

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA,
UNIDAD ALTAMIRA**

**DETERMINACIÓN DE METALES EN MATERIAL
PARTICULADO MENOR A 10 μm (PM_{10})
SUSPENDIDO EN EL AIRE DE TAMPICO
DURANTE EL 2004**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN TECNOLOGÍA AVANZADA**

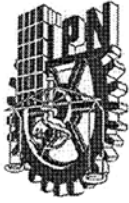
**PRESENTA
ROSA MARIA FLORES RANGEL**

DIRECTORES DE TESIS

**DR. PEDRO FRANCISCO RODRÍGUEZ ESPINOSA
DR. JAVIER ARTURO MONTES DE OCA VALERO**

DICIEMBRE 2006 ALTAMIRA TAMAULIPAS





INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACION DE DIRECTOR DE TESIS

México, D.F. a 15 de Diciembre del 2005

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de **Cicata- Altamira** en su sesión Ordinaria No. **RCP/016/05** celebrada el día **15** del mes de **Diciembre** conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

Flores	Rangel	Rosa María
Apellido paterno	materno	nombre

Con registro:

B	0	4	0	8	2	6
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de: **Maestro en Tecnología Avanzada**

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:
“Determinación de Metales en Material Particulado Menor a 10 µm (PM₁₀) suspendido en el aire de Tampico durante el 2004”

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:
Determinación de Plomo, Manganeso, Hierro y Zinc en filtros PM10, correlación de estos resultados con dirección y velocidad del viento asociados a Tampico para encontrar posibles aportaciones de metales

2.- Se designa como Director de Tesis al C. Profesor:
Dr. Pedro Francisco Rodríguez Espinosa y Dr. Javier Arturo Montes de Oca Valero

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:
CICATA – IPN Unidad Altamira

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Dr. Pedro Francisco Rodríguez Espinosa

El Director de Tesis



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA DEL
I.P.N. UNIDAD ALTAMIRA

Dr. Javier Arturo Montes de Oca Valero

El Aspirante

Rosa María Flores Rangel

El Presidente del Colegio

Dr. Felipe de Jesús Carrillo Romo



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de Altamira siendo las 12:00 horas del día 13 del mes de noviembre de 2006 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA ALTAMIRA para examinar la tesis de grado titulada:

DETERMINACION DE METALES EN MATERIAL PARTICULADO MENOR A 10 µm (PM10) SUSPENDIDO EN EL AIRE DE TAMPICODURANTE EL 2004

Presentada por el alumno:

FLORES

Apellido paterno

RANGEL

materno

ROSA MARIA

nombre(s)

Con registro:

B	0	4	0	8	1	6
---	---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de: **MAESTRIA EN TECNOLOGIA AVANZADA**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de tesis

Dr. Pedro Francisco Rodríguez Espinosa

Co-Director de tesis

Dr. Javier Arturo Montes de Oca Valero

Dra. Violeta Múgica Álvarez



CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA
DEL I. P. N.
UNIDAD ALTAMIRA

Dra. María Elba Ortiz Romero Vargas

Dr. Felipe de Jesús Carrillo Romo

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

Dr. Felipe de Jesús Carrillo Romo



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de Altamira, Tamaulipas el día 22 del mes Noviembre del año 2006, el que suscribe Rosa María Fores Rangel alumna del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro B040826, adscrito al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, Unidad Altamira, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Pedro Francisco Rodríguez Espinosa y del Dr. Javier Arturo Montes de Oca Valero y cede los derechos del trabajo intitulado Determinación de Metales en Material Particulado Menor a 10 μm (PM₁₀) Suspendido en el Aire de Tampico durante el 2004, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección rmflores@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Rosa María Fores Rangel

Nombre y firma

DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS

A MI PAPA Y MAMA POR SU FIEL APOYO Y PREOCUPACIÓN PERO
PRINCIPALMENTE POR SUS CONSEJOS Y ENSEÑANZAS.

PORQUE SIN ELLOS NO HUBIESE SIDO IGUAL TERMINAR ESTE PROYECTO,
PORQUE SIN ELLOS NO HUBIESE TENIDO LA MISMA INSPIRACIÓN
PORQUE SIN ELLOS NO TENDRÍA EL MISMO SENTIDO ESTAR DONDE
ESTOY.

GRACIAS PAPA Y MAMA

AGRADECIMIENTOS ESPECIALES A TODAS LAS PERSONAS QUE SIEMPRE
CONFIARON EN MI Y ME PROPORCIONARON PARTE DE SUS
CONOCIMIENTOS Y EXPERIENCIA.

GRACIAS:

DIRECCIÓN DE RECURSOS NATURALES Y MEDIO AMBIENTE DE LA
SOPDUE DEL GOBIERNO DEL ESTADO DE TAMAULIPAS.
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE FORMACIÓN DE INVESTIGADORES POR
MEDIO DE LOS PROYECTOS SIP-20050979 Y SIP-20061460
COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA
SERVICIOS A LA NAVEGACIÓN EN EL ESPACIO AÉREO MEXICANO
PERSONAL DEL CIDT MONTERREY
PERSONAL DEL LAB. DE INSTRUMENTACIÓN DE ENCB-IPN
PERSONAL DEL LAB. DE QUÍMICA APLICADA DE LA UAM
A MIS ASESORES Y AMIGOS

ÍNDICE

Relación de tablas	VIII
Relación de figuras	IX
Resumen	XI
Abstract	XII

Capítulo I. Introducción	1
---------------------------------	----------

Capítulo II. Estado del Arte	6
2.1 Partículas	6
2.2 Composición y origen de partículas	9
2.3. Influencia de la meteorología	11
2.4. Morfología de partículas suspendidas	14
2.5 Inventario de Emisiones	18
2.5.1 Inventario de emisiones en Tamaulipas	18

Capítulo III. Materiales y Métodos	21
3.1. Descripción del sitio de muestreo	21
3.2. Colección de partículas	22
3.3. Aseguramiento de la Calidad	22
3.3.1 Determinación de potencia del microondas	22
3.3.2 Incremento de la sensibilidad del ICP	23
3.3.3. Validación de datos experimentales	23
3.3.3.1. Pruebas Iniciales de Desempeño PID	24
3.3.3.2 Evaluación de la extracción de metales	24
3.3.3.3 Trazabilidad	25
3.4 Extracción de metales en muestras PM ₁₀	26
3.4.1. Extracción de metales con HCl y HNO ₃	26
3.4.2. Extracción de metales con HF	26
3.5 Análisis de metales con ICP-AES	26
3.6. Microscopía Electrónica de Barrido	27
3.7. Cálculos	28
3.7.1. Límite de Detección y Cuantificación (LD,LC)	28
3.7.2. Coeficiente de Variación	30
3.7.3. Recuperación de metales	30
3.7.4. Coeficientes de trazabilidad	31
3.7.5. Contenido de metales	31

Capítulo IV. Resultados	32
4.1. Concentración de PM ₁₀ en Tampico 2004	32
4.2. Condiciones meteorológicas en Tampico	34
4.2.1. Datos obtenidos por la CNA	34
4.2.2. Análisis de los datos de vientos obtenidos por SENEAM	36
4.3. Aseguramiento de la Calidad	53
4.3.1 Determinación de potencia del microondas	53
4.3.2 Incremento de la sensibilidad del ICP	53
4.3.3 Desempeño del equipo ICP-AES	54
4.3.4 Extracción de metales	55
4.3.5 Coeficientes de trazabilidad	56
4.3.6 Comparación de extracciones con HCl-HNO ₃ y HF	57
4.4. Concentración de metales en Tampico 2004	61
4.4.1. Abundancia de metales en Tampico. Media mensual	61
4.4.2. Abundancia de metales en Tampico. Análisis estadístico	63
4.4.3. Análisis individual de metales. Media mensual	64
4.4.4 Análisis de metales y rosas de vientos por estación	65
4.4.5. Correlación entre metales	72
4.4.6 Modelos de receptor multivariados	73
4.5 Observaciones en el microscopio electrónico de barrido	74
4.6 Comparación del contenido de metales en México y el mundo	80
Capitulo V. Conclusiones	82
Referencias bibliográficas	85
Glosario	88
Anexo A. Propiedades de los filtros	93
Anexo B. Métodos de muestreo y técnicas analíticas	97
Anexo C. Descripción de los equipos	99
1. Muestreador de alto volumen Wedding and Associates	99
2. Espectrómetro de emisión atómica acoplado por plasma ICP-AES	100

RELACIÓN DE TABLAS

Tabla 1.	Clasificación de partículas atmosféricas de acuerdo a su morfología. Obtenida de Umbría et al, (2004).
Tabla 2.	Tabla 2. Fuentes totales de emisión en Tamaulipas
Tabla 3.	Tabla 3. Fuentes totales de emisión en la Zona Conurbada del Sur de Tamaulipas
Tabla 4.	Longitudes de onda sugeridas
Tabla 5.	Tabla 5. Escala de Beaufort. Clasificación de los intervalos asociados a la velocidad del viento (ms^{-1}) que se miden en el Sistema de Monitoreo Atmosférico de la ZMVM
Tabla 6.	Determinación de potencia en watts para el microondas OI. Analytical 7295
Tabla 7.	Optimización de la sensibilidad del ICP al detectar el Pb
Tabla 8.	CV, LD y LC por metal y longitud de onda especificada en el ICP-AES Termo Jarrel Ash
Tabla 9.	Recuperación de metales en el Material de Referencia Certificado High Purity
Tabla 10.	Coeficientes de trazabilidad utilizados para corregir los resultados.
Tabla 11.	Coeficientes de correlación de metales en PM_{10}
Tabla 12	Tabla 12: Representación de la matriz del modelo de factor de análisis.
Tabla 13	Tabla 13. Representación de la varianza por factor y de la varianza acumulada.
Tabla 14	Comparación del contenido de metales en PM_{10} en México y el mundo
Tabla 15	Ejemplos de Filtros utilizados para el muestreo de partículas en el aire.
Tabla 16	Ejemplo de ventajas y desventajas asociadas con las técnicas analíticas mencionadas

RELACIÓN DE FIGURAS

- Figura 1. Sitio de muestreo de partículas PM_{10} en la ciudad de Tampico, Tamaulipas.
- Figura 2. Procedimiento general para validar datos experimentales
- Figura 3. Concentración de PM_{10} en Tampico 2004
- Figura 4. Concentración media mensual de PM_{10} en Tampico 2004
- Figura 5. Relación de PM_{10} y parámetros meteorológicos en Tampico 2004
- Figura 6. Rosa de vientos que indica vientos dominantes del N y ESE y gráfica de frecuencia de velocidades de vientos para Tampico, 2004.
- Figura 7. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Diciembre 2004.
- Figura 8. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Enero 2004.
- Figura 9. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Febrero 2004.
- Figura 10. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Marzo 2004.
- Figura 11. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Abril 2004.
- Figura 12. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Mayo 2004.
- Figura 13. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Junio 2004.
- Figura 14. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Julio 2004.
- Figura 15. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Agosto 2004.
- Figura 16. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Septiembre 2004.
- Figura 17. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Octubre 2004.
- Figura 18. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Noviembre 2004.
- Figura 19. Extracción de Cd, Cr, Cu, Fe y Mn con HCl y HNO_3 y su comparación con HF
- Figura 20. Extracción de Ni, Pb, Ti, V y Zn con HCl y HNO_3 y su comparación con HF
- Figura 21. Abundancia de Cd, Cr, Ni, Pb, Ti, V y Cu en PM_{10} en Tampico, 2004. Media mensual.
- Figura 22. Abundancia de Fe, Mn, y Zn en PM_{10} en Tampico, 2004. Media mensual.
- Figura 23. Análisis estadístico de concentraciones de metales en PM_{10} en Tampico, 2004.
- Figura 24. Concentración media mensual de Cd (a), Cr (b), Cu (c), Fe (d), Mn (e) y Ni (f) en PM_{10} en Tampico, 2004
- Figura 25. Concentración media mensual de Pb (g), Ti (h), V (i) y Zn (j) en PM_{10} en Tampico, 2004
- Figura 26. Rosa de vientos Tampico 2004 Dic-Feb 2004
- Figura 27. Rosa de vientos Tampico 2004 Mzo-Ago2004
- Figura 28. Rosa de vientos Tampico 2004 Sep-Nov 2004

- Figura 29. Distribución de concentración de metales de acuerdo a la estación 1 (diciembre-febrero), estación 2 (marzo-agosto) y estación 3 del año (septiembre-noviembre) en Tampico durante el 2004
- Figura.30. Fig. 30. Distribución de dirección y velocidad de los vientos el 2 de diciembre de 2004. El día de muestreo correspondiente a esta fecha fue el 3 de diciembre
- Figura.31. Figura 31. Partícula esférica porosa rica en V, Ni, C y O.
- Figura.32. Figura 32. Partícula esférica con superficie lisa proveniente de la combustión.
- Figura.33. Figura 33. Partícula industrial rica en Cu y Zn.
- Figura 34. Figura 34. Partícula natural, rica en Fe, Ti, Al, Ca, Mg, K y Na.
- Figura 35. Relación entre el capítulo IO-1 e IO-2 (Tecnologías de muestreo) y capítulo IO-3 (Técnicas Analíticas)
- Figura 36. Diagrama esquemático del equipo Wedding and Associates con entrada ciclónica
- Figura. 37 Antorcha de un ICP
- Figura. 38 Esquema simplificado de un ICP

RESUMEN

Para llevar a cabo este programa de trabajo, se colectaron partículas con diámetro menor a 10 μm en 39 filtros de fibra de cuarzo y 12 filtros de fibra de vidrio cada seis días durante 24 horas en un sitio urbano de la ciudad de Tampico. Para colectar las partículas PM_{10} se utilizó un muestreador de alto volumen Wedding and Associates. Las concentraciones de PM_{10} en (μgm^{-3}) se determinaron en Tampico de enero a diciembre de 2004. De igual manera, se determinó el contenido de metales en las muestras PM_{10} . Las extracciones de los metales se hicieron de acuerdo al método USEPA-IO.3.1. Las recuperaciones de los metales y la validación del método se calcularon con un Material de Referencia Certificado. Un espectrómetro de emisión atómica acoplado por plasma (ICP-AES) se utilizó para determinar las concentraciones de los metales. Así mismo, se utilizó un espectrómetro de dispersión de energía acoplado a un microscopio electrónico de barrido (EDS-MEB) para determinar la composición elemental, tamaño y morfología de las partículas. Las condiciones meteorológicas en Tampico, tales como dirección y velocidad del viento y precipitación pluvial se utilizaron para estudiar las fuentes de emisión de los metales. Los resultados muestran que las concentraciones de PM_{10} no fueron mayores a la norma de 120 μgm^{-3} en 24 horas durante el periodo de estudio. Dichas concentraciones estuvieron comprendidas en el intervalo de 12 a 47 μgm^{-3} . De igual manera, las concentraciones de Pb en Tampico no sobrepasaron la norma de 1.5 μgm^{-3} . Las mayores concentraciones de Pb en las muestras fueron de 0.04 μgm^{-3} . El análisis de los parámetros meteorológicos y las concentraciones de los metales, unido con los cálculos de los coeficientes de correlación, mostró que posiblemente el Cd, Cr y Cu provienen de actividades industriales generadas en el Puerto Industrial de Altamira, mientras que Ni, V, Zn y probablemente algo de Pb y Ni pueden ser emitidos por una actividad de refinación del petróleo. Por otro lado, los metales Fe y Ti se encontraron asociados a fuentes naturales de resuspensión de polvos. Es posible que una actividad de manejo, almacenamiento y distribución de minerales en el muelle de metales emita algunas concentraciones de Cu, Fe, Ni, Pb y Zn. Finalmente el Mn estuvo relacionado con vientos del O y pequeñas concentraciones del NE. Este metal posiblemente pueda estar asociado a una industria que genera aleaciones de hierromanganeso y menores concentraciones de este metal a una industria de refinación del petróleo. La aplicación de un modelo de factor de análisis identificó 4 fuentes de emisión de metales, las cuales emiten de manera más abundante Cu-Fe-Mn-Zn, Cd-Cr, Cu-Zn y Fe-Ti. Las fotografías obtenidas con el MEB-EDS permitieron observar partículas esféricas porosas ricas en V y Ni, de igual manera, se observaron partículas esféricas con superficies lisas ricas en C y O y partículas naturales ricas en Fe, Ti, Al, Ca, Mg, K y Na. Se observó también una partícula con morfología definida, compuesta por Cu-Zn. Debido a su composición, se sugiere que esta partícula proviene de alguna actividad industrial.

ABSTRACT

To carry out this program, particulate matter less than 10 micrometers was collected in 39 quartz fiber filters and 12 glass fiber filters every 6 days during 24 hours in an urban zone in Tampico. A Wedding and Associates high volume sampler was used to collect the particulates. PM_{10} concentrations (in $\mu g m^{-3}$) were determined in Tampico from January to December 2004. PM_{10} metal content was determined in these PM_{10} samples. Metal extractions were made according to the method USEPA-IO.3.1 Metal recovery and method validation were calculated with a Standard Reference Material. An Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometer (ICP-AES) was used to determine metal concentrations; An Energy Dispersion Spectrometer acoplated to a Scanning Electron Microscope (EDS-SEM) was used to analyze elemental, size and morphology of atmospheric particulates. Meteorological conditions in Tampico, such as wind direction, wind velocity and precipitation were used to study the sources of the metals to the ambient air. PM_{10} concentrations in Tampico did not exceed the Mexican standard value of $120 \mu g m^{-3}$ in 24 hours during the studied period. PM_{10} concentrations in Tampico during 2004 ranged from 12 to $47 \mu g m^{-3}$. Lead concentrations in Tampico did not exceed the standard value of $1.5 \mu g m^{-3}$. The highest concentration of lead was $0.04 \mu g m^{-3}$. The analysis of meteorological parameters, metal concentrations and correlation coefficients showed that probably Cd, Cr and Cu come from industrial activities in Altamira. Also, Ni, V, Zn and probably Pb and Ni could be emitted by a refinery. Fe and Ti are associated to natural sources and Cu, Fe, Ni, Pb and Zn to a possible activity that manages minerals rich in metals. Mn is probably associated to an industry that generates products that contain Mn and Fe and less concentrations of this metal is also probably associated to the refinery. The analysis factor model generated 4 sources, where the most abundant metals were Cu-Fe-Mn-Zn, Cd-Cr, Cu-Zn y Fe-Ti. Micrographs obtained by an EDS-SEM showed porous spherical particles rich in V and Ni and smooth spherical particles rich in C and O. Natural particles rich in Fe, Ti, Al, Ca, Mg, K and Na and a possible industrial particle rich in Cu-Zn were also observed.

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

El estudio y caracterización de las partículas suspendidas en el aire en la República Mexicana, ha sido llevado a cabo predominantemente en la ciudad de México. Debido a los efectos que provocan en el medio ambiente y en el ser humano, es necesario realizar el estudio de este material en zonas urbanas e industriales de todo el país.

En la Ciudad de México, la calidad del aire se comenzó a evaluar en 1986 cuando se estableció la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA. Actualmente dicha red cuenta con 36 sitios de muestreo distribuidos en puntos estratégicos. LA RAMA monitorea la calidad del aire evaluando los niveles de concentración de los siete criterios de la calidad del aire (ozono, monóxido de carbono, dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, partículas suspendidas totales, PM₁₀ y PM_{2.5}) y además, ácido sulfhídrico (H₂S). El Pb solamente está normado por la Secretaria de Salud como un criterio que previene efectos en la salud de los seres humanos (NOM-026-SSA1-1993).

El Diario Oficial de la Federación publicó el 26 de septiembre de 2005 modificaciones en el límite permisible del estándar del material suspendido total, PST, (NOM-024-SSA1-1993). De igual manera en esta fecha se modificó el estándar de PM₁₀ (NOM-025-SSA1-1993) y se añadió a los criterios de calidad del aire, el estándar de PM_{2.5} (NOM-025-SSA1-1993).

El material particulado está compuesto principalmente por mezclas complejas de diversas especies químicas como sulfatos, nitratos, amonio y partículas orgánicas formadas por la oxidación de dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno y algunas especies de gases orgánicos (Burchard, 1994 en Mugica y Ortiz, 2005). La caracterización de partículas PM₁₀ se ha estudiado ampliamente alrededor del mundo. Es así que se han hecho diversos estudios de composición elemental y mineralógica con técnicas como ICP y MEB (Ho *et al.*, 2003; Sobanska *et al.*, 2003; Wawrós *et al.*, 2003; Kyotany e Iwatsuki, 2002; Markazzan *et al.*, 2001), así mismo, se ha estudiado la influencia de los factores meteorológicos en el comportamiento de las partículas (Wai y Tanner, 2005; Márquez *et al.*, 2004;

Wawrós *et al.*, 2003; Kumar-Singh *et al.*, 2000) y la estimación de fuentes de emisión de partículas con estudios de morfología (Umbria *et al.*, 2004) en sitios de muestreo principalmente urbanos e industriales con el objetivo fundamental de establecer información acerca de los niveles de las concentraciones elementales a nivel local y sus posibles fuentes de emisión (naturales o antropogénicas).

El estudio de la composición química del material particulado es importante debido a que algunas especies, tales como los metales, son tóxicas y se encuentran asociadas con la emisión de partículas antropogénicas. (USEPA, 1999a en Mugica y Ortiz, 2005)

Actualmente se sabe que la toxicidad y efectos que producen las partículas en la salud son determinados por su tamaño y composición química (Villalobos *et al.*, 1995; Burchard, 1994 en Mugica y Ortiz, 2005). Los efectos que se producen en seres humanos con la inhalación de partículas atmosféricas son muy conocidos debido a una serie de estudios epidemiológicos que se han llevado a cabo Adamson *et al.*, 2004; Adamson *et al.*, 2003; Prieditis y Adamson, 2002; Adamson *et al.*, 1999). Dichos efectos han sido reproducidos y los resultados de la acumulación de partículas en pulmones muestran inflamación y daños a los mismos (Prieditis y Adamson, 2002).

Estudios acerca de los efectos del material particulado muestran que estos efectos son ocasionados principalmente por la fracción soluble de dicho material (Adamson *et al.*, 1999). Por otro lado, algunas evidencias muestran que específicamente el contenido metálico en la fracción soluble de algunas muestras de polvo atmosférico pueden inducir daños en los pulmones (Dreher *et al.*, 1997 en Adamson *et al.*, 1999).

Las fuentes de emisión de metales pueden ser **naturales o antropogénicas**. De manera natural, metales como Al, Fe y Ti se encuentran presentes en minerales como plagioclasas, aluminosilicatos de arcillas, montmorinollitas, o bien, algunos feldespatos, principalmente dispersos en el aire por la erosión de rocas y suelos

(Sobanska *et al.*, 2003). Mientras que los procesos de la combustión generan principalmente partículas de C, Al, S y trazas de metales.

Así mismo, la industria acerera genera gran cantidad de metales, donde el Fe es el más abundante. El Pb se encuentra relacionado principalmente con la combustión de gasolinas, aunque concentraciones de dicho metal han disminuido considerablemente debido a la incorporación del estándar mexicano en 1993 (NOM-025-SSA1-1993) y a la disminución del contenido de Pb en las gasolinas (Martínez *et al.*, 2004). Por otro lado, el Cd se encuentra asociado a industrias de producción de baterías y galvanización. Fe, Mn, Cu y Cr se asocian a procesos industriales y el V a procesos de la combustión (Mugica *et al.*, 2002).

Los metales contenidos en PM₁₀ se han estudiado en zonas urbanas e industriales de la ciudad de México (Miranda *et al.*, 2005; Vega *et al.*, 2004; Chow *et al.*, 2002; Mugica *et al.*, 2002; Miranda *et al.*, 1994), en una zona volcánica de la ciudad de Colima (Miranda *et al.*, 2003), entre otros.

Específicamente, el estado de Tamaulipas se encuentra ubicado al Noreste de la República Mexicana, frontera de los Estados Unidos. Colinda al Este con el Golfo de México, al Sur con el estado de Veracruz y al Oeste con el estado de San Luís Potosí. Tamaulipas está dividido en 43 municipios, donde los más importantes por su actividad industrial y el tamaño de la población son los que se encuentran en la frontera con Estados Unidos (Reynosa, Matamoros y Nuevo Laredo), en el Sur de Tamaulipas (Tampico, Madero y Altamira) y los municipios de Ciudad Victoria y Ciudad Mante. Dicho estado, cuenta con una red estatal de monitoreo atmosférico (REMA).

La REMA, tiene como objetivo fundamental monitorear la calidad del aire con el criterio de PM₁₀ en el aire ambiente. Actualmente dicha red cuenta con 20 equipos PM₁₀ de alto volumen ubicados en las ciudades de Nuevo Laredo, Reynosa, Matamoros, Cd. Victoria, Cd. Mante, Cd. Madero, Tampico y Altamira.

En la ciudad de Tampico, se ha llevado a cabo el monitoreo de las partículas PM₁₀ desde el 2002. En noviembre de 2004 se inició el estudio de metales con la determinación de Pb, Mn, Cd y Zn en 26 muestras distribuidas cada 15 días durante el periodo Mayo de 2003 a Abril de 2004 (Rodríguez-Espinosa *et al.*, 2004). Posteriormente, se determinaron los metales Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Ti en 12 muestras obtenidas cada seis días durante el periodo Oct-Dic de 2003 (Flores *et al.*, sometido a publicación). De igual forma estudios de las fases cristalinas que componen el material suspendido en el aire y de las calles sin pavimento en la Ciudad de Reynosa Tamaulipas (Rodríguez-Espinosa *et al.*, 2005).

Con la finalidad de realizar un estudio sistemático sobre la presencia de PM₁₀ y metales en la zona urbana de la Ciudad de Tampico y establecer una metodología adecuada que utilice estándares certificados y análisis del desempeño del equipo analítico, se llevó a cabo este trabajo, donde principalmente se utilizó un espectrofotómetro de emisión óptica acoplada por plasma (ICP-AES) para determinar la concentración de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni, Ti, V, Zn en 49 muestras PM₁₀, obtenidas en Tampico cada seis días durante el año 2004. La técnica de espectrometría de emisión de energía acoplada a un microscopio electrónico de barrido se utilizó para obtener la morfología, el tamaño y la composición elemental de partículas individuales contenidas en filtros de fibra de cuarzo y filtros de fibra de vidrio.

Todos los reactivos y el material de laboratorio utilizados para la extracción de metales y elaboración de curvas de calibración fueron certificados y de Clase "A". De igual manera, previo a la determinación de los metales, se llevó a cabo el análisis del desempeño del equipo con la elaboración de las Pruebas Iniciales de Desempeño (PID). Finalmente, los resultados fueron corregidos con un Material de Referencia Certificado (MRC) marca High Purity.

La hipótesis de este trabajo es que las partículas con diámetro aerodinámico menor a 10 µm (PM₁₀) suspendido en la atmósfera del municipio de Tampico contiene metales asociados a la actividad urbana e industrial que se desarrolla en la zona conurbada (Madero-Tampico-Altamira), cuya concentración varía temporalmente con los patrones meteorológicos.

Por tal motivo, surgió el objetivo general de determinar la concentración de metales en el material particulado menor a $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) en el municipio de Tampico durante 2004, dilucidando sobre su origen y su relación con los parámetros meteorológicos asociados. Así mismo, como objetivos específicos se ha contemplado:

- Conformar una base de datos de concentraciones de metales en PM_{10} en el municipio de Tampico durante 2004.
- Conformar una serie de tiempo y establecer variaciones temporales de los parámetros meteorológicos de la zona conurbada.
- Asociar cambios de concentración de PM_{10} y metales con parámetros meteorológicos.
- Estudiar la procedencia de los metales presentes en PM_{10}

CAPITULO II. ESTADO DEL ARTE

2.1. Partículas

Las partículas suspendidas en el aire son uno de los principales contaminantes del aire, presentan importantes implicaciones económicas y riesgos en la salud de las personas; producen degradación de la visibilidad y afectan las vías respiratorias, contribuyen a la lluvia ácida y de esta manera causan daños a los edificios y componentes en general; estos efectos se producen principalmente en áreas con poca ventilación, condiciones meteorológicas y geográficas desfavorables y con un gran número de fuentes de emisión, incluyendo aquellas fuentes que no se encuentran controladas. (López-Suárez, 1996 y Paredes-Gutiérrez, 1996 en Paredes-Gutiérrez *et al.*, 1997; Vega *et al.*, 2004).

El material suspendido en el aire es considerado generalmente como partículas líquidas y sólidas con baja presión de vapor que se transportan por el aire; es un sistema multifásico que consiste en un espectro amplio de partículas que varían en tamaño. Originalmente la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) estableció los estándares norteamericanos de la calidad del aire para legislar las partículas suspendidas totales (PST) que se definían como todas aquellas partículas con un diámetro aerodinámico entre 0.01 y 100 μm y se colectaban en filtros con un muestreador de partículas sin preferencia en algún tamaño de partícula. En 1987 se reemplazó el estándar primario de PST por el estándar PM_{10} , el cual incluye solamente aquellas partículas con diámetros menores a 10 μm , finalmente en 1997, se adicionó el estándar $\text{PM}_{2.5}$ (USEPA, 1999a).

Las partículas respirables (menores a 2.5 μm) provienen principalmente del crecimiento y aglomeraciones de partículas en fase gaseosa. Generalmente estas partículas al inicio son muy pequeñas (0.05 μm) y posteriormente se forman por condensación, transformación o combustión. La mayoría de las partículas en fase gruesa (2.5-10 μm) se forman principalmente por procesos mecánicos, tales como división y fricción; generalmente provienen de minerales finamente fraccionados, del suelo o del polvo. Las partículas grandes permanecen menos tiempo suspendidas en el aire que aquellas que son más pequeñas (USEPA, 1999a).

La USEPA estableció dos métodos de monitoreo de contaminantes: los métodos equivalentes y los métodos de referencia. *Los métodos de referencia* se utilizan para la medición de contaminantes que generalmente se consideran en el análisis de la calidad del aire, tales como dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO), ozono (O₃), material particulado en suspensión y Pb. *Los métodos equivalentes*, por otro lado, establecen condiciones de prueba, procedimientos e interferencia admitida con otros componentes. Especifican también los parámetros que deben medirse y los valores que deben responder para ser considerados como métodos automáticos equivalentes (Moragues, 1999).

El compendio de métodos para la determinación de compuestos orgánicos en el aire ambiente, fue establecido por la USEPA y adoptado por México para regular el muestreo de material particulado y su caracterización. De acuerdo a los procedimientos establecidos en este compendio, concentraciones promedio de PST y PM₁₀ son obtenidas con los muestreadores de alto volumen, mientras que partículas promedio de PM₁₀, PM_{2.5} y PM_{2.5-10} son obtenidas con muestreadores de bajo volumen, (dicotómus y partisol).

El tipo de muestreador a ser utilizado depende del tamaño de las partículas que serán monitoreadas y del método de análisis que será utilizado. La selección del método analítico es muy importante, debido a que los análisis indicarán el tipo de filtro que será utilizado y éste a su vez, debe ser compatible con el sistema de muestreo. Debido a que existen diferentes tipos de filtros en el mercado, el filtro a ser utilizado dependerá de las propiedades físicas y químicas deseadas.

