



Centro de Investigación en
Materiales Avanzados, S.C.

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRIA
EN CIENCIA Y TECNOLOGIA AMBIENTAL

**Estudio del Carbono Negro (Black Carbon) contenido en
partículas suspendidas en ambientes urbanos**

Sustentante: Carlos Guadalupe Díaz Hernández

Director de tesis: Dr. Alfredo Campos Trujillo

Octubre-2016

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a mi director de tesis por apoyarme y orientarme en las decisiones tomadas a lo largo de toda mi formación como maestro. A mis amigos y compañeros con quienes compartí logros, alegrías y tristezas, y quienes también me apoyaron y alentaron para cumplir mis objetivos. A mis padres y hermanas por apoyarme con su presencia, por escucharme y aconsejarme a lo largo del desarrollo de mi trabajo y por entender y apoyarme en mis ausencias y mis viajes. Y por último pero no menos importante a mi pareja con quien compartí el día a día de este desarrollo profesional y personal, y quien me ha apoyado en un sin número de proyectos.

I. RESUMEN

En las últimas décadas se ha incrementado la evidencia de que la Tierra está experimentando un cambio en la temperatura global promedio. El calentamiento global se debe a la radiación electromagnética que calienta la superficie de la Tierra y a la radiación térmica de la Tierra, estas dos corrientes de radiación deberían balancearse, pero solo una parte de esta radiación térmica sale hacia el espacio y otra parte es absorbida por ciertos gases que están presentes en la atmósfera, los gases de efecto invernadero. Los aerosoles también contribuyen al calentamiento global, ya que contienen material carbonoso en la de fracción $PM_{2.5}$. Los aerosoles carbonosos se dividen en carbono elemental (EC) y carbono orgánico (OC). El EC se asocia con los términos de “Hollín” y “Black Carbón” (BC). El BC es el componente más fuerte, absorbiendo luz dentro del material particulado (PM) en los aerosoles, dispersando la luz solar entrante fuera de la superficie de la tierra, afectando la temperatura, calentando la atmósfera y cambiando el balance radiativo de la tierra. La mayoría de las caracterizaciones de EC y BC implican la colección de PM en filtros, la medición del contenido de carbono en el filtro o la atenuación de la luz reflejada. Comúnmente, se usan dos métodos termo-ópticos para medir el BC en filtros de fibra de cuarzo, el IMPROVE conocido como Reflectancia Óptica Total (TOR por sus siglas en inglés), y el método NIOSH 5040, referenciado como Transmisión Óptica Total (TOT por sus siglas en inglés). Para filtros de fibra de vidrio se usa un análisis térmico de dos pasos (Two-Step). El presente estudio representa un primer esfuerzo en conocer las concentraciones de BC en la región de Chihuahua. Por otro lado, se pretende evaluar la validez del análisis termo-gravimétrico (TGA) para análisis del BC, mediante comparación con las otras dos metodologías (TOT-TOR, Two-Step).

II. CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	ii
I. RESUMEN.....	iii
II. CONTENIDO.....	iv
III. INDICE DE FIGURAS.....	vii
IV. INDICE DE TABLAS.....	ix
V. JUSTIFICACIÓN.....	1
VI. HIPÓTESIS.....	4
VII. OBJETIVOS.....	4
7.1 Objetivo General.....	4
7.2 Objetivos Particulares.....	4
VIII. MARCO TEORICO.....	5
8.1 La atmósfera de la Tierra.....	5
8.1.1 Gases de efecto invernadero.....	6
8.1.2 Aerosoles.....	8
8.2 Radiación y balance térmico de la Tierra.....	8
8.2.1 El espectro electromagnético y el cuerpo negro.....	9
8.2.2 Radiación terrestre y radiación solar.....	10
8.2.3 Balance de energía para la Tierra y la atmósfera.....	11
Absorción de energía por los gases en la atmósfera.....	13
Interacción de los aerosoles con la radiación.....	14
Nubes y vapor de agua.....	15
Formación de nubes y niebla.....	16
8.3 Forzamiento radiativo.....	17
8.3.1 Forzamiento radiativo directo e indirecto.....	17
8.3.2 Forzamiento radiativo de los GEI de tiempo de vida larga.....	18

8.3.3 Índice de forzamiento radiativo	18
8.4 Material Particulado (Aerosoles)	19
8.4.1 Composición química de los aerosoles troposféricos.....	21
8.4.2 Tamaños de partículas atmosféricas	21
8.4.3 Polvo mineral.....	22
8.5 Las partículas carbonosas y el Black Carbon (BC)	22
8.5.1 Fuente y tamaño de partículas en la emisión del BC.....	23
8.5.2 Características y comparación del BC con los GEIs	23
Tiempo de vida atmosférica	24
Distribución espacial y temporal	25
Interacción con las nubes.....	26
Potencial de respuesta a corto plazo	26
8.5.3 Efectos climáticos del Black Carbon.....	27
Forzamiento radiativo directo.....	28
Forzamiento relacionado con las nubes (Indirecto).....	28
8.5.4 Efectos en la salud asociados con la exposición al Black Carbon	30
8.5.5 Estudios epidemiológicos	31
Boston, MA, USA	31
Los Ángeles, CA, USA	32
Atlanta, GA, USA.....	32
New York, NY, USA.....	32
St. Louis, MO, USA	33
Vancouver, Canadá.....	33
Copenhague, Dinamarca.....	33
Erfurt, Alemania	34
Tijuana, BC, México	34
Monterrey, NL, México.....	34

Ciudad de México, México. -	35
IX. METODOLOGÍA.....	36
9.1 Área de estudio	36
9.1.1 Localización de los sitios de muestreo	36
9.2 Muestras.....	38
9.3 Equipos de análisis, materiales y procedimientos.	39
9.3.1 Método Termo-Óptico.....	39
9.3.2 Método Térmico TWO-STEP	40
9.3.3 Análisis por TGA	41
9.4 Comparación estadística de las metodologías IMPROVE Y TWO STEP	42
9.5 Comparación de los resultados obtenidos con estudios en otras ciudades de México y el mundo	42
X. RESULTADOS	44
10.1 Análisis epidemiológico	44
10.2 Comparación estadística de las metodologías IMPROVE y Two Step	44
10.6 Resultados TGA.....	46
10.3 Resultados para la ciudad de Chihuahua	48
10.4 Resultados para la ciudad de Hidalgo del Parral.	50
10.5 Comparación de la concentración promedio de Black Carbon en la ciudad de Chihuahua e Hidalgo Del Parral con estudios en otras ciudades de México y el mundo	52
XI. CONCLUSIONES	54
XII. BIBLIOGRAFIA	56

III. INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Escalas temporales y espaciales de la variabilidad de constituyentes atmosféricos (Seinfeld y Wiley, 2006).	7
FIGURA 2. Espectro electromagnético y sus longitudes de onda (Seinfeld y Wiley, 2006).	9
FIGURA 3. Longitud de onda de la radiación solar que llega a la Tierra (línea continua). Radiación emitida por un cuerpo negro a 5777K (línea discontinua) (Seinfeld y Wiley, 2006).	10
FIGURA 4. Radiación emitida por un cuerpo negro a 300 K (Seinfeld y Wiley, 2006).	11
FIGURA 5. Balance energético de la energía solar en la atmósfera con la superficie terrestre en $W m^{-2}$ (Seinfeld y Wiley, 2006).	12
FIGURA 6. (a) Espectro de irradiación solar en lo alto de la atmósfera y a nivel del mar. (b), vapor de agua (C) , y la atmósfera (d), expresados en una escala de 0-1 (Seinfeld y Wiley, 2006).	13
FIGURA 7. Mecanismos de interacción entre la radiación incidente y una partícula (Seinfeld y Wiley, 2006).	15
FIGURA 8. (a) Imagen de esferas de BC mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM) de alta resolución. (b) Imagen TEM de una partícula representativa de hollín. Partículas de hollín recién emitidas y aglomeradas (Alexander et al., 2008).	24
FIGURA 9. Componentes del forzamiento radiativo medio global de los gases principales, aerosoles, precursores de los aerosoles, basados en estimaciones del IPCC (1750 al 2005) (USEPA, 2012).	28
FIGURA 10. Estimaciones del forzamiento radiativo directo de las emisiones de BC. BB: Quema de abierta de Biomasa; BF: Biocombustibles; FF: Combustibles fósiles (USEPA, 2012).	29
FIGURA 11 Localización de los sitios de muestreo en la ciudad de Chihuahua, Chihuahua (Campos, 2006).	37
FIGURA 12. Localización de los sitios de muestreo en la ciudad de Hidalgo del Parral, Chihuahua.	38
FIGURA 13. Equipo Desert Research Instrument (DRI) Carbon Analyzer, para la metodología IMPROVE.	40

FIGURA 14. (a) Corte del punch del filtro. (b) Posicionamiento del punch en el porta muestras del equipo DRI.	40
FIGURA 15. (a) Corte del punch de los filtros. (b) acondicionamiento del punch en los portamuestras en estufa.	41
FIGURA 16. (a) Introducción del portamuestras en el horno (b) Eliminación de OC en un horno tubular.	41
FIGURA 17. Gráfica de intervalos para las concentraciones determinadas con las metodologías IMPROVE y TWO-STEP.....	45
FIGURA 18. Regresión lineal y correlación entre las metodologías IMPROVE y TWO-STEP.....	46
FIGURA 19. Análisis TGA de un blanco de filtro de fibra de cuarzo.....	46
FIGURA 20. Análisis TGA de una muestra del sitio GU, Chihuahua (Q0132707).	47
FIGURA 21. Análisis TGA de una muestra del sitio MAQUILA, Parral (M30).	48
FIGURA 22. Gráfica de intervalos de confianza (95%) para las medias de las concentraciones de BC en los sitios de muestreo de la ciudad de Chihuahua.....	49
FIGURA 23. Gráfica comparativa de las concentraciones del otoño 2004 y el verano 2005 obtenidas para la ciudad de Chihuahua.	50
FIGURA 24. Gráfica de intervalos de confianza (95%) para las medias de las concentraciones de BC en los sitios de muestreo de la ciudad de Parral	51
FIGURA 25. Gráfica comparativa de las concentraciones obtenidas para la ciudad de Hidalgo del Parral.....	52
FIGURA 26. Comparación de las concentraciones medias de BC en dos ciudades del Estado de Chihuahua y otras partes del mundo.....	54

IV. INDICE DE TABLAS

TABLA 1. Descripción de los tipos de aerosoles en la atmósfera (Seinfeld y Wiley, 2006).	19
TABLA 2. Tabla comparativa de las propiedades y comportamientos del BC con los GEIs de tiempo de vida larga (USEPA, 2012).	24
TABLA 3. Resumen de los diferentes efectos en las nubes de los aerosoles (USEPA, 2012).	29
TABLA 4. Concentraciones obtenidas para los filtros de fibra de cuarzo (FFQ) por las metodologías IMPROVE y TWO STEP.	45
TABLA 5. Concentraciones de BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para el otoño del 2004 en la ciudad de Chihuahua, concentración media para cada sitio de estudio y su desviación estándar. .	49
TABLA 6. Concentraciones de Black Carbon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para el verano del 2005 en la ciudad de Chihuahua, concentración media para cada sitio de estudio y su desviación estándar.	49
TABLA 7. Concentraciones de Black Carbon para el periodo primavera 2010 en la ciudad de Hidalgo del Parral CH.	51
TABLA 8. Concentraciones de Black Carbon en distintas ciudades; donde existen estudios epidemiológicos y/o caracterización de $\text{PM}_{2.5}$ que relacionan el BC.	53

V. JUSTIFICACIÓN

En las últimas décadas se ha incrementado la evidencia de que la Tierra está experimentando un cambio en la temperatura global promedio, que se manifiesta en el aumento de las temperaturas superficiales de la tierra, de los océanos, al igual que del sistema combinado tierra-océanos (Delgado y Campos, 2007). El cambio climático y el calentamiento global son temas de suma importancia, y el estudio de los factores que influyen en la ocurrencia de dichos fenómenos es imperativo para encontrar soluciones y frenar sus consecuencias.

Para entender los cambios del clima en la Tierra es necesario conocer el papel preponderante del forzamiento solar sobre la atmósfera terrestre. El calentamiento global puede ser entendido considerando la radiación de energía proveniente del sol que calienta la superficie de la Tierra, y la radiación térmica de la Tierra junto con la atmósfera que es irradiada al espacio (Houghton, 2005). En promedio estas dos corrientes de radiación deben balancearse, pero solo una parte de esta radiación térmica sale hacia el espacio y otra queda atrapada en la atmósfera. En la atmósfera, la radiación es absorbida por ciertos gases que están presentes en la atmósfera, los Gases de Efecto Invernadero (GEI) como lo son:

- el CO₂, CH₄, N₂O y el O₃ que se encuentran naturalmente en la atmósfera;
- los clorofluorocarbonados (CFCs) e hidroclorofluorocarbonados (HCFCs), que son productos de las actividades industriales;
- el CO, NO₂ y SO₂ que tienen una vida corta en la atmósfera;
- y finalmente el O₃ troposférico, que se forma a partir de dos contaminantes precursores: compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y óxidos de nitrógeno (NO_x) en presencia de luz ultravioleta.

Al efecto invernadero, junto con un exceso de los gases que lo provocan se asocia otro fenómeno que contribuye al cambio climático llamado calentamiento global. Además de los GEI, los aerosoles también contribuyen al fenómeno del calentamiento global. Los aerosoles son partículas extremadamente pequeñas (0.01-10 micrómetros) suspendidas en la atmósfera de la Tierra, y que comúnmente están compuestas de materiales sulfurosos, materiales de la corteza terrestre (polvos, arenas etc.) y productos carbonosos provenientes de la combustión como el carbono negro o “*Black Carbon*” (BC) (USEPA, 2015).

El material carbonoso es el mayor componente del material particulado aerotransportado (PM) (Quincey et al., 2009) y contienen tanto carbono orgánico (OC) como BC, también llamado hollín o Carbono Elemental (EC) (Chow et al., 2005). Estas formas de carbono tienen un rol importante en cambio climático y el calentamiento global (Zhou et al., 2009). La mayor parte de las partículas de BC están en los rangos de las partículas finas, con un diámetro aerodinámico menor o igual a 2.5µm (Gatari y Boman, 2003).

El BC es formado por la combustión incompleta de combustibles fósiles y actividades industriales. Afecta la salud humana ya que es capaz de adentrarse hasta la región alveolar de los pulmones donde puede ralentizar los mecanismos de limpieza y provocar sitios para la absorción de contaminantes tóxicos, provoca padecimientos respiratorios, cardiopulmonares y cardiovasculares (Park et al., 2010; Li et al., 2013). El BC también reduce la visibilidad atmosférica y puede afectar las características absorptivas de la atmósfera (dispersando la luz entrante), además de afectar una amplia variedad de procesos atmosféricos relacionados con el clima (Ahmed et al., 2009; USEPA, 2012).

El BC está definido como un fuerte absorbedor de luz visible con una longitud de onda de índice de refracción independiente (Costabile et al., 2015). Algunos estudios estiman que puede ser el segundo gran contribuidor al calentamiento global después de los gases de efecto invernadero (Khan et al., 2006; Li et al., 2013).

De acuerdo a Gatari y Boman (2003), se tiene un escaso conocimiento en la cantidad y distribución global de BC, lo cual obstaculiza los intentos de evaluar sus efectos radiativos. La situación puede ser mejorada mediante más muestreos de BC.

La caracterización de EC y BC generalmente implica la colección de PM en filtros, la medición del contenido de carbono en el filtro o la atenuación de la luz reflejada o transmitida (Chow et al., 1993).

Muchos métodos térmicos, ópticos, y termo/ópticos para el análisis de OC, EC y BC son aplicados en todo el mundo para evaluar la visibilidad y el balance de la radiación en el planeta (Watson et al., 2005; USEPA, 2012; U. S. EPA, 2015).

Comúnmente se usa un método termo-óptico para medir el BC: IMPROVE (Chow et al., 1993) referenciado como Reflectancia Termo/Óptica (TOR), usado para analizar muestras en filtros de fibra de cuarzo (FFQ). Para muestras en filtros de fibra de vidrio (FFV) se usa un procedimiento térmico de dos pasos o TWO-STEP (Cachier et al., 1989).

El presente estudio representa un primer esfuerzo en conocer las concentraciones de BC en la zona de estudio, y hacer comparaciones con otras regiones del mundo donde este contaminante ha sido más estudiado.

Por otro lado, dado que no se cuenta con equipos para análisis del BC por las metodologías TOR o TWO-STEP, se pretende evaluar la validez del uso del equipo de análisis termo gravimétrico (TGA) disponible en el CIMAV.

VI. HIPÓTESIS

Las concentraciones de BC en la atmósfera de las ciudades de Chihuahua e Hidalgo del Parral son similares a las de otras ciudades medianas y grandes del país y el extranjero, y además pueden ser determinadas por medio de un análisis termogravimétrico (TGA) con resultados similares a la Reflectancia Óptica Total (TOR) y la metodología TWO-STEP.

VII. OBJETIVOS

7.1 Objetivo General

Evaluar las concentraciones de Carbono Negro en la ciudad de Chihuahua e Hidalgo del Parral, Chihuahua, México.

7.2 Objetivos Particulares

- Determinar el contenido de BC en muestras de partículas atmosféricas tomadas en diferentes sitios de la región de Chihuahua, mediante la metodología termo-óptica (TOR), método de dos pasos (TOW-STEP) y termo gravimétrica (TGA).
- Evaluar el análisis termo-gravimétrico como método alternativo para el análisis de BC en muestras ambientales.
- Comparar las metodologías utilizadas para la determinación de BC en las muestras.
- Comparar las concentraciones de BC entre sitios de muestreo y con estudios de otros autores.

VIII. MARCO TEORICO

En las últimas décadas se ha incrementado la evidencia de que la Tierra está experimentando un cambio en la temperatura global promedio, que se manifiesta en el aumento de las temperaturas superficiales de la tierra, de los océanos, al igual que del sistema combinado tierra-océanos (Delgado y Campos, 2007). El cambio climático y el calentamiento global son temas de suma importancia, y el estudio de los factores que influyen en la ocurrencia de dichos fenómenos es imperativo para encontrar soluciones y frenar sus consecuencias.

8.1 La atmósfera de la Tierra

La atmósfera de la tierra está compuesta principalmente de los gases N_2 (78%), O_2 (21%), y Ar (1%). Su abundancia es controlada por la escala de tiempo geológica de la biosfera, consumida y liberada por la corteza terrestre y la desgasificación del interior del planeta. El vapor de agua es el próximo constituyente más abundante en la atmósfera; se encuentra principalmente en la atmósfera baja y su concentración es altamente variable, llegando a concentraciones tan altas como el 3%. La evaporación y precipitación controla su abundancia. Los constituyentes gaseosos restantes (gases traza) representan menos del 1% de la atmósfera. Estos gases traza juegan un rol crucial en el balance radiativo del planeta y en las propiedades químicas de la atmósfera. La abundancia de los gases traza ha cambiado rápida y notablemente en estas dos últimas décadas.

El estudio de la química atmosférica comenzó en siglo XVIII cuando químicos como Joseph Priestley, Antonie-Laurent Lavoisier, y Henry Cavendish intentaron determinar los componentes químicos de la atmósfera. A lo largo de sus esfuerzos como el de los químicos y físicos del siglo XIX lograron identificar y establecer al N_2 , O_2 , *vapor de agua*, CO_2 y los gases raros como los constituyentes mayoritarios de la atmósfera. A finales del siglo XIX-principios del siglo XX la atención cambio de los mayores constituyentes atmosféricos a los gases traza, que son esos gases que tienen una fracción molar menor a 10^{-6} , una parte por millón (ppm) por volumen. La presencia de estas especies puede ser rastreada a procesos geológicos, biológicos, químicos, y antropogénicos. Una innovación espectacular de la instrumentación a partir de 1975 ha

permitido la identificación de especies traza atmosféricas por debajo de los niveles de 10^{-12} partes por parte de aire, una parte por trillón (ppt) por volumen.

