



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTAD DE CIENCIAS

Grado en Química

Memoria del Trabajo de Fin de Grado

***Búsqueda de una herramienta sencilla para la detección
de eventos de nucleación de nanopartículas en aire***

***Búsqueda dunha ferramenta sinxela para a detección
de eventos de nucleación de nanopartículas en aire***

***Search for a simple tool for the detection of nucleation
events of nanoparticles in air***

Directora: Purificación López Mahía

Francisco José López Pérez

Curso: 2018/2019 – Convocatoria: *febrero*

AGRADECIMIENTOS

A día de hoy son muchas las personas que han hecho posible que pueda presentar este trabajo.

Mi directora del TFG, Puri, que se merece la mención más importante de todas. Sin ella, nada de lo realizado hubiera sido posible. Agradecer su dedicación, apoyo y paciencia, sobre todo mucha paciencia.

También dar las gracias a María Piñeiro por ayudarme en todo lo que he necesitado y a cada uno de los compañeros del IUMA.

Por último, mencionar a mis padres y a cada uno de mis amigos, que han estado ahí siempre que lo he necesitado y me han dado su apoyo.

Resumen/Resumo/Summary	1
1. INTRODUCCIÓN ACERCA DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO	7
1.1. Distribución por tamaños	10
1.2. Composición química	13
1.3. Efectos	15
1.4. Normativa	16
2. ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DEL ESTUDIO DE NANAOPARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS	19
3. OBJETIVOS	23
4. PARTE EXPERIMENTAL	27
4.1. Espectrómetro de partículas SMPS	29
4.2. Área de estudio y período de muestreo	34
4.3. Parámetros meteorológicos y de calidad del aire	35
5. RESULTADOS	37
5.1. Niveles y evolución de nanopartículas	39
5.2. Identificación de eventos de nucleación	43
6. CONCLUSIONES/CONCLUSIÓN/CONCLUSIONS	51
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
8. ANEXOS	65
8.1 Anexo I.....	67
8.2. Anexo II	70

Figura 1. Fuentes y crecimiento del tamaño de las partículas.....	9
Figura 2. Gráfica del número de partículas (línea azul continua) y la distribución de tamaño en masa (línea discontinua roja) que describe el aerosol.....	11
Figura 3. Relación entre compuestos orgánicos volátiles gases (SO ₂ , NH ₃), crecimiento de nanopartículas, clima y calidad del aire.....	13
Figura 4. Microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de material particulado atmosférico en suspensión.....	14
Figura 5. Forzamiento radiativo para el período 1750-2011 basado en compuestos emitidos.....	16
Figura 6. Esquema (a) y fotografía (b) del espectrómetro de partículas (SMPS).	29
Figura 7. Toma de muestra del SMPS.....	30
Figura 8. Instalación radiactiva, en su interior se encuentra el sistema <i>Scanning Mobility Particle Sizer</i> (SMPS).....	32
Figura 9. Esquema de la calibración de la distribución de tamaños de nanopartículas.....	33
Figura 10. Calibración del DMA con partículas de látex de 80 y 200 nm.....	33
Figura 11. Localización del punto de muestreo (43°20'10.56" N 8°21'07.45" O).	34
Figura 12. Periodo de muestreo de nanopartículas.....	35
Figura 13. Localización del Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA) y la estación de vigilancia en el Castrillón (Plaza Pablo Iglesias).....	36
Figura 14. Valores de la concentración (partículas/cm ³) de nanopartículas totales (N _{tot}).....	39
Figura 15. Distribución de las medianas diaria, horaria y mensual del número total de partículas.....	41
Figura 16. Distribución de la mediana horaria, semanal y mensual de las tres modas granulométricas.....	42
Figura 17. Ejemplo de evento de nucleación en abril de 2017.....	43
Figura 18. Valores de temperatura, humedad relativa, presión, radiación solar y concentración de SO ₂ en el punto de muestreo durante los meses de abril, mayo y junio 2017.....	46
Figura 19. Promedio por hora (normalizado) para N ₃₀₋₁₀₀ , N ₁₀₀₋₂₈₉ y CS.....	47
Figura 20. Promedio por hora (normalizado) para N ₁₀₋₃₀ y H ₂ SO ₄	47
Figura 21. Ejemplo de nucleación en dos días consecutivos de abril a las 12:00h	48
Figura 22. Ejemplo de nucleación en un día de mayo a las 12:00 h.....	49
Figura 23. Ejemplo de nucleación en un día de junio a las 12:00 h.....	49

Tabla 1. Valores límite de las partículas PM_{10} en condiciones ambientales para la protección de la salud.....	17
Tabla 2. Valores objetivo y límite de las partículas $PM_{2,5}$ en condiciones ambientales para la protección de la salud.....	17
Tabla 3. Umbrales de evaluación superior e inferior para PM_{10} y $PM_{2,5}$	18

AIM *Aerosol Instrument Manager*

CCN *Cloud Condensation Nuclei* (Núcleos de condensación de nubes)

CS *Condensation Sink* (Sumidero de condensación)

DMA *Differential Mobility Analyzer* (Analizador de movilidad diferencial)

EC *Elemental Carbon* (Carbono elemental)

HOMs *Highly oxygenated molecules* (Moléculas altamente oxigenadas)

IUMA Instituto Universitario de Medio Ambiente

LVOC *Low Volatility Organic Compounds* (Compuestos orgánicos de baja volatilidad)

OM *Organic Matter* (Materia orgánica)

REDMAAS Red española de DMA ambientales

SMPS *Scanning Mobility Particle Sizer* (Espectrómetro de partículas de barrido por movilidad)

UFPM *Ultrafine particle monitor* (Monitor de partículas ultrafinas)

WCPC *Water Condensation Particle Counter* (Contador de partículas por condensación con agua)

RESUMEN/RESUMO/SUMMARY

Palabras clave: nanopartículas atmosféricas, nucleación, eventos, espectrómetro de partículas de barrido por movilidad (SMPS)

Uno de los contaminantes atmosféricos más importantes es el material particulado atmosférico, denominado también aerosol, debido a su complejidad y variabilidad temporal y en sus propiedades físico-químicas. Una propiedad importante es el tamaño que define su comportamiento y además aporta información acerca de su origen.

El material particulado presente en la atmósfera tiene un rango de tamaños muy amplio, desde partículas de tamaños nanométricos hasta partículas de varias micras de diámetro aerodinámico. Dentro del cual se encuentran las nanopartículas atmosféricas, las cuales engloban dos modas granulométricas, la moda nucleación que comprende a las nanopartículas inferiores a los 30 nm y la moda Aitken que engloba a las partículas con diámetros comprendidos entre los 30 y los 100 nm.

El presente trabajo se centra en la búsqueda de una herramienta sencilla para la detección de eventos de nucleación de nanopartículas en aire, para ello se realiza un estudio de los niveles de nanopartículas atmosféricas en un área suburbana próxima a la ciudad de A Coruña, Liáns-Oleiros, en las instalaciones del Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA) durante el año 2017.

La medición se realiza con un espectrómetro de partículas de barrido por movilidad (SMPS, *Scanning Mobility Particle Sizer*) que mide la distribución de tamaño de partículas en el rango de diámetro entre 10,2 - 289 nm.

Posteriormente se realiza un tratamiento de los datos proporcionados para poder identificar varios eventos de nucleación durante los meses de primavera y principio de verano (meses de abril, mayo y junio) que se relacionan con parámetros meteorológicos y de calidad del aire.

Palabras clave: nanopartículas atmosféricas, nucleación, eventos, espectrómetro de partículas de varrido por mobilidade (SMPS)

Un dos contaminantes atmosféricos máis importantes é o material particulado atmosférico, denominado tamén aerosol, debido á súa complexidade e variabilidade temporal e nas súas propiedades físico-químicas. Unha propiedade importante é o tamaño que define o seu comportamento e ademais achega información acerca da súa orixe.

O material particulado presente na atmosfera ten un rango de tamaños moi amplo, desde partículas de tamaños nanométricos ata partículas de varias micras de diámetro aerodinámico. Dentro do cal se atopan as nanopartículas atmosféricas, as cales engloban dúas modas granulométricas, a moda nucleación que comprende ás nanopartículas inferiores aos 30 nm e a moda Sitken que engloba ás partículas con diámetros comprendidos entre os 30 e os 100 nm.

O presente traballo céntrase na procura dunha ferramenta sinxela para a detección de eventos de nucleación de nanopartículas en aire, para iso realízase un estudo dos niveis de nanopartículas atmosféricas nunha área suburbana próxima á cidade da Coruña, Liáns-Oleiros, nas instalacións do Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA) durante o ano 2017.

A medición realízase cun espectrómetro de partículas de varrido por mobilidade (SMPS, Scanning Mobility Particle Sizer) que mide a distribución de tamaño de partículas no rango de diámetro entre 10,2 - 289 nm.

Posteriormente realízase un tratamento dos datos proporcionados para poder identificar varios eventos de nucleación durante os meses de primavera e principio de verán (meses de abril, maio e xuño) que se relacionan con parámetros meteorolóxicos e de calidade do aire.

Keywords: atmospheric nanoparticles, nucleation, events, SMPS-Scanning Mobility Particle Sizer

One of the most important atmospheric pollutants is the atmospheric particulate material, also called aerosol, due to its complexity and temporal variability and in its physical-chemical properties. An important property is the size that defines its behavior and also provides information about its origin.

The particulate material present in the atmosphere has a very wide range of sizes, from particles of nanometric sizes to particles of several microns of aerodynamic diameter. Within which are the atmospheric nanoparticles, which encompass two granulometric modes, the nucleation mode comprising nanoparticles lower than 30 nm and the Aitken fashion that encompasses particles with diameters between 30 and 100 nm.

The present work focuses on the search for a simple tool for the detection of nucleation events of nanoparticles in air, for which a study of the atmospheric nanoparticle levels is made in a suburban area near the city of A Coruña, Liáns-Oleiros, at University Institute of Environment (IUMA) facilities during the year 2017.

The measurement is made with a mobility scanning particle spectrometer (SMPS), which measures the particle size distribution in the diameter range between 10.2 - 289 nm.

Subsequently, a treatment of the data provided is carried out in order to identify several nucleation events during the spring and early summer months (months of April, May and June) that are related to meteorological parameters and air quality.

1. INTRODUCCIÓN ACERCA DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

1. INTRODUCCIÓN ACERCA DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

El material particulado atmosférico es el conjunto de materia en estado sólido que se encuentra en suspensión en la atmósfera y forma parte del aerosol atmosférico, el cual engloba a todas las partículas sólidas o líquidas suspendidas en un medio gaseoso (Kulkarni et al. 2011). También, según su origen, las partículas pueden ser clasificadas en primarias y secundarias. Las primeras se emiten como tales a la atmósfera mientras que las secundarias se originan en el seno de la atmósfera por algún proceso de transformación.

A escala global el origen mayoritario de las partículas primarias son las fuentes naturales como océanos, mares y desiertos. En cambio, a escala local, el aporte antropogénico (tráfico, industria, etc...) es el que más influencia tiene en la presencia de partículas en el aire. Las partículas secundarias son aquellas que se originan en la atmósfera a partir de precursores gaseosos (COV, H_2SO_4 , NH_3 , entre otros); las moléculas de gas se agrupan y permanecen estables hasta que alcanzan un tamaño de aproximadamente 1,6 nm. Más allá de este tamaño, si la saturación gaseosa sigue siendo lo suficientemente alta, continúan formándose partículas (Figura 1). La formación de nuevas partículas se produce normalmente alrededor del mediodía con alta intensidad de radiación solar, alta concentración de gases precursores y baja concentración de aerosoles preexistentes (Pushpawela et al. 2018). Su vida media es muy corta ya que tienden a unirse rápidamente con otras partículas.

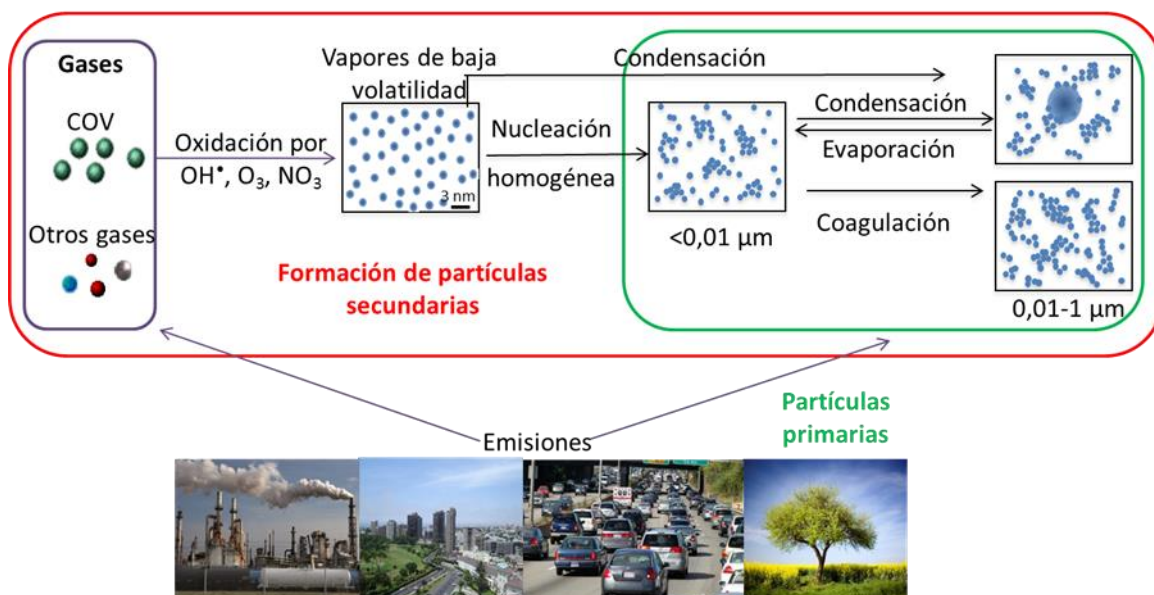


Figura 1. Fuentes y crecimiento del tamaño de las partículas (Juncal Bello, 2012a,b).

Las partículas presentes en la atmósfera son fundamentalmente de origen natural, y son aquellas que se han generado a partir de fenómenos naturales, mayoritariamente por procesos mecánicos (resuspensión de polvo mineral, generación de aerosol marino, etc.) y en menor medida debido a partículas primarias derivadas de erupciones volcánicas, emisiones biogénicas, partículas derivadas de procesos de combustión de biomasa no provocada, descargas eléctricas, etc.

Por otro lado, la presencia de partículas en la atmósfera también se debe a acciones llevadas a cabo por el hombre, es decir, de origen antrópico que se producen a partir de procesos mecánicos y de combustión. Se incluyen las partículas minerales derivadas de procesos de construcción y demolición, procesos extractivos, erosión del firme de rodadura, así como aquellas derivadas de actividades industriales como son los procesos metalúrgicos, fabricación de cemento y la producción de cerámicas, o aquellas partículas carbonosas derivadas de procesos de combustión (tráfico, refinerías, industria, emisiones domésticas y residenciales, etc.). Un grupo importante dentro de las partículas de origen antrópico son aquellas formadas en la atmósfera por conversión gas-partícula, a partir de precursores gaseosos emitidos por diversas fuentes antrópicas (Pey et al. 2007).

1.1. Distribución por tamaños

El material particulado atmosférico tiene una distribución de tamaño con 3-4 modas granulométricas acordes a los procesos de formación, crecimiento y eliminación a los que están sometidas las partículas: la moda nucleación, con diámetros inferiores a 30 nm aproximadamente, las partículas comprendidas entre 30 y 100 nm forman la moda Aitken, las partículas entre 80 nm y 1000 nm forman parte de la moda acumulación y por último la moda gruesa entre 1-10 μ m (Figura 2).