Además de lo anterior, las características que deber ser tomadas en cuenta para seleccionar el tipo de filtro son eficiencia en el muestreo, estabildades mecánica, química y de temperatura, concentraciones de los blancos, capacidad para resistencia al flujo y al peso de la muestra, costo y disponibilidad. La Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) empezó a funcionar en 1986, sin embargo, las partículas suspendidas en la atmósfera se han estudiado desde hace 40 años en la ciudad de México (Raga *et al.*, 2001).

Una revisión exhaustiva de la literatura permitió observar los trabajos reportados en la ciudad de México de 1960 al 2000 (Raga *et al.*, 2001). De acuerdo a este

trabajo, los equipos más utilizados para coleccionar partículas suspendidas totales (PST), partículas menores a 10 μm (PM_{10}) y partículas menores a 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$) fueron los muestreadores de alto volumen, mientras que los impactores de cascada se utilizaron para obtener distribuciones de masa en diferentes intervalos de trabajo. Esta revisión menciona que hasta el año 2000, se habían reportado once trabajos sobre composición elemental de PST, dos trabajos sobre concentraciones de partículas PM_{10} y sólo dos trabajos con concentraciones de metales en material particulado (Raga *et al.*, 2001). La determinación de metales en partículas PM_{10} no ha sido abundante. A pesar de los graves efectos que pueden ocasionar los metales en la salud y en el medio ambiente, muchos autores prefieren trabajar con técnicas relativamente más sencillas y menos laboriosas, como son aquellas que ofrecen el uso de muestreadores automáticos (Correa-García, 2004).

Diversos estudios a través del tiempo han demostrado que las concentraciones de PM_{10} , metales, y de manera general la contaminación atmosférica en la ciudad de México han disminuido, esto se debe probablemente a las medidas de control que se tomaron a finales de 1996, además de la implantación de diferentes programas de protección al medio ambiente, como la verificación de emisiones vehiculares, el programa de “hoy no circula”, reformulación de combustibles, etc. (Miranda *et al.*, 2005; Mugica *et al.*, 2002; Raga *et al.*, 2001; Correa-García., 2004). Sin embargo, no resulta claro a que se debe exactamente el descenso en las concentraciones de PM_{10} debido a que se desconoce la naturaleza química de los contaminantes (Correa-García, 2004). Por otro lado, también se desconocen variaciones geográficas y diurnas de los aerosoles, así como en estaciones del año. De igual manera, hay muy poca información acerca de la distribución de las partículas en la dimensión vertical.

Es así, que se recomienda realizar investigación cerca de avenidas principales, lugares públicos, industrias que utilizan quemadores de biomasa, o bien, otras industrias que utilizan grandes cantidades de productos de combustión. De igual manera, es necesario estudiar el área de superficie de las partículas, las cual es una característica crítica en muchos de los procesos donde se involucran los aerosoles; así como la higroscopicidad de los aerosoles que nunca ha sido medida y que gobierna la habilidad de la partícula para ser inhalada o bien para formar nubes. (Raga *et al.*, 2001).

Los estudios que se han llevado a cabo cerca de parques industriales y zonas residenciales en la ciudad de México indican que las mayores concentraciones de $PM_{2.5}$ y PM_{10} fueron encontradas en sitios de muestreo ubicados en las zonas industriales (Vega *et al.*, 2004). Sin embargo, un estudio realizado en un sitio urbano y un sitio rural en la ciudad de Colima, mostró que las concentraciones de metales (excepto del Fe) en la fracción fina del sitio urbano, resultaron muy cercanas a las del sitio rural (Miranda *et al.*, 2003). Esto se debe probablemente a que las actividades industriales, así como el parque vehicular en la ciudad de Colima, contrario a la ciudad de México, no representan una fuerte aportación de metales en el material suspendido.

Por otro lado, muestreos obtenidos en la ciudad de México cada seis horas permitieron observar que en la mañana se encontraron las más altas concentraciones de $PM_{2.5}$ y PM_{10} , probablemente debido a inversiones superficiales o al tráfico (Chow *et al.*, 2002). Estudios del contenido metálico en aerosoles indican que las concentraciones de metales tales como el Cu, Zn y Pb en las fracciones gruesa y fina no muestran diferencia en el día y la noche, lo cual indica que son emitidos por la actividad industrial continuamente (Raga *et al.*, 2001).

2.2. Composición y origen de partículas

Generalmente, las partículas se forman por nucleación y crecimiento o por condensación y coagulación, sin embargo, estudios teóricos sugieren que una gran fracción de aerosoles importantes para el medio ambiente se forma de reacciones fotoquímicas secundarias de los compuestos orgánicos volátiles (Raga *et al.*, 2001). Las partículas de fracción fina y fracción gruesa presentan composición química y origen diferentes.

Las partículas que se encuentran contenidas en el intervalo de 0.1 a 1 μm provienen principalmente de procesos de la combustión (gasolina y cigarro) y aerosoles fotoquímicos (smog); las partículas cuyo tamaño está comprendido entre 1 y 10 μm provienen de elementos del suelo, quema de basura y polvos emitidos por las industrias como cementeras y hornos industriales; y finalmente, las partículas mayores a 10 μm son el resultado de procesos físicos como tolveneras y trabajos de la construcción (Bravo, 1987 en Bravo *et al.*, 1989 en Correa-García, 2004).

Algunos resultados de la composición de las partículas han permitido observar que las partículas entre 2 y 10 μm están compuestas de elementos como Al, Cr, Si, Ca y Fe, relacionados con el suelo principalmente, así como Na y Cl, relacionados con actividades costeras. El Br, I y elementos antropogénicos como V y Ni (asociados a la combustión de aceite residual) predominan en partículas finas; los metales Co, Ni, Br y Pb se encuentran asociados a emisiones de automóviles, y K, Cu y Zn a emisiones de incineradores. Por otro lado, también hay metales como Fe, Ti y V, que pueden provenir de ambas fuentes, naturales y antropogénicas (Chow *et al.*, 2002; Rizzio *et al.*, 1999; Maenhaut *et al.*, 1996; Chow *et al.*, 1994; Cohen *et al.*, 1993 en Thomas y Morawska., 2002).

Una aportación muy importante en el estudio de la composición de los aerosoles es que algunos investigadores reportan que las mayores concentraciones de metales como Pb, Zn, Cd, As y V, se encuentran asociadas a las partículas menores a 1 μm ; mientras que las mayores concentraciones de elementos como Mg, Ti, Rb y Sc se encuentran asociadas con partículas más grandes (Zou y Hooper, 1997; Galli *et al.*, 1989; Rizzio *et al.*, 1999 en Thomas y Morawska., 2002).

Las partículas PM_{10} están compuestas principalmente de material geológico (48%), carbono orgánico (23.1%), carbono elemental (8.4%), aerosoles inorgánicos secundarios (11.5% sulfatos de amonio y 7.5% nitrato de amonio), elementos que no provienen de la corteza (2.3%) y sales (1.2%) (Chow *et al.*, 2002).

Se han identificado tres fuentes de emisión de partículas finas: sulfatos de amonio o ácido sulfúrico, emisiones de autos y emisiones de industrias; por otro lado, en las partículas gruesas (PM_{10}) se identificaron elementos del suelo principalmente, con algunas contribuciones de industrias y vehículos (Raga *et al.*, 2001).

Adicionalmente, se ha encontrado relación entre diferentes elementos que provienen de fuentes de emisión específicas, por ejemplo V, Ni y Cr (combustión de aceites); Ti, Fe y Mn Suelo) y Mn, Cu, Zn, Se, Pb, Cr y V (Industrias) (Miranda *et al.*, 2005).

En un estudio realizado en la ciudad de México, se reportó relación entre varios grupos de metales, tales como Fe-Mn, Fe-Ti y Mn-Ti en más de tres estaciones de muestreo, mientras que en zonas industriales, se encontraron los grupos de Pb-

Cr, Cu-Cr y Mn-Cr (Mugica *et al.*, 2002). Por otro lado, en un estudio realizado en la ciudad de Colima, se reportaron grupos de metales como V-Ni (atribuidos a actividades industriales), Ti-Mn-Fe (que provienen de polvos) y en la fracción gruesa, el grupo Mn-Fe-Ni, los cuales probablemente se originan del suelo (Miranda *et al.*, 2003).

Un trabajo realizado en la ciudad de Brisbane, Australia permitió observar que durante un evento de combustión, las concentraciones de partículas $PM_{2.5}$ aumentaron 5 veces su concentración promedio, así mismo, se determinaron altas concentraciones de C, Ca, K, Na y V. Por otro lado, durante un periodo de 18 días caracterizado por vientos ligeros, una nube de humo generalizada y llovizna ligera, las partículas PM_{10} no fueron excesivamente mayores que en otros años, mientras que altas concentraciones de Si, Cr, Be, V, Zn y Cu fueron encontradas, probablemente debido a la naturaleza del suelo y diversas fuentes de influencia. (Thomas y Morawska., 2002).

La composición mineralógica de los aerosoles se ha estudiado por medio de MEB-EDS; el uso de ésta técnica permitió clasificar a los aerosoles en 11 categorías diferentes, donde principalmente están compuestos por: aluminosilicatos (Si, Al, Fe, K, Ca); carbonato de calcio (Ca, C); sulfato de calcio (Ca, S); minerales ricos en Si, partículas ricas en Fe, partículas de Ti, conglomerados de polvos minerales (cuarzo-calcita, cuarzo-dolomita, calcita-óxidos de hierro-aluminosilicatos); partículas marinas (Na, Cl, Mg, K); partículas marinas intemperizadas (Na, Cl, Mg, S, K); polvos de minerales transformados (Ca, Mg, S, Si); partículas ricas en S; partículas industriales (Pb, Zn, K, S, sulfatos, nitratos, C); partículas ricas en P y agregados de partículas formados en la atmósfera o bien durante el muestreo (Sobanska *et al.*, 2003).

2.3. Influencia de la meteorología.

Es bien conocido que los parámetros meteorológicos suelen tener una influencia sobre la concentración de los contaminantes. Los estudios sobre la contaminación han tenido importancia en las últimas cuatro décadas. De esta manera, se han llevado a cabo diversos trabajos donde se analizan las concentraciones de contaminantes como partículas PM_{10} y metales y las variaciones de los parámetros meteorológicos como precipitación pluvial, velocidad y dirección del viento (Miranda *et al.*, 2005; Wai y Tanner, 2005; Correa-García, 2004; Wawrós *et*

al., 2003; Thomas y Morawska, 2002; Kumar-Singh *et al.*, 2000) debido a que dichas condiciones meteorológicas, intervienen directamente en la distribución del tamaño y composición de los aerosoles (Wawróś *et al.*, 2003; Thomas y Morawska, 2002; Kumar-Singh *et al.*, 2000) y pueden ser de utilidad para estudiar fuentes de emisión y procedencia de las partículas (Miranda *et al.*, 2005).

Los aerosoles atmosféricos son higroscópicos, de tal manera que la humedad relativa juega un papel importante al modificar las propiedades radiactivas de las partículas (Parmesaran y Vizaykumar, 1994 en Kumar-Singh *et al.*, 2000). La variación de los aerosoles con la humedad relativa se explica por los procesos de precipitación que ocurren en la atmósfera. Así, grandes cantidades de precipitación pueden alterar la densidad y distribución de tamaño de las partículas de los aerosoles de una manera más eficiente que la humedad relativa o la velocidad del viento (Kumar-Singh *et al.*, 2000).

Así mismo, se ha observado que un incremento en la precipitación provoca menores concentraciones de las partículas (Wai y Tanner, 2005; Miranda *et al.*, 2005); o bien, que elementos contenidos en las fracciones fina y gruesa en muestras obtenidas durante periodos de secas, no presentan variación entre el día y la noche, mientras que dichos elementos presentan concentraciones mayores en periodos de lluvia (Raga *et al.*, 2001), esto probablemente se debe a que los metales no son precipitados y lavados por lo que permanecen en la atmósfera aún con la lluvia, de acuerdo a lo que sugiere Mugica *et al.*, (2002). Adicionalmente, Wai y Tanner, (2005) sugieren que el mecanismo de remoción de contaminantes durante periodos de lluvia depende del contenido de agua en la nube, de la duración, frecuencia y tipo de precipitación y de la distribución del tamaño de las partículas.

Por otro lado, se observa que durante condiciones de calma (velocidad del viento inferior a 4 ms^{-1}), los contaminantes locales se acumulan y las concentraciones elementales se incrementan, mientras que altas velocidades de vientos favorecen la dilución y el transporte de contaminantes emitidos de fuentes locales, así como mayores concentraciones de Na y Cl (Wai y Tanner, 2005; Thomas y Morawska, 2002; Correa-García, 2004). Se ha encontrado también, que la llovizna ligera provoca bajas concentraciones en partículas suspendidas y en elementos que provienen de emisiones vehiculares como Pb y Br; así mismo, cuando los vientos

son erráticos, es decir que cambian su dirección frecuentemente durante el día, se muestra la influencia de una gran variedad de fuentes de emisión, de tal manera que se presentan altas concentraciones de diversos elementos como Al, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu y Br (Thomas y Morawska, 2002).

Algunas suposiciones que relacionan la concentración de los aerosoles y algunos parámetros meteorológicos han sido reportados con anterioridad. Por ejemplo, se ha reportado que la humedad relativa desciende conforme aumenta la temperatura debido a la capacidad del aire para contener el vapor de agua. Es decir, la humedad relativa depende de la temperatura (Correa-García, 2004).

Correa-García (2004), supone en su modelo que la humedad relativa aumenta debido al efecto combinado del incremento de temperatura y el descenso de la velocidad del viento. Sin embargo, la pérdida de la humedad relativa también puede atribuirse a posibles alteraciones en el régimen hidrológico.

Otras dos suposiciones que se hacen en el modelo de Correa-García (Correa-García, 2004) indican que la velocidad del viento aumenta conforme incrementa la temperatura y que la concentración de las partículas incrementan con el aumento de la humedad relativa. La primera suposición se hace debido a que las altas temperaturas tienden a generar corrientes de aire y por otro lado, se puede considerar alguna relación entre la humedad relativa y las partículas suspendidas, debido a que se considera que el agua en la atmósfera se encuentra en estado de vapor hasta que la humedad relativa es 100% y el agua pasa a estado líquido, es decir el momento en el cual ocurre la precipitación.

Es importante mencionar que aunque estas teorías tienen un buen fundamento, nunca pudieron demostrarse en el modelo de Correa-García. La asociación de partículas suspendidas como función de los automóviles y variables meteorológicas no fue significativa, debido probablemente, a la falta de información sobre la naturaleza química de las partículas, además de la falta de elementos para modelar los contaminantes; la relación entre la temperatura, humedad y velocidad del viento no fue explicativa en la mayoría de los modelos, probablemente debido a la complejidad del sistema atmosférico en la ciudad de México.

2.4. Morfología de las partículas suspendidas

La caracterización de las partículas, basada en su morfología y composición química, es un método apropiado para el estudio de partículas en la atmósfera (Umbría *et al.*, 2004). El estudio de partículas individuales por medio de MEB provee información acerca de la composición elemental de las partículas, tamaño, morfología, textura, su relación con diversos elementos, sus transformaciones químicas y sus fuentes de origen naturales o antropogénicos (Umbría *et al.*, 2004; Sobanska *et al.*, 2003; Wawros *et al.*, 2003; Mugica *et al.*, 2002). La técnica MEB puede utilizarse sin dificultad con partículas mayores a 3 μm , de tal manera que para examinar partículas más pequeñas deberá utilizarse la técnica de MEB de alta resolución o si se justifica, microscopía electrónica de transmisión (MET) (Sobanska *et al.*, 2003).

De acuerdo a estudios realizados con MEB, las partículas naturales provienen principalmente del suelo, del mar y de grandes generadores de biomasa; sus características dependen del área geográfica donde se originan. Así que, las partículas minerales naturales se originan del suelo y forman parte del ambiente local; la estructura y composición de partículas naturales puede ser muy diversa, sin embargo usualmente presentan formas simétricas y muy estructuradas, como aquellas que provienen de generación de biomasa; las partículas que provienen de procesos de cristalización en el mar, presentan estructuras básicas y regulares que dependen de la composición química del material, generalmente consisten en cloruros y cantidades pequeñas de sulfatos. Por otro lado, también se encuentran partículas naturales fracturadas y con filos, o bien, aquellas que son muy viejas y se encuentran altamente erosionadas, presentan figuras ovoidales.

Las partículas naturales están formadas principalmente por cloruros, sulfatos, sodio, potasio y magnesio; las partículas minerales naturales tienen una matriz de sílice, calcio o aluminio; así mismo, las arcillas, calcitas y silicatos son muy abundantes en este grupo. Las partículas que originan de la biomasa, se caracterizan por una matriz de carbón y si se originan de vegetales, estas partículas contienen clorofila y cloro. De igual manera se encuentran esporas, hongos, virus, bacterias e incluso microfósiles dentro de este grupo de partículas, sin embargo se encuentran en pequeñas proporciones (Umbría *et al.*, 2004).

Existen diferencias significativas en la morfología y composición química de las partículas, por ejemplo aquellas que provienen de fuentes antropogénicas tienen figuras esféricas, mientras que aquellas que provienen de fuentes naturales (del suelo) tienen figuras amorfas o irregulares. La mayoría de los conglomerados consisten en un conjunto de partículas pequeñas formadas por gran cantidad de metales pesados, tales como el Fe, Ni, Cu, Zn y tierras raras como el Gd (Wawrós *et al.*, 2003).

Las partículas antropogénicas muestran diversos niveles de oxidación, los cuales dependen del proceso que las han emitido; generalmente las partículas que se forman en procesos de combustión están compuestas de C, Al, Si, S y pequeñas cantidades de metales. El tamaño de estas partículas es muy importante, de manera que las más grandes presentan mayores cantidades de C, S y otros elementos; mientras más pequeña es la partícula, el C es reemplazado por Si, la cantidad de S disminuye y la presencia de metales es evidente. Las partículas que provienen de plantas siderúrgicas contienen una gran cantidad de metales; por otro lado, las partículas que provienen de hornos de fundición presentan estructuras más complejas generalmente compuestas de Ca o Si (Umbría *et al.*, 2004).

La morfología de las partículas antropogénicas es algunas veces compleja debido a que son el resultado de procesos fisicoquímicos presentes dentro o fuera de la fuente de emisión y que incluyen divisiones, rompimientos, recondensaciones o disolución parcial de la partícula (Umbría *et al.*, 2004).

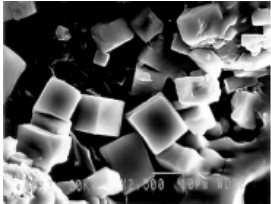
La mayor parte de las partículas antropogénicas presentan una apariencia cavernosa y una superficie que contiene una gran cantidad de huecos, los cuales varían en número, tamaño y distribución; algunas veces se encuentran también partículas más pequeñas con un hueco en el centro (Umbría *et al.*, 2004). Las partículas que provienen de la combustión se caracterizan fácilmente por su figura esférica y su alto contenido de C (Mugica *et al.*, 2002), sin embargo existen también partículas naturales como algunas esporas, polen y emanaciones volcánicas que también presentan figuras esféricas (Umbría *et al.*, 2004). Las partículas ricas en V son estructuras esféricas porosas provenientes de la combustión (Mugica *et al.*, 2002); por otro lado, las partículas ricas en S presentan una forma de aguja con diámetros mayores a 1 μm , mientras que las partículas

ricas en Fe generalmente se encuentran en forma de óxidos y presentan una forma esférica (Wawros *et al.*, 2003).

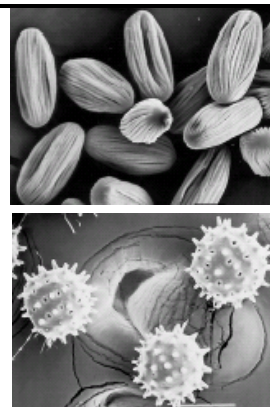
Umbría *et al.*, (2004) propusieron en su trabajo una clasificación general de las partículas sólidas más habituales, así mismo, este trabajo permitió caracterizar y determinar las fuentes de origen natural o antropogénico de partículas atmosféricas. Dicha información se presenta en la tabla 1 y forma parte de los primeros avances para la evaluación de la calidad del aire en términos de composición (Umbría *et al.*, 2004).

En un estudio realizado por Mugica *et al.*, (2002) se analizó la morfología y tamaño de las partículas PM₁₀, encontrando la presencia de arcillas, partículas del suelo, partículas provenientes de la combustión y partículas provenientes de las industrias. Adicionalmente, se encontró una relación entre el contenido de Fe y Mn; las partículas provenientes de la combustión fueron detectadas fácilmente debido a su alto contenido de carbono y su morfología esférica. La técnica de MEB-EDS reveló la presencia de otros metales que no se determinaron en el ICP, por ejemplo el Al y algunos elementos que no son considerados contaminantes como el Ca, Mg y K.

Tabla 1. Clasificación de partículas atmosféricas de acuerdo a su morfología.
Obtenida de Umbría et al, (2004).

<i>Denominación</i>	<i>Características</i>	<i>Ejemplo</i>
<p>a) Cenósferas Partículas esféricas con aspecto poroso y baja densidad (menor que el agua).</p>	<p>Partículas de combustión, generalmente de combustibles fósiles. Con una matriz carbonosa y alto contenido de S. Pueden contener metales</p>	
<p>b) Esféricas lisas. Partículas esféricas con superficie lisa.</p>	<p>Partículas de combustión, generalmente carbón mineral y matriz de Si y Al.</p>	
<p>c) Esférica rugosa. Partículas con diámetro cercano a 1µm, con superficie rugosa</p>	<p>Partículas de hornos de fundición. Compuestos principalmente por una gran cantidad de elementos metálicos en forma de óxidos.</p>	
<p>d) Irregulares. Partículas claramente definidas, similares a rocas o fragmentos de vidrios con picos o filos.</p>	<p>Usualmente, provienen del suelo o emisiones. La matriz puede ser de Ca, Al o sus variantes.</p>	
<p>e) Amorfas Partículas que no presentan una forma o apariencia definida</p>	<p>Formadas por agregados de otras pequeñas partículas. Varían en composición de acuerdo a su origen.</p>	
<p>f) Cristalizaciones. Presentan estructuras regulares y simetrías definidas.</p>	<p>Pueden ser naturales o artificiales, provienen de sales disueltas que evaporan y forman los cristales. Generalmente son cloruros y sulfatos.</p>	

g) Biológicos. Partículas vegetales o animales, Partículas Altamente fosilizadas o no, fáciles de estructuradas, con texturas identificar. Basados complejas y distribuciones principalmente en estructuras de regulares. C y en los fósiles, de Si



Nota: Las partículas fueron clasificadas de acuerdo a su morfología y no a su tamaño, es por esto que no se menciona la escala en las microfotografías.

2.5. Inventario de emisiones

Los inventarios de emisiones son instrumentos indispensables en los procesos de gestión de calidad del aire y toma de decisiones, además influyen en la salud pública y la política ambiental, tanto local, regional y nacional, como internacional.

En esta sección se reportan las emisiones (en $\text{Mg}\cdot\text{año}^{-1}$) del monóxido de carbono (CO), óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles (COV), partículas PM₁₀ partículas PM_{2.5} y amoniaco (NH₃) en Tamaulipas y en la zona conurbada del Sur de Tamaulipas (Tampico, Madero y Altamira), las cuales fueron reportadas en el primer inventario nacional de emisiones de México, 1999, el cual clasifica la información 4 categorías de fuentes (fuentes fijas, fuentes de área, fuentes móviles y fuentes móviles que no circulan por la carretera). SEMARNAT, 2006.

2.5.1. Inventario de emisiones en Tamaulipas

Algunas fuentes contribuyen mayormente en la emisión de ciertos contaminantes debido a los procesos que se dan en cada una de ellas, de tal manera que en la generación de emisiones totales, no todas las fuentes contribuyen de manera uniforme por tipo de contaminante. Es por esto que es importante conocer la participación de cada una de las subcategorías del inventario que tienen una mayor contribución de contaminantes.

De acuerdo al inventario nacional de 1999, en Tamaulipas el 51% de las partículas PM_{10} son emitidas por fuentes de área, las cuales pueden ser: combustión (uso de combustibles) industrial, comercial, doméstica y agrícola; uso comercial y doméstico de solventes; recubrimiento de superficies; pintado de carrocerías; asfaltado; quema de residuos a cielo abierto, entre otras. Por otro lado, las fuentes fijas contribuyen con un 32% y las fuentes móviles con 17% de PM_{10} en Tamaulipas. Un resumen de estas contribuciones se puede observar en la tabla 2. Por otro lado, la tabla 3 muestra que las partículas PM_{10} son emitidas principalmente en Madero con un 64% de estas emisiones. El resto de las partículas es emitido en Altamira y Tampico con 24 y 14% respectivamente.

De igual manera, en la tabla 2 se puede observar que las principales fuentes de emisión de NO_x , SO_x y NH_3 en Tamaulipas son las fuentes móviles que no circulan por carretera (pavimentadoras de asfalto, excavadoras, grúas, tractores, entre otras), las fuentes fijas y las fuentes de área con un 32, 98 y 99% respectivamente, de los cuales, el 44% de NO_x , el 70% de SO_x y el 79% de NH_3 de las emisiones de la zona conurbada se producen solamente en Altamira (ver tabla 3). Por otro lado, el 65 % del CO de la zona conurbada se produce por fuentes móviles de Madero y Tampico principalmente y las partículas $PM_{2.5}$ son emitidas por fuentes de área y fuentes fijas, de las cuales, el 62% de las emisiones de la zona conurbada se producen en Madero (ver tabla 3).

Finalmente, es importante mencionar que la actividad de generación de energía eléctrica en Tamaulipas es responsable de la mayor cantidad de SO_x emitido a la atmósfera y por su parte, la actividad de refinación del petróleo genera las mayores emisiones de $COVs$.

Tabla 2: Fuentes totales de emisión en Tamaulipas

Fuente de emisión	NOx		SOx		COV		CO		PM ₁₀		PM _{2.5}		NH ₃	
	Mg.año ⁻¹	%	Mg.año ⁻¹	%	Mg.año ⁻¹	%	Mg.año ⁻¹	%	Mg.año ⁻¹	%	Mg.año ⁻¹	%	Mg.año ⁻¹	%
Fuentes fijas	15,224	27	151,902	98	26,825	29	11,743	7	6,296	32	4,269	35		0
Fuentes de área	10,709	19	2,431	2	48,709	52	37,000	21	10,122	51	4,791	39	37,294	99
Fuentes móviles	12,271	22	699	0	14,714	16	113,634	65	587	3	538	4	220	1
Fuentes móviles que no circulan por carretera	18,387	32	236	0	2,598	3	11,141	6	2,678	14	2,598	21	-	-
Suma	135,991		155,267	-	559,191	-	173,518	-	19,683	-	12,196	-	37,514	-

Tabla 3. Fuentes totales de emisión en la Zona Conurbada del Sur de Tamaulipas

Fuentes totales	NOx		SOx		COV		CO		PM ₁₀		PM _{2.5}		NH ₃	
	Mg.año ⁻¹	%	Mg.año ⁻¹	%	Mg.año ⁻¹	%	Mg.año ⁻¹	%	Mg.año ⁻¹	%	Mg.año ⁻¹	%	Mg.año ⁻¹	%
Altamira	9,467	44	91,794	70	2,763	7	7,055	16	947	24	637	24	1,989	79
Madero	5,948	28	38,942	30	29,465	78	19,015	43	2,505	64	1,674	62	221	9
Tampico	5,870	28	904	1	5,522	15	17,898	41	445	11	373	14	316	13
Suma	21,285	-	131,640	-	37,750	-	43,968	-	3,896	-	2,685	-	2,525	-

CAPITULO III. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se presenta la descripción del sitio de muestreo de partículas PM_{10} ubicado en la ciudad de Tampico, así como la metodología para coleccionar las partículas PM_{10} . Posteriormente se presenta la sección del aseguramiento de la calidad, la cual consiste principalmente en determinar la potencia experimental del microondas, incrementar la sensibilidad del ICP y mostrar el procedimiento para la validación de los datos experimentales (el cual se divide en elaboración de pruebas iniciales de desempeño (PID), evaluación de la extracción de metales y trazabilidad). De igual manera se presenta el procedimiento para la extracción de metales en muestras PM_{10} , para lo cual se utilizaron dos metodologías, una que involucra el uso de HCl y HNO_3 y a manera de comparación (para tres muestras), la metodología en la cual se utilizan HNO_3 , HCl y HF. Así mismo se menciona el procedimiento para el análisis de los metales por el ICP-AES, la técnica de MEB-EDS para el análisis de partículas individuales en las muestras PM_{10} y finalmente se presenta, la descripción de los cálculos a utilizar.

3.1. Descripción del sitio de muestreo

El sitio de muestreo se encuentra localizado en el centro de la Ciudad de Tampico, una zona urbana cuya actividad principal consiste en la pesca y el comercio. La ciudad de Tampico se encuentra localizada en el Sureste del estado de Tamaulipas, en $22^{\circ} 16' 00''$ latitud norte y $97^{\circ} 47' 00''$ longitud oeste en la llanura costera. Colinda al Norte con la Ciudad de Altamira, al Sur con el Río Pánuco, al Este con Golfo de México y al Oeste con el Estado de Veracruz. Tampico presenta un parque vehicular de cerca de 180,000 vehículos por día (SEDESOL, 2004). El sitio de muestreo se presenta en la figura 1.

En esta zona, el tráfico vehicular generalmente consiste de automóviles particulares y transporte público. El sitio colinda en tres direcciones con casas habitación y al oeste con un parque público que consiste en canchas de fútbol y básquetbol. Los Vientos dominantes anuales se presentan del este; en otoño e invierno se presentan vientos del norte y en las siguientes épocas del año, los vientos varían de sur a norte. El clima predominante es del tipo tropical sub-húmedo, cálido y extremoso. La temperatura anual promedio es de $24^{\circ}C$, la temperatura máxima promedio es de $36.8^{\circ}C$ y la temperatura mínima promedio de

9.7°C. La precipitación anual varía de 788.6 a 1044.10 mm³. El mes que presenta más precipitación es julio, con aproximadamente 1000 mm³. (SMN¹, 2006)

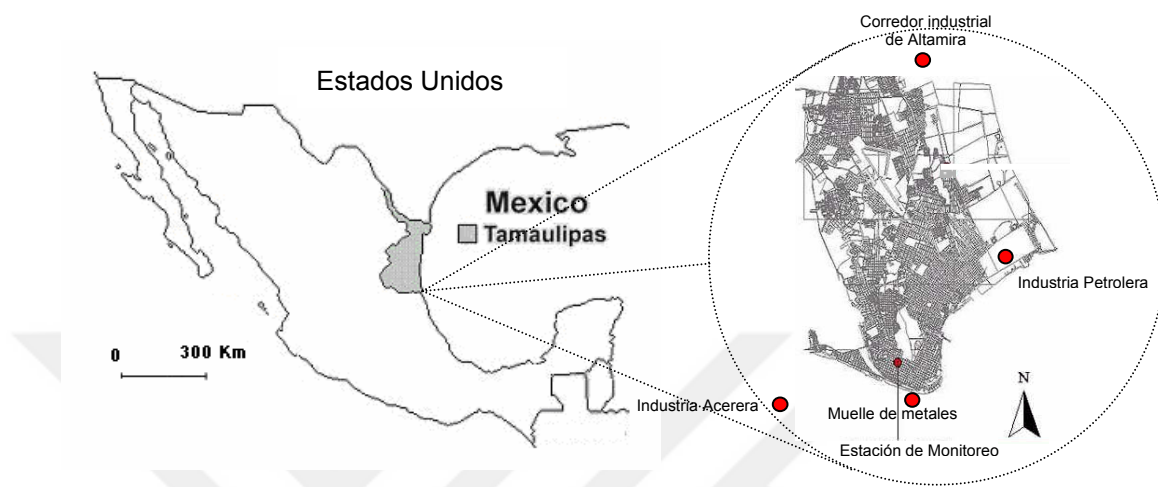


Fig. 1. Sitio de muestreo de partículas PM₁₀ en la ciudad de Tampico, Tamaulipas.

