

**UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**



**ESTUDIO DE LA DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE DE
ABSORCIÓN DE LUZ CON LA LONGITUD DE ONDA.**

MAURICIO RICARDO AGUILERA TAPIA

Profesor guía: Dr. Ernesto Gramsh Lara

Tesis para optar al Título de Ingeniero Físico

Santiago – Chile

2010

ESTUDIO DE LA DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN DE LUZ CON LA LONGITUD DE ONDA.

Por

MAURICIO RICARDO AGUILERA TAPIA

Este trabajo de graduación fue preparado bajo la supervisión del profesor guía Ernesto Gramsch Labra, del Departamento de Física de la Universidad de Santiago de Chile y ha sido aprobado por los miembros de la comisión calificadora.

Dr. Ernesto Gramsch

Dra. Yolanda Vargas

Dr. Patricio Pérez

Dr. Ricardo Pesse

.....
Álvaro San Martín Ulloa
Director Departamento de Física

TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN	5
CAPITULO 1: INTRODUCCION	7
1.1 Objetivos	7
1.1.1 Objetivos generales	
1.1.2 Objetivos específicos	7
1.2 Planteamiento del problema	8
1.3 Antecedentes Generales	9
1.3.1 Ley de Lambert –Beer	10
1.3.2 Fórmula de Ångström	11
1.3.3 Métodos de medición del coeficiente de Absorción	12
1.3.3.1 Mediciones de Absorción por medio de los efectos que produce	12
1.3.3.2 Mediciones de Absorción por transmisión con compensación de Pérdidas por luz dispersada	13
1.3.4. Absorción de luz por gases	14
1.3.5 Absorción de luz por partículas	19
1.3.5.1 Carbono elemental y materia orgánica	20
1.3.6 El Modelo del etalómetro	24
CAPITULO II : METODOLOGIA	27
2.1 Mediciones con el etalómetro	27
2.1.1 Fundamentos	27
2.1.2 Descripción	31

2.1.3 Método de análisis	32
2.2 Mediciones realizadas usando un monocromador	34
2.2.1 Fundamentos	34
2.2.2 Lugar de medición y recolección de partículas en los filtros	36
2.2.3 Montaje	40
2.2.4 Método de medición y análisis	41
2.3 Mediciones realizadas usando SIMCA	43
2.3.1 Fundamentos	43
2.3.2 Descripción del equipo	49
2.3.3 Consideraciones experimentales	51
2.3.4 Series de tiempo y factor de calibración	52
2.3.5 Método de análisis	53
2.3.6 Aplicación del modelo del etalómetro	54
2.3.6.1 Determinación de $\sigma_{leña}$ y $\sigma_{trafico}$.	55
CAPITULO III : ANALISIS DE RESULTADOS	56
3.1 Estudio del exponente de Ångström usando un etalómetro	56
3.2 Determinación del exponente de Ångström usando un monocromador	67
3.3 Dependencia del equipo SIMCA con el tiempo de bombeo y el tamaño de poro del filtro	69
3.4 Determinación de σ (880 nm) _{trafico} y σ (370 nm) _{leña}	76
CAPITULO IV: CONCLUSIONES	82
REFERENCIAS	85
ANEXO	87

Anexo 1. Rango de longitudes de onda	87
Anexo 2. Series de tiempo para determinar la dependencia con el tiempo de bombeo	87
Anexo 3. Serie de tiempo para determinar la dependencia con el tamaño del poro del filtro	92

RESUMEN

El coeficiente de absorción de la luz, σ_a , depende de la longitud de onda, λ , la relación que da cuenta de esta dependencia se conoce como fórmula de Ångström, la cual es una ley potencial, el exponente de la relación, llamado exponente de Ångström, α , está fuertemente relacionado con la composición química de las partículas presentes en el aerosol las que dominan el proceso de absorción. Dicha composición corresponde a carbono elemental emitido por combustión vehicular ^{[1], [2]} (tráfico), que absorbe en todo el rango de longitudes de onda visible y también partículas que en su composición poseen carbón orgánico, emitido por combustión de biomasa o madera (leña), las que poseen absorción selectiva, reforzando la absorción en longitudes de onda mayores que el azul, aumentando el valor de α , que se puede usar para determinar la presencia de carbón orgánico. El estudio del exponente de Ångström, así como también su variabilidad diurna y/o estacional, permite monitorear cuando estas dos fuentes están actuando como focos de contaminación atmosférica.

Para determinar σ_a se usó el equipo SIMCA que mide en dos longitudes de onda (UV e IR), un etalómetro que mide en siete longitudes de onda (370, 470, 520, 590, 660, 880 y 950 nm) y un monocromador que permite hacer un barrido en un espectro más amplio, 400 – 880 nm aproximadamente. Tanto el etalómetro como el monocromador permiten estudiar σ_a , en función de λ . Con el monocromador se encontró que para dos muestras de fuentes distintas, tráfico y leña, la dependencia es potencial, con valores de $\alpha_{\text{tráfico}} = 1,049 \pm 0,017$ y $\alpha_{\text{leña}} = 1,424 \pm 0,080$. Los datos del etalómetro ubicado en la estación Las Condes de la Red Macam muestran que para $\lambda = 370\text{-}950$ nm el valor de $\alpha_{\text{verano}} = 0,87 \pm 0,04$ (Mayo, Junio y Julio) y $\alpha_{\text{invierno}} = 0,98 \pm 0,04$ (Diciembre, Enero y Febrero). El cálculo de α en forma separada para longitudes de ondas inferiores ($\alpha_{370\text{-}520\text{nm}}$) y superiores ($\alpha_{660\text{-}950\text{nm}}$) muestra que en invierno aumenta la absorción en el UV, el promedio para la hora 23 del mes de Julio es, $\alpha_{370\text{-}520\text{nm}} = 1,35 \pm 0,07$, que es mayor que para $\alpha_{660\text{-}950\text{nm}} = 1,18 \pm 0,04$ mientras que para el verano es por debajo de este valor.

Se buscaron si existen errores en el cálculo de σ_a del equipo SIMCA (Sistema de medición del coeficiente de absorción) al cambiar el tiempo de bombeo y el tamaño del poro del filtro, en el que el equipo colecta partículas, encontrando que la variación en el valor de σ_a es insignificante. Luego se aplicó el modelo del etalómetro al equipo SIMCA para analizar su factibilidad, ya que este permite estimar la emisión de carbón orgánico encontrando que presenta fallas en su formulación debido a que su formulación matemática puede arrojar valores de concentración negativos.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVOS GENERALES

El objetivo del trabajo es usar la dependencia entre el coeficiente de absorción y la longitud de onda, establecida por la formula de Ångström, para caracterizar mediante el exponente Ångström la presencia de dos tipos de compuestos, carbono elemental y carbón orgánico, los cuales provienen de dos fuentes distintas, combustión diesel (tráfico vehicular) y combustión de madera (leña).

1.1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Estudiar la variación del exponente de Ångström con la longitud de onda y su dependencia diurna y estacional.
- Usar un monocromador para medir el coeficiente de absorción de la luz, realizando mediciones de transmisión, integrando la luz dispersada y determinar cuales son los problemas y errores que existen al medir el coeficiente de absorción de la luz. Analizar el método calculando el exponente de Ångström para dos muestras distintas, una dependiente de la combustión diesel (tráfico) y otra dependiente de la combustión de madera (leña).
- Estudiar la dependencia del coeficiente de absorción con el tiempo de bombeo y el tamaño del poro del filtro nuclepore, usado en el equipo SIMCA para recolectar partículas.
- Estudiar la factibilidad del método del etalómetro calculando los valore de $\sigma_{\text{tráfico}}$ y $\sigma_{\text{leña}}$, aplicándolo al equipo SIMCA.

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Entre los principales consecuencias de la contaminación atmosférica urbana se encuentran los cambios climáticos, disminución de la visibilidad y efectos adversos en la salud de las personas, ya que por su tamaño las partículas producidas por fuentes de combustión, como el tráfico vehicular, pueden llegar fácilmente a los alvéolos de los pulmones, aumentando el riesgo cardiovascular o la mortalidad por cáncer pulmonar. Es por ello que se debe monitorear de forma continua la presencia de ciertos contaminantes que son producidos por la actividad antropogénica de la urbe. En este sentido es de interés el carbono elemental proveniente de la combustión de vehículos diesel y del humo producido por la combustión de leña que es sabido contiene abundante material orgánico como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y las sustancias húmicas ^[1] (HULIS).

El carbono elemental (también llamado carbón negro o grafito) tiene una banda de absorción que cubre todo el visible (por ello su color negro) y que domina la absorción infrarroja, en cambio las partículas producidas por combustión de leña refuerzan la absorción de la luz en el ultravioleta (absorción selectiva). El estudio de la variación del coeficiente de absorción en función de la longitud de onda permite ver que la presencia de estas dos fuentes contaminantes aumenta la absorción en longitudes de ondas inferiores, ya que las fuentes que generan carbón orgánico (CO) se activan por lo general en horas de la noche (como lo son las chimeneas de calefacción que usan combustible leña u otro tipo de combustible biomásico) obteniéndose exponentes de Ångström más altos que en horas de la tarde, o zonas, en las que sólo domina la contaminación debida al tráfico, que es considerada una fuente principal de carbono elemental.

Entre los métodos que existen para monitorear las partículas presentes en un aerosol urbano están los que usan la disminución de la transmisión óptica al hacer pasar

luz por un filtro cargado por partículas. Dos equipos que usan este tipo de medición son el etalómetro y SIMCA (Sistema de medición del coeficiente de absorción) el último desarrollado en la Universidad de Santiago de Chile. Estos permiten ver diferencias en los valores del coeficiente de absorción en distintas longitudes de onda y monitorear en forma continua la activación de estas dos fuentes de contaminación combustión por leña y combustión por tráfico.

1.3 ANTECEDENTES GENERALES

La luz que pasa a través de la atmósfera es dispersada y absorbida por moléculas y partículas. La dispersión se refiere al proceso en que el haz de luz cambia de dirección después de una interacción, mientras que la absorción se produce cuando la energía del haz de luz se transforma en excitación de átomos o moléculas. La luz también interactúa con partículas de mayor tamaño, como gotas de agua y polvo cuando están presentes en el aire. La teoría de dispersión de Rayleigh da cuenta de la interacción de la luz con las moléculas presentes en el aire proporcionando una buena descripción del comportamiento de la luz en un ambiente limpio y seco. Por otra parte la teoría de la dispersión de Mie se usa para describir la dispersión por partículas grandes (>10 nm).

Existen dos mecanismos diferentes que causan la atenuación de la luz:

- La dispersión de la luz en la atmósfera ocurre debido a las partículas de aerosol y moléculas de aire. Parte de la radiación incidente es desviada en direcciones no paralelas respecto de la radiación incidente por dispersión, así la energía sigue siendo transmitida en forma de ondas de luz.
- La absorción de la luz en la atmósfera ocurre debido a que parte de la energía de la luz incidente es transferida a las moléculas o partículas que absorben, por tanto

la energía interna aumenta, pero finalmente la energía interna es transferida alrededor del gas como calor.

Los efectos combinados de dispersión y absorción se conocen como extinción y pueden ser descritos por la ley de Lambert - Beer.

1.3.1 Ley de Lambert - Beer

Un flujo de luz ϕ , que atraviesa una distancia x , es atenuado al pasar por un volumen de aire que contiene partículas. En este proceso se define σ_e como el coeficiente de extinción o de atenuación. Ya que la extinción de la luz es debida a la dispersión y absorción, σ_e puede ser escrito como la suma del coeficiente de dispersión σ_s y del coeficiente de absorción σ_a . Ambos coeficientes pueden ser entendidos como la fracción de flujo perdido por unidad de longitud debido a la dispersión y absorción, respectivamente:

$$(1) \quad \sigma_e = \sigma_s + \sigma_a$$

La atenuación de luz en un medio esta dada por la Ley de Lambert - Beer o Bouguer. Si ϕ_o es el flujo incidente de luz paralela, el flujo ϕ que pasa a través de un medio una distancia x es obtenida por medio de la transmisión T , por $T = \frac{\phi}{\phi_o}$ con,

$$(2) \quad T = e^{-\sigma_e x}$$

Una extensión de (1) ha sido encontrada por Beer para concentraciones variables de una sustancia. Si c_o es una concentración de referencia y σ_e el coeficiente de extinción a esta concentración, la transmisión a una concentración c es obtenida por:

$$(3) \quad T = e^{-\frac{\sigma_a}{c_0} x}$$

1.3.2 Formula de Ångström

Anders Ångström introdujo en el año 1929 la ahora llamada "Formula de Ångström" también conocida como "Formula de turbiedad de Ångström" que ha sido usada como el método más frecuente de caracterizar los efectos de absorción y dispersión debidos a un aerosol atmosférico. La formula de Ångström fue introducida ya que es difícil separar dichos efectos en un aerosol. Es totalmente empírica y no tiene una base teórica, se usa porque describe muy bien los resultados experimentales.

La formula de Ångström establece que la dependencia del aerosol con el coeficiente de absorción, σ_a , es proporcional a $\lambda^{-\alpha}$, así:

$$(4) \quad \sigma_a(\lambda) = \beta \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^{-\alpha}$$

Donde λ es la longitud de onda, λ_0 es un factor de escala introducido solo para dar consistencia dimensional, por lo general $\lambda_0 = 1 \mu m$. El coeficiente de turbiedad o coeficiente de Ångström, β , es igual a $\sigma_a(\lambda)$ para $\lambda = 1 \mu m$ y depende de la concentración de partículas. El exponente de turbiedad o exponente de Ångström, α , varía aproximadamente entre 0.5 y 4 y está relacionado con la distribución de tamaños del aerosol e índice de refracción de las partículas. Por último se debe notar que en la fórmula de Ångström α y β no dependerán de la longitud de onda.

Se han publicado valores para α entre 0.9 y 2.2 [1], [2], [3], [4] y [5] para aerosoles donde se ha realizado quema de leña, valor que ha demostrado ser dependiente del tipo de leña. Los altos valores de α son debido a absorción en el rango UV y el visible de menor longitud

de onda. Estudios de emisión de hollín desde combustión diesel proveniente del tráfico vehicular dieron valores de α entre 0.8 y 1.1 ^{[1], [2], [4] y [5]}.

1.3.3 Métodos de medición del coeficiente de absorción de la luz.

Los gases y partículas que absorben luz tienen una clara influencia en las propiedades radiativas de los aerosoles en la atmosfera, por tanto un conocimiento exacto de los coeficientes de absorción de la luz es de gran importancia. Su medición debido a partículas es más dificultosa, ya que no existen métodos que permitan determinar selectivamente partículas que absorben luz, y además la absorción de la luz depende del tamaño de la partícula, el grado y tipo de mezcla con otras.

Además todas las partículas que absorben luz la dispersan en mayor o menor grado. Para determinar el coeficiente de absorción se debe determinar la pérdida de luz de un rayo incidente en una muestra, pero al mismo tiempo se debe eliminar la pérdida de luz debida a la dispersión. Ya que es casi imposible excluir pérdidas debido a la dispersión, es muy difícil determinar el coeficiente de absorción debido a partículas. Dos métodos diferentes han sido usados para la medición de σ_a , por los efectos causados por la absorción de la luz y mediciones de la transmisión a través de una muestra con compensación de pérdidas por dispersión.

1.3.3.1 Mediciones de Absorción por medio de los efectos producidos por ella.

(a) Método Foto-acústico: una partícula que absorbe luz se calienta y libera calor al gas alrededor. Si la radiación es intermitente el aire es calentado periódicamente y la presión en una cámara de medición cambia con la misma frecuencia con que es excitada. Esta puede ser medida con un micrófono. La amplitud de la onda de sonido es proporcional a la luz absorbida. Son usados métodos de medición in situ y métodos de medición con deposición en filtros. La señal acústica es también influenciada por

procesos de relajación en las partículas, además, la frecuencia de excitación es importante, como también una cuidadosa calibración.

(b) Método del Calorímetro: Se divide el interior de un calorímetro en dos compartimientos, uno con un gas libre de partículas (gas limpio) que se usa como referencia y otro con un aerosol, es decir un gas con partículas suspendidas en él. Ambos compartimientos están conectados por un manómetro que permite medir la diferencia de presión entre ellos. El calorímetro es irradiado con una fuente de luz la razón de calentamiento entre el aerosol con el “gas limpio” se usa para determinar el coeficiente de absorción.

1.3.3.2 Mediciones de absorción por transmisión con compensación de pérdidas por luz dispersada.

(c) Método de la esfera integradora ^[6]. Se recoge una muestra de partículas de aerosol, formada por medio de un impactador en un portaobjetos de vidrio se coloca en una esfera de integración. Tanto la luz dispersada y transmitida a través de la muestra llega a la superficie de la esfera que refleja difusamente y es dispersada en la dirección de un fotodetector. La señal del fotodetector es proporcional a la luz transmitida mas la luz dispersa. La diferencia entre un substrato limpio y uno cargado con partículas da la cantidad de luz absorbida por las partículas.

(d) Método de la placa integradora ^{[7],[8]}. Esta es una simplificación del método de la esfera integradora. La luz emitida por una lámpara se hace incidir en un lente de manera que los rayos de luz llegan de manera paralela sobre las partículas que han sido anteriormente colectadas sobre un filtro nuclepore, al otro lado del filtro se ubica una placa de vidrio ópalo que actúa como integrador, la luz es medida por un fotodetector ubicado atrás de la placa integradora (vidrio ópalo).

(e) Etalómetro ^[10]. Un filtro es iluminado por una fuente de luz. Cuando el filtro esta cargado con partículas absorbentes la luz transmitida disminuye. La derivada temporal de la señal del fotodetector es proporcional al coeficiente de absorción del aerosol que pasa a través del filtro.

(f) Método de la Sustracción. El coeficiente de extinción es medido, por ejemplo, con una celda de extinción o un telefotómetro, el coeficiente de scattering de la luz del aerosol es medido con un nephelometer integrado. La diferencia entre las dos cantidades medidas es el coeficiente de absorción. Este método puede ser considerado un método absoluto. Desafortunadamente para aerosoles ligeramente absorbentes la diferencia entre los coeficientes de extinción y scattering es pequeña, allí ambos deben ser medidos con un alto grado de exactitud. Esto requiere algún tipo de información del error del nephelometro integrado o una calibración especial del nephelometro que corrija antes el error.

Un tratamiento teórico de las reflexiones internas en el método de la placa integradora. Demuestra que este método sobreestima en un 30% el valor del coeficiente de absorción. También se ha encontrado experimentalmente, para una absorción baja en relación a la dispersión, esta desviación es probablemente aun mayor. Una comparación entre el método fotoacústico y otros métodos pueden dar diferencias de hasta un factor de tres en el valor del coeficiente de absorción de la luz.

1.3.4 Absorción de la luz por gases

Ozono ^[9]: El coeficiente de absorción de la luz por ozono esta dado en la *figura N°1*. Se pueden ver valores muy altos del coeficiente de absorción de la luz para longitudes de onda por debajo de los 300 nm. Por ejemplo, 1 cm de ozono transmitirá solo 1.9×10^{-8} de la luz a una longitud de onda de 300 nm y 10^{-34} a 250 nm. La eliminación de la radiación en este rango de longitudes de onda es esencial, además todas las macromoléculas absorben fuertemente en longitudes de onda debajo de 280 nm

y son deterioradas por el ultravioleta. Un desarrollo de vida superior sobre la tierra fue solo posible después de que el escudo protector de ozono se había formado. El ozono se esta formando continuamente en la estratosfera y la absorción de la luz por ozono causa el calentamiento de la estratosfera.

El ozono casi no tiene absorción de luz en longitudes de onda de 400 nm y solo algo de absorción entre 500 a 700 nm, lo que lleva a una ligera reducción de la luz solar que llega a la tierra.

El ozono esta presente en la estratosfera en un nivel de ppb. Para concentraciones de 100 ppb el coeficiente de absorción del ozono es 1 Mm^{-1} en 600 nm, para una capa de 10 Km la transmisión es 0.99, por lo tanto esta absorción de luz en el visible no tiene gran importancia.

Vapor de Agua ^[9]: Un espectro del vapor de agua es mostrado en la *figura N°2*. Se pueden observar varios mínimos de transmisión. En el infrarrojo presenta varias zonas de fuerte absorción por ejemplo, a $0.26 \mu\text{m}$ la atmósfera es completamente opaca. Algunos mínimos de transmisión aparecen en el visible cerca de 700 nm, pero allí la absorción es débil.

Oxígeno (O_2), Dióxido de Carbono (CO_2), Monóxido de Carbono (CO), Metano (CH_4) y Oxido de Nitrógeno (N_2O) ^[9]: Todos ellos tienen bandas de absorción en el infrarrojo cercano y lejano. Aparte el oxígeno muestra un Peak en el visible entre 760 y 770 nm. Un espectro de transmisión de estos 5 gases es mostrado en la *figura N°3*. El Peak de absorción del O_2 es aproximadamente en 763 nm, la transmisión a través de una distancia de 1 Km de aire es del 50%, pero a 760 y 770 nm es mayor del 95%. La absorción de la luz por CO_2 a longitudes de onda mayores que $1,5 \mu\text{m}$ es considerable y ésta es la principal causa del efecto invernadero.

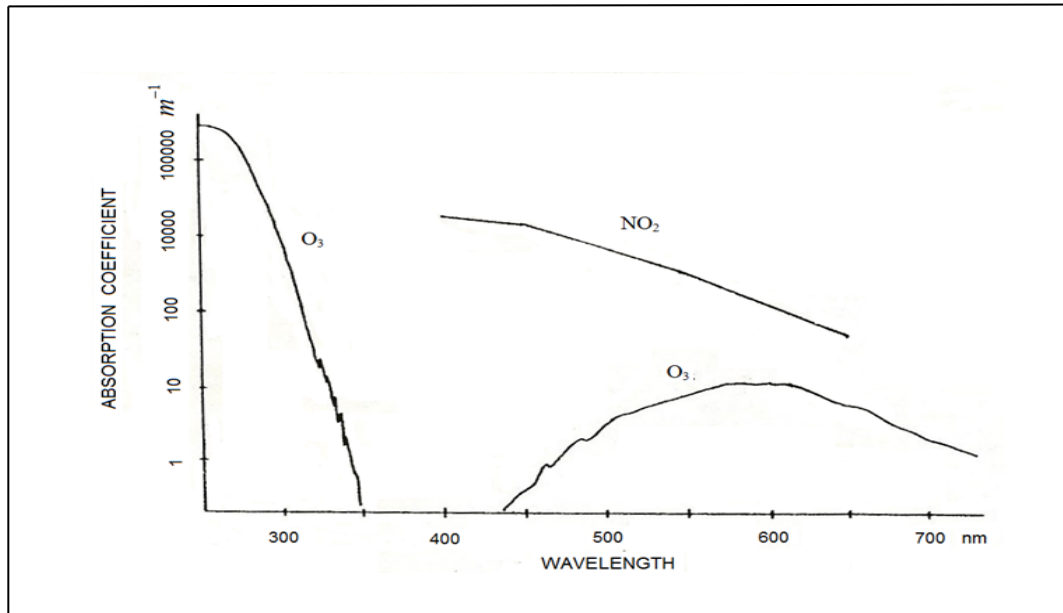


Figura N°1: Coeficiente de absorción del ozono, en condiciones estándar, y dióxido de nitrógeno. Obtenido de [9] (ver referencia).

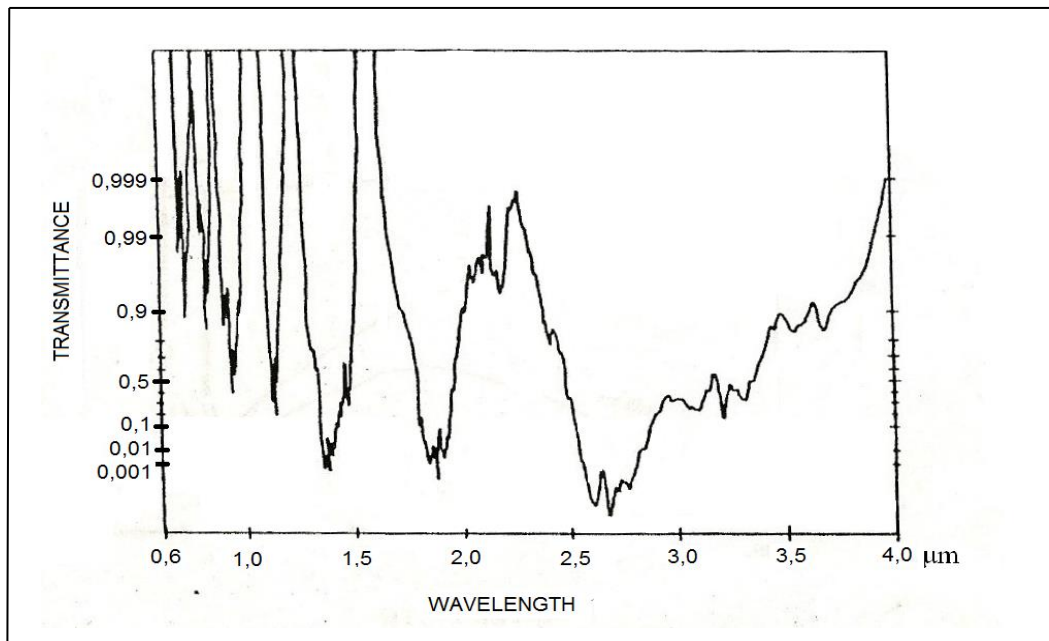


Figura N°2: Espectro de absorción para 1 cm de vapor de agua precipitable en la columna. Para una distancia de 1 Km este corresponde a una densidad de vapor de agua de 10 gm^{-3} . Obtenido de [9] (ver referencia).

