

### Rafael Correa D.

Universidad Tecnológica Metropolitana  
*rcorrea@utem.cl*  
Dr. en Computación Avanzada y  
Sistemas Inteligentes, Universidad  
de Granada, España  
Coordinador Docente del Departamento  
de Física UTEM

### Cecilia Ríos R.

*crios@utem.cl*  
Licenciada y Profesora de Estado en  
Física y Matemática, USACH  
Magíster en Contaminación y Medio  
Ambiente, Universidad de Jaume I de  
Castellón, España  
Directora de Departamento de Física,  
UTEM

### Javier Wachter Ch.

Laboratorio de Medioambiente,  
Departamento de Física  
Universidad Tecnológica Metropolitana

### Patricio Pacheco H.

Laboratorio de Medioambiente,  
Departamento de Física  
Universidad Tecnológica Metropolitana

# MONITOREO EXPERIMENTAL DE LA CALIDAD DEL AIRE EN LA REGIÓN METROPOLITANA

## RESUMEN

En el presente trabajo se entrega una metodología normada de monitoreo de la calidad del aire en la Región Metropolitana (RM) la que puede ser implementada en otras regiones del país, donde los contaminantes atmosféricos son un riesgo para la salud y la calidad de vida de la población. Esta metodología aplica procedimientos normados desde la toma de muestras de aerosoles en distintas zonas de la RM, el análisis experimental avanzado para determinar la presencia de material particulado ( $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ ) y las concentraciones elementales de gases hasta el modelamiento funcional predictivo en condiciones ambientales, por lo que su implementación considera variables de estacionalidad en cada zona monitoreada.

Palabras claves: **Monitoreo, Análisis, Modelamiento, Aerosoles.**

## ABSTRACT

In this paper a methodology regulated monitoring air quality in the Region Metropolitana (RM) which can be implemented in other regions of the country where air pollutants are a risk to the health and quality of life comes population. This methodology applies regulated procedures from sampling of aerosols in different areas of the RM, the advanced experimental analysis to determine the presence of particulate matter ( $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ ) and elemental concentrations of gases to functional predictive modeling in environmental conditions, so its implementation considers seasonality variables monitored in each area.

Keywords: **Monitoring, Analysis, Modeling, Aerosols.**

## I.- INTRODUCCIÓN

El tema de la calidad del aire constituye una preocupación permanente para gran parte de la población de diversas regiones del país y en particular donde se aprecian síntomas evidentes de contaminación atmosférica en forma constante, casi sin variabilidad estacional. Esta preocupación es válida ya que afecta la calidad de vida de millones de personas y en particular a la salud de la población. Si bien existen instancias fiscalizadoras con amplias atribuciones que tienen por obligación velar para evitar que esta situación empeore, se constata que son débiles los conocimientos más profundos de las causas del evidente deterioro de la calidad del aire que respira la mayoría de los chilenos a lo largo del país y los impactos concretos que tiene en cada región. En esta línea se desarrolla en nuestro Departamento una investigación experimental que contempla el monitoreo del aire en diversas regiones, empezando por la RM, que tiene por objeto determinar cuantitativa y cualitativamente la presencia de material particulado  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y su composición elemental. Este análisis y estudio contempla diversas etapas que van desde la recopilación de muestras de aerosoles y sus análisis experimental con metodologías avanzadas como el estudio espectral PIXE (Particle Induced X Rays Emission) que se realiza en colaboración con el Centro de Física Experimental (CEFEX) de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. También se implementa el estudio con herramientas computacionales inteligentes, en particular, se analizan espectros PIXE con sistemas neuronales artificiales (SNA) que tienen por objeto avanzar en la automatización en la obtención de resultados, operando en línea y prácticamente en tiempo real.

## II.- LABORATORIO DE MEDIO AMBIENTE DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA UTEM

Se presenta el instrumental de medición de contaminantes atmosféricos, estación meteorológica, móvil de monitoreo y algunas aplicaciones. Este equipamiento está operativo en la Universidad Tecnológica Metropolitana. En la atmósfera urbana además de los gases contaminantes ( $NO_x$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $H_N C_M$ , etc.) existen partículas en suspensión (Waggoner *et al*, 1981; Hinos, 1982). La contaminación por material particulado (Romo, 1990; Rojas *et al*, 1990) es importante por las siguientes razones:

- a) Penetran en el sistema respiratorio con mayor efectividad que los contaminantes gaseosos (Dockery *et al*, 1993).
- b) Aumentan la toxicidad de otros contaminantes (Dockery *et al*, 1993).
- c) Disminuye la visibilidad atmosférica (Middleton, 1963; Mc.Cartney, 1976).
- d) Existe formación de estas partículas a partir de algunos contaminantes gaseosos (bruma fotoquímica).

El material particulado suspendido en el ambiente (aerosol) reviste un grave peligro para la vida en la ciudad, sobre todo las partículas de diámetro entre  $0,5 (\mu m)$  y  $5 (\mu m)$ . Por lo anterior es comprensible la urgencia por abordar el problema, siendo un aporte en esta línea la caracterización gravimétrica (masa total del material particulado) y multielemental (compuestos químicos presentes (Crutzen, 1986)) del material inhalable en suspensión. En 1987 en E.E.U.U., la Environmental Protection Agency (EPA) promulgó un nuevo tamaño máximo para el material particulado, éste fue de  $2.5 (\mu m)$  de diámetro,  $PM_{2.5}$ . Estos nuevos estándares limitan la concentración  $PM_{2.5}$  hasta  $65 (\mu gr)$  por cada metro cúbico en una colección de 24 hrs. Consecuente con esta línea de interés esta

implementada en la Universidad Tecnológica Metropolitana (UTEM) una estación fija y móvil de monitoreo de contaminantes atmosféricos compuesta por:

- a) Un medidor de óxidos de nitrógeno, NO<sub>x</sub> ;
- b) Un medidor de amoníaco, NH<sub>3</sub>; c) Un medidor de ozono, O<sub>3</sub>.; d) Medidores de material particulado (PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>) ; e) Una estación meteorológica completa (presión, temperatura, humedad, radiación solar, velocidad y dirección del viento); f) Un Data-logger, que es un equipo que administra la información obtenida con los medidores; a), b), c) y e).