3.2. Colección de Partículas

Las partículas menores o iguales a 10 µm, PM₁₀, se colectaron durante 24 horas en la Ciudad de Tampico, Tamaulipas una vez cada seis días durante el 2004 utilizando un Muestreador de Alto volumen marca Wedding and Associates de acuerdo al programa internacional de muestreo establecido por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA). El flujo volumétrico de muestreo estuvo comprendido entre 1.13 y 1.4 m³min⁻¹ de acuerdo a lo establecido en la legislación. Se obtuvieron 39 muestras con filtros de fibra de cuarzo y 12 muestras con filtros de fibra de vidrio. Los filtros colectados fueron puestos en un cuarto con temperatura y humedad controlada antes y después del muestreo para llevar a peso constante².

3.3. Aseguramiento de la Calidad

En esta sección se presenta el procedimiento que se utilizó para asegurar la calidad de los resultados. Este procedimiento se dividió en varias etapas, las cuales de manera general fueron la determinación de la potencia experimental del

¹ Servicio Meteorológico Nacional

² Los cálculos necesarios para obtener la concentración de las partículas PM₁₀, así como el cuarto de estabilización y el material necesario para el muestreo fueron proporcionados por el Laboratorio Ambiental del gobierno del Estado de Tamaulipas. Cd. Victoria, Tamaulipas.

microondas, el incremento de la sensibilidad del equipo ICP-AES para detectar el Pb, la validación de los datos experimentales por medio de pruebas iniciales de desempeño, de la evaluación de la extracción de los metales y de la trazabilidad.

3.3.1. Determinación de potencia del Microondas

El objetivo de esta prueba fue evaluar la potencia del microondas en watts, con 40% a 100% de potencia. Esta prueba consiste en evaluar el cambio de temperatura que tiene un litro de agua al introducirse en el microondas durante dos minutos y diferentes potencias del microondas. El cálculo de potencia en watts se obtuvo de la siguiente ecuación:

$$Potencia (watts) = \frac{K \times CP \times 1000}{t} (Tf - Ti) \quad (1)$$

Donde:

K = Constante de conversión a calorías (4.184)

CP = Constante calorífica del agua (1 cal g⁻¹ °C⁻¹)

1000 = Peso del agua (g)

t = Tiempo (s)

Tf = Temperatura final (°C)

Ti = Temperatura inicial (°C)

3.3.2. Incremento de la sensibilidad del ICP

El objetivo de esta prueba fue incrementar la sensibilidad que presenta el ICP-AES al detectar el Pb en muestras con concentraciones muy pequeñas. La optimización de dicho equipo se llevó a cabo variando la presión de nebulización y el flujo de entrada de la muestra, posteriormente se midieron las intensidades que se presentaron en cada uno de los parámetros modificados y se decidió trabajar con los intervalos de trabajo que proporcionaran mayores intensidades y mejores curvas al determinar el Pb en un estándar certificado.

3.3.3. Validación de Datos Experimentales

La validación de datos experimentales consistió en analizar el desempeño del equipo analítico ICP-AES previo a la determinación de metales en las muestras PM₁₀, para lo cual fue necesario llevar a cabo las Pruebas Iniciales de Desempeño (PID). Posteriormente, se llevó a cabo la evaluación de la extracción de metales en el proceso de digestión en el microondas y finalmente, los resultados de

metales obtenidos por el ICP se corrigieron con cálculos de trazabilidad. La figura 6 muestra el procedimiento que se utilizó para validar los datos experimentales.

3.3.3.1. Pruebas Iniciales de Desempeño (PID)

En la primera parte (a) de la figura 2, se llevaron a cabo las pruebas iniciales de desempeño (PID), las cuales consistieron en evaluar la linealidad del Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni, Ti, V y Zn en el equipo ICP-AES marca Termo Jarrel Ash Corporation, modelo Atomscan Advantage. Se elaboraron curvas de calibración con el estándar secundario de los Estados Unidos QCS-19 y se llevó un registro de las intensidades que identificó el equipo en 5 repeticiones. Posteriormente se llevaron a cabo diversos cálculos para la determinación del coeficiente de variación (CV), coeficiente de correlación (r) y finalmente, límites de detección (LD) y cuantificación (LC), para cada uno de los metales antes señalados. Las curvas de calibración se prepararon con ácidos suprapuros y material volumétrico certificado clase "A".

Las PID además de evaluar el desempeño del equipo permitieron determinar el intervalo de trabajo en el ICP-AES para cada metal. El esquema (b) de la figura 2 indica que el intervalo de trabajo en el ICP debe estar comprendido entre el LC y el límite de linealidad (LL), debido a que es el momento en que el equipo analítico presenta mayor estabilidad al obtener las lecturas de emisión.

3.3.3.2. Evaluación de la extracción de metales

En este trabajo, previo a la determinación de metales en las muestras PM₁₀, se hicieron pruebas en el microondas para evaluar el proceso de extracción. Para tal efecto, se utilizó el Material de Referencia Certificado (MRC) marca High Purity QC-TMFM-A y se le aplicó el proceso de digestión descrito en la sección 4.6.1. El proceso para evaluar la extracción de los metales se presenta en el esquema (c) de la figura 2, el cual indica que la recuperación de los metales en el MRC, debe estar comprendido entre $100 \pm 15 \%$

Los metales que se evaluaron en este material de referencia fueron Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni, V y Zn. Finalmente con los resultados de la extracción se calcularon los coeficientes de recuperación (% Rec). Los cálculos de esta sección se presentan con detalle en (4.9.3).

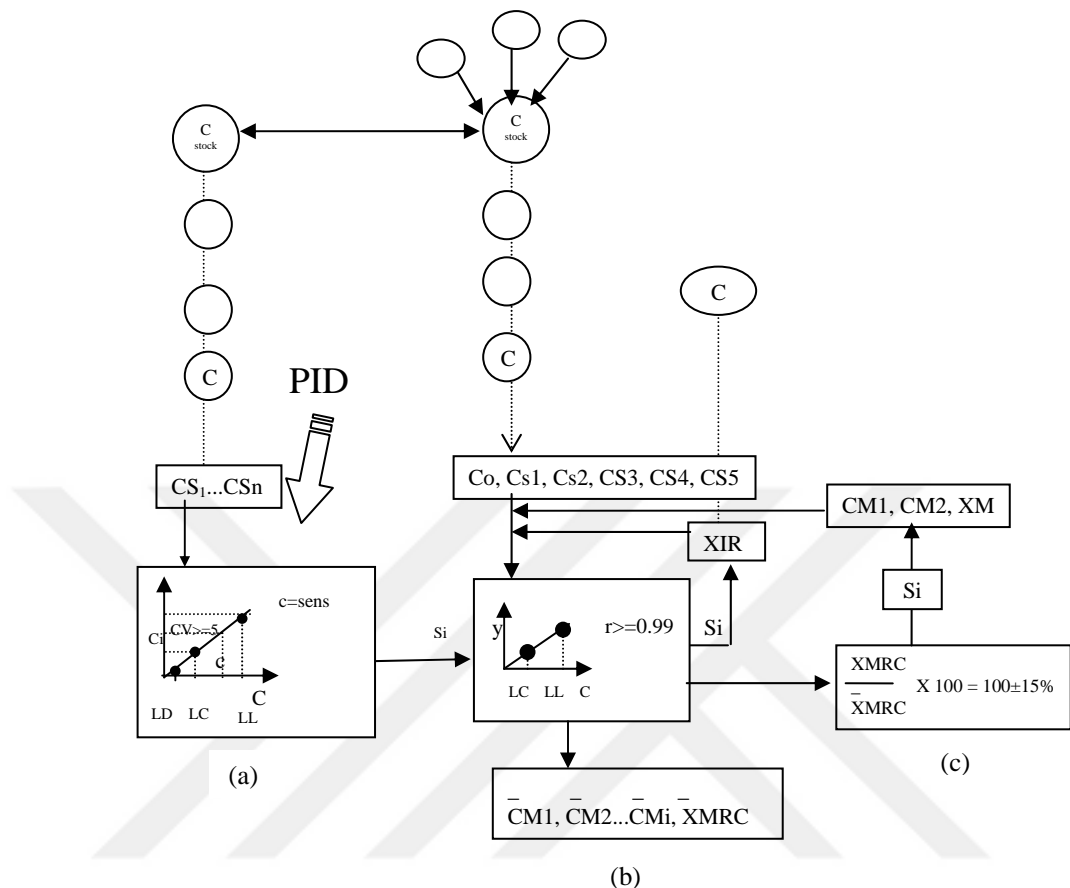


Fig. 2 Procedimiento general para validar datos experimentales

- PID Pruebas Iniciales de Desempeño
- LD Límite de detección
- LC Límite de cuantificación
- LL Límite de linealidad

3.3.3.3. Trazabilidad

La trazabilidad se utiliza para corregir las concentraciones de metales obtenidas por el ICP. Este procedimiento se lleva a cabo con la determinación del coeficiente de trazabilidad, el cual una vez calculado para cada metal, se multiplica por el resultado obtenido por el ICP en mgL^{-1} . Los cálculos de esta sección se mencionan en (3.7.4).

3.4. Extracción de metales en muestras PM₁₀

3.4.1. Extracción de metales con HCl y HNO₃

Para determinar los metales contenidos en muestras PM₁₀, los filtros se cortaron en secciones de 1 x 8 pulgadas de longitud en los de 39 filtros de fibra de cuarzo y 12 filtros de fibra de vidrio. Dichas secciones fueron digeridas en el microondas O.I. Analytical modelo 7295 con el programa establecido en el Método EPA IO-3.1 (60% de potencia durante 23 min y 0% durante 20 min) con ácidos nítrico y clorhídrico suprapuros (agua regia); para llevar a cabo el proceso de digestión se utilizó material volumétrico certificado y agua desionizada. Después de la digestión, las soluciones fueron agitadas durante 2 a 3 minutos para completar la extracción de metales, posteriormente fueron filtradas con membranas de nylon de 0.45 µm marca Millipore y colocadas en frascos de Nalgene.

3.4.2. Extracción de metales con HF.

A manera de comparación de técnicas, se llevó a cabo el proceso de digestión de 3 muestras de filtros de fibra de cuarzo, 2 muestras de filtros de fibra de vidrio, un material de referencia certificado y un material de referencia certificado blanco. La extracción se llevó a cabo con 10 ml de agua regia y 2 ml de HF. Para tal efecto, se sometieron las muestras al proceso de digestión descrito en 4.6.1 y posteriormente se neutralizaron con 4 ml de ácido bórico al 5%. Finalmente se agregaron 10 ml de agua regia, y se vertieron en frascos de Nalgene. La técnica de digestión con ácido fluorhídrico permite la extracción completa de los metales debido a la total disolución del filtro, lo cual evita la filtración, sin embargo es necesario contar con fuertes medidas de seguridad. Debido a que el HF es un material tóxico, corrosivo con el vidrio y dañino para los huesos del cuerpo, su manejo se lleva a cabo con material de plástico.

3.5. Análisis Químico con ICP-AES

Después de realizar las pruebas iniciales de desempeño y la extracción de metales en las muestras PM₁₀, se llevó a cabo la determinación de los metales Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni, Ti, V y Zn en 51 muestras PM₁₀ obtenidas en la ciudad de Tampico utilizando el equipo ICP-AES Atom Advantage Termo Jarrel Ash. Para tal efecto, se construyeron curvas de calibración con el estándar secundario de los Estados Unidos High Purity QCS-19 de 100 ppm.

Las longitudes de onda utilizadas para determinar cada metal se seleccionaron de acuerdo a las recomendaciones de métodos normalizados para evitar interferencias con otros elementos. Dichas longitudes de onda se mencionan en la tabla 4.

Tabla 4. Longitudes de onda sugeridas

Metal	Longitud de Onda (nm)	Metal	Longitud de Onda (nm)
Cd	226.502	Ni	231.604
Cr	267.716	Pb	220.353
Cu	324.754	Ti	334.941 ²
Fe	239.562 ¹	V	292.464
Mn	257.610	Zn	206.200 ³

Fuente: Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. APHA³, AWWA⁴ y WPCF⁵, 1992. Editorial Díaz de Santos.

¹ La longitud de onda sugerida por [APHA, et al (1992)] es 259.94 nm

² Longitud de onda recomendada por el Software del ICP-AES Termo Jarrel Ash.

³ Longitud de onda alternativa sugerida por [APHA, et al (1992)].

3.6. Microscopia Electrónica de Barrido

Algunas muestras de filtros PM₁₀ fueron analizados en el MEB-EDS Jeol JSM 6300 combinado con un espectrómetro de dispersión de electrones (MEB-EDS). Los filtros muestra fueron recubiertos en vacío con una película delgada de Au-Pd de manera que se pudieran disipar las cargas eléctricas durante la observación y microanálisis en el MEB-EDS.

El análisis por MEB permitió determinar la morfología y tamaño de las partículas contenidas en los filtros de cuarzo. Adicionalmente, mediante el uso de un Espectrómetro de Dispersión de Energía (EDS), se pudo determinar la composición elemental de las partículas y los metales contenidos en las mismas.

³ APHA. American Public Health Association.

⁴ AWWA American Water Works Association.

⁵ WPCF Water Pollution Control Federation.

3.7. Cálculos

3.7.1 Límite de detección y cuantificación (LD y LC)

El Límite de detección (*LD*) es aquella señal del analito, cuyo valor más probable se encuentra a una distancia $3S$ con respecto a la señal más probable del blanco (Y_B), con una confianza del 95% de que los resultados correspondan a la presencia de un analito y con un 5% de probabilidad de que no correspondan a este.

El límite de cuantificación (*LC*) es considerado como el límite más bajo para mediciones cuantitativamente precisas. En la práctica, se sugiere que el *LC* sea una señal igual a la del blanco, Y_B , más diez veces la desviación estándar del blanco, S_B .

$$Y_{LD} = Y_B + 3S_B \qquad Y_{LC} = Y_B + 10S_B$$

Donde Y indica la intensidad de emisión del ICP-AES

A continuación se mencionan algunos factores que justifican la importancia de la determinación del *LD* y *LC* :

- El *LD* y *LC* son problemas a los que se enfrenta el analista que determina concentraciones traza.
- Informar de la presencia de un analito cuando éste, realmente está ausente.
- Informar que el analito está ausente cuando de hecho está presente.
- La posibilidad de cometer errores al reportar datos, debe minimizarse con la ayuda de una definición lógica del límite de detección.

Procedimiento para la determinación de *LD* y *LC*

1. Según la definición de *LD* y *LC* :

$$Y_{LD} = Y_B + 3S_B \qquad Y_{LC} = Y_B + 10S_B$$

2. Determinación de los puntos de la curva de calibración

$$(Y_{1i}, X_{1i}), (Y_{2i}, X_{2i}), \dots, (Y_{ni}, X_{ni})$$

3. Graficar los datos X vs Y

4. Determinar el coeficiente de correlación r .

Si $r \geq 0.99$ se acepta.

5. Si se aceptan (3) y (4), se aplica el método de los mínimos cuadrados.

$$Y = a + bx \quad (1)$$

6. Cálculo de Y , por medio de la ec. (1)

$$X_1 \rightarrow \hat{Y}_1, \quad X_2 \rightarrow \hat{Y}_2, \quad X_i \rightarrow \hat{Y}_i,$$

7. Con los datos anteriores, obtener $S_{y/x}$

$$S_{y/x} = [\sum (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - 2]^{1/2} \quad (2)$$

8. Calcular S_a y S_b

$$S_a = S_{y/x} \cdot \sqrt{\sum (x_i^2 / n) \cdot \sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (3)$$

$$S_b = S_{y/x} / \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (4)$$

$$9. S_{y/x} = S_b = S_0 \quad (5)$$

10. El valor del término independiente (a) se puede considerar como el valor del blanco

$$a = Y_B$$

11. Calcular la emisión

$$Y_{LD} = Y_B + 3S_B \quad (6)$$

$$Y_{LC} = Y_B + 10S_B$$

12. Sustituyendo en (6), obtener X_{LD} y X_{LC} en concentración.

$$X_{LD} = (Y_{LD} - a) / b$$

$$X_{LC} = (Y_{LC} - a) / b$$

Donde:

LD	Límite de detección	X	Concentración
LC	Límite de cuantificación	S_b	Desviación estándar de la pendiente
y	Emisión calculada	S_0	Señal del blanco
a	Ordenada al origen	Y	Emisión obtenida por el ICP
\hat{Y}	Emisión promedio	\bar{X}	Concentración promedio
b	Pendiente de la curva	S_a	Desviación estándar del término independiente

Fuente: Dr. Navarrete López (2004).

3.7.2 Coeficiente de variación. (CV)

Indica el momento en el que la curva pierde su linealidad, es decir cuando este coeficiente es mayor al 5%. Se obtiene al relacionar la desviación estándar de las emisiones obtenidas entre la emisión promedio obtenida por el ICP.

$$CV = (S_i / \bar{Y}) \times 100$$

3.7.3 Recuperación de metales

Para obtener las recuperaciones de los metales y la validación del método, se utilizó el Material de Referencia Certificado (MRC) High Purity QC-TMFM-A. Este material consiste en filtros con una concentración conocida de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V y Zn y lleva el mismo tratamiento que una muestra, es decir se somete a un proceso de extracción de metales por medio de digestión ácida, la solución que resulta de este proceso es después evaluada por el ICP para determinar el contenido de metales.

La recuperación de metales se evalúa con un porcentaje de recuperación (% Rec), el cual se obtiene de la relación entre la concentración del metal determinada con el ICP y la concentración certificada de dicho metal en el material de referencia. Una recuperación de metales ideal deberá estar comprendida entre 85% y 115%. La ecuación utilizada para determinar la recuperación de los metales se presenta a continuación:

$$\% Rec = \frac{\text{Concentración MRC obtenida}}{\text{Concentración MRC certificada}} = 100 \pm 5\%$$

3.7.4 Coeficientes de trazabilidad

Los coeficientes de trazabilidad son utilizados para corregir las concentraciones de los metales contenidos en las partículas PM₁₀. Dichos coeficientes se obtienen al relacionar la concentración certificada de cada metal en el material de referencia y la concentración de dicho metal determinada con el ICP. Un buen coeficiente de trazabilidad debe ser lo más cercano a la unidad, lo cual indica que la recuperación del metal fue aproximadamente del 100%.

$$\text{Coeficiente Trazabilidad} = \frac{\text{Concentración MRC certificada}}{\text{Concentración MRC obtenida}}$$

3.7.5. Contenido de metales.

La concentración de metales contenidos en las partículas PM₁₀ se obtienen al involucrar la concentración obtenida con el equipo de análisis (mgL⁻¹), el volumen de extracción final (50 ml), la relación que existe entre el tamaño de la muestra y el filtro completo y finalmente, el volumen de muestreo.

$$C(\mu\text{g} / \text{m}^3) = \frac{\mu\text{g metal} / \text{ml} \times \text{volúmen de extracción final (ml)} \times 8.28}{\text{Volúmen de aire através del filtro (m}^3\text{)}}$$

Donde:

$$8.28 = \frac{\text{Tamaño del filtro } 23 \text{ cm} \times 18 \text{ cm}}{\text{Tamaño de la muestra } 2.5 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}}$$

CAPITULO IV. RESULTADOS

4.1 Concentración de PM₁₀ en Tampico 2004⁶

Las concentraciones PM₁₀ en la ciudad de Tampico durante los días de muestreo del 2004 se presentan en la figura. 3. Dichas concentraciones fueron proporcionadas por la Secretaría de Obras Publicas Desarrollo Urbano y Ecología del Estado de Tamaulipas. Las mediciones de PM₁₀ se hicieron cada seis días en 39 filtros de fibra de cuarzo (Ene-Jun y Oct-Dic de 2004) y 12 filtros de fibra de vidrio (Jul-Ago de 2004). El periodo de muestreo con filtros de fibra de vidrio se representa en la figura en un recuadro. Los resultados indican que el límite máximo permisible de 120 µgm⁻³ (NOM-025-SSA1-1993) no fue rebasado durante el periodo de estudio en la ciudad de Tampico. Dichas concentraciones fueron menores a 50 µgm⁻³. Las mayores concentraciones de PM₁₀ se observan durante los meses de enero y diciembre con 43 y 47 µgm⁻³ respectivamente. Las concentraciones bajas se observan durante mayo y junio, sin embargo las concentraciones menores se presentan durante los meses de julio y septiembre con 12 µgm⁻³.

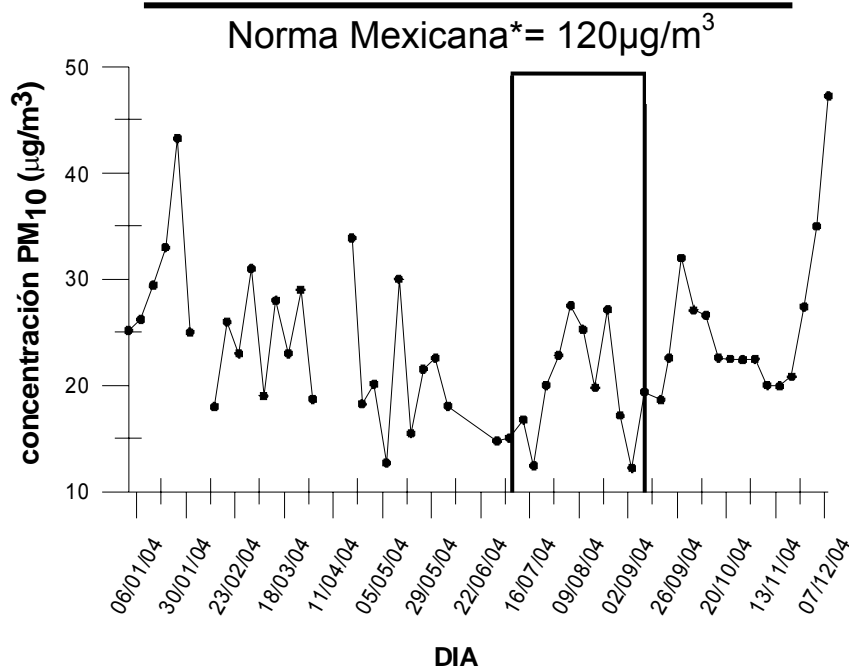


Figura 3. Concentración de PM₁₀ en Tampico 2004

□ Filtros de fibra de vidrio

* NOM-025-SSA1-1993. Modificada en Septiembre de 2005

⁶ Determinaciones a cargo de la Red Estatal de Monitoreo Atmosférico (REMA) en Tamaulipas

El comportamiento de las concentraciones de PM_{10} obtenidas por mes en la ciudad de Tampico en 2004 se muestra en la figura 4. En esta figura se puede observar de manera más clara y general que las concentraciones mayores se presentan durante los meses de enero y diciembre, esto probablemente se deba a una mayor actividad económica y de tráfico por las fiestas de fin de año, además de que las condiciones meteorológicas favorecen estabilidad, la cual ocasiona que a bajas temperaturas, los contaminantes se concentren más en la capa de aire que se encuentra cercana a la superficie de la tierra o el agua, observando mayores concentraciones de partículas. Por otro lado, las menores concentraciones de PM_{10} se observan durante los meses de junio y julio en los que hay eventos de precipitación pluvial y predominan los vientos procedentes del E, en donde no hay fuentes importantes de emisión puesto que se encuentra el río. En los meses de agosto y octubre hay un incremento en la concentración y posteriormente en septiembre vuelve a observarse una disminución en las concentraciones de PM_{10} , debido probablemente al incremento en la precipitación pluvial. Posibles fuentes de emisión de partículas son actividades industriales ubicadas al N, NE y O del sitio de muestreo, resuspensión de polvos y emisiones de automóviles.

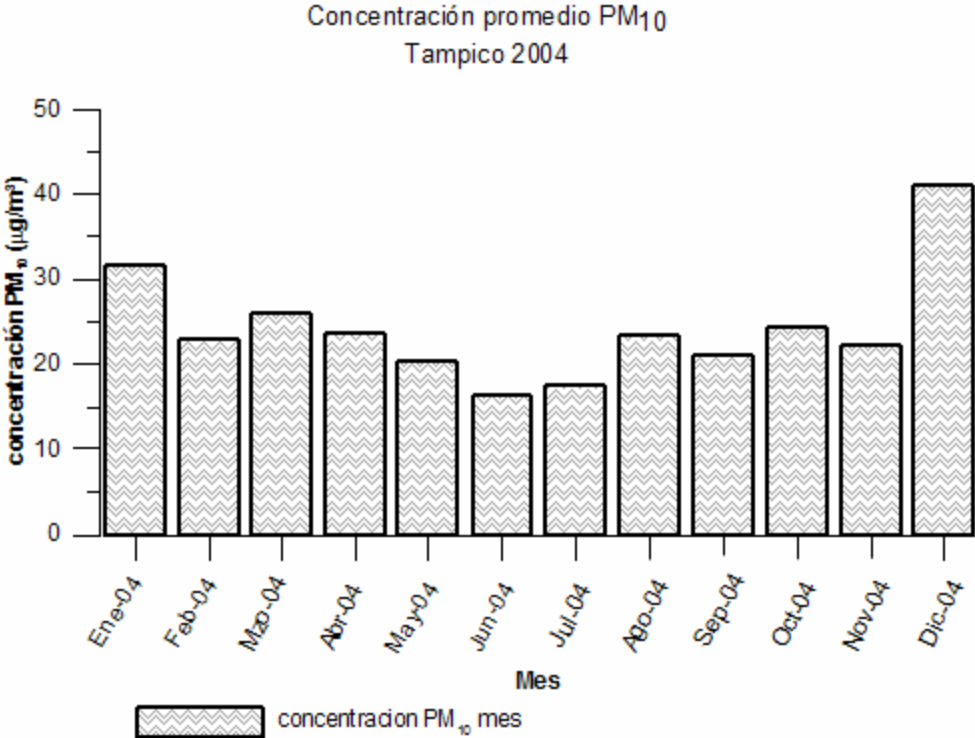


Figura 4. Concentración media mensual de PM_{10} en Tampico 2004

4.2 Condiciones meteorológicas en Tampico

4.2.1. Datos meteorológicos obtenidos por la CNA.

Los datos de velocidad y dirección del viento, temperatura, humedad relativa, precipitación y presión asociados a días de muestreo de PM_{10} cada seis días durante el 2004 proporcionados por la Comisión Nacional del Agua (CNA) se presentan en la figura 5. Esta figura permite comparar los datos meteorológicos antes descritos y las concentraciones PM_{10} determinadas en la ciudad de Tampico en el 2004. La gráfica muestra una relación inversa de la humedad relativa con la temperatura, es decir a mayor temperatura, menor humedad relativa y viceversa.

Las condiciones de dirección y velocidad del viento, así como la precipitación pueden estar relacionados con la variación de las concentraciones de partículas. Por ejemplo se observó que las concentraciones de PM_{10} disminuyen cuando las velocidades de viento son altas y cuando la frecuencia de la distribución de los vientos disminuye del N y aumenta del ESE, o bien, cuando ocurre la precipitación pluvial. Por otro lado, se observó que dichas concentraciones aumentan cuando los vientos son bajos y se favorecen condiciones de estabilidad en la atmósfera.

Durante periodos con alta humedad relativa, las partículas PM_{10} no disminuyen su concentración considerablemente. Las bajas concentraciones que se presentan en los periodos de mayo, junio, julio y algunos días de septiembre, coinciden con periodos de precipitación de aproximadamente 10 mm de agua. Por otro lado, un evento de fuerte precipitación (aprox 70 mm de agua) registrado en septiembre provocó una disminución en la concentración de partículas PM_{10} , durante este mes.

Las condiciones meteorológicas en Tampico varían con las estaciones del año. Así por ejemplo en el 2004, las mayores velocidades del viento y humedades relativas se presentan en febrero, marzo y abril. Así mismo, en este periodo se presentan las menores precipitaciones y temperaturas. La temperatura se empieza a incrementar en primavera y alcanza sus mayores valores en verano (junio-septiembre), en esta estación también se presentan mayores precipitaciones y menores humedades relativas. En otoño la temperatura empieza a decrecer y se presentan algunas precipitaciones.