- MODA NUCLEACIÓN: comprende aquellas partículas de diámetro inferior a 30 nm. Los gases precursores capaces de formar partículas por nucleación son H₂SO₄, NH₃ y COV (compuestos orgánicos volátiles). El H₂SO₄ (producido por la fotooxidación de SO₂ en presencia de O₂ y vapor de agua) es la especie de nucleación más común y debido a su baja presión de vapor a temperaturas atmosféricas típicas, se cree que induce a la formación de nuevas partículas a concentraciones superiores a 10⁵ moléculas/cm³ (Siakavaras et al. 2016).

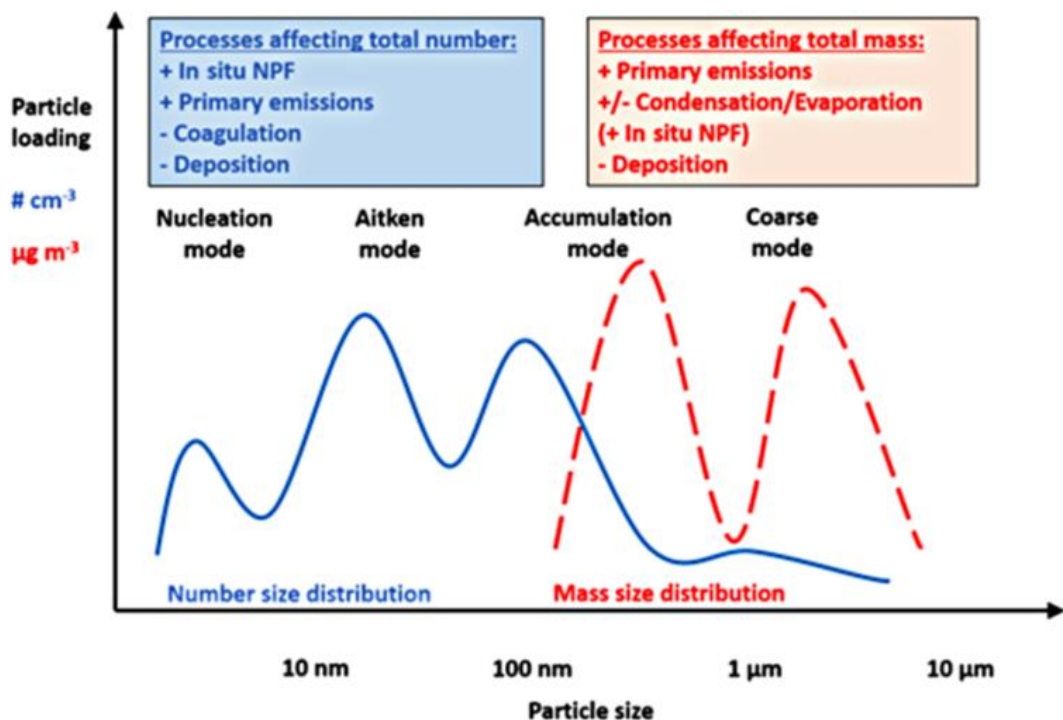


Figura 2. Gráfica del número de partículas (línea azul continua) y la distribución de tamaño de masa (línea discontinua roja) que describe el aerosol (Fuzzi et al. 2015).

- MODA AITKEN: las partículas que componen esta moda tienen diámetros comprendidos entre los 30 y los 100 nm. Pueden tener un origen primario (natural o antropogénico) o secundario, en este caso, es muy probable que se formen por procesos de coagulación a partir de la moda nucleación, por condensación y/o por reacciones en fase líquida (con compuestos inorgánicos) (Viana Rodríguez, M. 2003).
- MODA ACUMULACIÓN: en esta moda se engloban las partículas con un tamaño entre los 80 y 1000 nm (1 μm). Las partículas de la moda Aitken, por medio de reacciones en fase líquida, crecen hasta formar parte de la moda acumulación.
- MODA GRUESA: comprende al resto de partículas atmosféricas, de tamaños superiores a 1 μm. Las partículas de esta moda han sido generadas principalmente en procesos mecánicos. Forman parte del aerosol marino, de la materia mineral procedente de la erosión de la superficie terrestre y de procesos de resuspensión de polvo, etc.

Las dos modas granulométricas, nucleación y Aitken, y la fracción más pequeña de la moda de acumulación son las que a partir de ahora se englobarán dentro del término de nanopartículas atmosféricas.

La vida media de las partículas en la atmósfera tiene una relación inversa con el tamaño de partícula; para la moda de nucleación es muy reducida (horas), debido a su rápida transformación a la moda Aitken. Las partículas en las modas de acumulación y Aitken presentan un mayor tiempo de residencia en la atmósfera (Davies, J. 2014).

Los aerosoles, debido a su naturaleza, son relativamente inestables, por lo que las partículas de cualquier fracción granulométrica están en constante interacción, por un lado, la fase gaseosa por condensación y evaporación y por otro lado entre sí mediante coagulación.

Por lo tanto, la concentración, composición y distribución de tamaño de las partículas de aerosol atmosféricas son temporal y espacialmente muy variables (Samitier, 2013).

Así los procesos involucrados en la formación de partículas (Figura 3):

- CONDENSACIÓN: cuando una gota de líquido puro se encuentra en un ambiente supersaturado que excede el ratio de saturación requerido, la gota crece por condensación del vapor en su superficie. La velocidad de crecimiento depende del ratio de supersaturación y del tamaño de las partículas.
- NUCLEACIÓN: es un proceso que puede ser homogéneo o heterogéneo, siendo más común el proceso heterogéneo el cual se basa en la existencia de partículas submicrométricas (partículas con diámetros aerodinámicos inferiores a 1 μm) llamadas *núcleos de condensación* (CCN). Son las partículas generadas en la atmósfera a partir de gases precursores, especialmente H_2SO_4 .
- EVAPORACIÓN: este proceso es similar al proceso anterior de nucleación, pero ocurre en sentido opuesto. La evaporación ocurrirá cuando la presión parcial de vapor del ambiente sea inferior a la presión del vapor saturado.
- COAGULACIÓN: proceso de crecimiento producido por las colisiones entre las partículas del aerosol.

1. INTRODUCCIÓN ACERCA DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

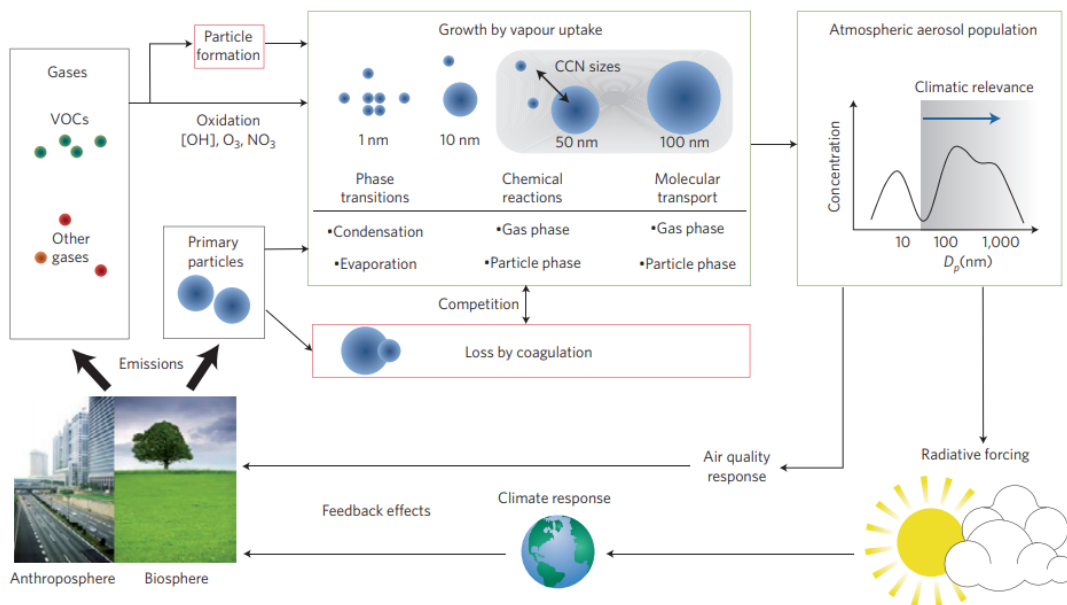


Figura 3. Relación entre compuestos orgánicos volátiles y gases (SO₂, NH₃, ...), crecimiento de nanopartículas, clima y calidad del aire (Riipinen et al. 2012).

1.2. Composición química

Atendiendo a su naturaleza, se han establecido diferentes grupos (Seinfeld and Pandis 1998, López Mahía 2016): materia mineral, aerosol marino, carbono elemental y materia orgánica, partículas derivadas del azufre y aquellas derivadas del nitrógeno. En la figura 4 se indican unas microfotografías de materia particulada atmosférica procedente de diferentes orígenes.

- **MATERIA MINERAL:** la composición de las partículas que forman este grupo depende en gran medida de las condiciones de los suelos locales. Los constituyentes principales son cuarzo; carbonatos (calcita y dolomita); minerales arcillosos (caolinita o illita); feldespatos (albita, anortita y microclina); sulfatos (yeso, anhidrita y baritina); fosfatos (apatito); y óxidos de hierro (hematites, magnetita e ilmenita). Principalmente, estas partículas son de origen primario, excepto algunos sulfatos y nitratos que pueden generarse en la propia atmósfera.
- **AEROSOL MARINO:** son aquellas partículas procedentes del medio marino, muy abundante en ambientes costeros, por lo que su composición está ligada a las características del agua de mar de cada región. Principalmente están constituidas por partículas de NaCl, aunque también pueden estar presentes otros compuestos como Na₂SO₄, MgSO₄, MgCl₂.

- COMPUESTOS CARBONOSOS: el componente principal de estas partículas es el carbono. Son conocidas como carbono elemental (*Elemental Carbon, EC*) o como materia orgánica (*Organic Matter, OM*). El carbono elemental (emitido a la atmósfera en forma de partículas primarias como resultado de procesos de combustión incompleta) es un componente atmosférico abundante en áreas urbanas e industrializadas y la materia orgánica (de origen primario y secundario) puede ser emitida por fuentes naturales.
- PARTÍCULAS DERIVADAS DEL AZUFRE: se trata de partículas cuyo componente principal es el azufre y de origen natural. También su presencia es debida a fuentes antropogénicas, la quema de combustibles fósiles hace que se liberen grandes cantidades de esta clase de partículas a la atmósfera.
- PARTÍCULAS DERIVADAS DEL NITRÓGENO: este tipo de partículas nitrogenadas son emitidas a la atmósfera por fuentes naturales (suelos, descargas eléctricas, combustión de biomasa, emisiones de microorganismos, etc.) o de origen antrópico (derivadas de la combustión de combustibles fósiles, biomasa, agricultura y ganadería).

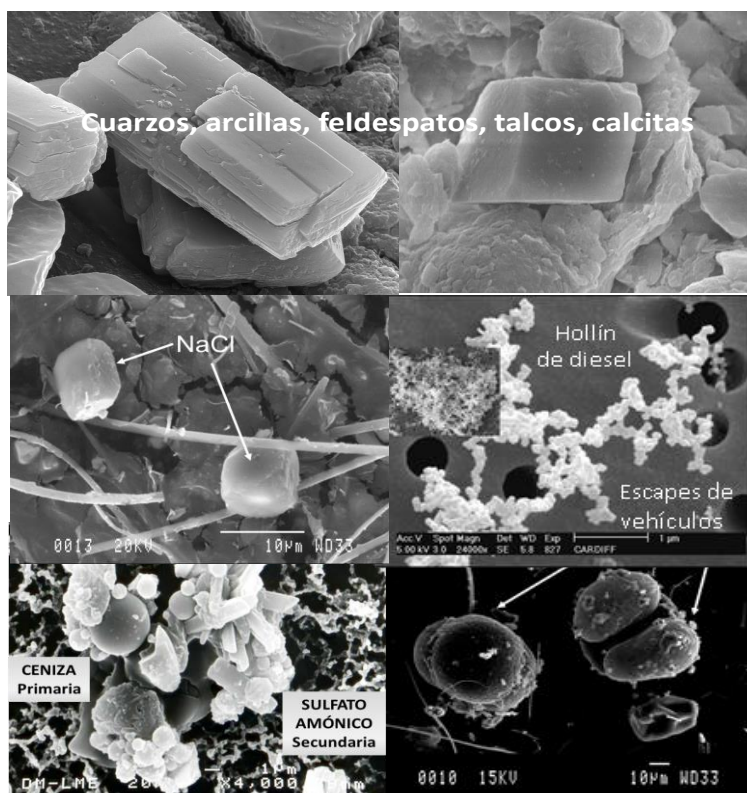


Figura 4. Microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de material particulado atmosférico en suspensión (cortesía de X. Querol, Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, IDAEA, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC).

1.3. Efectos

El material particulado atmosférico puede afectar al clima y a la propia salud humana. El proceso de nucleación contribuye de manera importante a la concentración del número de partículas observadas en el ambiente de entornos urbanos y de ambientes de fondo; a pesar de su pequeño tamaño, las partículas del modo nucleación pueden tener un gran impacto sobre el clima y la visibilidad; con respecto a la salud humana, pueden penetrar en el sistema respiratorio y causar graves síntomas, además, debido a su capacidad para entrar en el torrente sanguíneo a través del epitelio pulmonar, pueden causar también enfermedades cardiovasculares (Siakavaras et al. 2016).

- EFFECTOS SOBRE EL CLIMA: las partículas atmosféricas juegan un papel fundamental en la regulación del clima del planeta, ya que ejercen un cierto grado de influencia sobre la formación de nubes y el balance radiativo global. Las partículas por sí mismas ejercen un efecto directo sobre el balance radiativo terrestre (Figura 5). Los aerosoles absorben y reflejan la radiación solar, dependiendo de su tamaño y su composición. Algunos aerosoles como el sulfato y la materia mineral producen un forzamiento radiativo negativo ya que reflejan la radiación solar (contribuyen al enfriamiento). A su vez, el carbono elemental contribuye al calentamiento terrestre ya que produce un forzamiento radiativo positivo (absorción de la radiación infrarroja). También presentan un forzamiento radiativo positivo los gases de efecto invernadero, el dióxido de carbono y el metano, contribuyendo así al calentamiento terrestre (Myhre et al., 2013).
- EFFECTOS SOBRE LA SALUD: el material particulado afecta a la salud provocando casos de hospitalizaciones y muertes prematuras por enfermedades de tipo respiratorio y cardiovascular (asma, bronquitis e infartos). Las partículas ultrafinas, con diámetro < 100 nm (donde se incluye la moda nucleación, con diámetro < 20 nm), son consideradas como las más peligrosas debido a la capacidad que tienen para evitar los mecanismos de defensa del sistema respiratorio y por el alto nivel de concentración en pequeños volúmenes de aire ambiente. Otro factor a considerar es la composición química de aerosoles; compuestos como el carbono elemental (EC), compuestos orgánicos (OM, sobre todo los hidrocarburos aromáticos policíclicos), sulfatos, nitratos y determinados metales (As, Cd, Fe, Zn y Ni) generan un mayor impacto en la salud (Camacho 2012).