El sistema de medición, además de material particulado, permite medir óxidos de nitrógeno, amoníaco, ozono troposférico y las variables meteorológicas fundamentales. El óxido de Nitrógeno, NO<sub>x</sub>, se produce en los procesos de combustión que ocurren en presencia del aire. Los vehículos motorizados son una de las fuentes más importantes, por ejemplo de NO y de NO<sub>2</sub>, éste último es de olor desagradable y provoca desde irritación moderada, pasando por una congestión pulmonar grave y puede causar incluso la muerte (Informe Final,1985; William, 1989;Oyola, 1992). La radiación solar que actúa sobre esta bruma fotoquímica (Bertil, 1979) es la responsable de iniciar el proceso de disociación molecular de los óxidos de Nitrógeno siendo un subproducto de este proceso, el ozono a nivel de suelo. La dinámica Físico-Química de generación de ozono es muy compleja e inestable (la vida media de éste ozono es extremadamente baja, milésimas de segundos), pero implica una presencia continua en promedio de disociación molecular. Sus efectos en la salud humana son detrimento en la actividad respiratoria y daño a los vegetales (EEUU, Suecia, Holanda han realizado estudios de perjuicio agrícola superando los mil millones de dólares, en Chile se desconoce el daño). Finalmente, el amoníaco siendo una sustancia ácida, produce efectos perjudiciales en la salud humana y en los vegetales.

### Equipo de medición de material particulado PM<sub>10</sub>

Los diagramas siguientes, Figura 1 (a,b) son representaciones esquemáticas del medidor de material particulado Model 1200 / VFC HVPM<sub>10</sub> Sampler (para efecto de abreviar su designación se le mencionará solamente como PM<sub>10</sub>), indicándose sus partes principales

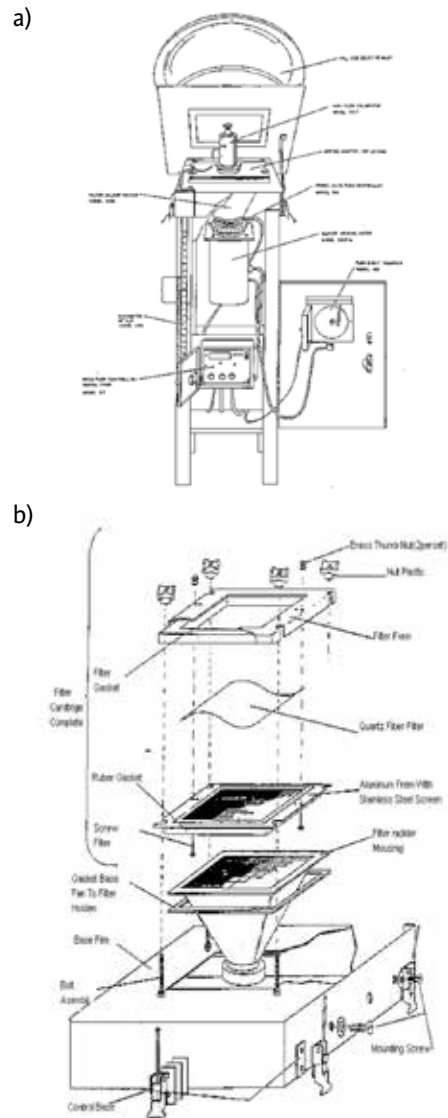


FIGURA 1. A) DIAGRAMA DEL MEDIDOR DE MATERIAL PARTICULADO DE ALTO VOLUMEN.(B) ESQUEMA DE DISPOSICIÓN DEL FILTRO DE FIBRA DE CUARZO.

## Metodología de la medición

Una parte básica para la puesta a punto de cualquier instrumento de medición son las condiciones iniciales que permiten que el equipo mida según los rangos definidos, lo que se denomina “técnica de calibración”. A modo de ilustración se señala el procedimiento para el medidor de alto volumen PM10. Es esencial, que se satisfaga la denominada “recta de calibración” que se obtiene confrontando:

$$\sqrt{\frac{\Delta H_2O * T_a}{P_a}} (K^{1/2}) = m * Q_a + b$$

donde  $\Delta H_2O$  es el diferencial de presión en el orificio de calibración medido en pulgadas de agua,  $T_a$  es la temperatura ambiente medida en Kelvin,  $P_a$  es la presión barométrica medida en milímetros de Hg y  $Q_a$  es el caudal del motor de aspirado medido en  $m^3 / \text{min}$ . Aplicando un buen programa de ajuste de curvas determinamos que la mejor función de tendencia de valores es la línea recta con parámetros:

$$b = -0.01851 (K^{1/2}), \quad m = 0.96162 (K^{1/2} \text{ min}/m^3)$$

donde  $b$  y  $m$ , indican el intercepto y la pendiente de la relación para el orificio de calibración; satisfaciéndose estas condiciones el instrumento está en su nivel de máxima eficiencia. Otro aspecto importante es el filtro a utilizar, sugiriéndose el filtro de fibra de cuarzo. Para el caso de las actividades desarrolladas se emplea un filtro plástico de acrilonitrilo - butadieno - estireno, el cual debe someterse a un tratamiento previo y posterior a la medición de masa, en condiciones similares de presión, temperatura y humedad.

El medidor se ubica en un patio de la Universidad Tecnológica Metropolitana, en la ciudad de Santiago comuna de Macul. Se realizan

mediciones en funcionamiento continuo de 24 hrs. según indicada la Tabla 1, junto con los valores de presión y temperatura usados para el cálculo de la concentración

TABLA 1. RESULTADOS DE MEDICIONES EN LA SEDE MACUL DE LA UTEM

Hora + 24 hrs.	Fecha (días de Julio)	Nº de Filtro	r ( $\mu\text{gr} / \text{m}^3$ )	$P_a$ (mm de Hg)	$T_a$ (°C)
10:00 AM	17 - 18	7959	155.06	760	13
10:36 AM	21 - 22	7594	184.30	760	13
15:14 PM	23 - 24	7593	124.15	760	9.5
10:00 AM	25 - 26	7592	135.98	760	9.5

La Tabla 1 contiene los valores de concentración de material particulado de  $10 \mu\text{m}$  de diámetro, según las fechas señaladas, que se depositan sobre el filtro después de 24 horas de funcionamiento ininterrumpido del motor de aspirado a las presiones y temperaturas ambiente promedio, indicadas en las dos últimas columnas. Para efecto de comparación de las mediciones se usa de referencia un Medidor de Material Particulado de Alto Volumen administrado por el SESMA de la Región Metropolitana (Santiago de Chile) el que está calibrado y opera según las normas EPA y que se ubica en una zona geográfica urbana próxima (menos de un kilómetro) al instrumento de prueba.