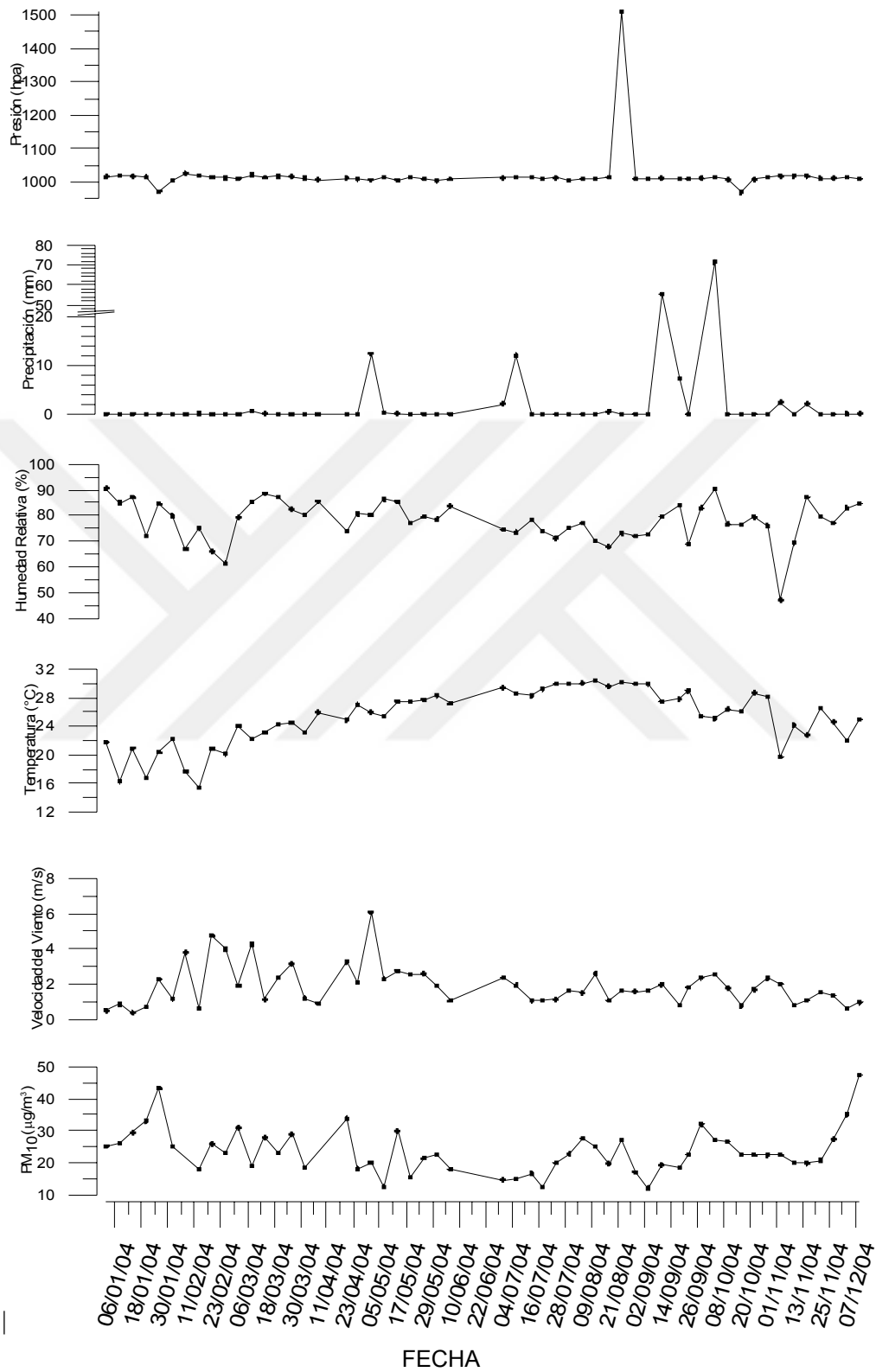


Figura 5. Relación de PM₁₀ y parámetros meteorológicos en Tampico 2004

4.2.2. Análisis de los datos de vientos obtenidos por SENEAM.

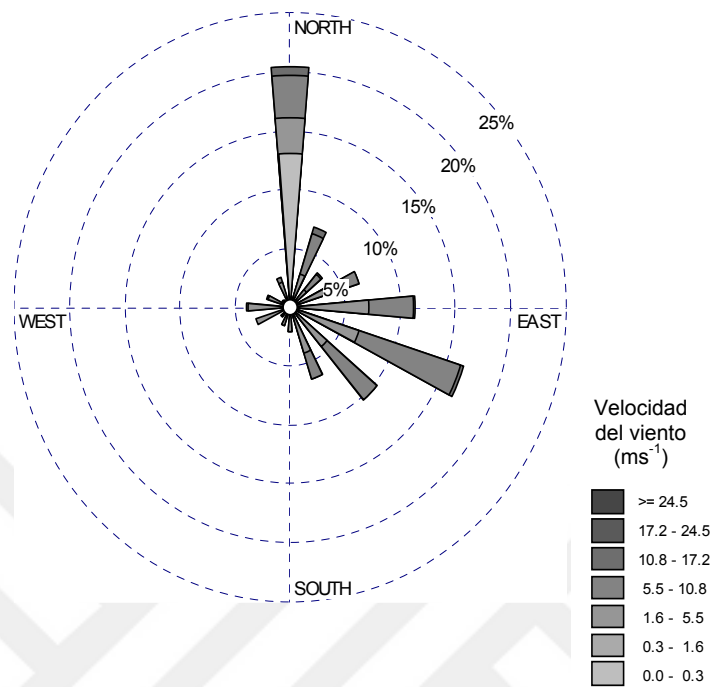
En esta sección se muestran las frecuencias en la distribución de la dirección de los vientos (rosas de vientos) y velocidad del viento (gráfica de distribución) para la ciudad de Tampico durante todo el año 2004 (figura 6) y para los meses de enero a diciembre (figura 7 a 18). La información que se presenta en dichas figuras conforme a una base de datos con un muestreo cada 10 minutos para Tampico, fue proporcionada por Servicios a la Navegación en el Espacio Aéreo Mexicano (SENEAM) durante el 2004. Dicha información se clasificó de acuerdo a la escala de Beaufort (ver tabla 5), utilizada por el Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM).

Tabla 5. Escala de Beaufort. Clasificación de los intervalos asociados a la velocidad del viento (ms^{-1}) que se miden en el Sistema de Monitoreo Atmosférico de la ZMVM

Descripción	Intervalo de la velocidad del viento (ms^{-1})
Calma	0.0 a 0.3
Ventolina	0.3 a 1.6
Brisa muy débil o débil	1.6 a 5.5
Brisa moderada o fresca	5.5 a 10.8
Viento fresco o fuerte	10.8 a 17.2
viento duro o muy duro	17.2 a 4.5
Temporal, borrasca o huracán	Velocidad mayor a 24.5

Fuente: CNA-IMTA <http://www.sma.df.gob.mx/simat/pnmetodologia1.htm>

La figura 6 muestra que en la ciudad de Tampico durante el 2004, los vientos predominantes provienen del N y ESE. De igual manera, los vientos provenientes del NE y O se presentan pero con menor frecuencia. El 51.4 % de las mediciones fueron de una brisa débil, el 33.8 % corresponde a brisa moderada y el 1.7 % de las mediciones fueron clasificadas como viento fuerte proveniente del N y del ENE esencialmente.



Distribución de la frecuencia de los vientos

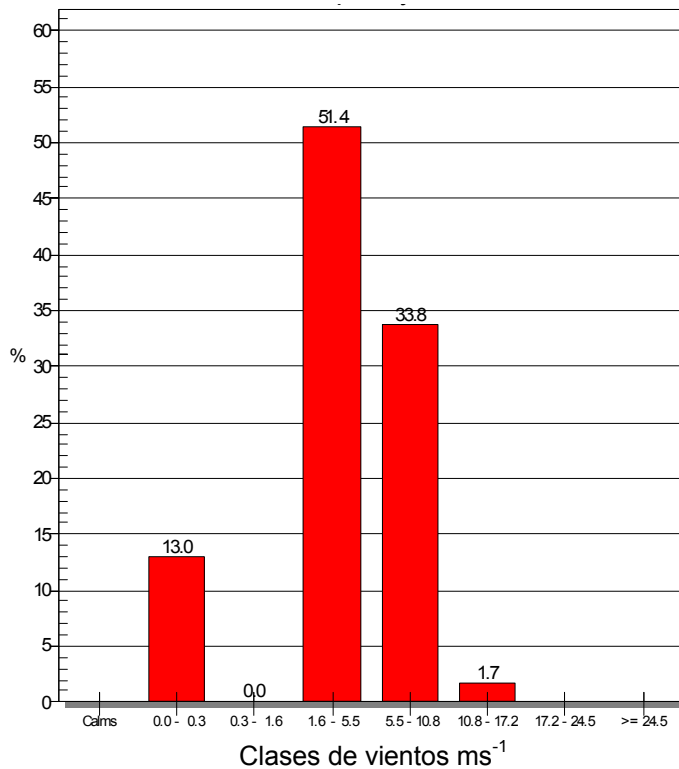
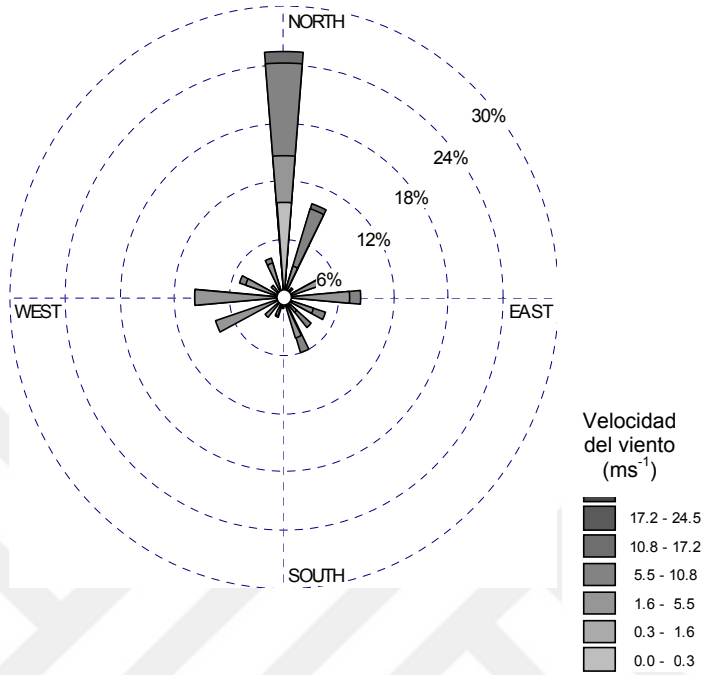


Figura 6. Rosa de vientos que indica vientos dominantes del N y ESE y gráfica de frecuencia de velocidades de vientos para Tampico, 2004.

En las figuras 7 a 9 se muestran la frecuencia en la dirección y velocidad de los vientos durante los meses de diciembre, enero y febrero de 2004 en Tampico. En éstas gráficas se permite asociar los vientos que provienen principalmente del N, y O y con menor frecuencia, los vientos del NE. Las velocidades de los vientos en esta temporada se encuentran comprendidas principalmente entre 1.6 y 5.5 ms^{-1} , que corresponde a brisa muy débil o débil. De igual manera se presentan vientos en el intervalo de 5.5 a 10.8 ms^{-1} que corresponden a brisa moderada o fresca y en menor frecuencia vientos bajos de 0 a 0.3 ms^{-1} (conocidos como calma). También se puede observar que aunque con porcentaje bajo, 4.1% , durante el mes de febrero se recibe en la región viento fresco o fuerte proveniente del Norte





Distribución de la frecuencia de los vientos

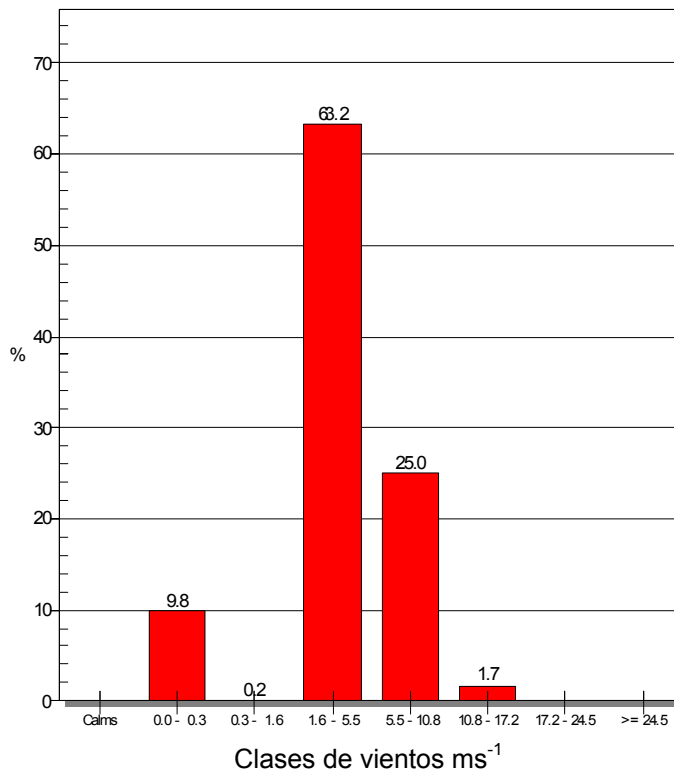
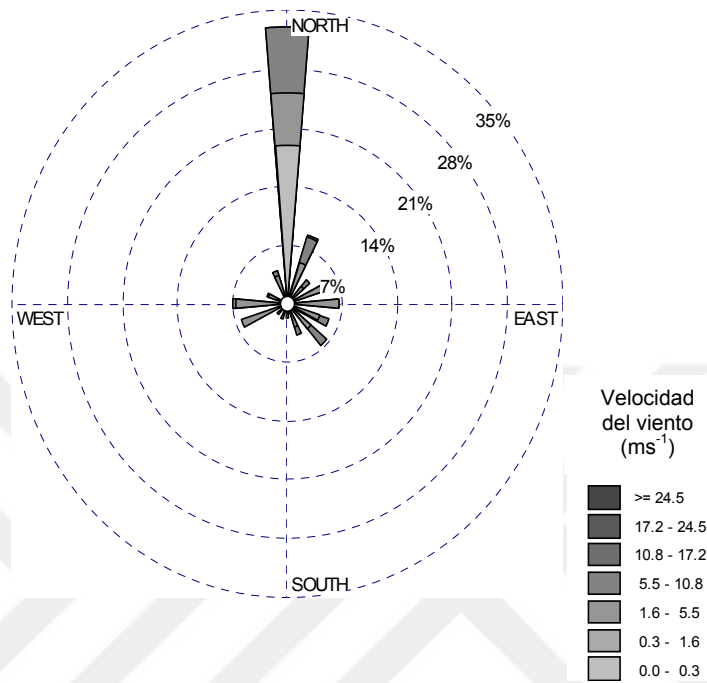


Figura 7. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Diciembre 2004.



Distribución de la frecuencia de los vientos

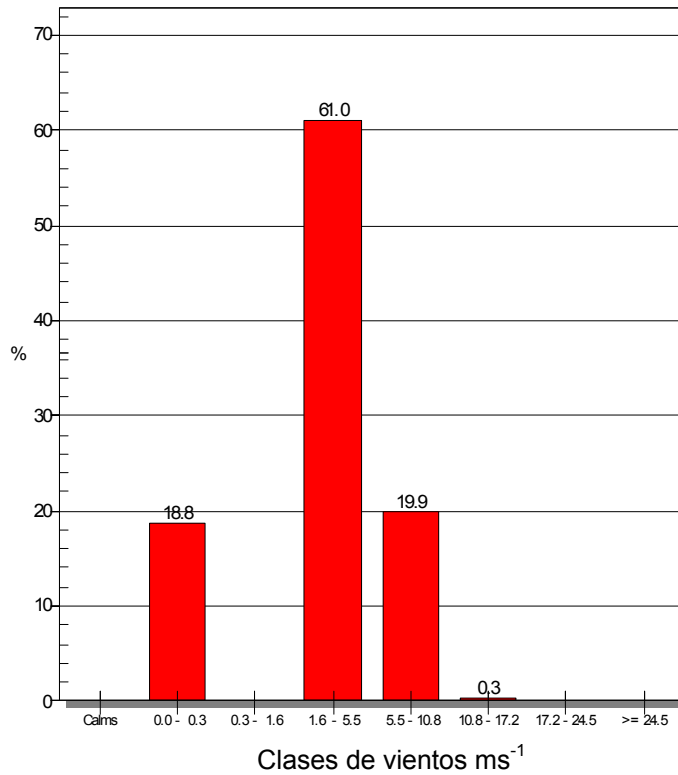
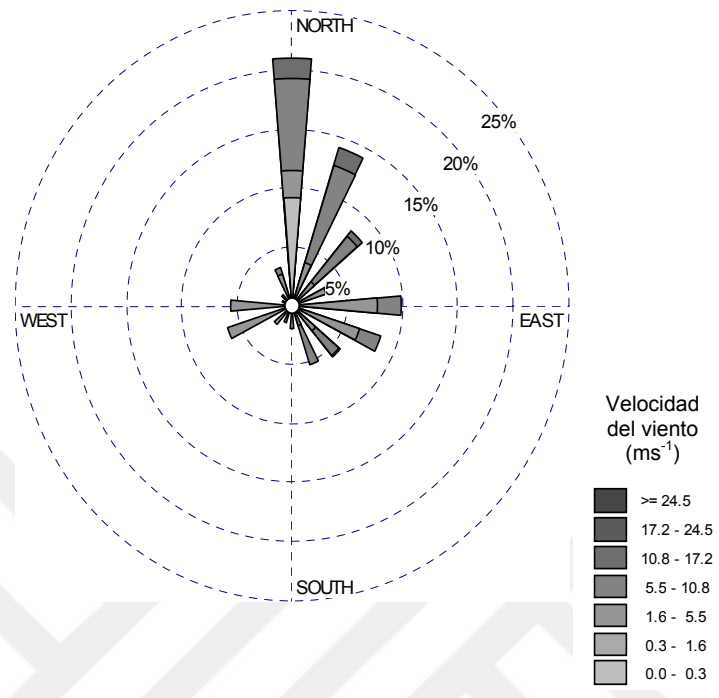


Figura 8. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Enero 2004.



Distribución de la frecuencia de los vientos

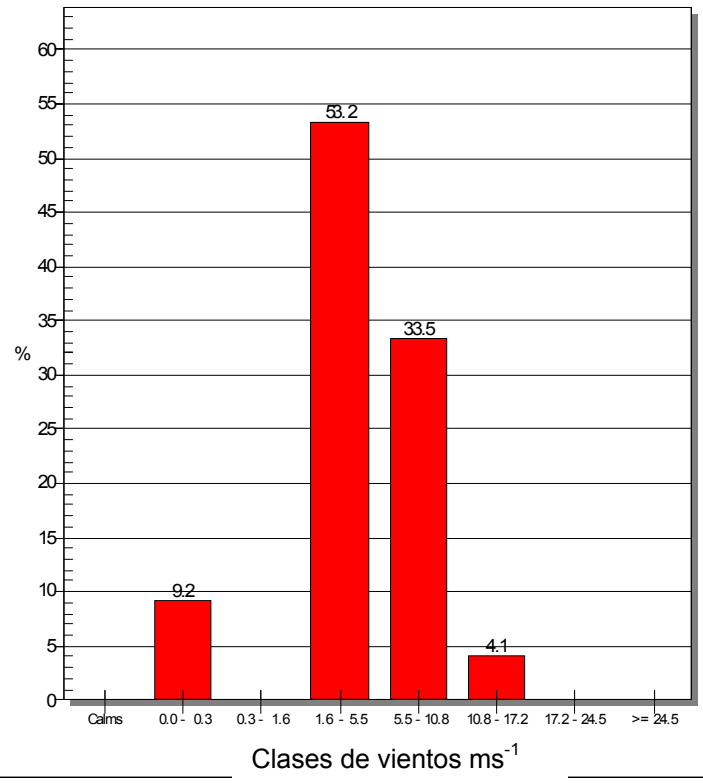
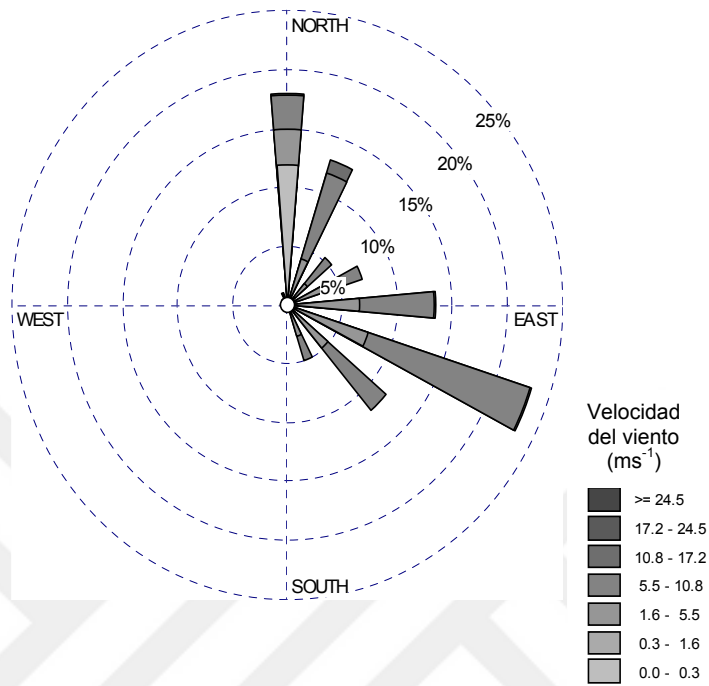


Figura 9. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Febrero 2004.

Las figuras 10 a 15 presentan la distribución de la dirección y velocidades de los vientos de marzo a agosto del 2004. Durante esta temporada predominan los vientos del ESE. De igual manera durante este periodo se presentan vientos continuos del N, aunque con menor frecuencia y vientos del NE durante los meses marzo y abril. Durante esta temporada, se pueden observar con más frecuencia vientos comprendidos en el intervalo de 5.5. a 10.8 ms⁻¹ durante los meses marzo a mayo (brisa moderada o fresca) y vientos entre 1.6 a 5.5. ms⁻¹ durante junio a agosto (brisa muy débil o débil), provenientes principalmente del ESE. Así mismo, vientos bajos comprendidos entre 0 y 0.3 ms⁻¹ son más frecuentes durante estos meses de junio a agosto (calma). También se puede observar que aunque con porcentajes bajos de 1.7%, 3.9% y 3.4%, durante los meses de marzo, abril y mayo se recibe en la región viento fresco o fuerte.



Distribución de la frecuencia de los vientos

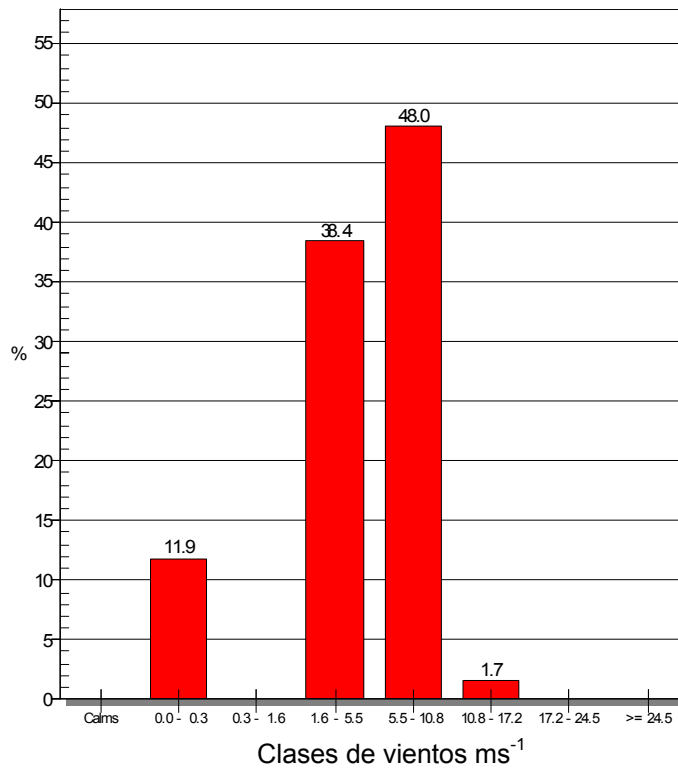
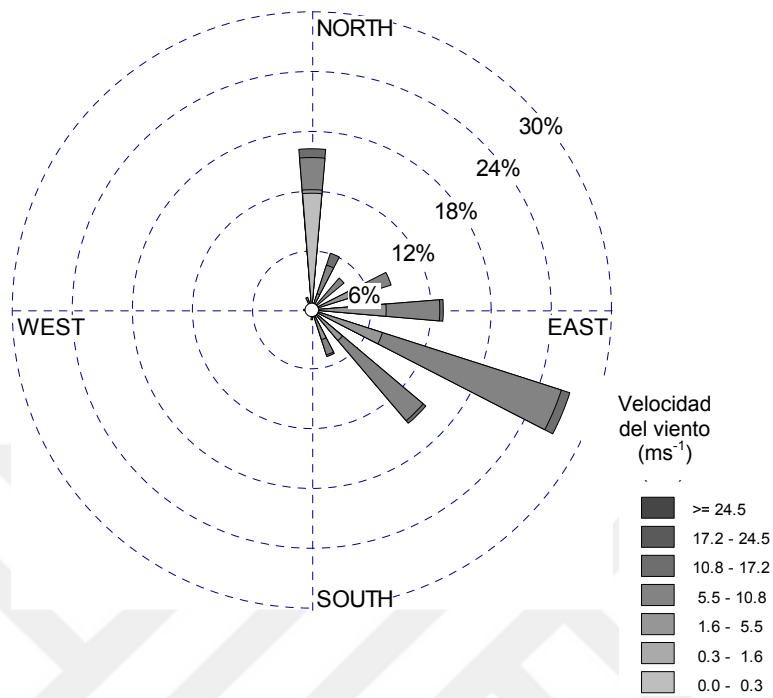


Figura 10. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Marzo 2004.



Distribución de la frecuencia de los vientos

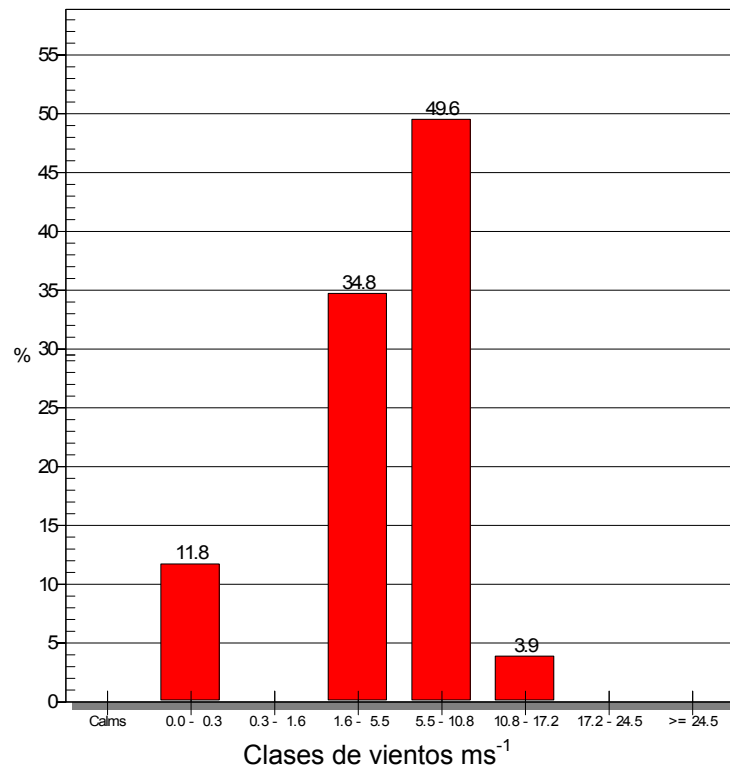
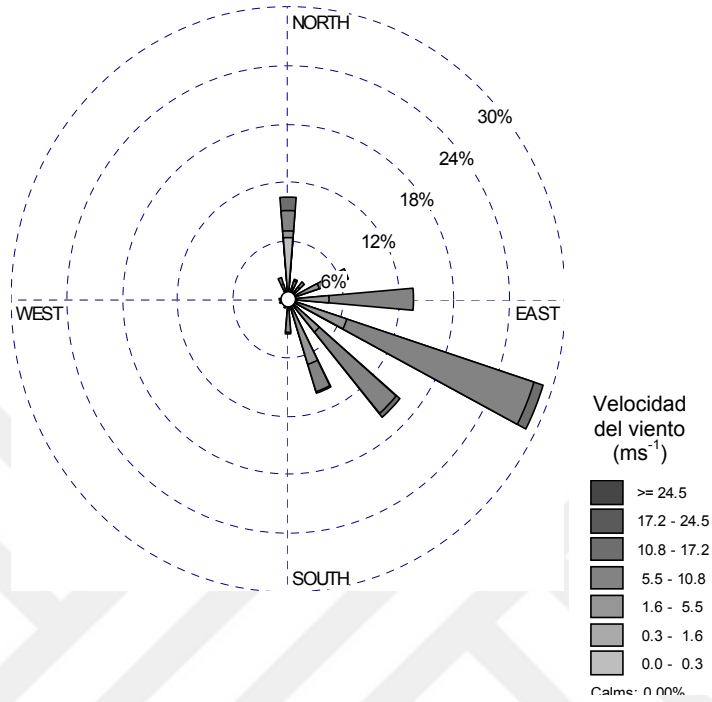


Figura 11. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Abril 2004.



Distribución de la frecuencia de los vientos

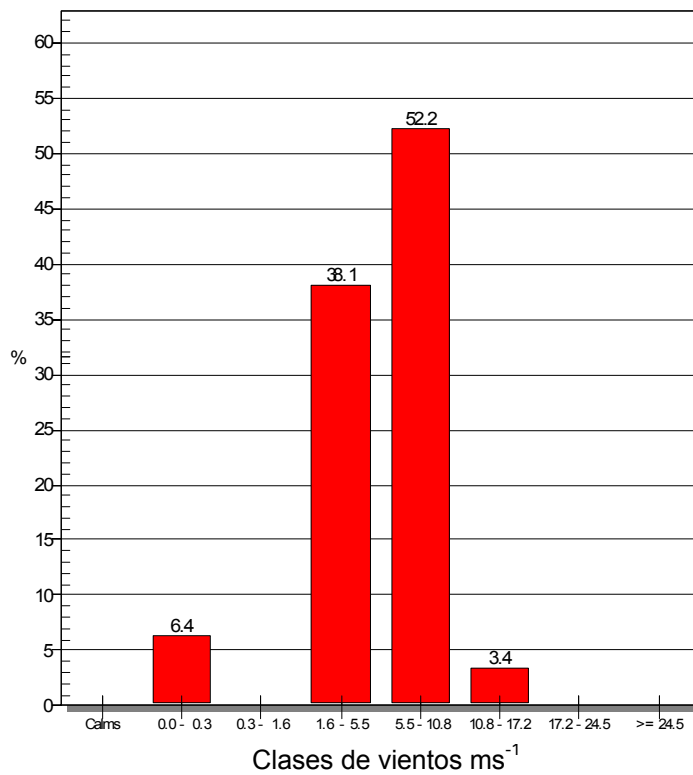
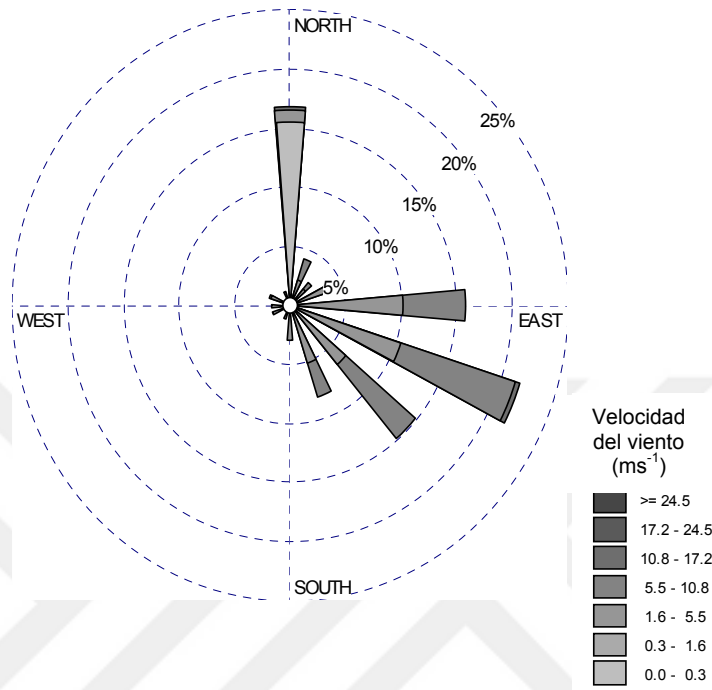


Figura 12. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Mayo 2004.