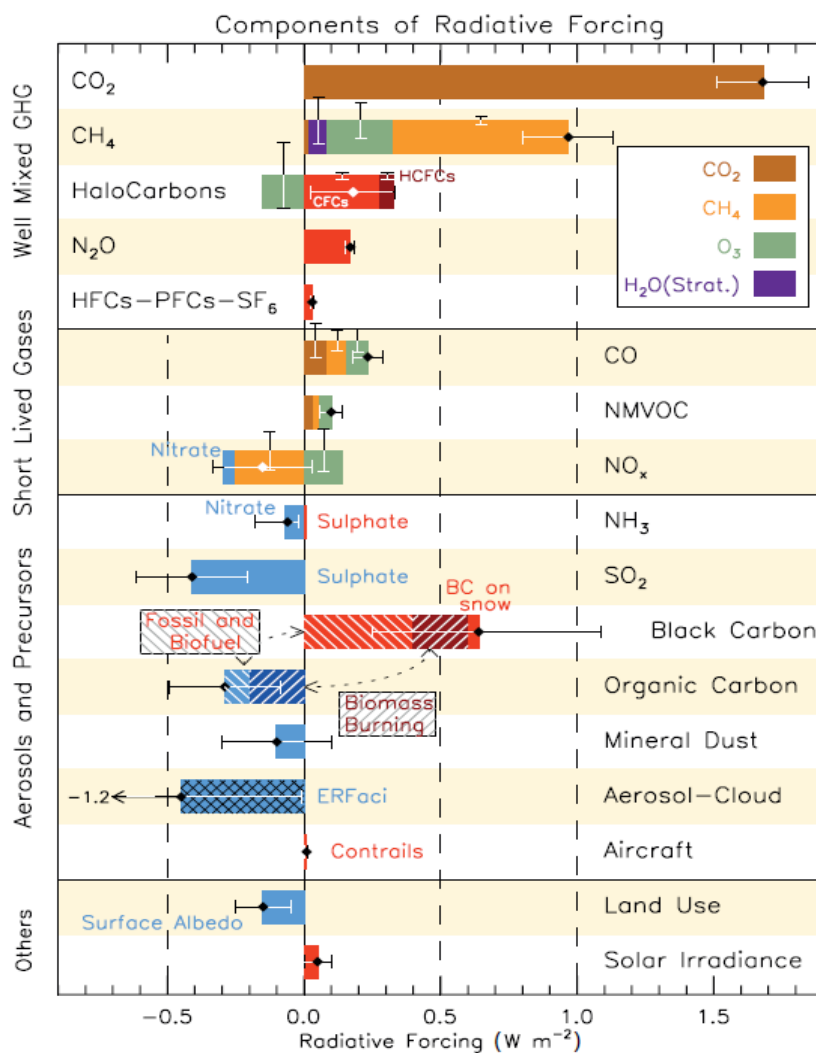


Figura 5. Forzamiento radiativo para el período 1750-2011 basado en compuestos emitidos (gases, aerosoles o precursores de aerosoles).

1.4. Normativa

Se conoce como contaminación atmosférica la introducción en la atmósfera por el hombre, directa o indirectamente, de sustancias o formas de energía que, por sí mismas o como consecuencia de su transformación, tengan una acción nociva de tal naturaleza que implique un riesgo sobre la salud humana o el medio ambiente, que cause daños, inmediatos o diferidos, o molestias a las personas, los recursos biológicos, los ecosistemas y los bienes de cualquier naturaleza (Ley 8/2002).

El Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire y su posterior modificación (Real Decreto 39/2017) incluye el material particulado atmosférico PM₁₀ y PM_{2,5} entre los contaminantes regulados. Las partículas PM₁₀ son las partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo, definido por el método de referencia para el muestreo y la medición de PM₁₀ de la norma UNE-EN

1. INTRODUCCIÓN ACERCA DEL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

12341:2015 para un diámetro aerodinámico de 10 μm con una eficiencia de corte del 50%. Sin embargo, también ha sido reconocida la importancia y trascendencia de la fracción inferior a 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$) ya que estas partículas tienen importantes repercusiones negativas para la salud humana. Esta fracción $\text{PM}_{2,5}$ se define como las partículas que pasan a través de un cabezal de tamaño selectivo definido por el método de referencia para el muestreo y la medición de $\text{PM}_{2,5}$ de la norma UNE-EN 12341:2015, para un diámetro aerodinámico de 2,5 μm con una eficiencia de corte del 50%. En el RD se establecen valores límite y valores objetivo para PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ (Tablas 1 y 2) y no se hace referencia alguna a las nanopartículas.

Tabla 1. Valores límite de las partículas PM_{10} en condiciones ambientales para la protección de la salud.

	Período de promedio	Valor límite(*)	Margen de tolerancia(**)	Fecha de cumplimiento del valor límite
1.Valor límite diario	24 horas	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, que no podrán superarse en más de 35 ocasiones por año	50%	En vigor desde el 1 de enero de 2005
2.Valor límite anual	1 año civil	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	20%	En vigor desde el 1 de enero de 2005

***Valor límite:** nivel fijado basándose en conocimientos científicos, con el fin de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana, para el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza, que debe alcanzarse en un período determinado y no superarse una vez alcanzado.

****Margen de tolerancia:** porcentaje del valor límite o cantidad en que éste puede sobrepasarse con arreglo a las condiciones establecidas.

Tabla 2. Valores objetivo y límite de las partículas $\text{PM}_{2,5}$ en condiciones ambientales para la protección de la salud.

	Período de promedio	Valor	Margen de tolerancia	Fecha de cumplimiento del valor límite
Valor objetivo anual (*)	1 año civil	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-	En vigor desde el 1 de enero de 2010
Valor límite (**) anual (fase II)	1 año civil	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-	1 de enero de 2020

***Valor objetivo:** nivel de un contaminante que deberá alcanzarse, en la medida de lo posible, en un momento determinado para evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana, el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza.

****Valor límite** indicativo que deberá referirse como valor límite en 2013 a la luz de una mayor información acerca de los efectos sobre la salud y el medio ambiente, la viabilidad técnica y la experiencia obtenida con el valor objetivo en los Estados Miembros de la Unión Europea.

Además, en el Real Decreto 102/2011 se incluyen los umbrales superior e inferior de evaluación (UES y UEI), cuya superación se determinará sobre la base de las concentraciones registradas durante los cinco años anteriores si se dispone de datos. Se considerará que se ha superado un umbral de evaluación cuando, en el transcurso de esos cinco años, se haya superado el valor numérico del umbral durante al menos tres años distintos (tabla 3).

Tabla 3. Umbrales de evaluación superior e inferior para PM₁₀ y PM_{2,5}.

	Media diaria PM₁₀	Media anual PM₁₀	Media anual PM_{2,5} (1)
Umbral superior de evaluación*	70% del valor límite (35 µg/m ³ que no podrán superarse en más de 35 ocasiones por año civil)	70% del valor límite (28 µg/m ³)	70% del valor límite (17 µg/m ³)
Umbral inferior de evaluación**	50% del valor límite (25 µg/m ³ que no podrán superarse en más de 35 ocasiones por año civil)	50% del valor límite (20 µg/m ³)	50% del valor límite (12 µg/m ³)

**Umbral superior de evaluación*: nivel por debajo del cual puede utilizarse una combinación de medidas fijas y técnicas de modelización y/o mediciones indicativas para evaluar la calidad del aire ambiente.

***Umbral inferior de evaluación*: nivel por debajo del cual es posible limitarse al empleo de técnicas de modelización para evaluar la calidad del aire ambiente.

(1) El umbral superior de evaluación y el umbral inferior de evaluación para las PM_{2,5} no se aplica a las mediciones para evaluar el cumplimiento del objetivo de reducción de la exposición a las PM_{2,5} para la protección de la salud humana.

2. ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DE LOS ESTUDIOS DE NANOPARTÍCULAS

Las partículas en suspensión son uno de los contaminantes atmosféricos más importantes debido a su complejidad, variabilidad en el tiempo y propiedades físico-químicas. Estas propiedades tienen consecuencias importantes en el balance radiativo terrestre y por tanto en el cambio climático, en la calidad del aire, en los ecosistemas etc. (Gómez Moreno *et al.*, 2013a).

El tamaño de partícula también desempeña un papel crucial en las interacciones aerosol-clima, las nanopartículas dispersan más efectivamente la luz por unidad de masa que las partículas más grandes. En consecuencia, también pueden afectar el clima a través de efectos indirectos, como la alteración de las propiedades de la nube (tamaño de la gota de la nube, concentración etc.) (Alonso Blanco *et al.*, 2018; Chu *et al.* 2019). Las partículas formadas pueden tener efectos adversos sobre la salud humana, ya que pueden penetrar en el sistema respiratorio y causar graves síntomas. Además, debido a su capacidad para entrar en el torrente sanguíneo a través del epitelio pulmonar, pueden causar también enfermedades cardiovasculares (Siakavaras *et al.* 2016).

En ambientes naturales, el principal mecanismo de formación de nanopartículas es la nucleación. Los eventos de nucleación también han sido identificados en diversas localizaciones urbanas, industriales, de fondo (Berland *et al.* 2017)

Dos instrumentos diferentes de medición de las nanopartículas atmosféricas son el SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) y el UFPM (*Ultrafine particle monitor*), ambos se basan en el principio de movilidad de una partícula cargada en un campo eléctrico. En ambos instrumentos las partículas de aerosol se seleccionan por tamaño con un Analizador de Movilidad Diferencial (DMA, *Differential Mobility Analyzer*), por el contrario, el SMPS usa un Contador de Partículas (CPC, *Condensation Particle Counter*) y el UFPM un electrómetro de aerosol (Alonso Blanco *et al.*, 2018).

Los eventos de nucleación se han observado en diferentes localizaciones incluyendo zonas urbanas, rurales, costeras y árticas, en todos los casos el proceso es heteromolecular, que implica dos o más especies de vapor que interactúan mutuamente. El H₂SO₄ (producido por la fotooxidación de SO₂ en presencia de O₂ y vapor de agua) es la especie de nucleación más común y debido a su baja presión de vapor a temperaturas atmosféricas típicas, se cree que induce a la formación de nuevas partículas a concentraciones superiores a 10⁵ moléculas/cm³ (Siakavaras *et*

al. 2016; Lehtipalo *et al.* 2018). Por otro lado, se observa que la formación de nuevas partículas ocurre bajo condiciones de atmósfera limpia, cuando la radiación solar y la concentración de H_2SO_4 son lo suficientemente altas (Cusack *et al.*, 2013).

En España, en diferentes grupos de investigación, también se ha llevado a cabo el estudio de estos procesos de formación de nuevas partículas, así como el crecimiento de éstas. En Fernández Camacho *et al.* (2010) se pudo comprobar que existe una correlación entre la concentración de SO_2 y el proceso de nucleación. Las observaciones sugieren que la formación de nuevas partículas parece estar favorecida por la brisa marina hacia el interior de la tierra, así como que aumenta el número de partículas cuando aumentan las concentraciones de los precursores gaseosos del aerosol en la costa.

En enero de 2010 se creó la Red Española de DMAs, también conocida como REDMAAS, que está formada por los grupos de investigación localizados en las siguientes ciudades españolas: Barcelona (IDAEA-CSIC/ Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua), Madrid (CIEMAT/Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas), A Coruña (grupo QANAP/ Instituto Universitario de Medio Ambiente – Universidade da Coruña), Huelva (El Arenosillo – INTA/ Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial), Granada (CEAMA/Centro Andaluz de Medio Ambiente) y Tenerife (CIAI – AEMET/ Centro de Investigación Atmosférica de Izaña – Agencia Estatal de Meteorología) (Gómez Moreno *et al.* 2013b).

La diferente localización de cada uno de los grupos que componen la REDMAAS permite obtener datos de entornos muy variados, desde una estación suburbana – rural con baja influencia industrial como es el Instituto Universitario de Medio Ambiente en A Coruña hasta una estación de fondo urbano como es la del grupo IDAEA – CSIC en Barcelona.

El principal objetivo de la red REDMAAS es realizar el intercambio y la transferencia de información entre los grupos. Esto se realiza mediante una serie de actividades que permitan garantizar la calidad de las medidas, la ayuda mutua entre los grupos y poder participar en los desarrollos que se realizan dentro de esta área. El objetivo final es conseguir que los instrumentos utilizados midan correctamente, y que exista una garantía de calidad que asegure la validez de las medidas. Otras de las actividades que se realizan dentro de la red es la calibración de los DMA, donde el grupo responsable es el CIEMAT y los grupos de apoyo son el CIAI – AEMET y el IDAEA – CSIC.

3. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es la búsqueda de una “herramienta” sencilla para la detección de los eventos de nucleación que se producen en la atmósfera a partir de nanopartículas presentes en el aire.

Es conocido que el ácido sulfúrico es la especie más común de nucleación y que induce a la formación de nuevas partículas. Por ello, en este trabajo se intentará estimar la concentración de ácido sulfúrico a partir del dióxido de azufre atmosférico y de la concentración de nanopartículas y determinar su influencia en los procesos de nucleación.

Los principales objetivos son:

- i. Llevar a cabo una monitorización en tiempo real de nanopartículas atmosféricas empleando el espectrómetro de partículas SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*).
- ii. Analizar la evolución horaria, diaria, mensual/estacional, día-noche, de las nanopartículas en el aire para poder conocer la distribución y el comportamiento de las diferentes modas granulométricas.
- iii. Utilizar las medidas de algunas variables meteorológicas y de parámetros de calidad del aire para determinar qué condiciones son más favorables para los procesos de nucleación.
- iv. Identificar los posibles eventos de nucleación que se han producido de una forma sencilla y fiable.

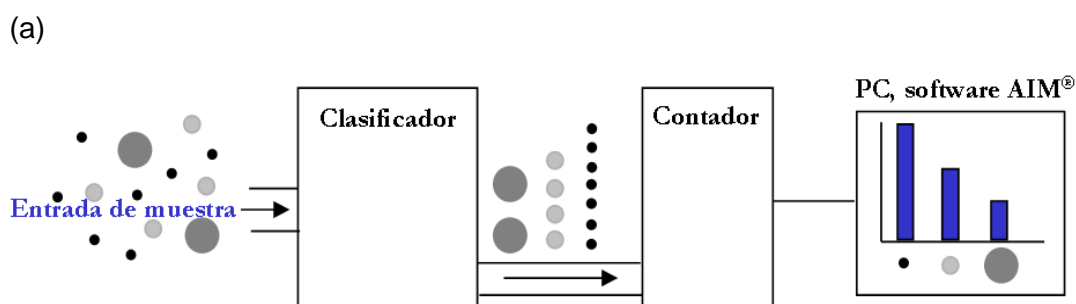
El estudio se lleva a cabo en un área de fondo urbano (próxima a la ciudad de A Coruña) concretamente en las instalaciones del Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA) en Liáns (Oleiros) durante el año 2017.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. ESPECTRÓMETRO DE PARTÍCULAS SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*)

El equipo utilizado para realizar el estudio de las nanopartículas atmosféricas es el espectrómetro SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) modelo 3936, operando en el modo de barrido que mide la distribución por los tamaños de los aerosoles en el rango de 10,2 nm a 289 nm (Gómez Moreno et al. 2013a).

Las partículas son clasificadas mediante un clasificador electrostático TSI modelo 3080L que consta de un analizador de movilidad eléctrica TSI modelo 3081 (DMA, *Differential Mobility Analyzer*) que discrimina el tamaño del aerosol, y de un contador de partículas por condensación de agua TSI modelo 3785 (WCPC, *Water Condensation Particle Counter*) que cuenta el número de partículas que hay en cada tamaño. El sistema cuenta con un ordenador y un software específico "AIM" (*Aerosol Instrument Manager*) (TSI, EEUU) para controlar cada uno de los instrumentos individuales y tratar todos los datos obtenidos de las mediciones (Figura 6).



(b)

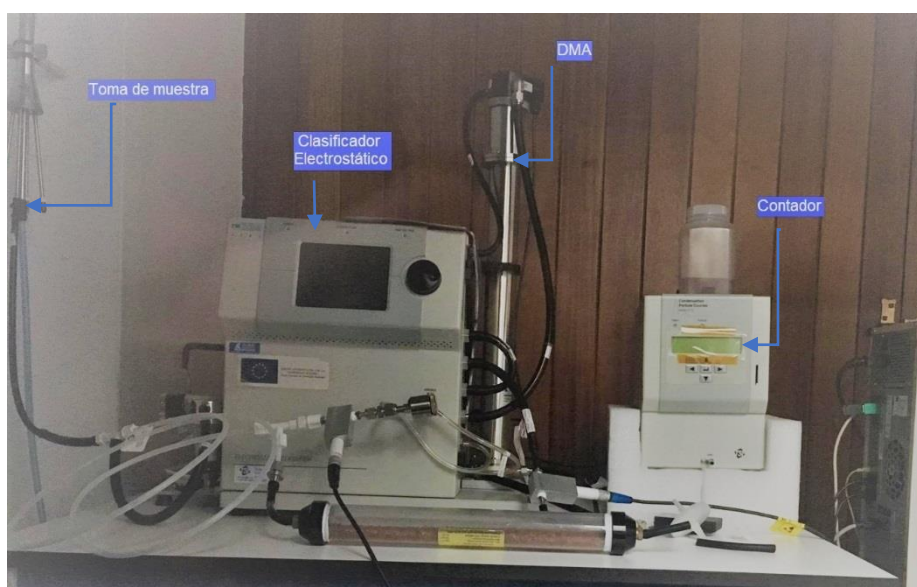


Figura 6. Esquema (a) y fotografía (b) del espectrómetro de partículas (SMPS).