Las mediciones realizados por el instrumento de prueba están en el orden de las medidas por el usado de patrón, según muestra la Tabla 2 :

TABLA 2. ERROR ABSOLUTO (EA) Y ERROR RELATIVO (ER) ENTRE RESULTADOS OBTENIDOS POR LABORATORIO DE MEDIOAMBIENTE UTEM Y EL SESMA DE MATERIAL PM10

UTEM ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	SESMA ( Estación Nº 18) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	EA ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	%ER
155	178	- 23	- 13
184	169	+ 15	+ 9
124	130	- 6	- 5
136	124	+ 12	+ 10

Esto confirma la metodología usada para medir y que la técnica de calibración es la adecuada. Se han realizado mediciones en terreno de los niveles de concentración en gramos sobre metros cúbicos de material particulado de 10  $\mu\text{m}$  de diámetro depositado sobre filtros tratados en determinadas condiciones de contorno los que han sido contrastados, con diferencias despreciables, con los valores obtenidos con mediciones realizadas - durante los mismos períodos y similares condiciones - por un medidor calibrado y normado administrado por el SESMA.

**Medidor de material particulado de 2.5 y 10  $\mu\text{m}$  en tiempo continuo.**

Las partículas de diámetro entre 0,5 ( $\mu\text{m}$ ) y 5 ( $\mu\text{m}$ ) tienden a ser retenidas (acumuladas) por los pulmones cuando son inhaladas y luego sus elementos tóxicos son absorbidos e ingresando a la sangre. Las partículas mayores de 45 ( $\mu\text{m}$ )

) no traspasan la zona ciliar de la nariz y son reexpelidas rápidamente, las menores de 0,1 ( $\mu\text{m}$ ), ultrafinas, no están muy estudiadas pero al parecer son también reexpelidas. Estudios recientes buscan obtener relaciones entre los efectos en salud a nivel respiratorio y cardiovascular por exposición aguda a concentraciones de 5 tamaños de material particulado fino y 2 tamaños de material particulado ultra fino (Mills *et al*, 2009)

Es importante la caracterización gravimétrica (masa total del material particulado) y multielemental (compuestos químicos presentes) del material inhalable en suspensión según los nuevos estándares que limitan la concentración del  $\text{PM}_{2.5}$  hasta 65 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) por cada metro cúbico en una colección de 24 hrs. Consecuente con esta línea de interés es que esta implementada en la Universidad Tecnológica Metropolitana (UTEM) una estación fija y móvil de monitoreo de material particulado.

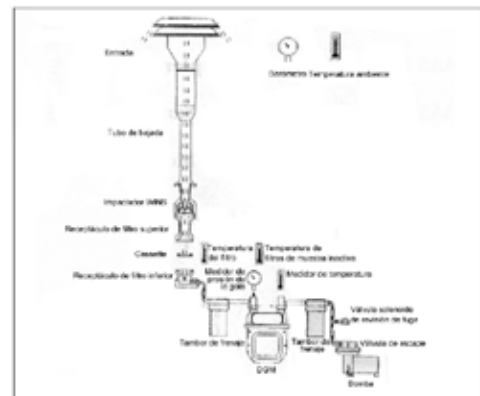


FIGURA 2. DOS RAAS2.5-100, DE LOS CUALES UNO ES DE LA UTEM, MONITOREANDO AIRE DE ZONA DE CONTROL. EL ESQUEMA REPRESENTA AL COLECTOR RASS2.5 – 100 (ANDERSEN INSTRUMENTS, INC), PARA MATERIAL PARTICULADO RESPIRABLE O INHALABLE.

## Estación de monitoreo móvil para medición de contaminantes atmosféricos

La estación de monitoreo móvil dispone de equipos para medición de material particulado de 2.5 y 10.0  $\mu\text{m}$ , medidores de contaminantes gaseosos, estación meteorológica, unidad de registro y almacenamiento de datos. Su característica más destacable es su polifuncionalidad y su traslado al lugar de los eventos.



FIGURA 3. ESTACIÓN DE MONITOREO MÓVIL, INTERIOR PLANTA DIESEL Y EN TERRENOS DE CURACAVÍ.

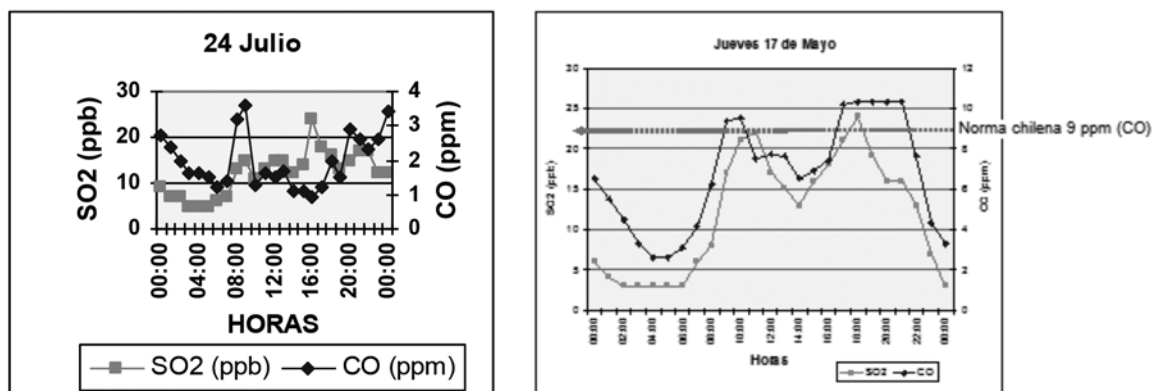


FIGURA 4. EL PRIMER GRAFICO REPRESENTA LA CONCENTRACIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO (CO) Y DIÓXIDO DE AZUFRE ( $\text{SO}_2$ ) EN ZONA URBANA, EN EL PERÍODO MONITOREADO PARA UN DÍA. EL SEGUNDO ES LA CONCENTRACIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO (CO) Y DIÓXIDO DE AZUFRE ( $\text{SO}_2$ ) EN UNA PLANTA DIESEL 3.

### **Puesta a punto y calibración de medidores de contaminantes atmosféricos gaseosos y variables meteorológicas, con sistema de transmisión de datos a distancia.**

Se dispone de medidores, calibrados, de contaminantes atmosféricos (NOX, O<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>) y variables meteorológicas (dirección y velocidad del viento, temperatura, presión atmosférica, radiación solar y humedad relativa). Un sistema de recepción y transmisión de datos a distancia permite la medición remota. La comparación de las mediciones con instrumentos similares administrados por el SESMA de Santiago de Chile y normados según EPA, exhibe buen acuerdo. Estas características permiten abordar los aspectos teóricos y experimentales de la contaminación atmosférica en forma rigurosa. La contribución específica de las fuentes, en general, depende de la ubicación, intensidad relativa de cada actividad contaminante, mecanismos de transporte, dispersión y condiciones meteorológicas (Wolf, 1993).