Los estudios han demostrado que la composición de la atmósfera está cambiando a escala global. Hoy en día las mediciones junto con los análisis de aire viejo atrapado en burbujas en núcleos de hielo provee un record dramático, incrementos globales en las concentraciones de gases como CO_2 , metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), y varios compuestos que contienen Halógenos. También llamados “Gases de Efecto Invernadero” (GEI), estos gases actúan como aislantes térmicos atmosféricos. Estos absorben radiación infrarroja de la superficie de la Tierra y irradian una fracción de esta radiación de regreso al espacio.

Las cantidades de partículas en regiones industrializadas en el Hemisferio Norte han incrementado notablemente desde la Revolución Industrial. Las partículas atmosféricas (aerosoles) surgen tanto de emisiones directas como de la conversión gas-partícula de precursores de vapor. Los aerosoles pueden afectar el clima y las concentraciones ozono estratosférico y han sido implicados en la mortalidad y morbilidad humana en áreas urbanas. El rol climático de los aerosoles atmosféricos surge debido a su habilidad para reflejar la radiación solar de regreso al espacio y a su rol en los núcleos de condensación de las nubes (Henry y Gary, 1999; Figueruelo y Dávila, 2004; Seinfeld y Wiley, 2006).

8.1.1 Gases de efecto invernadero

Aunque la atmósfera de la Tierra consiste principalmente de oxígeno y nitrógeno, estos no juegan un rol en efecto invernadero ya que ambos son esencialmente transparentes a la radiación terrestre (infrarroja). El efecto invernadero es principalmente función de la concentración del vapor de agua, dióxido de carbono CO_2 , metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), y otros gases traza en la atmósfera que absorben la radiación terrestre que deja la superficie de la tierra (**FIGURA 1**).

Los gases de efecto invernadero atrapan el calor y hacen que el planeta se caliente. Los gases de efecto invernadero más importantes emitidos directamente por los humanos incluyen el CO_2 , (N_2O) y (CH_4) y varias sustancias fluoro- halogenadas. Desde la era pre-industrial (1750) al 2014 la concentración de estos gases se ha incrementado globalmente en un 43, 160 y 21 por ciento, respectivamente.

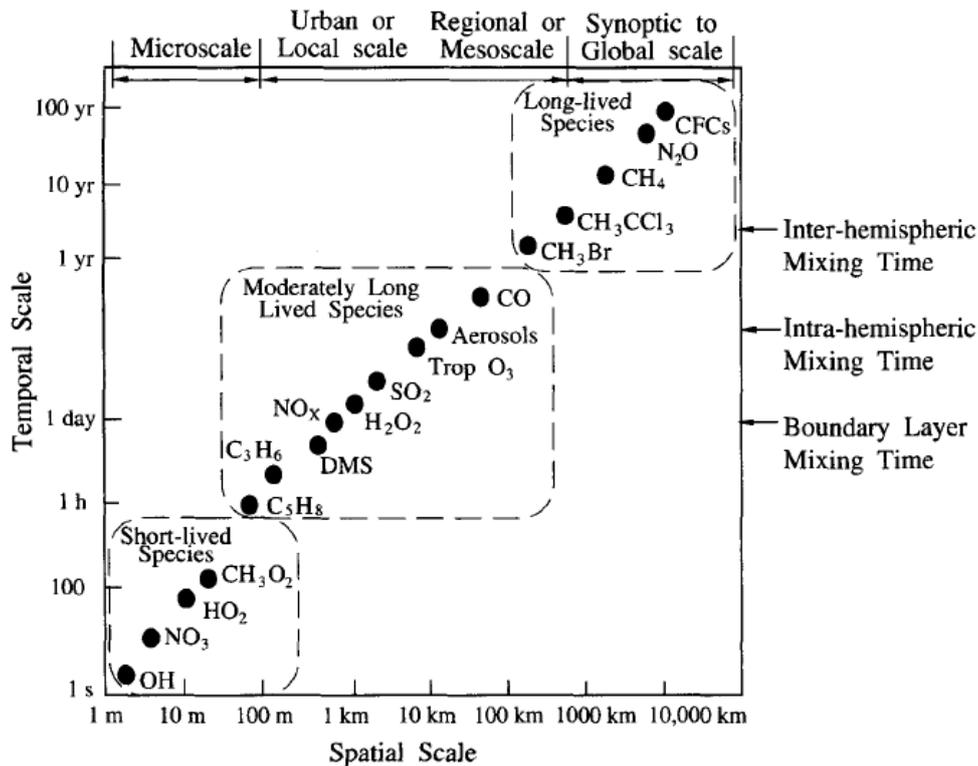


FIGURA 1. Escalas temporales y espaciales de la variabilidad de constituyentes atmosféricos (Seinfeld y Wiley, 2006).

Cambios en las concentraciones de estos gases de efecto invernadero pueden alterar el balance de energía transferida entre el espacio y el sistema de la tierra. Una medida de estos cambios es llamada forzamiento radiativo, el cual mide la influencia que tiene un contaminante para alterar el balance de la energía entrante o saliente en el sistema Tierra-Atmósfera.

Dentro de la emisión natural de los GEI se encuentran el vapor de agua, CO_2 , CH_4 , N_2O y el ozono (O_3). Muchas clases de sustancias halogenadas que contienen fluor, cloruro y bromuro son también gases de efecto invernadero (CFC's, HCFC's, BFC's, etc...), pero de estos, la mayor parte son productos de la actividad industrial.

Existen muchas otras sustancias que tienen una influencia en el balance radiativo global, pero son de vida corta y por ello se encuentran mezclados homogéneamente en la atmósfera y son separados de los GEI anteriores. Estas sustancias incluyen el monóxido de carbono CO , óxido de nitrógeno NO_2 , dióxido de sulfuro SO_2 y el ozono troposférico O_3 . El O_3 troposférico es formado por dos contaminantes precursores; los

compuestos orgánicos volátiles (COV's) y los óxidos de nitrógeno (NO_x) en presencia de luz ultra violeta (luz solar) (Henry y Gary, 1999; IPCC, 2014; U. S. EPA, 2015).

8.1.2 Aerosoles

Los aerosoles son partículas extremadamente pequeñas o gotas líquidas suspendidas en la atmósfera de la Tierra que normalmente están compuestas por compuestos sulfurosos, productos carbonosos de la combustión (Ej: carbono negro), materiales de la corteza terrestre (Ej: arena) y otros contaminantes de origen antropogénico. Los aerosoles pueden afectar las características absorptivas de la atmósfera (Ej: Dispersado la luz solar entrante lejos de la superficie de la Tierra, o, en caso del carbón negro, absorbiendo la luz solar) y pueden afectar la formación y tiempo de vida de las nubes, el forzamiento radiativo de nubes y patrones de precipitación. Comparativamente, mientras que el conocimiento de los aerosoles ha incrementado en los últimos años, aún permanece la incertidumbre de su contribución al balance de energía global. (USEPA, 2015; IPCC, 2014).

8.2 Radiación y balance térmico de la Tierra

Para entender los cambios del clima en la Tierra es necesario conocer el papel preponderante del forzamiento solar sobre la atmósfera terrestre. El calentamiento global puede ser entendido considerando la radiación de energía proveniente del sol que calienta la superficie de la Tierra, y la radiación térmica de la Tierra junto con la atmósfera que es irradiada al espacio (Houghton, 2005). Prácticamente toda la energía que llega a la Tierra proviene del Sol. La absorción y pérdida de energía por la tierra y la atmósfera son casi completamente responsables del clima tanto a escala global como local. La temperatura media de la Tierra permanece ligeramente constante, lo cual nos indica que la tierra y la atmósfera pierden tanta energía en forma de radiación al espacio como la que reciben por medio de radiación del Sol. La cantidad de energía radiante entrante y saliente de la Tierra constituye su balance de energía. Aparentemente la atmósfera parece transparente a la radiación, sin embargo tiene un rol muy importante en el balance de energía. De hecho, la atmósfera controla la cantidad de energía que llega a la superficie de la tierra y, al mismo tiempo controla la energía irradiada por la superficie terrestre que escapa hacia el espacio (Seinfeld y Wiley, 2006).

8.2.1 El espectro electromagnético y el cuerpo negro

La energía radiante, clasificada por su longitud de onda (λ) se llama espectro electromagnético (**FIGURA 2**). El sol irradia energía en toda la escala del espectro y como veremos la mayor parte de esta energía se encuentra de los 400 a los 700 nm. Entonces la región que nos interesa es llamada la región óptica, que va desde la región ultravioleta, la visible, y la infrarroja con un rango de longitud de onda de los 200nm a 100 μ m. Este rango cubre la mayor parte de la radiación solar y la radiación emitida por la superficie terrestre y la atmósfera.

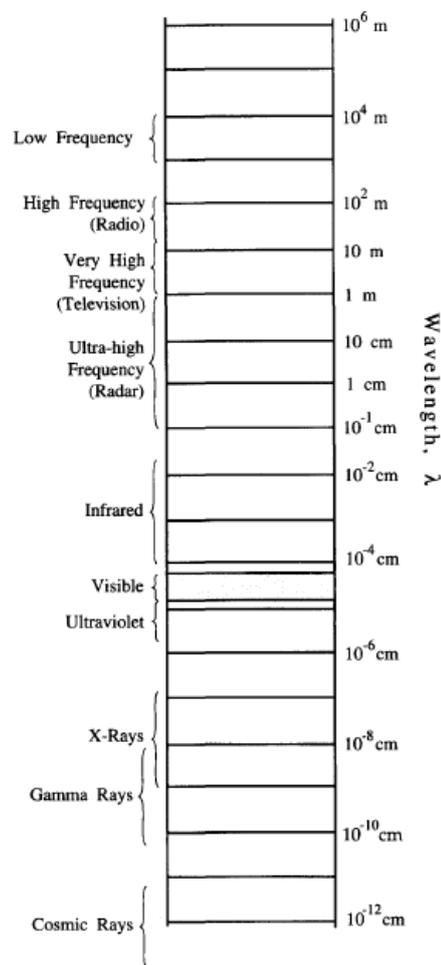


FIGURA 2. Espectro electromagnético y sus longitudes de onda (Seinfeld y Wiley, 2006).

La cantidad de energía irradiada desde un cuerpo depende de su temperatura. Se ha demostrado experimentalmente que a una temperatura dada existe una máxima cantidad de energía que puede ser emitida por unidad de tiempo área de un cuerpo. Esta máxima cantidad de radiación por una cierta temperatura es llamada radiación del cuerpo

negro. Un cuerpo que irradia, por cada longitud de onda, la intensidad máxima posible de radiación a cierta temperatura es llamado cuerpo negro. Así la intensidad de la radiación emitida por un cuerpo negro es función solo de la longitud de onda, temperatura absoluta y área superficial (Seinfeld y Wiley, 2006).

8.2.2 Radiación terrestre y radiación solar

El sol es un esfera gaseosa de un radio aproximado de 6.96×10^5 km y una masa de cerca de 1.99×10^{30} kg. Está compuesta por aproximadamente tres partes de Hidrogeno (H) y una parte de helio (He). La energía en el centro del sol es producida por reacciones nucleares (fusión de cuatro átomos de H en uno de He, con una pequeña pérdida de masa). Se cree que esta energía es transferida a las capas exteriores principalmente por radiación electromagnética. La capa exterior (500km) del sol, llamada fotosfera, emite gran parte de la radiación recibida en la tierra. La radiación emitida por la fotosfera se aproxima a la de un cuerpo negro a 6000K. El espectro de energía del sol es comparado con la de un cuerpo negro a 5777K equivalente al recibido en lo alto de la atmósfera terrestre en la **FIGURA 3**.

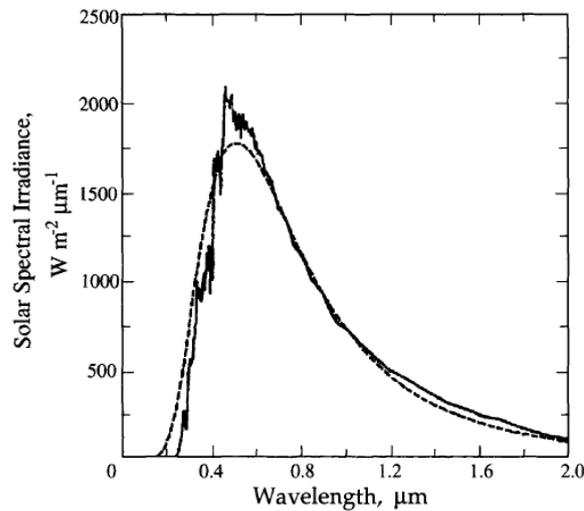


FIGURA 3. Longitud de onda de la radiación solar que llega a la Tierra (línea continua). Radiación emitida por un cuerpo negro a 5777K (línea discontinua) (Seinfeld y Wiley, 2006).

La máxima intensidad de la radiación incidente recibida en la Tierra se encuentra en la región visible del espectro, cerca de los 500nm ($0.5\mu\text{m}$). En contraste con la **FIGURA 3**, en la **FIGURA 4** se muestra la emisión de energía radiante de un cuerpo

negro a 300K, aproximadamente igual al de la Tierra. Donde el pico de la intensidad irradiada se encuentra a $10\mu\text{m}$ en la región infrarroja.

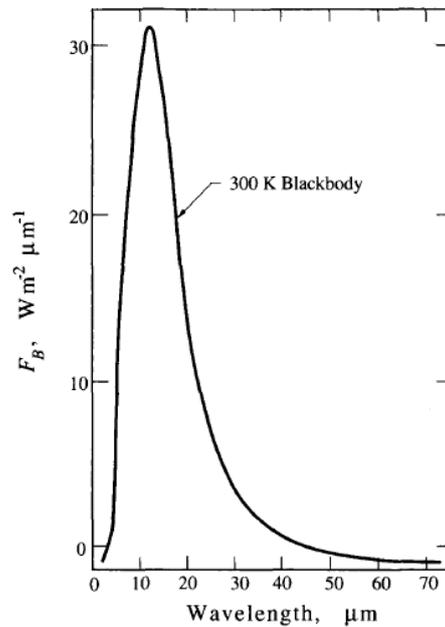


FIGURA 4. Radiación emitida por un cuerpo negro a 300 K (Seinfeld y Wiley, 2006).

Como podemos observar en las **FIGURAS 3 y 4**, a mayor temperatura, más poder de emisión (en todas las longitudes de onda). Así los cuerpos calientes no solo irradian más energía que los cuerpos fríos, sino también lo hacen a bajas longitudes de ondas. Las longitudes de onda máximas para la radiación solar y terrestre son 480nm y aproximadamente 10,000nm, respectivamente. El sol, con una temperatura superficial efectiva de aproximadamente 6000K, irradia 2×10^5 más energía por metro cuadrado que la tierra a 300K (Seinfeld y Wiley, 2006).

8.2.3 Balance de energía para la Tierra y la atmósfera

El clima de la Tierra es controlado por la cantidad de radiación solar interceptada por el planeta y la fracción de esta energía que es absorbida. La densidad de flujo de la energía solar, integrada por todas las longitudes de onda, en una superficie orientada perpendicular a los rayos solares en la órbita terrestre es cerca de 1370W m^{-2} . Esa es llamada constante solar (S_0). El área de la sección transversal de la Tierra que recibe la radiación es πR^2 , donde R es el radio de la Tierra. El área superficial de la tierra que

recibe radiación es $4\pi R^2$. Así la fracción de la constante solar recibida por unidad de aire de la Tierra es $(\pi R^2/4\pi R^2) = \frac{1}{4}$ de la constante solar, cerca de $342 W m^{-2}$. De esta radiación solar, una fracción es reflejada de regreso al espacio; esta fracción, la cual podemos denotar como R_p , es la reflectancia media global planetaria o albedo. R_p tiene un valor cercano a 0.3 (Ramanathan et al., 1987). Dentro de los contribuidores a R_p están las nubes, la dispersión por las moléculas de aire, dispersión por las partículas de aerosoles atmosféricos, y reflexión de la superficie misma, la superficie albedo (La superficie albedo es denotada como R_s). La fracción $1 - R_p$ representa esa fracción de radiación solar de onda corta que es absorbida por el sistema Tierra-atmósfera. Para $R_p = 0.3$, corresponde cerca de $235 W m^{-2}$. Esta cantidad está basada en una media anual y global, por la radiación infrarroja de longitud de onda larga emitida por el sistema Tierra-atmósfera al espacio (**FIGURA 5**).

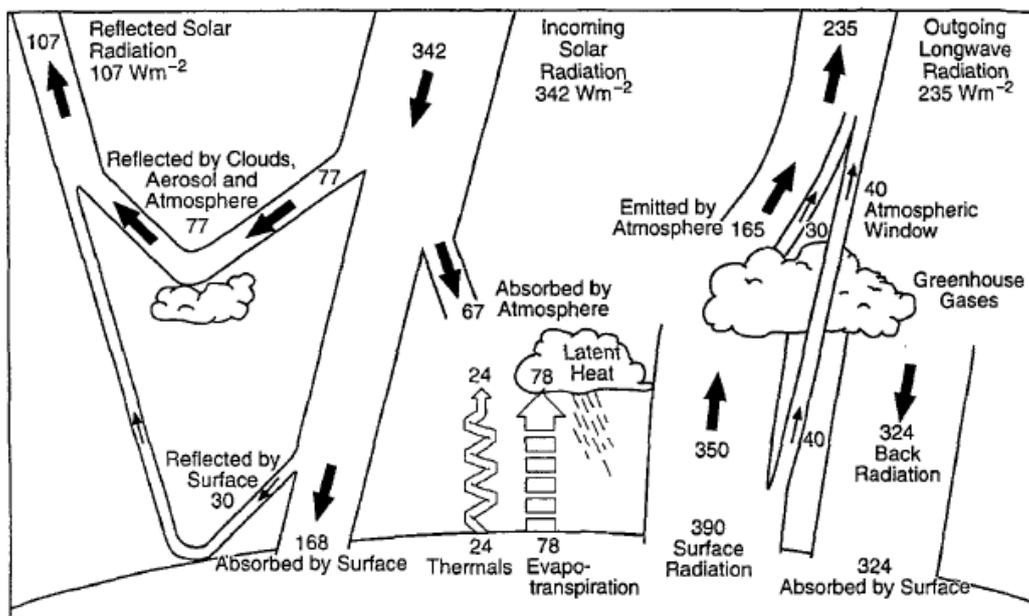


FIGURA 5. Balance energético de la energía solar en la atmósfera con la superficie terrestre en $W m^{-2}$ (Seinfeld y Wiley, 2006).

lo alto de la atmósfera. Las nubes, el vapor de agua y los gases de efecto invernadero (GEI) absorben y emiten radiación infrarroja. Dado que estos constituyentes atmosféricos se encuentran a más baja temperatura que la superficie de la tierra, emiten radiación infrarroja a más baja intensidad que si estuvieran a la temperatura de la superficie de la tierra y por tanto son absorbedores netos de energía (Seinfeld y Wiley, 2006).