El clasificador electrostático consiste en un cargador bipolar Kr-85 para neutralizar la carga de las partículas, controladores de flujos y de alto voltaje, y un analizador de movilidad diferencial que separa las partículas basándose en su movilidad eléctrica. Las condiciones de trabajo son: caudal del WCPC de (1 ± 0.05) litro por minuto (lpm).

Una muestra compuesta por partículas con diferentes tamaños (“aerosol polidisperso”) entra en el clasificador electrostático a través de una toma de muestra situada a una altura de aproximadamente 5 m del suelo (Figura 7) y pasa a través de un impactador inercial. Dicho impactador tiene dos funciones: seleccionar un rango determinado de partículas de entrada y la medida del flujo polidisperso que entra en el equipo. La principal función que tiene es impedir que entren en el sistema de medida las partículas que tengan un tamaño superior a uno determinado para así minimizar la frecuencia de limpieza a la que se someten este tipo de sistemas.



Figura 7. Toma de muestra del SMPS.

A continuación, el “aerosol polidisperso” pasa a través del cargador bipolar radiactivo donde las partículas se cargan, como consecuencia de las colisiones de las mismas con los iones procedentes del gas radiactivo (fuente de Kr-85), consiguiendo una distribución de carga conocida y su neutralización.

Una vez neutralizadas las partículas, el aerosol polidisperso entra en el analizador de movilidad diferencial DMA y lo atraviesan a través de un flujo laminar. El analizador es una de las partes fundamentales del instrumento SMPS, ya que de ella depende

una correcta clasificación del aerosol en función de su diámetro. Las partículas se separan en función de su movilidad eléctrica, siendo este parámetro inversamente proporcional al tamaño de las partículas. En el centro se genera un campo eléctrico cambiante y las partículas cuya movilidad eléctrica corresponda al campo establecido en cada instante, salen del DMA creando un flujo monodisperso (de un tamaño de partícula dado) que entra en el contador de agua WCPC.

El principio del funcionamiento del contador se basa en la técnica de condensación, las partículas se conducen a través de una cámara de saturación a una temperatura que permite la evaporación del fluido de trabajo que contiene (butanol o agua destilada), las partículas y el fluido entran en una cámara de condensación y el vapor se condensa sobre las partículas, que actúan como elementos de nucleación. De esta forma, la partícula “crece” o aumenta su tamaño hasta un valor que puede ser detectado por un detector óptico.

Los datos recogidos por el SMPS se registran en un ordenador a través del software “*Aerosol Instrument Manager (AIM)*” (TSI, EEUU), mediante el cual se pueden visualizar los datos del número de partículas según los diferentes tamaños para después ser exportados a otros programas para su posterior tratamiento, en este caso los datos obtenidos son exportados en el programa Microsoft Excel y en él se tratan mediante macros (Procedimiento para el tratamiento de los datos → ver Anexo I). Los datos tratados se introducen en el programa “IGOR” del que se obtienen las gráficas en las cuales se puede observar si ha existido un proceso de nucleación. (Procedimiento para el tratamiento de los datos → ver Anexo II).

Para la utilización del espectrómetro SMPS es necesario disponer de la correspondiente autorización del Consejo de Seguridad Nuclear para poder trabajar con dicho equipo en una zona controlada (Figura 8), ya que la fuente de Kr-85 está considerada como una instalación radiactiva de segunda categoría. Por ello solo las personas autorizadas pueden acceder al interior de la sala controlada y se debe llevar a cabo el control del acceso a dicha zona realizando los protocolos establecidos (tomar nota de la hora de entrada y salida, motivo de la entrada y comprobar el valor del dosímetro a la entrada y a la salida).



Figura 8. Instalación radiactiva, en su interior se encuentra el sistema *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS).

Garantía de calidad de los datos obtenidos

El SMPS, periódicamente, necesita llevar a cabo una serie de tareas para realizar su mantenimiento y lograr así un correcto funcionamiento: realización de blancos, comprobación de que el flujo de muestra se mantiene constante a lo largo del sistema y así no hay fugas, comprobar el nivel del fluido de trabajo (agua destilada).

Además, no existen estándares para comparar la distribución de partículas por tamaños o el contaje eficiente. Es por ello que la integración en la red española de DMA ambientales (REDMAAS) ha permitido la calibración del SMPS, así como la intercomparación de las medidas que proporciona con las obtenidas con otros instrumentos, algunos muy diferentes en cuanto a las características de medida.

Para realizar la calibración del clasificador de partículas (Gómez-Moreno et al. 2012) se utilizan disoluciones acuosas de partículas esféricas de látex, de un tamaño determinado (80 y 200 nm). Las suspensiones se aerolizan en un atomizador de Collison y se empujan hacia el equipo con un gas portador, pasando a través de un secador con partículas de gel de sílice, para no introducir humedad en el DMA (figura 9 y 10).

4. PARTE EXPERIMENTAL

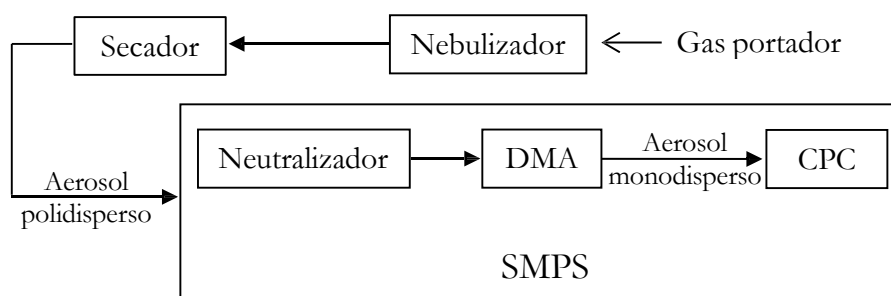


Figura 9. Esquema de la calibración de la distribución de tamaños de nanopartículas.

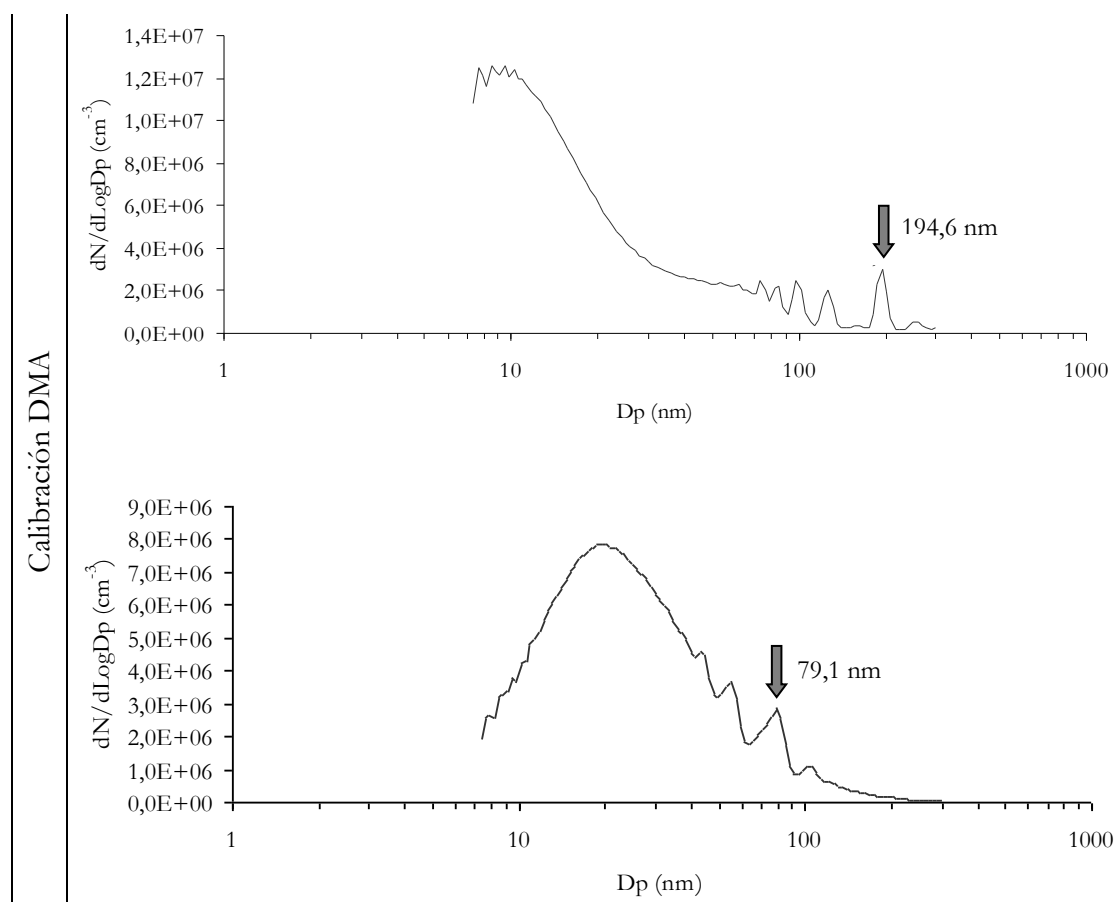


Figura 10. Calibración del DMA con partículas de látex de 80 y 200 nm

Los contadores de partículas también se comparan entre sí para verificar su buen funcionamiento. Para ello se colocan varios CPC en paralelo y se realizan mediciones durante varias horas.

Hasta la fecha se ha realizado seis calibraciones e intercomparaciones del clasificador y del contador, en las instalaciones del INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial) en El Arenosillo (Huelva) y en la sede del CIEMAT en Madrid. (Gómez Moreno et al. 2015).

4.2. ÁREA DE ESTUDIO Y PERÍODO DE MUESTREO

Las medidas de nanopartículas se realizan en el Instituto Universitario de Medio Ambiente de la Universidad de A Coruña (IUMA), localizado en el Pazo de Lóngora en Liáns (Oleiros, 15179 A Coruña) a 45 metros de altura sobre el nivel del mar (Figura 11). Es una zona suburbana rural, muy próxima al mar, con un régimen marcado de brisas y bajo escasa influencia industrial.

El punto de muestreo está próximo la ciudad costera de A Coruña, de clima atlántico, en el noroeste de España, con cerca de un cuarto de millón de habitantes. El clima es atlántico. Las fuentes principalmente antropogénicas son las emisiones de tráfico y las actividades domésticas, pero las emisiones industriales también pueden influir en la calidad del aire del área de estudio.

Debido a su proximidad al mar, el patrón de viento local está condicionado principalmente por la brisa terrestre-marítima. Los vientos del noroeste son dominantes y suelen transportar aire relativamente limpio desde el mar, pero también se registran otras direcciones del viento, con una contribución significativa a los niveles de contaminación del aire en este sitio (Alonso-Blanco et al. 2018).

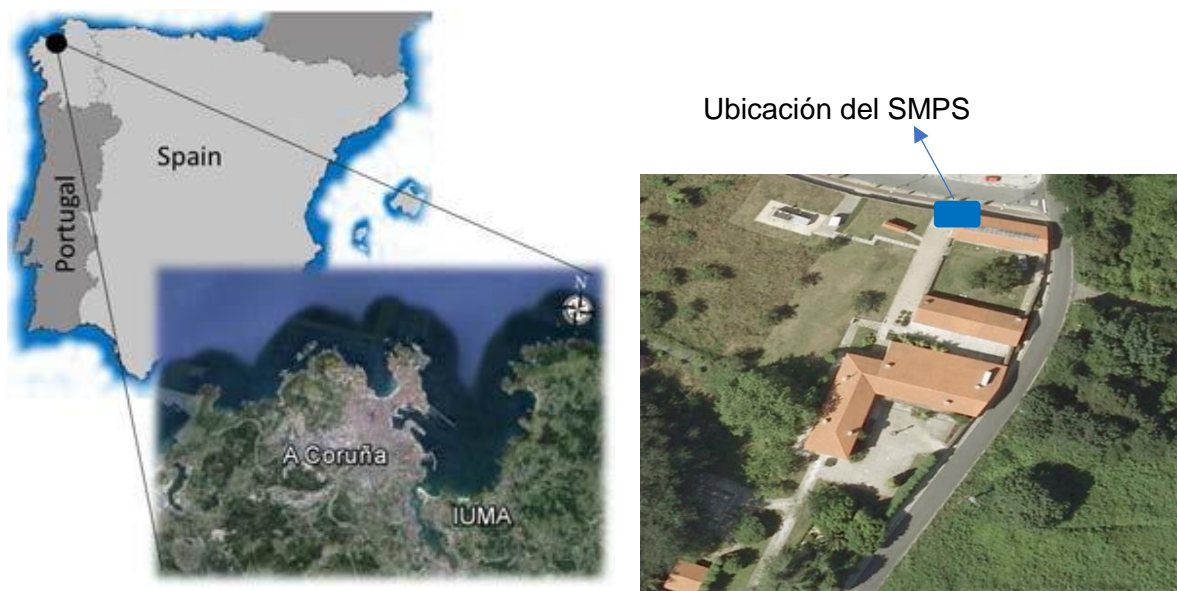


Figura 11. Localización del punto de muestreo (43°20'10.56" N 8°21'07.45" O).

4. PARTE EXPERIMENTAL

A continuación, se muestra en la figura 12 el calendario con los días de muestreo de nanopartículas, durante el año 2017.

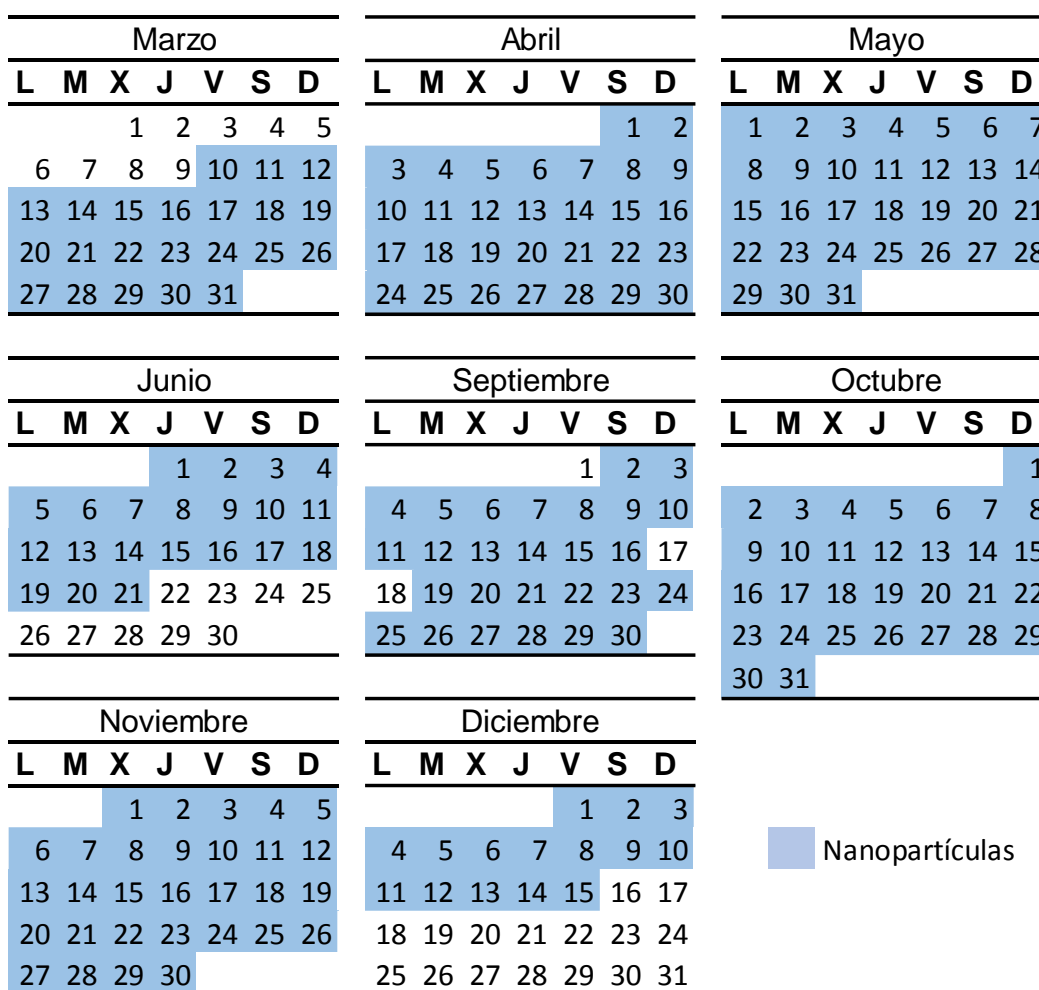


Figura 12. Periodo de muestreo de nanopartículas (año 2017).