Dado el rango amplio de gases traza susceptibles de estudios y con fuertes implicancias en la actividad de las personas (Bolin, 1983; Intendencia R.M., 1989) se investigan las capacidades de los instrumentos en la medición de Ozono, el Monóxido de Nitrógeno, el Dióxido de Nitrógeno y el Amoníaco comparando los valores medidos con las de instrumentos normados y calibrados según EPA y que forman parte del instrumental del SESMA. Al estar acreditada la metodología de medición con los equipos se hacen registros de medición en zonas de interés contando, además, con el control de las variables climáticas de: Presión atmosférica, Velocidad y Dirección del viento, Humedad relativa, Radiación solar, Temperatura, los que permiten cuantificar localmente, en forma prolija, la incidencia en los organismos. Se dispone de un sistema de transmisión de

datos a distancia que consiste de una unidad LOGGER de administración de datos, de un MODEM interno (tarjeta al interior del PC), un MODEM externo (equipo adosado al exterior del LOGGER) y una línea telefónica a través de la cual se emiten y reciben los datos. Equipo de medición de gases

A continuación se presentan en sus características principales los medidores de contaminantes atmosféricos, la estación meteorológica y los modems.

a) Analizador de Ozono, que utiliza fotometría ultravioleta, OZ2000 de la serie Seres 2000 con sistema modular (16 Bit, 220V/50Hz, 4-20mA).

b) Analizador de Óxidos de Nitrógeno en aire ambiente NO- NOX 2000 de la serie Seres 2000. El principio de medición está basado en una reacción química entre el ozono (O<sub>3</sub>) y el NO. Un fotomultiplicador mide la intensidad de la luz emitida, en una longitud de onda ubicada en el rojo (1000nm).

c) Analizador de amoníaco NH<sub>3</sub>2000, de la serie Seres 2000 (220V/50Hz, 4-20mA).

d) El rack de análisis de **variables meteorológicas**, consiste de:

-1 taquió-anemómetro (DNA 501) ; 1 gonio anemómetro (DNA 510) ; 1 Termo higrómetro (DNA 533); 1 radiómetro (DPA 560) ; 1 barómetro (DQA 201)

(24 V (AC), 4-20mA).

e) Un sistema de adquisición y transmisión de datos, DATA 2000, de la serie Seres 2000. La unidad de control y monitoreo es automática, esto asegura independencia de las unidades de análisis. Funciones:

Scanear de datos ; Indicador de señales con problemas ; Transmisión a un PC de los datos almacenados (1.200, 220V/50Hz, 4-20 mA).

Para hacer lo anterior el analizador usa com-

puertas electrónicas analógicas y lógicas para la adquisición y transmisión de los parámetros y compuertas de interfase ( entrada/salida), para el dialogo entre estas compuertas, que depende de las órdenes transmitidas o recibidas.

### Características de los Modem

#### Modem Interno:

-Fax Modem de 33.600 Baudios, con respuesta automática, recibe desde el Data Logger a 1.200 Baudios

-Bits de datos: 8 ; Paridad: ninguna ; Bits de parada: 1 ;Control de flujo: ninguno.

Trabaja con el voltaje del computador (220), tiene entrada ISA en la placa madre del computador, la tarjeta tiene dos entradas, una para la línea telefónica y la otra para el auricular. El

cable de teléfono transmite a 14.400 Baudios y la tarjeta recibe a 1.200 Baudios (depende del Logger).

#### Modem Externo:

-Fax modem externo de 1.200 Baudios, trabaja con un transformador de 9V y50Hz. Transmite a 1.200 Baudios., se conecta a la puerta Modem del Data Logger. Sirve como puente entre el Data Logger (remoto) y el PC y requiere de línea telefónica.

-Bits datos: 8 ;Paridad: ninguna ; Bits parada: 1;Control de flujo: ninguno.

### Montaje de los equipos

A continuación el esquema de bloques, de los equipos completos de contaminantes atmosféricos y estación meteorológica.



FIGURA 5. ANALIZADORES DE GASES Y ESTACIÓN METEOROLÓGICA.



## Metodología de la medición

Los equipos analizadores de ozono, óxidos de nitrógeno y amoníaco, han sido calibrados para su uso posterior, de acuerdo a las normas de la EPA, mediante un calibrador multipunto y con balones de gases patrón adecuados. Los datos son comparados con los del SESMA, al igual que las variables meteorológicas.

Los analizadores están instalados en una dependencia especialmente acondicionada (presión, temperatura y humedad controlada) y las muestras se toman con mangueras de características técnicas adecuadas, que por un extremo acceden a las muestras y por el otro se conectan a los equipos. La estación meteorológica queda ubicada al medio ambiente externo y mediante cables se conecta, al igual que los analizadores, al Data Logger,

quien almacena los datos hasta por un lapso de 3 meses (en promedio) en forma continua, los cuales una vez descargados al PC, son borrados. La transmisión de datos, puede ser manual, esto es, con un PC portátil se extraen los datos, en cuyo caso no es necesario el Modem externo. Para bajar los datos usando el Modem externo, se necesitan dos líneas telefónicas: una para la transmisión del Data Logger pasando por el Modem externo y una para la recepción a distancia, pasando por el Modem interno.

Durante los periodos de prueba y ajuste se comparan las mediciones con los datos normados. Es fundamental estudiar cada una de las variables y sus interrelaciones.

