lineal entre el logaritmo natural de EUV y el de la columna total de ozono. De la pendiente se obtienen los valores de O_3 RAF.

Resultados O_3 RAF								
Condición	25°		35°		45°		55°	
	I	II	I	II	I	II	I	II
AOD < 0,2	0,795	1,345	0,831	1,238	1,038	1,249	1,097	1,096
AOD: 0,2-0,3	1,003	1,362	1,127	1,429	1,099	1,408	1,241	1,393
AOD: 0,3-0,45	s/d	s/d	0,915	1,046	1,349	1,437	1,251	1,376
AOD > 0,45	s/d	s/d	0,901	1,428	1,147	1,195	0,949	1,173
Promedio	0,899	1,353	0,943	1,285	1,158	1,322	1,135	1,259

Tabla 1: O_3 RAF obtenidos a partir de valores de irradiancia eritémica experimental (I) y calculada (II). s/d indica que los valores de O_3 RAF no pudieron ser determinados ya que el número de datos era insuficiente.

No se encontró una tendencia marcada sobre la variación de los valores de O_3 RAF experimentales con la variación en los niveles de AOD, lo que indicaría que los O_3 RAF no son afectados significativamente por los aerosoles, y que sus diferencias están incluidas dentro del error de las mediciones experimentales. Además, las diferencias entre los valores de O_3 RAF obtenidos a partir de la irradiancia experimental con respecto a los obtenidos a partir de la irradiancia calculada (sin aerosoles ni nubes) se atribuye a las diferentes condiciones meteorológicas particulares de cada día, que solamente se ven reflejadas en los datos experimentales.

Para confirmar esta afirmación, se determinaron los valores de O_3 RAF a partir de la EUV calculada para 3 cargas de aerosoles diferentes (AOD), con el modelo TUV. Cabe aclarar que las restantes propiedades ópticas (ω y g) incorporadas al modelo, fueron estimadas a partir del promedio de todos los datos provistos por AERONET

para las mismas. Los cálculos corresponden a un $SZA = 55^\circ$ y a AOD a $340 \text{ nm} = 0, 0,19$ y $0,65$, y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 21.

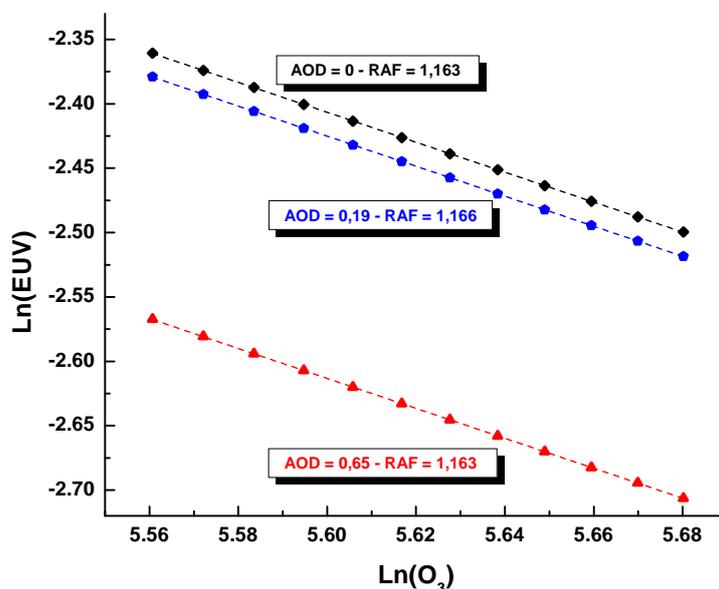


Figura 21: O_3 RAF calculados con AOD = 0 (negro), 0,19 (azul) y 0,65 (rojo) a $SZA=55^\circ$. Los valores de RAF están indicados para cada condición.

Como se puede observar, los O_3 RAF obtenidos no muestran diferencias significativas. Es importante aclarar que estos valores de O_3 RAF fueron obtenidos a partir de valores de EUV calculados, por lo que todas las condiciones están controladas, de forma tal de que los únicos factores que modifican los valores de EUV son los diferentes valores de la columna total de ozono y de AOD considerados para ejecutar el modelo. Es por ello que se observa una diferencia mayor al comparar los valores de O_3 RAF experimentales con los calculados, presentados en la Tabla 1. Esta variabilidad puede atribuirse, por ejemplo, a las condiciones meteorológicas (viento, nubes imperceptibles, etc.) reflejadas en los O_3 RAF resultantes al considerar la EUV experimental.

Esto confirma el hecho de que los aerosoles no modifican la sensibilidad que tiene la EUV a los cambios en el ozono. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos anteriormente por **Madronich et al. (1998)** y **McKenzie et al. (1991)**, quienes no observaron diferencias significativas en los O_3 RAF considerando diferentes cargas de aerosoles.