4.3. Parámetros meteorológicos y de calidad del aire

Además de los niveles de nanopartículas, en este estudio se han tenido en cuenta ciertos parámetros meteorológicas: temperatura (K), humedad relativa (%) y radiación solar (W/m^2) y de calidad del aire: concentración del dióxido de azufre ($\mu g/m^3N$).

Esta información se obtiene de la estación urbana de vigilancia de la calidad del aire (Figura 13) perteneciente al Ayuntamiento de A Coruña, situada en el Castrillón, en la Plaza de Pablo Iglesias ($43^{\circ}20'54''$ N y $08^{\circ}23'50''$ W). Los datos se descargan de la web: <http://coruna.es/infoambiental/es/meteorologia/red-de-observacion.html> y en <http://coruna.es/infoambiental/es/calidad-del-aire/red-de-vigilancia.html>.

4. PARTE EXPERIMENTAL

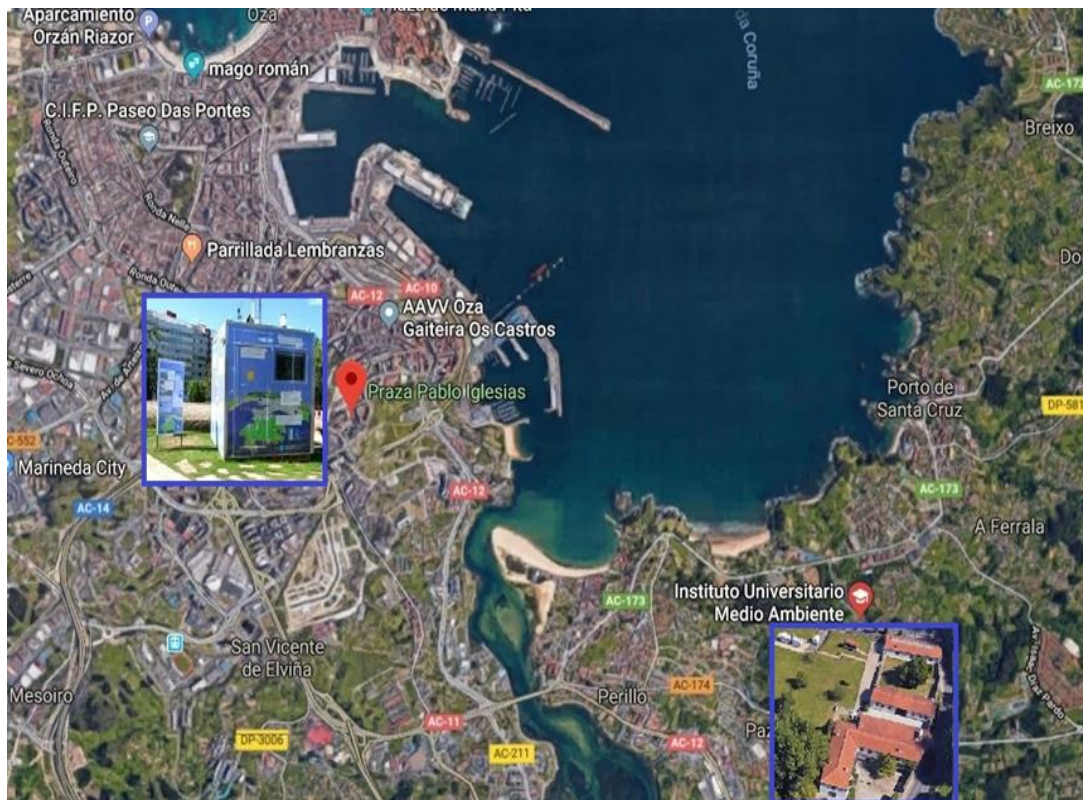


Figura 13. Localización del Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA) y la estación de vigilancia en el Castrillón (Plaza Pablo Iglesias).

5. RESULTADOS

5.1. Niveles y evolución de nanopartículas atmosféricas

El período de muestreo de nanopartículas abarca desde marzo a diciembre de 2017. A continuación, se muestran en la Figura 14 los niveles de concentración (partículas/cm³) de nanopartículas totales (Ntot) en el aire para los días muestreados. Se observa que en la mayor parte de los días del año los valores de nanopartículas están por debajo de 80.000 partículas/cm³. Los valores más altos tienen lugar durante el mes de septiembre, los días 12 y 30, presentan un elevado número de partículas llegando a unos valores próximos a los 2.000.000 partículas/cm³, mientras que los días 8 de octubre, 8 de noviembre y 4 de diciembre los valores próximos a los 500.000 partículas/cm³.

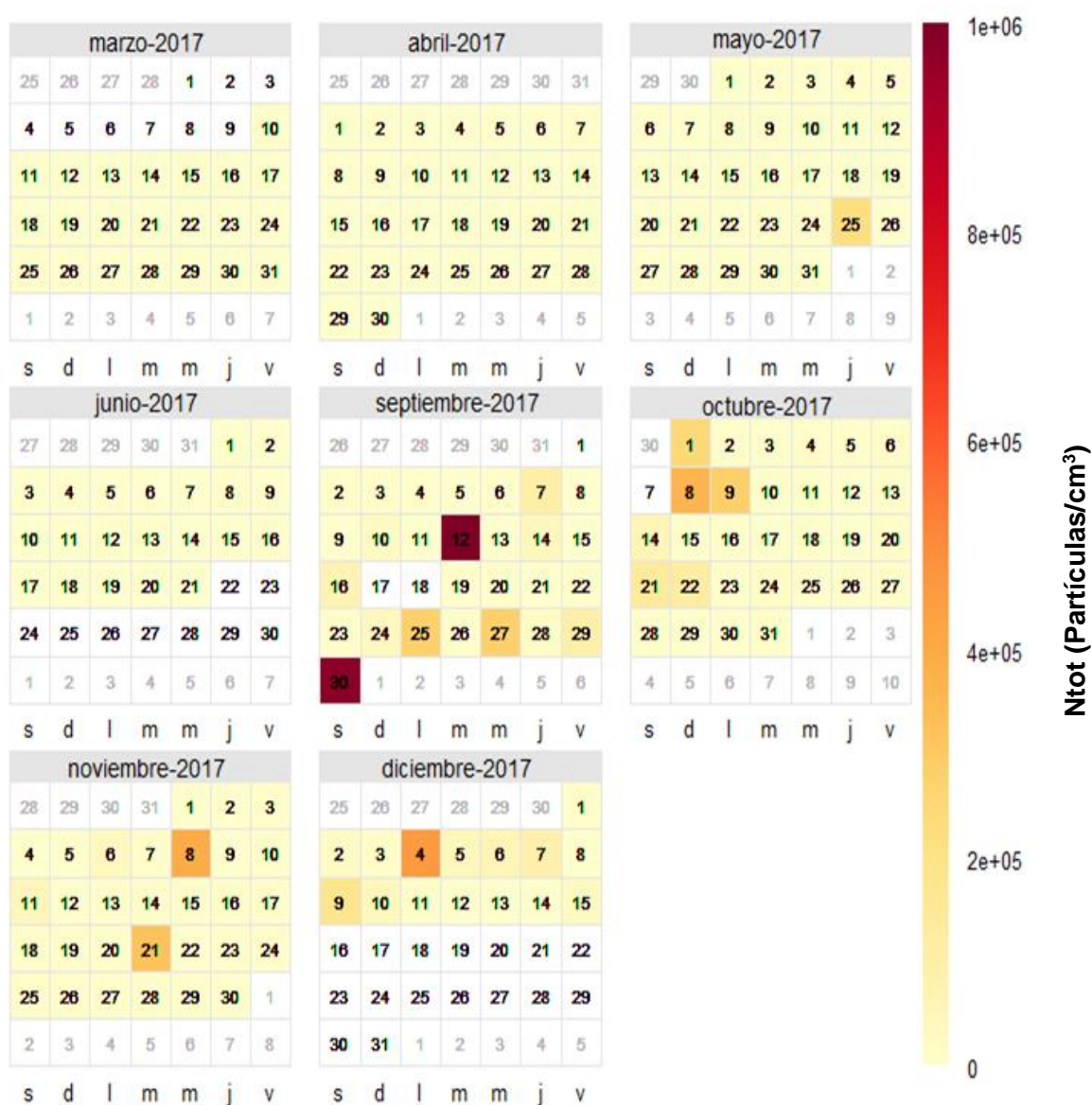


Figura 14. Valores de la concentración (partículas/cm³) de nanopartículas totales (Ntot).

Para estudiar la evolución de las nanopartículas atmosféricas se realiza el tratamiento de los datos que proporciona el sistema SMPS, los cuales son registrados en un ordenador a través del software “*Aerosol Instrument Manager (AIM)*” y posteriormente son exportados al programa Microsoft Excel.

Para comparar los resultados obtenidos con el SMPS con los datos de contaminantes gaseosos, etc. es necesario calcular las medias horarias a partir de los datos minutales del SMPS. Como esta tarea sería muy tediosa realizarla manualmente además del riesgo de cometer errores, en el Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA) disponen de una macro grabada en Microsoft Excel para automatizar la tarea del cálculo de medias horarias a partir de los datos minutales exportados del SMPS. Para ejecutar la macro es necesario preparar la matriz de datos tal y como se comenta en el Anexo 1.

Una vez creado, se analizan dichos datos utilizando el programa R, el cual es un lenguaje de programación creado para el análisis estadístico y gráfico de datos, siendo un software libre. Como entorno de programación se desarrolla mediante librerías (o paquetes) que lo que hacen es completar el lenguaje. Por ejemplo, Openair es una de esas librerías específicamente diseñada para tratar datos de calidad del aire (Carslaw and Ropkins 2012).

A continuación, se muestra en la Figura 15 la distribución de la mediana diaria, horaria y mensual del número total de partículas muestreadas (N_{tot}).

Se observa que los niveles más altos de nanopartículas totales se registraron a partir de las 18:00 h de la tarde, con un número total mínimo entre las 00:00 h y las 6:00 h, siendo los lunes y martes los días en donde los niveles de nanopartículas son más altos con respecto a los demás días de la semana. En cuanto a la evolución mensual, son octubre y noviembre los meses que presenta los valores de nanopartículas más elevados.

A continuación, se hace un estudio de la evolución horaria, semanal y mensual de las tres modas granulométricas. En la Figura 16 se muestran los resultados la moda nucleación (N_{10_30}), la moda Aitken (N_{30_100}) y la moda acumulación (N_{100_289}). La moda de nucleación presenta un mayor número de partículas sobre las 12:00 h del mediodía, esto no quiere decir que se tenga que producir un evento de nucleación, sino que hay un proceso de formación de nuevas partículas. Se muestra un patrón dinámico diario y semanal considerable para las otras dos modas.

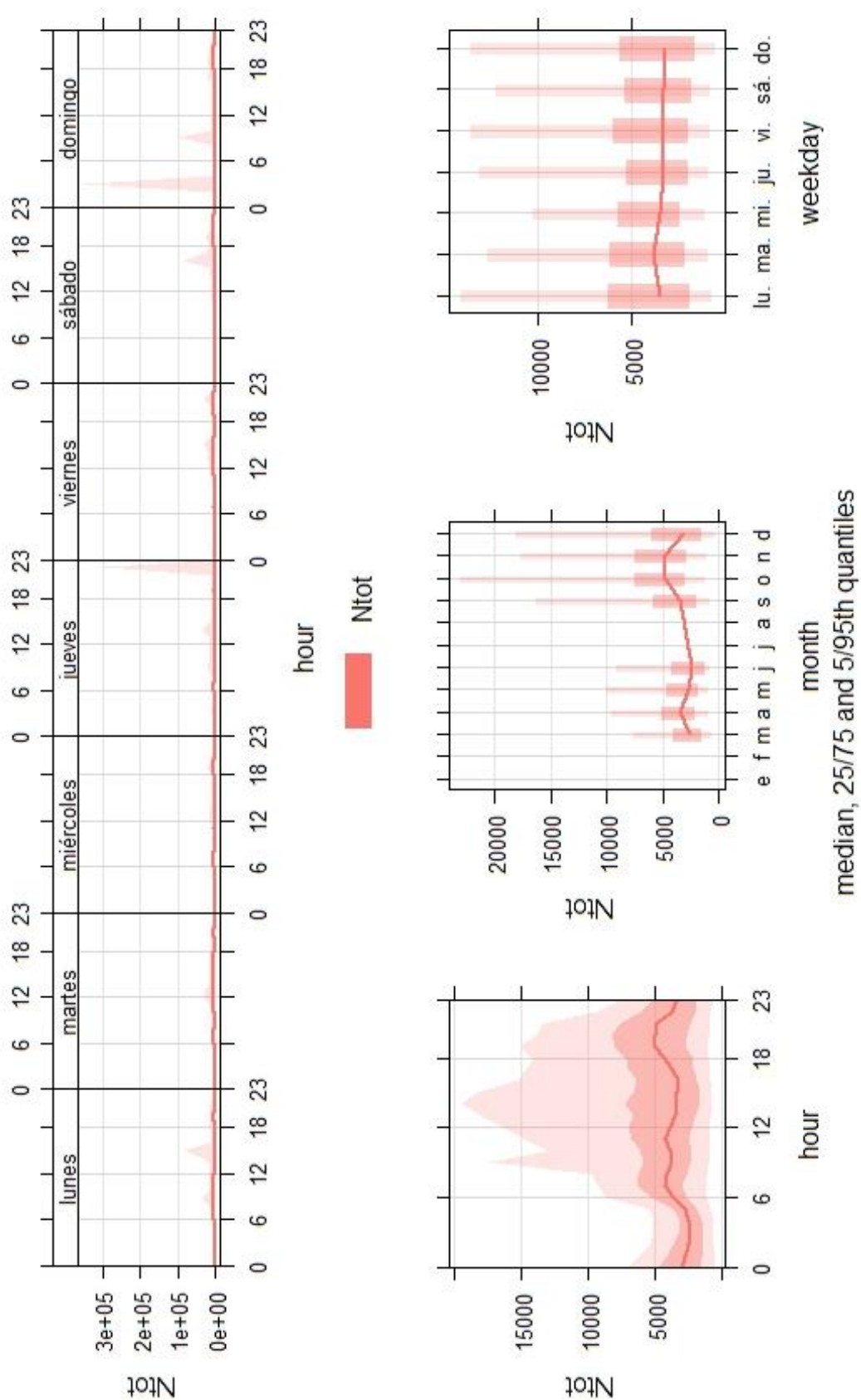


Figura 15. Distribución de las medianas diaria, horaria y mensual del número total de partículas.