A continuación se presentan algunos resultados respecto de la evolución anualizada de material particulado y de Monóxido de Nitrógeno

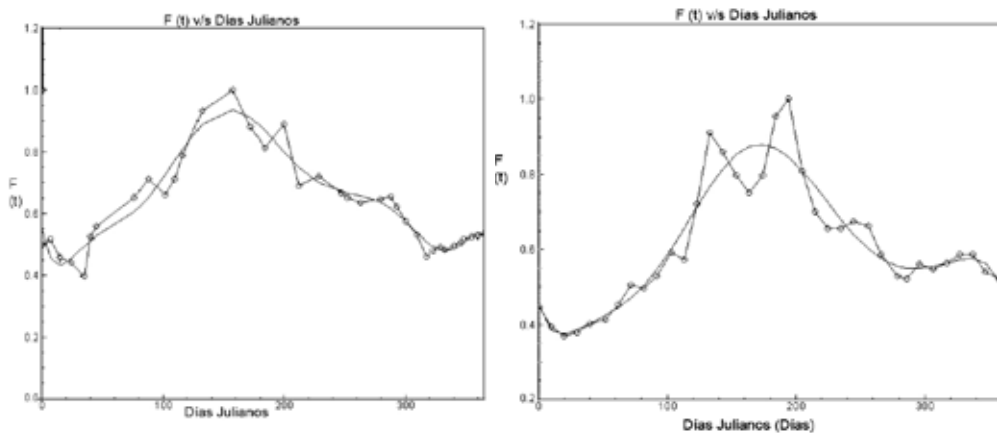


FIGURA 6. LOS GRÁFICOS PRESENTAN LA EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN NORMALIZADA DEL MATERIAL PARTICULADO PM10 Y DE MONÓXIDO DE NITRÓGENO RASTREADO DURANTE EL AÑO 2005.

Los datos obtenidos están dentro de los rangos esperados respecto de los equipos normados según EPA del SESMA, por lo que están en condiciones de realizar mediciones todo terreno.

### III.- ANÁLISIS DE AEROSOLES ATMOS-FÉRICOS CON LA METODOLOGÍA PIXE

La metodología del análisis PIXE (particle induced X ray emission) es poderosa, no destructiva y relativamente simple que puede ser usada para indentificar y cuantificar elementos traza que típicamente van del Al (Aluminio) al U (Uranio) (Johansson et.al., 1995). En la metodología por análisis PIXE se miden los rayos X que provienen del llenado de vacancias de capas internas de átomos que han sido excitados en la muestra, arrancandoseles un electrón, por medio de un bombardeo con partículas. Las energías de estos rayos X son característicos para cada elemento, lo que permite una cuantificación.

La excitación de los átomos en la muestra se produce incidiendo sobre ellos con una haz de partículas generado por el acelerador Van de Graaff KN 3750 de 3.7 MeV de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. Este acelerador permite generar los haces iónicos H+, D+, He+, Ne+, Ar+ y Xe+ siendo el haz de H+ el utilizado preferentemente para el análisis PIXE. En el montaje experimental un monitor de perfil del haz NEC modelo FP3 y un conjunto de direccionadores y colimadores permiten el control y monitoreo del haz a lo largo de la línea. Los blancos son adjuntados al soporte de blancos controlado por computador y es irradiado con un haz de protones de 2.0 MeV de 3 mm2 de sección eficaz. El haz después de pasar a través del blanco, es detenido por un copo de Faraday localizado a 0.5 m detrás de la posición del blanco. Corrientes típicas del haz de protones estan entre 5 nA y 20 nA. Los rayos-X emitidos por las muestras son recogidos por un detector de Si(Li) criogénico CANBERRA modelo 7300 que tiene una resolución de 220 ev FWHM a 5.9 keV. Los pulsos son analizados con circuitería electrónica apropiada y colectadas por un Analizador Multicanal ORTEC modelo Trump-8K. El espectro de PIXE almacenado,

conteniendo los rayos X característicos más un fondo de tipo Bremsstrahlung son analizados con los programas Axil (Van Espen et.al., 1986) y Gupix (Campbell et al. 2000) obteniendo el área neta de todos los elementos detectados en la muestra. Para verificar la homogeneidad de las concentraciones en la muestra, varios espectros son usualmente analizados en diferentes lugares de cada blanco. Siguiendo la metodología estandar de PIXE las concentraciones elementales son calculadas a partir de las intensidades de los rayos-X, carga acumulada y densidad de masa de las muestras. La sensibilidad del sistema de detección es determinada por la irradiación, bajo similares condiciones, de un set de muestras certificadas provistas por Micromatter. Muestras certificadas de Al, SiO, CuS, KCl, CaF2, Cr, Fe, ZnTe y CdSe se utilizan para obtener la curva de eficiencia del sistema expresada por unidades de carga y por unidad de densidad de masa superficial en la región de interés en energía, es decir 2-10 keV. La función que ajusta esta curva de eficiencia se obtiene de las muestras estándares a través de la ecuación:

$$J_l = J(E_{k_i}^l) = \frac{I_{st}^l(E_{k_i})}{Q^l m_{st}^l}$$

donde  $I_{st}^l$  representa el número de cuentas en el peak  $K_{\alpha}$ .  $Q^l$  es la carga colectada en el copa de Faraday y  $m$  es la masa por unidad de área. Una típica función de ajuste de sensibilidad con estándares pertenecientes al laboratorio se muestra en la Figura 8 como ejemplo.

La concentración de un elemento  $Z, C_z$ , definido como el cuociente entre la masa elemental y la masa total de la muestra, fue calculada usando la ecuación:

$$C_z = \frac{I_z(E_{k_i})}{M Q J(E_{k_i})}$$

donde  $I_z$ ,  $Q$  y  $M$  tienen los mismos significados anteriores pero ahora en referencia a las muestras en estudio y no estándares.

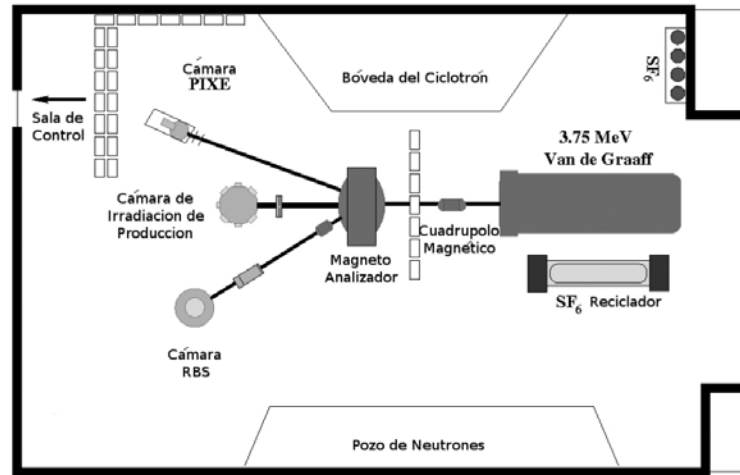


FIGURA 7. DIBUJO ESQUEMÁTICO DEL ACELERADOR VAN DE GRAAFF Y LAS LÍNEAS DE HACES PARA EXPERIMENTOS.