Distribución de la frecuencia de los vientos

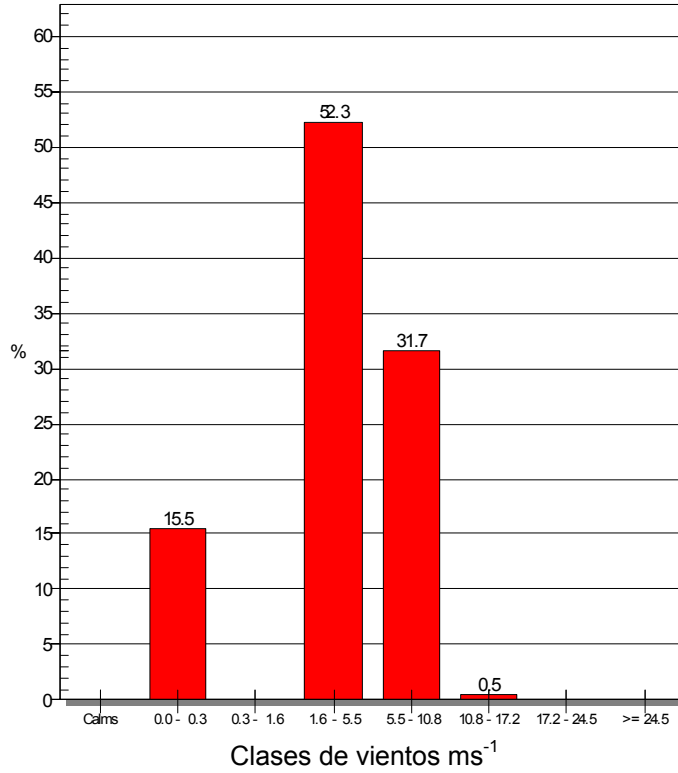
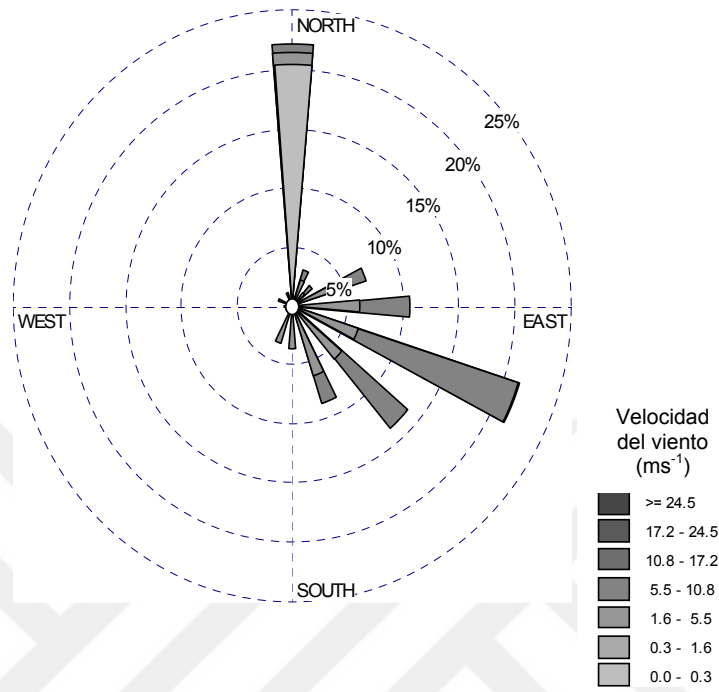


Figura 13. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Junio 2004.



Distribución de la frecuencia de los vientos

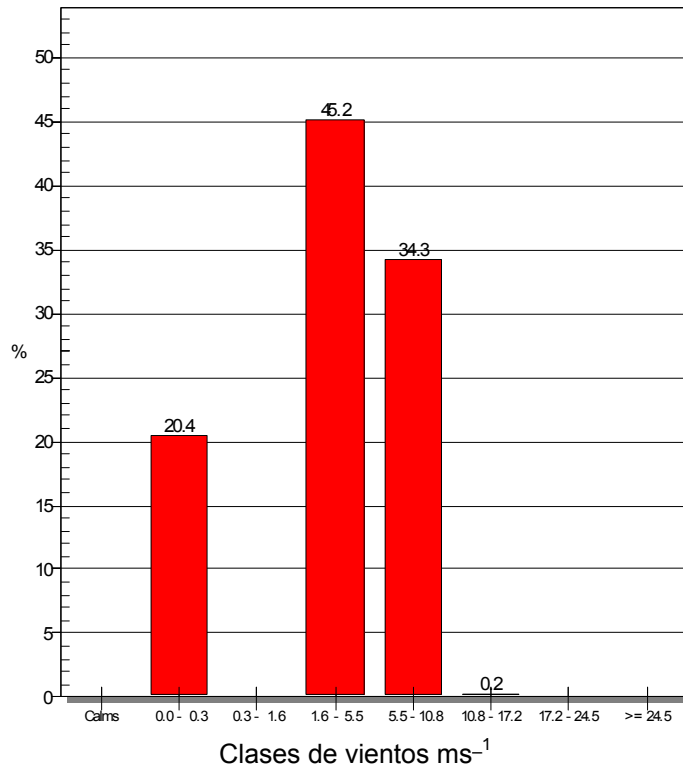
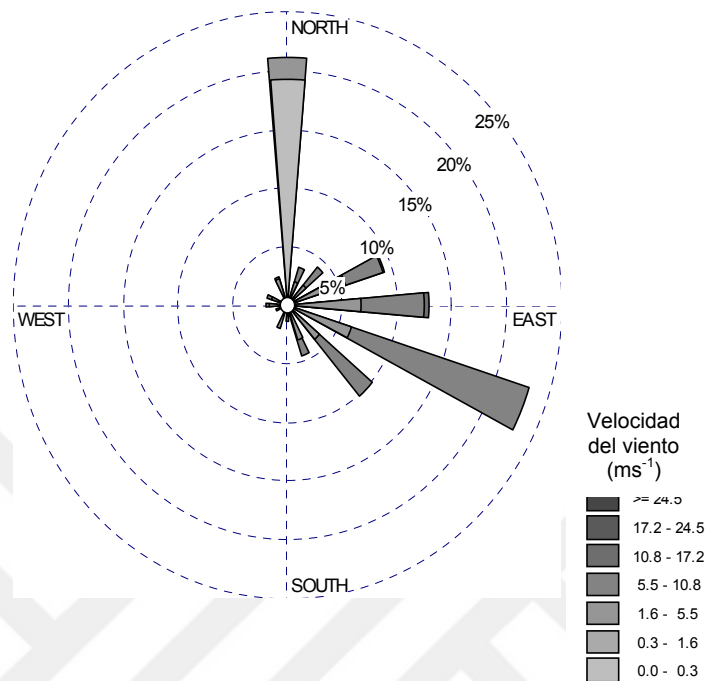


Figura 14. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Julio 2004.



Distribución de la frecuencia de los vientos

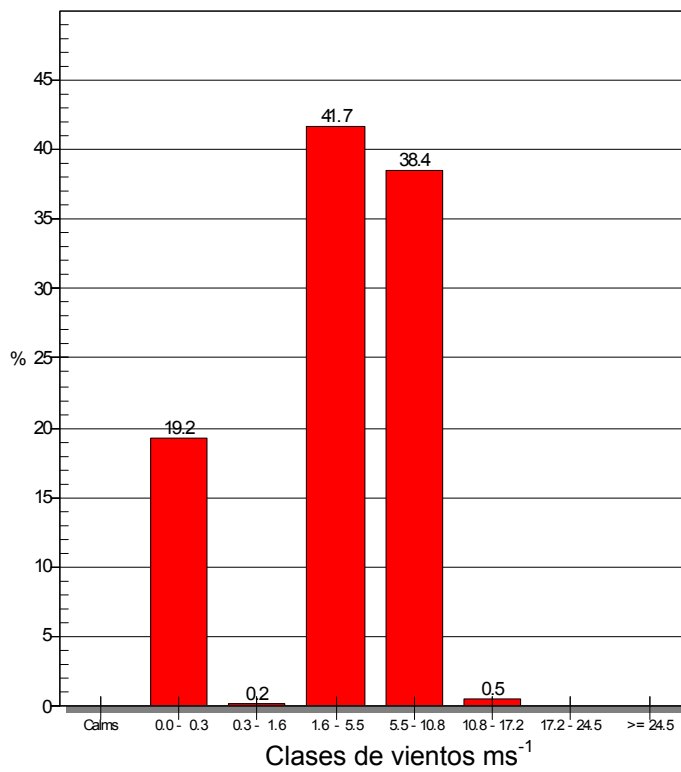
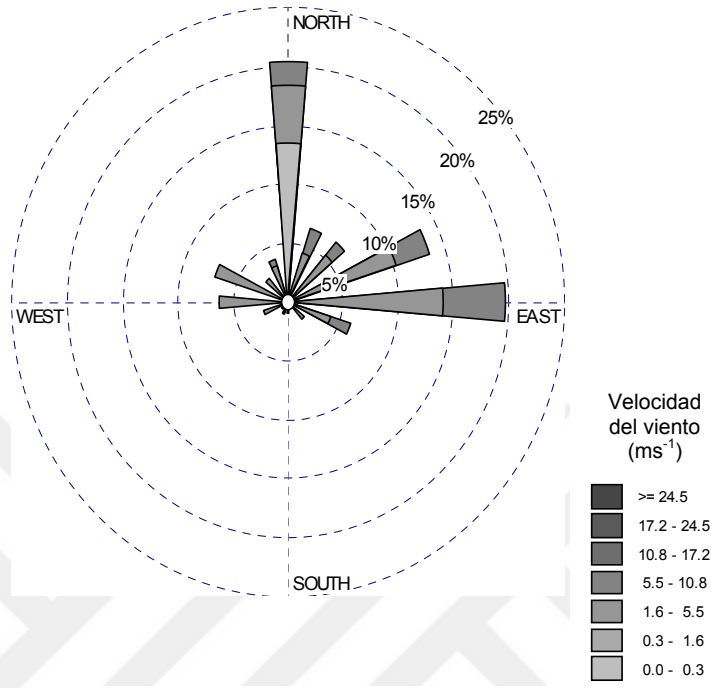


Figura 15. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Agosto 2004.

Durante los meses de septiembre a noviembre del 2004 se observan vientos que pueden provenir de cualquier dirección. En las figuras 16 a 18 se muestran las gráficas de frecuencia de la dirección y la velocidad de los vientos durante septiembre a noviembre de 2004. En estas gráficas se observan principalmente vientos del N y ESE característicos de la ciudad de Tampico. De igual manera se observan vientos del NE y O aunque con diversas frecuencias y magnitudes.

Al igual que otros meses en el año, los vientos que predominan durante esta temporada son aquellos comprendidos entre 1.6 y 5.5 ms^{-1} (brisa débil o muy débil); así mismo se presentan periodos con vientos bajos y con menor frecuencia, vientos comprendidos entre 5.5 y 10.8 ms^{-1} (brisa moderada o fresca). Se puede observar en las gráficas que los vientos más fuertes se presentan durante el mes de noviembre, donde un 3.7% de los datos medidos durante este mes corresponden a vientos frescos o fuertes provenientes del N y NE.



Distribución de la frecuencia de los vientos

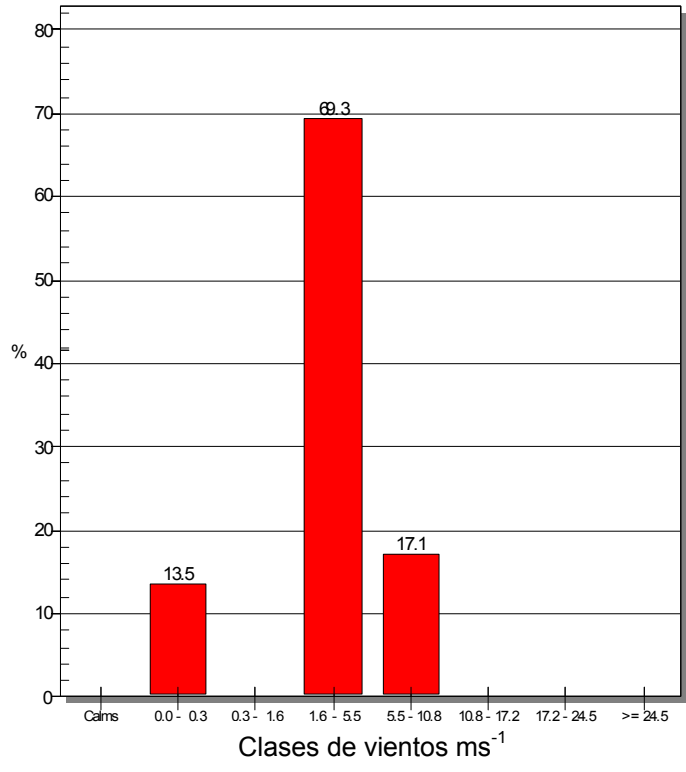
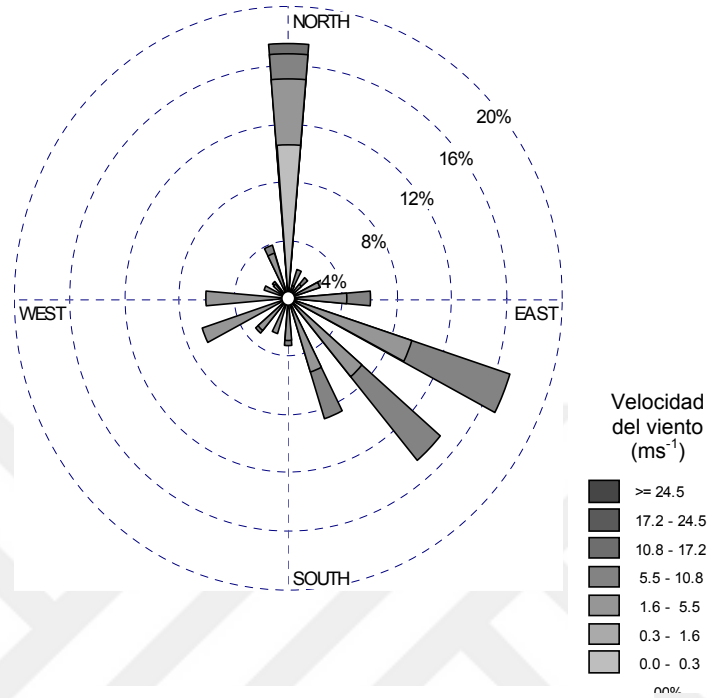


Figura 16. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Septiembre 2004.



Distribución de la frecuencia de los vientos

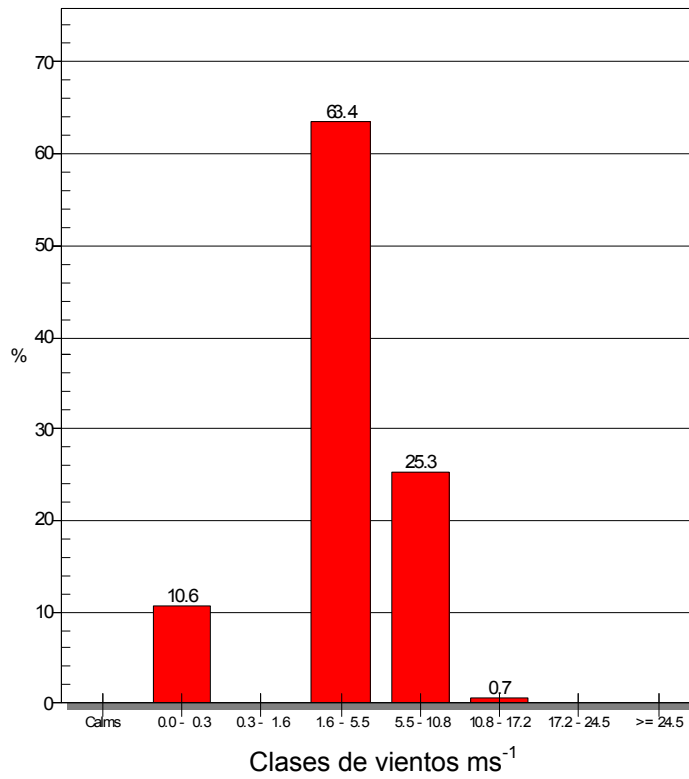


Figura 17. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Octubre 2004.

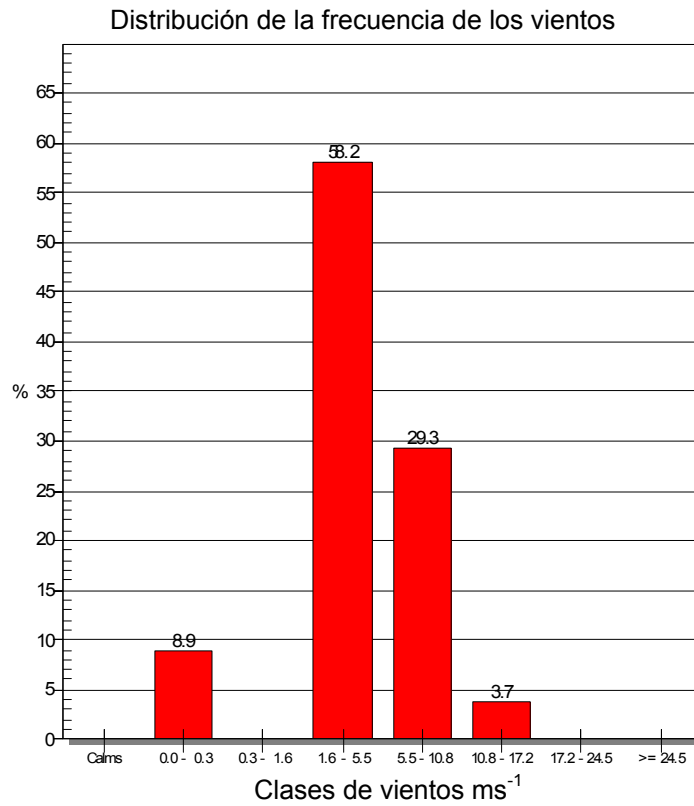
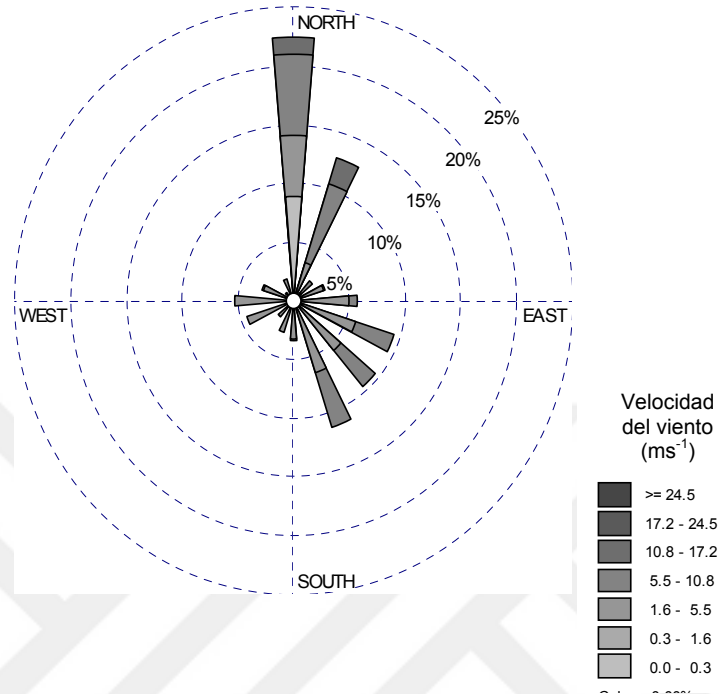


Figura 18. Dirección del viento y velocidad del viento en Tampico durante Noviembre 2004.

4.3. Aseguramiento de la Calidad.

En esta sección se presentan los procedimientos y cálculos que se llevaron a cabo para conocer y asegurar el adecuado funcionamiento de los equipos de microondas e ICP-AES. Para cumplir con este objetivo se llevaron a cabo los siguientes puntos: la determinación de la potencia real del microondas (4.3.1), el incremento de la sensibilidad del ICP para determinar Pb (4.3.2), la pruebas para determinar el desempeño del ICP-AES (4.3.3), los procedimiento para la extracción de metales (4.3.4), los cálculos de los coeficientes de trazabilidad (4.3.5) y la comparación de extracciones con HCl-HNO₃ y HCl-HNO₃-HF (4.3.6).

4.3.1. Determinación de potencia del Microondas.

El análisis de la potencia real del microondas, se llevó a cabo utilizando desde un 40 hasta un 100% de la potencia nominal. Este análisis permitió evaluar la potencia real en watts de acuerdo al porcentaje de operación del microondas. Al analizar el equipo, se decidió llevar a cabo las digestiones de muestras PM₁₀ con el 60% de potencia debido a que dicha potencia correspondía con la cual se deseaba trabajar. Los resultados de la prueba se presentan en la tabla 6. La potencia total con la cual puede trabajar el microondas a un 100 % es de 906 W.

Tabla 6. Determinación de potencia en watts del microondas OI. Analytical 7295

Potencia (%)	Temp. inicial T_i (°C)	Temp. final T_f (°C)	(T_f-T_i)	Potencia (W)
100	21	47	26	906
90	32	55	23	802
80	27	49	22	767
70	22	41.3	19.3	673
60	37	52.3	15.3	534
50	23	38	15	523
40	22.5	35	12.5	436

4.3.2. Incremento de la sensibilidad del ICP

Los resultados de las pruebas para el incremento de la sensibilidad del equipo al determinar el Pb se observan en la tabla 7. Estos resultados indican que la mayor intensidad registrada para el Pb en el ICP-AES se obtiene cuando la presión de nebulización es de 18 psi, sin embargo se utilizó la de 20 psi debido a que a 18 psi

la curva se encontraba saturada, es decir el equipo ya no puede detectar concentraciones de Pb a esa presión. Por otro lado, la mayor intensidad de Pb se registró cuando el flujo de entrada de la muestra se encontraba a 110 rpm, es decir a $2.04 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tabla 7. Optimización de la sensibilidad del ICP al detectar el Pb

Presión de Nebulización (psi)	Razón de intensidad	Flujo de entrada de la muestra (rpm)	Intensidad Relativa
18	2.425	80	4116
20	1.958	90	4258
22	1.656	100	4374
24	1.223	110	4398
26	0.8704	120	4385
28	0.5675		
30	0.3711		
32	0.2277		

4.3.3. Desempeño del equipo ICP-AES

Un resumen del análisis de desempeño que se llevó a cabo para el equipo ICP-AES Termo Jarrel Ash se presenta en la Tabla 8. Los parámetros de coeficientes de variación (CV), Coeficiente de correlación (r), Límites de Detección (LD) y Límites de Cuantificación (LC) para los metales Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V y Zn que se presentan en la tabla, fueron resultado de las pruebas iniciales de desempeño. Los datos de los coeficientes de variación obtenidos para los 10 metales estudiados fueron menores a 5, de igual manera, se obtuvieron muy buenos coeficientes de correlación para los 10 metales debido a que estos fueron mayores al valor recomendado de 0.99. Los resultados de coeficientes de variación y correlación obtenidos indican que este equipo trabaja con una buena linealidad debido a que estuvieron dentro del estándar de calidad recomendado. Los límites de detección y cuantificación obtenidos experimentalmente para este equipo en particular, se presentan en las columnas 4 y 5.

Tabla 8. CV, LD y LC por metal y longitud de onda especificada en el ICP-AES
Termo Jarrel Ash

Metal (longitud de onda, nm)	Coefficiente de Variación (CV)	Coefficiente de correlación (r)	Límite de detección, LD (ppm)	Límite de cuantificación, LC (ppm)
Cd (226.502)	1.478	0.9997	0.0077	0.0258
Cr (267.716)	1.051	0.9995	0.0109	0.0365
Cu (324.754)	0.707	0.9995	0.0112	0.0374
Fe (239.562)	1.153	0.9959	0.0326	0.1088
Mn (257.610)	1.175	0.9999	0.0037	0.0123
Ni (231.604)	2.504	0.9980	0.0228	0.0760
Pb (220.353)	1.643	0.9959	0.0328	0.1094
Ti (334.464)	0.905	0.9995	0.0112	0.0374
V (292.464)	0.802	0.9934	0.0414	0.1380
Zn (206.200)	2.600	0.9997	0.0093	0.0309

4.3.4. Extracción de metales

La extracción de metales se evaluó con la digestión y el análisis de cada metal en el material de referencia certificado High Purity. Para obtener la recuperación esperada entre un 85% y 115% para cada metal, se llevaron a cabo diversas pruebas.

La tabla 9 presenta los resultados de estas pruebas, mostrando en la primera columna el metal analizado. Para el caso del Ti, no se tienen resultados debido a que dicho metal no se encuentra en el Material de Referencia Certificado (MRC), sin embargo las concentraciones de dicho metal, presentes en muestras de PM₁₀ en Tampico son reportadas en la sección 5.8.

La segunda columna presenta las extracciones de cada metal cuando los viales no habían llevado tratamiento de limpieza. Estos resultados indican que los viales estaban fuertemente contaminados con Zn y ligeramente contaminados con los otros 9 metales. Al analizar estos resultados, se procedió a remojar durante 24 horas los viales con agua regia y posterior a este tiempo, darles un tratado de digestión por 5 min.

Los resultados que se observan en la tercera columna indican que los viales se limpiaron de Zn, sin embargo aún la recuperación de los elementos no se

encontraba entre 85% y 115%, razón por la cual se procedió a dar limpieza completa a los viales con un proceso de digestión durante 20 min y 60% de potencia. Este programa de limpieza se llevó a cabo cada vez que se utilizaban los viales para la digestión de muestras PM₁₀. Las recuperaciones que se tomaron en cuenta para realizar los cálculos de trazabilidad se encuentra en las columnas 4 y 5.

Tabla 9. Por ciento de recuperación de metales en el MRC High Purity

Metal	Vasos de teflón sin tratamiento de limpieza	Vasos de teflón tratados con agua regia y 5 min. de digestión	Vasos de teflón lavados con 23 min. digestión HCl+HNO ₃	Vasos de teflón lavados con 23 min. digestión HCl+HNO ₃ +HF
Cd	107	101	94	95
Cr	120	117	102	99
Cu	118	121	109	84
Fe	176	189	130	146
Mn	103	111	100	108
Ni	104	115	99	94
Pb	120	88.4	98	104
Ti	-	-	-	-
V	80	89.6	91	75
Zn	1020	139	113	137

4.3.5. Coeficientes de trazabilidad

Los coeficientes de trazabilidad calculados para cada metal en la extracción de metales con HCl y HNO₃ (método 1) y con HF (método 2) se presentan en la tabla 10. Estos coeficientes fueron utilizados para corregir los resultados de las concentraciones en muestras PM₁₀ obtenidas en Tampico. El proceso para corregir los resultados se presentó en la sección de cálculos (3.7.4).

Tabla 10. Coeficientes de trazabilidad utilizados para corregir los resultados.

Metal	Método 1 EPA IO-3.1	Método 2 EPA IO-3.1 + digestión con HF
Cd	1.0683	1.0548
Cr	0.9765	1.0146
Cu	0.9191	1.1904
Fierro	0.7668	0.6838
Mn	1.0000	0.9259
Ni	1.0121	1.0638
Pb	1.0162	0.9652
Ti	-	-
V	1.1013	1.3440
Zn	0.8833	0.7309

4.3.6. Comparación de extracciones con HCl-HNO₃ y HF

Las figuras 19 y 20 presentan una comparación en las extracciones de metales entre los métodos de digestión con HCl-HNO₃ y con HF en tres muestras PM₁₀ en filtros de fibra de cuarzo. El uso de HF en la digestión de filtros permite extraer completamente el metal debido a que el filtro se deshace (evitando la filtración), contrario a lo que sucede con la técnica donde se utiliza HCl y HNO₃. Mediante esta prueba, mayores concentraciones de los metales se esperan debido a la completa extracción del metal.

La variación en las concentraciones de los metales Cd, Cr, Cu, Fe y Mn con respecto al ácido usado en la extracción se presenta en la Figura 19 y la variación de los metales Ni, Pb, Ti y V se presentan en la Figura 20. El Zn no se presenta debido a que no se llevaron a cabo las diluciones de las muestras saturadas.

Las concentraciones de Cd (a) aumentaron aproximadamente 3 veces cuando se utilizó HF en la extracción. Esto quizá se debe a que partículas pequeñas de Cd se encontraron contenidas dentro de la matriz de cuarzo en el filtro y no pudieron ser diluidas con los ácidos HCl y HNO₃.

En las extracciones que involucran el uso de HF es posible obtener concentraciones mayores de metales o bien, similares a aquellas en las cuales se usan HCl y HNO₃. Tal es el caso del Cr (b). Para este metal, se obtuvieron concentraciones mayores en dos de las tres muestras utilizadas y por otro lado, la

muestra del 28 de septiembre mostró concentraciones similares de Cr en las dos extracciones.

Por otro lado, no se esperan concentraciones menores de los metales cuando se utiliza HF en las extracciones debido a que se debe extraer más metal al disolver completamente el filtro. Sin embargo, en este experimento se obtuvieron mayores extracciones cuando se utilizó HNO₃ y HCl en los metales Cu (c) y V (i). Probablemente se deba a que las concentraciones de estos metales son pequeñas y no se alcanza a observar una tendencia en dichas concentraciones, además de que tres puntos de comparación no son suficientes para dar conclusiones a cerca de la extracción de Cu y V con los dos métodos utilizados.

Al igual que el Fe (d), el Ni (f), Pb (g) y Ti (h) presentaron mayores concentraciones en extracciones con HF, lo cual indica que estos metales fueron extraídos por completo de la matriz de cuarzo. Finalmente, el caso del Mn es muy particular debido a que no se observan variaciones considerables en las concentraciones de dicho metal en las extracciones con HF y HCl + HNO₃. Esto probablemente se deba a que este metal no se encuentra dentro de la matriz o bien, es igualmente soluble con HF y HCl + HNO₃.

Es importante mencionar que este experimento es de gran ayuda a la química analítica debido a que se demuestra de manera general, que mayores concentraciones de los metales se obtienen al utilizar el HF. La técnica de digestión que involucra el uso de HF no se encuentra normada actualmente debido probablemente a que se necesita llevar a cabo una serie de cuidados especiales en el material de laboratorio y en los equipos analíticos ya a que este ácido es corrosivo en material de vidrio y tóxico para la salud.