Absorción de energía por los gases en la atmósfera

En la **FIGURA 6** se muestra la irradiación solar en lo alto de la atmósfera y al nivel del mar. Las regiones sombreadas indican la molécula responsable de la absorción. Espectro de absorción molecular por el oxígeno y ozono El espectro de absorción es complejo, pero indica que la absorción es fuerte en algunas regiones del espectro donde no hay luz solar y las longitudes de onda que tocan la superficie de la Tierra. Como podemos ver, la absorción por O_2 y O_3 es responsable de remover prácticamente toda la radiación incidente con longitudes de onda menores a 290 nm . Por otro lado, la absorción atmosférica no es muy fuerte entre 300 nm y 800 nm , formando una “ventana” en el espectro. Cerca del 40% de la energía solar está concentrada en la región de $400\text{--}700\text{ nm}$. El vapor de agua absorbe de manera complicada, y más en la región donde la radiación solar y terrestre se sobrepone. De $300\text{--}800\text{ nm}$, la atmósfera es esencialmente transparente. De $800\text{--}2000\text{ nm}$, la radiación terrestre (ondas largas) es moderadamente absorbida por el vapor de agua en la atmósfera.

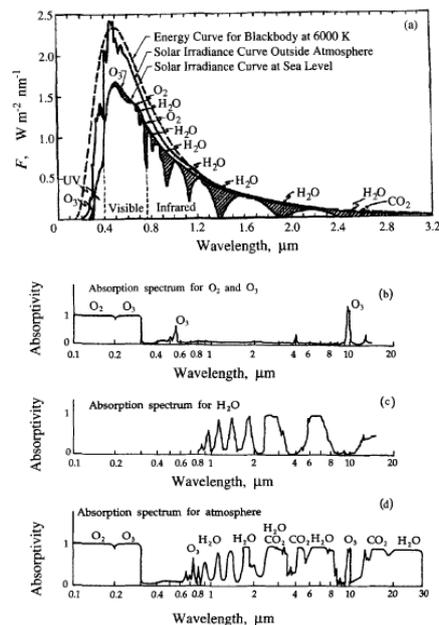


FIGURA 6. (a) Espectro de irradiación solar en lo alto de la atmósfera y a nivel del mar. (b), vapor de agua (c), y la atmósfera (d), expresados en una escala de 0-1 (Seinfeld y Wiley, 2006).

Porque las moléculas absorben en una región particular del espectro, puede ser determinado solo mediante cálculos de química cuántica. En general, la geometría de las moléculas lo explica, por ejemplo porque H_2O , CO_2 y O_3 interactúan fuertemente con la

radiación arriba de 400 nm, pero N_2 y O_2 no. En la molécula de H_2O , el centro de la carga negativa es desplazada hacia el oxígeno y el centro positivo hacia el hidrógeno, dejando una separación entre los centros positivo y negativo, llamado momento del dipolo eléctrico. Las moléculas con dipolo eléctrico interactúan fuertemente con la radiación electromagnética. Debido al campo eléctrico de la onda se generan fuerzas de oposición directa y por lo tanto una aceleración de electrones y núcleo en un extremo de la molécula.

Argumentos similares sostienen la absorción del ozono; sin embargo, el nitrógeno y oxígeno son simétricos y por ello no son afectados por la radiación electromagnética arriba de 400 nm. La molécula de CO_2 es lineal pero se dobla fácilmente, permitiendo inducir un momento bipolar. Un modo de vibración transversal existe para el CO_2 a 15 μm , justo donde la tierra emite la mayor parte de su radiación infrarroja.

La región espectral entre 7 y 13 μm es la región donde cerca del 80% de la radiación emitida por la tierra es capa al espacio. La mayoría de los GEI a excepción del CO_2 tienen bandas de absorción fuertes en esta región del espectro. Por esta razón, relativamente pequeños cambios en la concentración de estos gases pueden producir un cambio significativo en los flujos de radiación.

Interacción de los aerosoles con la radiación

Todo el material particulado (PM) en la atmósfera puede afectar el clima de la Tierra absorbiendo y dispersando la luz. La luz solar absorbida por el PM incrementa la energía del sistema climático, dejando que el clima se caliente. Por otro lado, la luz dispersada por el PM generalmente aumenta la reflexión de luz de regreso al espacio, permitiendo que el clima se enfríe.

Cuando un rayo impregna incide sobre una partícula, las cargas eléctricas en la partícula son excitadas en un movimiento oscilatorio. Las cargas eléctricas excitadas irradian energía en todas las direcciones (dispersión) y pueden convertir una parte de la radiación incidente en energía térmica (absorción). La radiación electromagnética transporta energía. Los mecanismos de dispersión de luz de las partículas pueden ser divididos en tres categorías:

Dispersión elástica— La frecuencia de la longitud de onda de la luz dispersada es igual a la del rayo incidente.

- Las nubes son el factor más importante en el balance radiativo de la Tierra, reflejando la luz solar de regreso al espacio o blanqueando la atmósfera baja y atrapando la radiación infrarroja emitida por la superficie terrestre.
- Las nubes libera agua de la atmósfera hacia la superficie de la Tierra en forma de lluvia o nieve y siendo así un paso clave en el ciclo hidrológico.
- Las nubes limpian los gases y materiales particulados en la atmósfera y los deposita en la superficie.
- Las nubes brindan un medio para las reacciones químicas en fase acuosa y la producción de especies secundarias.
- Las nubes afectan significativamente el transporte vertical en la atmósfera. Las corrientes ascendentes y descendentes asociadas con las nubes determinan de una mejor manera la redistribución vertical de especies traza en la atmósfera.

A pesar de su gran importancia, las nubes siguen siendo uno de los los componentes menos entendidos del clima y del sistema climático.

Haciendo un resumen de las propiedades del principal constituyente de las nubes, el agua (H_2O), se caracteriza por sus fuertes puentes de hidrogeno entre sus moléculas, los cuales incrementan el número de sus propiedades únicas. Debido a la fuerza de estos enlaces, es necesaria una cantidad de energía relativamente grande para evaporar una unidad de masa de agua. De manera similar, el calor latente de congelamiento es relativamente grande, y como resultado cristales de hielo de unión fuerte. La tensión superficial (superficie libre de energía) también es grande.

El agua en la atmósfera existe en fase gaseosa como vapor de agua y en la fase acuosa como gotas de agua y partículas de aerosoles húmedos. El equilibrio del agua entre las fases acuosa y gaseosa es complicado por dos efectos: la curvatura de las partículas y la formación de soluciones acuosas (Seinfeld y Wiley, 2006).

Formación de nubes y niebla

Los aerosoles son esenciales para la atmósfera, como sabemos; si la atmósfera Terrestre estuviera vacía, no habría formación de nubes. Las partículas que pueden activarse y crecer a neblina o gotas de nube en presencia de una supersaturacion de vapor

de agua son denominadas núcleos de condensación de nube (CCN por sus siglas en inglés). A una masa dada de material soluble, en la partícula hay un valor crítico de vapor de agua supersaturado debajo del cual la partícula existe en un estado estable y sobre el cual espontáneamente se convierte en una gota de nube de $10\mu m$ o más de diámetro.

La habilidad de una partícula determinada para activarse depende de su tamaño y composición química y en la sobre saturación máxima que experimenta. Si, por ejemplo, la humedad relativa (HR) no excede el 100%, ninguna partícula será activada y no podrían formarse nubes. La condición necesaria para esta formación de nubes es que debe de haber un incremento de la HR en una parcela de aire a un valor que exceda el 100%. Este incremento es usualmente el resultado del enfriamiento de una parcela de aire húmeda. Aun si la masa de agua dentro de la parcela de aire no cambia, concentración de vapor de agua saturado disminuye como su temperatura disminuye, y de esta manera HR aumenta (Seinfeld y Wiley, 2006).

8.3 Forzamiento radiativo

El forzamiento radiativo es un cambio en el balance de radiación de la Tierra. Ejemplos de algunas causas de este tipo de perturbaciones son el incremento en las concentraciones de las especies radiativamente activas (Ej.: CO_2 , aerosoles, etc...), cambios en la incidencia de la radiación solar en la Tierra, erupciones volcánicas, y cambios en las propiedades reflectivas de la superficie del planeta. El forzamiento radiativo es una medida para el cambio en el flujo de radiación neto.

8.3.1 Forzamiento radiativo directo e indirecto

El forzamiento radiativo directo, afecta directamente el balance radiativo de la Tierra; por ejemplo, las emisiones de CO_2 absorben radiación infrarroja. EL forzamiento indirecto afecta este balance radiativo alterando alguno de los componentes del sistema climático, cambiando los flujos de radiación. Un ejemplo de este efecto indirecto es el incremento de niveles de aerosoles que producen nubes con tamaño de gota menores; las nubes con menor tamaño de gota no producen precipitación, entonces el tiempo de vida de la nube se alarga y eso refleja y absorbe más radiación (Seinfeld y Wiley, 2006).

8.3.2 Forzamiento radiativo de los GEI de tiempo de vida larga

El forzamiento radiativo que se atribuye a los GEI de tiempo de vida larga, fue estimado por el IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change) como $+2.43 W m^{-2}$. La incertidumbre para este valor es del 10%, con incertidumbre menor para el CO_2 que para los demás GEI. El forzamiento individual para el CO_2 , CH_4 y N_2O es:

$$\begin{array}{ll} CO_2 & + 1.46 W m^{-2} \\ CH_4 & + 0.48 \\ N_2O & + 0.15 \end{array}$$

La oxidación del metano permite una pérdida de radicales OH en la atmósfera; de esta manera se alarga el tiempo de vida del CH_4 . Se estima que este tiempo de vida más largo incrementa el forzamiento radiativo del CH_4 en un 25 – 35% sobre el valor que sería si no existiera este efecto cíclico. La oxidación del metano también permite la formación de Ozono(O_3); esto incrementa indirectamente el efecto invernadero en otro 30 – 40%. Finalmente, el incremento del CH_4 indirectamente promueve el forzamiento climático incrementando el H_2O estratosférico.

El O_3 absorbe rayos UV, visibles y radiación infrarroja y actúa tanto como agente de forzamiento directo como agente de retroalimentación climática (reacciones químicas atmosféricas). Cambios en el O_3 debidos a cambios en las emisiones antropogénicas de COV y NO_x representan un forzamiento directo. Los niveles de Ozono también responden a cambios en la temperatura y radiación UV; el forzamiento inducido por estas respuestas representa una retroalimentación climática. El forzamiento del O_3 troposférico de origen antropogénico fue estimado por el IPCC, con un forzamiento radiativo de cerca de $+0.4 W m^{-2}$ en la tropopausa, de la cual una porción está ligada a las emisiones de CH_4 (IPCC, 2014).

8.3.3 Índice de forzamiento radiativo

El concepto de este índice fue ideado para posicionar varios GEIs en una escala común. Los factores de los cuales este índice depende son; (1) la fuerza con la cual algunas especies absorben la radiación infrarroja y la localización espectral donde absorbe determinadas longitudes de onda; y (2) los tiempos de vida atmosféricos (o

respuesta de tiempo) de las especies en la atmósfera. El potencial de 1 kg de un compuesto “A” para contribuir al forzamiento radiativo relativo de 1 kg de un compuesto de referencia “R” se llama potencial de calentamiento global (GWP por sus siglas en ingles).

$$\text{GWP} = \frac{\int_0^{t_f} a_A[A(t)]dt}{\int_0^{t_f} a_R[R(t)]dt}$$

Donde t_f es el horizonte de tiempo, a_A es el forzamiento radiativo resultante del incremento de 1 kg del compuesto A, $[A(t)]$ es el tiempo de desintegración de un pulso del compuesto A, y a_R y $[R(t)]$ son las cantidades comparables para el compuesto de referencia. El compuesto de referencia generalmente es el CO_2 . Los valores de a_A y a_R son derivados de los modelos de transferencia radiativa. Los tiempos de desintegración de A y R están basados en el tiempo de vida atmosférica de cada compuesto (Seinfeld y Wiley, 2006; IPCC, 2014).

8.4 Material Particulado (Aerosoles)

Las partículas en la atmósfera surgen de fuentes naturales, como arena arrastrada por el viento, rocío de mares y volcanes, y de actividades antropogénicas, como la quema de combustibles. Mientras que un aerosol es técnicamente definido como una suspensión de partículas finas sólidas o líquidas en un gas, el uso común de la palabra aerosoles hace referencia al componente particulado solamente. En la **TABLA 1** se definen algunos términos relacionados con las partículas atmosféricas. El material particulado en la atmósfera, es emitido directamente (aerosol primario) o formado en la atmósfera por procesos de conversión gas-partícula (aerosol secundario), los aerosoles atmosféricos son generalmente considerados como las partículas que tienen un rango de tamaño desde algunos nanómetros (nm) a decenas de micras (μm).

TABLA 1. Descripción de los tipos de aerosoles en la atmósfera (Seinfeld y Wiley, 2006).

Aerosoles, Aero coloides, sistemas Aero dispersados	Partículas pequeñas dispersadas en un gas
Arena	Suspensión de partículas sólidas producidas por desintegración mecánica de un material mediante aplastamiento, molienda o voladura; $D_p > 1\mu m$

Niebla	Un término erradamente aplicado a los aerosoles visibles en donde la fase dispersa es líquida; usualmente, una dispersión de agua o hielo, cerca del suelo.
Humo	Las partículas sólidas generadas por condensación del estado de vapor, generalmente después de la volatilización de sustancias fundidas, y usualmente es acompañada por reacciones químicas como la oxidación; usualmente el material involucrado es nocivo; $D_p > 1\mu m$
Brumas	Un aerosol que impide la visión y puede consistir de una combinación de gotas de agua, contaminantes, y arena; $D_p > 1\mu m$
Neblina	Líquido, usualmente agua en forma de partículas suspendidas en la atmósfera en o cerca de la superficie de la Tierra; pequeñas gotas de agua flotantes o en caída, acercándose a la forma de la lluvia, y algunas veces difiere de la niebla por ser más transparente o por tener partículas perceptibles; $D_p > 1\mu m$
Partícula	Una sola unidad de alguna partícula de aerosol líquida o sólida puede contener muchas moléculas adheridas juntas por fuerzas intermoleculares y primariamente más grandes que las dimensiones moleculares ($> 0.001\mu m$); una partícula puede también consistir en dos o más estructuras adheridas por fuerzas interpartícula y comportarse como una sola unidad en suspensión o en deposición.
Smog	Un término derivado del humo y la niebla, aplicado a una extensa contaminación por aerosoles; algunas veces es usado erradamente para cualquier contaminación del aire.
Humo	Pequeñas partículas de gas provenientes de la combustión incompleta, consisten sobretodo en carbón y otros materiales combustibles, y tienen suficiente cantidad de estos materiales para ser observados aun en presencia de otros sólidos; $D_p \geq 0.01\mu m$.
Hollín	Aglomeración de partículas de carbón impregnadas con alquitrán, formadas en la combustión incompleta de materiales carbonosos.

Una vez aerotransportadas, las partículas pueden cambiar su tamaño y composición por condensación de especies de vapor o por evaporación, por coagulación con otras partículas, por reacción química, o por activación en presencia de súper saturación de vapor de agua para convertirse en niebla o gotas de agua. Las partículas más pequeñas de $1\mu m$ de diámetro, generalmente tienen concentraciones atmosféricas en el rango de cerca de 10 a miles por cm^3 ; las partículas que exceden $1\mu m$ de diámetro son usualmente encontradas en concentraciones debajo de $1 cm^{-3}$.

Las partículas son eventualmente removidas de la atmósfera por dos mecanismos: deposición en la superficie de la Tierra (deposición seca) e incorporación a las gotas de nube durante la formación de la precipitación (deposición húmeda). La deposición húmeda y seca permite acortar relativamente los tiempos de vida en la troposfera, ya que la distribución geográfica de las fuentes de las partículas es altamente dispersa. Los aerosoles troposféricos varían ampliamente en concentración y composición sobre la Tierra. Mientras los gases traza tienen un rango de tiempo de vida de menos de un segundo a cientos o más, el tiempo de residencia de las partículas en la troposfera varía solo de pocos días a algunas semanas (Manahan, 2007).

8.4.1 Composición química de los aerosoles troposféricos

Una fracción significativa de los aerosoles troposféricos es de origen antropogénico. Los aerosoles troposféricos contienen sulfato, amonio, nitrato, sodio, cloruro, metales traza, materiales carbonosos, elementos de la corteza terrestre y agua. La fracción carbonosa de los aerosoles consiste en dos partes: carbón elemental (EC por sus siglas en inglés) y carbono orgánico (OC por sus siglas en inglés). El carbono elemental, también llamado negro de carbono o black carbon (BC por sus siglas en inglés), carbón gráfico, u hollín, es emitido directamente en la atmósfera, principalmente de procesos de combustión. El carbono orgánico es emitido directamente de las fuentes o puede resultar de la condensación atmosférica de gases orgánicos de baja volatilidad. Las emisiones antropogénicas han dejado a los aerosoles atmosféricos incrementar su concentración exponencialmente sobre en el último siglo y han sido implicados en efectos a la salud humana (Dockery et al., 1993), en la reducción de la visibilidad en áreas regionales y urbanas, en la deposición ácida, y perturbando el balance de radiación de la Tierra.

8.4.2 Tamaños de partículas atmosféricas

Los aerosoles atmosféricos consisten en partículas de tamaños desde decimas de amstrongs (Å) a varios cientos de micrómetros. Las partículas menores a $2.5\mu m$ en diámetro son generalmente conocidas como fracción “fina” y las mayores a $2.5\mu m$ en

diámetro son conocidas como fracción “gruesa”. Las fracciones fina y gruesa, en general, se emiten separadamente, se transforman separadamente, son removidas de la atmósfera por diferentes mecanismos se requieren diferentes técnicas para removerlas de sus fuentes, tienen composición química diferente, tienen propiedades ópticas diferentes, y difieren significativamente en sus patrones de deposición en el tracto respiratorio. Por lo tanto, la distinción entre las partículas finas y gruesas es fundamental en cualquier discusión en la física, química, medición, o efectos en la salud de los aerosoles (Manahan, 2007).

8.4.3 Polvo mineral

El aerosol de polvo mineral surge de la acción del viento en las partículas del suelo. En las regiones áridas y semiáridas del mundo, las cuales cubren cerca de un tercio del área terrestre global, es donde se encuentra la mayor fuente de este tipo de aerosoles. La fuente más grande a nivel global es la región del Sahara-Sahel en el norte de África; Asia central es la segunda fuente de polvo más grande. Las estimaciones de polvo a nivel global son inciertas.

El polvo mineral es emitido tanto desde fuentes naturales como actividades antropogénicas. Las emisiones naturales surgen por la acción del viento en regiones sin perturbaciones de ningún tipo. Las emisiones antropogénicas resultan de la actividad humana, incluyendo el cambio de uso de suelo que modifica las condiciones de la tierra en la superficie; y las modificaciones climáticas que, a su vez, alteran las emisiones de polvo (Seinfeld y Wiley, 2006).

8.5 Las partículas carbonosas y el Black Carbon (BC)

El PM carbonoso, una clase de material encontrado en partículas primarias y secundarias, ha sido típicamente dividido en dos clases: BC (Black Carbon) y OC (Organic Carbon). Ni el BC ni el OC tienen una composición química definida. El término BC generalmente se asocia a formas sólidas de carbono emitidas por la combustión incompleta, mientras que el OC se refiere a una compleja mezcla de diferentes compuestos de carbono encontrados en partículas primarias y secundarias. El material particulado orgánico es una compleja mezcla de muchas clases de compuestos. Una razón mayor para estudiar el material particulado orgánico ha sido la posibilidad de que muchos

de los compuestos que los componen representan una amenaza para la salud, especialmente aquellos que contienen hidrocarburos policíclicos aromáticos, quienes han demostrado ser carcinógenos en animales y mutagénicos en bioensayos in vitro. Tal como se emplea en química, el término Black Carbon hace referencia al material carbonoso que no se volatiliza por debajo de cierta temperatura, usualmente cerca de 550°C. Así, este término es una definición basada en las propiedades volátiles de este material. Ambos, el BC y el OC son parte de la amplia categoría de partículas suspendidas y gases conocidas como aerosoles, de las cuales todas tienen propiedades de absorción y dispersión de luz. (USEPA, 2012).