En la Tabla (2) se muestran los valores de O_3 RAF determinados en otras ciudades del mundo, que son comparables con los obtenidos en este trabajo para la ciudad de Córdoba.

O ₃ RAF			
Ciudad	O ₃ RAF	SZA (°)	Referencia
Córdoba, Argentina	0,79-1,35	25-55	<i>Este trabajo</i>
Río Grande del Sur, Brasil	0,94-1,36	20-70	<i>Guarnieri et al., 2004</i>
Seúl, Corea del Sur	0,67-1,74	40-70	<i>Kim et al., 2013</i>
Valladolid, España	0,5-1,16	20-65	<i>de Miguel et al., 2011</i>
Budapest, Hungría	0,9	Diario	<i>Németh et al., 1996</i>
Gwangju, Corea del Sur	1,32-1,62	30-60	<i>Kim et al., 2008</i>

Tabla 2: Valores de O₃ RAF determinados en diferentes ciudades del mundo.

a.4.3.2. RAFs debido a los aerosoles

En esta sección se muestran los resultados obtenidos al relacionar la irradiancia eritémica EUV con el paso óptico de los aerosoles considerando valores relativamente constantes de la columna total de ozono. De esta manera, se elimina el efecto del ozono en la irradiancia y únicamente se evalúa el efecto que generan los aerosoles sobre la radiación. Para ello se calcularon los AOD RAF a partir de los datos de EUV experimentales y de AOD a 340 nm. La Figura 22 muestra la relación lineal que sigue el logaritmo natural de EUV en función del de AOD para un SZA = 55° y un rango de valores de O₃ = 265-295 UD.

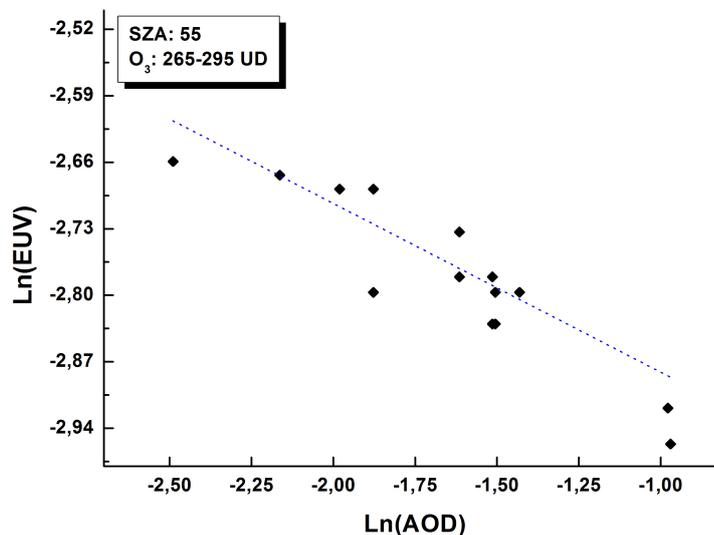


Figura 22: Relación lineal entre el logaritmo natural de EUV y el del AOD. De la pendiente se obtienen los valores de AOD RAF.

Evaluando las pendientes de estos gráficos, se obtuvieron los valores de AOD RAF experimentales para los 4 SZA. En este caso no se determinaron los AOD RAF a partir de los valores de EUV calculada, ya que dichos cálculos no fueron realizados considerando aerosoles. Para cada SZA se consideraron 3 intervalos de valores de

columna total de ozono entre 235-325 UD, y los valores de AOD a 340 nm para los días considerados fueron variables entre 0,0-0,76. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Resultados AOD RAF				
Condición	25°	35°	45°	55°
O ₃ : 235-265	0,127	0,112	0,143	0,092
O ₃ : 265-295	0,096	0,103	0,092	0,088
O ₃ : 295-325	0,064	0,071	0,108	0,178
Promedio	0,096	0,096	0,114	0,119

Tabla 3: AOD RAF obtenidos a partir de valores de irradiancia experimentales.