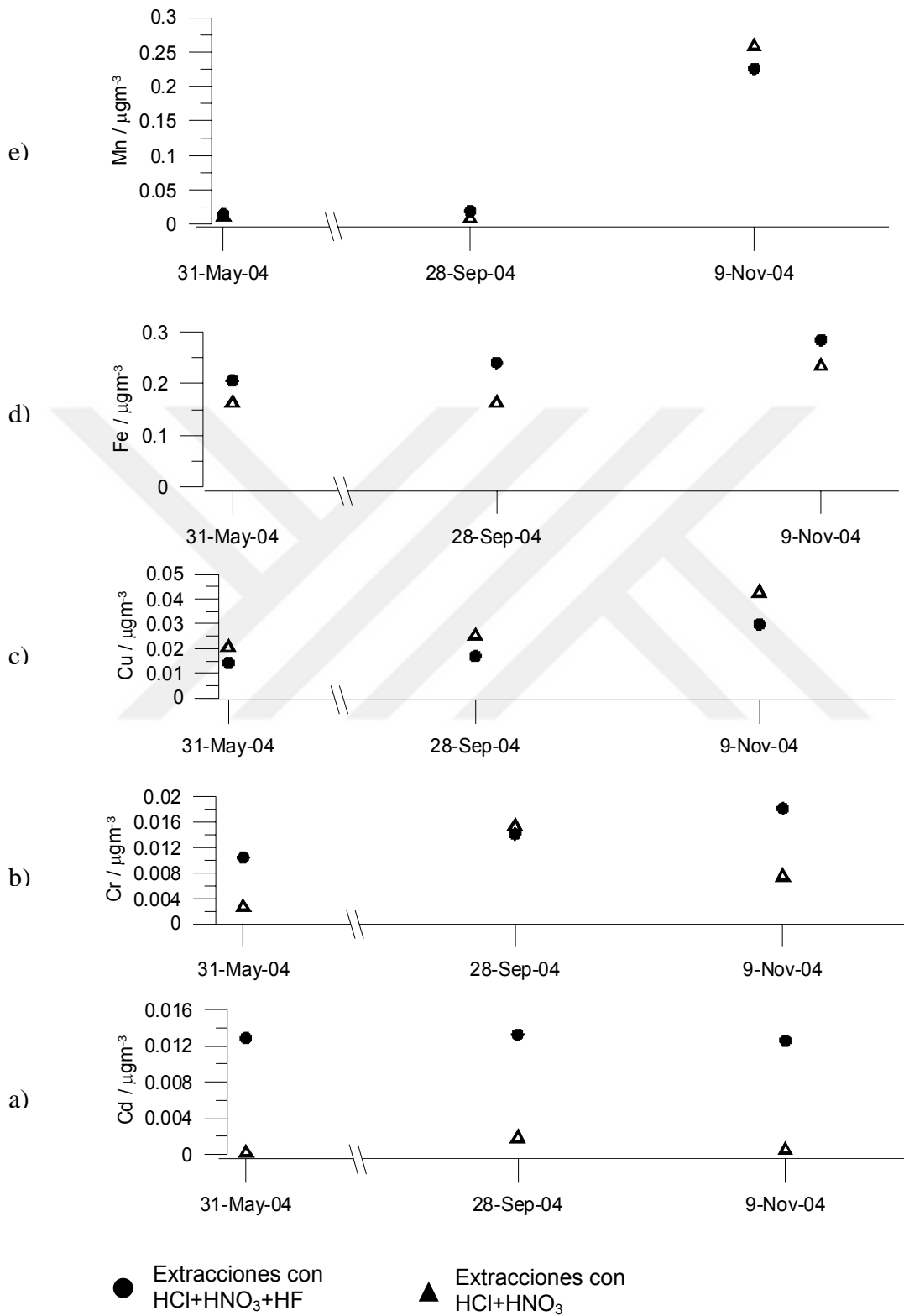


Figura 19. Extracción de Cd, Cr, Cu, Fe y Mn con HCl y HNO₃ y su comparación con HF

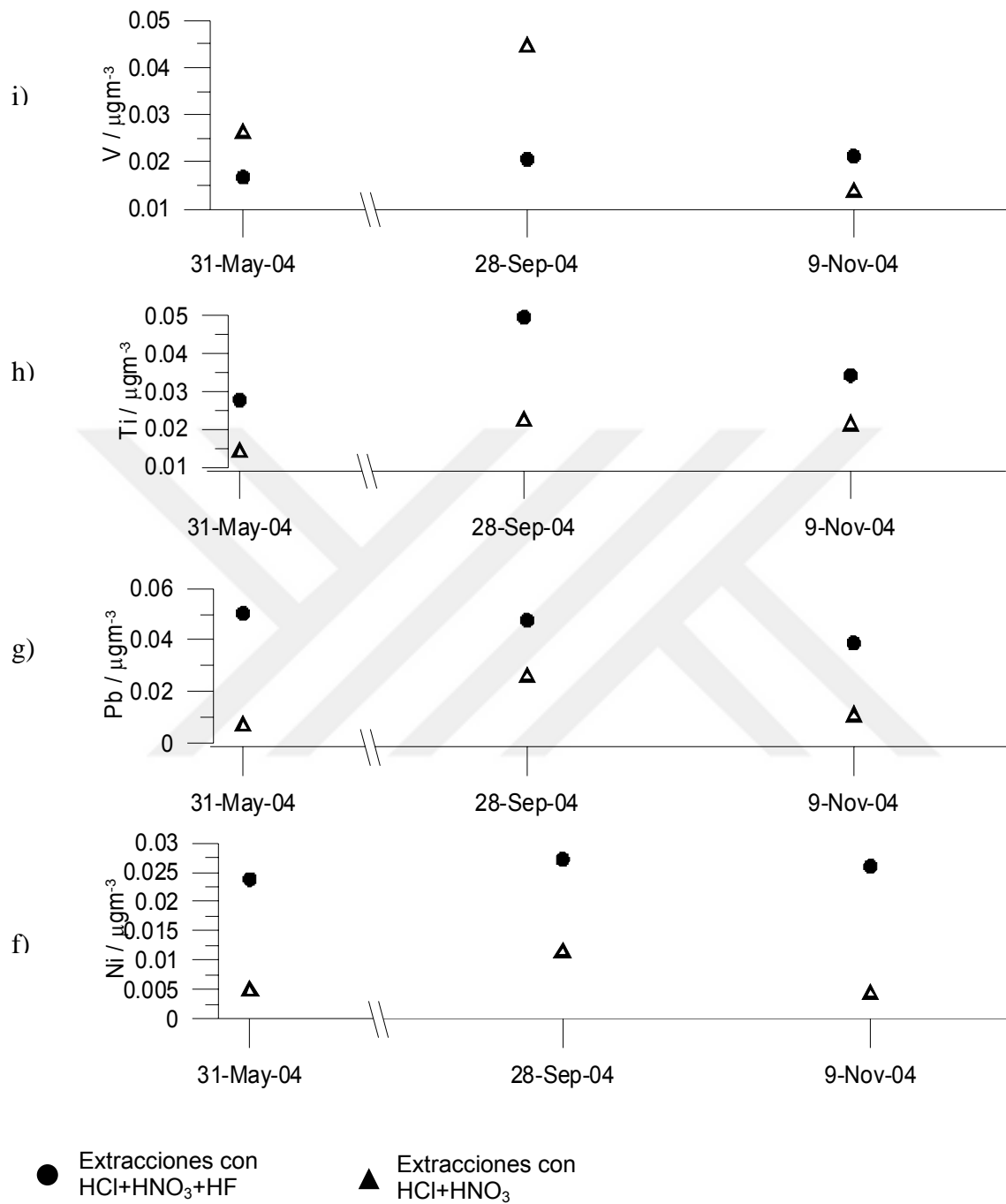


Figura 20. Extracción de Ni, Pb, Ti y V con HCl y HNO₃ y su comparación con HF

4.4 Concentración de metales en Tampico 2004

4.4.1 Abundancia de metales en Tampico. Media mensual

Las figuras 21 y 22 muestran la variación temporal de las concentraciones de metales en PM₁₀ obtenidos en la ciudad de Tampico durante el 2004. De manera general, puede observarse un incremento en las concentraciones de los metales en enero y diciembre, y al igual que PM₁₀, una disminución en los meses de mayo y junio.

Es importante mencionar que en este trabajo de tesis no se reportan los resultados de metales durante los meses junio a septiembre debido a que en ese periodo se utilizaron filtros de fibra de vidrio, los cuales causaron interferencia con el ICP y las concentraciones de los metales no pudieron ser comparables con aquellas determinadas en filtros de fibra de cuarzo.

Los metales se dividieron en dos gráficas debido a la escala de las concentraciones. Generalmente los metales de Cd, Cr, Ni, Pb, Ti, V y Cu, presentados en la figura 21, fueron siempre menores a 0.05 µg m⁻³, sin embargo el Cu tendió a incrementar durante los meses de enero y diciembre.

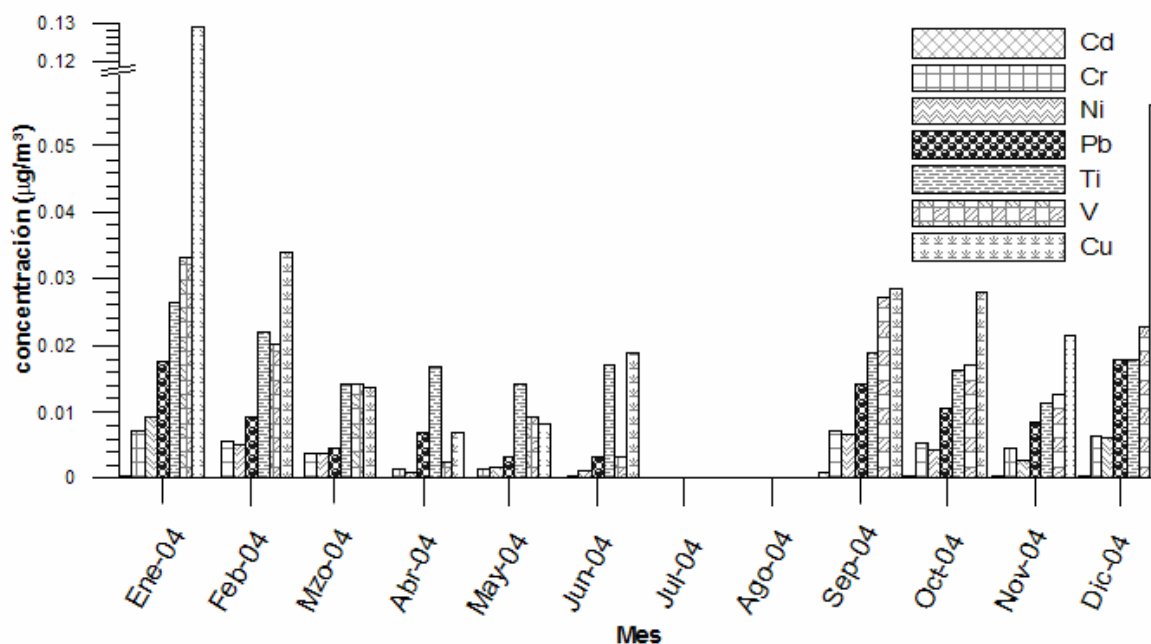


Figura 21. Abundancia de Cd, Cr, Ni, Pb, Ti, V y Cu en PM₁₀ en Tampico, 2004. Media mensual

En la figura 22 se muestran las variaciones de los metales Fe, Mn y Zn. El Fe, al igual que el Ti, generalmente se encuentra en altas concentraciones debido a que se sabe (Miranda *et al.*, 2005; Miranda *et al.*, 2003; Thomas y Morawska., 2002) que provienen principalmente de emisiones de material geológico natural. En esta figura se muestra, al igual que PM₁₀ y anteriores metales, que las mayores concentraciones de Fe, Mn y Zn se presentan durante los meses de enero y diciembre y un decremento en las concentraciones de dichos metales durante los meses de mayo y junio. A pesar de la posible afinidad entre PM₁₀ y metales, sus concentraciones se ven influenciadas por diferentes causas. Las partículas PM₁₀ se encuentran ligeramente afectadas por la velocidad y dirección del viento y precipitación pluvial, mientras que se observa claramente en las figuras 25 y 26, que las concentraciones de los metales no se vieron afectadas específicamente por el periodo de alta precipitación pluvial ocurrido el mes de septiembre. Por otro lado, las concentraciones de metales se ven fuertemente influenciadas por las condiciones de dirección del viento, lo cual será ampliamente discutido en la sección 4.4.4.

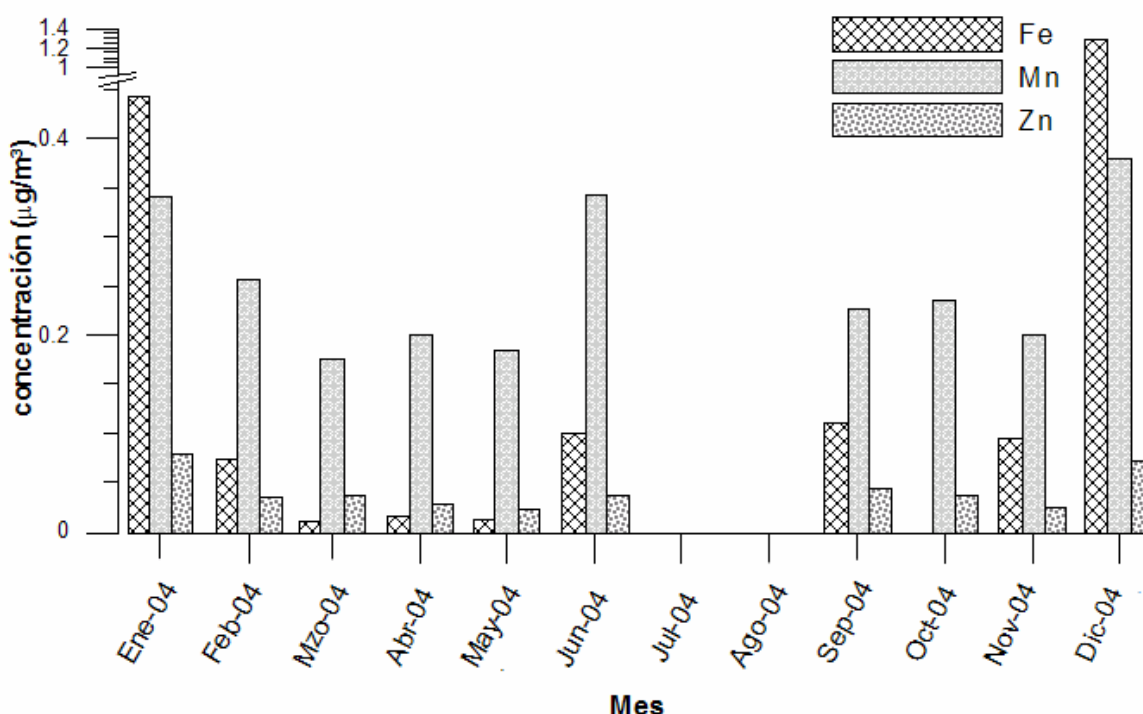


Figura 22. Abundancia de Fe, Mn, y Zn en PM₁₀ en Tampico, 2004. Media mensual.

4.4.2 Abundancia de metales en PM₁₀. Análisis estadístico.

La figura 23 muestra el análisis estadístico del total de los datos obtenidos para cada metal durante el 2004 en Tampico. La gráfica muestra los valores mínimo y máximo observados durante el periodo; la mediana es representada por el punto dentro de la caja y finalmente, los límites de la caja representan el percentil 25 y 75 y muestran el momento en el cual se encuentra concentrado el 50% de los datos. Los metales se acomodaron de acuerdo a su abundancia (en términos de mediana) en partículas PM₁₀, de tal manera que el Fe es el elemento más abundante, y el Cd es el elemento menos abundante, sin embargo a pesar que el Mn no es el más abundante, mayores concentraciones de este metal se pueden observar. Los datos del Pb y Ni se encuentran distribuidos de manera uniforme en los percentiles 25 y 75, así se espera que se encuentren los datos debido a que una gran variación en los percentiles, por ejemplo en el percentil 25 del Zn y Fe, indican que el 25% de los datos se encuentran comprendidos entre un gran intervalo de concentraciones.

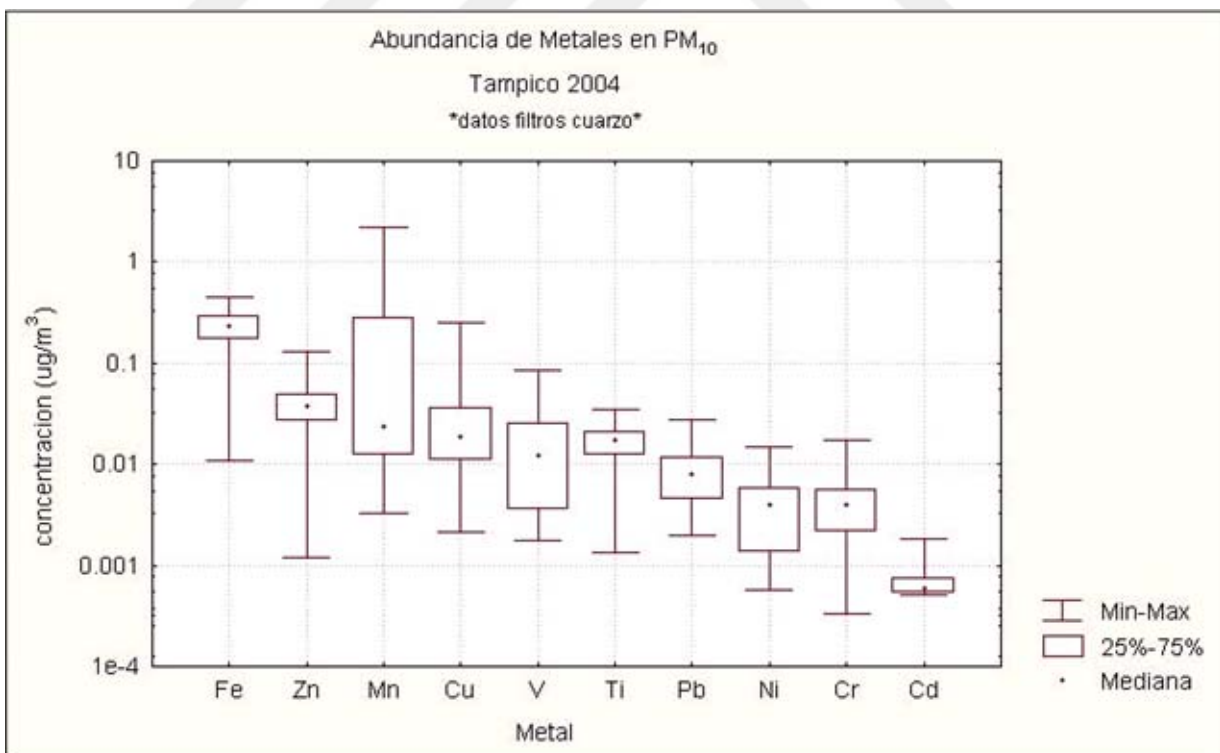


Figura 23. Análisis estadístico de concentraciones de metales en PM₁₀ en Tampico, 2004.

4.4.3. Análisis individual de metales. Media mensual.

La variación temporal del contenido de metales en muestras PM₁₀ en Tampico durante el 2004 y su análisis individual se presenta en las figuras 24 y 25. De manera general, los metales Cr, Ni, Pb, V y Zn muestran una tendencia similar de mayores concentraciones durante enero, diciembre y septiembre. El Cr, Ni y Pb muestran una tendencia de disminución de concentraciones de enero a junio y septiembre a noviembre, por otro lado, una tendencia similar a las anteriores pero con incrementos en concentraciones en junio se presenta para Cu, Fe, Ti, V y Zn.

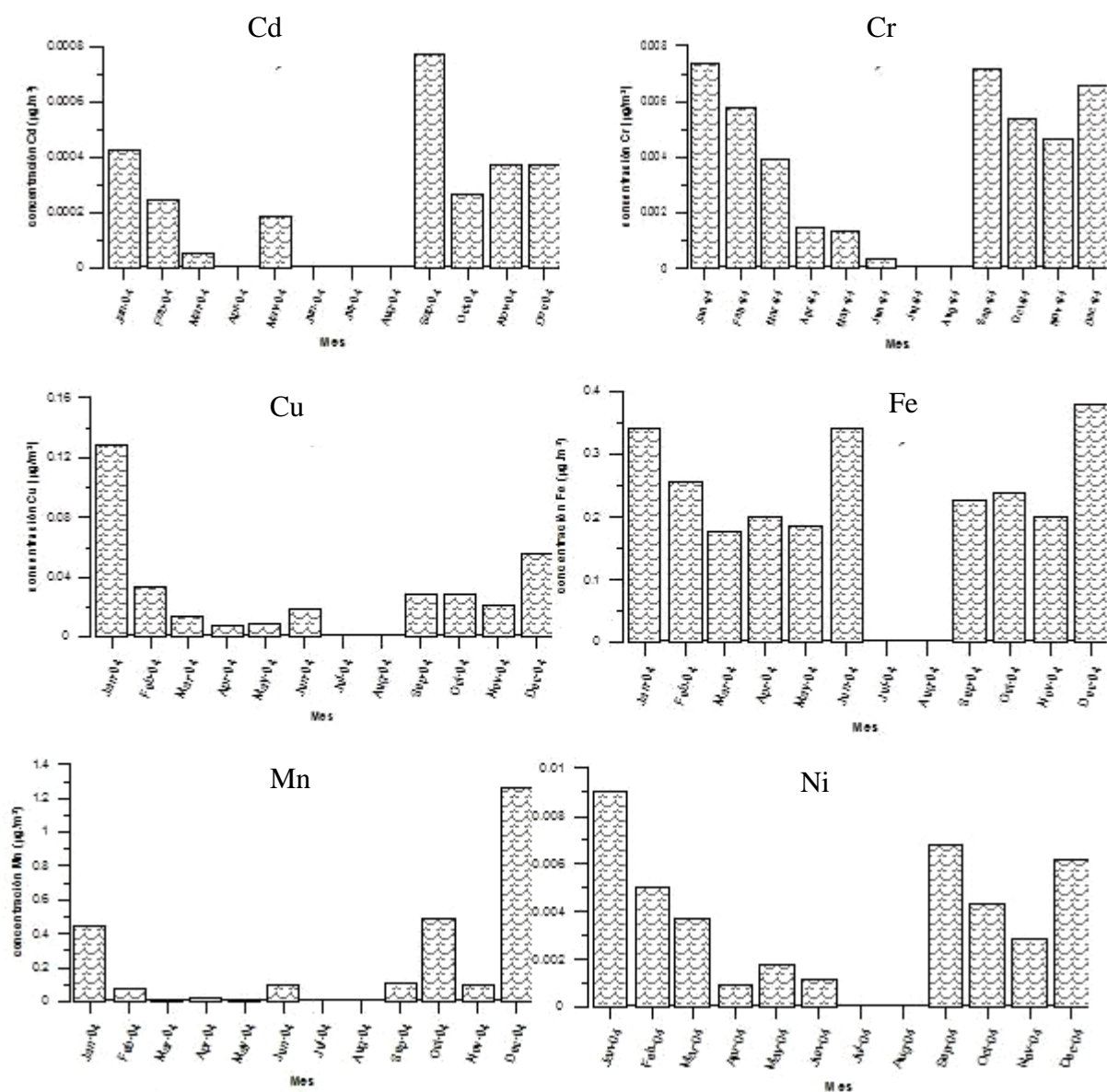


Figura 24. Concentración media mensual de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn y Ni en PM₁₀ en Tampico, 2004.

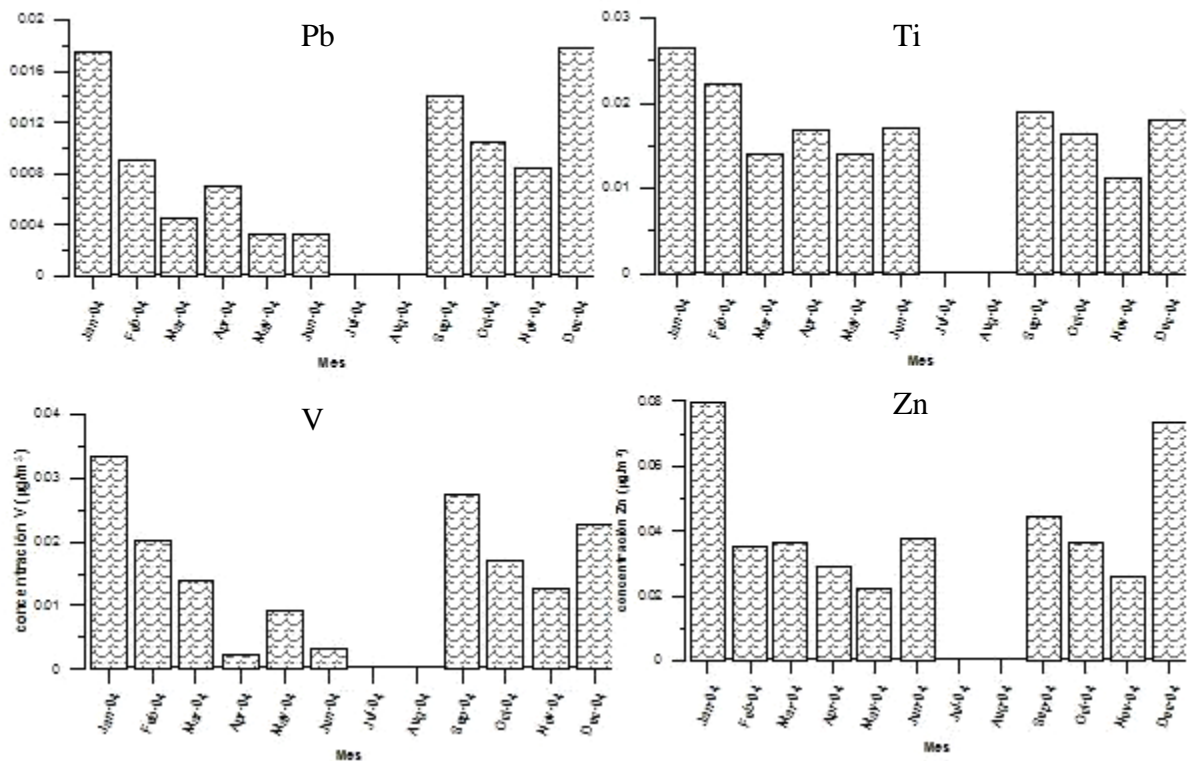


Figura 25. Concentración media mensual de Pb, Ti, V y Zn en PM₁₀ en Tampico, 2004.

4.4.4. Análisis de metales y rosas de vientos por estación

El análisis de las distribuciones de los vientos por mes, permitió llevar a cabo la clasificación de los vientos en tres estaciones principales. La estación 1 con vientos predominantes del N, NE y O durante los meses de diciembre a febrero (ver figura 26); la estación 2, con vientos predominantes del ESE durante los meses marzo a agosto (ver figura 27); y finalmente la estación 3, con vientos erráticos que pueden provenir del N, NE, ESE y O en cualquier momento con variaciones en la magnitud del viento (ver figura 28).

Los vientos frescos o fuertes se presentaron durante los meses diciembre a febrero y septiembre a noviembre con el 2% y el 1.5% respectivamente con los vientos provenientes del N y NE. De igual manera, se observaron los vientos frescos o fuertes durante marzo a agosto con el 1.7% de los datos de los vientos provenientes del N, NE y ESE.

Los vientos de brisa moderada o fresca se observaron mayormente durante los meses de marzo a agosto, con un 42.4% de los datos de los vientos comprendidos en el intervalo de 5.5 a 10.8 ms⁻¹, a diferencia de un 26% y un 24% de los datos de los vientos comprendidos en ese mismo intervalo de magnitudes durante las temporadas de diciembre a febrero y septiembre a noviembre, respectivamente.

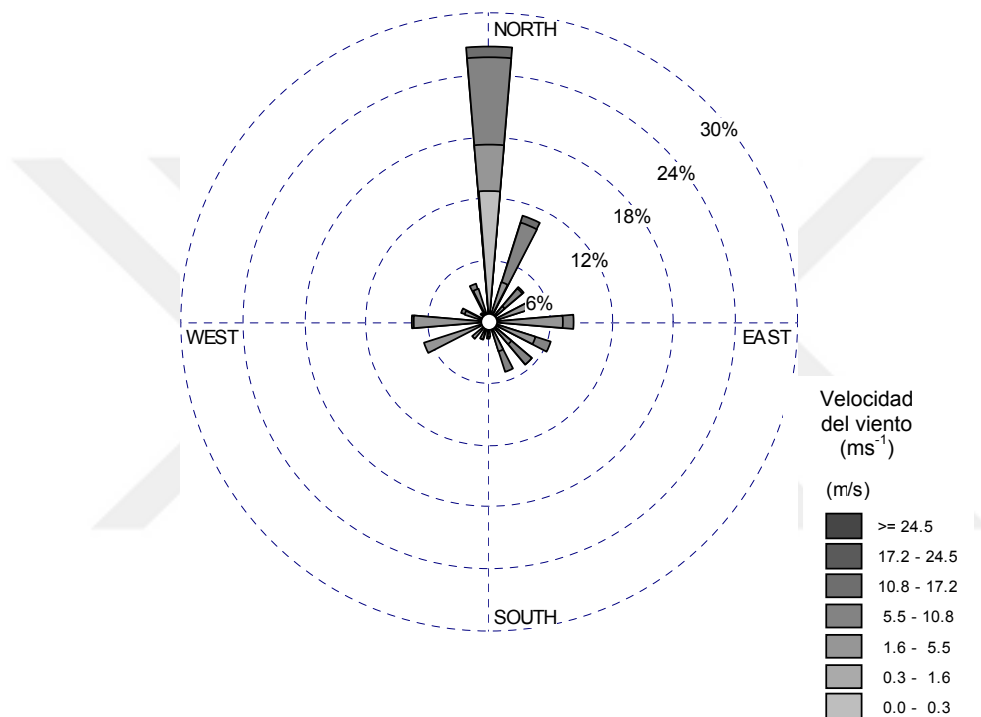


Figura 26. Rosa de vientos Tampico 2004.
Estación 1. Dic-Feb 2004

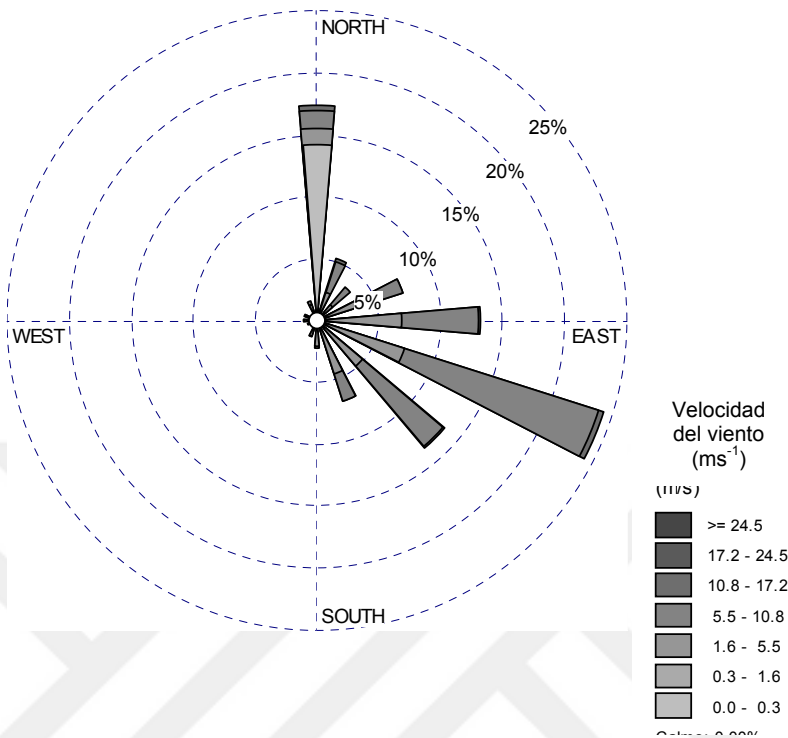


Figura 27. Rosa de vientos Tampico 2004.
Estación 2. Mzo-Ago 2004

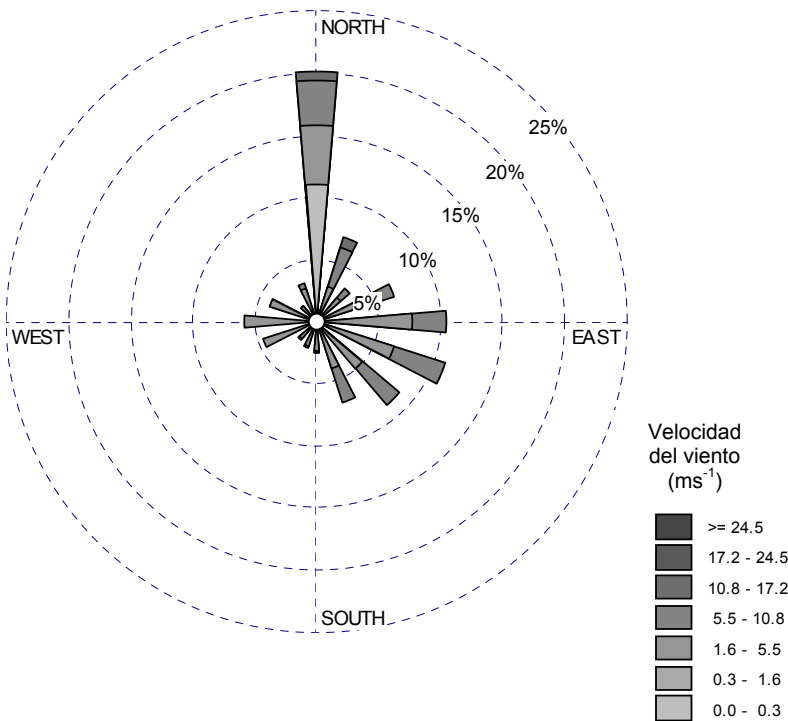


Figura 28. Rosa de vientos Tampico 2004
Estación 3. Sep-Nov 2004

La variación en la concentración de metales de acuerdo a las estaciones antes mencionadas se muestra en la figura 29. Una correlación entre los metales y las variaciones en dirección y velocidad del viento por estación permitieron observar la abundancia o escasez de cada metal de tal manera que se pudiera estudiar la procedencia de los metales. Se observó que algunos metales no presentan variación durante las temporadas 1 y 3 debido a que la dirección de los vientos durante esos meses predomina principalmente del N y NE donde se encuentran el corredor industrial y la refinería, de igual manera se presentaron algunos vientos importantes provenientes del O donde se encuentra la Minera Autlán.