Dentro del material carbonoso aerotransportado el Black Carbon (BC) es la fracción capaz de absorber la radiación solar incidente sobre la Tierra (USEPA, 2012).

8.5.1 Fuente y tamaño de partículas en la emisión del BC

EL BC se forma durante la combustión (combustibles y biomasa), y es emitido cuando existe un limitante de oxígeno y calor disponible en el proceso de combustión para quemar completamente el combustible. El BC se emite originalmente como pequeñas esferas, entre un rango de 0.001 a 0.005 μm , los cuales se aglomeran para formar partículas más grandes (0.1 a 1 μm) (**FIGURA 8**). Las partículas en este rango son similares a el tamaño de la longitud de onda emitida por el sol, haciéndolas especialmente efectivas en la absorción y dispersión de estas longitudes de onda (Horvath, 1993). Las características de tamaño de particular en el cual el BC es emitido también lo hace un importante constituyente de la fracción ultra fina (> 100 nm), una subclase de las $PM_{2.5}$ (Watson et al., 2005; Ramanathan et al., 2010; Quincey et al., 2011).

8.5.2 Características y comparación del BC con los GEIs

El impacto neto del BC en el clima depende de un número de factores además de su poderosa capacidad para absorber la luz. Estos factores incluyen; tiempo de vida atmosférico, altitud de las emisiones y su localización geográfica, la su interacción con las nubes, la presencia de contaminantes co-emitidos, y la influencia de la agitación y procesos de mezcla en la atmósfera. En muchos de estos aspectos, el BC difiere

sustancialmente de los GEIs de tiempo de vida larga (**TABLA 2**). Estas diferencias tienen implicaciones para saber cómo influencia el BC en el clima y los beneficios climáticos de la mitigación del BC en comparación con el CO_2 (USEPA, 2012).

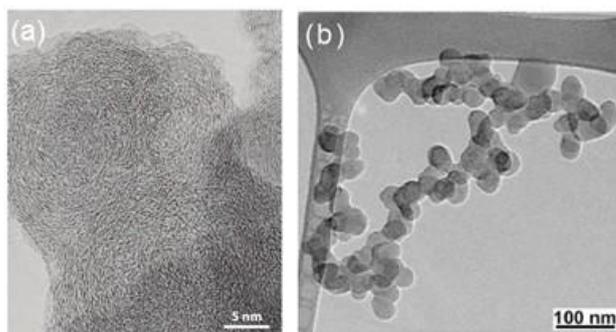


FIGURA 8. (a) Imagen de esferas de BC mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) de alta resolución. (b) Imagen TEM de una partícula representativa de hollín. Partículas de hollín recién emitidas y aglomeradas (Alexander et al., 2008).

TABLA 2. Tabla comparativa de las propiedades y comportamientos del BC con los GEIs de tiempo de vida larga (USEPA, 2012).

Propiedad	BC	GEI
Tiempo de vida atmosférico	Días a semanas	Más de un milenio
Distribución de concentraciones atmosféricas	Altamente variable tanto geográficamente y temporalmente, correlacionada con fuentes de emisión	Generalmente uniforme
Forzamiento radiativo medio global	+0.34 a $1.0 W m^{-2}$ forzamiento directo +0.05 $W m^{-2}$ (Nieve/hielo, forzamiento albedo) ± (Interacción con las nubes) Efecto neto: Incierto, calentamiento	+1.66 (± 0.17) $W m^{-2}$
Interacción con las nubes	Múltiples interacciones con las nubes que pueden permitir el calentamiento o enfriamiento, como también efectos en la precipitación.	Incrementan la acidez de las gotas de agua en las nubes
Efectos albedo en la superficie	Contribuye a acelerar el derretimiento de nieve/hielo y reduce la reflectividad por oscurecimiento de la nieve, hielo, mejorando el calentamiento climático	No tiene ningún efecto albedo en la superficie
Contribución al actual Tiempo de vida atmosférica	Tercer mayor contribuidor (después de CO_2 y CH_4), pero con incertidumbre	Mayor contribuidor
Oscurecimiento	Contribuye a oscurecimiento de superficies	Ningún efecto

Las partículas en general tienen relativamente un tiempo de vida atmosférico corto en comparación con los GEIs. Las partículas de cualquier tipo, incluyendo el BC, son removidas por la atmósfera en algunos días o semanas por precipitación y/o deposición seca en las superficies. Este tiempo de vida atmosférico corto disminuye su contribución total al balance energético de la Tierra, aun para estas partículas como el BC que tiene una fuerte capacidad absorbente. La eficiencia con la cual las partículas son removidas es

influenciada por su tamaño y composición química. Por ejemplo, el transcurso de tiempo en la atmósfera puede incrementar el tamaño de partícula o alterar su composición química de una manera que las hace núcleos más eficientes para la formación de gotas de nube, facilitando su remoción por precipitación.

En contraste, los GEIs tienen tiempos de vida atmosféricos más largos. Esto les permite mezclarse bien en la atmósfera y continuar absorbiendo energía por muchas décadas y siglos. Gases como el óxido nitroso (N_2O), CH_4 , o los hidrofluorocarbonados (HFCs) tienen tiempos de vida que tienen un rango corto de un año para algunos HFCs y tan grandes como 50,000 años para el tetrafluorometano (CF_4), un perfluorocarbono (Forster et al., 2007).

El carbono en la molécula de CO_2 circula entre la atmósfera, océanos, ecosistemas, suelo, y sedimentos; por ello, el CO_2 no tiene un solo tiempo de vida definido. Modelos computacionales han indicado que cerca de la mitad de las emisiones de CO_2 desaparecerán en 30 años, el 30% en algunos siglos, y al menos el 20% quedará en la atmósfera por miles de años (Denman et al., 2007).

Distribución espacial y temporal

El tiempo de vida corto del BC significa que las concentraciones atmosféricas son altas cerca de las fuentes de emisión y periodos y temporadas de emisión. Esta alta variabilidad espacial y temporal afecta el impacto del BC en el clima. El BC es un contaminante regional. El CO_2 y otros GEIs con tiempos de vida más grandes que un año son contaminantes globales con concentraciones relativamente uniformes en todo el planeta. Se asume generalmente que el CO_2 y otros GEIs que son homogéneos en la atmósfera tienen esencialmente el mismo efecto en el clima según su ubicación y temporadas de emisión. Esto no es verdadero para el BC.

La localización geográfica y la altitud determinan de manera importante el impacto del BC en el clima. Las partículas finas emitidas en la combustión, incluyendo el BC pueden ser transportadas miles de kilómetros lejos de las fuentes de emisión. Las partículas tienen un buen efecto en la absorción total de radiación solar por la atmósfera cuando son emitidas en colores claros o transportadas a superficies claras, superficies reflectivas (alto índice “albedo”) como hielo, nieve y desiertos. En la ausencia de PM, un alto porcentaje de luz solar no podría ser reflejada por estas superficies de regreso al espacio. Por ello, cualquier absorción tanto de la luz entrante como reflejada por el PM

sobre estas superficies calienta más que el oscurecimiento de las superficies. Aun si el PM es generalmente clasificado como reflejante pero también puede oscurecer las superficies claras y contribuir al calentamiento (Quinn et al., 2011). Además, el efecto radiativo neto del BC puede ser sensitivo a la altura. Así como las partículas suspendidas sobre los desiertos o glaciares claros, las partículas suspendidas en los cúmulos de nube pueden absorber tanto radiación solar entrante o saliente de la Tierra, incrementando el efecto radiativo neto de la absorción de luz por las partículas (USEPA, 2012).

Interacción con las nubes

Además del forzamiento radiativo directo en el BC y los GEIs, el BC tiene interacciones significativas con las nubes, que pueden resultar en efectos tanto de calentamiento como de enfriamiento. También puede causar el derretimiento y calentamiento mediante la deposición de BC en la nieve y el hielo. El BC y otras partículas son también asociadas directamente con otros efectos medioambientales, como los cambios en los patrones de precipitación y deterioro de superficies.

Por otro lado, los GEIs influyen al clima mediante efectos de forzamiento radiativo directo. Los GEIs no interactúan directamente con las nubes, la nieve o el hielo. Pero mediante el calentamiento de la atmósfera tienen influencia sobre la formación de las nubes, derretimiento de la nieve y otras propiedades climáticas (USEPA, 2012).

Potencial de respuesta a corto plazo

La respuesta inmediata (una década) es uno de los objetivos más fuertes del actual interés científico en el BC. Los esfuerzos de reducir las emisiones de BC detendrían sus efectos sobre la temperatura, nieve y hielo, y la precipitación casi de inmediato. Esto quiere decir que reduciendo las emisiones de BC puede traer consigo un beneficio inmediato en el cambio climático a corto plazo. Y en contraste, si las emisiones de los GEIs con tiempos de vida largos son reducidas, al clima le cuesta más tiempo en responder debido a las concentraciones atmosféricas de los GEIs; el resultado su acumulación histórica y emisiones de hoy en día (USEPA, 2012).

8.5.3 Efectos climáticos del Black Carbon

El BC afecta el clima tanto con mecanismos directos e indirectos. El más estudiado de estos mecanismos es el forzamiento radiativo, el cual es directamente relacionado con el cambio de temperatura. El forzamiento radiativo es la medida de como un contaminante afecta el balance entre la radiación solar entrante y la radiación infraroja saliente de la Tierra. Un contaminante que incrementa la cantidad de energía en el sistema climático de la Tierra se dice que tiene un “forzamiento radiativo positivo”, calentando el sistema. En contraste, un contaminante que tiene un “forzamiento radiativo negativo” reduciendo la cantidad de energía en al sistema climático permitiendo su enfriamiento. El impacto radiativo neto de un contaminante desde la era preindustrial puede ser expresado en Watts por metro cuadrado ($W m^{-2}$). Además del forzamiento radiativo, el BC es asociado con otros efectos incluidos el obscurecimiento de superficies y cambios en los patrones de precipitación (mecanismos indirectos).

Los diferentes tipos de forzamiento implican diferentes mecanismos de acción que pueden disminuir los efectos climáticos. Por ejemplo, el efecto directo está asociado con el forzamiento positivo, mientras que la mayoría de los efectos indirectos (no todos) se piensan que resultan en un forzamiento radiativo negativo.

El forzamiento radiativo del BC ocurre mediante 3 efectos; forzamiento directo, absorción directa de la radiación solar y terrestre; Forzamiento albedo de nieve/hielo; Y forzamiento indirecto, resultante de un rango de efectos del impacto del BC en las nubes, incluyendo su tiempo de vida, reflectividad y composición.

El IPCC estimó el forzamiento radiativo directo de $+0.34 W m^{-2}$ para el BC, haciendo al BC el tercer contribuidor después del CO_2 y el CH_4 a la la energía del sistema climático. Además el IPCC estimó el forzamiento albedo en nieve/hielo del BC en $+0.1 W m^{-2}$. Otros aerosoles han demostrado tener un efecto de enfriamiento en el clima. El IPCC estima el forzamiento radiativo directo negativo debido al OC y los sulfatos (**FIGURA 9**). Los efectos indirectos de todos los aerosoles, incluyendo el BC resultan en un forzamiento radiativo neto debido al incremento de reflectividad de las nubes (efecto albedo en las nubes). El IPCC no provee estimaciones del efecto de los aerosoles en otras propiedades de las nubes; como tiempo de vida y estabilidad, etc.

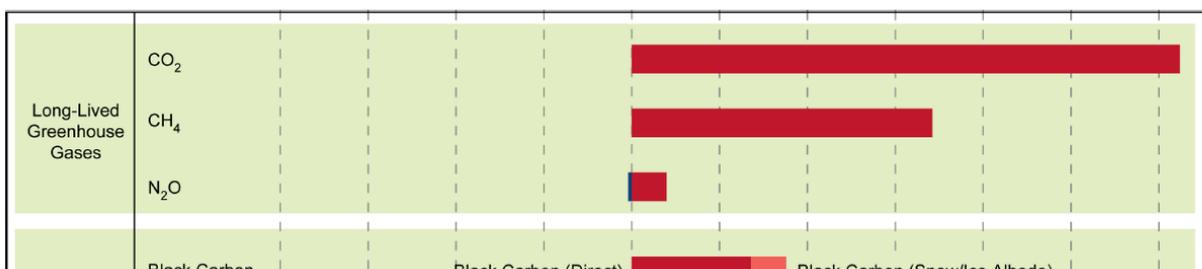


FIGURA 9. Componentes del forzamiento radiativo medio global de los gases principales, aerosoles, precursores de los aerosoles, basados en estimaciones del IPCC (1750 al 2005) (USEPA, 2012).

Forzamiento radiativo directo

El efecto directo del BC es absorber la radiación solar y emitirla en forma de radiación infrarroja. El IPCC (2007) estimó el forzamiento radiativo medio global del BC de todas las fuentes en $+0.34(\pm 0.25)W m^{-2}$. El subconjunto de este forzamiento debido al BC proveniente de la combustión de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas) fue estimado en $+0.2(\pm 0.15)W m^{-2}$. En la **FIGURA 10** se muestran los rangos del forzamiento radiativo estimado por varios autores. No todos los datos son comparables. Algunos están basados en diferentes estimaciones de emisiones de BC, incluyendo diferentes sectores, presentan el forzamiento con respecto a diferentes periodos de tiempos (1750, pos industrial, hoy en día) y otros son estimaciones de modelizaciones.

Forzamiento relacionado con las nubes (Indirecto)

El efecto neto de las partículas en el clima por medio del impacto en las nubes es altamente incierto (IPCC, 2007). Existen varios tipos diferentes de efectos en las nubes que son importantes para propósitos radiativos (**TABLA 3**).

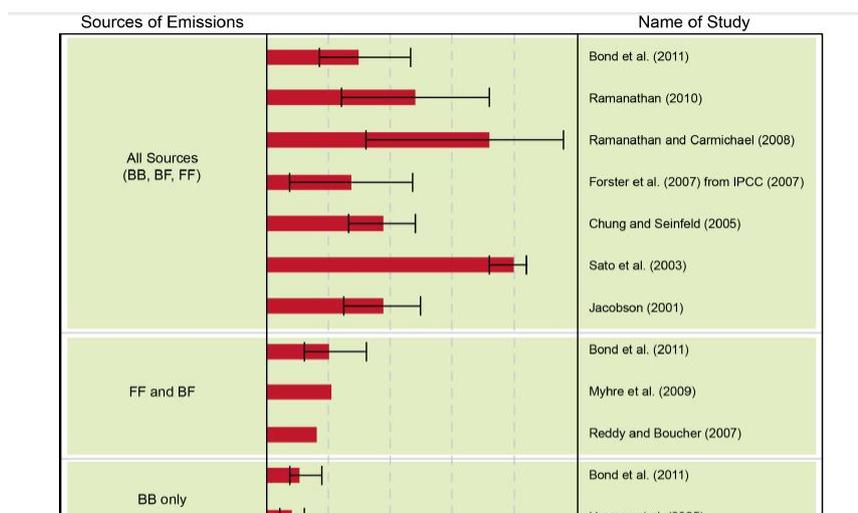


FIGURA 10. Estimaciones del forzamiento radiativo directo de las emisiones de BC. BB: Quema de abierta de Biomasa; BF: Biocombustibles; FF: Combustibles fósiles (USEPA, 2012)

TABLA 3. Resumen de los diferentes efectos en las nubes de los aerosoles (USEPA, 2012).

Efecto	Tipo de nube afectada	Proceso	Efecto neto	Potencial/Magnitud	Entendimiento científico
Efecto albedo en la nube (primer efecto indirecto)	Todas las nubes	Partículas de nube más pequeñas reflejan más radiación solar.	Enfriamiento	Medio	Bajo
Tiempo de vida de la nube (Segundo efecto indirecto)	Todas las nubes	Partículas de nube más pequeñas reducen la precipitación y el tiempo de vida aumenta.	Enfriamiento	Medio	Muy Bajo
Efecto semi-indirecto	Todas las nubes	La absorción de radiación solar por los aerosoles cambia la estabilidad atmosférica y formación de nubes.	Enfriamiento Calentamiento	Pequeño	Muy Bajo
Efecto indirecto de glaciación	Nubes en fase mixta	Un incremento en el nublo de hielo debido a ciertos aerosoles que incrementan la precipitación.	Calentamiento	Medio	Muy Bajo

Desde que una gota de nube se forma cuando el vapor de agua se condensa en una partícula, muchos tipos de partículas pueden afectar la formación y microfísica de las nubes. Las emisiones de aerosoles en la atmósfera incrementan el número de partículas en las cuales las gotas de agua se pueden formar, resultando en más gotas de nube. Estas gotas de nube de más producen nubes más reflectivas (Twomey, 1977). Esto generalmente resulta en un enfriamiento de la superficie previniendo que la luz solar llegue por debajo de la nube a la superficie Terrestre. Este incremento en la reflectividad en las nubes ha sido nombrado (el primer efecto indirecto” o el “efecto albedo en las nubes”. Además, las pequeñas gotas de nube son tienen dificultad para aglomerarse lo suficiente para generar gotas de lluvia, lo cual cambia los patrones de precipitación e incrementa el tiempo de vida de la nube (Albrecht, 1989). Esto ha sido llamado el “segundo efecto indirecto” o el “efecto de tiempo de vida en las nubes”. En general, el efecto albedo en las nubes y el efecto de tiempo de vida son estimados a permitir el enfriamiento. Sin embargo, Ramanathan y colaboradores (2010) afirma que la evidencia empírica muestra un forzamiento positivo (calentamiento) sobre regiones abiertas.

La magnitud y signos de los efectos radiativos depende en si las nubes están compuestas de gotas de agua, partículas de hielo, o una mezcla de hielo y gotas de agua, y en la composición de las partículas de aerosol. En cierto tipo de “nubes en fase mixta” (nubes con hielo y agua), gotas más pequeñas causan un retraso en el congelamiento de las gotas, cambiando las características de la nube; sin embargo, el IPCC no ha podido determinar si este “efecto termodinámico” resulta del todo en un calentamiento o un enfriamiento (Denman et al., 2007).

El “efecto semi directo” es específico al BC y otros aerosoles que absorben la radiación, mientras que el “efecto indirecto de glaciación” parece relacionarse con otros aerosoles, como el BC y polvo mineral, los cuales no son especialmente hidrófilos. El efecto semi directo se asocia al calentamiento de la troposfera por los aerosoles absorbente de radiación, afectando la humedad relativa y la estabilidad de la troposfera, lo cual en una parte afecta la formación de la nube y su tiempo de vida. El efecto de glaciación tiende mucho a tener un efecto de calentamiento, aunque ocurre solo en algunas nubes en fase mixta. Este efecto indirecto es causado por los aerosoles de BC (y algunas otras partículas como polvo mineral) que sirven como un núcleo de hielo en una nube de agua líquida super fría, de este modo permite la precipitación más que retrasándola (Lohmann et al., 2009).

Forzamiento albedo en nieve y hielo

El BC depositado en la nieve y hielo permite un forzamiento radiativo positivo. Obscurece la superficie la cual disminuye la superficie albedo, y absorbe la luz solar, calentando la nieve y hielo (Wiscombe y Warren, 1980). La el efecto albedo de la nieve y hielo es el más fuerte durante la primavera ya que la nieve cubre en su máxima expresión, y primavera es una temporada con incrementos en la exposición de luz solar (Flanner, 2009).