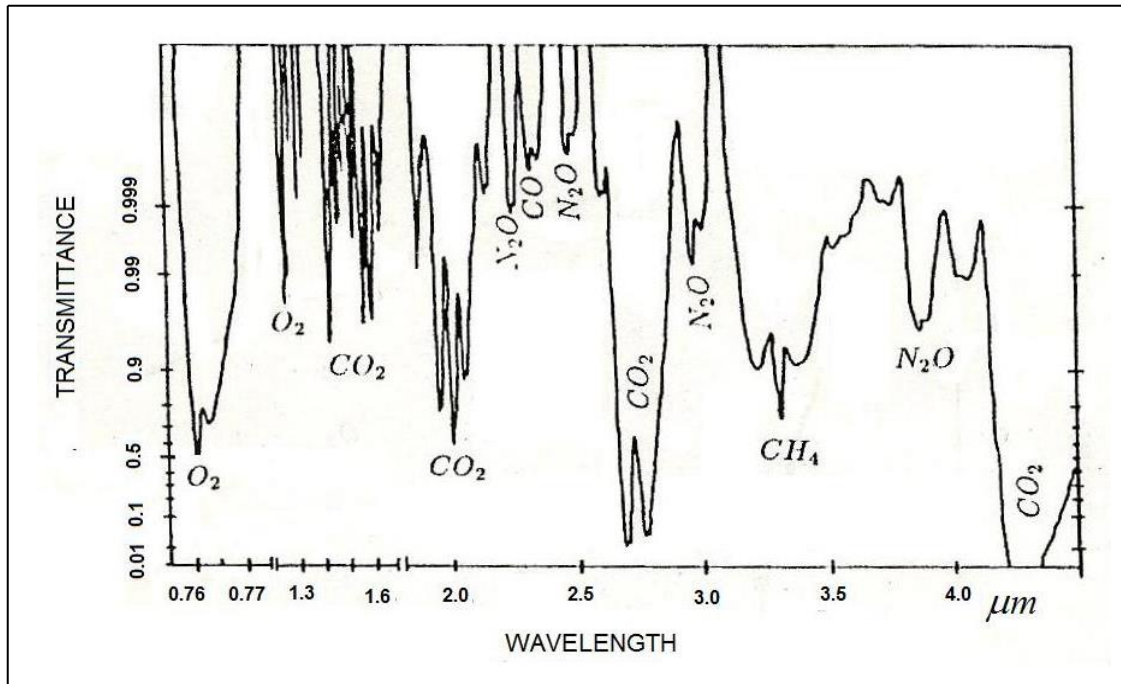


Figura N°3: Espectro de Absorción de una mezcla de gases O_2 , CO_2 , N_2O y CH_4 . Tienen igual concentración y la distancia considerada es 1 Km. Obtenido de [9] (ver referencia).

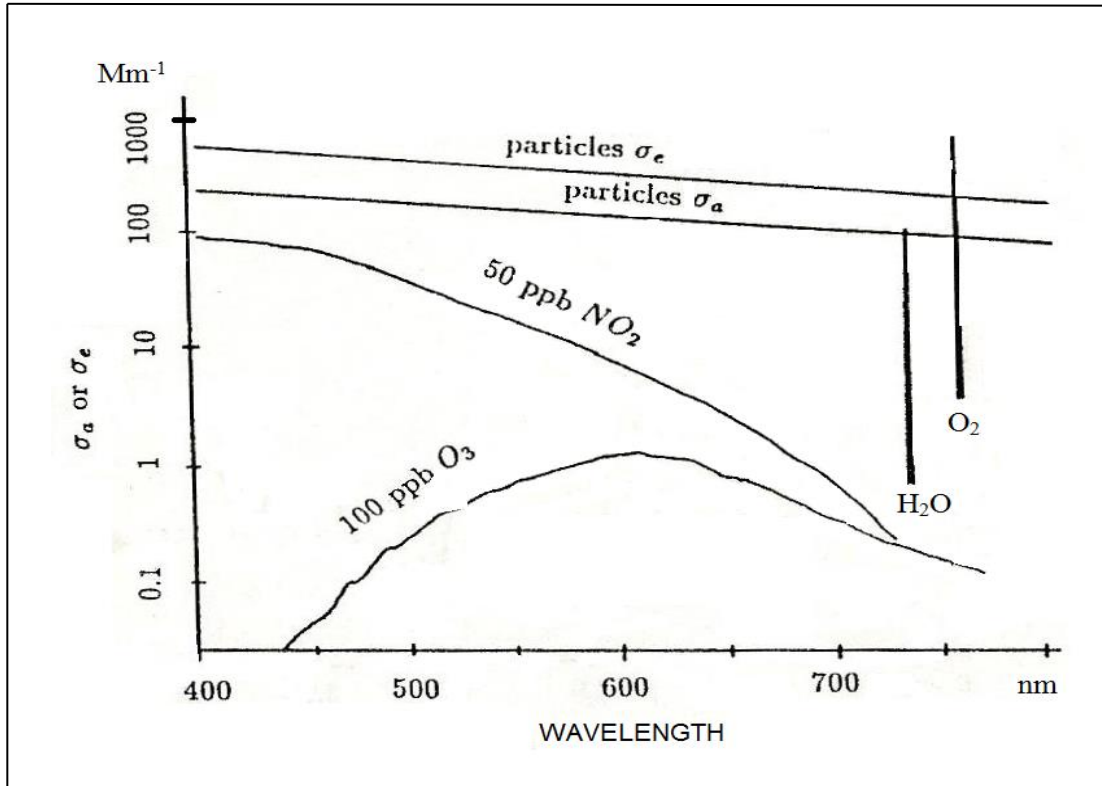


Figura N°4: Coeficiente de absorción de un aerosol urbano. La concentración de partículas es $100 \mu\text{g m}^{-3}$. El σ_a del vapor de agua esta dado para agua precipitable contenida en 1 cm, correspondiente a 10 g m^{-3} . Si se considera una distancia de 1 Km. La misma distancia es considerada para el oxígeno. La concentración de O_2 es del 20 % y el vapor de agua corresponde a 57% de humedad relativa a 20°C . Obtenido de [9] (ver referencia).

1.3.5 Absorción de la luz por partículas

Como se ve en la *figura N°4* para la mayoría de las longitudes de onda del visible, el coeficiente de absorción de la luz de un aerosol urbano esta dominada por la absorción debida a partículas. La absorción de la luz por O₃ es de menor importancia. Ocasionalmente una alta concentración de dióxido de nitrógeno puede dar una contribución a la absorción que puede ser comparable con la absorción por partículas de aerosol. La absorción de la luz en el visible por vapor de agua y oxígeno es importante solo en un pequeño rango espectral, y cuando se analiza su contribución a la absorción sobre todo el espectro visible no es importante ya que actúa en un rango de longitudes de onda muy pequeño (ver Figura N°4).

La absorción de la luz en el visible es causada casi exclusivamente por carbono elemental, EC, (también llamado carbón negro BC o grafitico) o por partículas que contiene carbono elemental. Además el carbono elemental es un conductor, los electrones pueden absorber energía, por lo tanto la absorción de la luz tiene lugar en una amplia banda de longitudes de onda. La disminución del coeficiente de absorción con el incremento de la longitud de onda es causada principalmente por el tamaño de las partículas ^[9].

Siempre que la luz llega a una discontinuidad, por ejemplo, un cambio en el índice de refracción, la dirección de propagación de la onda puede cambiar. Para dimensiones en que la discontinuidad es mucho más grande que la longitud de onda de la luz la ley de la reflexión y refracción puede ser usada para calcular la dirección de la luz después de interactuar con la discontinuidad. Si las partículas tienen tamaños comparables o más bajos que la longitud de onda incidente entonces la difracción y la dispersión determinan el cambio de dirección de la luz.

Además de estos procesos, donde la energía de la luz es conservada el amortiguamiento de la onda electromagnética dentro del material conduce a una conversión de la energía de la luz a calor (absorción de la luz). Para partículas atmosféricas, solo el carbono elemental, el principal constituyente del hollín, es altamente absorbente. La Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es la otra sustancia principal que absorbe luz comparable al carbono elemental en el UV-A pero la absorción disminuye rápidamente en el visible. Ya que la hematite no se encuentra normalmente en la atmósfera esta absorción de luz es importante solo en raras ocasiones.

La dispersión y absorción de una onda de luz incidente sobre una partícula se puede calcular aplicando las ecuaciones de Maxwell a la propagación de una onda electromagnética bajo las condiciones de borde impuestas por la misma partícula. Una solución matemática es solo posible para algunas pocas formas simples de partículas esféricas, elipsoides, cilindros infinitos y partículas con armazones esféricos. Para formas irregulares el cálculo no es posible, ya que las partículas de hollín tienen usualmente forma irregular, sin embargo se han realizado modelos del tipo fractal para simular su forma, los cual han sido también muy exitosos ^[9].

Aunque es evidente que una gran parte de las partículas que absorben luz en la atmósfera tienen forma irregular, es común considerar partículas con forma esférica. Esta suposición es posible considerando la extinción total de luz o coeficiente de dispersión. En este caso la absorción y dispersión de la luz se calcula usando una esfera equivalente.

1.3.5.1 Carbono Elemental y Materia Orgánica

Los compuestos de carbono ^[9] comprenden una amplia variedad de especies de origen natural y antropogénico, poseen composición y estructura diversa, cuya característica común es la presencia de carbono en su composición. Para su estudio, se

distingue generalmente entre carbono elemental (CE) y materia orgánica (MO), y se expresa la masa de carbono total como la suma de MO + CE. Con frecuencia, y debido a su máxima capacidad de absorción de la radiación, el carbono elemental (grafítico) puede ser denominado carbón negro (CB). Esta fracción suele ser emitida directamente a la atmósfera (partículas primarias) por procesos de combustión incompleta (gas, carbón y/o combustibles derivados del petróleo), y por tanto su origen es esencialmente antropogénico. Los compuestos de carbono orgánicos, por otra parte, pueden ser emitidos directamente a la atmósfera (por fuentes naturales y antropogénicas) o formarse por condensación de compuestos orgánicos volátiles (COVs, también de origen natural o antropogénico). El término soot (hollín) es utilizado en ocasiones para denominar la suma de MO + CE primario.

La emisión de compuestos orgánicos de origen natural se produce esencialmente a través de la vegetación, la superficie de los océanos y los suelos, y puede dar lugar a partículas tanto primarias como secundarias en la atmósfera. Entre los compuestos orgánicos más frecuentes se encuentran el isopreno (C_5H_8) y los monoterpenos (por ejemplo, α -pineno y β -pineno).

El material particulado carbonoso primario de origen antropogénico, por el contrario, tiene su principal fuente en la atmósfera en los procesos de combustión. Sin embargo, es necesario considerar también la contribución de otras fuentes de origen industrial así como los aportes del tráfico. Dentro de las ciudades es necesario destacar las emisiones del tráfico, y en especial las de los vehículos diesel, cuya contribución a los niveles de materia carbonosa es cinco veces superior a la de los motores de gasolina^[12]. En cuanto a las partículas de carbono antropogénico de origen secundario, aproximadamente el 50% proviene de la evaporación de gasolina, la gasolina líquida y las emisiones de los vehículos.

La materia orgánica ^[3] (MO) de origen antropogénico está compuesta por una compleja mezcla de compuestos orgánicos. Generalmente, la concentración de OM se suele expresar como el contenido en carbono orgánico (CO), aunque de esta forma se desprecia la contribución de otros elementos como O, N y H. Con objeto de evitar esta pérdida de masa, la concentración de CO se suele multiplicar por un factor de 1.5 para estimar la concentración de materia orgánica (MO). La masa de MO puede llegar a representar entre 10-25% de PM10 y entre 11-25% de PM2.5. En términos de masa la mayor parte de estas partículas se encuentra generalmente en torno a 1 μm , aunque en lo referente al número de partículas el 85% se acumula en la fracción $<0.1 \mu\text{m}$ ^[12].

El carbono elemental también llamado carbón negro o carbón gráfico, tiene una estructura similar al grafito impuro y es emitido directamente en la atmósfera predominantemente durante la combustión. El carbón orgánico es emitido directamente por cualquier tipo de fuente (CO primario) o puede ser formado in situ (CO secundario). Se debe notar que el carbón orgánico corresponde a solo una fracción de la masa del material orgánico (el resto es hidrogeno, oxigeno, nitrógeno, etc.) pero como la fracción de carbono se mide directamente, la designación se utiliza de forma rutinaria. Las cantidades adicionales de carbono en aerosol, por lo general pequeñas, pueden existir como carbonatos o CO₂ adsorbido sobre el material particulado, como también en hollín. Por lo tanto los valores medidos de CE y CO se basan en definiciones operacionales que reflejan el método y el propósito de la medición. Definiciones de CE y CO han sido objeto de debate y uso en diferentes definiciones que pueden llevar a cierta confusión ^[12].

Las partículas de carbón son por lo tanto producto de la combustión de combustibles líquidos y gaseosos. Las partículas formadas por esta vía consisten de ambas EC y OC y son conocidas como hollín (soot). Las partículas de hollín son aglomeraciones de pequeñas partículas elementales de carbón aproximadamente esféricas. Mientras que el tamaño y la morfología de los grupos varían mucho, las pequeñas partículas elementales esféricas son muy similares entre sí. Estas partículas

elementales varían en tamaño de 20 a 30 (nm) y, entre sí, el grupo forma cadenas lineales o ramificadas, las que tienen tamaños de hasta unos pocos micrómetros, esto se puede apreciar en la *figura N°5*.

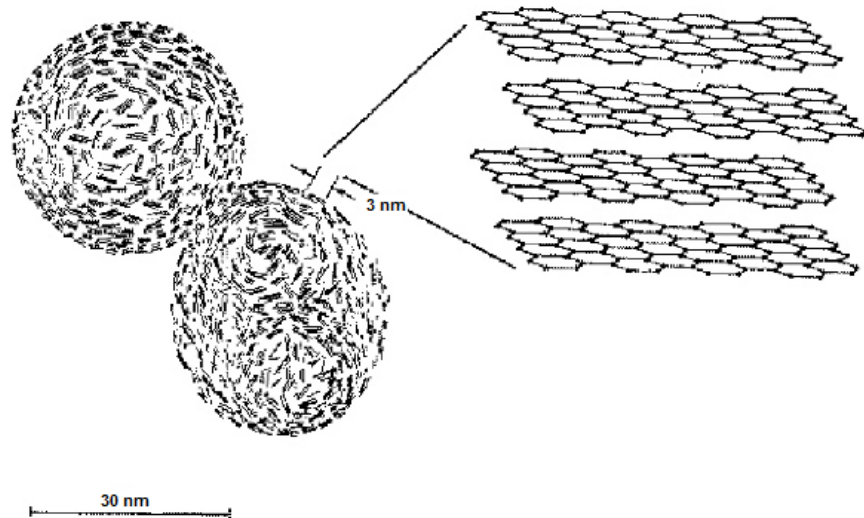


Figura N°5: Esquema de la estructura del hollín ^[10]

El hollín formado en la combustión no es una sustancia única. Consiste principalmente de átomos de carbono, pero también contiene arriba de un 10% de moles de hidrógeno como también trazas de otros elementos. Las partículas de hollín absorben vapores orgánicos, cuando los productos de la combustión comienzan a enfriar, acumulando con frecuencia importantes cantidades de compuestos orgánicos. Por lo tanto el hollín puede ser visto como una mezcla de CE, CO y pequeñas cantidades de otros elementos como oxígeno, nitrógeno e hidrógeno incorporado en la estructura del grafito. El CE encontrado en partículas atmosféricas no son pedazos de grafito puro altamente estructurado, sino que están en una relación más compleja, una matriz tridimensional de carbono con pequeñas cantidades de otros elementos. El EC contiene un número de cristalitas de 2 a 3 (nm) de diámetro, cada cristalito consiste de muchas capas de carbono que tienen la estructura del grafito. La densidad de estas partículas de hollín es de alrededor de 2 (g cm⁻³).

1.3.6 El Modelo del Etalómetro ^[2]

El método del etalómetro consiste en un conjunto de ecuaciones que permite realizar una estimación, mediante un modelo estadístico de regresión lineal, de la concentración de carbón orgánico en una localidad, influenciada por dos fuentes de contaminación principales, el tráfico vehicular y la quema de leña.

La dependencia con la longitud de onda esta descrita por la formula de Ångström, donde el coeficiente de absorción es proporcional a $\lambda^{-\alpha}$. En la literatura científica existen varios trabajos donde se han publicado valores de α para distintos compuestos que absorben luz entre ellos la materia orgánica proveniente de la combustión de leña y biomasa. Entre las longitudes de onda 370-950 nm se han publicado valores α entre 0.8 y 2.2 los que dependen fuertemente del tipo de leña y condiciones en que son quemados ^[2].

Hay evidencia que durante los periodos de invierno el aumento de quema de leña y biomasa lleva a un aumento en los valores de α al anochecer ^[1] el cual muestra, en dichos estudios, ser dependiente de la longitud de onda y de la composición química de las partículas pero independientes de la distribución de tamaños ^[1]. Usando mediciones con un etalómetro Sandradewi et al. ^[1] mostraron que el valor de α es dependiente de la longitud de onda usada calculando su valor para longitudes de onda entre los 370 y 520 nm, es decir un intervalo cercano al UV-A y otro intervalo entre 660 y 950 nm, cercano al infrarrojo.

Debido a que el etalómetro y el equipo SIMCA miden la concentración de Carbono Elemental usando la longitud de onda 880 nm que es la que mejor se correlaciona con dicha cantidad, se busca encontrar un algoritmo que permita estimar la concentración de Carbón orgánico proveniente de la quema de leña y de biomasa. Este algoritmo es propuesto por Sandradewi et al. ^[2] y se conoce como método del etalómetro.

El método del etalómetro asume que las principales fuentes de contaminación, por partículas, son las que provienen de la combustión, una proveniente del transporte que usa diesel y otra de la quema de materia orgánica, leña y biomasa, se les llama, respectivamente, "tráfico" (traffic) y "leña" (wood).

Mediante la Ley de Lambert–Beer es posible obtener σ_a , y asumiendo que en la zona en estudio solo hay dos fuentes principales de contaminación por partículas "tráfico" y "leña", es posible deducir las siguientes ecuaciones a partir de la fórmula de Ångström (4):

$$(5) \quad \frac{\sigma_a(370\text{ nm})_{\text{tráfico}}}{\sigma_a(880\text{ nm})_{\text{tráfico}}} = \left(\frac{370}{880}\right)^{-\alpha_{\text{tráfico}}}$$

$$(6) \quad \frac{\sigma_a(370\text{ nm})_{\text{leña}}}{\sigma_a(880\text{ nm})_{\text{leña}}} = \left(\frac{370}{880}\right)^{-\alpha_{\text{leña}}}$$

$$(7) \quad \sigma_a(370\text{ nm}) = \sigma_a(370\text{ nm})_{\text{tráfico}} + \sigma_a(370\text{ nm})_{\text{leña}}$$

$$(8) \quad \sigma_a(880\text{ nm}) = \sigma_a(880\text{ nm})_{\text{tráfico}} + \sigma_a(880\text{ nm})_{\text{leña}}$$

Si se conocen los valores de $\alpha_{\text{leña}}$ y $\alpha_{\text{tráfico}}$ es posible determinar los valores de $\sigma_a(370\text{ nm})_{\text{tráfico}}$, $\sigma_a(370\text{ nm})_{\text{leña}}$, $\sigma_a(880\text{ nm})_{\text{tráfico}}$ y $\sigma_a(880\text{ nm})_{\text{leña}}$ ya que es posible medir $\sigma_a(370\text{ nm})$ y $\sigma_a(880\text{ nm})$ ya sea con un etalómetro o con el equipo SIMCA.

Una vez calculados estos valores con las ecuaciones (18), (19), (20) y (21), se aplica el siguiente modelo de regresión lineal:

$$(9) \quad MC = C_1 \cdot \sigma(880nm)_{\text{tráfico}} + C_2 \cdot \sigma(370nm)_{\text{leña}}$$

Donde MC es la concentración de compuestos carbonosos y C_1 y C_2 son constantes en gr/m^2 , que deben ser determinadas experimentalmente para poder realizar las estimaciones pertinentes. De acuerdo a este modelo de regresión lineal las estimaciones del material particulado proveniente de la leña y del tráfico, $PM_{\text{leña}}$ y $PM_{\text{tráfico}}$, serían:

$$(10) \quad PM_{\text{tráfico}} = C_1 \cdot \sigma(880nm)_{\text{tráfico}}$$

$$(11) \quad PM_{\text{leña}} = C_2 \cdot \sigma(370nm)_{\text{leña}}$$

Esta ecuación considera que el material carbonoso MC cumple con:

$$(12) \quad MC = OC + EC$$

Donde OC es el carbón orgánico y EC el carbono elemental.

CAPITULO II

METODO

Este capítulo presenta los métodos seguidos, como se realizaron las mediciones, los equipos usados y sus fundamentos de medición, las campañas de monitoreo y se determina el método de análisis.

2.1 Mediciones con el etalómetro

2.1.1 Fundamentos

El método óptico que utiliza el etalómetro es una medida de la atenuación de un haz de luz que se transmite a través de una muestra que se acumula en un filtro. Dicha cantidad es linealmente proporcional a la cantidad de BC depositada en el filtro. La atenuación de la luz (ATN) a través del aerosol cargado sobre un filtro es definida por:

$$(13) \quad ATN = \ln \left(\frac{I}{I_o} \right)$$

Donde I_o es la intensidad de luz que pasa a través del filtro original (sin carga). Después de bombear aire las partículas que se depositan en el filtro atenuarán más la luz durante el intervalo de tiempo considerado, así para una enésima medición el coeficiente de absorción de las partículas depositadas sobre el filtro será calculado a partir de:

$$(14) \quad \sigma_a = \frac{ATN_n(\lambda) - ATN_{n-1}(\lambda)}{\Delta t} \frac{A}{f}$$

Donde A es el área del filtro, f el flujo y σ_a es el coeficiente de absorción que tiene unidades de m^{-1} . La ecuación (14) se basa en la ley de Lambert – Beer.

El etalómetro mide la concentración de carbón negro usando el siguiente algoritmo de medición y la nomenclatura especificada a continuación ^[10]:

SB = Voltaje de salida del detector medidor con la lámpara encendida.

SZ = Voltaje de salida Zero del detector medidor con la lámpara encendida.

RB = Voltaje de salida del detector de referencia con la lámpara encendida.

RZ = Voltaje de salida Zero del detector de referencia con la lámpara encendida.

A = Área del filtro sobre la cual se colectan las partículas, [cm²].

f = Flujo a través del filtro en litros por minuto.

t = Tiempo de muestreo, minutos.

ATN = Atenuación óptica debida al aerosol depositada en el filtro.

B = densidad superficial, sobre el filtro [gr/cm²].

SG = Sección transversal de atenuación específica [m²/gr] (Specific attenuation cross-section).

BC = Concentración de carbón negro expresada en nanogramos por metro cubico.

Las respuestas del detector a la luz recibida están dadas por (SB-SZ) y (RB-RZ). Las correcciones debidas a posibles variaciones en la respuestas de los detectores están dadas por la razón (SB-SZ) / (RB-RZ). La atenuación óptica esta definida por:

$$(15) \quad ATN = -100 \cdot \ln \left(\frac{SB - SZ}{RB - RZ} \right)$$

Donde el factor de 100 se introduce por conveniencia numérica. El incremento de ATN es proporcional al incremento de la superficie cargada con partículas, de acuerdo a la relación:

$$(16) \quad d(ATN) = SG \cdot d(B)$$

Donde $d(ATN)$ es la diferencia de atenuación $ATN(t) - ATN(0)$. El incremento de la cantidad de partículas sobre el filtro corresponde a la depositada después de bombear aire durante un tiempo t . Si la concentración $[BC]$, el flujo de aire es f y el área del filtro en la cual se depositan las partículas es A , entonces:

$$(17) \quad d(B) = \frac{[BC] \cdot f \cdot t}{A}$$

La secuencia de medición es la siguiente:

- (a) Lámpara en OFF. Medir SZ y RZ.
- (b) Lámparas en ON. Esperar que el sistema se estabilice.
- (c) Medir SB y RB.
- (d) Calcular y guardar el valor de $ATN(0)$, atenuación inicial.
- (e) Medir el flujo de aire f .
- (f) Apagar las fuentes de luz.
- (g) Después de un intervalo t , repetir los pasos (a) – (f), hasta que el filtro se encuentre cargado.
- (h) Calcular el incremento en la superficie de carga,

$$(18) \quad d(B) = \frac{ATN(t) - ATN(0)}{SG}$$

- (i) Calcular el volumen de aire de la muestra.

$$(19) \quad V = f \cdot t$$

(j) Calcular la concentración de carbón negro.

$$(20) \quad [BC] = d(B) \cdot \frac{A}{V}$$

(k) Usar $ATN(t)$ como el nuevo valor de $ATN(0)$ para el siguiente periodo de colección de partículas. Siguiendo el algoritmo anterior esto nos permite encontrar dos maneras para calcular el coeficiente de absorción σ_a a partir de los datos obtenidos del etalómetro:

Primero:

$$(21) \quad \sigma_a = \frac{A}{f \cdot t} \left[ATN \left(\frac{SB_t - SZ_t}{RB_t - RZ_t} \right) - ATN \left(\frac{SB_0 - SZ_0}{RB_0 - RZ_0} \right) \right]$$

Donde el valor de A esta dado por el fabricante y es de $0,5 \text{ cm}^2$.