En las figuras se observa que mayores concentraciones de Cd, Cr y Cu se presentan durante las estaciones donde predominan vientos del N y NE, lo cual sugiere que dichos metales provienen del corredor industrial de Altamira, ubicado al N del sitio de muestreo. Se observó también que dichos metales se encuentran asociados a vientos fuertes que provienen del N el día de muestreo o un día anterior al muestreo, esto quizá se deba al tiempo que le toma al metal viajar del corredor industrial y llegar a ser muestreado.

De igual manera, se observó que las mayores concentraciones de Ni, V y Zn se presentan durante las estaciones en las que predominan vientos del N y NE. Se estudió entonces los vientos en 24 hrs y se observó que estos metales se encuentran asociados a vientos que provienen del NE el día de muestreo o bien, un día anterior al muestreo, de igual manera algo de Pb y Ni se encuentran asociados a vientos del NE y otra parte de los metales podría ser emitida por vehículos que circulan cerca del sitio de muestreo de acuerdo a lo sugerido por Mugica *et al.*, 2002. Los metales que se sugiere que provienen del NE podrían estar asociados a emisiones de una industria petrolera ubicada al NE del sitio de muestreo. Por otro lado, los metales Fe y Ti no presentan variación considerable durante las tres estaciones, debido a que estos metales provienen principalmente de polvos resuspendidos del suelo.

Una probable explicación de la presencia de los metales Cu, Fe, Ni, Pb y Zn durante la estación 2, en la cual predominan los vientos del ESE sea la actividad que se puede generar en un muelle a 1 Km viento abajo del sitio de monitoreo, en el cual se descargan minerales que pueden contener estos metales en diversas composiciones y su variación depende del mineral que transporten en ese momento.

El Mn se encuentra asociado a vientos que provienen del O durante los meses de septiembre a febrero principalmente. De igual manera, otra parte del metal se encuentra asociado a vientos que provienen del NE en cualquier estación del año.

De acuerdo a los resultados obtenidos, las mayores concentraciones de Mn se observaron en días con vientos provenientes del O, probablemente debido a emisiones de una industria acerera ubicada aproximadamente a 15 Km al O del sitio de muestreo. Las menores concentraciones de Mn se observaron con vientos que provienen del NE, donde se encuentra ubicada una industria petrolera aproximadamente a 5 Km al NE del sitio de muestreo.

La mayor concentración de Mn se obtuvo en el momento en el cual se observó el 83% de los datos con vientos de hasta 5.5 ms^{-1} provenientes del O y del NE un día anterior al día de muestreo (ver figura 30). Este hecho indica que debido a la distancia a la cual se encuentran ubicadas las fuentes de emisión de contaminantes, las altas de concentraciones pueden encontrarse horas después de haberse emitido al aire ambiente y probablemente hayan sufrido hasta ese momento algunos cambios químicos en la atmósfera tal como lo indica Chow *et al.*, 2002.

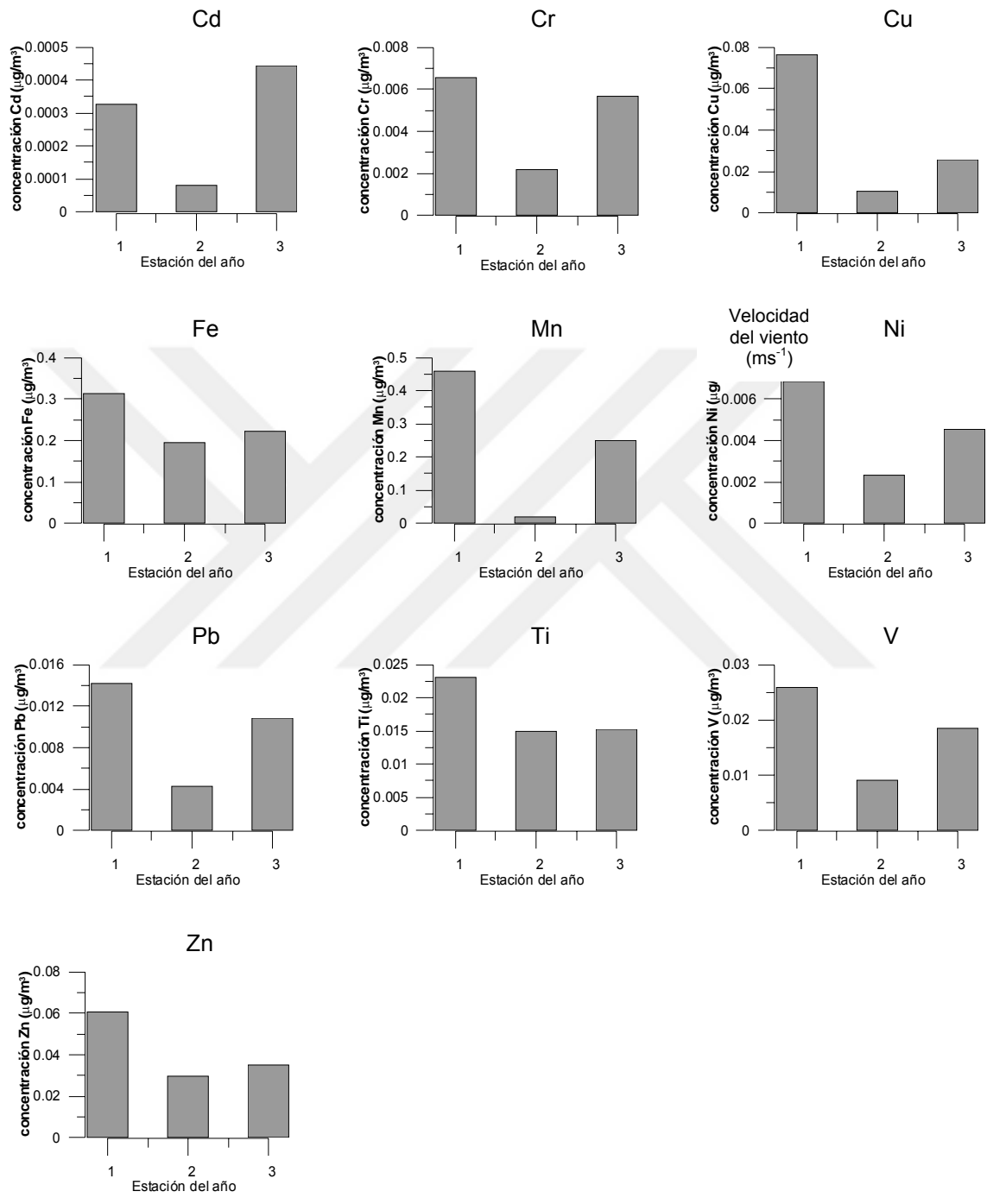
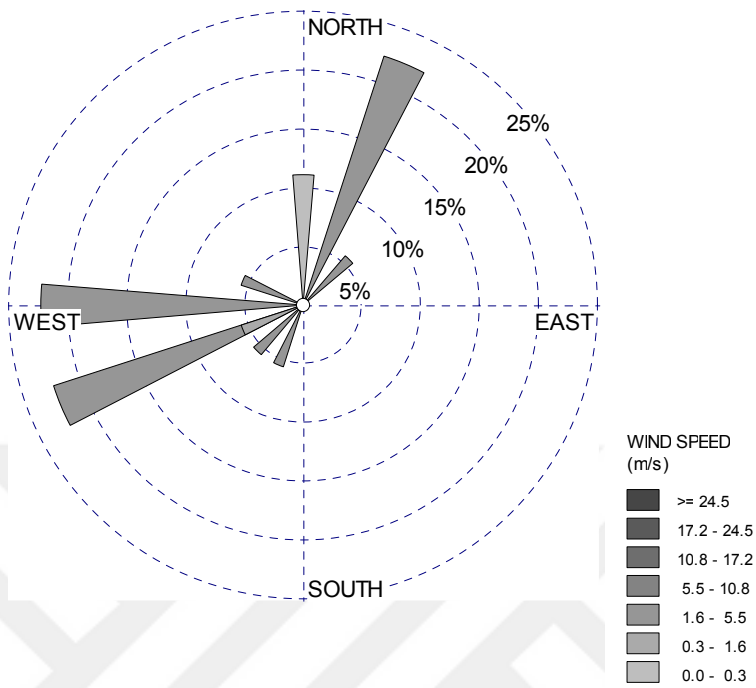


Figura 29. Distribución de concentración de metales de acuerdo a la estación 1 (diciembre-febrero), estación 2 (marzo-agosto) y estación 3 del año (septiembre-noviembre) en Tampico durante 2004



Distribución de la frecuencia de los vientos

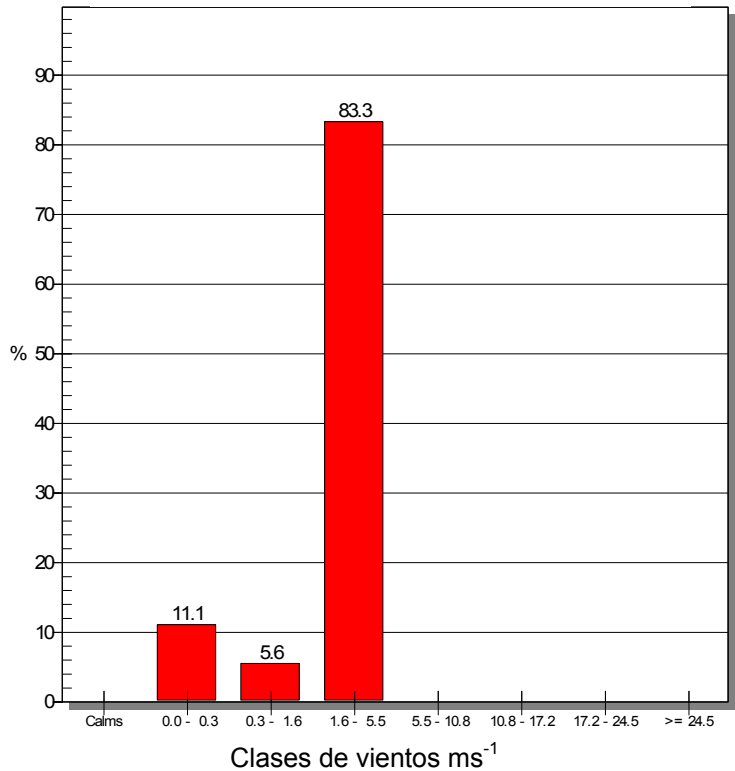


Fig. 30. Distribución de dirección y velocidad de los vientos el 2 de diciembre de 2004. El día de muestreo correspondiente a esta fecha fue el 3 de diciembre.

4.4.5. Correlación entre metales

La tabla 11 muestra los coeficientes de correlación (R) entre metales, lo cual sugiere relación entre ellos y las mismas fuentes de emisión. El criterio que se tomó en cuenta para encontrar correlaciones entre metales fue R mayor a 0.50. Así que las mayores correlaciones que se observaron fueron de 0.89 y 0.85 para V-Ni y Cu-Zn, respectivamente. Los metales que tuvieron mayores correlaciones con otros metales fueron el Zn y el Pb.

Fuertes relaciones se observaron entre Cu-Zn, Ni-V, Pb-Zn, Fe-Ti y Cd-Cr. De igual manera se observan relaciones entre Cr-Ni, y de manera general, Pb con Cd, Cr, Cu y Ni y el Zn con Cu, Fe, Mn, Ni y Pb.

La relación que existe entre V-Ni podría indicar la combustión de aceites y combustibles, como lo señalan Miranda *et al.*, 2005 y Maenhaut., 1996 en Thomas y Morawska., 2002. Así mismo, la relación entre Cu-Zn podría confirmar la presencia de emisiones de incineradores, de acuerdo a mediciones realizadas en Bélgica por Maenhaut., 1996 en Thomas y Morawska., 2002. Por otro lado, los metales Mn-Fe-Ti provienen generalmente, de fuentes geológicas (Miranda *et al.*, 2005; Miranda *et al.*, 2003; Thomas y Morawska., 2002) mientras que Pb-Ni y Cd-Cu-Cr se encuentran asociados a emisiones vehiculares y actividades industriales respectivamente (Mugica *et al.*, 2002).

Es posible que los metales Cu-Zn provengan de emisiones generadas por alguna industria de galvanizado localizada en el corredor industrial al N del sitio de muestreo de acuerdo a lo sugerido por Karar *et al.*, 2006. Por otro lado, algunas refinerías emiten metales como V-Ni, lo cual sugiere que la fuerte relación que se encontró entre V-Ni en Tampico podría asociarse a la planta catalítica que se encuentra en la industria de refinación del petróleo cerca del sitio de muestreo y a los diversos procesos de combustión asociados a dicha industria, tal como lo sugiere Chow *et al.*, 2004.

Es importante mencionar que la relación que existe entre el Zn y metales como Cu, Fe, Mn y Ni puede depender del manejo de diversos minerales que se lleva a cabo en un muelle situado aproximadamente a un km al SE del sitio de muestreo. Estos minerales pueden contribuir con el incremento de las concentraciones de los metales en las PM₁₀ de acuerdo a su composición.

Tabla 11. Coeficientes de correlación de metales en PM₁₀

	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Zn</i>
<i>Cd</i>	1									
<i>Cr</i>	0.73	1								
<i>Cu</i>	0.26	0.13	1							
<i>Fe</i>	-0.02	0.08	0.46	1						
<i>Mn</i>	0.34	0.28	0.41	0.34	1					
<i>Ni</i>	0.44	0.60	0.47	0.37	0.21	1				
<i>Pb</i>	0.69	0.62	0.65	0.48	0.43	0.64	1			
<i>Ti</i>	0.07	0.23	0.25	0.74	0.01	0.37	0.28	1		
<i>V</i>	0.20	0.26	0.39	0.27	0.07	0.89	0.40	0.25	1	
<i>Zn</i>	0.34	0.28	0.85	0.64	0.53	0.55	0.76	0.37	0.38	1

4.4.6. Modelos de receptor multivariados

De manera que se pudiera complementar el análisis de las correlaciones obtenidas con los coeficientes de correlación, se trabajó con un modelo de factor de análisis basado en un análisis estadístico multivariado. Este tipo de modelos han sido empleados con éxito (Vallesa, 2005) en la determinación del número y tipo de fuentes de emisión de contaminantes asociados al sitio receptor, por lo que requiere de una mayor cantidad de datos para reducir la incertidumbre de las estimaciones (Blanchard, 1999). Así mismo, se utilizan principalmente cuando no se tienen identificadas todas las fuentes ya que permiten trabajar con información limitada sobre ellas (Gleser, 1997).

Para identificar las posibles fuentes de emisión de metales, se utilizaron 11 variables, las cuales fueron las concentraciones de PM₁₀ y las concentraciones de los metales Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni, Ti, V y Zn.

Al utilizar el modelo de factor de análisis se obtuvieron 4 perfiles de fuentes principales (ver tabla 12) que explican el 84.4% de la varianza. Este modelo establece que las especies más abundantes en una de las fuentes son Cu-Fe-Zn o bien Cu-Mn-Zn, lo cual fortalece los coeficientes de correlación del Zn con los metales Cu, Mn, Fe, Ni y Pb mostrados en la tabla. Estos metales se pueden identificar con las características del perfil de emisiones asociado al almacenamiento, distribución y transporte de minerales o bien, con industrias de galvanizado. (SPECIATE, 2006). Las fuentes de emisión de Cu, Mn, Fe y Zn y de Cu, Zn podrían ser el muelle de metales ubicado al SE del sitio de muestreo y una industria de galvanizado ubicada en el corredor industrial de Altamira.

El segundo factor mostrado en la tabla 12, presenta como especies más abundantes al Cd y al Cr, emitidos normalmente por procesos industriales (SPECIATE, 2006). El tercer factor obtenido en el modelo de factor de análisis se asocia principalmente a emisiones de Ni y V, los cuales son característicos de los perfiles de emisión de plantas catalíticas de procesos de refinación del petróleo (Chow *et al.*, 2004). Finalmente, el cuarto factor se encuentra asociado a emisiones de Fe y Ti, los cuales provienen principalmente por la resuspensión de polvos (SPECIATE, 2006).

Tabla 12: Representación de la matriz del modelo de factor de análisis.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
MA	.287779	.056924	.647598	.322868
Cd	.233486	.892275	.088494	-.079208
Cr	.016847	.915192	.205626	.114889
Cu	.821641	.049306	.301746	.133486
Fe	.459081	-.066324	.152130	.826477
Mn	.750764	.264257	-.102939	-.017562
Ni	.204037	.409403	.834210	.201661
Pb	.589226	.603657	.319408	.216184
Ti	.005850	.121449	.146647	.941794
V	.116937	.081682	.954569	.072661
Zn	.829039	.184003	.278866	.316185
Expl.Var	2.676945	2.300924	2.402690	1.904540
Prp.Totl	.243359	.209175	.218426	.173140

La tabla 13 representa principalmente la varianza acumulada obtenida del modelo de análisis de factores. El modelo seleccionó 4 factores, los cuales representan 4 fuentes de emisión y proporcionaron el 84.4% de la varianza acumulada. El factor 1 fue el más importante debido a que representa el 46.9% de la varianza acumulada.

Tabla 13. Representación de la varianza por factor y de la varianza acumulada.

Factor	% total	Cumul.	Cumul.	
	Eigenval	Variance	Eigenval	%
1	5.164766	46.95242	5.164766	46.95242
2	1.729522	15.72293	6.894288	62.67535
3	1.381086	12.55533	8.275374	75.23068
4	1.009724	9.17931	9.285099	84.40999

4.5. Observaciones en el Microscopio Electrónico de Barrido

La figuras 31 a 34 muestran las micrografías y espectros de muestras PM₁₀ obtenidas con un MEB-EDS. Las partículas analizadas presentan una morfología diversa, entre las cuales se encuentran principalmente partículas irregulares, amorfas, esféricas (con superficies lisa o porosa) y conglomerados de pequeñas partículas que forman partículas más grandes. De acuerdo a la literatura, las partículas irregulares provienen de fuentes naturales y las partículas esféricas provienen de procesos de la combustión. Los conglomerados de partículas presentan una gran variedad de elementos debido a que se pueden formar por diversas fuentes de emisión.

Las partículas esféricas son fáciles de identificar por su alto contenido de carbono. Las figuras 31 y 32 que muestran partículas esféricas provienen de diferentes procesos de la combustión. La partícula esférica porosa rica en V y Ni de la figura 31, puede provenir de actividades de refinación del petróleo (Chow *et al.*, 2004), mientras que la partícula esférica con superficie lisa que se presenta en la figura 32, puede provenir de procesos de la combustión de carbón mineral.

La figura 33 muestra una partícula con morfología definida que se estima proviene de alguna fuente industrial debido a que se compone solamente de Cu y Zn. Finalmente, la figura 34 muestra una partícula irregular rica en Fe, Ti, Al, Ca, Mg, K y Na, procedente de acuerdo a su composición de fuentes naturales como erosión del suelo (Umbría *et al.*, 2004; Sobanska *et al.*, 2003).

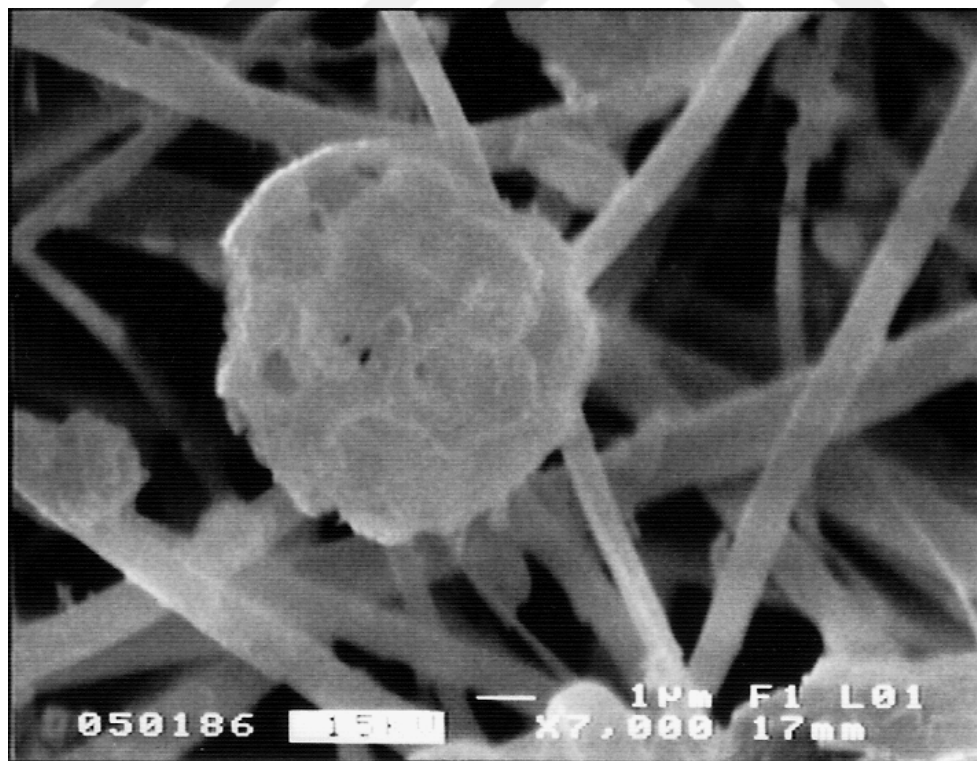
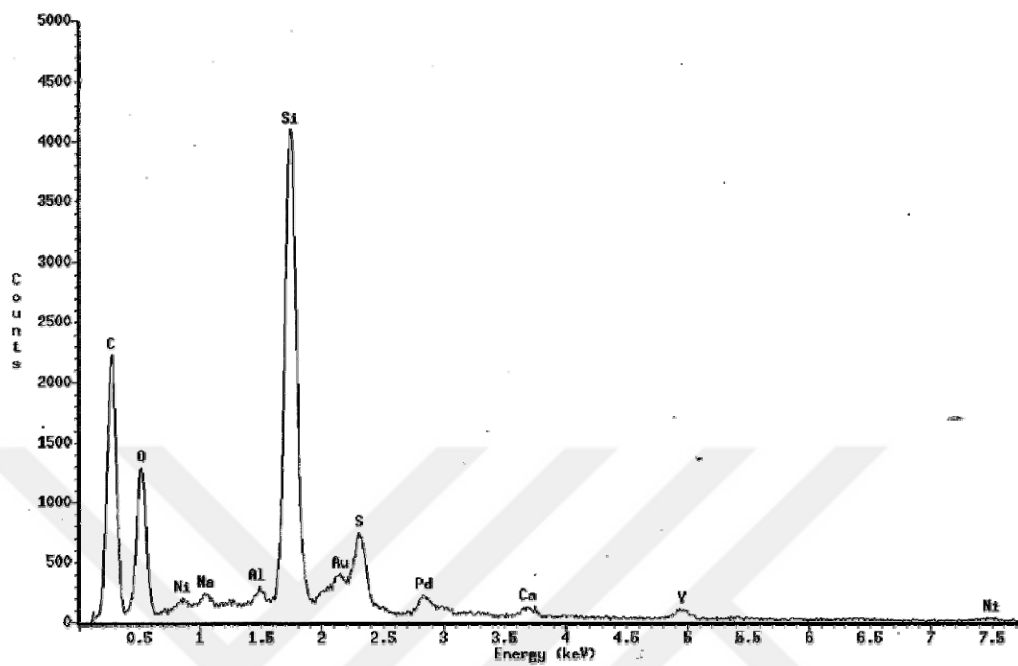


Figura 31. Partícula esférica porosa rica en V, Ni, C y O.

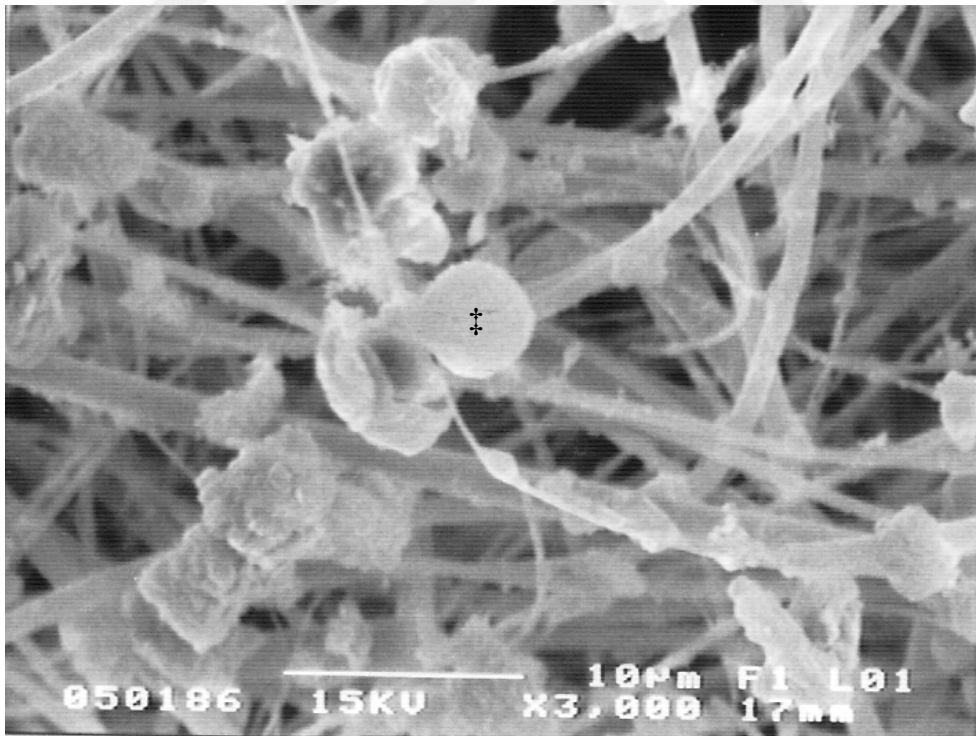
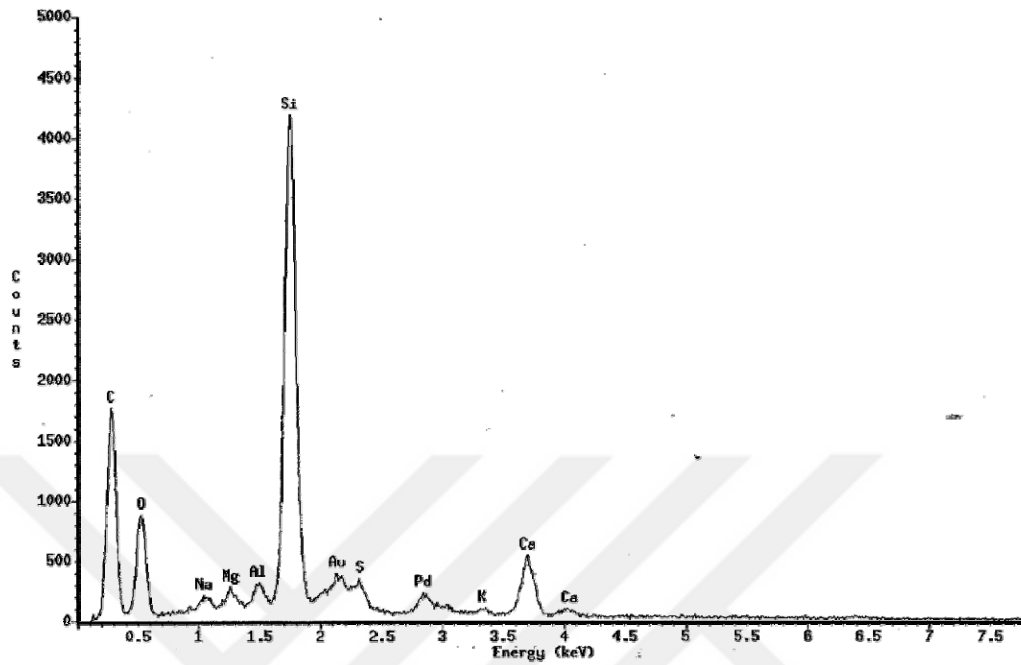


Figura 32. Partícula esférica con superficie lisa proveniente de la combustión.