8.5.4 Efectos en la salud asociados con la exposición al Black Carbon

El BC es un componente tanto de las PM finas como gruesas. Desde 1997, la EPA ha reconocido la necesidad de regular la fracción fina y gruesa de las partículas separadamente. Los actuales estándares nacionales de la calidad ambiental (NAAQS, por sus siglas en inglés) usa las $PM_{2.5}$ como indicador de las partículas finas, y las PM_{10} como las partículas gruesas a nivel torácico. Ahora, la EPA ha retomado la revisión periódica

de estos estándares. Como parte de esta revisión, la EPA ha completado una integración de la evaluación científica para el material particulado (USEPA, 2009)

Observando los estudios de los efectos en la salud de las $PM_{2.5}$, la EPA ha reconocido que es plausible que la composición química de las PM podría ser un mejor predictor de los efectos en la salud que el tamaño de partícula por sí solo (USEPA, 2009). Las diferencias en los constituyentes ambientales de las $PM_{2.5}$ han sido observadas en diferentes regiones geográficas tan bien como las diferentes concentraciones regionales de $PM_{2.5}$ que se relacionan con efectos en la salud. Y han demostrado probar esta hipótesis. En la década pasada, la comunidad científica se ha centrado en incrementar los intentos para identificar el impacto en la salud de los constituyentes o grupos de constituyentes de las $PM_{2.5}$ asociados a una categoría específica de fuentes de partículas finas. El crecimiento del cuerpo de evidencia del impacto en la salud de los constituyentes específicos de las $PM_{2.5}$ incluyen evidencia de efectos asociados a la exposición al BC.

Algunos estudios epidemiológicos en comunidades han incluido el BC como uno de los muchos indicadores de las partículas finas en la contaminación del aire. De los componentes de las $PM_{2.5}$, el BC es uno de los grandes contribuidores a la masa total de las $PM_{2.5}$ (Bell et al., 2007). Los efectos observados del BC en estudios de salud son similares a los observados para las $PM_{2.5}$ y algunos otros constituyentes del PM (Ej., níquel, vanadio etc.), sugieren que estos efectos no son solo atribuidos al BC. Podría ser difícil separar la contribución del BC a estas asociaciones de la contribución de su co-emitido OC y otros contaminantes primarios co-emitidos que están correlacionados en los mismos tipos de estudio. Sin embargo, estos estudios aun proveen evidencia consistente sobre la asociación entre la morbilidad cardiovascular y las concentraciones de BC (USEPA, 2012).

8.5.5 Estudios epidemiológicos

Algunos de estos estudios han reportado asociaciones entre la exposición corta al BC y efectos cardiovasculares:

Boston, MA, USA.- La ciudad de Boston cuenta con una extensión territorial de aproximadamente 124 km^2 con una población estimada al 2011 de 625,087 individuos. Se reporta en la literatura que existen afecciones cardiovasculares como la presión

sanguínea, arritmia ventricular, la homocisteína total plasmática y marcadores de coagulación de sangre e inflamación (trombosis) a exposiciones de BC de entre 0.98 – 1.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de concentración promedio de 7 días (Mordukhovich et al., 2009; Ren et al., 2010; Wilker et al., 2010). Se reporta que una exposición de 2 días a un rango de 0.77 – 0.98 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aumenta el riesgo de padecer arritmia ventricular, pero no hubo una relación estadística significativa con el padecimiento (Dockery et al., 2005; Zeka et al., 2006). Sin embargo, se encontró una relación estadística significativa a exposiciones de 3 días en pacientes que padecían de arritmia. En exposiciones de 24h a concentraciones promedio de 0.79 – 1.76 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ se afirma que existen efectos en el ADN, cambios en la frecuencia cardíaca y arritmia (positiva, pero no estadísticamente significativa) (Rich et al., 2006; Chuang et al., 2008; Wilker et al., 2010)

Los Ángeles, CA, USA.- La ciudad de los Ángeles cuenta con una extensión territorial de aproximadamente 1200 km^2 y una población de 3.7 millones de habitantes. Delfino et al entre el 2009-2011 argumenta que la exposición de 24h al BC a una concentración promedio de entre 1.59 – 1.76 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ tiene efectos negativos en la presión sanguínea, cambios en la frecuencia cardíaca y puede usarse como un bio marcador en la sangre (Delfino et al., 2009; Delfino et al., 2010; Delfino et al., 2011).

Atlanta, GA, USA.- La ciudad de Atlanta se extiende a lo largo de aproximadamente 344 km^2 del estado de Georgia con 420,256 habitantes al 2010. Tolbert y colaboradores en el 2007 estudiaron la relación de diferentes contaminantes emitidos por el tráfico vehicular y las hospitalizaciones por enfermedades cardiovasculares. Obteniendo una concentración promedio de 1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para exposiciones a BC de 24h. Se argumenta que el OC y el BC son las especies dentro de las partículas finas más fuerte mente asociadas con las enfermedades cardiovasculares.

New York, NY, USA.- La ciudad de New York se extiende a lo largo de aproximadamente 782 km^2 del estado de New York con 8.1 millones de habitantes al 2010. En el estudio realizado por Ito y colaboradores en el 2011 se estudiaron la relación entre los componentes químicos de las $\text{PM}_{2.5}$ con las hospitalizaciones y mortalidad por enfermedades cardiovasculares. Se obtuvo una relación positiva para ambos análisis

epidemiológicos con una exposición media de $1.13 \pm 0.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de concentración para promedios de 24h.

St. Louis, MO, USA.- La ciudad de Saint Louis tiene una superficie de aproximadamente $2,392 \text{ km}^2$ con una población de 2.1 millones de habitantes. En el estudio realizado por Dubowsky y colaboradores en el 2006 se encontró que los individuos que padecían de diabetes, obesidad e hipertensión mostraron una correlación positiva entre el BC y la C-Proteína reactiva (biomarcador de padecimientos del corazón). También, los cambios en las concentraciones de BC ($0.9 \pm 0.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como promedios de 24h) incrementan la cantidad de glóbulos blancos en la sangre.

Vancouver, Canadá.- Vancouver es la octava ciudad más poblada de Canadá con 114 km^2 de extensión territorial y una población de 603,502 individuos de acuerdo a un censo en el 2011. Se estudió el efecto de varios contaminantes atmosféricos incluido el BC en pacientes a los cuales se les había implantado un desfibrilador automático (DAI) o marcapasos. Estadísticamente no hubo resultados significativos, sin embargo existe una tendencia que indica una asociación de los efectos de estos contaminantes sobre el desempeño del DAI (Rich, et al., 2005). El estudio realizado por Gan y colaboradores en el 2011 demostró que existe una asociación entre la exposición a una concentración de BC de $1.19 \pm 0.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (media de periodos de 24h) y el incremento de hospitalizaciones por enfermedades del corazón (coronarias). También argumentan que una larga exposición a un ambiente contaminado por partículas finas provenientes del tráfico vehicular (BC), puede explicar en parte las asociaciones observadas en el estudio entre la exposición al tráfico vehicular y diversas enfermedades cardiovasculares.

Copenhague, Dinamarca.- Copenhague es la ciudad más grande de Dinamarca con 569,557 habitantes en aproximadamente 615 km^2 de extensión territorial. Sørensen y colaboradores en 2003a y 2003b realizaron un estudio en 50 estudiantes e la universidad de Copenhague a la exposición personal al BC, $\text{PM}_{2.5}$ y varios marcadores de estrés oxidativo en la sangre. La literatura sugiere que la exposición a partículas ambientales en una concentración moderada puede inducir estrés oxidativo e incrementar los glóbulos rojos en la sangre periférica. Sin embargo no hay relaciones significativas entre la exposición a $\text{PM}_{2.5}$ y los bio marcadores estudiados. Por otro lado las concentraciones

personales de $PM_{2.5}$ y BC de $8.1 \mu g/m^3$ promedio para periodos de 24h) medidas en el estudio se relacionan con estos biomarcadores, especialmente las enfermedades cardiovasculares.

Erfurt, Alemania.- Erfurt es una ciudad del estado de Turingia con una extensión territorial de aproximadamente $269 km^2$ con 206,219 habitantes hasta el 2014. Rückerl y colaboradores en el 2006 realizaron un estudio en 57 hombres enfermos de las arterias coronarias en el corazón durante el invierno del 2000/2001. La concentración media promedio reportada de BC para 24h fue de $2.6 \pm 2.4 \mu g/m^3$. Obteniendo resultados que sugieren que el BC está relacionado con alteraciones en varios biomarcadores de sangre (coagulación e inflamación).

Tijuana, BC, México.- El área metropolitana de Tijuana tiene una expansión de aproximadamente $4422 km^2$, con al menos 1.7 millones de habitantes (INEGI, 2012a). Tijuana es de las ciudades más motorizadas en México, con vehículos (ligeros y pesados) que emiten una gran cantidad de contaminantes debido a la baja regulación ambiental. El estudio realizado por Minguillón y colaboradores en el 2014, y Salcedo y colaboradores en el 2016, donde se caracterizó la composición del material particulado en el periodo de mayo a junio del 2010, se reportaron concentraciones promedio de BC en el ambiente de entre $0.9 - 1.0 \mu g/m^3$ para promedios de 24h durante el periodo de análisis.

Monterrey, NL, México.- El área metropolitana de monterrey está compuesta por 12 municipios con un área de $6680 km^2$ y 4.2 millones de habitantes. Esta área metropolitana es considerada las más grande del norte de México y la tercera en todo el país. Esta región fuertemente urbanizada se caracteriza no solo por sus extensa actividad comercial e industrial, sino también por su densa contaminación por partículas suspendidas. El estudio realizado por Lopez-Reyes y colaboradores en el 2015 determinaron la concentración de BC en esta área metropolitana. La concentración de BC fue determinada mediante microscopia electrónica de barrido, obteniendo una concentración media diaria (24h) que va desde los $0.5 a 1.9 \mu g/m^3$ en verano y una concentración en otoño de $1.6 \mu g/m^3$

Ciudad de México, México. - El área metropolitana de la ciudad de México es una región que continúa creciendo en población y tráfico vehicular, así como también es la principal fuente de contaminantes climáticos de corta vida en América Latina. Retama y colaboradores en el 2015 reportaron las tendencias diurnas del BC en esta área metropolitana dependiendo de la estación del año. Las medias promedio diarias para días lluviosos, fríos-secos y calientes-secos fueron $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $3.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente.

IX. METODOLOGÍA

9.1 Área de estudio

La ciudad de Chihuahua se ubica en el centro del Estado de Chihuahua, en los 28°39' de latitud norte y los 106° 05' de longitud oeste. El valle donde se asienta la ciudad se encuentra rodeado de tres sierras: la Sierra de la Haciendita, al oeste de la ciudad; la Sierra de Nombre de Dios, al este y la Sierra Pastorías, al sur. El clima prevaleciente en la zona es de tipo seco estepario con régimen de lluvias en verano, con una precipitación promedio anual de 371 mm, una temperatura media anual de 18.7 ° C y una humedad relativa promedio anual de 50%. En la región se presenta una época seca de 7 a 9 meses y período libre de heladas de 210 a 250 días. Por sus características climatológicas, se considera que la zona es de clima extremoso. La ciudad tiene una población aproximada de 820,000 habitantes. Los usos de suelo dominantes dentro de la ciudad son el industrial, residencial, comercial y de servicios (INEGI, 2010; INEGI, 2012a).

La ciudad de Hidalgo del Parral se encuentra ubicada en 26°56' de latitud Norte y 105°40' longitud Oeste, a una altitud de 1,652 metros sobre el nivel del mar, en la parte centro sur del estado de Chihuahua. La ciudad tiene una población de 104,836 habitantes al 2010. Su territorio es accidentado, presentando extensiones planas, con las características de la mesa central y lomeríos continuos y bajas serranías, entre las que se encuentran las de San Patricio, Beta Grande, El Potrero y Boca Grande y algunos cerros aislados, llamados del Pulpito, La Cruz, La Iguana, El Sombrero y otros más. Su clima se clasifica como semi-húmedo y templado, con una temperatura máxima de 36°C y una mínima de -12°C. La precipitación pluvial media anual es de 489 milímetros con un promedio de 72 días de lluvia y una humedad relativa de 48%. Los vientos dominantes provienen del suroeste (INEGI, 2012b).

9.1.1 Localización de los sitios de muestreo

En la ciudad de Chihuahua los muestreos fueron realizados en siete puntos localizados a lo largo de la ciudad (**FIGURA 11**). CIMAV (CIM) al norte de la ciudad en un parque industrial y zona residencial aledaña; Delphi (DEL) ubicado en una zona industrial; edificio de Rectoría de la UACH (REC) y el Laboratorio Regional de Salud

(LS) en la zona centro de la ciudad; los sitios SABAMEX (SAB) y CBTIS (CBT) ubicados en zona residencial al sur de la ciudad con calles sin pavimentar; y las Granjas Universitarias (GU), que fue tomado como referencia, por estar ubicado en una zona donde no existen fuentes de emisión cercanas, la densidad poblacional es muy baja y el tráfico vehicular es escaso.

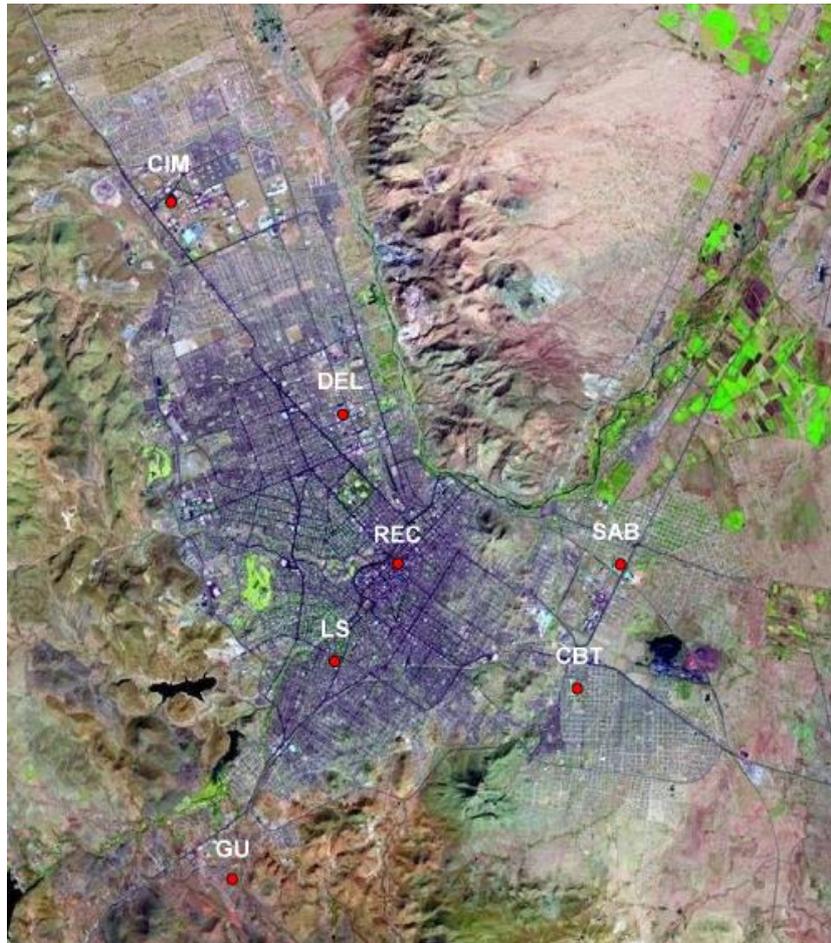


FIGURA 11 Localización de los sitios de muestreo en la ciudad de Chihuahua, Chihuahua (Campos, 2006).

En Hidalgo del Parral se seleccionaron dos sitios de muestreo. MAQUILA, ubicado en la parte Sur-Oeste de la ciudad ubicado a 1.3 Km de la principal fuente de emisión de partículas de la zona (depósitos de jales) y justo a un lado del periférico de la ciudad, con alto índice de tráfico vehicular durante varias horas al día. El sitio PEMEX está ubicado al norte de la ciudad lejos de la población y con tráfico vehicular moderado (**FIGURA 12**).

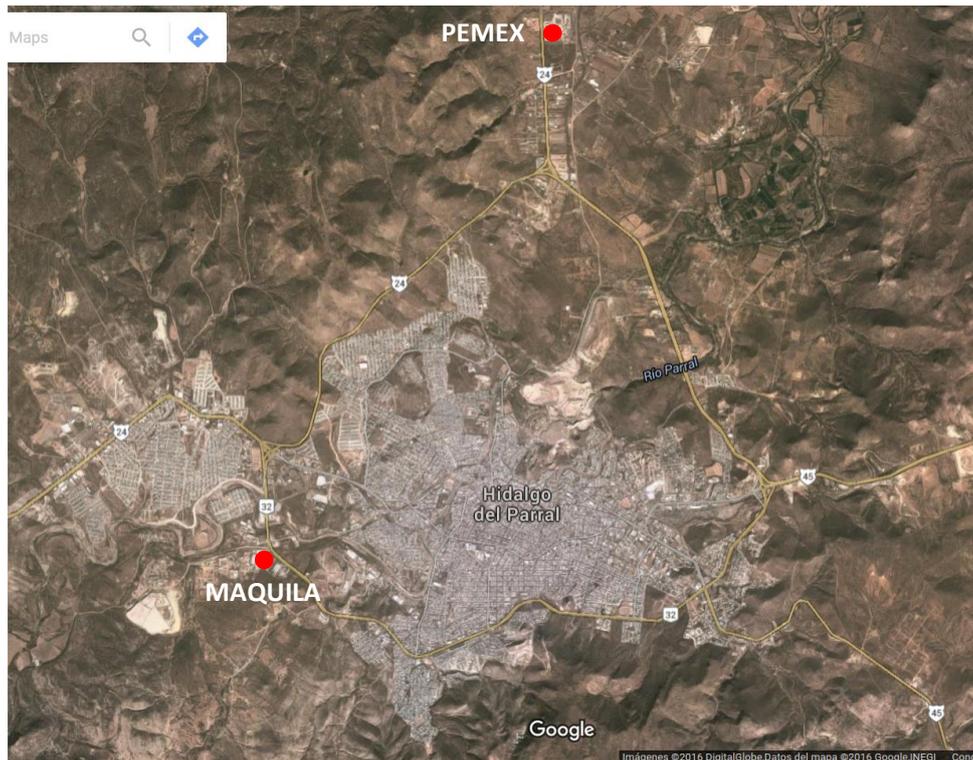


FIGURA 12. Localización de los sitios de muestreo en la ciudad de Hidalgo del Parral, Chihuahua.

9.2 Muestras

Las muestras analizadas en esta tesis fueron tomadas de estudios anteriores. Un trabajo de tesis en la cual se caracterizaron y calcularon las concentraciones de PST y PM_{10} en la ciudad de Chihuahua, Chih. (Campos, 2006) y un estudio en Hidalgo del Parral Chih., en donde se analizaron metales pesados en PST y PM_{10} (Rodriguez et al., 2011).

Las muestras en ambas ciudades fueron tomadas siguiendo el método USEPA IO2.1 (USEPA, 1999), usando equipos de Alto Volumen marca Andersen con cabezales para PM_{10} . Dado que el periodo de muestreo en la ciudad de Chihuahua fue muy largo y la cantidad de muestras muy grande, se seleccionó una submuestra con los filtros más representativos. De la ciudad de Hgo. del Parral se analizaron todas las muestras tomadas. Las muestras seleccionadas fueron de la fracción PM_{10} , ya que el BC se encuentra en la fracción de las $PM_{2,5}$, una subclase de las PM_{10} .

Las muestras de la ciudad de Chihuahua fueron tomadas de dos periodos en diferentes años. Las muestras del otoño del 2004 (12 de Octubre al 05 de Noviembre del 2004) fueron tomadas en filtros de fibra de cuarzo (FFQ); y las muestras del verano del 2005 (21 de Julio al 01 de Septiembre del 2005) fueron colectadas en filtros de fibra de

vidrio (FFV). Los muestreos fueron realizados durante 24h cada 6 días. En la ciudad de Parral las muestras fueron tomadas durante la primavera del 2010 (27 de Marzo al 8 de Mayo del 2010) en filtros de FFQ. Se colectaron durante 24h cada 3 días.