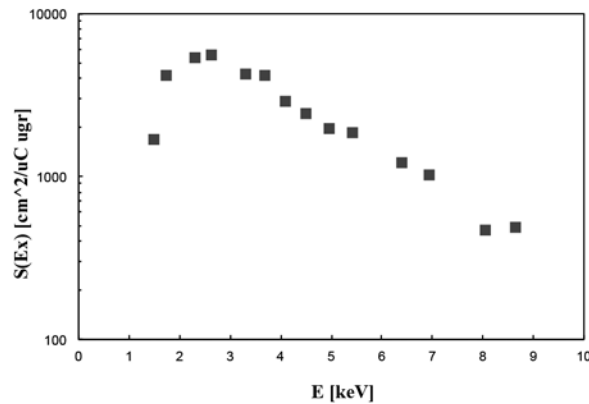


FIGURA 8. CURVA DE SENSIBILIDAD DEL SISTEMA DE DETECCIÓN DETERMINADO CON MUESTRAS ESTÁNDARES.

En este laboratorio la técnica PIXE a sido extensamente utilizada para el análisis de elementos traza de polución atmosférica, caracterización de muestras de obsidias de diferentes fuentes de sitios en Chile (Seelenfreund et.al., 2002, Dinator et.al., 2002) y en muestras geológicas, médicas y biológicas (IAEA, 2001). Como un ejemplo, en un reciente estudio de bioacumulación de metales en peces (*Cyprinus Carpio*) muestras de músculos, branquias e hígado fueron analizadas (Chesta et.al., 2003). Todas las muestras fueron idénticamente tratadas por un proceso de digestión usando  $\text{HNO}_3$ , para obtener una solución homogénea. Una

cantidad controlada de cada solución fue depositada en una película delgada de kaptan obteniendo blancos delgados como se requiere para aplicar la técnica PIXE. Un espectro típico, correspondiente a una muestra de hígado se muestra en la Fig. 2. Un estudio mediante análisis PIXE de aerosoles recolectados en la Antártica esta siendo finalizado (Prendez, Donoso, 2010). En la Figura 9 se muestra un ajuste realizado con el programa GUPIX en una muestra de aerosol proveniente de la antártica. El resultado del ajuste arroja la concentración de elementos en la muestra.

Con el fin de mejorar la eficiencia del análisis PIXE de un gran número de muestras similares, la aplicación de redes neuronales artificiales (RNA) también ha sido recientemente publicada (Correa et.al., 2006).

En la actualidad una nueva cámara construída por CINEL-Strumenti Scientifici está siendo instalada, la cual esta diseñada para el análisis automático de 30 muestras sujetas a una rueda dirigida remotamente por un computador de adquisición.

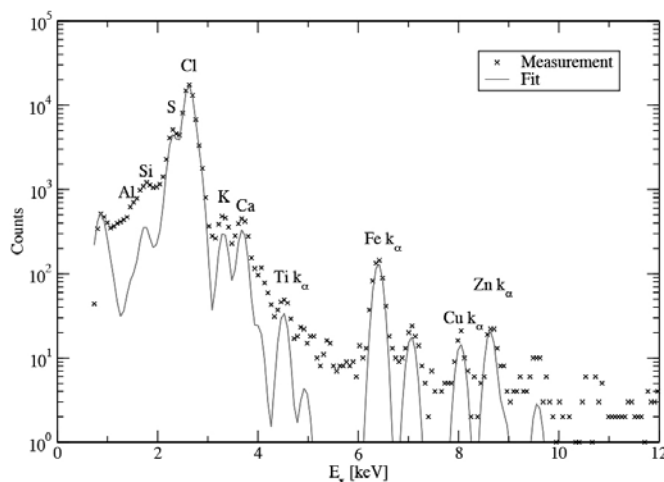


FIGURA 9. AJUSTE DEL ESPECTRO DE RAYOS-X EN UN ANÁLISIS PIXE DE UNA MUESTRA DE AEROSOL ANTÁRTICO. EL AJUSTE SE REALIZÓ CON EL PROGRAMA GUPIX.

#### IV.- Determinación de concentraciones elementales en muestras de aerosoles con redes neuronales artificiales (RNA)

En el Departamento de Física de la UTEM se implementa el estudio de aplicaciones de RNA al análisis espectral y en particular en la determinación de concentraciones elementales de espectros PIXE obtenidos de muestras orgánicas (Correa et.al. 2006) y de aerosoles atmosféricos (Dinator et.al. 2007).

Las redes neuronales deben comprenderse como dispositivos de la ingeniería que se construyen inspiradas en funciones del cerebro humano y que son capaces de realizar alguna

función relacionada con el aprendizaje, representación del conocimiento y generalización de lo aprendido. Las RNA se aplican para la solución de problemas que presentan alta no linealidad, donde las metodologías algorítmicas y secuenciales demandan mayor tiempo y resultan ser más costosas. En esta línea, las RNA constituyen una metodología computacional que permite avanzar en la automatización de solución de problemas complejos.

En el diseño de una RN existen tres instantes fundamentales orientados a resolver determinado problema y consisten que en primera instancia debe definirse la topología de la red a utilizar, luego determinar el tipo de

entrenamiento y finalmente implementar un mecanismo de test o verificación de la RNA entrenada.

Para la determinación de concentraciones elementales en espectros PIXE con RNA se emplearon redes de propagación hacia adelante (FF.NN.) entrenadas con el algoritmo de retro propagación del error, el cual es utilizado en forma frecuente en este tipo de redes. Este algoritmo contempla un entrenamiento supervisado, o con maestro, donde el conjunto de entrenamiento se conforma por pares etiquetados (entrada; salida) y mediante un proceso computacional de cotejo iterativo se produce una corrección del error entre el valor de la salida esperada y la respuesta que entrega la red. Este proceso se repite hasta que el valor de una función objetivo, que en

este caso constituye el error cuadrático medio, alcance un mínimo que indica que la red logra el nivel de aprendizaje suficiente, o esperado.

Las estructura de la FF.NN. empleadas en nuestras aplicaciones se componen de tres capas una de entrada( con  $x_i$  neuronas), una oculta (con  $h_L$  neuronas) y una de salida (con  $n_o$  neurona) (Figura 10). El conjunto  $(x_i, h_L, n_o)$  se define en relación al problema que se está resolviendo y considerando el número total de ejemplos disponibles tanto para el entrenamiento como para el test, en nuestras aplicaciones en estudio de espectros PIXE se consideró  $(i = 5, L = 5, n_o = 1)$ .