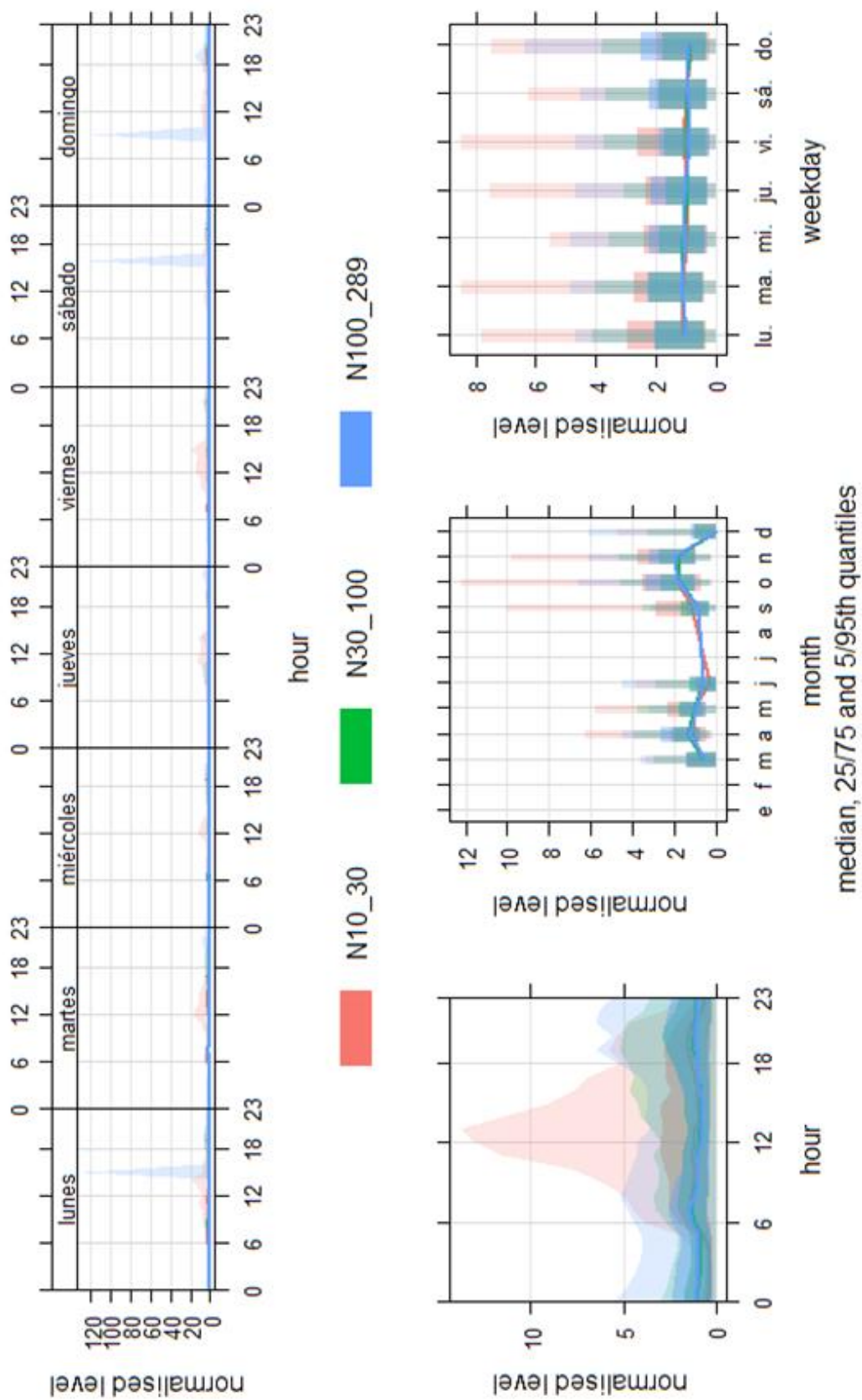


Figura 16. Distribución de la mediana horaria, semanal y mensual de las tres modas granulométricas.

5.2. Identificación de eventos de nucleación de nanopartículas

Una de las fuentes de nanopartículas en la atmósfera son los eventos de nucleación, que se suelen producir en los meses de primavera. Para la identificación de dichos eventos, es necesario partir de los datos minutales suministrados por el SMPS. La complejidad de la representación gráfica de los datos para poder detectar esos eventos hace necesario utilizar el programa "IGOR" (Véase Anexo 2), necesario para visualizar los datos en tres dimensiones (tiempo, diámetro y concentración/número de partículas).

El tratamiento de dichos datos es un proceso tedioso, ya que es necesario preparar la matriz de datos de tal forma que se puedan cargar en "IGOR", para obtener una gráfica de superficie para cada mes en el que se quiere estudiar si se han producido eventos de nucleación. Para este estudio, se escogen los meses de **abril, mayo y junio de 2017**.

Para poder identificar un evento es necesario hacer un barrido visual de todo el mes y comprobar si se observa un aumento del tamaño y del número de partículas en forma de "banana", característica de los eventos de nucleación (Pushpawela et al., 2018). En la figura 17 se muestra a modo de ejemplo uno de los eventos detectados el 19 de abril.

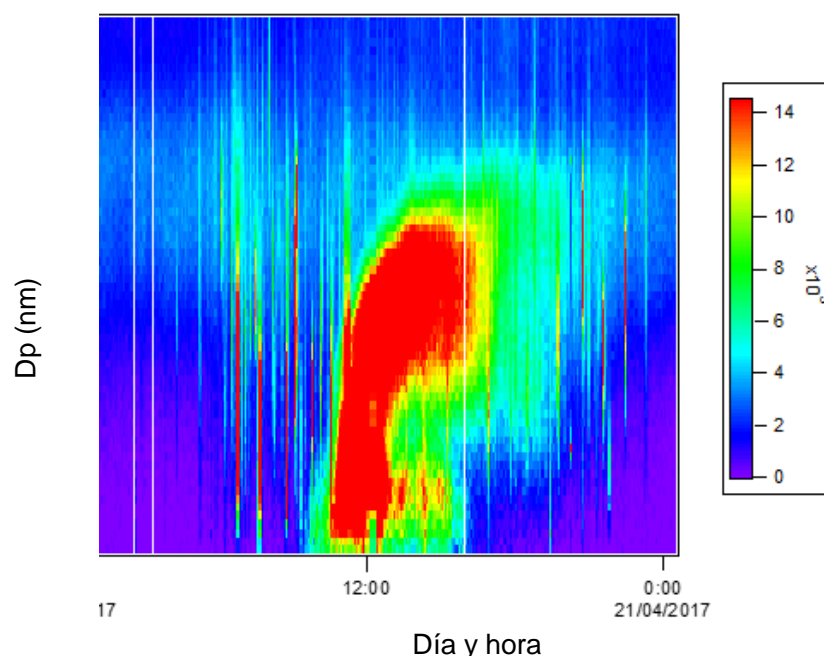


Figura 17. Ejemplo de evento de nucleación en abril de 2017.

Como se acaba de comentar, este modo de detección de eventos es muy tedioso y lleva mucho tiempo preparar los ficheros y visualizar los datos. Por ello, el objetivo de este trabajo era la búsqueda de una herramienta sencilla y rápida para facilitar la detección de los eventos de nucleación.

Partiendo del trabajo realizado por (Alonso-Blanco et al. 2018), se aplica en este estudio el cálculo del *Condensation Sink*, CS (sumidero de condensación), que es un parámetro indicativo de la rapidez de la condensación de las moléculas en las partículas preexistentes disponibles.

Por lo tanto, depende en gran medida de la concentración del número de partículas y la distribución del tamaño, es decir, las concentraciones altas de aerosoles preexistentes suprimen la formación de eventos de nucleación al consumir vapores condensables.

Por lo tanto, los eventos de formación de nuevas partículas son el resultado del equilibrio entre el CS y la disponibilidad de los precursores, y esto depende tanto de las fuentes como de los sumideros de cada sitio específico.

El *Condensation Sink* se calculó de acuerdo a Kulmala et al. (2001) a partir de los datos de nanopartículas en el rango 10,2 - 289 nm medidos y aplicando la siguiente ecuación:

$$CS = 2\pi D \sum_i^0 \beta_{M,i} d_{pi} N_i$$

donde para i partículas: β_M es el factor de corrección de transición para el flujo de masa, D es el coeficiente de difusión, N es la concentración de partículas y d_p es la densidad de las partículas.

Como se ha comentado anteriormente, es conocido que el ácido sulfúrico es la especie más común de nucleación y que induce a la formación de nuevas partículas. Esta especie gaseosa está involucrada en los eventos de formación de partículas. Se forma principalmente por la reacción de OH^- y SO_2 , siendo el SO_2 emitido principalmente por los procesos de combustión (Alonso-Blanco et al, 2017).

Por ello, en este trabajo se intentará estimar la concentración de ácido sulfúrico a partir del dióxido de azufre atmosférico.

Finalmente, la concentración de ácido sulfúrico [H₂SO₄] en la fase gaseosa se estimó según Mikkonen et al. 2011, mediante el uso de la ecuación:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 8,21 \cdot 10^{-3} \cdot k \cdot \text{Radiation} [\text{SO}_2]^{0,62} (\text{CS} \cdot \text{RH})^{-0,13}$$

donde k es una constante de velocidad de reacción, CS es el “*condensation sink*” (s⁻¹) calculado a partir de las mediciones del SMPS, [SO₂] es la concentración de dióxido de azufre medida en moléculas·cm⁻³, RH es la humedad relativa (%) y *Radiation* es la radiación global (W·m⁻²)

Es importante destacar que no solo el H₂SO₄ parece tener un papel importante en la formación de partículas de aerosol ya que recientemente se han visto asociaciones de eventos de formación de nanopartículas con moléculas altamente oxigenadas (HOMs, *highly oxygenated molecules*), especialmente las de compuestos orgánicos de volatilidad baja (LVOC, *low volatility organic compounds*) de origen biogénico.

Para este cálculo es necesario disponer de datos de ciertos parámetros meteorológicos como son la temperatura, radiación solar, presión y humedad relativa además de las concentraciones de dióxido de azufre. Ante la imposibilidad de disponer de estos datos en el mismo lugar de muestreo de nanopartículas, se escoge la estación más cercana de la red de vigilancia de la calidad del aire del Ayuntamiento de A Coruña, situada en el Castrillón (Plaza de Pablo Iglesias).

En la figura 18 se muestra la variación temporal de datos de temperatura (°C), humedad relativa (%), presión barométrica (mb) y radiación solar (W/m²), SO₂ (µg/m³·N) para el período objeto de estudio.

Una vez calculado el “*condensation sink*” en la Figura 19 se representa el promedio por hora (normalizado) de dicho valor (J Lehtinen et al. 2003) y las modas Aitken (N₃₀₋₁₀₀) y acumulación (N₁₀₀₋₂₈₉).

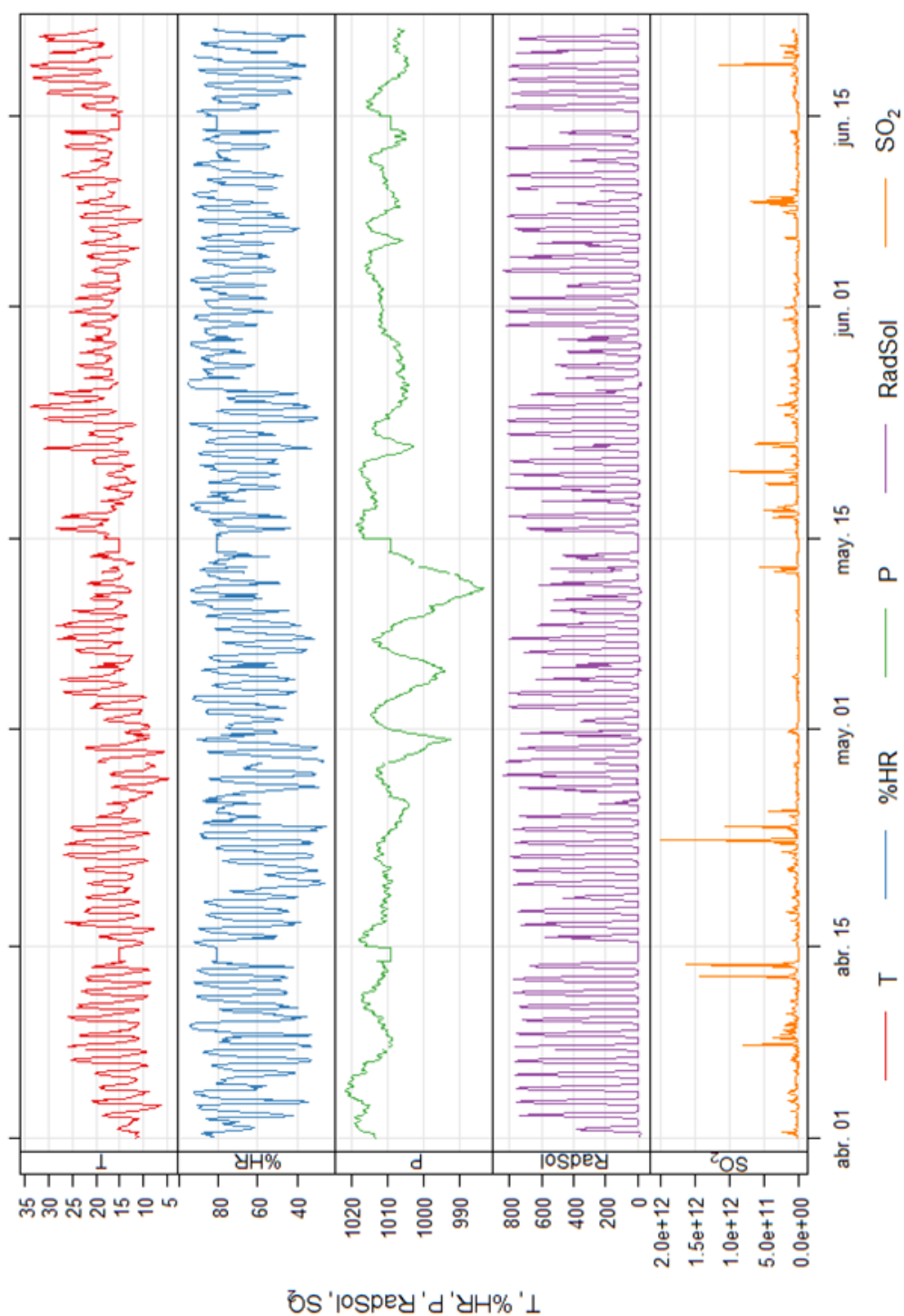


Figura 18. Valores de temperatura, humedad relativa, presión, radiación solar y concentración de SO₂ en el punto de muestreo durante los meses de abril, mayo y junio 2017.

5. RESULTADOS

La tendencia para la moda Aitken (N_{30-100}) y la moda acumulación ($N_{100-289}$) es muy similar al CS, es una tendencia opuesta al proceso de nucleación/ácido sulfúrico, al igual que encuentran otros autores (J Lehtinen et al. 2003).