Segundo:

Desde el algoritmo de calculo de [BC]. De las ecuaciones (16) y (17) podemos obtener:

$$(22) \quad \sigma_a = SG \cdot [BC]$$

Donde los valores de SG, en m^2 por gramo, están dados por el fabricante ^[10] y son mostrados en la *Tabla N°1*.

longitud de onda	Seccion transversal de atenuación SG
nm	m ² /gr
370	39,5
470	31,1
520	28,1
590	24,8
660	22,2
880	16,6
950	15,4

Tabla N°1: Tabla con los valores de SG usados en el etalómetro.

2.1.2 Descripción

El etalómetro es un instrumento que proporciona un medio para medir la variación de la transmisión óptica a través de un filtro en el cual se depositan partículas en forma continua, convirtiendo estos valores a cálculos de la concentración de partículas absorbentes presentes en el flujo de aire entrante que es bombeado a través del filtro. El instrumento mide la intensidad de luz transmitida a través del filtro en el que las partículas son colectadas, y a través de una porción del filtro de referencia, que se usa para controlar la estabilidad de la fuente óptica. Un medidor de flujo de aire controla la frecuencia de muestreo de flujo. Los datos de estas tres medidas se utiliza en los cálculos descritos en *sección 2.1.2* . El filtro es cambiado automáticamente a través del software que controla el programa de medición.

2.1.3 Método de Análisis

Los datos analizados fueron medidos con un etalómetro modelo AE31 Magee Scientific que mide en siete longitudes de onda, los valores son 370, 470, 520, 590, 660, 880 y 950 nm. Los datos fueron facilitados por la empresa CETEC. Las concentraciones fueron medidas en los meses de Octubre a Diciembre del año 2009 y de Enero a Julio del año 2010.

El lugar en que estuvo ubicado el equipo corresponde a la estación Las Condes de la red Macam que se muestra en la *figura N°6*. En los alrededores hay zonas residenciales en las que algunas casas usan quema de leña para propósitos de calefacción en invierno por lo que espera encontrar valores del exponente de Ångström mayores en los meses mas fríos.

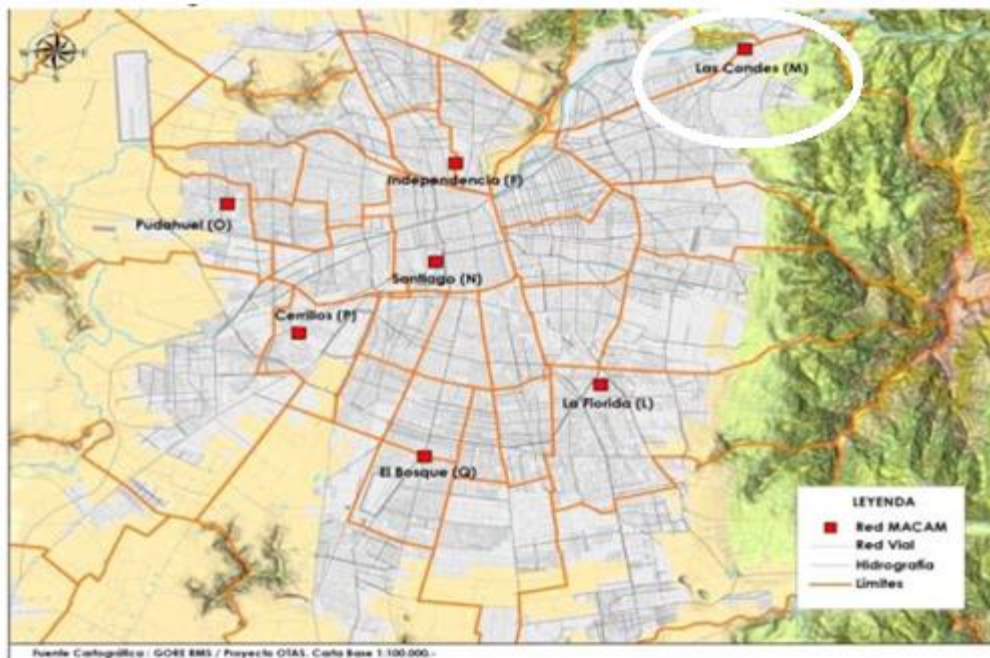


Figura N°6: en el mapa de Santiago se muestra la ubicación de la estación Las Condes de la Red-Macam, encerrada en un círculo de color blanco.

Se usan los valores presentados en la *tabla N°1* para calcular el coeficiente de absorción a partir de la ecuación (22), ya que se dispone de los valores de las concentraciones medidas en siete longitudes de onda.

Para analizar los datos del etalómetro de uso el método de ajuste lineal. Este ajuste esta basado en la linealización de la ecuación (4) resultando:

$$(23) \quad \log(\sigma_a) = \log(\beta) + \alpha \cdot \log(\lambda)$$

Aplicando la ecuación (23) podemos usar el método de los mínimos cuadrados y calcular el valor del exponente de Ångström.

Al analizar los datos se busca:

- Aplicar la formula de Ångström al conjunto de mediciones y analizar la variación del promedio mensual del exponente de Ångström.
- Analizar si existe una variación estacional y diurna del exponente de Ångström, el aumento de su valor en longitudes de onda cercanas al UV nos permitirá determinar si existen fuentes que emitan partículas que en su composición contienen CO.
- Analizar la dependencia con la longitud de onda de este exponente, pues al existir quema de leña la absorción en longitudes de onda bajas aumenta respecto a longitudes de onda altas. Se analizan tres rangos de longitudes de onda, entre 370-950 nm, entre 370-520 nm (bajas), donde domina la absorción de compuestos orgánicos y 660-950 nm (altas), donde domina la absorción por carbono elemental.

2.2 Mediciones realizadas usando un monocromador

El objetivo es poder usar un filtro cargado de partículas en conjunto al monocromador y realizar un barrido en longitudes de onda para encontrar dos curvas características, una para la leña, es decir, para los compuestos emitidos por combustión de leña y otra para el tráfico, es decir para los compuestos emitidos por combustión diesel (carbono elemental en su mayoría).

2.2.1 Fundamentos

Para realizar esta experiencia se estudio el trabajo de Horvath sobre el método de la placa integradora^[8], en que se basa gran parte del funcionamiento del equipo SIMCA.

El esquema de funcionamiento de este método se muestra en la *figura N°7*. Se mide la transmitancia T del filtro opaco con y sin filtro.

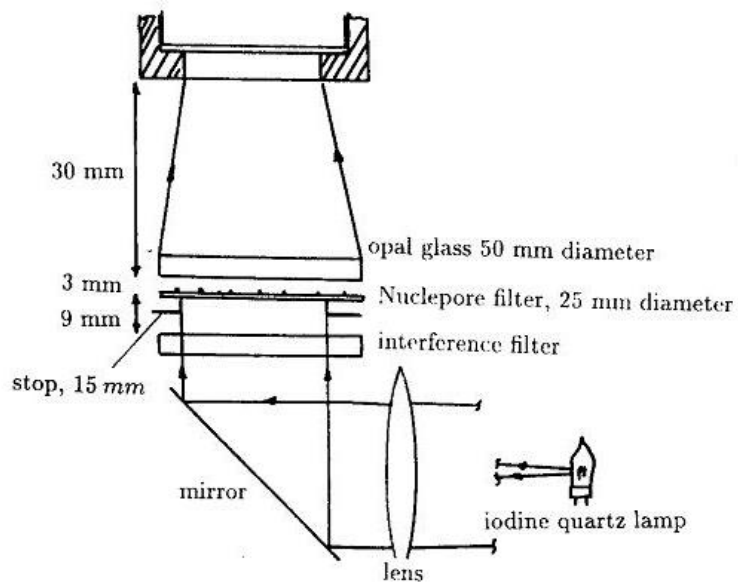


Figura N°7: Arreglo del método de la placa integradora, obtenido del trabajo original de Horvath [8].

El arreglo especial mostrado en la *figura N°7* integra toda la luz que es dispersada por las partículas y el filtro, pues lo que se desea es medir solo la luz absorbida por las partículas. Se realizan las siguientes suposiciones:

- 1) Las partículas depositadas en el filtro están depositadas sobre una columna de altura x que es determinada por el volumen de la muestra y el área del deposito $x=V/A$.
- 2) Las partículas en el filtro tienen las mismas propiedades que al estar en la atmosfera.
- 3) Toda la luz dispersada por las partículas es integrada en el arreglo óptico.
- 4) No hay pasos múltiples de luz en el filtro
- 5) La ley de Lambert-Beer es valida y las propiedades de absorción de las partículas son las mismas que en la atmosfera.

Bajo estas suposiciones y usando la ley de Lambert – Beer se tiene:

$$(24) \quad \sigma_a = \frac{1}{x} \ln(T)$$

En el método de la placa integradora se usa el filtro con el lado brillante mirando a la lámpara y las partículas son recogidas por el lado opaco.



Figura N°8: Filtro Nuclepore por su lado brillante (izquierda) y opaco (derecha).

Es importante saber que el paso de luz a través del filtro puede dividirse en tres partes.

- Parte de la luz es dispersada por los poros de los filtros Nuclepore Una parte pasa y la otra se dispersa, la que pasa lo hace directamente.
- Luego la luz difundida y la directa llega a la capa de partículas. Otra vez parte de esta luz es transmitida a través de la capa de partículas y otra es dispersada y algo de luz es absorbida.
- La luz transmitida y dispersada hacia delante alcanza la placa integradora (que es una placa de vidrio ópalo). La placa integradora tiene muchos centros de dispersión después de muchos procesos sólo una parte alcanza el detector.
- Existe retrodispersión, luz difundida con un ángulo mayor de 90° . (a) La luz difundida por el filtro nuclepore no es importante. (b) La retrodispersión por la capa de partículas es perdida y no es integrada, esto incrementa la medida de σ_a , parte de esta puede ser difundida por los orificios del filtro nuclepore y después pasar por segunda vez a través de la capa de partículas y alcanzar la placa integradora.

2.2.2 Lugar de medición y recolección de partículas en los filtros

Para poder tener una dependencia más "pura" y poder encontrar un exponente de Ångström típico para fuentes de materia orgánica, como la quema de leña, tendremos que recolectar una muestra de partículas en un lugar donde se sepa que este tipo de combustión es dominante en ciertas horas. La ubicación del lugar seleccionado se muestra en la *figura N°9*. En dicha zona residencial la combustión de leña es usada para calefacción en invierno, principalmente en las horas de la noche entre 18:00 y 2:00. Sin embargo para asegurar que exista en el filtro una mayoría de partículas que contienen carbón orgánico, en la casa donde fue puesto el sistema de recolección se encendió una chimenea de doble cámara durante varias horas para asegurar que en el momento de recoger las partículas la zona estaba saturada por carbón orgánico.

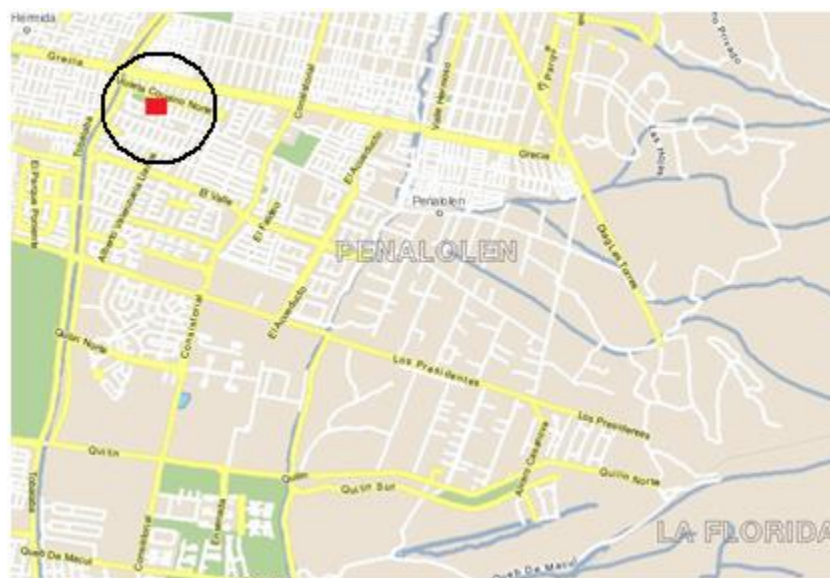


Figura N°9: La ubicación del punto de muestre es Calle seis oriente 3645 comuna de Peñalolén, Región metropolitana de Chile, el lugar esta marcado por el cuadrado rojo En esta zona se tomaron muestras de partículas provenientes de quema de leña. También el equipo SIMCA realizó mediciones. Esta corresponde a una zona residencial donde en la mayoría de las casa se usa quema de leña para calefacción durante el invierno. La casa donde se instalo SIMCA posee una chimenea para calefacción.

El filtro que colecta partículas obtenidas de combustión diesel fue colocado en el laboratorio de óptica y semiconductores de la Universidad de Santiago de Chile pues esta a una cuadra de la calle principal (Alameda, comuna Estación Central) donde la contaminación por tráfico vehicular es dominante.

Como el filtro será puesto en el monocromador se desea que la medición sea independiente de la orientación angular en que este es puesto, para ello se necesita que la capa de partículas recogidas sobre el filtro sea lo mas homogénea posible, por ejemplo, como el filtro de la derecha que se ve en la *figura N°10*, ya que el soporte del filtro del equipo SIMCA esta diseñado para funcionar con una placa con surcos y ranuras (*figura*

N°11) la recolección de partículas usando dicha placa es como se ve, por ejemplo, en los dos filtros de la izquierda de la *figura N°10*. Para que no aparezca carga de partículas sólo sobre los surcos, si no en todo el filtro, se sustituyo este por un filtro de teflón sobre el cual fue puesto el filtro nuclepore en la estructura del portafiltros (*figura N°12*). El esquema final del sistema para recolectar partículas es muy sencillo y corresponde a la *figura N°13*.



Figura N°10: muestras colectadas sobre filtros nuclepore las dos de la izquierda fueron obtenidas, con el soporte original que posee surcos y ranuras aquí la transmisión de luz varia mucho dependiendo de la orientación (angular) en que es puesto el filtro frente a la lámpara. El filtro del lado derecho la recolección es homogénea ya que no aparecen las líneas sobre el filtro, la transmisión medida con el monocromador se vuelve independiente de la orientación del filtro frente a la lámpara.



Figura N°11: A la izquierda se encuentra el filtro de teflón sobre el cual fue puesto el filtro nuclepore, al recolectar partículas se obtiene una capa homogénea partículas sobre en filtro nuclepore. A la derecha se ve el portafiltros del modulo del filtro.



Figura N°12: Soporte del filtro original usado en el equipo Simca. Módulo del filtro

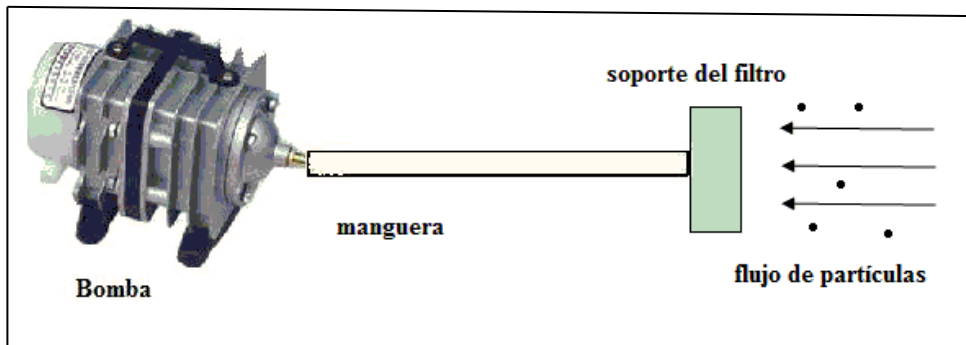


Figura N°13: Montaje final para recolectar partículas.

De acuerdo a la figura N°13 para coleccionar partículas se usa el soporte del filtro pero se reemplaza el portafiltro por un filtro de teflón colocando sobre el último el filtro nuclepore. Luego se conecta con una manguera a la bomba la que hace pasar un flujo de aire por el filtro depositando las partículas en el.

2.2.3 Montaje

Para medir con el monocromador, el filtro (sin soporte, tal como el la *figura N°10*) se coloca sobre el soporte que va adaptado al monocromador, en la parte de atrás se coloca el fotodetector. El encapsulado adaptado al monocromador queda dividido en dos partes al colocar el filtro, el lado brillante se coloca mirando a la lámpara y ese compartimiento se pinta de negro completamente de forma que toda la luz retrodispersada sea absorbida y no vuelva a alcanzar el filtro. La rendija de salida del monocromador logra que el haz de luz llegue al filtro de forma paralela, la que se puede asumir que hace la función de lente convergente. Como el sistema esta completamente sellado (ver *figura N°14*) la luz que es dispersada en el “primer compartimento del modulo” debe incidir en el detector sin volver a pasar por la capa de partículas depositadas en el filtro. Las partículas fueron depositadas en el lado opaco del filtro al igual que lo propuesto por Horvath^[8]. Esto es muy importante pues la transmitancia T va a depender del valor de medida del filtro limpio (es decir, sin partículas) respecto al cargado con partículas, en ambos casos la medida se debe llevar a cabo con el lado brillante hacia la lámpara para no cambiar las propiedades reflexivas y la dispersión del filtro, lo que induciría a cambios entre la corriente medida con el picoampermetro, inicial (filtro limpio) y la final (con partículas). Esa luz debe ser completamente absorbida y no es importante, interesa la que examina el filtro y la dispersada por el la capa de partículas, esta última debe ser integrada en el arreglo experimental de forma de medir solo la luz absorbida por las partículas en el filtro. Para ello se pinto el segundo compartimento (el que esta cerca del detector) con una pintura clara lo mas reflectante posible.

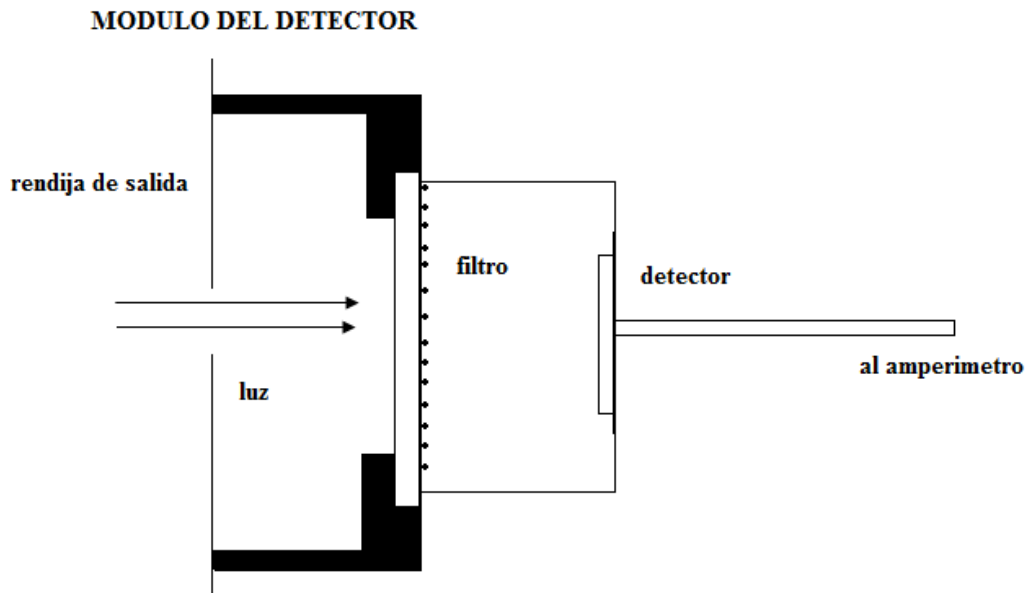


Figura N°14: Modulo del detector. Este modulo se adapta a la salida del monocromador, se puede ver como se dispuso el filtro, el cual fue sostenido por un cartón semiduro pintado de negro opaco para que absorbiera la mayor cantidad de luz posible. El compartimento de la derecha (junto al detector) se pinto de un color muy claro y reflectante, para que la luz dispersada llegue también al detector, es decir sea integrada.

Al medir con el monocromador se debe dejar encendida la lámpara para que esta se estabilice lo siguiente es colocar el modulo, se debe tener cuidado y realizar el barrido en longitudes de onda de manera rápida, es decir el módulos con el filtro y el detector se debe estar sacando y colocando reiteradamente, ya que al dejarlo puesto se calienta mucho, un aumento de temperatura trae problemas pues el sistema se empieza a comportar como un cuerpo negro y las propiedades de transmisión del filtro cambian pues este se dilata.

2.2.4 Metodo de Medición y Análisis

Para calcular el coeficiente de absorción se usa la *ecuación 24* donde sabemos que la altura x de la capa de partículas esta dada por:

$$(25) \quad x = \frac{f \cdot t}{A}$$

Donde f es el flujo a través del filtro, t es el tiempo de bombeo y A el área de medición en el filtro. Así:

$$(26) \quad \sigma_a = \frac{A}{f \cdot t} \ln(T)$$

Cuando se usa el sistema de colección de partículas se debe:

- Medir el tiempo en que la bomba esta encendida para recolectar partículas
- Medir el flujo con el filtro limpio y el filtro sucio. El promedio de estos dos valores será el valor de flujo que se use en la ecuación (26)

Luego se usa el montaje para medir con el monocromador:

- Encender el monocromador y esperar que se estabilice la lámpara.
- Colocar un filtro limpio en el sistema con el lado brillante mirando a la fuente de luz y hacer un barrido rápido entre 400 a 880 nm. Se usaron intervalos de 20 nm entre cada medición.
- Sacar el modulo adaptado al monocromador para evitar que se caliente.
- Colocar el filtro cargado por partículas con el lado brillante mirando hacia la lámpara y hacer un barrido rápido entre 400 a 880 nm. Se usaron intervalos de 20 nm entre cada medición.
- Usar la *ecuación (26)* para calcular el valor del coeficiente de absorción en cada una de las longitudes de onda medidas.

Para analizar los datos obtenidos:

- Usar el método de ajuste lineal. Aplicar la *ecuación (23)* al espectro encontrado y calcular los parámetros de la curva por el método de cuadrados mínimos y analizar el valor del exponente de Ångström.

2.3 Mediciones realizadas usando SIMCA

2.3.1 Fundamentos

El equipo Sistema de medición del coeficiente de absorción, SIMCA, mide el coeficiente de absorción usando una variación del método de la placa integradora ^[8]. El equipo SIMCA bombea un volumen de aire a través de un filtro, colectándose en él las partículas con tamaños más grande que, o similares, al tamaño de poro del filtro. Un LED es colocado sobre un lado del filtro y al otro lado un fotodetector, el que mide la intensidad de luz que pasa por el filtro. Las medidas son hechas antes y después de coleccionar las partículas. Sin cambiar el filtro, se bombea un nuevo volumen de aire y se toman nuevas medidas de transmisión de la luz a través del filtro. Este proceso permite obtener el coeficiente de absorción durante un amplio período de tiempo sin cambiar el filtro. Un esquema del principio de funcionamiento anterior se muestra en la *figura N°15*.

Para obtener el coeficiente de absorción de la luz con este método, se realizan las siguientes suposiciones:

- Las propiedades ópticas de las partículas en la atmosfera (estado de inmición) son las mismas que cuando ellas están en el filtro.
- No hay múltiples pasos de luz a través del filtro.

- Sólo la luz absorbida por las partículas es perdida en las medidas. Se construye un arreglo óptico especial para asegurar que la luz dispersada es incorporada en las mediciones.
- La ley de Lambert- Beer para la absorción de la luz por partículas es válida. Las propiedades de transmisión del filtro no varían cuando se colectan más partículas.
- La intensidad de la luz que recibe el detector debe ser aproximadamente tres veces más alta (3σ) que el valor rms del ruido del detector. El filtro debe ser cambiado antes de que este valor sea alcanzado.

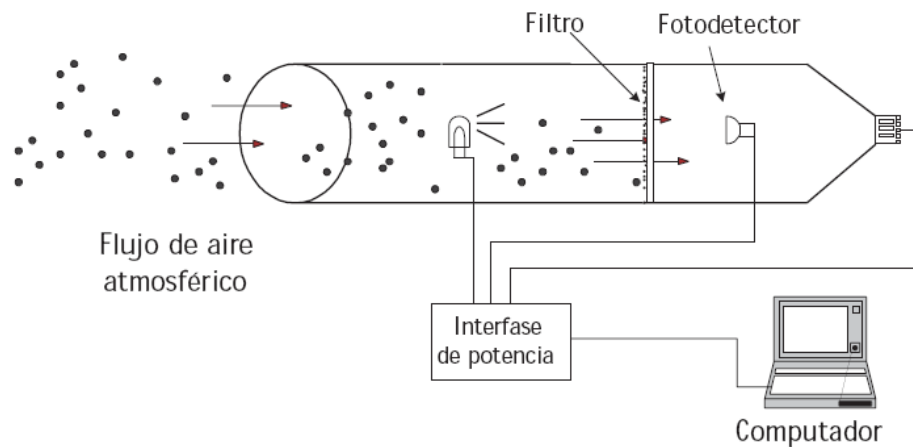


Figura N°15: esquema de medición del equipo SIMCA.