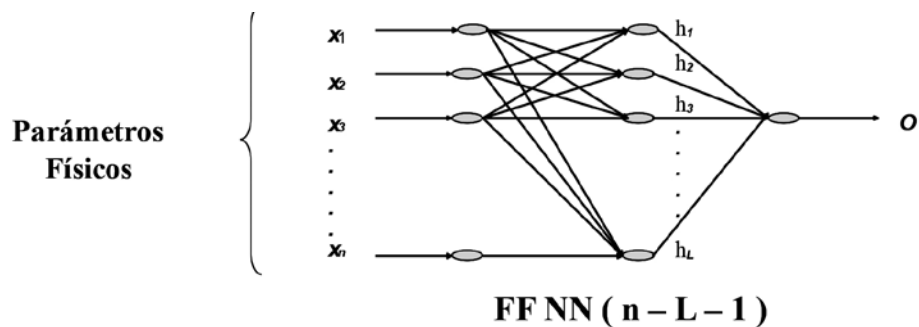


FIGURA 10. RNA DE PROPAGACIÓN HACIA DELANTE (FF.NN.), CON N - ENTRADAS, L - NEURONAS OCULTAS Y UNA SALIDA

En el proceso de entrenamiento se determinan los valores de las conexiones (pesos) entre las neuronas de una capa con las de la capa siguiente, y estos valores se recuperan cuando la red debe entrega respuesta ante ejemplos diferentes a los utilizados en el conjunto de entrenamiento.

En la Figura 11 se ilustra la relación de las entradas a las RNAs con diferentes momentos del

procedimiento experimental PIXE, y como se puede ver, solo una entrada constituye un dato espectral directo y las otras son antecedentes experimentales disponibles antes de conocer el espectro. Es decir la RNA entrenada debe identificar los elementos de interés en el espectro y obtener el número de cuentas bajo la respectiva línea y luego determinar las concentraciones elementales en línea y tiempo real.

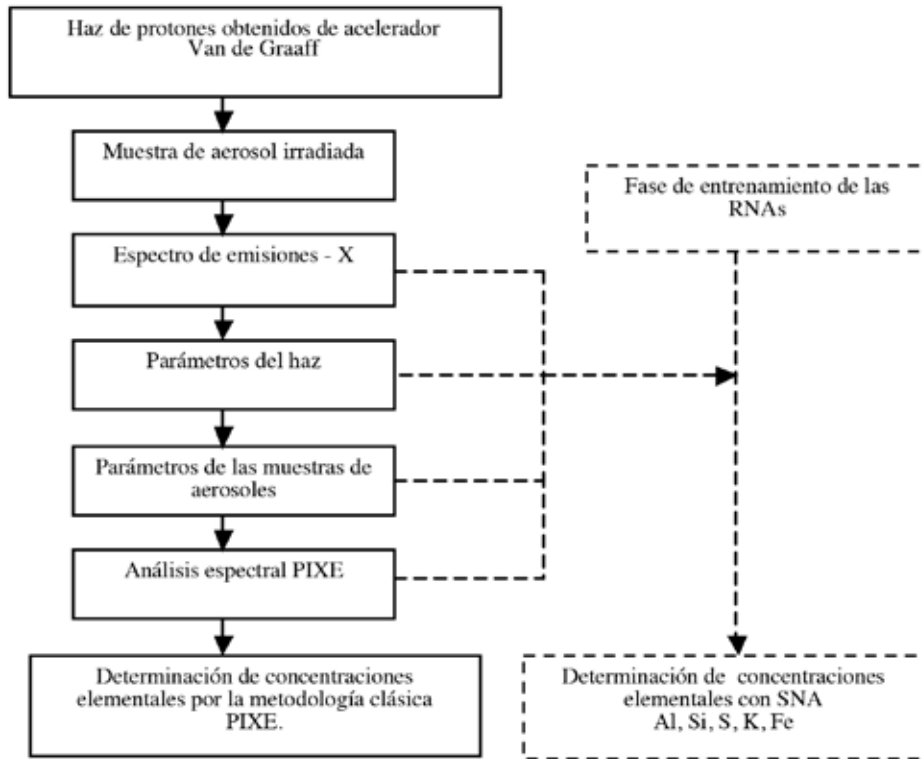


FIGURA 11. ESQUEMA DE PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y SU RELACIÓN CON LAS RNAs PARA DETERMINAR LAS CONCENTRACIONES DE LOS ELEMENTOS INVESTIGADOS MUESTRAS DE AEROSOLEs.

Con el objeto de mejorar los resultados obtenidos por las RNA se diseñaron sistemas neuronales artificiales (SNA) que están constituidos por un número determinado de redes (en nuestro caso 5) que operan en paralelo y que han sido entrenadas en forma independiente. El SNA obtiene las respuestas de cada red y las combina mediante algún procedimiento establecido en un sistema de decisión y entrega su respuesta a la consulta realizada. En los experimentos con aerosoles se construyó un SNA para cada

elemento de interés y cada sistema opera en paralelo y en forma independiente.

En la Tabla 3 se observa una comparación entre los valores de las concentraciones elementales de un conjunto de muestras de aerosoles tomadas en la ciudad de Santiago, determinadas por la metodología experimental Cexp y por los SNA Cnn. Estas muestras son las seleccionadas para el conjunto de test, es decir, no conocidas previamente por los SNA.

**TABLA 3.** COMPARACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES ELEMENTALES DETERMINADAS POR LOS SNA,  $C_{NN}$ , Y LAS EXPERIMENTALES - ESPERADAS,  $C_{Exp}$ , EN EL CONJUNTO DE TEST.

Aluminio – Al		Silicio – Si		Azufre – S		Potasio - K		Hierro-Fe	
Cnn %	Cexp %	Cnn %	Cexp %	Cnn %	Cexp %	Cnn %	Cexp %	Cnn %	Cexp %
4.19E-02	4.90E-02	2.83E-01	2.52E-01	2.96E-02	3.30E-02	1.01E-02	0.80E-02	4.60E-02	3.80E-02
4.34E-02	3.80E-02	1.87E-01	1.69E-01	1.93E-02	1.90E-02	1.01E-02	0.60E-02	2.90E-02	2.50E-02
3.92E-02	2.50E-02	1.27E-01	1.35E-01	1.33E-02	1.60E-02	9.50E-03	9.00E-03	4.14E-02	4.70E-02
1.55E-02	2.0E-02	1.11E-01	1.24E-01	1.11E-02	1.30E-02	0.74E-02	1.10E-02	5.13E-02	7.80E-02
1,30E-03	1.80E-03	7.63E-02	6.91E-02	0.70E-03	1.00E-03	6.00E-04	5.00E-04	2.20E-03	1.70E-03
6.00E-04	7.00E-04	1.50E-03	1.30E-03	5.00E-04	3.00E-04	5.00E-04	6.00E-04	1.40E-03	1.30E-03
0.80E-03	1.20E-03	1.50E-03	1.20E-03	4.00E-04	4.00E-04	2.10E-03	2.00E-03	4.50E-03	7.70E-03

Los resultados muestran una fuerte relación estadística entre ambos conjuntos con un coeficiente de correlación  $r^2 = 0.97$  y constituyen una verificación de que los SNA han sido capaces de generalizar a partir de lo aprendido en el proceso de entrenamiento.