Los resultados obtenidos de AOD RAF muestran valores entre 0,07-0,18 para SZA entre 25° y 55°, con los valores más bajos a SZA menores. Estos resultados indican el porcentaje de disminución de la radiación EUV debido al incremento del 1 % en los valores de AOD. De esta forma, considerando las condiciones más frecuentes en Córdoba a lo largo del año, que son SZA = 55° y O₃ = 265-295 UD, un incremento del 1 % en los valores de AOD provocaría una disminución del 0,18 % en los niveles de la EUV. Estos resultados concuerdan con los obtenidos para otras ciudades del mundo. Por ejemplo, en la ciudad de Belsk (Polonia) se encontró que un 1 % de cambio en la carga de aerosoles provoca un cambio de 0,15 % en los niveles de irradiancia UV-B (**Krzyscin y Puchalsky, 1998**). Por su parte **Kim et al. (2013)** encontraron que el 1 % de cambio en la carga de aerosoles genera entre 0,18-0,63 % de cambio en los niveles de irradiancia UV-B en la ciudad de Seúl en Corea del Sur, mientras que la misma variación en la carga de aerosoles genera un cambio de 0,22-0,26 % en la irradiancia UV-B en la ciudad de Gwangju del mismo país (**Kim et al., 2008**). Estos resultados se muestran en la Tabla 4. Cabe notar que los AOD RAF para la ciudad de Córdoba son menores, lo que puede atribuirse a las diferencias en los niveles y en las propiedades ópticas de los aerosoles que son particulares de cada sitio.

AOD RAF			
Ciudad	AOD RAF	SZA (°)	Referencia
Córdoba, Argentina	0,07-0,18	25-55	<i>Este trabajo</i>
Belsk, Polonia	0,15	Diario	<i>Krzyscin y Puchalsky, 1998</i>
Seúl, Corea del Sur	0,18-0,63	40-70	<i>Kim et al., 2013</i>
Gwangju, Corea del Sur	0,22-0,26	30-60	<i>Kim et al., 2008</i>

Tabla 4: Valores de AOD RAF determinados en diferentes ciudades del mundo.

Es importante destacar que, como se puede observar, el impacto de los aerosoles sobre la radiación UV-B es de alrededor del 15 % de aquel generado por el ozono. Por este motivo, el efecto de los aerosoles no debe ser despreciado en los cálculos de la irradiancia UV en superficie.

a.4.3.3. RAFs: resumen y discusión

Los resultados para los factores de amplificación de la radiación (O_3 RAF y AOD RAF) en el UV-B obtenidos en este trabajo son similares a los obtenidos para otras ciudades del mundo, y constituyen los primeros resultados para la ciudad de Córdoba. Los valores de O_3 RAF obtenidos indican que un 1% de disminución en los valores de O_3 provocarían un incremento de la radiación eritémica de entre 0,79-1,35% para AOD a $340 \text{ nm} < 0,76$. Por otra parte, un incremento del 1% en los valores de AOD provocarían una disminución de entre 0,07-0,18% de la misma.

Poder predecir la cantidad de radiación UV que alcanza la superficie es sumamente importante, debido a los conocidos efectos perjudiciales para los ecosistemas, incluyendo la salud humana. La cuantificación de los efectos de los aerosoles en términos de AOD RAF contribuyen a mejorar la predicción de los niveles de radiación UV principalmente en zonas con elevada carga de aerosoles. Dado que el AOD RAF representa un 15% del O_3 RAF, las reducciones de la radiación UV en superficie debido a aerosoles podría ser parcialmente compensada por su incremento a causa de la reducción en los niveles de ozono.

Hasta lo que se conoce, sólo se dispone de unos pocos trabajos acerca de los efectos del ozono y de los aerosoles sobre la radiación UV en superficie para la ciudad de Córdoba, y aún menos para las determinaciones de los valores de los RAF. Por ello, los resultados obtenidos en este trabajo contribuyen a mejorar la precisión en las predicciones de la radiación UV, las cuales serían aún más precisas si se dispusiera de una caracterización completa de las propiedades ópticas de los aerosoles presentes en esta región.

a.5. Conclusiones parciales

Está confirmado que la exposición a niveles elevados de radiación UV-B produce efectos dañinos sobre la salud humana, así como también sobre los animales y las plantas. Algunos efectos están perfectamente demostrados, como el eritema y el cáncer de piel, mientras que otros son muy complejos, y no han sido demostrados aún. Las reducciones en los niveles de ozono estratosféricos podrían conducir a un incremento de esos efectos, debido a los incrementos en los niveles de radiación que alcanzarían la superficie terrestre. Estos efectos podrían ser contrarrestados por un incremento en los niveles de material particulado, que por lo general atenúan la radiación UV-B, dependiendo de sus propiedades ópticas.

Para cuantificar los efectos de la radiación UV sobre los sistemas biológicos es necesario definir su espectro de acción, que no siempre es posible. En este capítulo se utilizó el espectro de acción determinado por McKinlay y Diffey, a partir del cual se determinó la irradiancia eritémica, el índice UV y los factores de amplificación de la radiación. Estas unidades permitieron evaluar los riesgos de la exposición a la radiación en la ciudad de Córdoba, para el período 2000-2013. Se analizó el efecto de determinados factores meteorológicos sobre los mismos y su variación temporal.