Como estas suposiciones son restrictivas, un cierto número de autores han estudiado los errores asociados con este método. Horvath ^[8] determinó que el coeficiente de absorción obtenido con el método de la placa integradora es siempre más alto que el valor real. Para aerosoles fuertemente absorbentes, como el caso de Santiago, este valor es de aproximadamente 1.2 a 1.5 veces más alto que el valor real ^{[14], [15]}.

En la figura N°16 se muestra el arreglo experimental usado en el equipo SIMCA. El filtro, fotodetectores, soporte del filtro, y LED están en una caja metálica sellada. Se

usa una bomba para pasar un volumen de aire constante por un filtro Nuclepore durante un período de tiempo conocido, de modo que pueda ser calculado el volumen total de aire. Un LED está en el lado del filtro donde las partículas son recogidas y un fotodetector está del otro lado, dentro del soporte del filtro. Todo el aire que entra en el contenedor principal debe pasar por el filtro y salir a través del puerto que va a la bomba.

Otro fotodetector con la misma configuración es colocado fuera del contenedor del filtro y es usado para supervisar cualquier cambio de la intensidad de luz o ganancia del preamplificador. Como no hay ningún movimiento de los componentes, siempre llega la misma fracción de luz al monitor. El interior del contenedor principal es pintado negro de modo que la luz retrodispersada en el filtro no alcance el monitor o, por múltiples reflexiones, alcance el filtro otra vez. Este efecto es más importante cuando el filtro esta limpio.

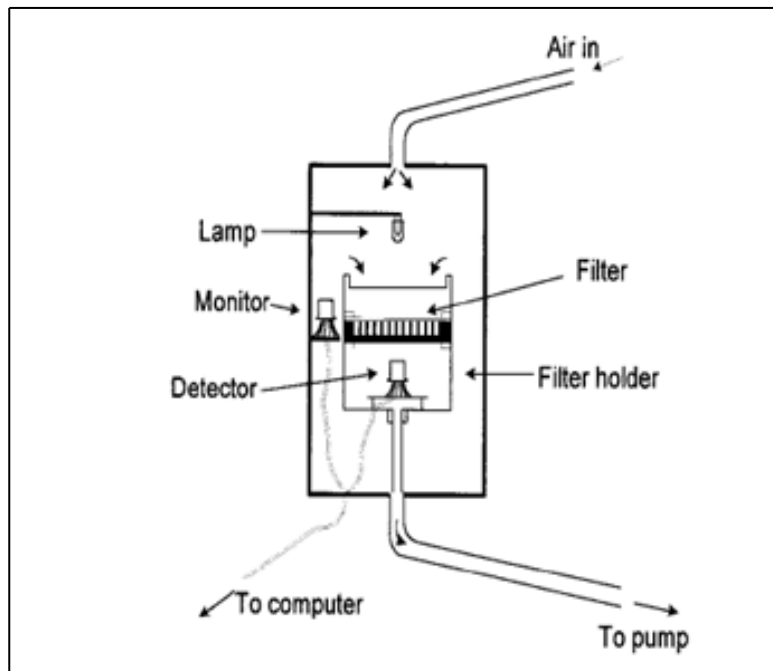


Figura N°16: Cabezal del equipo SIMCA, mecanismo usada para la medición del coeficiente de absorción. Obtenido de [14] (ver referencia)

La luz que alcanza el filtro pasa por una capa de partículas, una parte es absorbida por las partículas, otra es dispersada y una última la atraviesa. La fracción de luz que atraviesa la capa de partículas es, posteriormente, dispersada por un gran número de poros del filtro. Se usa un filtro Nuclepore con un diámetro de 25-mm con un tamaño de poro de 0.2 mm.

Este filtro fue colocado con su lado brillante mirando la lámpara, de modo que la luz sale del lado no brillante. Esta superficie actúa como un difusor Lambertiano, la fracción de luz que sale y alcanza el detector no depende de la posición del detector o la lámpara. Horvath^[8] estudió este problema en detalle y mostró que el filtro no es un radiador perfecto Lambertiano. Si este efecto no es considerado, esto puede aumentar el coeficiente de la absorción en un factor de aproximadamente 1.5.

El filtro es sostenido en el lugar por un placa de apoyo con surcos, ranuras de aproximadamente 0.5 mm de ancho, separado por un borde de ~ 0.4 mm. El aire pasa por los surcos, de forma que las partículas quedan sobre la cima de ellos, y ninguna se deposita sobre la cima de los surcos. Como los surcos son transparentes, hay una pequeña cantidad de luz que alcanza el detector sin examinar la capa de partículas. Hay también luz que se escapa del lado del soporte del filtro y alcanza el detector. Esta luz debe ser tomada en cuenta en el algoritmo que calcula el coeficiente de la absorción.

Un problema asociado con este método está relacionado con la variación de temperatura del detector y LED cuando el aire es bombeado. Esta variación induce un cambio de la emisión de la lámpara y la respuesta del detector. Para reducir este problema, se toman mediciones de la luz después de que el contenedor alcanzó el equilibrio térmico con el aire exterior. Para la mayor temperatura ambiente, este tiempo era 15 minutos o menos.

Para la configuración experimental del equipo SIMCA, se divide la intensidad de la luz que alcanza el detector detrás del filtro por la luz del monitor, de modo que se puedan eliminar cambios de la emisión de lámpara o respuesta del detector.

La atenuación de la luz que pasa a través de un volumen de aire que tiene partículas está dada por la conocida ley de Lambert-Beer.

La primera vez que se bombea aire a través del filtro:

$$(27) \quad \phi_1 = \phi_E T f_p \exp\left(-\int_{\Delta x} \sigma_1 dx\right) + \phi_0$$

donde ϕ_E es la fracción de luz que alcanza la superficie superior del filtro (asumiendo que allí sólo recibe luz directa), T es la fracción de luz transmitida por el filtro limpio, f_p es la fracción de luz que es alcanzada por el detector después de pasar a través de la capa de partículas y σ_1 es el coeficiente de absorción de la capa de partículas colectadas la primera vez. La integral es evaluada sobre la longitud de un volumen de aire con área A y altura Δx que pasa por el filtro. El término ϕ_0 es la cantidad de luz que alcanza el detector sin cruzar la capa de partículas, esto es, la luz que pasa a través de los bordes y la luz que se escapa por un lado del soporte del filtro. El término ϕ_0 se obtiene experimentalmente ya que no puede ser deducido de las ecuaciones. Se midió ϕ_0 bombeando aire continuamente durante unos pocos días. Su valor fue leído por el detector cuando el filtro estaba completamente cargado y la intensidad más disminuida. Como la geometría de componentes dentro del contenedor no se cambió, se asume que este término es constante. La segunda vez que el aire fue bombeado a través del filtro, se obtuvo:

$$(28) \quad \phi_2 = \phi_E T f_p \exp\left(-\int_{\Delta x} (\sigma_1 + \sigma_2) dx\right) + \phi_0$$

En general,

$$(29) \quad \phi_{n+1} = \phi_E T f_p \exp\left(-\int_{\Delta x} (\sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_{n+1}) dx\right) + \phi_0$$

$$(30) \quad \phi_{n+1} = \phi_E T f_p \exp\left(-\int_{\Delta x} (\sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_n) dx\right) \times \exp\left(-\int_{\Delta x} \sigma_{n+1} dx\right) + \phi_0$$

Si el flujo de aire es constante y el aire es arrastrado por un tiempo Δt , tenemos $f \Delta t = A \Delta x$ donde A es el área del cilindro de aire. Así obtenemos:

$$(31) \quad \frac{\phi_{n+1} - \phi_0}{\phi_n - \phi_0} = \exp\left(-\int_{\Delta x} \sigma_{n+1} dx\right) \approx \exp\left(-\frac{f}{A} \Delta t \sigma_{n+1}\right)$$

$$(32) \quad \sigma_{n+1} = \frac{A}{f \Delta t} \log\left(\frac{\phi_n - \phi_0}{\phi_{n+1} - \phi_0}\right)$$

El aire fue bombeado por un filtro durante 1 minuto, y la intensidad de la luz fue medida 15 minutos más tarde. Este proceso es repetido durante unos días. El filtro es cambiado cuando la intensidad disminuye aproximadamente un 20 %.

El cálculo de ϕ_n se realiza de la siguiente manera:

$$(33) \quad \phi_n = \frac{V_D}{V_M}$$

Donde V_D es el voltaje de salida de detector y V_M es el voltaje de salida en el monitor y ϕ_n es usado en la ecuación 5 para analizar los datos.

2.3.2 Descripción de equipo

Los componentes del sistema de medición del coeficiente de absorción (SIMCA) se muestran en la *figura N°17*. Como se puede apreciar en esta figura el sistema cuenta con cuatro partes principales, bomba, cabezal, computador e interfase. La bomba es encargada de hacer pasar aire a través del cabezal, en la conexión se usan mangueras plásticas que son selladas por medio de abrazaderas en las entradas y salidas de la bomba y cabezal, el flujo de aire va cargado por partículas, que son depositadas en el filtro que se encuentra en el interior del cabezal. La estructura interna del cabezal y su funcionamiento se pueden apreciar en las *figura N°16*.

El control de temperatura del cabezal, que mantiene del sistema a una temperatura interior de 31°C, el encendido y apagado de los LED's, el apagado y encendido de la bomba y el manejo de los tiempos de estabilización del sistema son ejecutados con un programa escrito en Q-Basic, el cual controla el cabezal y la bomba por medio de la interfase.

La interfase es donde está el circuito controlador de temperatura (controlador PID) y el microcontrolador que recibe la señal de los led's, detector y monitor, y de los termistores que leen la temperatura interna (en el cabezal) y externa (en el medio ambiente), valores que luego se almacenan en el computador por medio del programa escrito en Q-Basic.

Con las lecturas de temperatura interna, temperatura externa, detector (fotodetector) y monitor (fotodetector) el programa entrega también un archivo en donde se calcula el valor del coeficiente de absorción de la luz debido a las partículas atrapadas en el filtro.

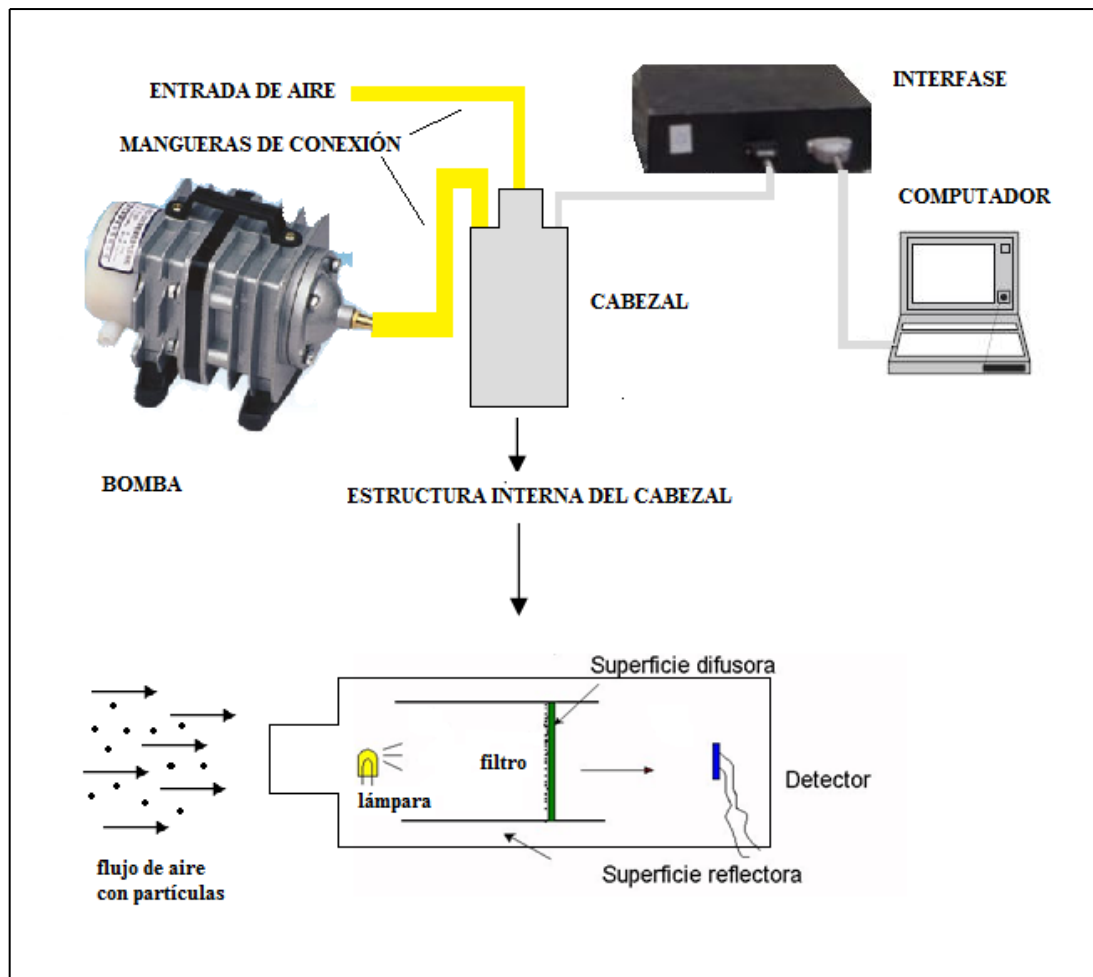


Figura N°17: Esquema general del sistema de medición del coeficiente de absorción SIMCA, en la figura se aprecian sus cuatro partes fundamentales, bomba, cabezal, interfase y computador, además de un detalle, en la parte inferior, de la estructura del cabezal.

El programa escrito en Q-Basic se llama *simca.exe*, además de recopilar los datos muestra los valores en tiempo real a través de graficas de:

- Temperatura Interna
- Temperatura Externa

- Monitor (fotodetector que mide la luz de la lámpara que no atraviesa la capa de partículas recolectadas en el filtro)
- Detector (fotodetector que mide la luz después de atravesar el filtro),
- Detector-Monitor (valor de la salida del detector dividida en la salida del monitor), coeficiente de absorción.
- Coeficiente de absorción para las longitudes de onda infrarroja y ultravioleta.

2.3.3 Consideraciones experimentales

Se debe tener en cuenta lo siguiente:

- El filtro del equipo se satura dependiendo de la contaminación existente en el exterior, por lo que debe ser cambiado constantemente por periodos de cuatro a cinco días. Para determinar el tiempo en el que debe ser cambiado se hace lo siguiente; se deja un equipo midiendo por uno o dos días, después de ese periodo se mide en paralelo (en el mismo sitio) con otro SIMCA (ahora hay dos SIMCA midiendo) con el filtro sin cargar (nuevo), sin cambiar el filtro del equipo que ya estaba en funcionamiento. Se deben ver curvas similares en el coeficiente de absorción con ambos equipos, cuando la diferencia entre las curvas del equipo que lleva varios días midiendo con respecto al que midió después aparece, ese valor de tiempo determina la saturación del sistema SIMCA. Este tiempo es por lo general de cuatro a cinco días, pero es muy variable dependiendo del lugar donde se realiza la medición, que corresponde a una disminución aproximada del 60% de la intensidad.
- Es conveniente medir con un "flujometro" antes y después de un cambio de filtro, es decir con el filtro sin cargar y con el filtro cargado antes de volver a cambiárselo, y llevar una tabla con los valores de los flujos de aire para determinar cambios en la bomba, ya que la determinación del coeficiente de absorción es función del flujo, ecuación (32).

- El controlador de temperatura mantiene el valor interno en aproximadamente 31°C se debe verificar que fue así después de cada medición. Un cambio brusco en la temperatura puede cambiar las propiedades de difusión y de corte del filtro.
- Hoy dos tipos de filtro que puede usar SIMCA, de 0,2 micrones y de 0,4 micrones.
- El programa *simca.exe* crea dos archivos .BBX y .BBC, el primero entrega el valor del coeficiente de absorción promedio por cada hora y el segundo el valor del coeficiente de absorción en tiempo real cada 20 minutos. Además existen dos archivos .DA1 y .DA2 que tienen los valores originales medidos siendo .DA1 para el led infrarrojo y .DA2 para el amarillo (o ultravioleta).
- El grafico que corresponde al monitor debe ser aproximadamente constante, esto quiere decir que no existieron cambios en las propiedades de emisión de la lámpara y los gráficos detector y monitor-detector deben ser curvas que decaen suavemente ya que la intensidad de luz recibida por el detector disminuye a medida que el filtro es cargado por partículas.
- El programa *simca.exe* permite realizar "suavizados" a los datos, estos son para eliminar cualquier ruido electrónico, también debido a golpes o a mover todo el cabezal, etc. El proceso de suavizado va al archivo que tiene los voltajes del detector, toma el segundo valor de la columna y le otorga un peso de 0.5, toma el valor anterior y posterior y le asigna a cada uno un peso de 0.25. Luego suma esos tres valores. Esta operación la realiza para todos los datos de la columna.

2.3.4 Series de tiempo y Factor de calibración

El equipo SIMCA mide en tiempo real, por lo tanto es capaz de proporcionar series de tiempo que muestran las mediciones del coeficiente de absorción en su periodo de funcionamiento. Las mediciones son presentadas en gráficos que permiten seguir la evolución del coeficiente de absorción y detectar anomalías o fluctuaciones características de las mediciones, es decir, perfiles o tendencias durante el día.

Dado que los equipos SIMCA no usan el mismo tipo de mangueras y el mismo tipo de bombas, es necesario que sean calibrados unos respecto a otros. Para esto deben realizar mediciones simultáneas del coeficiente de absorción. Dos equipos que miden en forma paralela deben cumplir la siguiente relación:

$$(34) \quad \sigma_{\text{infrarrojo}}^{\text{Simca Q}} = B_1 \cdot \sigma_{\text{infrarrojo}}^{\text{Simca W}}$$

$$(35) \quad \sigma_{\text{infrarrojo}}^{\text{Simca Q}} = B_2 \cdot \sigma_{\text{amarillo}}^{\text{Simca Q}}$$

$$(36) \quad \sigma_{\text{infrarrojo}}^{\text{Simca Q}} = B_3 \cdot \sigma_{\text{amarillo}}^{\text{Simca W}}$$

Siendo B_i el factor de calibración entre los equipos.

2.3.5 Método de análisis

Para determinar si hay cambios en el valor del coeficiente de absorción con el tiempo de bombeo y tamaño de poro del filtro, se dejaron midiendo en forma paralela dos SIMCA. La campaña de medición se aprecia en la *tabla N°2*.

Fecha	archivo Simca	Flujo filtro limpio (Lt/min) simca	Flujo filtro sucio (Lt/min) simca	Tiempo de Bombeo (min) Simca	Tamaño filtro simca micrones
29 Enero 2009	Q-012909	6,613	sin dato	1	0,2
3 Febrero 2009	Q-020309	sin dato	6,499	1	0,2
6 Febrero 2009	Q-020609	6,554	5,782	1	0,2
10 Febrero 2009	Q-021009	6,508	5,968	1	0,2
17 Febrero 2009	Q-021709	6,768	6,36	1	0,2
20 Febrero 2009	Q-022009	6,971	6,223	1	0,2
29 Enero 2009	W-012909	7,491	sin dato	1	0,2
3 Febrero 2009	W-020309	sin dato	6,711	2	0,2
6 Febrero 2009	W-020609	8,016	7,255	3	0,2
10 Febrero 2009	W-021009	7,896	7,275	0,5	0,2
17 Febrero 2009	W-021709	7,73	6,838	1,5	0,2
20 Febrero 2009	W-022009	17,92	15,38	1	0,4

Tabla N°2: campaña de medición y valores principales para determinar diferencias entre el tiempo de bombeo y tamaño de poro.

Los dos SIMCA tienen por nombre "SIMCA-Q" y "SIMCA-W", en todas las mediciones se mantuvo para SIMCA-Q un tiempo de bombeo de 1 minuto. Vamos a usar diagramas de dispersión y vamos a referir todos respecto al coeficiente de absorción de longitud de onda Infrarroja para SIMCA-Q. El factor de ajuste entre las curvas será la pendiente. Una comparación de este factor de ajuste entre curvas nos permitirá decir si existe o no, diferencias al cambiar el tiempo de bombeo en el SIMCA.

Con el objetivo de ver si existe alguna dependencia con el tiempo de bombeo y tamaño de poro se analiza la evolución del factor de calibración, cuando estos valores son cambiados en el equipo. Se usa la notación planteada en las ecuaciones (34) a (36).

2.3.6 Aplicación del modelo del etalómetro

2.3.6.1 Campaña de Monitoreo

La campaña de monitoreo usada corresponde a mediciones realizadas en la comuna de Peñalolén, en una zona residencial donde muchas de las viviendas poseen chimeneas que usan para propósitos de calefacción, esta zona esta más dominada por quema de materia orgánica (leña) que por tráfico, su ubicación la cual se muestra en la *figura N°9*. El equipo usado tiene el nombre Simca V, fue situado no muy cerca de la chimenea de la casa en la cual se encontraba.

La siguiente *tabla N° 3* resume la campaña de medición se muestra el nombre del archivo obtenido con las mediciones del coeficiente de absorción y la fecha de medición. La campaña total fue entre 20 de Junio del año 2010 y el 27 de Julio del año 2010.

Archivo	fecha medición
V-062010	20/06/2010
V-062310	23/06/2010
V-063010	30/06/2010
V-070710	07/07/2010
V-071110	11/07/2010
V-071310	13/07/2010
V-071810	18/07/2010
V-072310	23/07/2010
V-072510	25/07/2010

Tabla N°3: Campaña de medición realizada con el equipo SIMCA V para aplicar el modelo del etalómetro.

2.3.6.2 Determinación de $\sigma_{leña}$ y $\sigma_{tráfico}$

La aplicación del modelo del etalómetro implica la solución de las ecuaciones (5) – (8). La metodología de aplicación de estas ecuaciones implica una determinación previa de los valores del exponente de Ångström los cuales serán calculados de acuerdo a los resultados obtenidos en la sección 2.2. Una vez medidos se debe:

- Resolver el sistema de ecuaciones asociado a las ecuaciones (5)-(8)
- Usar los valores de $\alpha_{leña}$ y $\alpha_{tráfico}$ medidos en la sección 2.2
- Aplicar el modelo al equipo SIMCA V de las series de tiempo medidas de la tabla N°3, usando los valores del coeficiente de absorción en las longitudes de onda 880 nm y 370 nm.
- Determinar y analizar los resultados de $\sigma_{leña}$ y $\sigma_{tráfico}$.

CAPITULO III

ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Estudio del exponente de Ångström usando un etalómetro.

Buscaremos si existe alguna dependencia diurna y/o estacional para el exponente de Ångström con los valores medidos por un etalómetro ubicado en la estación Las Condes de la Red Macam. Los siguientes gráficos muestran los promedios del exponente de Ångström por hora para cada mes, las líneas segmentadas muestran el promedio mensual en los tres intervalos considerados.

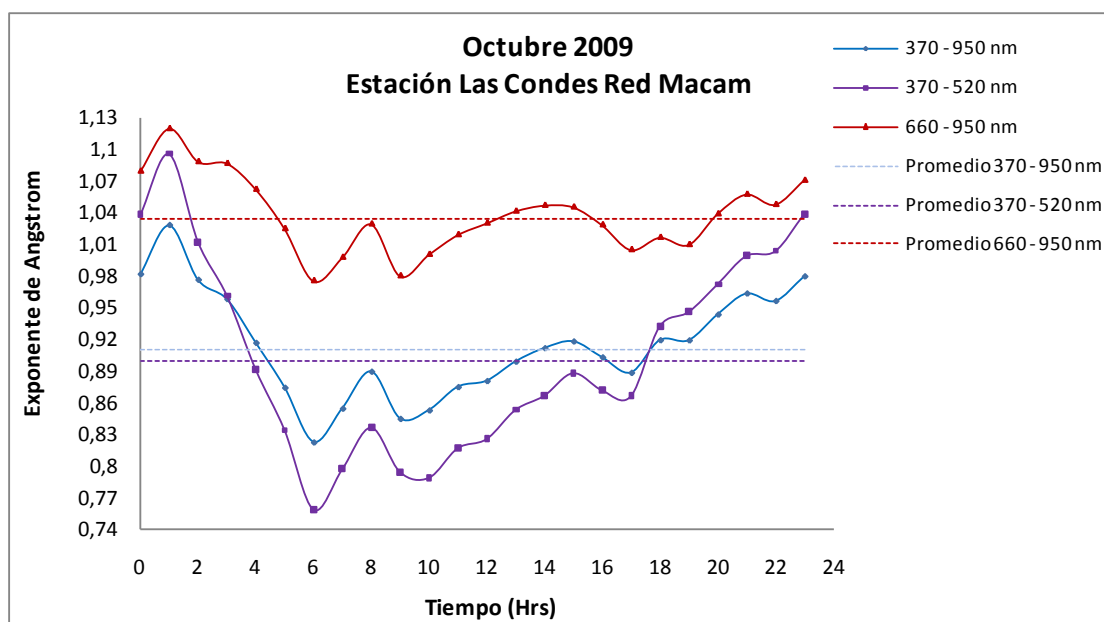


Figura N°18: Etalómetro situado en la estación Las Condes de la Red Macam. El gráfico muestra la variación horaria del exponente de Ångström para el mes de Octubre del año 2009

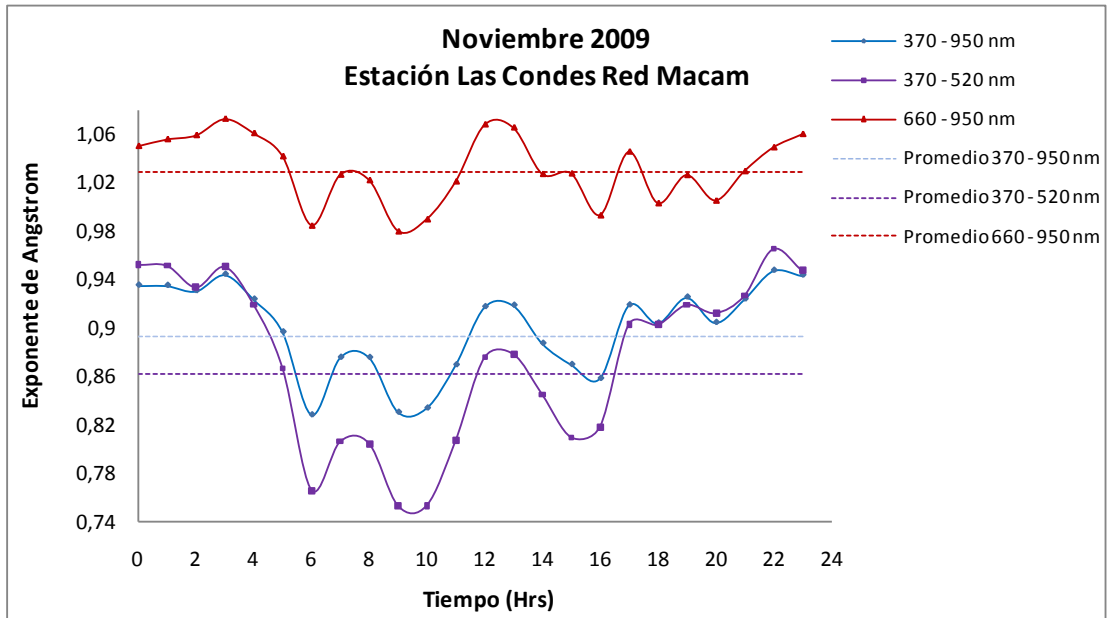


Figura N°19: Etalómetro situado en la estación Las Condes de la Red Macam. El gráfico muestra la variación horaria del exponente de Ångström para el mes de Noviembre del año 2009.