## V.- CONCLUSIONES

Considerando la importancia que tiene la contaminación atmosférica en la calidad de vida de la población y la relevancia que requiere la caracterización física de los aerosoles atmosféricos es que en el Departamento de Física de la UTEM se ha diseñado una propuesta de monitoreo del aire en la RM, que comprende en primer lugar ubicar determinados lugares representativos de las condiciones de vida de la mayoría de la población, en segundo lugar corresponde la respectivas tomas de muestras y luego se procede a su análisis experimental y cualitativo para establecer la presencia de materia particulado  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  y la composición elemental de las muestras. Esta metodología se podrá aplicar en otras regiones del país que sufren contaminación atmosférica severa.

## AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Física Experimental (CEFEX) de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, y en particular a su Director el Dr José Roberto Morales por su constante colaboración tanto en la parte experimental del proceso como en sus aspectos metodológicos y analíticos.

## REFERENCIAS

- [1] Bertil, N.(1979). *Applied Optics*. Vol.18, Number 20, pp.: 3457 - 3473.
- [2] Bolin, B., Cook, R.P.(1983). The major Biogeochemical cycles and their interactions. Nueva York: John Wiley and Sons.
- [3] Campbell, J. L. Teesdale, W. J. Maxwell, J. A. Nejedly Z.(2000) Nuclear Instrument and Method B 170, 193-204.
- [4] Correa, R., Chesta, M.A, Morales, J.R., Dinator, M.I., Requena I., Vila, I., 2006.. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 248, Issue 2, pp. 324-328
- [5] Crutzen, P.J., Graedel, T.E. (1986). *The role of atmospheric chemistry in Environment - Development Interactions*. Londres: Cambridge University Press.
- [6] M. Chesta, I. Vila, P. Auriol, J.R. Morales, M.I. Dinator, in: Symposium Latin American Section, American Nuclear Society, Santiago, Chile, 25-28 August 2003.
- [7] M.I. Dinator, R. Correa, I. Requena and J.R. Morales. Proceedings of the XI International Conference on PIXE and its Analytical Applications Puebla, Mexico, May 25-29,2007
- [8] M.I. Dinator, J.R. Morales, M. Chesta, S. Cancino, C. Sinclair, A. Seelenfreund, *Nucleotécnica* 22 (2002) 21.
- [9] Dockery, D.W., Arden Pope III, C., Xiping Xu, Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G. (1993). "An Correlation between air pollution and mortality in six city". *Journal of Medicine*, Vol. 329, N° 24, pp.: 1753 - 1754.
- [10] Horvath, H.(1981). "Atmospheric Visibility ". *Atmospheric Environment*, Vol.15, N°10/11, pp.:1785-1786.
- [11] Hinos, W.C. (1982). *Aerosol Technology*. Nueva York: John Wiley and Sons.
- [12] Informe Final.(1985). Contrato Servicio de Salud del Ambiente, Región Metropolitana, Universidad de Chile. "Estudio de Caracterizaciones Físicas y Químicas de Partículas en Suspensión en la Región Metropolitana", Santiago.
- [13] Intendencia R.M. (1989). "Universo de Fuentes Emisoras de Contaminación Atmosférica e Inventario Real de Emisiones para Santiago", Informe final, Santiago.
- [14] S.A. Johansson, J.L. Campbell, K.G. Malmqvist Particle Induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE) John Wiley & Sons Inc, New York (1995)
- [15] Loyola, P., Moreno, R.(1992). "Monitoreo y Evaluación de la Contaminación Atmosférica en la Región Metropolitana de Santiago de Chile", División de Investigación Atmosféricas, Informe Final.
- [16] Mc.Cartney, E.J.(1976). *Optics of the Atmosphere*. Nueva York: John Wiley and Sons.
- [17] Middleton, W.E.K.(1963). *Vision Through the Atmosphere*. Toronto: University of Toronto Press.
- [18] Mills NL, Donaldson K, Hadoke PW, Boon NA, MacNee W, Cassee FR, Sandström T, Blomberg A, Newby DE. (2009). Adverse cardiovascular effects of air pollution. *Nat Clin Pract Cardiovasc Med*. 2009 Jan;6(1):36-44. doi: 10.1038/ncpcardio1399. Epub 2008 Nov 25.



**[19] M. Prendez, H. Peralta, Nicolás Donoso.** ¿Es puro el aire de bahía Fildes, isla Rey Jorge, Antártica? Boletín Antártico Chileno. Publicado Dic 2010.

**[20] Rojas, C.M., Artaxo, P., Van Grieken, R.**(1990).”Aerosols in Santiago de Chile: A study using receptor Modeling with X-Ray Fluorescence and single particle analysis”. *Atmospheric Environment*, vol. 24B, N°2, pp.: 227-241.

**[21] Romo-Kroger, C.M.**(1990).”Elemental Analysis of Airbone Particulates in Chile”. *Enviromental Pollution*, 68, 161-170.

**[22] A. Seelenfreund, J. Miranda, M.I. Dinator, J.R. Morales, J. Radio-** anal. Nucl. Chem. 251 (2002) 15.

**[23] P. Van Espen, K. Janssens, I. Swenters,** AXIL X-ray Analysis Software. Canberra Packard, Benelux. Volume 1, Issue 1, November 1986, Pages 109-114

**[24] Waggoner, A. P. Weiss, R. E., Ahlquist, N.C., Covert, D. S., Will, S., Charlson, R. J.**(1981). “Optical Characteristic of Atmospheric Aerosols”. *Atmospheric Environment*, vol. 15, N° 10/11, pp.1981-1909.

**[25] William C., C.**(1989). “La Gestión del Planeta Tierra”. *Investigación y Ciencia*, N° 158, pp.: 13 – 21.

**[26] Wolf, R.S.** (Nov. / Dec.1993).”Multiflexed Visualization: Terrain Rendering and Magellan Data “. *Computers in Physics*, Vol. 7, N° 6, pp

**[27] Long Term Needs for Nuclear Data Development,** INDC(NDS)-428, IAEA, August 2001.