9.3 Equipos de análisis, materiales y procedimientos.

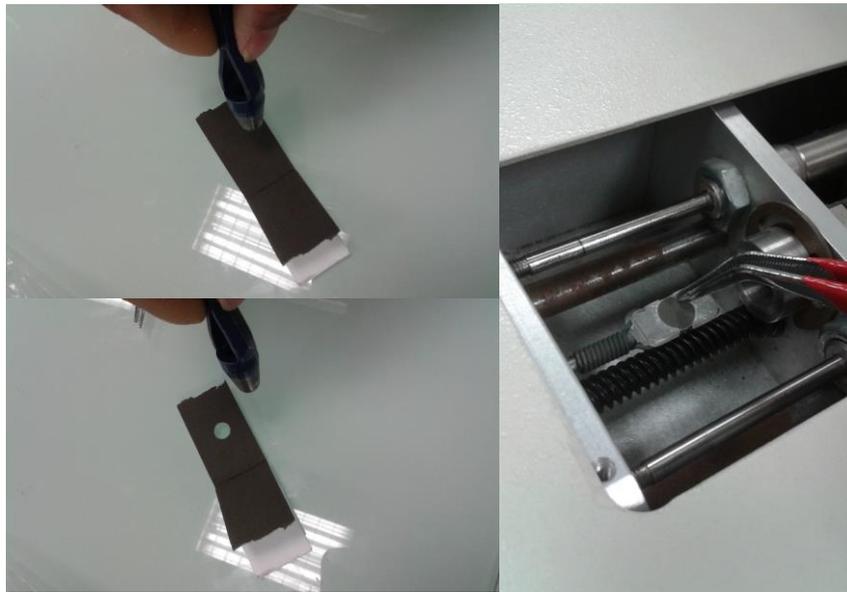
Se utilizaron 2 métodos para determinar el BC en las muestras seleccionadas. El primero, es un método térmico-óptico (IMPROVE) desarrollado por Chow y colaboradores en 1993 para determinar carbono elemental en filtros de fibra de cuarzo. El segundo es el método térmico de dos pasos (TWO-STEP) desarrollado por Chachier y colaboradores en 1989 utilizado tanto para filtros de fibra de cuarzo como de fibra de vidrio. Y por último se propuso el análisis termo-gravimétrico con escaneo diferencial de calorimetría (TA Instruments), utilizado para determinar OC y BC dentro del área de caracterización de materiales. Las muestras de la ciudad de Chihuahua fueron analizadas usando los dos métodos; IMPROVE para los FFQ y TWO-STEP para los FFV. Para la ciudad de Parral se utilizó solo la metodología IMPROVE para determinar BC, ya que todos los muestreos se realizaron sobre FFQ.

9.3.1 Método Termo-Óptico

Se utilizó un equipo desarrollado por Desert Research Instrument (DRI) para analizar carbono (**FIGURA 13**). Antes de analizar la muestra, se corrió un *Blank Machine* (Equipo sin muestra) para verificar que no se encontraban residuos de carbono dentro de los conductos del equipo. Una vez determinada la limpieza del equipo, se cortó una porción del filtro muestra de 0.5cm^2 (punch) mediante un corta filtros circular (**FIGURA 14 a**). El punch fue posicionado en el porta muestras del equipo (**FIGURA 14 b**) y se inició el análisis por un periodo de 30 min. El software del equipo imprime un termograma con las etapas del análisis y los resultados de OC, BC y TC en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. El cálculo de la concentración de cada filtro se hace en base a la cantidad de material particulado colectado, tiempo y volumen de muestreo.



FIGURA 13. Equipo Desert Research Instrument (DRI) Carbon Analyzer, para la metodología IMPROVE.



(a)

(b)

FIGURA 14. (a) Corte del punch del filtro. (b) Posicionamiento del punch en el porta muestras del equipo DRI.

9.3.2 Método Térmico TWO-STEP

Se cortaron dos porciones de cada muestra (P1 y P2) mediante un corta filtros circular de 0.5cm^2 (**FIGURA 15a**) y fueron acondicionadas 15 minutos dentro de una estufa a 70°C (**FIGURA 15b**). P1 fue colocada en un portamuestras de hueso y e introducida a un horno (1100°C) conectado a un metanador para determinar el TC (**FIGURA 16a**). Por otro lado, a P2 se le eliminó el carbono orgánico mediante un horno circular a una temperatura de $350^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ durante 2 horas en una atmósfera de O_2 puro. (**FIGURA 16b**). La P2 siguió el mismo procedimiento que P1 para determinar el BC. Para determinar OC, al resultado de TC se le resto el resultado de BC ($OC = TC - BC$).



(a)

(b)

FIGURA 15. (a) Corte del punch de los filtros. (b) acondicionamiento del punch en los portamuestras en estufa.

El equipo determina el TC mediante coulometria y el software dibuja una curva (voltaje/tiempo) donde su integral es directamente proporcional a la cantidad de carbono presente en la muestra. La cantidad de carbono fue determinada mediante una regresión lineal con muestras preparadas con una concentración conocida de glucosa. La cantidad de carbono determinada por este método esta expresada en μg de C en 0.5cm^2 . El cálculo de la concentración de cada filtro se hizo en base a la cantidad de material particulado colectado, tiempo y volumen de muestreo.



(a)



(b)

FIGURA 16. (a) Introducción del portamuestras en el horno (b) Eliminación de OC en un horno tubular.

9.3.3 Análisis por TGA

Se toma una porción del filtro de aproximadamente 1cm^2 . Se coloca en la balanza termo-gravimétrica y se calienta hasta 800°C con un paso de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en una atmósfera de aire para descomponer la muestra, el material carbonoso contenido en la porción de filtro es convertido a CO_2 . El equipo registra la pérdida de peso e imprime un termograma peso-temperatura donde se evalúa la porción pérdida de peso del OC (pérdida de peso por conversión a CO_2 entre 350°C - 550°C) y el BC (pérdida de peso entre 600°C y 900°C por conversión a CO_2). Se determina la cantidad de BC en todo el filtro mediante porcentajes y se divide entre el volumen de aire muestreado para determinar la concentración de BC en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

9.4 Comparación estadística de las metodologías IMPROVE Y TWO STEP

Debido a que en la ciudad de Chihuahua se analizaron dos periodos de muestreo (Otoño-2004 y Verano 2005) con diferente tipo de filtro (FFQ y FFV), se compararon estadísticamente para descartar la existencia de diferencias al utilizar cada una de las metodologías y corroborar que sus resultados son comparables.

Para la comparación estadística se tomaron FFQ (aceptables por las dos metodologías) tanto de Chihuahua como de Parral y se determinaron las concentraciones de BC por las metodologías IMPROVE y TWO-STEP. Se determinó la normalidad de los dos conjuntos de datos (concentraciones) mediante una prueba de normalidad de Anderson-Darling para conocer el comportamiento de los datos. Se compararon las medias de los dos conjuntos de datos mediante un ANOVA One-Way en el programa estadístico Minitab 17 para determinar si había una diferencia entre las medias de las concentraciones. Finalmente se realizó una regresión lineal para determinar el índice de correlación entre las dos metodologías.

9.5 Comparación de los resultados obtenidos con estudios en otras ciudades de México y el mundo

Se tomaron los rangos de concentraciones de BC de estudios en ciudades de México, Estados Unidos, Canadá, Alemania y Dinamarca. Se hizo una comparación gráfica tomando en cuenta la estimación de concentración para cada una de las ciudades en un periodo de 24h mediante gráficas de cajas y bigotes. Las ciudades de Chihuahua e

Hidalgo del Parral se analizaron por sepa con las concentraciones de las ciudades en los países mencionados anteriormente.

X. RESULTADOS

10.1 Análisis epidemiológico

Actualmente no existen límites permisibles para BC en la atmósfera y solo se estableció un límite permisible de $3.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ para la exposición en interiores para una jornada de 8 h, según la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de los Estados Unidos (OSHA por sus siglas en inglés). Sin embargo, existen algunos estudios sobre los efectos sobre la salud humana a exposición al BC. Los estudios relacionan una exposición a una determinada concentración de BC en un periodo de 24h.

Estudios realizados en algunas ciudades de Estados Unidos (Boston, Los Ángeles, Atlanta, St. Louis y Nueva York), Canadá (Vancouver) y Europa (Erfurt, Alemania y Copenhague, Dinamarca), han reportado una relación entre las concentraciones de BC ($0.79\text{-}2.6\ \mu\text{g}/\text{m}^2$) y diversas afecciones cardiovasculares, tales como aumento en la presión sanguínea, frecuencia cardiaca, arritmia ventricular, alteraciones en los biomarcadores de la sangre (coagulación, inflamación, globulos blancos), cambios en el ADN, así como con el desempeño de los desfibriladores automaticos o marcapasos (Sørensen et al., 2003; Rich et al., 2005 y 2006; Rückerl et al., 2006; Dubowsky et al., 2006; Tolbert et al., 2007; Chuang et al., 2008; Sarnat et al., 2008; Delfino et al., 2009, 2010 y 2011; Ito et al., 2011; Retama et al., 2015; Montelongo-Reyes et al., 2015; Salcedo et al., 2016).

10.2 Comparación estadística de las metodologías IMPROVE y Two Step

El análisis estadístico no mostró diferencias significativas entre las medias (95% IC) de los conjuntos de datos (**FIGURA 17 y TABLA 4**) de los dos métodos. Lo anterior indica que los resultados obtenidos por ambas metodologías son equivalentes y comparables. En la **FIGURA 18** se muestran los resultados de la regresión lineal correlacionando el método TWOSTEP e IMPROVE. La ecuación tiene un buen ajuste de los resultados de BC para los filtros seleccionados, con una pendiente (S) de 0.52 y un $R^2 = 82.6\%$. Se seleccionó el método IMPROVE como predictor ya que la muestra es muy poco manipulada por el analista, y la probabilidad de contaminación es mucho menor en comparación con la metodología TWO-STEP.

TABLA 4. Concentraciones obtenidas para los filtros de fibra de cuarzo (FFQ) por las metodologías IMPROVE y TWO STEP.

Ciudad	Filtro	TWO STEP Concentration de BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	IMPROVE Concentration de BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Parral	18	4.00	3.07
	29	1.07	0.47
	30	2.65	1.47
	41	1.80	1.55
	43	3.43	4.18
	53	1.02	0.64
	55	1.17	1.32
	59	4.90	4.50
	65	1.13	1.18
	67	1.95	1.61
Chihuahua	71	2.34	1.82
	Q0132701	0.87	0.44
	Q0132702	0.71	1.08
	Q0132703	1.23	1.34
	Q0132704	0.42	1.05
	Q0132705	0.41	0.86
	Q0132706	1.83	2.00
	Q0132707	0.93	0.37
	Media/Desv Est.	1.77 ± 1.3	1.6 ± 1.2

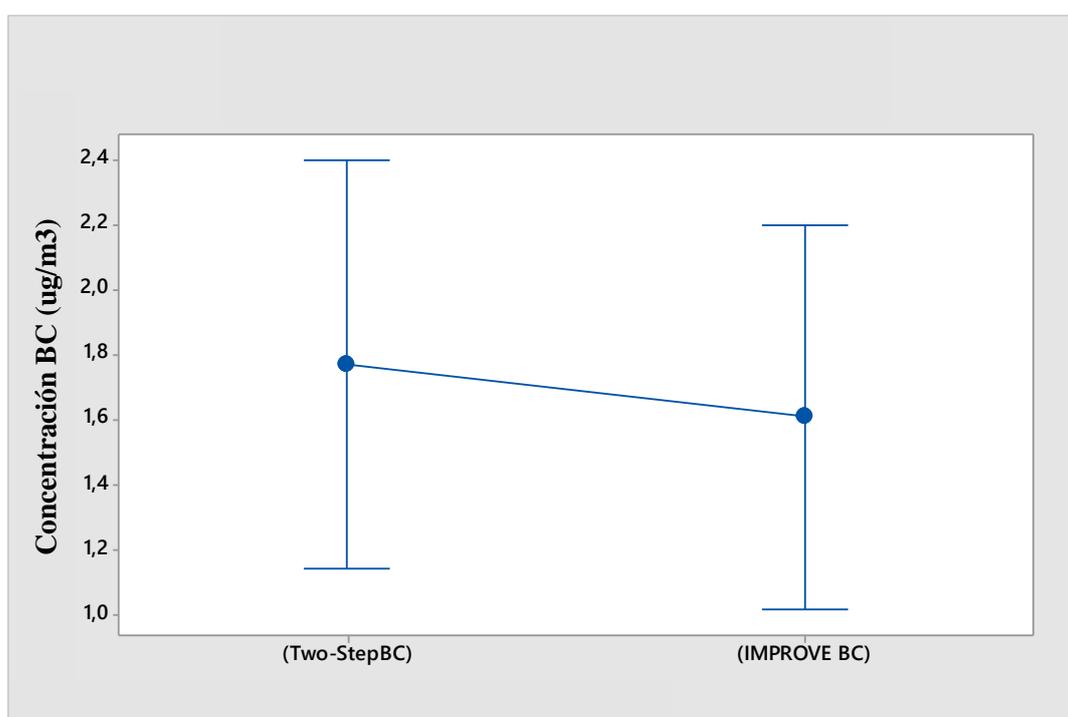


FIGURA 17. Gráfica de intervalos para las concentraciones determinadas con las metodologías IMPROVE y TWO-STEP.

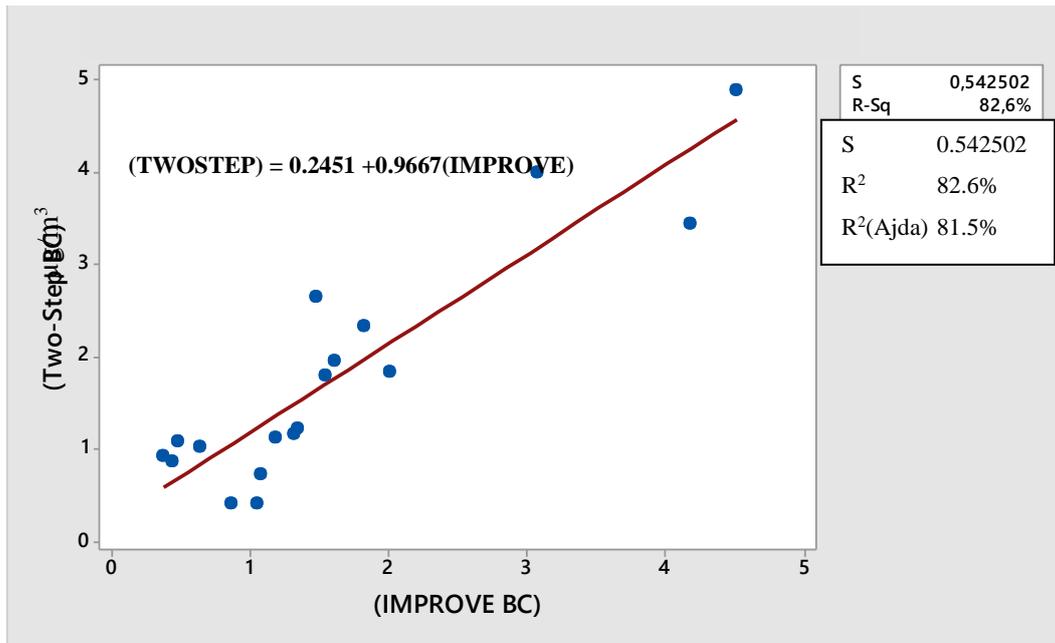


FIGURA 18. Regresión lineal y correlación entre las metodologías IMPROVE y TWO-STEP. $\mu\text{g}/\text{m}^3$

10.6 Resultados TGA

En la FIGURA 19 se muestra la gráfica de salida del análisis TGA de un filtro de fibra de cuarzo sin muestra (blanco), donde se observó un incremento en el peso. Este comportamiento fue similar en todos los casos donde se corrieron blancos de FFQ y muestras con muy poca masa colectada, tal como la muestra Q0132707 (GU, Chihuahua, 24 de octubre 2014) con una masa de $0.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ (FIGURA 20).

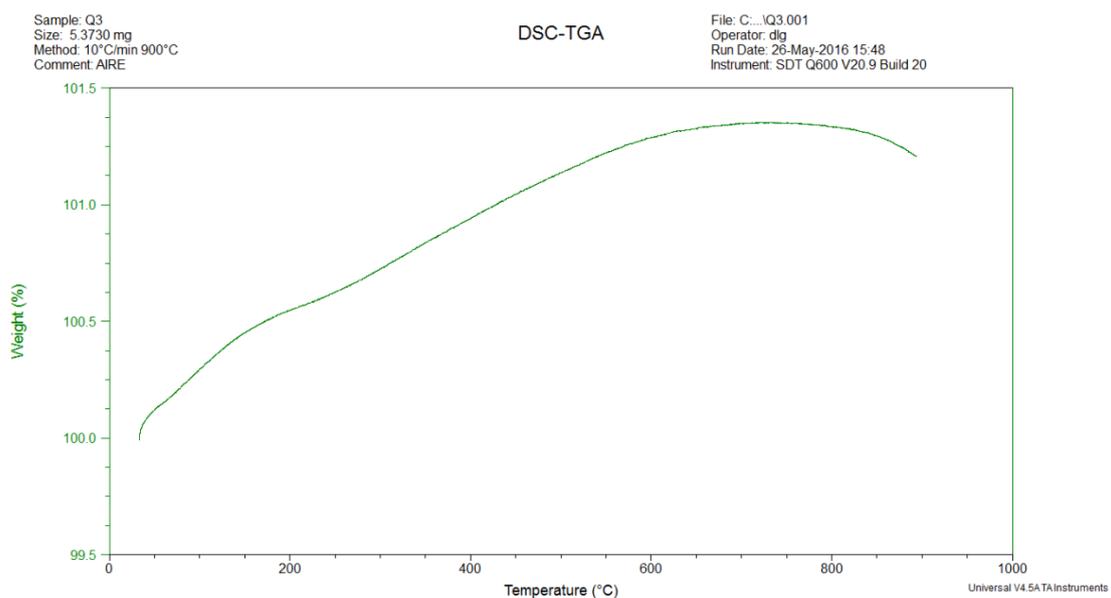


FIGURA 19. Análisis TGA de un blanco de filtro de fibra de cuarzo.

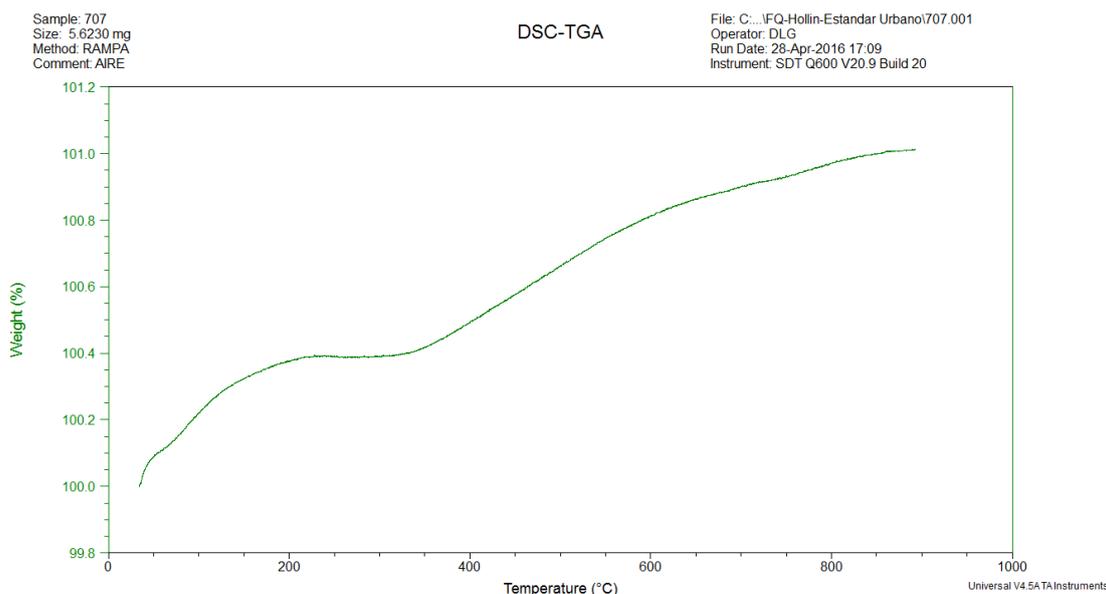


FIGURA 20. Análisis TGA de una muestra del sitio GU, Chihuahua (Q0132707).