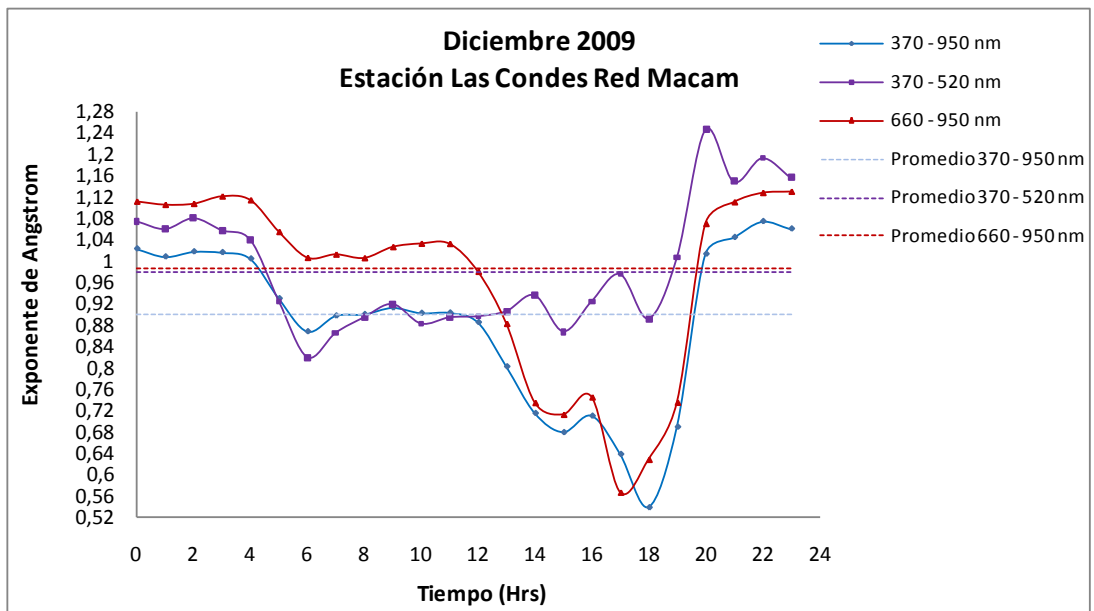


Figura N°20: Etalómetro situado en la estación Las Condes de la Red Macam. El gráfico muestra la variación horaria del exponente de Ångström para el mes de Diciembre del año 2009.

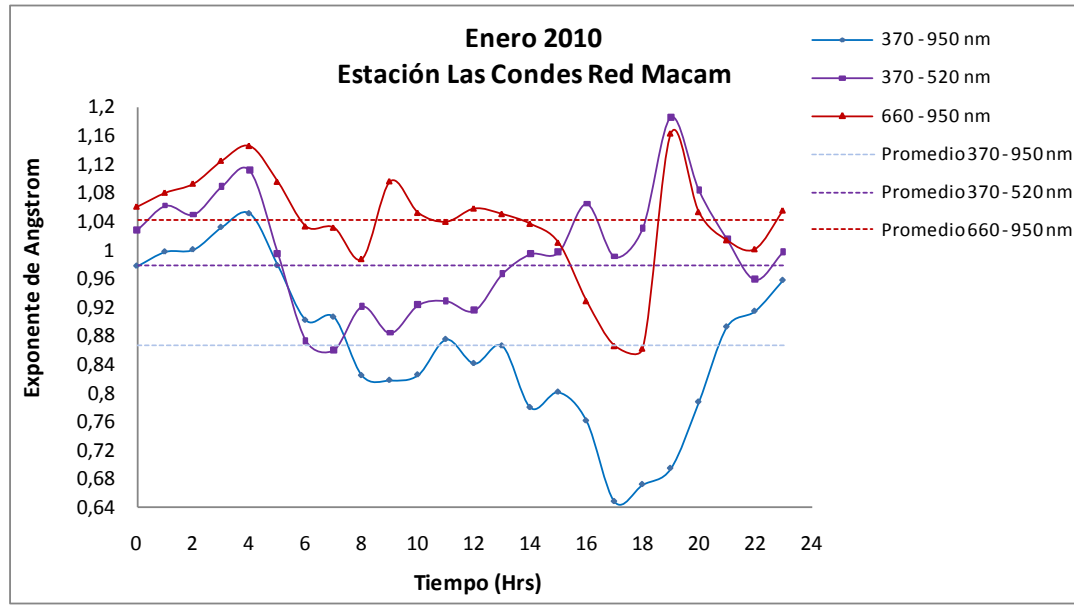


Figura N°21: Etalómetro situado en la estación Las Condes de la Red Macam. El gráfico muestra la variación horaria del exponente de Ångström para el mes de Enero del año 2010.

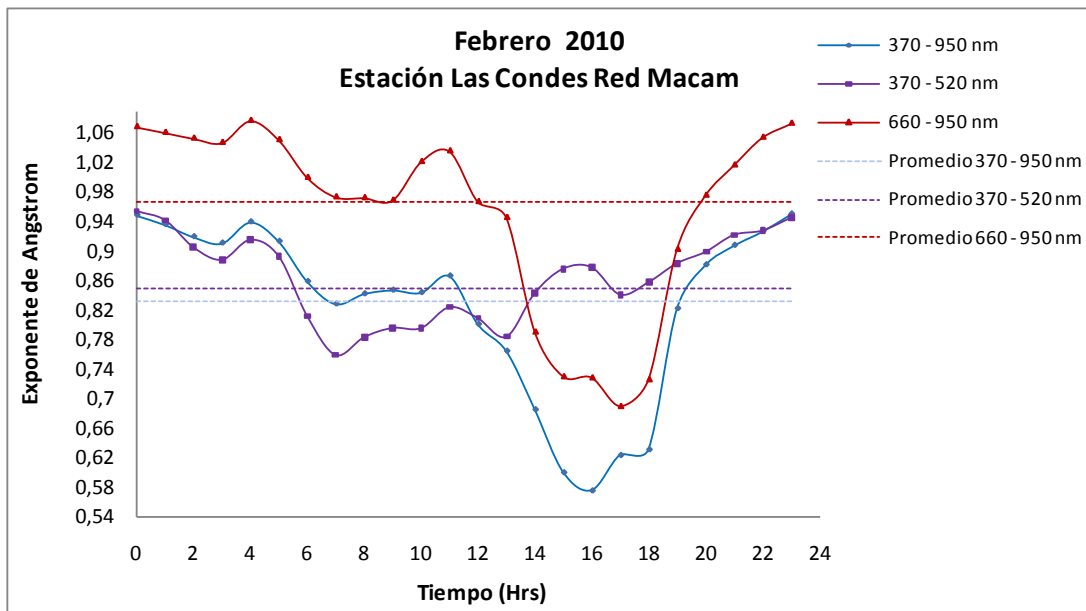


Figura N°22: Etalómetro situado en la estación Las Condes de la Red Macam. El gráfico muestra la variación horaria del exponente de Ångström para el mes de Febrero del año 2010.

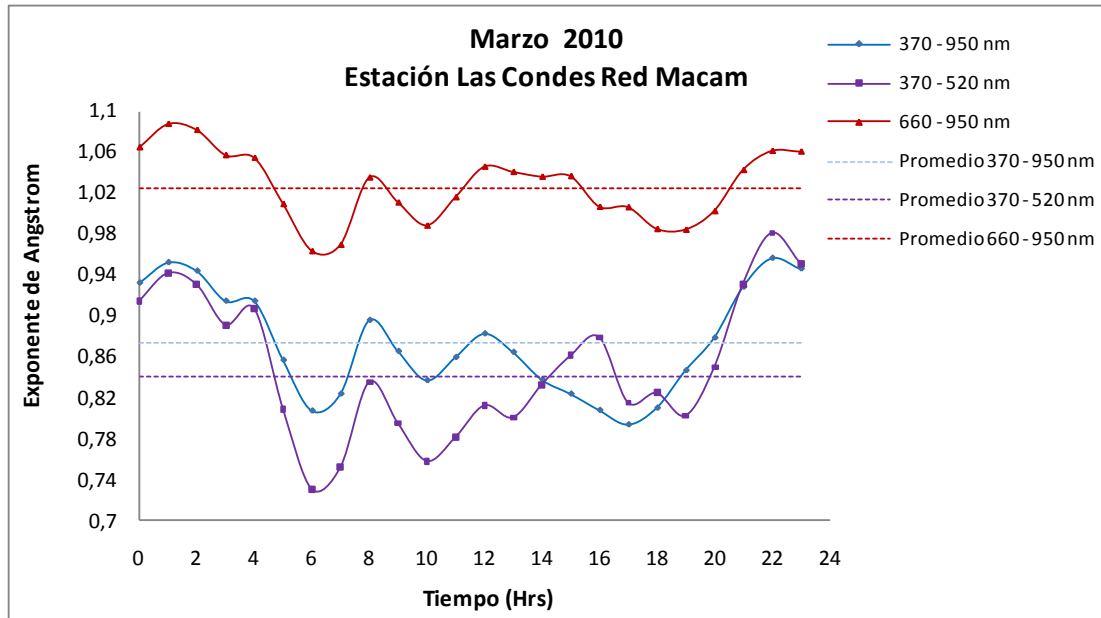


Figura N°23: Etalómetro situado en la estación Las Condes de la Red Macam. El gráfico muestra la variación horaria del exponente de Ångström para el mes de Marzo del año 2010.

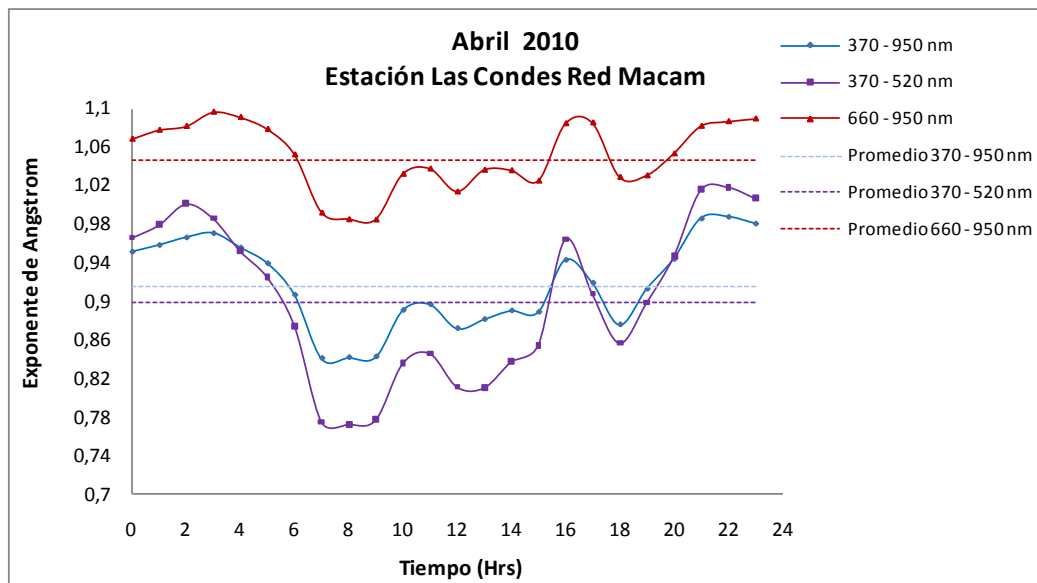


Figura N°24: Etalómetro situado en la estación Las Condes de la Red Macam. El gráfico muestra la variación horaria del exponente de Ångström para el mes de Abril del año 2010.

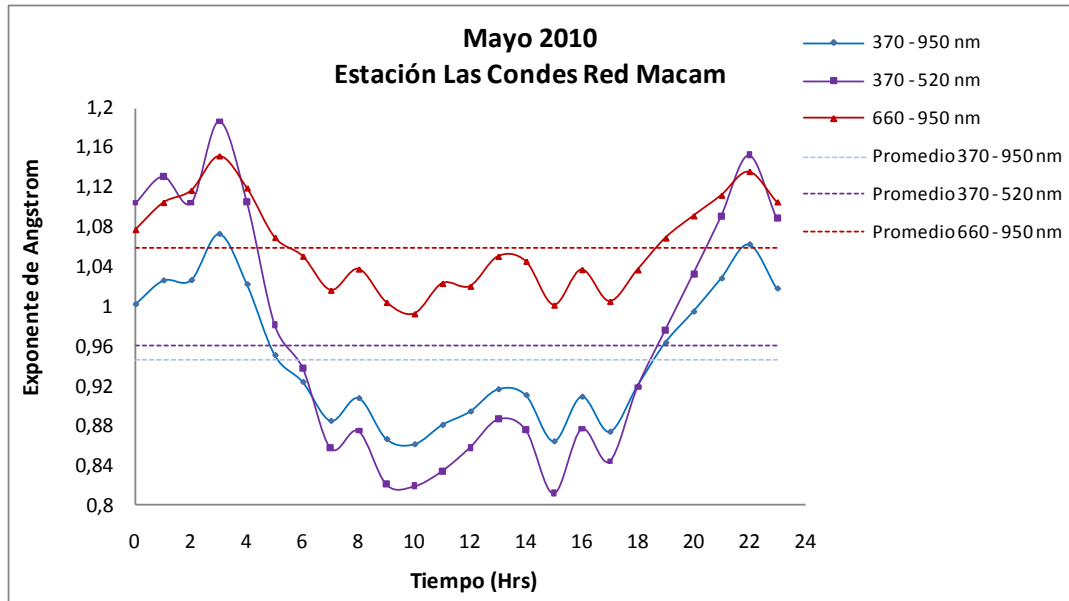


Figura N°25: Etalómetro situado en la estación Las Condes de la Red Macam. El gráfico muestra la variación horaria del exponente de Ångström para el mes de Mayo del año 2010.

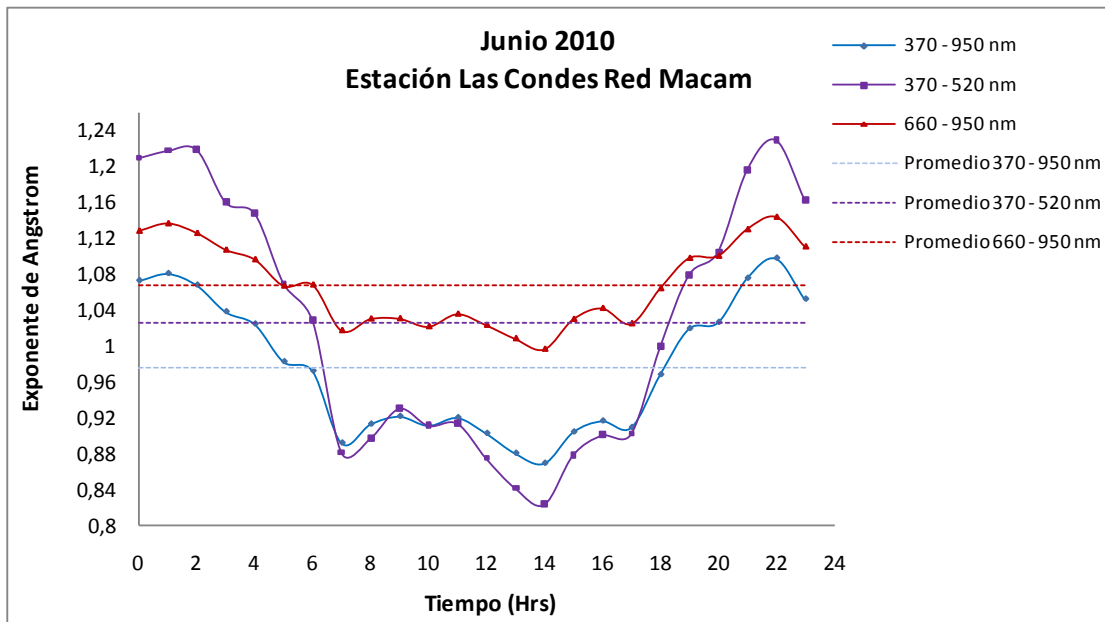


Figura N°26: Etalómetro situado en la estación Las Condes de la Red Macam. El gráfico muestra la variación horaria del exponente de Ångström para el mes de Junio del año 2010.

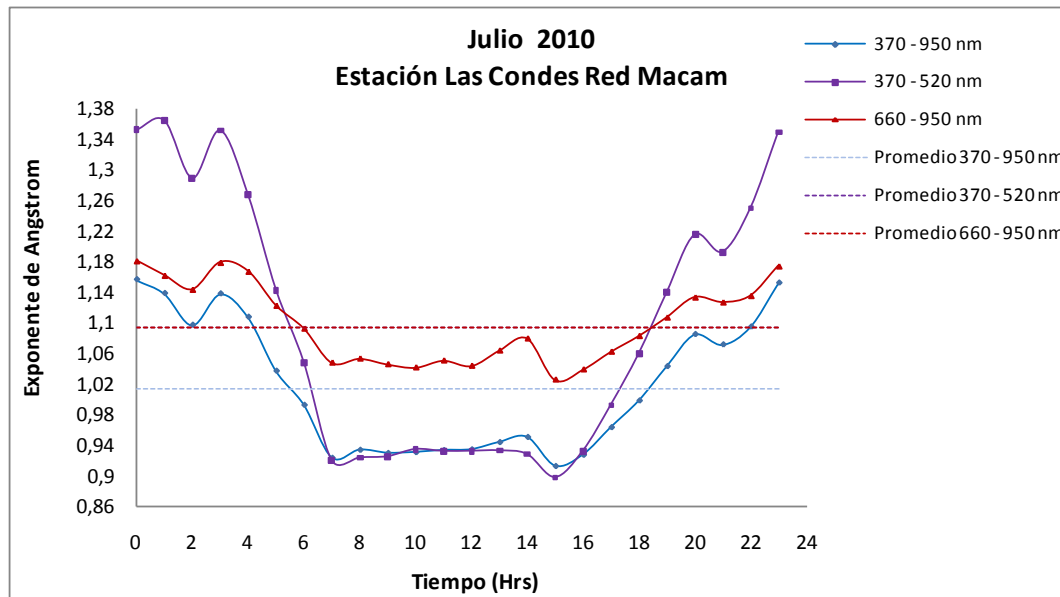


Figura N°27: Etalómetro situado en la estación Las Condes de la Red Macam. El gráfico muestra la variación horaria del exponente de Ångström para el mes de Julio del año 2010.

La tabla N°4 es un resumen con los datos promedios de las figura N°18 a figura N°27.

En ella se muestra que los valores promedios para los tres intervalos de longitudes de onda considerados, esto nos muestra que en promedio el intervalo de longitudes de onda 660-950 nm no presenta una gran variación confirmando que Santiago es durante todo el año una ciudad donde la contaminación por tráfico es dominante.

También ratifica algo muy importante, que el valor promedio del exponente Ångström, independiente de la estación, $\alpha_{\text{tráfico}} = 1,04 \pm 0,05$ es bastante razonable para esta zona y esta en acuerdo con lo expuesto por Sandradewi et al.^[6],^[7] quien usa un valor de $\alpha_{\text{tráfico}} = 1,1$ ^[7] para estimar el carbono proveniente de la combustión desde el tráfico vehicular durante el invierno, ese valor de $\alpha_{\text{tráfico}} = 1,1$ es similar al que nos muestra la Tabla N°4 para los meses de Invierno Junio y Julio.

Longitud de onda nm	Promedio 370 - 950	Promedio 370 - 520	Promedio 660 - 950
Octubre	0,91 ± 0,05	0,90 ± 0,09	1,03 ± 0,04
Noviembre	0,89 ± 0,04	0,86 ± 0,07	1,03 ± 0,03
Diciembre	0,90 ± 0,15	0,98 ± 0,12	0,99 ± 0,18
Enero	0,87 ± 0,11	0,98 ± 0,08	1,04 ± 0,07
Febrero	0,83 ± 0,12	0,85 ± 0,06	0,97 ± 0,13
Marzo	0,87 ± 0,05	0,84 ± 0,07	1,02 ± 0,03
Abril	0,92 ± 0,05	0,90 ± 0,08	1,05 ± 0,03
Mayo	0,95 ± 0,07	0,96 ± 0,12	1,06 ± 0,05
Junio	0,98 ± 0,08	1,03 ± 0,14	1,07 ± 0,05
Julio	1,02 ± 0,09	1,09 ± 0,17	1,10 ± 0,05
Promedio general	0,91 ± 0,05	0,94 ± 0,08	1,04 ± 0,04

Tabla N°4: Valores promedio del exponente Ångström en los tres intervalos considerados para los datos del Etalómetro ubicado en la estación Las Condes de la Red Macam correspondientes a las figuras N°18 – figura N°27.

La Tabla N°5 corresponde a los valores mínimos y máximos para cada mes.

Longitud de onda nm	Mínimo 370 - 950	Máximo 370 - 950	Mínimo 370 - 520	Máximo 370 - 520	Mínimo 660 - 950	Máximo 660 - 950
Octubre	α = 0,82 - hora: 6	α = 1,03 - hora: 1	α = 0,76 - hora: 6	α = 1,10 - hora: 1	α = 0,98 - hora: 6	α = 1,12 - hora: 1
Noviembre	α = 0,83 - hora: 6	α = 0,95 - hora: 22	α = 0,75 - hora: 9	α = 0,97 - hora: 22	α = 0,98 - hora: 9	α = 1,07 - hora: 3
Diciembre	α = 0,54 - hora: 18	α = 1,07 - hora: 22	α = 0,82 - hora: 6	α = 1,25 - hora: 20	α = 0,57 - hora: 17	α = 1,13 - hora: 22
Enero	α = 0,65 - hora: 17	α = 1,05 - hora: 4	α = 0,86 - hora: 7	α = 1,19 - hora: 19	α = 0,86 - hora: 18	α = 1,16 - hora: 19
Febrero	α = 0,58 - hora: 16	α = 0,95 - hora: 23	α = 0,76 - hora: 7	α = 0,95 - hora: 0	α = 0,69 - hora: 17	α = 1,08 - hora: 4
Marzo	α = 0,79 - hora: 17	α = 0,96 - hora: 22	α = 0,73 - hora: 6	α = 0,98 - hora: 22	α = 0,96 - hora: 6	α = 1,09 - hora: 1
Abril	α = 0,84 - hora: 7	α = 0,99 - hora: 22	α = 0,77 - hora: 8	α = 1,02 - hora: 22	α = 0,99 - hora: 9	α = 1,10 - hora: 3
Mayo	α = 0,86 - hora: 10	α = 1,07 - hora: 3	α = 0,81 - hora: 15	α = 1,19 - hora: 3	α = 0,99 - hora: 10	α = 1,15 - hora: 3
Junio	α = 0,87 - hora: 14	α = 1,10 - hora: 22	α = 0,82 - hora: 14	α = 1,23 - hora: 22	α = 1,00 - hora: 14	α = 1,14 - hora: 22
Julio	α = 0,91 - hora: 15	α = 1,16 - hora: 0	α = 0,90 - hora: 15	α = 1,36 - hora: 1	α = 1,03 - hora: 15	α = 1,18 - hora: 0

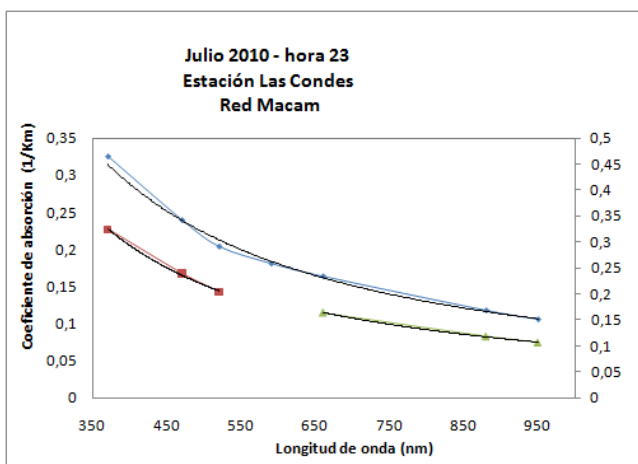
Tabla N°5 :Valores mínimos y máximos de los promedios por hora del exponente Ångström en los tres intervalos considerados para los datos del Etalómetro ubicado en la estación Las Condes de la Red Macam correspondientes a las figuras N°18 - 27.