Referencias

- Andreasson, K.I.M., Wängberg, S-A. *Reduction in growth rate in *Phaeodactylum tricornerutum* (Bacillariophyceae) and *Dunaliella tertiolecta* (Chlorophyceae) induced by UV-B radiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 86, 227-233. (2007).
- Blaustein, A.R., Searle, C. *Ultraviolet Radiation*. Encyclopedia of Biodiversity, 2nd Edition, 296-303. (2013).
- Boucher, N.P., Prezelin, B.B. *An in situ biological weighting function for UV inhibition of phytoplankton carbon fixation in the Southern Ocean*, Marine Ecology Progress Series. (1996).
- Chang, N-B., Feng, R., Gao, Z., Gao, W. *Skin cancer incidence is highly associated with ultraviolet-B radiation history*. International Journal of Hygiene and Environmental Health 213, 359-368. (2010).
- de Miguel, A., Román, R., Bilbao, J., Mateos, D. *Evolution of erythemal and total shortwave solar radiation in Valladolid, Spain: Effects of atmospheric factors*. Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics 73, 578-586. (2011).
- Guarnieri, R.A., Padilha, L.F, Guarnieri, F.L., Echer, E., Makita, K., Pinheiro, D.K., Schuch, A.M.P., Boeira, L.S., Schuch, N.J. *A study of the anticorrelations between ozone and UV-B radiation using linear and exponential fits in southern Brazil*. Advances in Space Research 34, 764-768. (2004).
- Hainaut, P., Soussi, T., Shomer, B., (...), et al. *Database of p53 gene somatic mutations in human tumors and cell lines: updated compilation and future prospects*. Nucleic Acids Research 25, 151-157. (1997).
- Heisler, G.M., Grant, R.H., Gao, W., Slusser, J.R. *Ultraviolet radiation and its impacts on agriculture and forests*. Agricultural and Forest Meteorology 120, 3-7. (2003).
- Hoeijmakers, J.H. *Genome maintenance mechanisms for preventing cancer*. Nature, 411, 366-374. (2001).
- Kataria, S., Jajoo, A., Guruprasad, K.N. *Impact of increasing Ultraviolet-B (UV-B) radiation on photosynthetic processes*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 137, 55-66. (2014).
- Kim, J.E., Ryu, S.Y., Kim, Y.J. *Determination of radiation amplification factor of atmospheric aerosol from the surface UV irradiance measurement at Gwangju, Korea*. Theoretical and Applied Climatology 91, 217-228. (2008).
- Kim, J., Cho, H-K., Mok, J., Yoo, H.D., Cho, N. *Effects of ozone and aerosol on surface UV radiation variability*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 119, 46-51. (2013).
- Krzyscin, J.W., Puchalsky, S. *Aerosol impact on the surface UV radiation from the ground-based measurements taken at Belsk, Poland, 1980–1996, 1998*. Journal

of Geophysical Research 103, 16175-16180. (1998).

Madronich, S., de Gruijl, F.R. *Skin cancer and UV radiation*. Nature 366, 23. (1993).

Madronich, S., McKenzie, R.L., Björn, L.O., Caldwell, M.M. *Changes in biologically active ultraviolet radiation reaching the Earth's surface*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 46, 5-19. (1998).

Mckenzie, R.L., Matthews, W.A., Johnston, P.V. *The relationship between erythemal UV and ozone, derived from spectral irradiance measurements*. Geophysical Research Letters 18, 2269-2272. (1991).

McKinlay, A.F., Diffey, B.L. *A reference action spectrum for ultraviolet induced erythema in human skin*. CIE J. 6, 17-22. (1987).

Németh, P., Tóth, Z., Nagy, Z. *Effect of weather conditions on UV-B radiation reaching the earth's surface*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 32, 177-181. (1996).

Palancar, G.G., Toselli, B.M. *Erythemal ultraviolet irradiance in Córdoba, Argentina*. Atmospheric Environment 36, 287-292. (2002).

Passaglia Schuch, A., Martins Menck, C.F. *The genotoxic effects of DNA lesions induced by artificial UV-radiation and sunlight*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 99, 111-116. (2010).

Setlow, R.B. *The Wavelengths in Sunlight Effective in Producing Skin Cancer: A Theoretical Analysis*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 71, 3363-3366. (1974).

Sullivan, J.H. *Possible impacts of changes in UV-B radiation on North American trees and forests*. Environmental Pollution 137, 380-389. (2005).

UNEP. *UNEP report on environmental effects of ozone depletion*. Photochemical and Photobiological Sciences 6, 201-332. (2007).

Zerefos, C.S., Bais, A.F. *Solar Ultraviolet Radiation. Modelling, Measurements and Effects*. Springer. (1995).