Este comportamiento puede obedecer a un aumento de peso por la oxidación de metales presentes en el filtro (ganancia de oxígenos), factores de instrumentación y límite de detección. En algunas de las muestras con alto contenido en material carbonoso (OC y BC determinado por IMPROVE y TWO-STEP), como por ejemplo la muestra 30 (MAQUILA, Parral, 29 de abril del 2010), si fue posible observar una pérdida de peso (**FIGURA 21**). Sin embargo, no fue posible determinar la cantidad de BC y OC en las muestras por la falta del estudio de blancos.

Los análisis térmicos (TGA-DSC) han sido usados regularmente para investigar la fracción orgánica volátil en el hollín del diésel, el comportamiento de oxidación y determinación de los parámetros cinéticos. Las partículas de hollín son colectadas en filtros hechos a base de arcilla (SiC) totalmente inertes a temperaturas de entre 880 y 900°C. Sin embargo los resultados obtenidos mediante el TGA deben ser analizados cuidadosamente ya que algunos parámetros como factores instrumentales y las características de la muestra influyen mucho en el resultado (Farrauto y Voss, 1996; Hayama, 2011; Mul et al., 1995; Stratakis y Stamatelos, 2003).

Dentro de los análisis de TGA, también la naturaleza y cantidad de muestra juega un papel muy importante. Cuando el porta muestras es calentado dentro del análisis termogravimétricos sin muestra, tiene un aumento de peso de casi 1%. Este cambio de peso es causado por la interacción de algunos factores: el flujo de aire, efectos de convección en el horno, geometría del porta muestras, efectos de radiación, la atmósfera

en el horno y el hecho de que el portamuestras está sujeto a un gradiente de temperatura (Coats y Redfern, 1963).

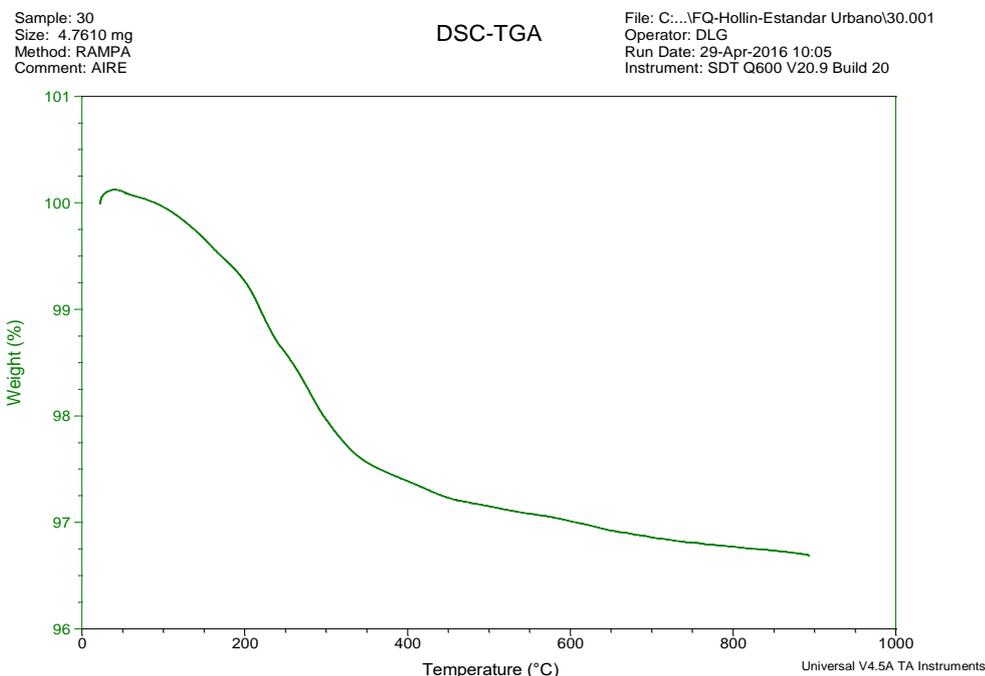


FIGURA 21. Análisis TGA de una muestra del sitio MAQUILA, Parral (M30).

10.3 Resultados para la ciudad de Chihuahua

En la **TABLAS 5 y 6** se muestran las concentraciones de BC para la ciudad de Chihuahua. Durante el periodo de Otoño 2004, las concentraciones promedio sobrepasaron los $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en todos los sitios, excepto en GU, donde se mantuvieron por debajo de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en ambos periodos. En el Verano 2005 se observaron concentraciones medias más bajas, sin embargo estas estuvieron por arriba de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en cuatro de los siete sitios (REC, LS, DEL y SAB). Las menores concentraciones observadas en el verano pueden deberse a que esta es la temporada de lluvias, y éstas son uno de los mecanismos mediante los cuales la atmosfera limpia las partículas suspendidas en ella.

En cuanto a las medias de ambos periodos (excluyendo a GU), estas fueron de $1.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (REC) a $1.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (CIM), sin embargo, no se observaron diferencias estadísticas entre los seis sitios (**FIGURA 22**). Tal como se esperaba, el sitio GU (tomado como referencia por su baja densidad poblacional) resultó diferente al resto de los sitios, con concentraciones significativamente más bajas.

TABLA 5. Concentraciones de BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para el otoño del 2004 en la ciudad de Chihuahua, concentración media para cada sitio de estudio y su desviación estándar.

Sitio	12-Oct	24-Oct	5-Nov	Media
CBTIS	2.94	0.86	2.56	2.12 ± 1.11
CIMAV	0.44	4.23	/	2.33 ± 2.67
DELPHI	2.51	1.08	2.70	2.10 ± 0.89
GRANJAS UNI	1.11	0.37	0.89	0.79 ± 0.38
LAB SALUD	2.26	2.00	2.67	2.31 ± 0.34
RECTORIA	2.56	1.34	3.79	2.56 ± 1.23
SABAMEX	3.15	1.05	/	2.10 ± 1.48

TABLA 6. Concentraciones de Black Carbon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para el verano del 2005 en la ciudad de Chihuahua, concentración media para cada sitio de estudio y su desviación estándar.

Sitio	21-Jun	3-Jul	15-Jul	27-Jul	8-Ago	1-Sept	Media
CBTIS	0.81	1.10	1.10	0.49	0.52	1.27	0.84 ± 0.33
CIMAV	0.83	0.96	0.06	0.46	0.62	0.99	0.77 ± 0.23
DELPHI	1.08	1.19	1.62	0.60	1.36	/	1.06 ± 0.33
GRANJAS UNI	1.01	0.67	0.74	0.44	0.45	0.61	0.65 ± 0.21
LAB SALUD	1.32	1.10	1.78	1.07	1.21	1.10	1.16 ± 0.10
RECTORIA	0.96	1.20	1.79	1.50	0.88	0.91	1.09 ± 0.26
SABAMEX	0.94	1.05	/	/	/	/	1.00 ± 0.08

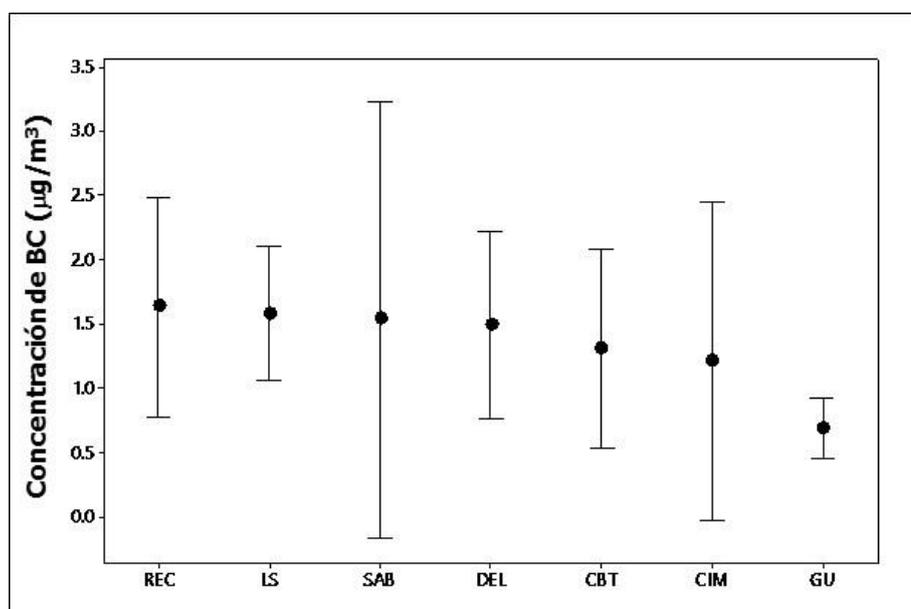


FIGURA 22. Gráfica de intervalos de confianza (95%) para las medias de las concentraciones de BC en los sitios de muestreo de la ciudad de Chihuahua.

Los resultados para la ciudad de Chihuahua (**TABLAS 5 y 6**) se encuentran graficados en la **FIGURA 23**. Como se puede observar, las concentraciones de BC en el otoño del 2004 son superiores a las determinadas para el verano del 2005.

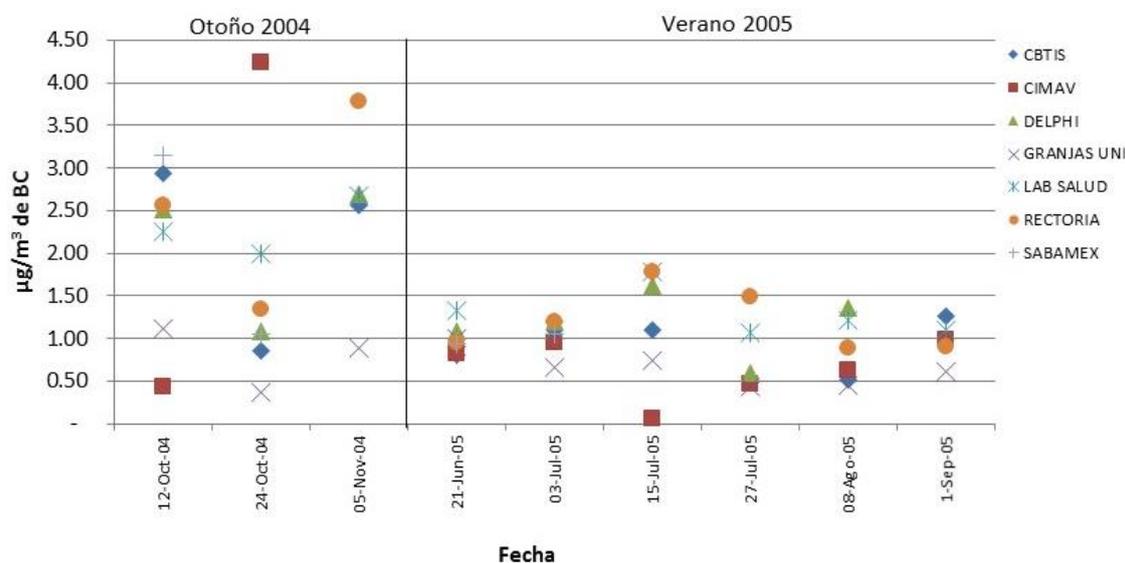


FIGURA 23. Gráfica comparativa de las concentraciones del otoño 2004 y el verano 2005 obtenidas para la ciudad de Chihuahua.

10.4 Resultados para la ciudad de Hidalgo del Parral.

En la **TABLA 7** se muestran las concentraciones de BC obtenidas en la ciudad de Parral (Primavera 2010). Los resultados obtenidos muestran una concentración media casi 3 veces mayor en el sitio urbano (MAQUILA) en comparación con el sitio suburbano (PEMEX). Estas diferencias resultaron estadísticamente significativas, tal como puede observarse en la **FIGURA 24**.

Al igual que el sitio GU de Chihuahua, el sitio PEMEX se encuentra a las afueras de la ciudad, alejado de las principales fuentes antropogénicas de partículas, lo cual puede explicar sus bajas concentraciones de BC. Por el contrario, el sitio MAQUILA se encuentra en una zona industrial, cercana a una vía de intenso tráfico vehicular.

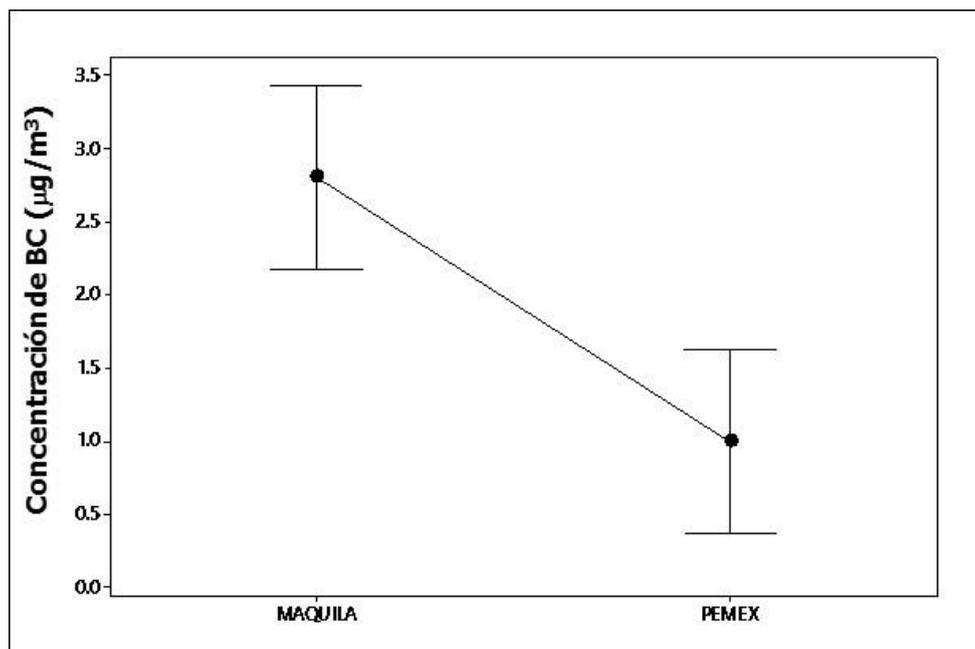


FIGURA 24. Gráfica de intervalos de confianza (95%) para las medias de las concentraciones de BC en los sitios de muestreo de la ciudad de Parral

TABLA 7. Concentraciones de Black Carbon para el periodo primavera 2010 en la ciudad de Hidalgo del Parral CH.

FECHA	MAQUILA $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de BC	PEMEX $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de BC
27-Mar-10	1.36	0.45
30-Mar-10	5.48	1.82
2-Abr-10	1.61	1.18
5-Abr-10	2.14	1.04
8-Abr-10	4.50	1.13
11-Abr-10	1.32	0.64
14-Abr-10	1.65	0.93
17-Abr-10	2.53	0.97
20-Abr-10	4.18	1.55
23-Abr-10	2.30	0.41
26-Abr-10	6.45	1.59
29-Abr-10	1.47	0.47
2-May-10	1.37	0.64
5-May-10	2.72	1.43
8-May-10	3.07	0.72
Media	3.01 ± 1.62	1.06 ± 0.45

En la FIGURA 25 se muestran las concentraciones de BC encontradas en la ciudad de Parral. A pesar de la diferencia en las concentraciones, en ambos sitios se

observa la misma tendencia, a excepción de los días 30 de Marzo y 8, 20 y 24 de Abril donde el sitio MAQUILA presento concentraciones excepcionalmente altas (5.48, 4.5, 4.18 y 6.45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente).

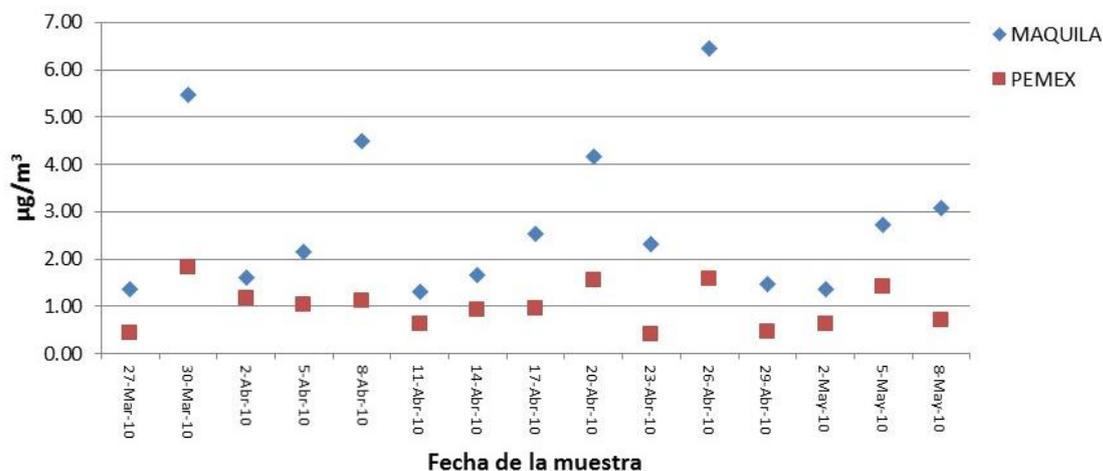


FIGURA 25. Gráfica comparativa de las concentraciones obtenidas para la ciudad de Hidalgo del Parral.

10.5 Comparación de la concentración promedio de Black Carbon en la ciudad de Chihuahua e Hidalgo Del Parral con estudios en otras ciudades de México y el mundo

En la **TABLA 8** y la **FIGURA 26** se muestran y comparan las concentraciones de BC reportadas para diferentes ciudades del mundo y las encontradas en el presente estudio. En los estudios de referencia, los autores encontraron asociaciones de las concentraciones de BC con efectos cardiovasculares y otras afecciones a la salud humana.

En Parral, específicamente en el sitio MAQUILA se encontraron las mayores concentraciones de BC, superando incluso a los sitios de la ciudad de Chihuahua. En comparación con otras ciudades de México, solo las concentraciones reportadas para la ciudad de México superan a las del presente estudio, quedando por abajo las reportadas para Tijuana y Monterrey. A nivel internacional los niveles de BC encontrados resultaron similares con los otros centros urbanos.

En general, las ciudades comparadas son más grandes, con una población, grado de industrialización y parque vehicular también mayores que las de las zonas de estudio. Lo anterior puede indicar que la quema de biomasa aporta una cantidad importante de BC en la región, uniéndose al BC producto de la quema de combustibles fósiles.

TABLA 8. Concentraciones de Black Carbon en distintas ciudades; donde existen estudios epidemiológicos y/o caracterización de PM_{2.5} que relacionan el BC.