En las figuras N°18 a figura N°27 y tabla N° 4 y tabla N°5 se puede apreciar;

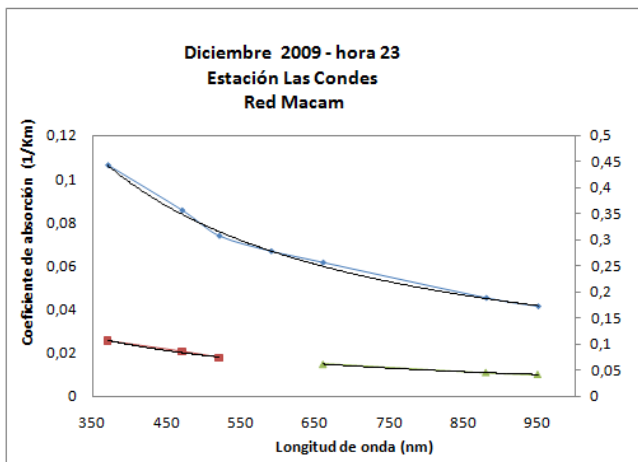
- El coeficiente de Ångström en las longitudes de onda cercanas al Infrarrojo (660 – 950 nm) mantiene un “perfil constante”, para los meses de Octubre y Noviembre del año 2009 y entre los meses de Marzo a Julio del año 2010 y en los meses en que el trafico disminuye debido a que en la zona residencial se encuentra de vacaciones, Diciembre, Enero y Febrero, su valor baja de forma muy notoria entre las 12:00 – 19:00. Si se mira la secuencia se nota en estos tres meses un cambio brusco respecto a todos los demás meses estudiados. En verano es ahora el perfil “UV” (es decir 370-520 nm) el que mantiene un “perfil constante” y el “IR” es irregular debido a la disminución del tráfico en la zona entre las 12:00 – 19:00 horas.
- Si se analiza la *tabla N°5* se aprecia que, en el intervalo 660-950 (nm) los máximo y mínimos se mantienen para todos los meses salvo en verano que es donde el mínimo se aleja de 1,00, pero para el intervalo 370-520 (nm) el mínimo escapa mucho del valor de 1,00 y el máximo es mas destacado en Invierno respecto al intervalo “infrarrojo”.
- En Verano (Diciembre – Enero –Febrero) el mínimo se da alrededor de las 17:00 horas, pero para el intervalo 370 – 520 (nm) es a las 7:00 horas, mientras que para el intervalo 660 – 950 (nm) es a las 17:00 horas.
- En Verano el máximo presenta variaciones para Diciembre todos esta alrededor de las 21:00, para Enero el máximo general aparece en la madrugada, a las 4:00 horas, en cambio para los intervalos “selectivos” 370 -520 nm y 660 -950 nm aparece en el atardecer 19:00 horas. En Febrero el máximo general esta a las 23:00 mientras que para los 370 – 560 (nm) es a las 0:00 y para los 660 – 950 (nm) a las 4:00 horas.
- En Invierno (Junio – Julio) el mínimo se da alrededor de las 14:00 horas para los tres intervalos de longitudes de onda.
- En invierno el máximo esta siempre entre las 22:00 y las 0:00 horas.
- Por lo general el perfil del intervalo de longitudes de onda 370-520 (nm), “UV”, siempre esta por debajo del “IR”, es decir del perfil de longitudes de onda 660-950 (nm), en su evolución anual estos se acercan en Verano y en Invierno se alejan. Sin embargo en Invierno (Junio –Julio) es donde el perfil “UV” supera al “IR” en mucho solo entre las 20:00 y 4:00 horas aproximadamente.

El último punto nos permite sugerir que este aumento en el exponente de Ångström se deba a la quema de materia orgánica en la zona en invierno.

Realizando un ajuste a los valores promedio del coeficiente de absorción en las horas donde hay más absorción en el “UV” se pueden encontrar pequeñas diferencias en el valor de α , como por ejemplo, el que se muestra en la *figura N°27*.



	α	R
370 - 950	1,15	0,9980
370 - 520	1,35	0,9986
660 - 950	1,18	0,9993



	α	R
370 - 950	1,00	0,9985
370 - 520	1,05	0,9928
660 - 950	1,09	0,9998

Figura N°28: Ajuste lineal de la hora 23 de los meses Julio y Diciembre, se puede apreciar que hay una sutil diferencia en el valor del exponente de Ångström para longitudes de onda cercanas al UV con respecto al mes de Diciembre donde este valor permanece casi invariable.

Se puede apreciar (*figura N°28*) que un análisis gráfico muestra que la ley potencial de Ångström no se ajusta bien en longitudes de onda cercanas o superiores al azul, esto quiere decir que la absorción por especies comienza a ser importante para algunas de ellas solo en el ultravioleta.

Si comparamos los valores (*figura N°29*), obtenidos con un etalómetro por Sandradewi et al ^[1], en un lugar donde la emisión por partículas es debida a leña y tráfico, la absorción UV mostrada en el invierno en la estación Las Condes entre las horas 22:00 - 0:00 esta sobre el valor aceptado para absorción U.V debida a materia orgánica.

Según Sandradewi et al. ^{[1],[2]}, Kirchstetter ^[3] et al. 2004, Schnaiter ^[4] et al. 2003 & 2005. El valor del exponente de Ångström para hollín diesel proveniente del tráfico varia entre 1.0 y 1.1 en cambio el valor del exponente de Ångström para la combustión de leña varia entre 1.2 y 3.7, es por ello que el incremento en el valor de α en los meses de invierno se atribuye a quema de leña. Es aceptado que esto se debe a que la combustión leña genera compuestos como Hidrocarburos aromáticos policíclicos o compuestos orgánicos volátiles.

También existe un valor de referencia en mediciones realizadas por Horvath^[5] en Santiago donde encontró un valor de α de 0,92 para la combustión por tráfico.

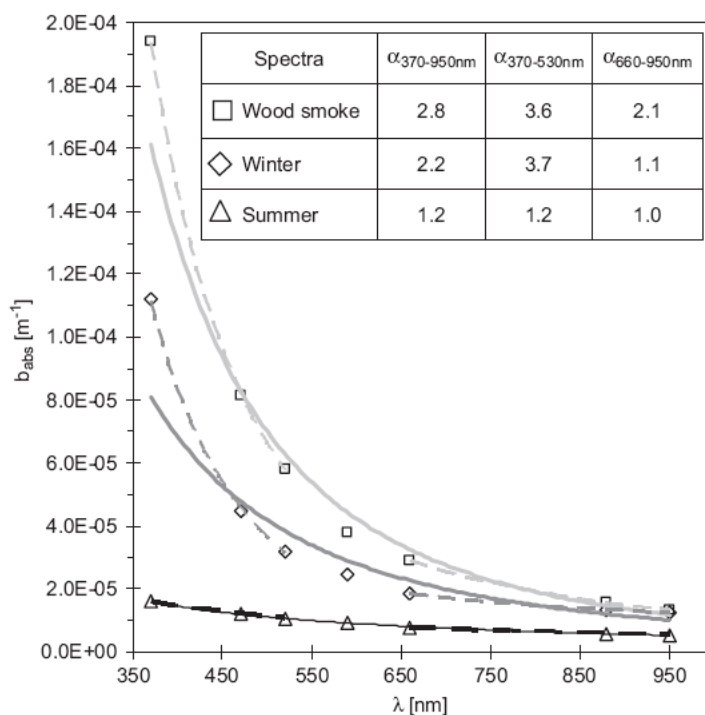


Figura N°29: Obtenida de un trabajo de Sandradewi et al ^[1]. El gráfico muestra los valores obtenidos con un etalómetro en una villa de Suiza (Roveredo^{[1],[2]}) donde las principales fuentes de contaminación son la combustión de leña y la combustión por hollín. Las líneas solidas corresponden al ajuste potencial sobre las siete longitudes de onda del etalómetro 370-950 nm. Las líneas punteadas corresponden a dos rangos 370-530 nm y 660-950 nm.

3.2 Determinación del exponente de Ångström usando un monocromador.

Analizando varias muestras de leña y tráfico. Se obtuvo la relación mostrada en la *figura N°30* y *figura N°31*.

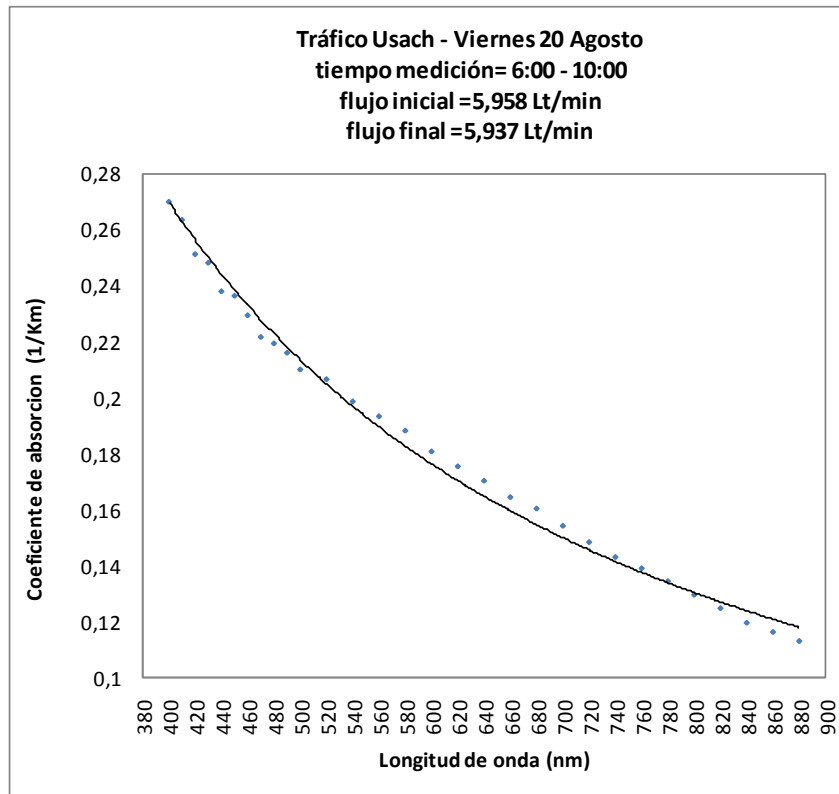


Figura N°30: Coeficiente de absorción en función de la longitud de onda, para una muestra de tráfico, la colección se realizó en la hora punta de tráfico vehicular.

Al aplicar una linealización log-log (*ecuación 23*) se obtiene:

$$(37) \quad \log(\sigma_a) = (2,159 \pm 0,048) - (1,049 \pm 0,017) \cdot \log(\lambda)$$

El valor del exponente de Ångström es $-1,049 \pm 0,017$ para el tráfico.

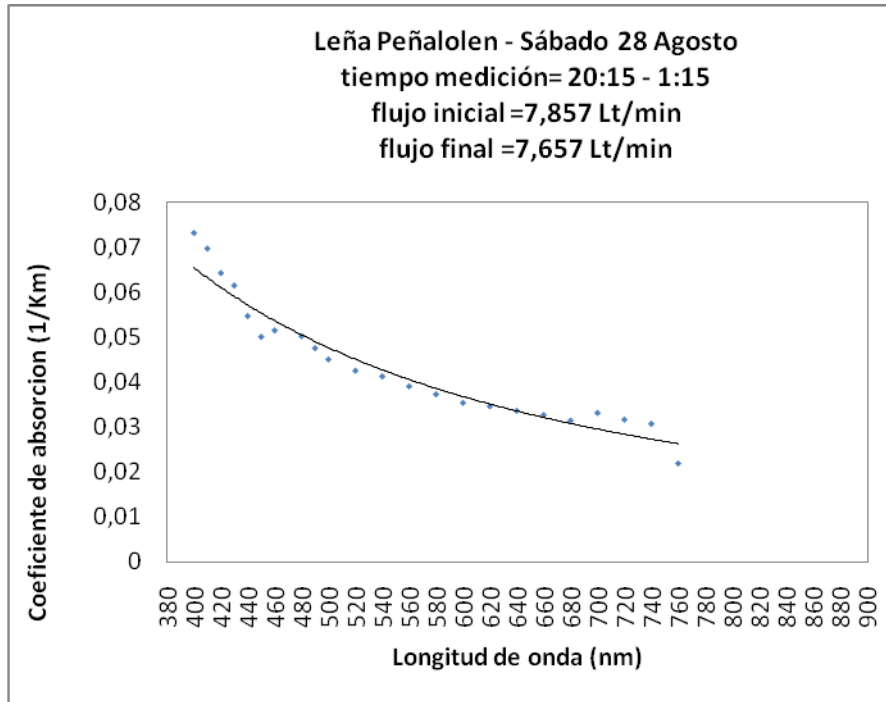


Figura N°31: Coeficiente de absorción en función de la longitud de onda, para una muestra de leña, la colección se realizó entre las horas que es usada para calefacción.

Al aplicar la linealización de la ecuación (23) se obtiene:

$$(38) \quad \log(\sigma_a) = (2,524 \pm 0,219) - (1,424 \pm 0,080) \cdot \log(\lambda)$$

El valor del exponente de Ångström es $-1,424 \pm 0,080$ para la leña.

Los coeficientes de correlación obtenidos son 0,9968 y 0,9684, para el tráfico y para la leña, respectivamente.

El valor para la leña no dio el valor usado por Sandradewi et al ^[1] (1,8) pero es cercano al obtenido con el etalómetro en la estación Las Condes (figura N°28).

3.3 Dependencia del equipo SIMCA con el tiempo de bombeo y el tamaño de poro del filtro.

Debido a que la campaña de monitoreo es muy extensa presentamos acá los diagramas de dispersión de una serie de tiempo. Los datos del 29 de Enero son los siguientes (ver tabla N°2):

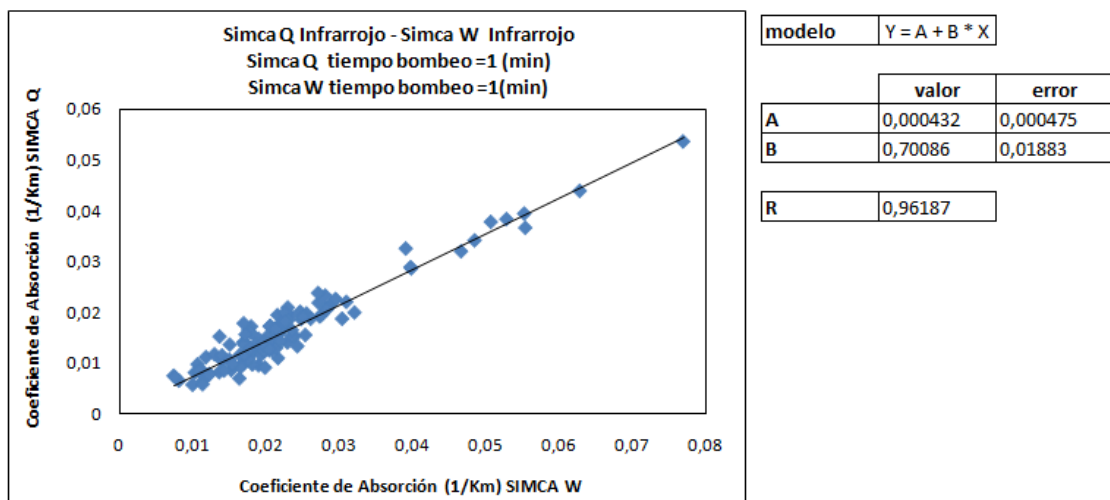
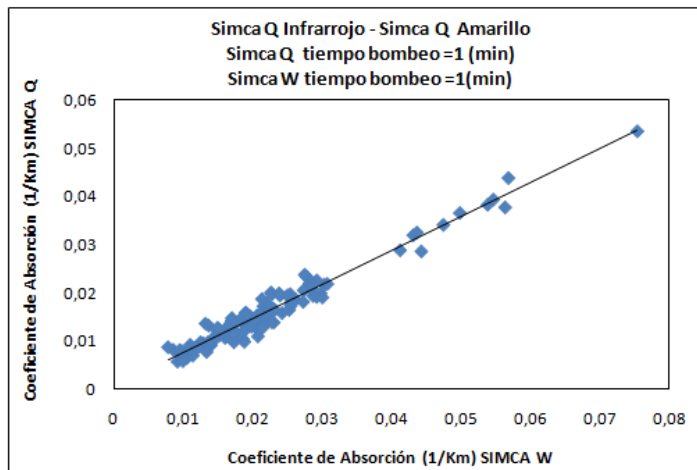
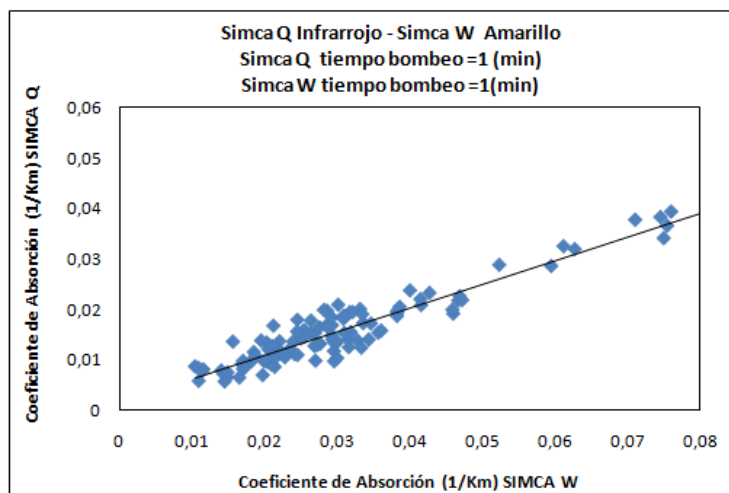


Figura N°32: Diagrama de dispersión se toma como referencia el coeficiente de absorción Infrarrojo Simca Q en función del coeficiente de absorción Infrarrojo Simca W. Los valores de la regresión lineal se muestran a la derecha del grafico, los parámetros estadísticos corresponden a una recta $Y=A+BX$, donde B representa el factor de calibración.



modelo	Y = A + B * X	
	valor	error
A	0,000438	0,000359
B	0,70565	0,01426
R	0,9779	

Figura N°33: Diagrama de dispersión se toma como referencia el coeficiente de absorción Infrarrojo Simca Q en función del coeficiente de absorción Amarillo Simca Q. Los valores de la regresión lineal se muestran a la derecha del grafico, los parámetros estadísticos corresponden a una recta $Y=A+BX$, donde B representa el factor de calibración.



modelo	Y = A + B * X	
	valor	error
A	0,000161	0,000479
B	0,46727	0,01347
R	0,95647	

Figura N°34: Diagrama de dispersión se toma como referencia el coeficiente de absorción Infrarrojo Simca Q en función del coeficiente de absorción Amarillo Simca W. Los valores de la regresión lineal se muestran a la derecha del grafico, los parámetros estadísticos corresponden a una recta $Y=A+BX$, donde B representa el factor de calibración.

Los diagramas de dispersión que analizan la correlación entre SIMCA Q y SIMCA W se muestran en las figuras N° 32, 33 y 34, el ajuste lineal se muestra a la lado derecha del gráfico, corresponde a un modelo lineal de ecuación $Y=A+BX$. Esta correlación nos permite usar el valor de "B" para calibrar la serie de tiempo respecto al coeficiente de absorción infrarrojo de SIMCA Q, es decir:

$$\sigma_{\text{infrarrojo}}^{\text{Simca Q}} = (0,700 \pm 0,019) \cdot \sigma_{\text{infrarrojo}}^{\text{Simca W}}$$

$$\sigma_{\text{infrarrojo}}^{\text{Simca Q}} = (0,706 \pm 0,014) \cdot \sigma_{\text{amarillo}}^{\text{Simca Q}}$$

$$\sigma_{\text{infrarrojo}}^{\text{Simca Q}} = (0,467 \pm 0,014) \cdot \sigma_{\text{amarillo}}^{\text{Simca W}}$$

Con los datos calibrados se obtiene el grafico de la *figura N°35*.

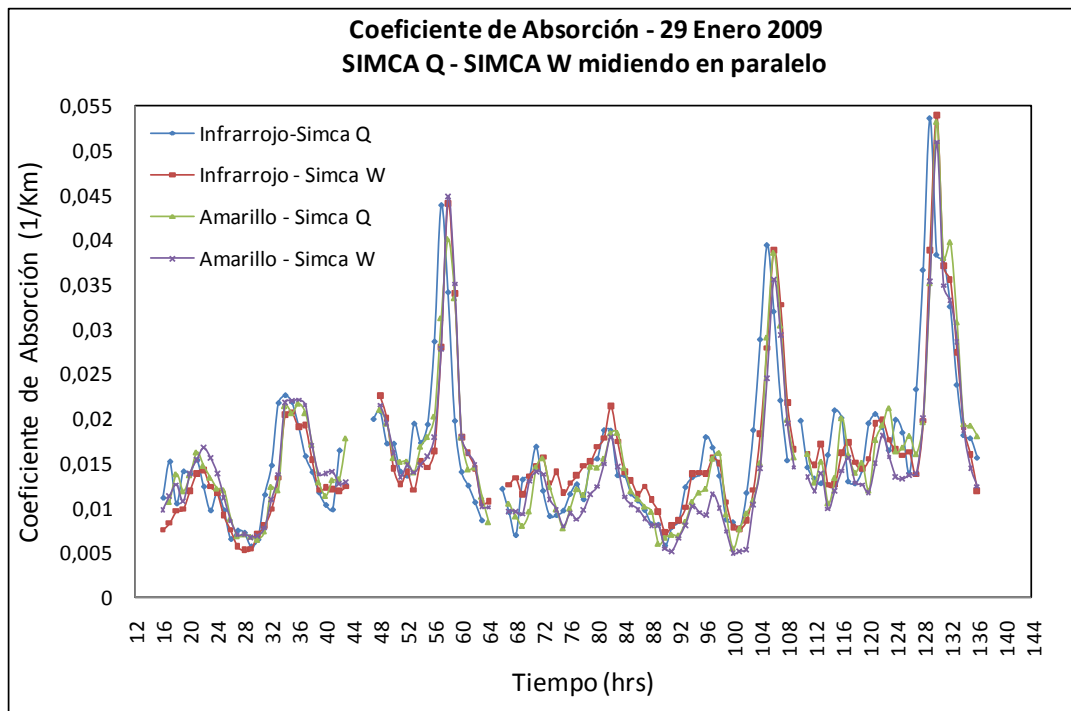


Figura N°35: Serie de tiempo, promediada por hora de los datos ya calibrados correspondientes a las mediciones del 29 de enero 2009 (ver tabla N°2).

La *figura N°35* muestra la calibración de los promedios horarios obtenidos el 29 de enero del 2009. Se puede apreciar que existe una buena correlación en los datos.

Los diagramas de dispersión en cada caso son mostrados en el *Anexo.2* acá presentaremos solo una tabla resumen con los resultados obtenidos (*Tabla N°6*).

En la *Tabla N°6* se puede apreciar que el factor de calibración B_i no varía de forma significativa. De todos ellos los que mas interesan son B_1 y B_3 ya que estos expresan la diferencia entre ambos equipos, esta diferencia se debe a que cada equipo tiene bombas y mangueras distintas que cambian las propiedades de recolección entre ellos. Una grafica en función del tiempo de bombeo se muestra en la *figura N°36* allí se puede apreciar que hay dos valores que intersectan sus barras de error , para tiempos de bombeo de 1 y 3 minutos. Analizando con la barra de error hay cuatro valores que se intersectan salvo para un tiempo de bombeo de 0,5 minutos, quizá esto se deba a un error sistemático, al cambiar el tiempo de bombeo a 0,5 minutos se cambio el tiempo de medida a 0,5 minutos después de corregirlo no se volvió a cambiar el filtro.

Tiempo de Bombeo (min) Simca Q	Tiempo de Bombeo (min) Simca W	B_1	B_1 error	B_1 coeficiente de correlación	B_2	B_2 error	B_2 coeficiente de correlación	B_3	B_3 error	B_3 coeficiente de correlación
1	0,5	0,6581	0,0292	0,9601	0,7135	0,0145	0,9830	0,4587	0,0155	0,9554
1	1,0	0,7009	0,0188	0,9619	0,7057	0,0143	0,9779	0,4673	0,0135	0,9565
1	1,5	0,7247	0,0267	0,9581	0,7171	0,0201	0,9750	0,5136	0,0189	0,9580
1	2,0	0,7623	0,0288	0,9534	0,6431	0,0295	0,9334	0,5191	0,0209	0,9479
1	3,0	0,7152	0,0221	0,9581	0,7162	0,0221	0,9845	0,4950	0,0148	0,9606

Tabla N°6: Resumen de los valores obtenidos usando diagramas de dispersión (Anexos 2 y Anexo 3) para ver la correlación entre los dos equipos SIMCA midiendo en paralelo.