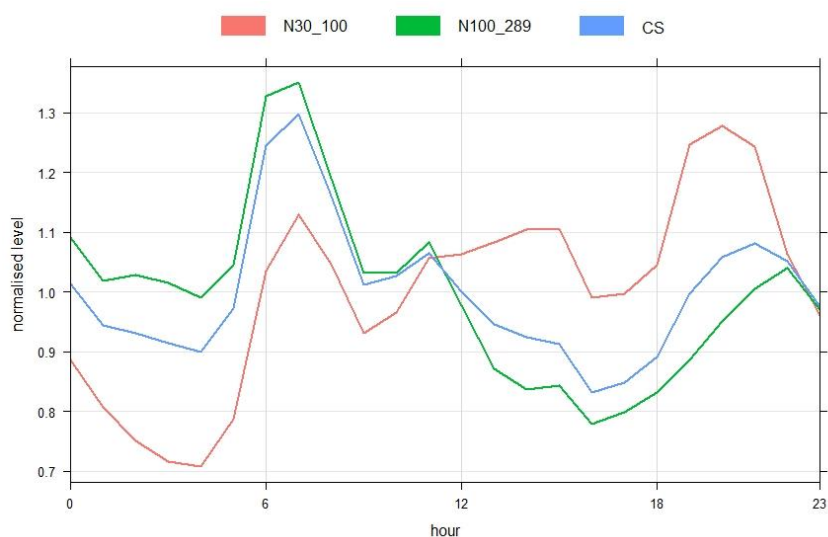


Figura 19. Promedio por hora (normalizado) para N_{30-100} , $N_{100-289}$ y CS.

A continuación, una vez estimada la concentración de ácido sulfúrico (H_2SO_4) para cada día de muestreo, se representa el promedio por hora (normalizado) de dicha estimación durante el período de estudio (primavera), junto con la moda nucleación (N_{10-30}) (Figura 20).

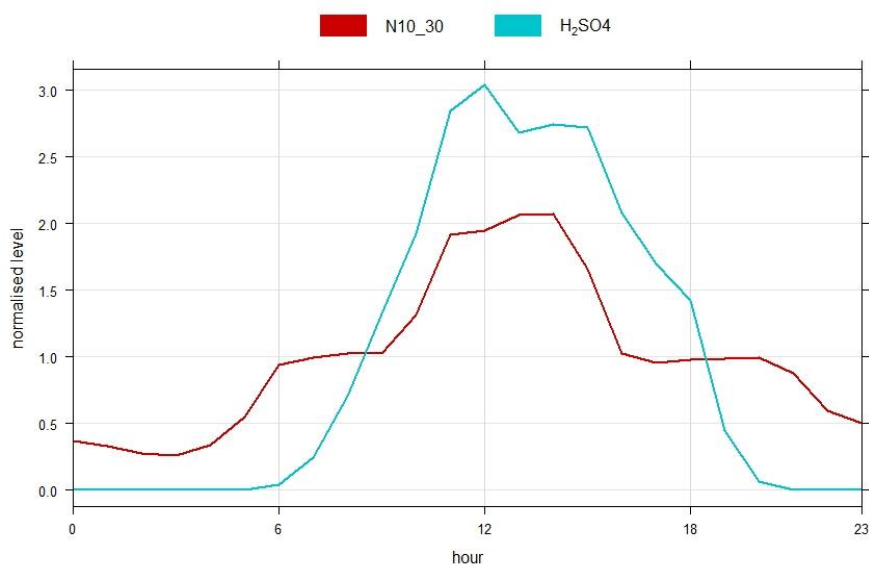


Figura 20. Promedio por hora (normalizado) para N_{10-30} y H_2SO_4 .

5. RESULTADOS

Se pueden observar perfiles similares en cuanto a la estimación de ácido sulfúrico y la moda de nucleación (N_{10-30}), el pico mostrado al mediodía (12:00 h) durante la formación de nuevas partículas hace suponer que se han producido eventos de nucleación. De este modo, volviendo a observar las gráficas realizadas en el "IGOR", se analizan las franjas horarias en torno a las 12:00 h de cada día.

Para el mes de abril se identifican ahora dos eventos de nucleación en lugar de uno (como se había visto anteriormente) de una manera más rápida (Figura 21).

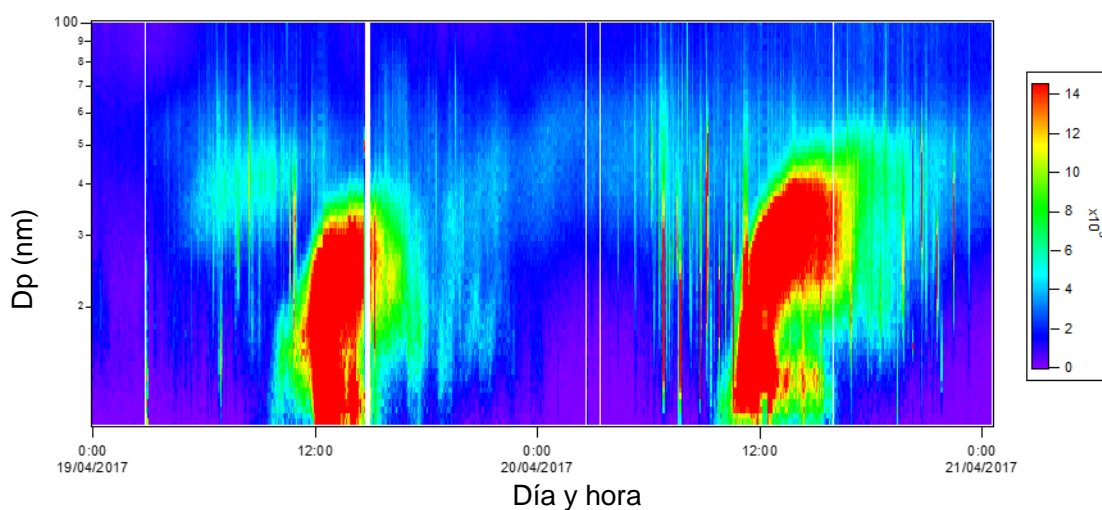


Figura 21. Ejemplo de nucleación en dos días consecutivos de abril a las 12:00 h.

Los eventos de formación de nuevas partículas que han sido identificados durante los meses de mayo y junio (además de abril, mencionado anteriormente) empleando la macro realizada en Microsoft Excel, que nos permite calcular la estimación de ácido sulfúrico, muestran días en los que se puede observar el proceso de nucleación durante estos meses (Figuras 22 y 23).

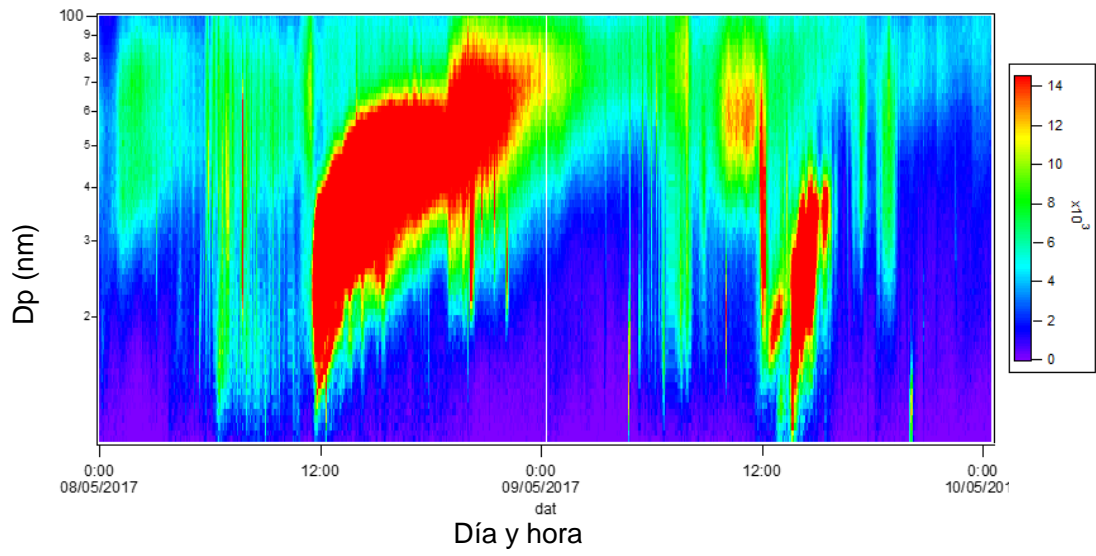


Figura 22. Ejemplo de nucleación en un día de mayo a las 12:00 h.

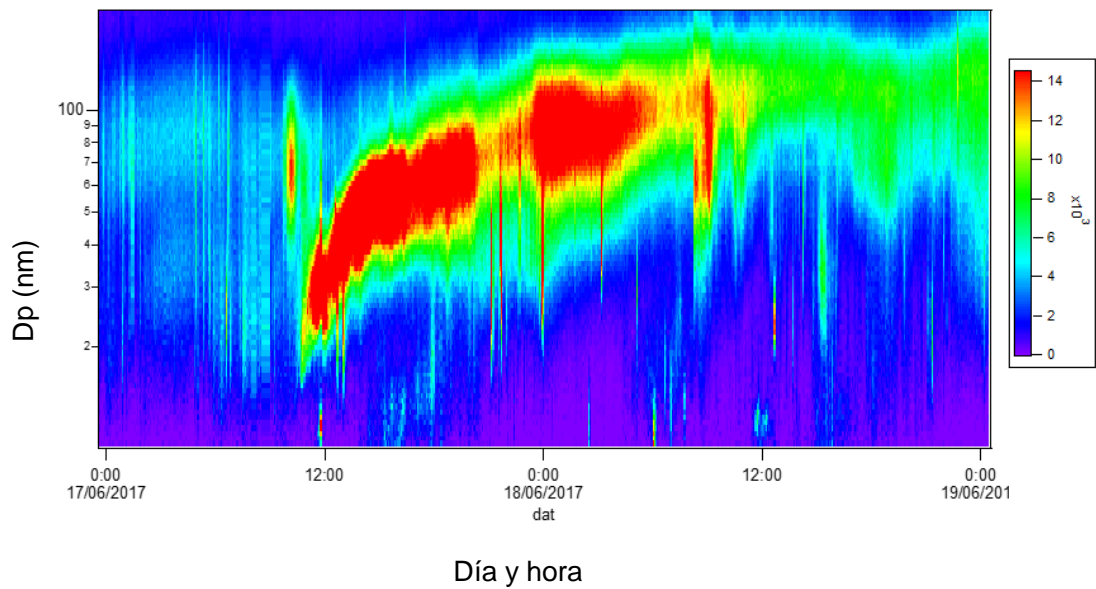


Figura 23. Ejemplo de nucleación en un día de junio a las 12:00 h.

6. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones de este estudio son:

1. El número total de partículas promedio diario durante el período de muestreo es menor de 80.000 partícula/cm³. Los valores más altos se encontraron durante el período frío con valores que pueden alcanzar los 2.000.000 partículas/cm³.
2. Las variaciones diurnas para las tres modas granulométricas son muy marcadas. La moda nucleación (N₁₀₋₃₀) se produce en la franja horaria entre las 11 y las 15h, mientras que las modas Aitken (N₃₀₋₁₀₀) y de acumulación (N₁₀₀₋₂₈₉) se producen mayoritariamente al principio del día, al atardecer y durante la noche.
3. Se observa que la formación de nuevas partículas tiene lugar cuando la radiación solar y la concentración de ácido sulfúrico son lo suficientemente altas y en una atmósfera limpia.
4. Se ha comprobado que la herramienta sencilla para la detección de los eventos de nucleación, que consiste en estimar la concentración de ácido sulfúrico a partir del dióxido de azufre atmosférico y parámetros meteorológicos como la radiación solar, temperatura y humedad relativa, es eficiente pudiendo identificar dichos eventos de una manera más rápida.
5. No se espera que los eventos de formación de nuevas partículas sean comunes en ambientes urbanos debido a la alta carga de partículas de aerosoles preexistentes que actúan como sumideros por condensación, es decir valores altos de *condensation sink* (CS).

As principais conclusións deste estudo son:

1. O número total de partículas media diaria durante o período de mostraxe é menor de 80.000 partícula/cm³. Os valores máis altos atopáronse durante o período frío con valores que poden alcanzar os 2.000.000 partículas/cm³.
2. As variacións diúrnas para as tres modas granulométricas son moi marcadas. A moda nucleación (N₁₀₋₃₀) prodúcese no mediodía, na franxa horaria entre as 11 e as 15 h, mentres que as modas Aitken (N₃₀₋₁₀₀) e de acumulación (N₁₀₀₋₂₈₉) prodúcense maioritariamente ao principio do día, á tardiña e durante a noite.
3. Obsérvase que a formación de novas partículas ten lugar cando a radiación solar e a concentración de ácido sulfúrico son o suficientemente altas e nunha atmosfera limpa..
4. Comprobouse que a ferramenta sinxela para a detección dos eventos de nucleación, que consiste en estimar a concentración de acedo sulfúrico a partir do dióxido de xofre atmosférico e parámetros meteorolóxicos como a radiación solar, temperatura e humidade relativa, é eficiente podendo identificar devanditos eventos dunha maneira máis rápida..
5. Non se espera que os eventos de formación de novas partículas sexan comúns en ambientes urbanos debido á alta carga de partículas de aerosois preexistentes que actúan como sumidoiros por condensación, é dicir valores altos de *condensation sink* (CS).

The main conclusions of this study are:

1. The total number of average daily particles during the sampling period is less than 80.000 particles/cm³. The highest values are found in the cold period with values that can reach 2.000.000 particles/cm³.
2. The diurnal variations for the three grain sizes are very marked. Mode nucleation (N_{10-30}) occurs in the time slot between 11 and 15h, while the mode Aitken (N_{30-100}) and the accumulation ($N_{100-289}$) occurs during most of the day, at sunset and during the night.
3. Observe that the formation of new particles takes place when the solar radiation and the concentration of sulfuric acid are in a clean atmosphere.
4. It has been proven that the simple tool for the detection of nucleation events, which consists of estimating the concentration of sulfuric acid from atmospheric sulfur dioxide and meteorological ones such as solar radiation, temperature and relative humidity, is efficient and can identify these events in a faster way.
5. It is not expected that the events of the formation of the new signs will become urban environments due do the high load of preexisting aerosol particles that act as condensation sinks, that is, high values of condensation sink (CS).

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- E. Alonso-Blanco, F.J. Gómez-Moreno, B. Artíñano, S. Iglesias-Samitier, V. Juncal, M. Piñeiro Iglesias, P. López Mahía, N. Pérez, M. Brines, A. Alastuey, X. Querol, B.A. de la Morena, M.I. García, S. Rodríguez, M. Sorribas, G. Titos, H. Lyamani, L. Alados-Arboledas. 2015. Atmospheric particle size distributions in the Spanish network of environmental DMAs (REDMAAS). *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 28, 012001.
DOI: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/28/1/012001>.
- Alonso Blanco, E., Gómez Moreno, F.J., Núñez, L., Pujadas, M., Cusack, M., Artíñano, B. 2017. Aerosol particle shrinkage event phenomenology in a South European suburban area during 2009-2015. *Atmospheric Environment*, 160, 154-164, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.04.013>.
- Alonso Blanco, E., Gómez Moreno, F.J., Artíñano, B., Iglesias Samitier, S., Juncal Bello, V., Piñeiro-Iglesias, M., López Mahía, P., et al. 2018. Temporal and Spatial Variability of Atmospheric Particle Number Size Distributions across Spain. *Atmospheric Environment*, 190, 146-60
<https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2018.06.046>.
- Berland, K., Rose, C., Pey, J., Culot, A., Freney, E., Kalivitis, N. Kouvarakis, G., Cerro, J.C. Mallet, M., Sartelet, K., Beckmann, M.f, Bourriane, T., Roberts, G., Marchand, N. et al. 2017. Spatial extent of new particle formation events over the Mediterranean Basin from multiple ground-based and airborne measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 17(15) 9567-9583.
- Carslaw, David C., and Karl Ropkins. 2012. Openair — An R Package for Air Quality Data Analysis. *Environmental Modelling & Software* 27–28 (January). Elsevier: 52–61. <https://doi.org/10.1016/J.ENVSOF.2011.09.008>.
- Chu, B. Kerminen, V-M Bianchi, F. Yan, C. Petäjä T. Kulmala, M. 2019. Atmospheric new particle formation in China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 115–138, <https://doi.org/10.5194/acp-19-115-2019>.
- Cusack, M., Alastuey, A., Querol, X. 2013. Case studies of new particle formation and evaporation processes in the western Mediterranean regional background. *Atmospheric Environment*, 81, 651-659, <https://10.1016/j.atmosenv.2013.09.025>.
- Davies, J. 2014. Exploring the microphysical properties of airborne particles. <https://allaboutaerosol.com> (fecha último acceso:15/02/2019).