Autor	País	Ciudad	Concentración de BC media promedio de 24h (µg/m³)
(Retama et al., 2015)	México	Cd. de México	2.6 ± 0.5
(Lopez-Reyes et al., 2016)		Monterrey	1.2 ± 0.7
(Salcedo et al., 2016)		Tijuana	0.95 ± 0.05
-		Chihuahua	1.33 ± 0.88
-		Hidalgo del Parral	1.9 ± 1.49
(Cheng et al., 2014; Rich et al., 2006)	Estados Unidos	Boston, MA	1.27 ± 0.48
(Delfino et al., 2009, 2010 y 2012)		Los Ángeles, CA	1.67 ± 0.085
(Sarnat et al., 2008; Tolbert et al., 2007)		Atlanta, GA	1.6
(Ito et al., 2011)		New York, NY	1.13 ± 0.56
(Dubowsky et al., 2006)		St Louis, MO	0.9 ± 0.28
(Gan et al., 2011; Rich et al., 2005)	Canada	Vancouver	1.19 ± 0.88
(Rückerl et al., 2006)	Europa	Erfurt, Alemania	2.6 ± 2.4
(Sørensen et al., 2003a)		Copenhague, Dinamarca	8

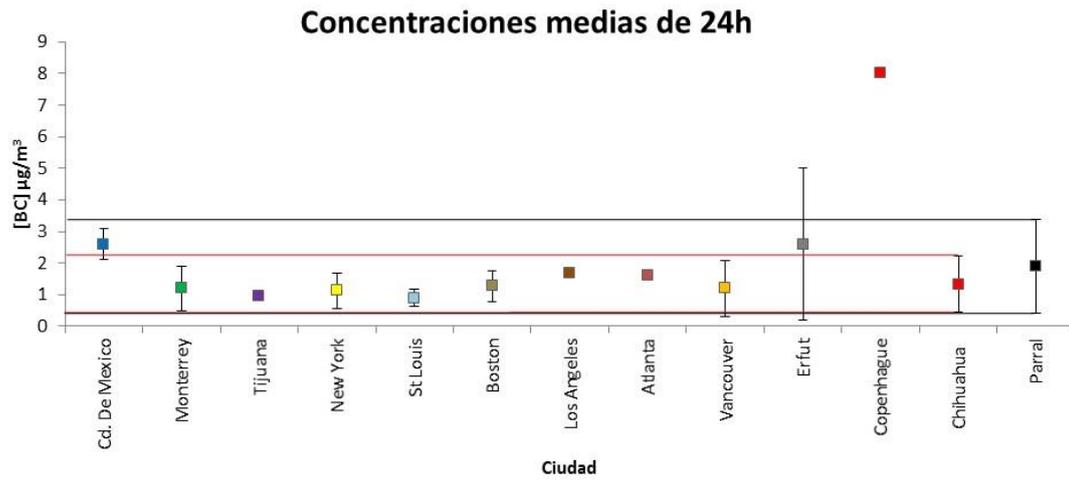


FIGURA 26. Comparación de las concentraciones medias de BC en dos ciudades del Estado de Chihuahua y otras partes del mundo.

XI. CONCLUSIONES

Los resultados de BC obtenidos mediante las metodologías de análisis IMPROVE y TWO-STEP para muestras ambientales en filtros de fibra de cuarzo y fibra de vidrio no mostraron diferencias estadísticamente significativas, por lo que pueden ser utilizados para fines de comparación. En general, el método IMPROVE es más confiable ya que la muestra no se manipula de igual manera que en el método TWO-STEP, por lo que el error humano y contaminación de la muestra son más bajos.

La determinación de BC mediante la metodología TGA no fue posible. Los factores instrumentales de la termobalanza (tasa de calentamiento, atmósfera de análisis, geometría y material del porta muestras) y las características de la muestra (cantidad de muestra, tamaño de partícula, empaquetamiento de la muestra, naturaleza de la muestra, conductividad térmica y capacidad calorífica del material muestra) son variables difíciles a evaluar.

Dado que las concentraciones de BC en Chihuahua y Parral fueron similares a las de otras áreas urbanas, donde mediante estudios epidemiológicos se han encontrado una relación entre este contaminante y afecciones a la salud de la población, es probable que estos mismos efectos se presenten en algún grado en la salud de los habitantes de las regiones de estudio.

Los resultados arrojados por este estudio, representan la justificación para iniciar un monitoreo sistemático de BC en las principales ciudades del Estado, y el estudio de su relación con los efectos a la salud humana de la región.

De igual manera, puede contribuir a la evaluación de los modelos de calentamiento global y efectos en el clima que incluyen este contaminante.

Existen pocos estudios sobre la caracterización de partículas carbonosas ambientales mediante análisis termo gravimétrico (TGA) y su conocimiento es poco, por lo que se recomienda continuar estudiando la aplicación de esta técnica en la determinación del BC.

XII. BIBLIOGRAFIA

- Ahmed, T., Dutkiewicz, V. a., Shareef, A., Tuncel, G., Tuncel, S., y Husain, L. (2009). Measurement of black carbon (BC) by an optical method and a thermal-optical method: Intercomparison for four sites. *Atmospheric Environment*, 43(40), 6305–6311.
- Albrecht, B. A. (1989). Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness. *Science*, 245(4923), 1227–1230.
- Alexander, D. T. L., Crozier, P. a, y Anderson, J. R. (2008). Brown Carbon Spheres in East Asian Outflow and Their Optical Properties. *Science*, 321(5890), 833–836.
- Bell, M. L., Kim, Y. J., y Dominici, F. (2007). Potential Confounding of Particulate Matter on the Short-Term Association between Ozone and Mortality in Multisite Time-Series Studies. *Environmental Health Perspectives*, 115, 1591–1595.
- Cachier, H., Bremond, M.-P., y Buat-Ménard, P. (1989). Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method. *Tellus B*, 41(3), 379–390.
- Campos, A. (2006). Evaluacion de particulas atmosfericas PST y PM10 en la ciudad de Chihuahua, Mexico: Niveles de concentracion, Composicion elemental e identificacion de fuentes emisoras. Tesis doctoral. UACH. Chihuahua, México.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Pritchett, L. C., Pierson, W. R., Frazier, C. a., y Purcell, R. G. (1993). The dri thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. Air quality studies. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(8), 1185–1201.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Louie, P. K. K., Chen, L.-W. A., y Sin, D. (2005). Comparison of PM2.5 carbon measurement methods in Hong Kong, China. *Environmental Pollution*, 137(2), 334–344.
- Chuang, K. J., Coull, B. A., Zanobetti, A., Suh, H., Schwartz, J., Stone, P. H., ... Gold, D. R. (2008). Particulate Air Pollution as a Risk Factor for ST-Segment Depression in Patients With Coronary Artery Disease, 1314–1321.
- Coats, A. W., y Redfern, J. P. (1963). Thermogravimetric Analysis. *Analyst*, 88(906), 906–924.
- Costabile, F., Angelini, F., Barnaba, F., y Gobbi, G. P. (2015). Partitioning of Black Carbon between ultrafine and fine particle modes in an urban airport vs. urban background environment. *Atmospheric Environment*, 102, 136–144.

- Delfino, R. J., Gillen, D. L., Tjoa, T., Staimer, N., Polidori, A., y Arhami, M. (2011). Electrocardiographic ST-Segment Depression and Exposure to Traffic - Related Aerosols in Elderly Subjects with Coronary Artery Disease, *196*(2), 196–202.
- Delfino, R. J., Staimer, N., Gillen, D., Tjoa, T., Sioutas, C., Fung, K., ... Kleinman, M. T. (2006). Personal and ambient air pollution is associated with increased exhaled nitric oxide in children with asthma. *Environmental Health Perspectives*, *114*(11), 1736–1743.
- Delfino, R. J., Staimer, N., Tjoa, T., Gillen, D. L., Polidori, A., y Arhami, M. (2009). Air Pollution Exposures and Circulating Biomarkers of Effect in a Susceptible Population: Clues to Potential Causal Component Mixtures and Mechanisms, *1232*(8).
- Delfino, R. J., Tjoa, T., Gillen, D., Staimer, N., Polidori, a, Arhami, M., ... Longhurst, J. (2010). Traffic-related air pollution and blood pressure in elderly subjects with coronary artery disease. *Epidemiology*, *21*(3), 396–404.
- Delgado, I., y Campos, R. (2007). *CAMBIO CLIMATICO Glaciacion y calentamiento global*.
- Denman, K.L., G. Brasseur, A. Chidthaisong, P. Ciais, P.M. Cox, R.E. Dickinson, D. Hauglustaine, C. Heinze, E. Holland, D. Jacob, U., y Lohmann, S Ramachandran, P.L. da Silva Dias, S.C. Wofsy and X. Zhang, 2007. (2007). Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*, *21*(7), 499–587.
- Dockery, D. W., Pope III, C. A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., ... Speizer, F. E. (1993). *N Engl J Med*, *329*(24), 1753–1759.
- Dockery, D. W., Luttmann-gibson, H., Rich, D. Q., Link, M. S., Mittleman, M. A., Gold, D. R., ... Verrier, R. L. (2005). Association of Air Pollution with Increased Incidence of Ventricular Tachyarrhythmias Recorded by Implanted Cardioverter Defibrillators, (6), 670–674.
- Dubowsky, S. D., Suh, H., Schwartz, J., Coull, B. A., y Gold, D. R. (2006). Diabetes, obesity, and hypertension may enhance associations between air pollution and markers of systemic inflammation. *Environmental Health Perspectives*, *114*(7), 992–998.
- Farrauto, R. J., y Voss, K. E. (1996). Monolithic diesel oxidation catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, *10*(1–3), 29–51.

- Figueruelo, E. J., y Dávila, M. M. (2004). *Química Física del ambiente y de los procesos medioambientales*. EDITORIAL REVERTÉ, S. A. Barcelona.
- Flanner, M. G. (2009). Integrating anthropogenic heat flux with global climate models. *Geophysical Research Letters*, 36(2), 1–5.
- Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. P., y G. Raga, M. S. and R. V. D. (2007). Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing, 30(22), 129–234.
- Gan, W. Q., Koehoorn, M., Davies, H. W., Demers, P. A., Tamburic, L., y Brauer, M. (2011). Long-term exposure to traffic-related air pollution and the risk of?? coronary heart disease hospitalization and mortality. *Environmental Health Perspectives*, 119(4), 501–507.
- Gatari, M. J., y Boman, J. (2003). Black carbon and total carbon measurements at urban and rural sites in Kenya, East Africa. *Atmospheric Environment*, 37, 1149–1154.
- Hayama, S. (2011). SiC-based Diesel Particulate Filter Developed by New Sintering Process. *ELSEVIER*, 11, 15–20.
- Henry, J. G., y Gary, W. H. (1999). Ingeniería ambiental. *Environmental Science and Engineering*.
- Horvath, H. (1993). First Ibero-American Conference on the Atmospheric Environment, CIAMAA91/ACAE91 Atmospheric light absorption—A review. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(3), 293–317. JOUR.
- Houghton, J. (2005). Global warming. *Reports on Progress in Physics*, 68(6), 1343–1403.
- INEGI. (2010). *Panorama sociodemográfico de Chihuahua, México*.
- INEGI. (2012a). Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos Hidalgo del Parral , Chihuahua.
- INEGI. (2012b). Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos Moris, Chihuahua Clave geoestadística 08047, 1–9.
- IPCC. (2007). *Cambio climático 2007: Informe de síntesis. ... de Expertos sobre el Cambio Climático. Ginebra*.
- IPCC. (2014). Cambio climático 2014.
- Ito, K., Mathes, R., Ross, Z., Nádas, A., Thurston, G., y Matte, T. (2011). Fine Particulate Matter Constituents Associated with Cardiovascular Hospitalizations and Mortality in New York City, 119(4), 467–473.

- Khan, a. J., Li, J., y Husain, L. (2006). Atmospheric transport of elemental carbon. *Journal of Geophysical Research*, *111*, 1–13.
- Li, Q., Shang, J., y Zhu, T. (2013). Physicochemical characteristics and toxic effects of ozone-oxidized black carbon particles. *Atmospheric Environment*, *81*, 68–75.
- Lohmann, U., Rotstajn, L., Storelvmo, T., Jones, a., Menon, S., Quaas, J., ... Ruedy, R. (2009). Total aerosol effect: radiative forcing or radiative flux perturbation? *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, *9*(6), 25633–25661. <http://doi.org/10.5194/acpd-9-25633-2009>
- Lopez-Reyes, A., Orozco-Rivera, G., Acuna-Askar, K., Villarreal-Chiu, J. F., y Alfaro-Barbosa, J. M. (2016). Characterization of atmospheric black carbon in particulate matter over the Monterrey metropolitan area, Mexico, using scanning electron microscopy. *Air Quality, Atmosphere and Health*, *9*(3), 223–229.
- Manahan, S. E. (2007). *Introduccion a la Quimica Ambiental. Reverté Ediciones, SA de CV* (Vol. 1).
- Minguillón, M. C., Campos, A. A., Cárdenas, B., Blanco, S., Molina, L. T., y Querol, X. (2014). Mass concentration, composition and sources of fine and coarse particulate matter in Tijuana, Mexico, during Cal-Mex campaign. *Atmospheric Environment*, *88*, 320–329.
- Mordukhovich, I., Wilker, E., Suh, H., Wright, R., Sparrow, D., y Vokonas, P. S. (2009). Black Carbon Exposure, Oxidative Stress Genes, and Blood Pressure in a Repeated-Measures Study, *117*(11), 1767–1772.
- Mul, G., Neeft, J. P. A., Kapteijn, F., Makkee, M., y Moulijn, J. A. (1995). Soot oxidation catalyzed by a Cu/K/Mo/Cl catalyst: evaluation of the chemistry and performance of the catalyst. *Applied Catalysis B, Environmental*, *6*(4), 339–352.
- Park, S. S., Hansen, A. D. a, y Cho, S. Y. (2010). Measurement of real time black carbon for investigating spot loading effects of Aethalometer data. *Atmospheric Environment*, *44*(11), 1449–1455.
- Quincey, P., Butterfield, D., Green, D., Coyle, M., y Cape, J. N. (2009). An evaluation of measurement methods for organic, elemental and black carbon in ambient air monitoring sites. *Atmospheric Environment*, *43*(32), 5085–5091.
- Quincey, P., Butterfield, D., Green, D., y Fuller, G. W. (2011). Black Smoke and Black Carbon: Further investigation of the relationship between these ambient air metrics. *Atmospheric Environment*, *45*(21), 3528–3534.

- Quinn, P., Stohl, A., Arneth, A., y Berntsen, T. (2011). *AMAP, 2011. The impact of black carbon on Arctic climate. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo* (Vol. 4).
- Ramanathan, Callis, L., Cess, R., Hansen, J., Isaksen, I., Kuhn, W., ... Mahlman, J. (1987). Climate-Chemical Interactions of Changing Atmospheric Trace Gases, *25*(7), 1441–1482.
- Ramanathan, V., Bond, T. C., Zarzycki, C., Flanner, M. G., y Koch, D. M. (2010). Quantifying immediate radiative forcing by black carbon and organic matter with the Specific Forcing Pulse. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, *10*, 15713–15753.
- Ren, C., Park, S., Vokonas, P., Sparrow, D., Wiker, E., Baccarelli, A., ... Schwartz, J. (2010). Air Pollution and Homocysteine More Evidence That Oxidative Stress-related Genes Modify Effects of Particulate Air Pollution.
- Retama, A., Baumgardner, D., Raga, G. B., McMeeking, G. R., y Walker, J. W. (2015). Seasonal and diurnal trends in black carbon properties and co-pollutants in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *15*(16), 9693–9709.
- Rich, D. Q., Mittleman, M. A., Link, M. S., Schwartz, J., Luttmann-gibson, H., Catalano, P. J., ... Dockery, D. W. (2006). Increased Risk of Paroxysmal Atrial Fibrillation Episodes Associated with Acute Increases in Ambient Air Pollution, (1), 120–123.
- Rich, D. Q., Schwartz, J., Mittleman, M. A., Link, M., Luttmann-Gibson, H., Catalano, P. J., ... Dockery, D. W. (2005). Association of short-term ambient air pollution concentrations and ventricular arrhythmias. *American Journal of Epidemiology*, *161*(12), 1123–1132.
- Rodriguez, L. M., Hernandez, M., Saenz, L., Torres, E., Campos, A., Miranda, A., y Herrera, E. L. Saenz, E. Torres, A. Campos, S. Miranda, J. Carrillo, E. H. (2011). Metales Pesados, Pb y Zn, en PST y PM10 derivados de los jales de las minas en Parral, *49*(2), 171–177.
- Rückerl, R., Ibald-Mulli, A., Koenig, W., Schneider, A., Woelke, G., Cyrus, J., ... Peters, A. (2006). Air pollution and markers of inflammation and coagulation in patients with coronary heart disease. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, *173*(4), 432–441.
- Salcedo, D., Castro, T., Bernal, J. P., Almanza-veloz, V., y Zavala, M. (2016). Using trace element content and lead isotopic composition to assess sources of PM in Tijuana , Mexico, *132*, 171–178.

- Sarnat, S. E., Sarnat, J. A., Klein, M., Goldman, G., Mulholland, J., Russell, A. G., ... Tolbert, P. E. (2008). Applying Alternative Approaches to Characterizing Air Pollution Exposure in An Epidemiologic Study in Atlanta. *Epidemiology*.
- Seinfeld, J. H., y Wiley, J. (2006). *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS From Air Pollution to Climate Change*.
- Sørensen, M., Daneshvar, B., Hansen, M., Dragsted, L. O., Hertel, O., Knudsen, L., y Loft, S. (2003a). Personal PM_{2.5} exposure and markers of oxidative stress in blood. *Environmental Health Perspectives*, *111*(2), 161–165.
- Sørensen, M., Daneshvar, B., Hansen, M., Dragsted, L. O., Hertel, O., Knudsen, L., y Loft, S. (2003b). Personal PM_{2.5} Exposure and Markers of Oxidative Stress in Blood, *111*(2), 161–165.
- Stratakis, G. A., y Stamatelos, A. M. (2003). Thermogravimetric analysis of soot emitted by a modern diesel engine run on catalyst-doped fuel. *Combustion and Flame*.
- Tolbert, P. E., Klein, M., Peel, J. L., y Sarnat, S. E. (2007). Multipollutant modeling issues in a study of ambient air quality and emergency dEPArTment visits in Atlanta, 29–35.
- Twomey, S. (1977). The Influence of Pollution on the Shortwave Albedo of Clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*.
- USEPA. (1999). Compendium of methods for determination of inorganic compounds in ambient air. *Environmental Protection Agency*, (June).
- USEPA. (2009). Integrated Science Assessment for Particulate Matter, (December 2009), 1071.
- USEPA. (2012). Report to Congress on Black Carbon, (March).
- USEPA. (2015). Inventory of U . S . Greenhouse Gas Emissions and Sinks :
- Watson, J. G., Chow, J. C., y Chen, L. W. a. (2005). *Summary of organic and elemental carbon/black carbon methods and intercomparisons. Aerosol and Air Quality Research* (Vol. 5).
- Wilker, E. H., Baccarelli, A., Suh, H., Vokonas, P., Wright, R. O., y Schwartz, J. (2010). Black Carbon Exposures, Blood Pressure, and Interactions with Single Nucleotide Polymorphisms in MicroRNA Processing Genes, *118*(7), 943–948.
- Wiscombe, W. J., y Warren, S. G. (1980). A model for the spectral albedo of snow. I: Pure snow. *Journal of Atmospheric Sciences*.

- Zeka, A., Sullivan, J. R., Vokonas, P. S., Sparrow, D., y Schwartz, J. (2006). Inflammatory markers and particulate air pollution : characterizing the pathway to disease, (July), 1347–1354.
- Zhou, X., Gao, J., Wang, T., Wu, W., y Wang, W. (2009). Measurement of black carbon aerosols near two Chinese megacities and the implications for improving emission inventories. *Atmospheric Environment*, 43(25), 3918–3924.