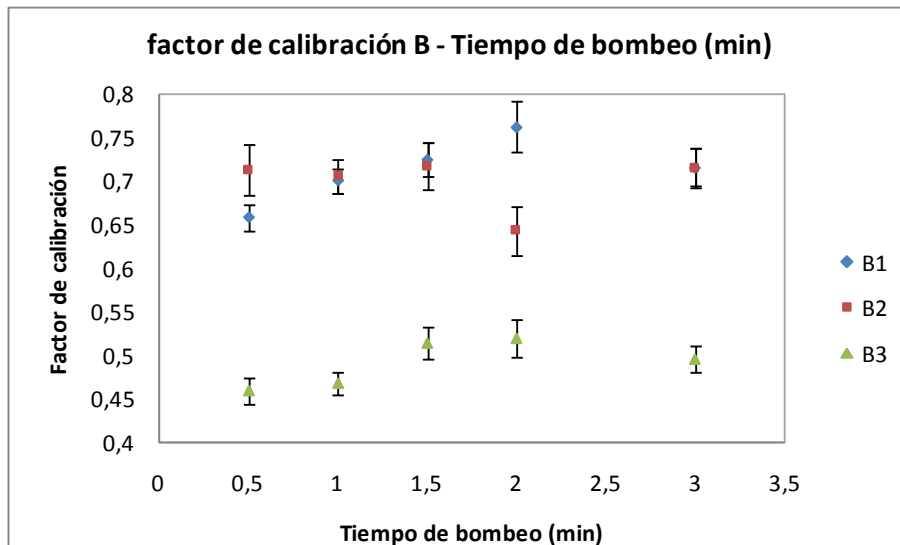


Figura N°36: Gráfica que muestra la variación del factor de calibración en función del tiempo de bombeo en el equipo SIMCA. Los valores de estos puntos se muestran en la Tabla N°2. La nomenclatura usada es la siguiente B_1 representa el factor de calibración entre SIMCA Q infrarrojo y SIMCA W infrarrojo. B_2 representa el factor de calibración entre SIMCA Q infrarrojo y SIMCA Q amarillo. B_3 representa el factor de calibración entre SIMCA Q infrarrojo y SIMCA W amarillo.

Ahora se analizará si existe dependencia con el tamaño de poro, este análisis corresponde a la última serie de la *tabla N°.2*

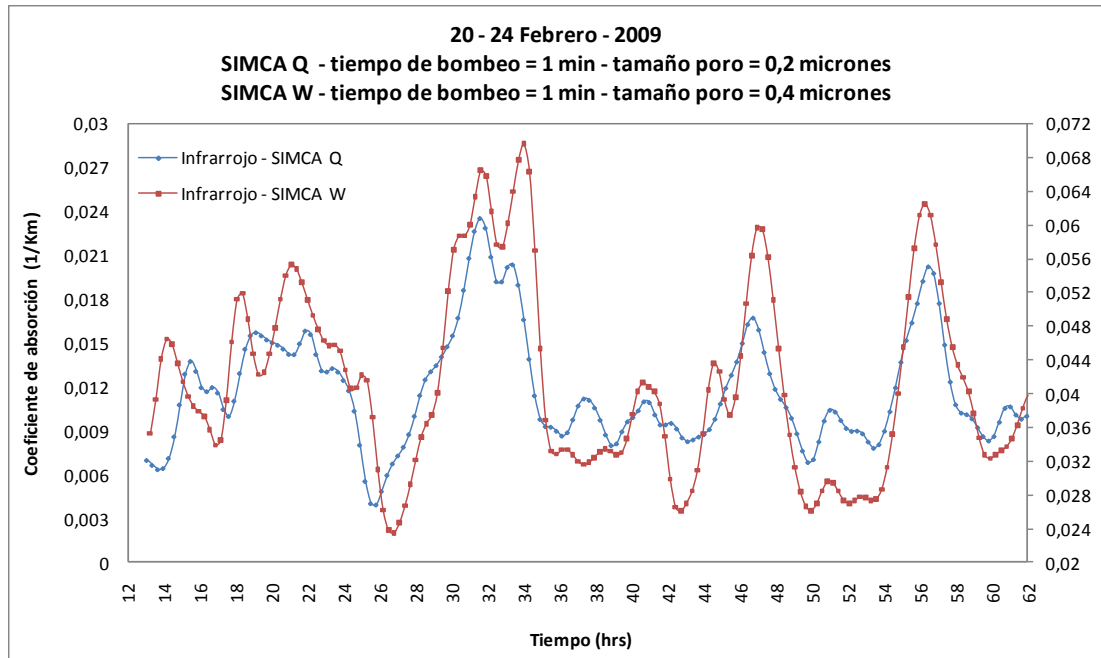


Figura N°37: Corresponde a la comparación entre los equipos Simca Q y Simca W midiendo ambos con un tiempo de bombeo de 1 minuto, pero con distinto tamaño de poro de filtro. La continuación de esta serie se muestra en la figura N°38.

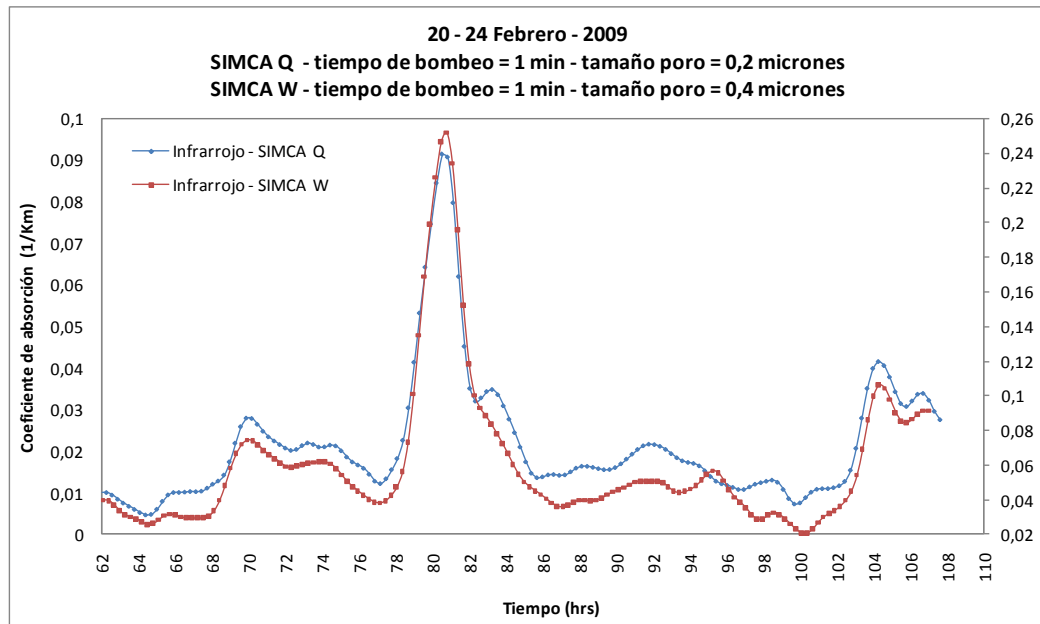


Figura N°38: Continuación de la serie mostrada en la figura N°13. Se debe notar que ambas graficas las escalas son distintas y el gráfico es de doble eje. El eje de la derecha corresponde al valor del coeficiente de absorción infrarrojo para SIMCA W.

Ahora vamos a realizar el diagrama de dispersión de la serie, esto se aprecia en la figura N°37. La correlación obtenida permite concluir que no ha un cambio muy significativo al cambiar el tamaño del poro del filtro. El coeficiente de correlación es 0,928

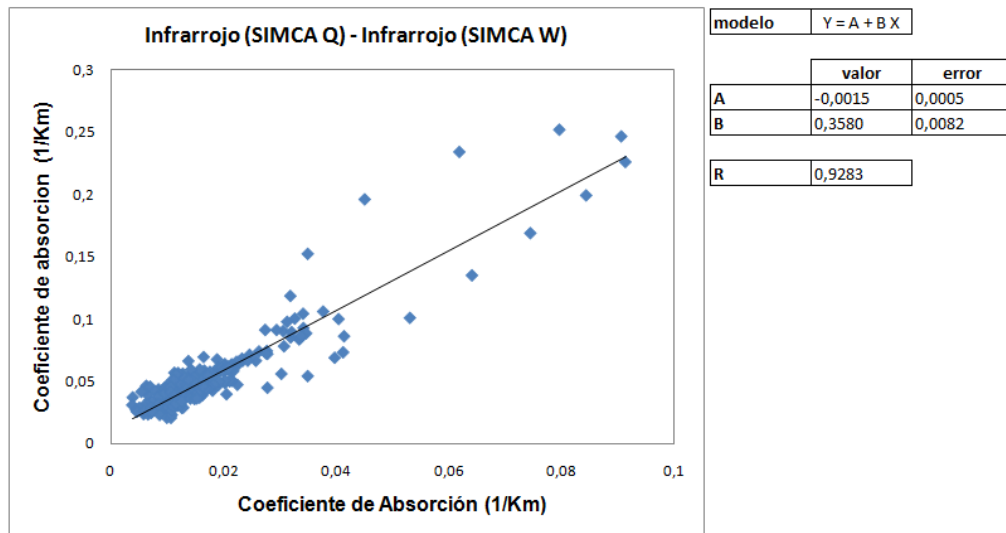


Figura N°39: Relación de dispersión entre los coeficientes de absorción infrarrojo y ultravioleta. Ellos fueron calculados para distintos tamaños de poro $0,2 \mu\text{m}$ para SIMCA Q y $0,4 \mu\text{m}$ para SIMCA W.

3.4 Determinación de $\sigma_a(880\text{nm})_{\text{tráfico}}$ y $\sigma_a(370\text{nm})_{\text{leña}}$.

Como fue señalado en la introducción teórica no existen otras especies que presenten una fuerte absorción en el rango visible del espectro electromagnético como el carbón negro, aquí la atenuación óptica, como ha sido mostrado en muchas publicaciones [2, 3, 4,5], puede ser relacionada con la concentración de esta sustancia. Cuando la longitud de onda disminuye comienza a existir absorción específica de algunas sustancias, es decir en anchos de banda definidos y no en todo el espectro visible como para el carbono elemental (carbón negro) que es negro debido a ello (si tuviera absorción en un ancho de banda específico aparecería del color correspondiente). En estas longitudes de onda bajas algunos compuestos orgánicos comienzan a absorber fuertemente. Hay que tener en cuenta que la sección transversal de absorción (absorption cross-section) de estas especies es muy variable lo cual implica que si una muestra contiene varias de estas sustancias, esta puede ser detectada por el etalómetro

(aethalometer) y/o SIMCA pero no puede ser medida como una cantidad exacta de un compuesto específico.

Para calcular $\sigma_a(880\text{nm})_{\text{tráfico}}$ y $\sigma_a(370\text{nm})_{\text{leña}}$ usamos lo siguiente:

$$(39) \quad \sigma_a(\lambda) = \sigma_a(\lambda)_{\text{tráfico}} + \sigma_a(\lambda)_{\text{leña}}$$

$$(40) \quad \sigma_a(\lambda)_{\text{leña}} = k_2 \lambda^{-1,42}$$

$$(41) \quad \sigma_a(\lambda)_{\text{tráfico}} = k_1 \lambda^{-1,05}$$

Donde los valores del exponente de Ångström son los calculados en las ecuaciones 37 y 38. Luego tenemos que en general:

$$(42) \quad \sigma_a(\lambda) = k_1 \lambda^{-1,05} + k_2 \lambda^{-1,42}$$

De esta manera para cada longitud de onda podemos calcular los aportes debidos al tráfico y a la quema de leña conociendo el valor total de $\sigma_a(\lambda)$ en las longitudes de onda infrarrojo y ultravioleta. De esta manera podemos escribir que:

$$(43) \quad \sigma_a(880) = k_1 (880)^{-1,05} + k_2 (880)^{-1,42}$$

$$(44) \quad \sigma_a(370) = k_1 (370)^{-1,05} + k_2 (370)^{-1,42}$$

Donde:

$$(45) \quad \sigma_a(880)_{\text{tráfico}} = k_1 (880)^{-1,05}$$

$$(46) \quad \sigma_a(370)_{\text{tráfico}} = k_1 (370)^{-1,05}$$

$$(47) \quad \sigma_a(880)_{\text{leña}} = k_2 (880)^{-1,42}$$

$$(48) \quad \sigma_a(370)_{\text{leña}} = k_2 (370)^{-1,42}$$

Para poder estimar los aportes de la leña y tráfico con las series de tiempo medidas en la zona elegida (figura N°9). Debemos calcular las constantes k_1 y k_2 . Esto es idéntico a lo expresado en las *ecuaciones 5 a 8* en la sección 1.3.6. Debemos resolver el sistema de las ecuaciones (43) y (44) para encontrar las constantes, esto da:

$$(50) \quad k_1 = \frac{\sigma_a(880)(370)^{-1,05} - \sigma_a(370)(880)^{-1,05}}{(880)^{-1,42}(370)^{-1,05} - (880)^{-1,05}(370)^{-1,42}}$$

$$(51) \quad k_2 = \frac{\sigma_a(880)(370)^{-1,42} - \sigma_a(370)(880)^{-1,42}}{(880)^{-1,05}(370)^{-1,42} - (880)^{-1,42}(370)^{-1,05}}$$

Se analizo la siguiente serie de datos (*figura N°40, figura N°41 y figura N°42*).

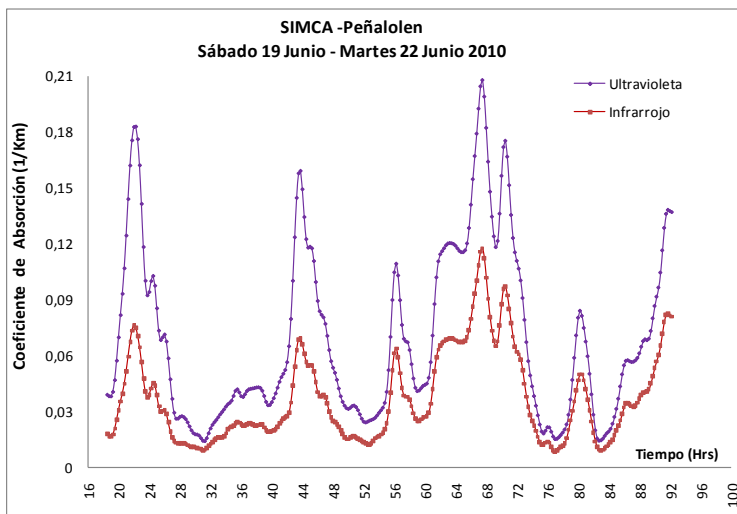


Figura N°40: Serie de tiempo para SIMCA en una zona residencial donde la leña domina la contaminación durante las horas de la noche. Fue ubicado en la comuna de Peñalolén, en una casa donde hay una chimenea de doble cámara.

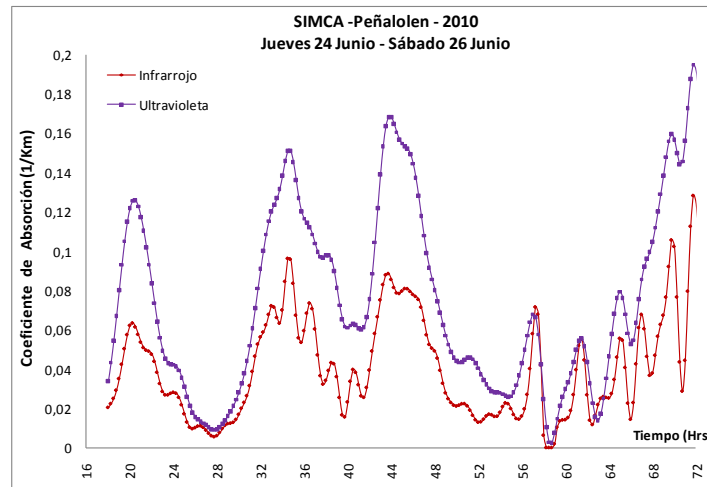


Figura N°41: Serie de tiempo para SIMCA

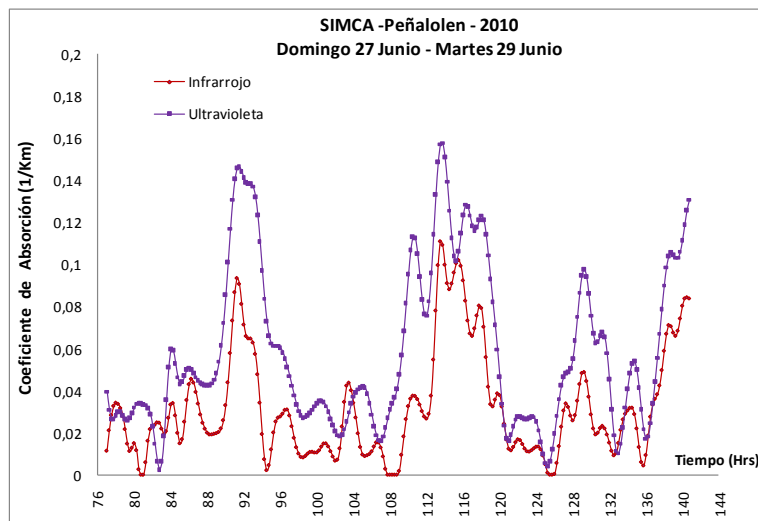


Figura N°42: Serie de tiempo para SIMCA.

Con estas tres series de tiempo se calcularon las constantes k_1 y k_2 .

El modelo de Sandradewi et al^{[1],[2]}, es un modelo de regresión lineal (para la concentración de material carbonoso), sin embargo la aproximación que ellos usan parece ser muy pobre, cuando uno resuelve las ecuaciones y calcula las constante k_1 y k_2 se encontró que la constante k_2 es negativa. Ese valor no es concebible ya que lleva a un valor del coeficiente de absorción negativo, una representación gráfica de los valores

obtenidos con el modelo del etalómetro se ve en la siguiente figura N° 43 a partir de la serie de tiempo del 19 al 22 de Junio (figura N°40).

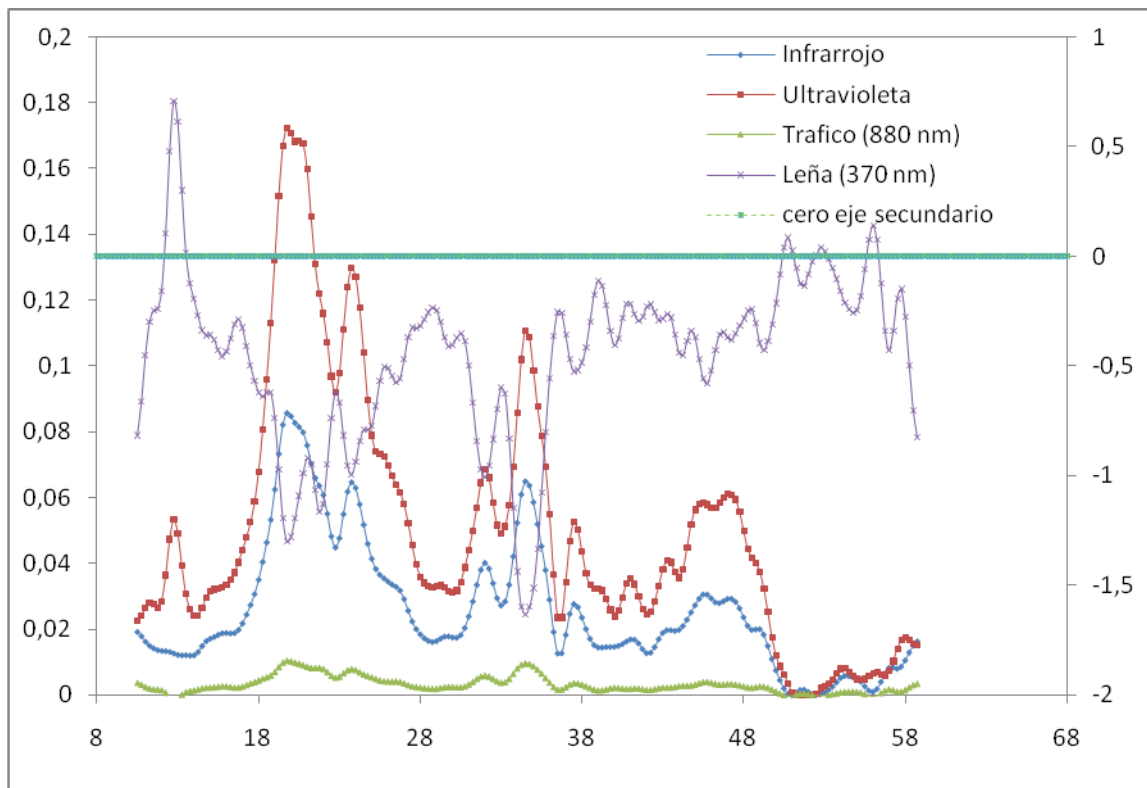


Figura N°43: El grafico muestra los resultados obtenidos con el modelo del etalómetro al equipo SIMCA. Acá vemos que el valor del trafico $\sigma(880 \text{ nm})_{\text{tráfico}}$ es muy bajo y que el valor de $\sigma(370 \text{ nm})_{\text{leña}}$. En la grafica se muestra el cero del eje secundario, acá se puede apreciar que el aporte de la leña da un coeficiente de absorción negativo con el modelo del etalómetro.

La idea del modelo del etalómetro es determinar el aporte de cada fuente, de acuerdo con lo expresado en la figura N°44. Esta figura expresa que la contribución del tráfico es casi constante, por ello no hay tanta variabilidad en el exponente de Ångström en condiciones de puro tráfico como se aprecia en la figura N°29, esto se debe a que la absorción por carbono elemental no es selectiva en el rango de longitudes de onda visible, sin embargo el aumento del exponente de Ångström para material orgánico

(curva leña) si lo es, pues su absorción no es tan marcada en el infrarrojo y aumenta en el ultravioleta. El modelo del etalómetro busca determinar esa diferencia según lo expresado en la ecuación 42. Uno de los problemas que presenta el modelo del etalómetro es que asume que toda la absorción presente es debida solo a dos fuentes, en el modelo falta que especies son las presentes y como es su variabilidad en la absorción.

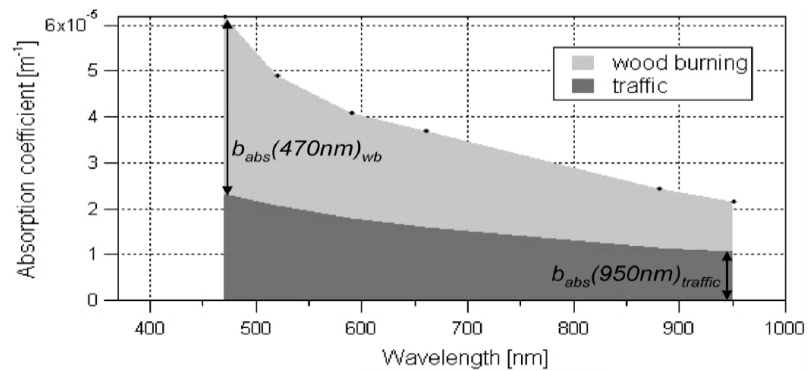


Figura N°44: Obtenida del trabajo de Sandradewi ^[6]. La figura muestra la diferencia entre la absorción por leña y tráfico. Se representan los valores de $\sigma_a(880)_{tráfico}$ y $\sigma_a(370)_{leña}$ la suma de estos dos valores corresponde al valor medio del coeficiente de absorción en un periodo determinado.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

- 1) El estudio de la variación del coeficiente de absorción en función de la longitud de onda demuestra ser una potente herramienta para monitorear la presencia de carbón orgánico en la atmosfera, ya que el exponente de la ley funcional varía mucho con la composición de las partículas emitidas y permite determinar cuando esta siendo activada una fuente ya sea “leña” o “trafico”. Se puede apreciar también que existe una tendencia en el valor del exponente durante el año, en los meses calurosos el valor de este es por debajo de 1.1 y en los meses fríos aumenta en las horas de la noche cuando comienza la quema de leña usada para calefacción.
- 2) El sistema de medición del coeficiente de absorción, SIMCA, nos permite ver diferencias entre el coeficiente de absorción en longitudes de onda infrarrojo y ultravioleta, pero debido a que posee solo dos led's no permite realizar estudios del exponente de Ångström. Para este estudio se uso un etalómetro multi-longitudes de onda, posee siete lámparas que permiten hacer un barrido y determinar mediante un ajuste lineal (previa rectificación de la fórmula de Ångström) el exponente de Ångström, se pudo determinar una dependencia estacional en este valor y que como lo expresan muchos estudios el valor de α casi todo el año se mantiene cerca de 1, a excepción del verano donde en ciertas horas del día baja bruscamente, se plantea como hipótesis que es debido a la presencia de polvo en la zona lo cual incrementa la dispersión y no la absorción de la luz.
- 3) La formula de Ångström describe muy bien los datos experimentales obtenidos al estudiar la dependencia del coeficiente de absorción en función de la longitud de onda. En la sección 3.2 se obtuvieron las curvas de dos muestras de partículas

recolectadas en filtros nuclepore obteniendo las siguientes relaciones funcionales a partir de las ecuaciones 37 y 38.

$$\log(\sigma_a) = (2,159 \pm 0,048) - (1,049 \pm 0,017) \cdot \log(\lambda)$$

$$\log(\sigma_a) = (2,524 \pm 0,219) - (1,424 \pm 0,080) \cdot \log(\lambda)$$

El valor del exponente de Ångström muestra ser muy sensible a la fuente desde la que son producidas las partículas.