- Fernández Camacho, R., Rodríguez, S., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A.M., Viana, M., Alastuey, A. and Querol, X. 2010. Ultrafine particle formation in the inland sea breeze airflow in Southwest Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9615-9630.
- Fernández Camacho, R. 2012. Origen y Características de Las Partículas Finas y Ultrafinas en el aire ambiente de Huelva. Tesis Doctoral. Universidad de Huelva.
- Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., Denier van der Gon, H., Facchini, M.C., Fowler, D., Koren I., Langford, B., Lohmann, U., Nemitz, E., Pandis, S., Riipinen, I., Rudich, Y., Schaap, M., Slowik, J.G., Spracklen, D.V., Vignati, E., Wild, M., Williams, M. and Gilardoni, S. 2105. Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8217–8299, <https://www.atmos-chem-phys.net/15/8217/2015/acp-15-8217-2015.html>.
- Gómez-Moreno, F.J. Artíñano, B. Juncal Iglesias, V. Piñeiro González, M. López-Mahía, P. Pérez, N. Pey, J. Alastuey, A. Sorribas, M. De La Morena, B.A. García, I. Rodríguez, S. Titos, G. Lyamani, H. Alados-Arboledas, L. 2012. Calibration and intercomparison results in the Spanish Network on Environmental DMAs.. Presentación al Congreso European Aerosol Conference (EAC). Granada (España) 2-7 septiembre de 2012. Comunicación póster.
- Gómez Moreno, F. J., Sorribas, M., Alonso Blanco, E., Artíñano, B., Juncal Bello, V., Piñeiro Iglesias, M., López Mahía, P., Pérez, N., Pey, J., Alastuey, A., García, M. I., Rodríguez, S., Titos, G., Lyamani, H., Alados Arboledas, L., de la Morena, B.A. 2013a. Medioambiente: Partículas ultrafinas y sus instrumentos de medida. Intercomparaciones de la Red Española de DMAs Ambientales (REDMAAS) en la estación de sondeos atmosféricos del INTA en El Arenosillo. ISBN: 978-84-938932-1-7.
- Gómez-Moreno, F.J., Alonso, E.; Artíñano, B. Juncal Iglesias, V. Piñeiro González, M. López-Mahía, P. Pérez, N. Pey, J. Alastuey, A.; De La Morena, B.A. García, I.M, Rodríguez, S. Sorribas, M. Titos, G., Lyamani, H. Alados-Arboledas, L. 2013b The REDMAAS 2012 SMPS+UFP intercomparison campaign. Presentación al Congreso RICTA 2013 1st Iberian Meeting on Aerosol Science and Technology, Evora (Portugal) 1-3 julio 2013.Comunicación póster.
- Gómez Moreno, F. J., Alonso Blanco, E., Artíñano, B., Juncal Bello, V., Iglesias Samitier, S., Piñeiro Iglesias, M., López Mahía, P., Pérez, N., Pey, J., Ripoll, A., Alastuey, A., de la Morena, B.A., García, M. I., Rodríguez, S., Titos, G., Lyamani,

- H., Alados Arboledas, L., Latorre, E., Tritscher, T., Bischof, O. 2015. Intercomparisons of Mobility Size Spectrometers and Condensation Particle Counters in the Frame of the Spanish Atmospheric Observational Aerosol Network. *Aerosol Science and Technology*, 49, 777-785, <https://doi.org/10.1080/02786826.2015.1074656>.
- Iglesias Samitier, S. 2013. Composición química y variación temporal de la materia particulada, gases y nanopartículas atmosféricas en un área suburbana. Trabajo Fin de Grado en Química. Universidade da Coruña.
- Juncal Bello, V. 2012a. Determinación de compuestos orgánicos volátiles precursores de ozono y otros contaminantes atmosféricos en un área suburbana de A Coruña. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidade da Coruña.
- Juncal-Bello, V.; Iglesias Samitier, S.; Piñeiro-iglesias, M.; López-mahía, P.; Muniategui-lorenzo, S.; Prada-Rodríguez, D. 2012b. Variability of nanoparticles number concentration during summer in a humid region. Presentación al Congreso European Aerosol Conference (EAC). Granada (España) 2-7 septiembre de 2012. Comunicación póster.
- Kulkarni, Pramod, Paul A. Baron, and Klaus Willeke, eds. 2011. *Aerosol Measurement*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781118001684>.
- Kulmala, M., Dal Maso, M., Mäkelä, J., Pirjola, L., Väkevä, M., Aalto, P., Miikkulainen, P., Hämeri, K., O'Dowd, C. 2001. On the formation, growth and composition of nucleation mode particles. *Chemical and Physical Meteorology*, 53, 479-490, <https://doi10.3402/tellusb.v53i4.16622>.
- Lehtinen, J., Kari E, Hannele Korhonen, Dal Maso, M. and Kulmala, M. 2003. On the Concept of Condensation Sink Diameter. *Boreal Env. Res* 8: 405–11. <http://www.borenav.net/BER/pdfs/ber8/ber8-405.pdf>.
- Lehtipalo, K., Yan, C. Dada, L. Bianchi, F., Xiao, M. Wagner, R., Stolzenburg, D., Ahonen, L.R., et al. 2018. Multicomponent new particle formation from sulfuric acid, ammonia, and biogenic vapors. *Science Advances* 4(12): eaau5363. <http://advances.sciencemag.org/content/4/12/eaau5363>
- Ley 8/2002 de 18 de diciembre de Protección del Medio Ambiente Atmosférico de Galicia. DOG núm. 252 de 31 de diciembre de 2002. BOE núm. 18 de 21 de enero de 2003.

- López Mahía, P. 2016. Material particulado atmosférico: el desafío de una mezcla compleja de contaminantes. Discurso de ingreso como Académica Correspondiente en la Academia de Farmacia de Galicia. Editores: NINO-Centro de Impresión Digital. Rosalía de Castro, 58 Santiago de Compostela. ISBN: 978-84-944483-5-5 y Depósito Legal: C 230-2016
- Myhre, G., D. Shindell, F.-M. Bréon, W. Collins, J. Fuglestvedt, J. Huang, D. Koch, J.-F. Lamarque, D. Lee, B. Mendoza, T. Nakajima, A. Robock, G. Stephens, T. Takemura and H. Zhang, 2013. Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA2 POSTER.
- Pey Betrán, J., Alastuey, A. Querol Carceller, X. Mata i Perelló, J.M. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals. 2007. Caracterización Físico-Química de Los Aerosoles Atmosféricos En El Mediterráneo Occidental. Universidad Politècnica de Catalunya. <http://digital.csic.es/handle/10261/27423>.
- Pushpawela, Buddhi, Rohan Jayaratne, and Lidia Morawska. 2018. Temporal Distribution and Other Characteristics of New Particle Formation Events in an Urban Environment. *Environmental Pollution*, 233, 552–60. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2017.10.102>.
- Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire (B.O.E. 25 del 29/01/2011).
- Real Decreto 39/2017, de 27 de enero, por el que se modifica el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la calidad del aire (B.O.E. 24 del 28/01/2017).
- Riipinen, I., Yli-Juuti, T., Pierce, J.R., Petäjä, T., Worsnop, D.R., Kulmala, M. and Donahue, N.M. (2012). The contribution of organics to atmospheric nanoparticle growth. *Nature Geoscience* 5, 453–458.
- Seinfeld, John H., and Spyros N. Pandis. 1998. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. *Physics Today* 51 (10): 88–90. <https://doi.org/10.1063/1.882420>.

Siakavaras, D., C. Samara, M. Petrakakis, and G. Biskos. 2016. Nucleation Events at a Coastal City during the Warm Period: Kerbside versus Urban Background Measurements. *Atmospheric Environment*, 140, 60–68. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2016.05.054>.

Viana Rodríguez, M. 2003. Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias. Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona. ISBN: 84-688-5854-4.

8. ANEXOS

TRATAMIENTO DE DATOS DEL SMPS CON EL SOFTWARE “Aerosol Instrument Manger, AIM”

Abrir el programa AIM: File → Open → Escoger el fichero de AIM (extensión. S80) (sin nº anexo) → Abrir → → Pregunta: *¿Do you want to view all the files?* → Si

Al abrirse se despliega una pantalla de “SMPS - *Sample List*”:

- Se seleccionan los ficheros contenidos → botón derecho: *Select All, Properties* → en *physical properties*: Comprobar que están activadas: *Multiple charge correction* y *Diffusion correction* → Si no, marcarlas y Aceptar
- Se vuelven a seleccionar todas las muestras → *export* → seleccionar en *Delimitar: Tab* y en *Orientation: Row* → OK → Nombrar con el mismo nombre que figura y guardar como “*Delimited text file.txt*”. Comprobar que está activado el parámetro que se quiere exportar. Lo habitual es *Number, dW/dLogDp*

Comprobar también que el formato de la fecha es DD/MM/AAAA

TRATAMIENTO DE DATOS DEL SMPS CON EXCEL

Abrir Excel → Libro blanco → Datos → Desde texto → buscar la carpeta donde se hayan guardado los archivos creados anteriormente con AIM. Seguir orden cronológico → Datos OK → escoger el mes correspondiente → importar → siguiente → En el paso 3/3 seleccionar la columna de la fecha y poner MDA para que al final quede en DMA → finalizar → aceptar

En Excel es necesario DEPURAR los datos:

1. Verificar que: *multiple charge correction* y *diffusion correction* ponga “TRUE”
2. Eliminar filas:
 - “Sample file”, “Classifier Model”, “DMA Model”, “DMA Inner Radius”, “DMA Outer Radius”, “DMA Characteristic”, “CPC Model”, “Reference Gas Viscosity”, “Reference Mean”, “Reference Gas Temperature”, “Reference Gas Pressure”, “Channels/decade”, “Multiple Charge Correction”,

“*Nanoparticle Aggregate Mobility Analysis*”, “*Difussion Correction*”, “*Gas Density*”, “*Units*”, “*Weight*”.

- Aplicar un filtro y comprobar que *Status Flag*, todas las muestras tengan *Normal Scan*. Si no, eliminar las que no tengan *Normal Scan*, pero dejar la fecha y la hora, no borrar la fila completa
- Cuando se añaden varios ficheros, aplicar un filtro y comprobar que filtrando con *Date*, todos los diámetros (columnas) coinciden y que el formato de los decimales es con punto.
- Para que después la macro no se quede colgada, es mejor guardar cada fichero Excel con los datos originales que había en el txt exportados.

3. Dejar las columnas “*Date*”, “*Start time*”, todas las que tienen datos para cada diámetro (ejemplo: 10.2, etc.) y eliminar las columnas:

- 1ª columna (“*Sample*”)
- Todas aquellas columnas de partículas cuyo diámetro sea menor que 10.2 cuando se hayan adquirido los datos con el WCPC3785.
- Después del último diámetro (ejemplo: 289), el resto de columnas excepto: “*Median*”, “*Mean*”, “*Geo.Mean*”, “*Mode*”, “*Geo.Std.Dev*” y “*Total Conc.*”.
- Se recomienda dejar los valores de 0 de las medidas minutales

Una vez depurados los datos, se aplica una MACRO.

Esta macro calcula las medias horarias de cada día en la hoja Excel “*Medias_temperatura*”. Cuando termine, en la hoja Excel “*Medias temperatura*” se copia la primera fila de los títulos en la fila 1 y se borran las columnas de “O” que añade al final. Finalmente, se guarda el fichero con el nombre: medias y periodo.

Finalmente se creará un fichero para cada mes del año. Para ello se ponen todos los datos juntos de forma correlativa, pero se deben dejar los huecos con las horas en las que no hay datos, no se deben arrastrar las celdas, sino que es mejor cortar y pegar y vigilar los formatos de las fechas. En este fichero, que después servirá para hacer uno anual, se deben eliminar las unidades de los parámetros “*Mean*”, “*Median*”, etc., ya que este fichero anual o mensual se utilizará para hacer cálculos en R. Si a partir de estos datos, se quieren calcular rangos de concentración numérica de

partículas, por ejemplo, N10-30 (nucleación), N30-100 (Aitken) y/o >100nm (acumulación), hay que dividir siempre entre 64 (o el número que figure en el fichero original del AIM en *Channels/Decade*). Lo habitual es que sea este valor. Si no, el N total (que no hay que dividirlo) no coincide con la suma de los rangos anteriores.

DETECCIÓN DE EVENTOS TRATAMIENTO DE DATOS CON “IGOR”

Primero hay que preparar los datos x-minutales que se quieren poner en el “IGOR”. Para los eventos se utilizan todos los diámetros.

Se copian todos los datos x-minutales en un Excel intermedio asegurándose de que coinciden todas las columnas, es decir, cuidado con los diámetros finales que pueden variar entre muestras. Se guardará como “datos mes año eventos.xls”.

Los datos para “IGOR” tienen que presentar la fecha y la hora en la misma columna. Se junta sumando una con otra en el excel y poniendo en formato personalizado fecha+hora (dd/mm/yyyy hh:mm) la columna resultante. Para sacar los datos DD/MM/AA se puede cambiar al abrir el archivo de texto exportado del AIM con el excel. Es seleccionar la columna y cambiarlo en las opciones al importar.

Se realiza una hoja de Excel, en la primera columna se pone la fecha más la hora, y en la segunda los diámetros. Debe guardarse en modo compatibilidad de Excel como Excel 97-2003.

Al abrir “IGOR”, ir a *Data* → *Load Waves* → *Load Excel file* → Seleccionar *File* → *Do it*. También se podrían pegar los datos desde Excel, pero si al pegarlos en “IGOR” sale cambiado, antes de pegar la columna de fecha más hora, es necesario darle una fecha ficticia que se vea que no puede ser al revés. Por ejemplo, se escribe “30/04/2015 14:38” en una celda y luego se pegan encima los datos para que salga bien. Al abri “IGOR”, también se puede copiar y pegar las columnas (las dos columnas por separado una por una) en *Table0* y hay que eliminar las celdas vacías en *Delete points*, debe quedar en gris la primera celda vacía a continuación del último dato de fecha y diámetro en cada columna.

Los datos raw del SMPS tienen que guardarse como “texto delimitado por tabulaciones .txt”.

En “IGOR”, se va a *Data* → *Load waves* → *load waves*, y aparece una pantalla nueva. Hacer click en “*Make Table*” y “*Load columns into matrix*”. En *File*: elegir el archivo de texto que se ha hecho ya de los datos de concentración y hacer click en “*Do it*”, debería aparecer otra tabla: *Table1*.

Ahora se va a “*windows*” → “*new*” → “*image plot*”. Aparece una pantalla con tres “*waves*”. Se elige “*z wave*” como *wave0* (en principio éste no se puede cambiar), en “*x wave*” se ponen los datos de hora, y en “*y wave*” se pone el diámetro, y “*Do it*”.

Se obtendrá un gráfico en blanco y negro. Hacer click derecho sobre el gráfico y elegir "*Modify Image Appearance*" para cambiar el color y modificar la escala para ver bien los eventos, por ejemplo, hasta 8000 o 15000 partículas según el evento.

Ahora solo faltar poner el *y axis* en escala logarítmica. Hacer doble click en la *y axis*, y en *Axis* → *Mode*, cambiar a "*log*". Si el eje de tiempo no está en formato fecha y hora, hacer doble click, y en la primera pestaña, "*Modify Axis*" buscar y marcar "*Date and Hour*". Aquí también se puede modificar el intervalo de fechas a estudiar.

Pulsando *Alt* y pinchando en la gráfica, aparece una mano que permite ir avanzando en el tiempo, si, por ejemplo, se incorporaron los datos mensuales.