Por lo tanto tenemos que:

$$\sigma_a^{\text{trafico}} \propto \lambda^{-1,049 \pm 0,017}$$

$$\sigma_a^{\text{leña}} \propto \lambda^{-1,424 \pm 0,080}$$

- 4) Para poder realizar un barrido en longitudes de onda se uso un monocromador y se busco cuales eran los errores experimentales asociados a dicha estudio. Se determino que el principal problema al medir el coeficiente de absorción de la luz es como integrar toda la luz que es dispersada, retrodispersada y como evitar los pasos múltiples de luz a través del material. Sin embargo se logro entender como minimizar estos problemas en el sistema y encontrar un valor para el exponente de Ångström que no esta alejado de los valores aceptados en la literatura y que esta de acuerdo con lo obtenido en el análisis del etalómetro.
- 5) Se determinó la variación con el tiempo de bombeo y el tamaño de poro del filtro en el sistema de medición del coeficiente de absorción, se encontró que la variación de

σ_a no es estadísticamente significativa al fluctuar estos valores, el equipo se sigue correlacionando bien con el carbono elemental, la que es su principal función.

- 6) Finalmente se intento ocupar el modelo del etalómetro propuesto por Sandradewi et al, pero su aplicación a los datos obtenidos con SIMCA arroja un error, dando valores negativos para el coeficiente de absorción, que haciendo simulaciones numéricas solo es superado si se cambian los valores del exponente de Ångström a números tales como 0,5 o 0,6.
- 7) Debido a que es difícil, por motivos económicos poseer equipos mas sofisticados es importante poder mejorar las mediciones hechas con el monocromador y mejorar esa manera de medir el exponente de Ångström. La mayoría de los trabajos estudiados usan equipos muy sofisticados, que permiten determinar en forma directa la concentración de los compuestos químicos estudiados y medir la cantidad de materia orgánica e inorgánica presente en un aerosol, es por tanto necesario buscar algún metodo en la cual se pueda incluir mediciones que determinen y seleccionen mejor los compuestos presentes en los filtros ya que una mejor determinación de que compuesto es el que absorbe luz lleva a mejores resultados. También es importante buscar alguna forma de estudiar la variación del exponente y coeficiente de Ångström con el tamaño de las partículas, estudiadas

REFERENCIAS

- [1] Sandradewi, J, Weingartner, E., Schmidhauser, R., Gysel, M., and Baltensperger, "Study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer", *Atmos. Environ.*, 42, 101–112, 2008a.
- [2] Sandradewi, J, Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M. R, Lanz, V. A., Weingartner, E., and Baltensperger, " Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter", *Environ. Sci. Technol.*, ASAP article, doi:10.1021/es702253m, 2008b.
- [3] Kirchstetter, T. W., Novakov, T., and Hobbs, P. V.: "Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon", *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 109, 30 D21208, doi:10.1029/2004JD04999, 2004.
- [4] Schnaiter, M., Linke, C., Möhler, O., Naumann, K. H., Saathoff, H., Wagner, R., Schurath, U., and Wehner, B. (2005). "Absorption Amplification of Black Carbon Internally Mixed with Secondary Organic Aerosol", *J. Geophys. Res. Atmospheres* 110(D19): D19204. DOI: 10.1029/2005jd006046
- [5] H. Horvath. and Trier, A. 1993. "A study of the aerosol of Santiago de Chile- II. Mass extinction coefficients, Visibilities and Ångström exponents", *Atmospheric Environment*, 27A, 385 – 395.
- [6] Fischer K. (1970) "Bestimmung der Absorption von sichtbare Strahlung durch Aerosolpartikeln". *Contr. Atmos. Phys.* 43.
- [7] Lin C. L., Baker M. B. and Charlson R. J. 1973. "Absorption coefficient for atmospheric aerosols: a method for measurement". *Appl. Optics* 1, 1356 – 1363.
- [8] H. Horvath, "Experimental calibration for aerosol light absorption measurements using the integrating plate method – Summary of the data". *Aerosol Sci.* 1997, 28, 1149-1161.

- [9] H. Horvath, "Atmospheric light absorption-A Review", *Atmospheric Environment* 27, No 3, 293-317 (1993).
- [10] A. Hansen, "The Aethalometer", Magee Scientific Company Berkeley, California.
http://mageesci.com/support/downloads/Aethalometer_book_2005.07.03.pdf
- [11] Viana Rodríguez, María del Mar, "Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias". Universidad de Barcelona, <http://www.tesisenxarxa.net/TDX-0216104-122033>.
- [12] Seinfeld, Spryro y Pandis, "Atmospheric Chemistry And Physics: From Air Pollution To Climate Change", Jhon Wiley & Sons. Inc, capitulo 13, páginas 700 – 765.
- [13] Cuomo, V. , Esposito, F. , Pavese, G. and Serio, C.(1993) 'Determining Ångström's Turbidity Coefficients: An Analysis with a Wide-Range Grating Spectrometer', *Aerosol Science and Technology*, 01 January 1993
- [14] E. Gramsch, L. Catalán, I. Ormeño and G. Palma., "Traffic and seasonal dependence of the light absorption coefficient in Santiago de Chile", *Applied Optics*, 39, No. 27, 4895-4901, 2000.
- [15] "Use of the light absorption coefficient to monitor elemental carbon and PM2.5. Example of Santiago de Chile", Ernesto Gramsch, Francisco Cereceda-Balic, Isabel Ormeño, Guillermo Palma and Pedro Oyola. *Journal of the Air and Waste Management Association*, **54** , 799 – 808, (2004).

ANEXO

Anexo 1. Rango de longitudes de onda

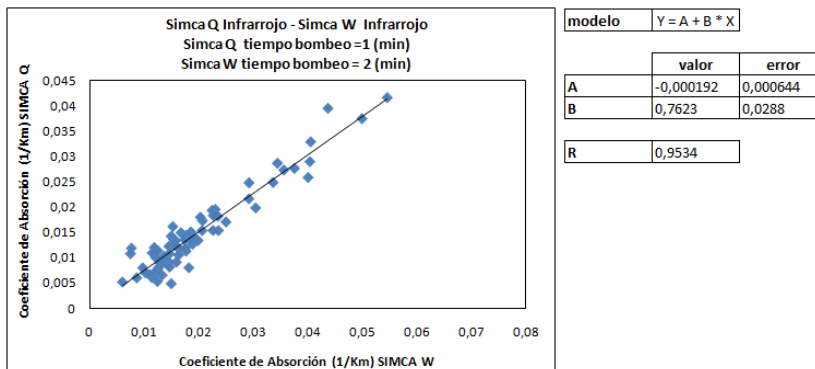
Para este trabajo se usaron las siguientes franjas espectrales en el rango óptico:

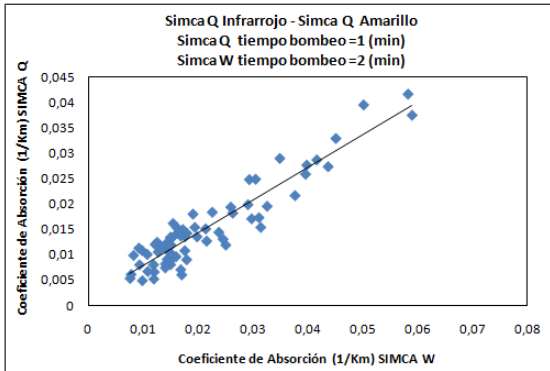
Nombre	Rango de Longitudes de Onda
UV-C	100 nm – 280 nm
UV-B	280 nm – 315 nm
UV-A	315 nm – 400 nm
VIS (visible)	(360-400) nm hasta (760-800) nm
IR-A (infrarrojo cercano, <i>near IR, NIR</i>)	780 nm – 1400 nm
IR-B	1.4 μm – 3.0 μm
IR-C (infrarrojo lejano, <i>far IR</i>)	3.0 μm – 1.0 mm

Anexo N°2. Series de tiempo para determinar la dependencia con el tiempo de bombeo

Los siguientes diagramas de dispersión son los usados, a partir de los datos de la tabla N°1, para generar los resultados y analizar la dependencia con el tiempo de bombeo, en la tabla N°2.

- Serie de tiempo 3 de Febrero, 2009. Simca Q: tiempo de bombeo 1 minutos, tamaño poro 0,2 micrones. Simca W: tiempo de bombeo 2 minuto, tamaño poro 0,2 micrones.

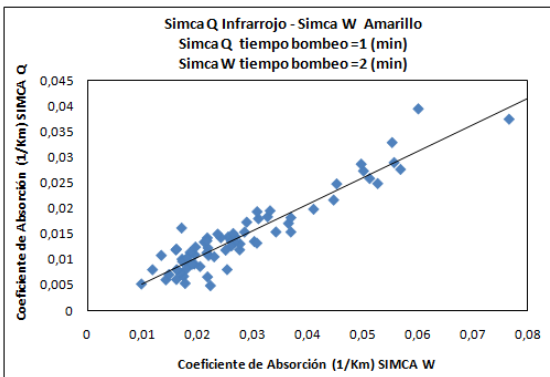




modelo $Y = A + B * X$

	valor	error
A	0,00144	0,000712
B	0,6431	0,0295

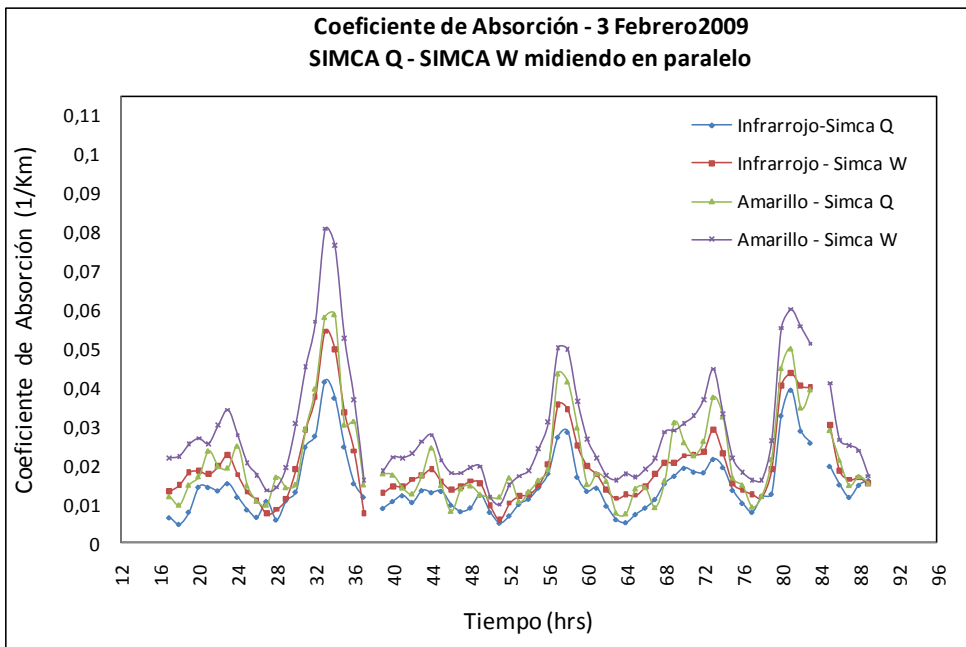
R 0,9334



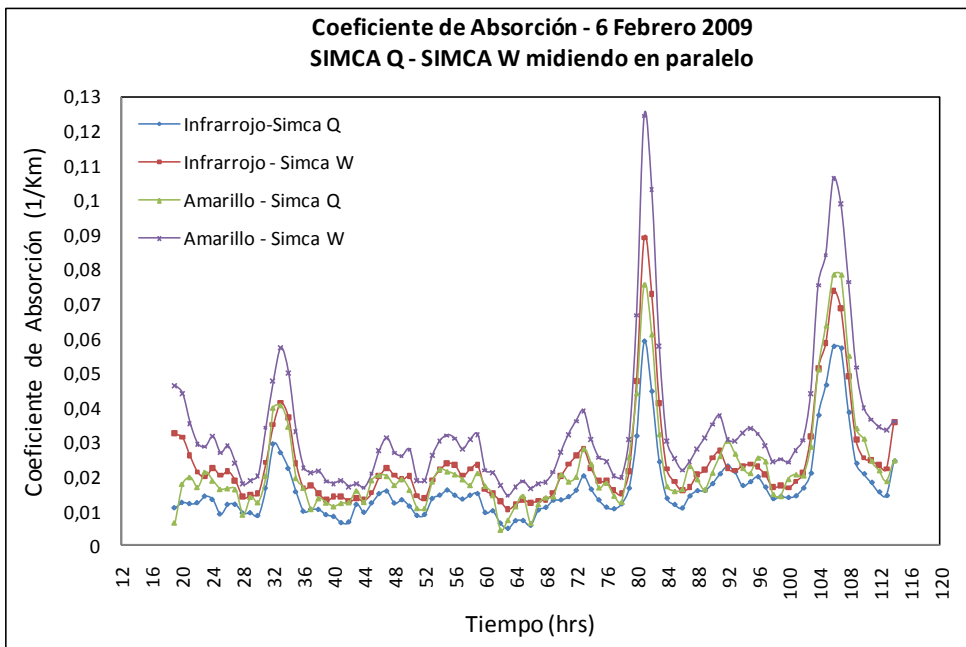
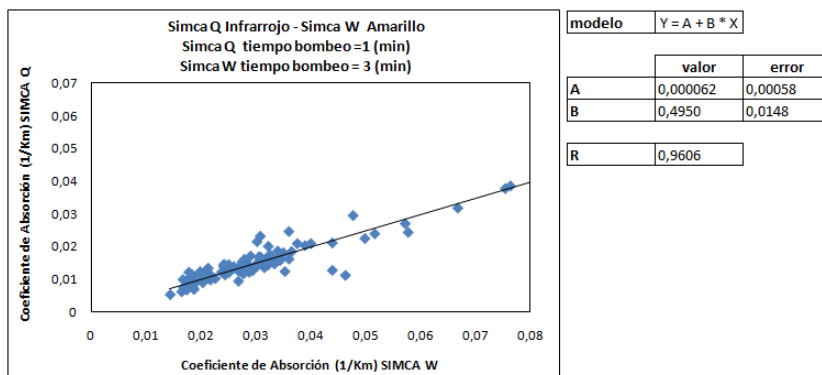
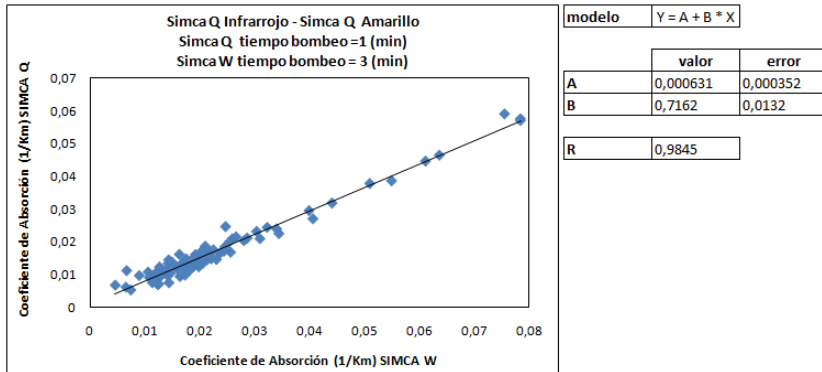
modelo $Y = A + B * X$

	valor	error
A	0,000088	0,000673
B	0,5191	0,0209

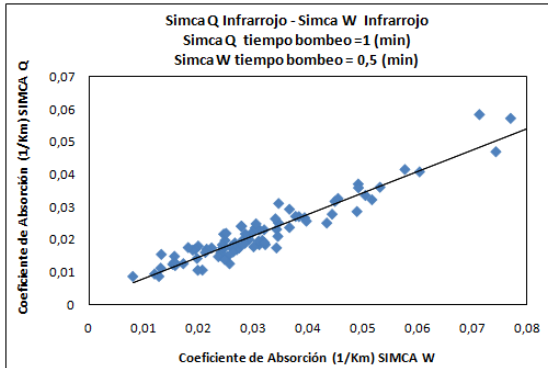
R 0,9479



- Serie de tiempo 6 de Febrero, 2009. Simca Q: tiempo de bombeo 1 minutos, tamaño poro 0,2 micrones. Simca W: tiempo de bombeo 3 minutos, tamaño poro 0,2 micrones.



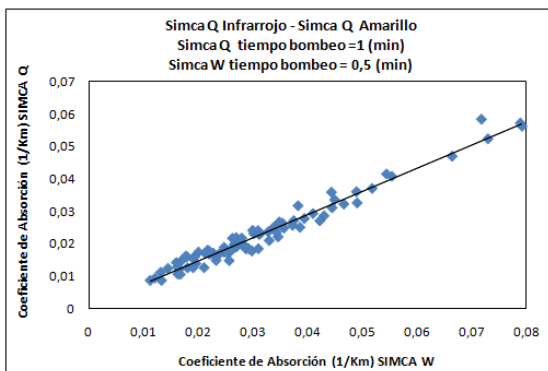
- Serie de tiempo 10 de Febrero, 2009. Simca Q: tiempo de bombeo 1 minutos, tamaño poro 0,2 micrones. Simca W: tiempo de bombeo 0,5 minutos, tamaño poro 0,2 micrones.



modelo $Y = A + B * X$

	valor	error
A	0,0015	0,000748
B	0,65808	0,02092

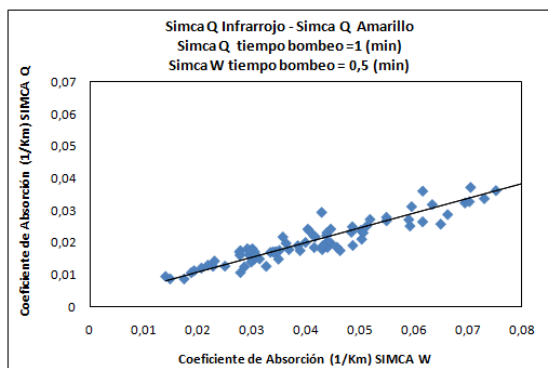
R 0,96008



modelo $Y = A + B * X$

	valor	error
A	0,000431	0,000501
B	0,71353	0,01453

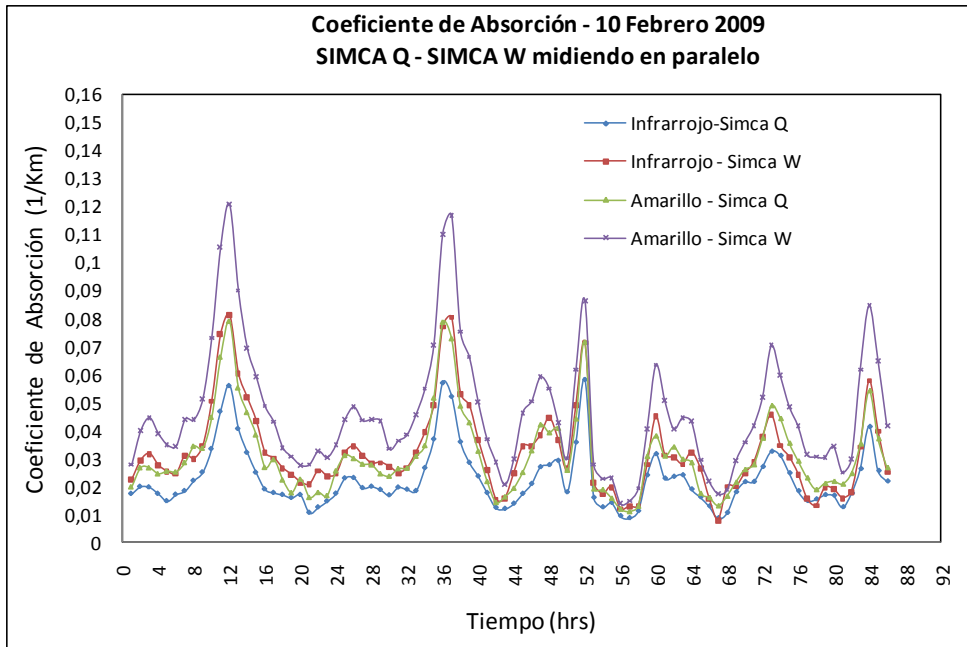
R 0,98303



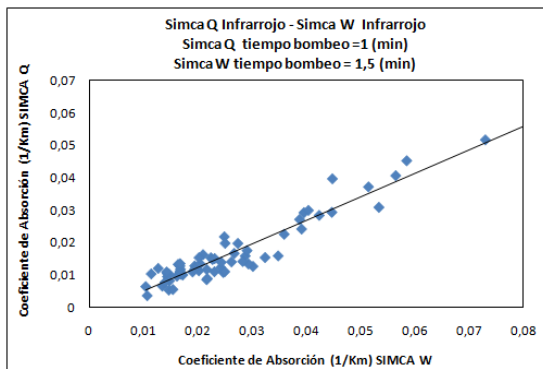
modelo $Y = A + B * X$

	valor	error
A	0,0016	0,00079
B	0,4587	0,01547

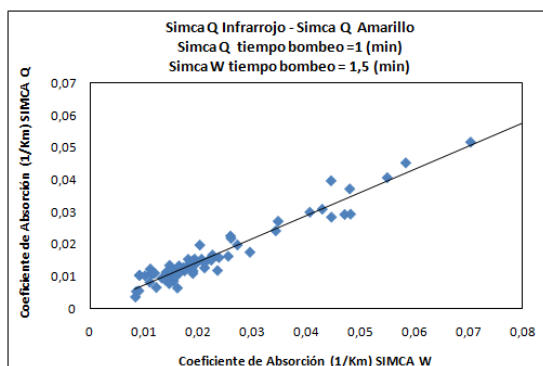
R 0,95539



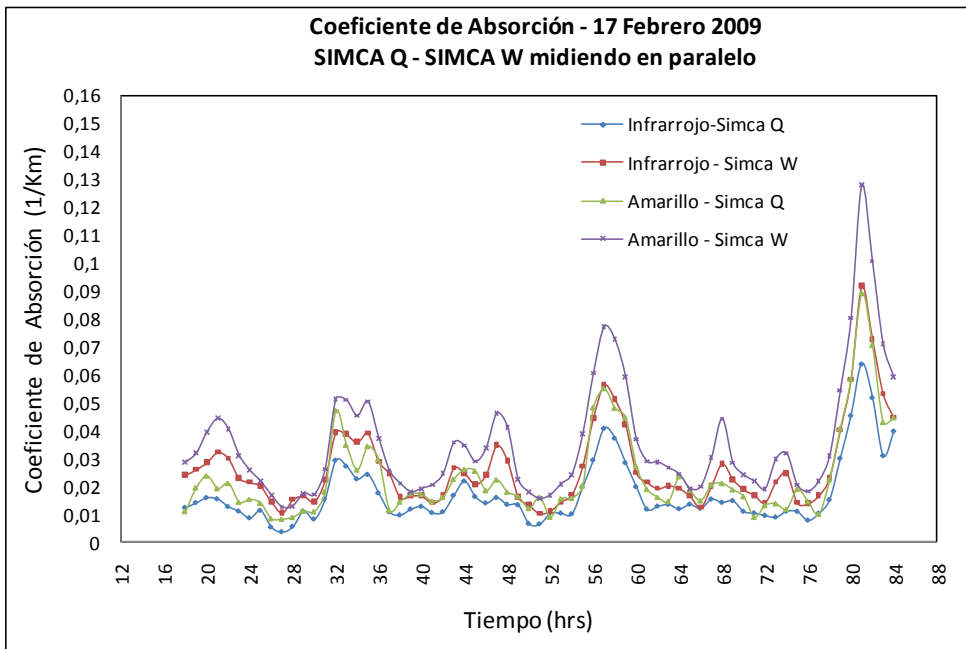
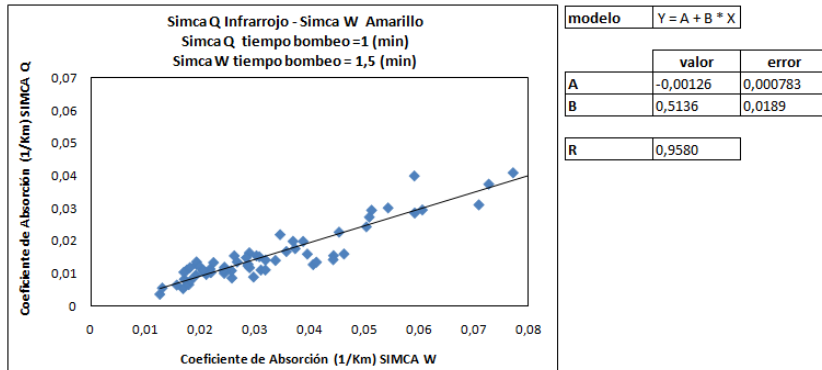
- Serie de tiempo 17 de Febrero, 2009. Simca Q: tiempo de bombeo 1 minutos, tamaño poro 0,2 micrones. Simca W: tiempo de bombeo 1,5 minutos, tamaño poro 0,2 micrones.



modelo		Y = A + B * X	
	valor	error	
A	-0,00228	0,00082	
B	0,7247	0,0267	
R	0,95808		



modelo		Y = A + B * X	
	valor	error	
A	0,000206	0,000564	
B	0,7171	0,0201	
R	0,9750		



Anexo N°3. Series de tiempo para analizar la dependencia con el poro del filtro

Se muestran los gráficos para el coeficiente de absorción calculado en la longitud de onda amarilla. El detalle de la serie de datos se encuentra en la tabla N°1.

- Serie de tiempo 22 de Febrero, 2009. Simca Q: tiempo de bombeo 1 minutos, tamaño poro 0,2 micrones. Simca W: tiempo de bombeo 1 minuto, tamaño poro 0,4 micrones.