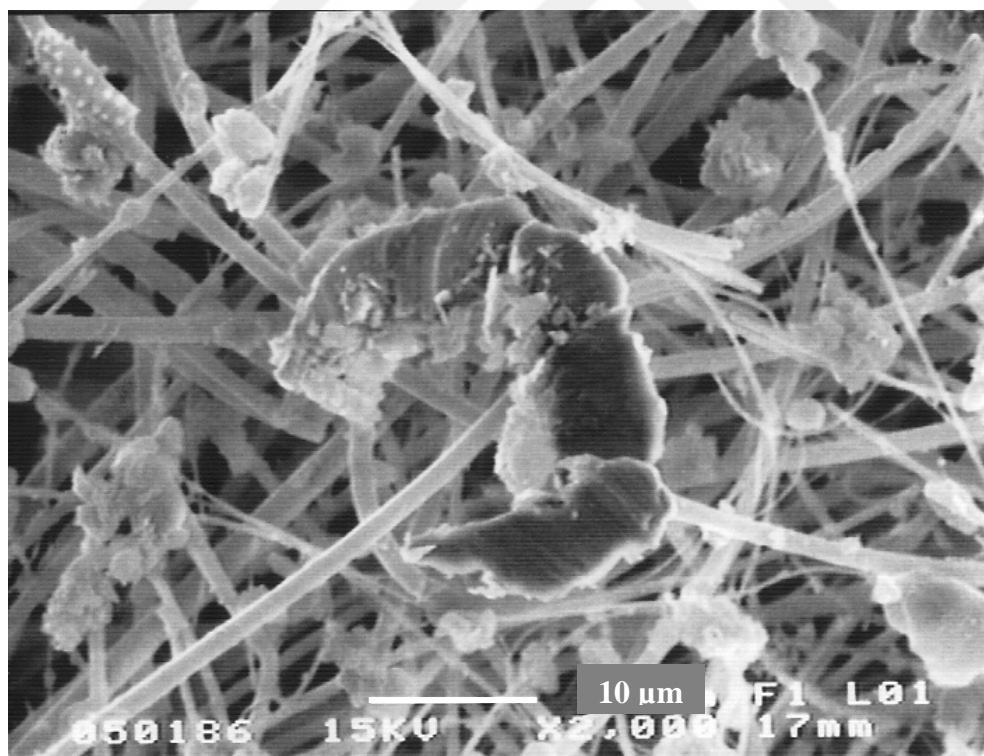
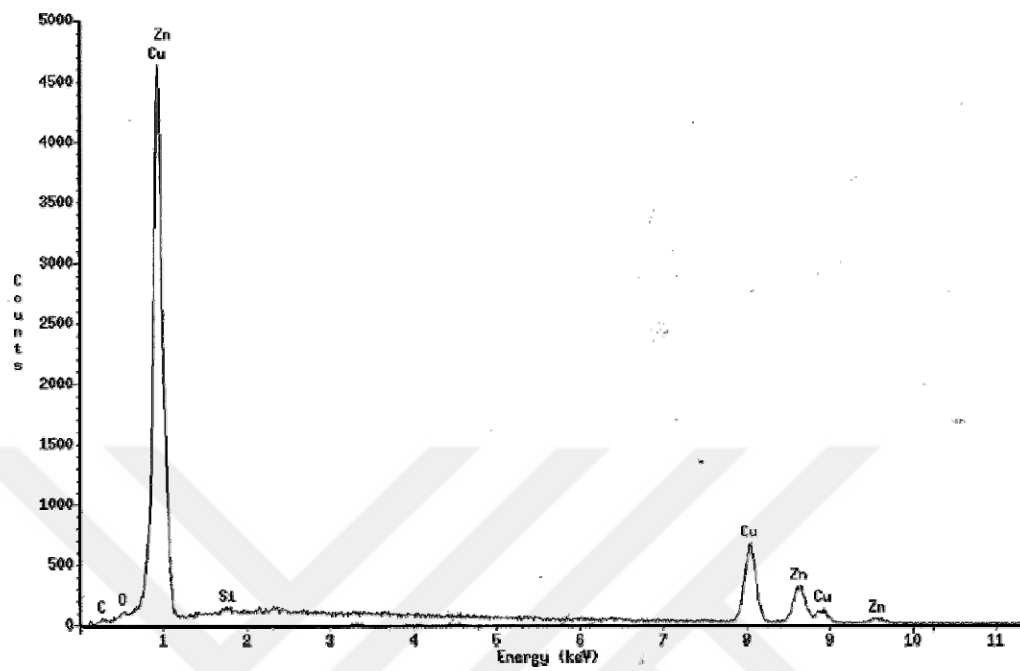


Figura 33. Partícula industrial rica en Cu y Zn.

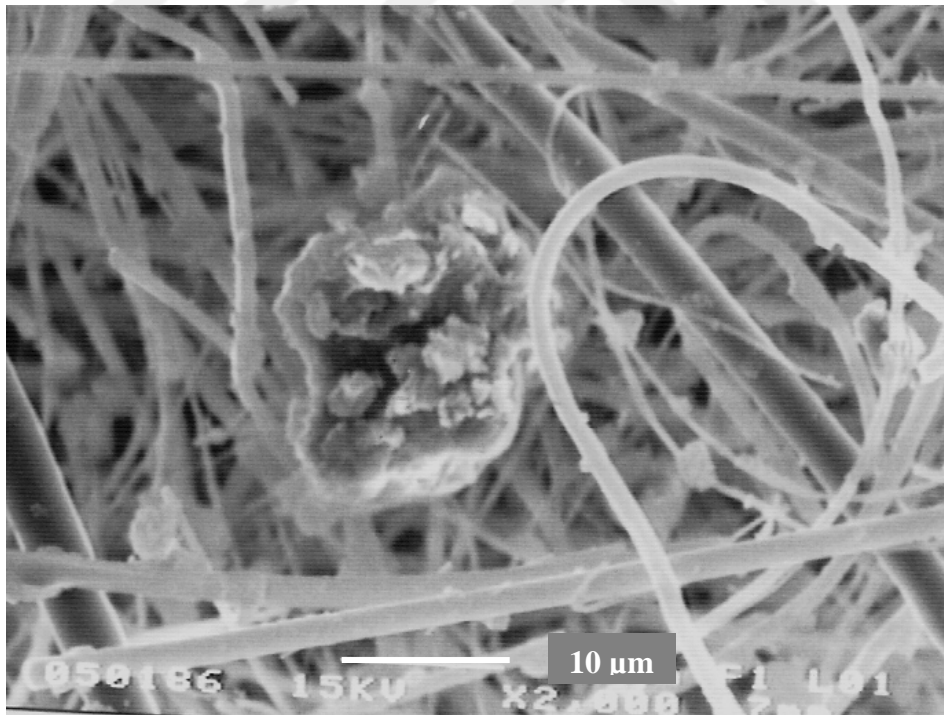
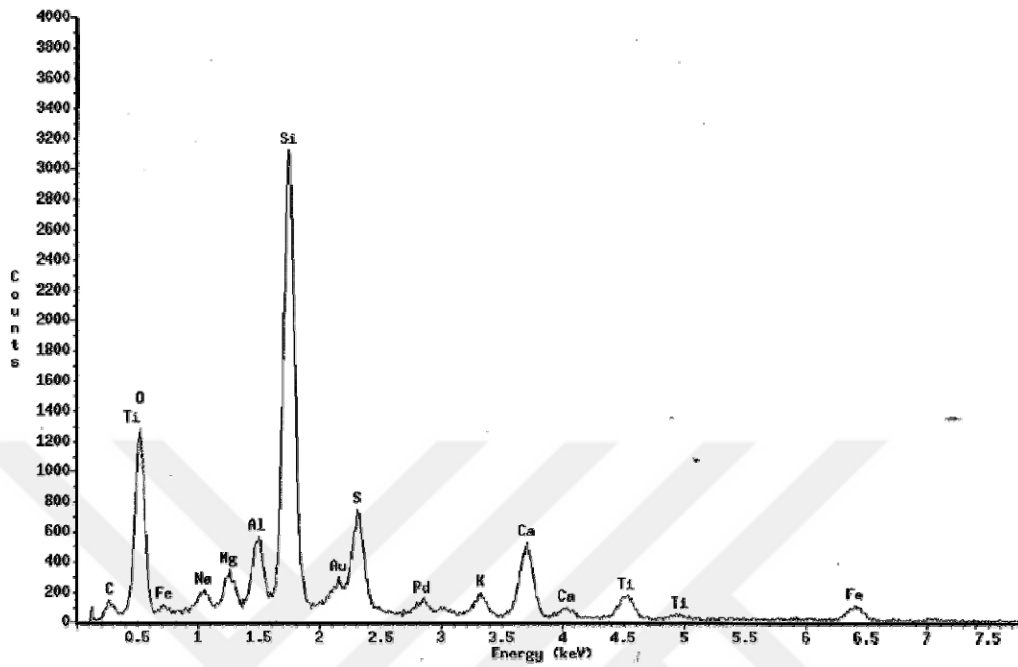


Figura 34. Partícula natural, rica en Fe, Ti, Al, Ca, Mg, K y Na.

4.6. Comparación del contenido de metales en México y el mundo.

La tabla 14 presenta una comparación de las concentraciones de metales reportadas en la literatura con las obtenidas en este trabajo. En la tabla se observa que las mayores concentraciones de metales se presentaron en mediciones de un sitio urbano en la ciudad de Hong Kong. Las mayores concentraciones de Cr y Fe se alcanzaron en Taiwán con 0.51 y 4.38 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Mugica, et al (2002) observaron en la ciudad de México las mayores concentraciones de Cu, Mn, Ni, Pb, Ti y V. También en la ciudad de México, Miranda, et al (1994) observaron las concentraciones más altas de Pb y Zn con 0.8 y 1.74 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Las concentraciones de Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, Ti y Zn reportadas en el sitio urbano de la ciudad de Tampico y analizadas en este trabajo fueron las más pequeñas de acuerdo a la tabla comparativa. Por otro lado, las concentraciones de Mn y Cu en Tampico, son comparables con las concentraciones reportadas en un sitio industrial de la ciudad de México (Mugica *et al.*, 2002). Es importante analizar las concentraciones de Pb debido a que es el único metal contemplado en la legislación mexicana, actualmente su norma en un promedio de tres meses es de 1.5 $\mu\text{g m}^{-3}$. Las concentraciones de Pb reportadas en esta tabla comparativa, indican que este metal es muy abundante en Hong Kong y que su concentración promedio rebasa la norma mexicana de protección a la salud. Los trabajos realizados en México no reportan concentraciones que sobrepasen la norma NOM-026-SSA1-1993.

Tabla 14. Comparación del contenido de metales (μgm^{-3}) en partículas en México y el mundo

Autor	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn	Sitio muestreo	Notas
Este trabajo (2006)	0.0003	0.0045	0.033	0.236	0.213	0.0043	0.009	0.017	0.016	0.039	Urbano	PM ₁₀ Tampico
Ho, et al (2003)	-	6.85	35.38	-	23.07	8.62	98.74	17.69	5.15	-	Urbano	Hong Kong
Miranda, et al (2003)		0.019	0.0027		0.013	0.0033					Zona volcánica	Colima PM ₁₅
Mugica, et al (2002)	<0.023	Max. 0.8	0.01-1.15	1.19	0.02-0.48	ND-0.19	Max. 0.3	0.12-1.0	ND-0.13	-	Urbano/industrial	PM ₁₀ México. 1996-1998
Marcazzan, et al (2001)	-	0.014	0.09	2.44	0.045	0.01	0.31	0.075	0.009	0.285	Urbano	Milán. Invierno
Marcazzan, et al (2001)	-	<0.01	0.045	1.23	0.025	<0.006	0.12	0.05	0.012	0.14	Urbano	Milán. Verano.
Fang, et al (1999)	-	0.51	0.032	3.71	0.027	-	0.105	-	-	0.214	Suburbano	Taiwán. Día
Fang, et al (1999)	-	0.08	0.02	4.38	0.03	-	0.03	-	-	0.09	Rural	Taiwán. Día
Miranda, et al (1994)	-	0.056	0.034	0.918	0.04	0.01	0.257	0.123	0.051	0.266	Urbano/industrial	PM ₁₅ México. Sep-90
Miranda, et al (1994)	-	0.062	0.165	3.45	0.075	N.D	0.805	0.369	0.088	1.74	Urbano/industrial	PM ₁₅ México. Feb-91

CAPITULO V. CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se presenta información del contenido de los metales Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V y Zn en PM₁₀ en un sitio de muestreo ubicado en el centro de Tampico. La gran aportación de la investigación desarrollada en este trabajo para cumplir con los objetivos fue llevar a cabo una metodología analítica que involucró el uso de estándares certificados y trazabilidad, pero sobre todo, estudiar por primera vez en la ciudad de Tampico las concentraciones de PM₁₀ y metales, y su relación con posibles fuentes de emisión.

Los resultados presentados indican que las concentraciones de PM₁₀ no sobrepasaron la norma mexicana de 120 µgm⁻³ durante el periodo de estudio. Las mayores concentraciones de PM₁₀ se observaron durante los meses de enero y diciembre probablemente debido a las condiciones de estabilidad que provocan las condiciones de vientos débiles y a la mayor actividad económica y de tráfico que se presenta durante esos meses. Las menores concentraciones de PM₁₀ se observaron durante junio y julio, probablemente debido a que en esos meses predominan vientos procedentes del E en donde no hay importantes fuentes de emisión de partículas.

La dirección y velocidad del viento, así como la precipitación pluvial, pueden estar relacionados con la variación de las concentraciones de partículas. Se observó que las concentraciones de PM₁₀ disminuyen cuando las velocidades de viento son altas y cuando la frecuencia de la distribución de los vientos disminuye del N y aumenta del ESE, o bien, cuando ocurre la precipitación pluvial. Por otro lado, se observó que dichas concentraciones aumentan cuando los vientos son bajos y se favorecen condiciones de estabilidad en la atmósfera.

El análisis de la distribución de los vientos permitió observar tres estaciones en el año 2004 en Tampico. Durante los meses de diciembre a febrero predominan los vientos del N, NE y O; durante los meses de marzo a agosto predominan vientos del ESE y diversas contribuciones del N, NE, ESE y O pueden provenir durante los meses de septiembre a noviembre.

Las concentraciones más altas se observaron para el Fe y Mn con concentraciones de 0.24 y 0.21 µgm⁻³ en promedio, respectivamente. Las

concentraciones promedio observadas para el Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti, V y Zn fueron menores a $0.04 \mu\text{g m}^{-3}$. Lo anterior indica que el Pb no sobrepasó la concentración máxima de $1.5 \mu\text{g m}^{-3}$, establecida por la legislación. En general, las concentraciones más altas de todos los metales se presentaron en el mes de diciembre y las concentraciones más bajas en mayo, sin embargo, con excepción del Mn que se encuentra en concentraciones comparables a las reportadas en zonas industriales, las concentraciones de todos los demás metales analizados son, en general, menores que los encontrados en otras zonas urbanas e industriales de México y de otros países.

Con la finalidad de estimar la procedencia de los metales, se realizaron comparaciones de la concentración de los mismos con la dirección del viento, se estimaron los coeficientes de correlación y se aplicó un modelo de receptor multivariado. El análisis de la dirección del viento permitió sugerir que los metales Cd, Cr y Cu se encuentran asociados con las emisiones del corredor industrial de Altamira ubicado al N. Así mismo se sugiere que los metales Ni, V y Zn y parte del Pb y del Ni provienen del NE, en el que se encuentra ubicada una industria con actividad petrolera. Las concentraciones de los metales Fe y Ti no muestran variación considerable en las estaciones debido a que provienen en su mayoría de la continua resuspensión de los polvos. Por otro lado, la correlación que se encontró entre el Zn con los metales Cu, Fe, Ni y Pb podría sugerir que estos metales provienen del muelle de metales cuya actividad principal es el manejo, almacenamiento y distribución de minerales ricos en metales. Finalmente, debido a que las mayores concentraciones de Mn se observan cuando los vientos predominan del O, se sugiere que este metal proviene de una industria que elabora aleaciones de hierromanganeso y que se encuentra ubicada en esa dirección. Las menores concentraciones de Mn se encuentran asociadas a vientos del NE, así que probablemente la industria de refinación del petróleo pudiera emitir este metal en menores proporciones.

El modelo de factor de análisis estimó 4 fuentes: En la primera, se agruparon el Cu, Fe, Mn y Zn que se asocian con el muelle de metales; en la segunda, el Cd y Cr que pueden provenir del corredor industrial de Altamira; en la tercera el Ni y V asociados probablemente a la actividad petrolera y finalmente, el Fe y Ti asociados principalmente a origen geológico. Estos resultados coinciden con los obtenidos en las correlaciones entre los metales y la dirección del viento.

La técnica de microscopía electrónica de barrido permitió observar partículas esféricas rugosas ricas en V, Ni, C y O provenientes de procesos de la combustión de una planta catalítica, de igual manera se observaron partículas esféricas con superficie lisa, ricas en C y O, las cuales pueden ser emitidas por la combustión del carbón mineral. Por otro lado, los metales Cu y Zn se observaron en una micrografía que presenta una partícula con morfología bien definida. Debido a que la partícula solo está compuesta por Cu y Zn, probablemente su procedencia sea de fuentes industriales o bien de emisiones de incineradores. De igual manera se observaron partículas que provienen de fuentes naturales debido a que son irregulares y presentan en su composición los elementos Fe, Ti, Al, Ca, Mg, K y Ca.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Adamson, I.Y.R., Prieditis, H., and Vincent, R., 1999: *Pulmonary Toxicity of an Atmospheric Particulate Sample is due to the soluble fraction*. Toxicol. Appl. Pharmacol. **157**, 43-50.
- Adamson, I.Y.R., Vincent, R., and Bakowska, J., 2003: *Differential production of metalloproteinases after installing various urban air particle to rat lung*. Exp. Lung Res. **29**, 375-388.
- Adamson, I.Y.R., Prieditis, H., and Vincent, R., 2004: *Soluble and insoluble air particle fractions induce differential production of tumor necrosis factor α in rat lung*. Exp. Lung Res. **30**, 355-368.
- Blanchard, C.L., 1999: *Methods for attributing ambient air pollutants to emission sources*. Annu. Rev. Energy Environ. **24**:329-365.
- Chow, J. C., 1995: *Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles*. J. Air and Waste Manage. Assoc., **45**, 320-382. (En EPA, 1999)
- Chow, J.C., Watson, J.G., Edgerton, S.A., and Vega, E., 2002: *Chemical composition of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Mexico City during winter 1997*. Sci.Tot.Env. **287**, 177-201.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Ashbaugh, L.L., and Magliano, K.L., 2003: *Similarities and Differences in PM_{10} chemical source profiles for geological dust from the San Joaquin Valley, California*. Atm.Env. **37**, 1317-1340.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Huhns, H., Etyemezian, V., Lowenthal, D.H., Crow, D., Kohl, S.D., Engelbrecht, J.P., and Green, M.C., 2004: *Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational study*. Chemosphere. **54**, 185-208.
- Correa, G.A., 2004: *Contaminantes atmosféricos en la zona metropolitana de la Ciudad de México*. Instituto Politécnico Nacional. 280pp.
- Fang, G.C., Chang, C. N., Wu, Y. S., Fu, P. P., Yang, D. G., and Chu, C. C., 1999: *Characterization of chemical species in $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in suburban and rural sites of central Taiwan*. Sci. Tot. Env. **234**, 203-212.
- Flores-Rangel, R.M., Rodriguez-Espinosa, P.F., Montes de Oca-Valero, J.A., Navarrete-Lopez, M., and Dorantes-Rosales, H.J., 2006: *Heavy metal determination in PM_{10} in Tampico during October-December 2003*. Altamira, Tamaulipas. Septiembre de 2006.

- GESAMP-IMO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP. Joint group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. *Pollutant modification of atmospheric and oceanic processes and climate: some aspects of the problem*, 1989. Rep. Stud., GESAMP **(36)**
- Gleser, L.J., 1997: *Some thoughts on chemical mass balance models*. Chemometrics and intelligent laboratory systems. **37**: 15-22.
- Ho, K. F., Lee, S. C., Chan, C. K., Yu, J. C., Chow, J.C., and Yao, X.H., 2003: *Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Hong Kong*. *Atm. Env.* **37**, 31-39.
- Karar, K., Gupta, A.K., Kumar, A., and Biswas, A.K., 2006: *Characterization and identification of the sources of Chromium, Zinc, Lead, Cadmium, Nickel, Manganese and Iron in PM₁₀ particulates at the two sites of Kolkata, India*. *Environmental Monitoring and Assessment*. **120**, 347-360.
- Kumar, S. A., Rai, J., and Niwas, S., 2000: *Variation of aerosols in relation to some meteorological parameters during different weather conditions*. *Atmósfera*. **13**, 177-184.
- Kyotani, T., and Iwatsuki, M., 2002: *Characterization of soluble and insoluble components of PM_{2.5} and PM₁₀ fractions of airborne particulate matter in Kofu city, Japan*. *Atm. Env.* **36**, 639-649.
- Manning, T.J., and Grow, W.R., 1997: *Inductively Coupled Plasma -Atomic Emission Spectrometry*. *The Chem. Educator*. **2**,
- Marcazzan, G. M., Vaccaro, S., Valli, G., and Vecchi, R., 2001: *Characterisation of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in the ambient air of Milan (Italy)*. *Atm. Env.* **35**, 4639-4650.
- Marquez, C., de la Rosa, D.A., Hernandez, S., Martinez, A., Volke-Sepulveda, T., Solórzano, G., and Cardenas, B., 2004: *Total Gaseous Measurements at four sites of the Mexico City Metropolitan Area during a short period of time*, Centro Nacional de Investigacion y Capacitacion Ambiental, paper number: **226**. Instituto Nacional de Ecologia, Mexico.
- Martínez, T., Lartigue, J., Juarez, F., Avila-Perez, P., Zarazua, G., Marquez, C., Orta, M.P., and Alvarez, V., 2004: *Application of Lead Isotopic Ratios in Atmospheric Pollution Studies in the Valley of Mexico*. *J. of Atm. Chem.* **49**, 415-424.
- Miranda, J., Barrera, V.A., Espinosa, A.A., Galindo, O. S., and Meinguer, J., 2005: *PIXE analysis of atmospheric aerosols in Mexico City*. *X-Ray Spectrom.* **34**, 315-319.

- Miranda, J., Zepeda, F., and Galindo, I., 2004. *The possible influence of volcanic emissions on atmospheric aerosols in the city of Colima, Mexico*. *Env. Pollution*. **127**, 271-9
- Miranda, J., Cahill, T.A., Morales, J.R., Aldape, J., Flores, J., and Diaz, R.V., 1994: *Determination of elemental concentrations in Atmospheric aerosols in Mexico city using Proton Induced X-Ray Emission, Proton Elastic Scattering and Laser Absorption*, *Atm. Env.* **28**, 1352-2310.
- Moragues, J.A., 1999: *Manual de Tecnologías de Medición de concentración de gases y material particulado en chimeneas y atmósfera*. Ministerio de desarrollo social y medio ambiente.
- Mugica, V., Maubert, M., Torres, M., Muñoz, J., and Rico, E., 2002: *Temporal and Spatial Variation of metal content in TSP and PM₁₀ in Mexico city during 1996-1998*, *J. Aerosol sci.* **33**, 91-102.
- Mugica, V., Ortiz E., 2005: *Elemental composition of airborne particles. Analytical Techniques and application in decision-making for air quality management*. *Appl. Anal. Chem. in Env. Res.* 219-260.
- Paredes, G.R., López, S.A., Miranda, J., Andrade, E., and González, A. 1997. *Comparative study of elemental contents in atmospheric aerosols from three sites in Mexico City using PIXE*. *Rev. Int. Cont. Amb.* **13**, 81-85
- Perkin Elmer, 2006. *Guide to inorganic analysis*.
http://las.perkinelmer.com/content/Manuals/gde_inorganicanalysis.pdf
- Prieditis H., and Adamson, Y.R., 2002: *Comparative pulmonary toxicity of various soluble metals found in urban particulate dusts*. *Exp. Lung. Res.* **28**, 563-576.
- Raga, G.B., Baumgardner, D., Castro. T., Martínez, A.A., and Navarro, G.R. 2001: *Mexico City air quality: a qualitative review of gas and aerosol measurements (1960-2000)*. *Atm. Env.* **35**, 4041-4058.
- Rodríguez-Espinosa P.F., J.A. Montes de Oca Valero y R.M. Flores Rangel (2005) *“Estudio Técnico Justificativo para Disminuir los Efectos Nocivos Derivados del Material Particulado en Suspensión (PM10), en la Cuenca Atmosférica de la Ciudad de Reynosa, Tamaulipas”*, Informe Final, Informe IPN-CICATA-UA/GIADS/P01-PFRE 17 p;
- Rodríguez-Espinosa P.F., R.M. Flores Rangel y A. Hernández Hernández (2004) *“Determinación de Metales Pesados en Material Particulado del Aire en la Ciudad de Tampico, Tamaulipas”*, Informe Final, Informe IPN-CICATA-UA/GIADS/F01-PFRE, 17 p;

- SEDESOL, 1997. *Estudio integral de vialidad y transporte urbano de la Zona conurbada de Tampico, Tamaulipas*
<http://www.sedesol.gob.mx/subsecretarias/desarrollourbano/sancho/documentos/Inf%20Inicio.doc>
- SPECIATE, 2006. Source profile database. United States Environmental Agency.
- SEMARNAT, 2006. *Inventario Nacional de Emisiones de México, 1999*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Mexico.
- SMN, 2006. http://www.puertodetampico.com.mx/new_site/clima.html
- Sobanska, S., Coeur, C., Maenhaut, W., and Adams, F., 2003: *SEM-EDX Characterisation of Tropospheric Aerosols in the Negev Desert (Israel)*. J.Atm.Chem. **44**, 299-322.
- Thomas, S., and Morawska, L., 2002: *Size-selected particles in an urban atmosphere of Brisbane, Australia*, Atm. Env. **36**, 4277-4288
- Umbría, A., Galán, M., Muñoz, M.J., and Martín R., 2004: *Characterization of atmospheric particles: analysis of particles in the Campo de Gibraltar*. Atmósfera. 191-206.
- Vallesa-Sánchez, R.A., 2005: *Determinación de fuentes de PM_{2.5} en la ZMCM utilizando modelos de receptor*. Universidad Autónoma Metropolitana. México.
- USEPA, 1999a: *Method IO-2.1*. Compendium of methods for Inorganic Air Pollutants, Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency, OHIO.
- USEPA, 1999b: *Method IO-3.1*. Compendium of methods for Inorganic Air Pollutants, Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency, OHIO.
- Vega, E., Reyes, E., Ruiz, H., García, J., Sánchez, G., Chow, J., and Watson, J.G., 2004: *Analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ in the atmosphere of México City during 2000-2002*. J.Air & Waste Manage. Assoc. **54**, 786-798.
- Wai, K.M., and Tanner, P.A., 2005: *Extreme particulate levels at a Western Pacific Coastal City: The influence of meteorological factors and the contribution of Long-Range Transport*. J.Atm.Chem. **50**, 103-120.
- Wawróś, A., Talik, E., Zelechower, M., Pastuszka, J.S., Skrzypek, D., and Ujma, Z., 2003: *Seasonal Variation in the Chemical Composition and Morphology of Aerosol Particles in the Centre of Katowice, Poland*, Polish Env. Studies. **12**, 619-629.

GLOSARIO

1. Aerosoles ácidos. Líquido o partículas sólidas ácidas suficientemente pequeñas para mantenerse en el aire. Altas concentraciones pueden irritar los pulmones y han sido asociadas con enfermedades respiratorias como asma.

2. Aerosol. Pequeñas partículas sólidas o líquidas suspendidas en la atmósfera. Son emitidas usualmente de manera natural por erupciones volcánicas y como resultados de actividades antropogénicas tales como la combustión de combustibles fósiles.

3. Aerosol. Conjunto de partículas de 0.002 a más de 100 μm que se encuentran suspendidas en un medio gaseoso. Debido a su baja velocidad de sedimentación, pueden permanecer suspendidas en el aire durante periodos prolongados de tiempo.

4. Aire ambiente. Cualquier porción de la atmósfera no confinada.

5. Combustión. Quema o rápida oxidación acompañada por la liberación de energía en forma de calor y luz. 2. Quema controlada de desechos, en la cual el calor altera químicamente los compuestos orgánicos, convirtiéndolos en inorgánicos estables, tales como dióxido de carbono y agua.

6. Concentración. La cantidad relativa de una sustancia mezclada con otra sustancia.

7. Contaminantes criterio. Contaminantes peligrosos para la salud humana. Se han establecido estándares para proteger la salud humana para siete contaminantes: monóxido de carbono, $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} , dióxido de azufre, plomo y óxidos de nitrógeno.

8. Criterio. Factores descriptivos tomados en cuenta para establecer estándares para contaminantes (límites de concentración permisible y número de violaciones de estos límites por año)

9. Criterios de calidad del aire. Niveles de contaminación y tiempos de exposición sobre los cuales pueden haber daños a la salud.

10. Estándares. Normas que imponen límites en cantidad de contaminantes o emisiones producidas.

11. Estándares para la calidad del aire. Estándares establecidos con la finalidad de proteger la salud de la población. Nivel de contaminantes establecido por regulaciones que no deben ser excedidos durante un tiempo dado en un área definida.

12. Estándares primarios. Estándares de calidad del aire diseñados para proteger la salud humana sobre un adecuado margen de seguridad.

13. Estándares secundarios. Estándares de calidad del aire diseñados para proteger el bienestar, incluyendo efectos en suelos, agua, vegetación, cultivos, estructuras, animales, vida silvestre, clima y visibilidad, daños a propiedades, peligros de transporte, valores económicos y bienestar personal.

14. Masa de aire. Un gran volumen de aire con ciertas características contaminantes o meteorológicas. Sus características pueden variar si la masa de aire se mueve.

15. Medición del ambiente. Medición de la concentración de una sustancia o contaminante, tomada para relacionarla con la cantidad de posible exposición.

16. Metales pesados. Elementos metálicos con altos pesos atómicos (ej. Hg, Cr, Cd, As, Pb). Pueden dañar seres vivos aún a bajas concentraciones y tienden a acumularse en la cadena alimenticia.

17. Monitoreo. Periodo continuo de estudio para determinar el nivel de contaminantes en varios medios o en humanos, plantas y animales.

18. Partículas. Partículas finas sólidas o líquidas tales como humo, polvo, o smog encontrados en emisiones o en el aire. 2.

19. Partículas inhalables. Todo el polvo capaz de penetrar el tracto respiratorio.

20. Partículas transportadas por aire. Material suspendido en la atmósfera como partículas sólidas o pequeñas gotas de agua. La composición de las partículas puede variar dependiendo del lugar y tiempo del año. Fuentes de emisión de partículas incluyen polvos, emisiones de procesos industriales, productos de la combustión de madera y carbón, productos de combustiones asociadas con vehículos automotores o emisiones de motores estacionarios y reacciones de gases en la atmósfera.

21. Plomo. Metal pesado peligroso para la salud si se respira o ingiere. Es usado en gasolinas y pinturas.

22. PM-10. PM₁₀ son partículas con diámetro aerodinámico menor o igual a 10 µm.

23. PM-2.5: PM_{2.5} son partículas con diámetros menores o iguales a 2.5 µm.

AAS	AAS Espectrometría de absorción atómica
OA	Absorción óptica o transmisión de luz
AC	Colorimetría automática
OM	Microscopía óptica
GRAV	Gravimetría
PIXE	Emisiones de Rayos-X inducidos por protones
IC	Cromatografía de Iones
SEM	Microscopía electrónica de barrido
ICP-AES	Espectrómetro de emisión atómica acoplado por plasma inductivamente
TOT	Análisis de carbón térmico
ICP-MS	Espectrometría de masas acoplado por plasma inductivamente.
TOT	Análisis de carbón con transmisión térmica/óptica
INAA	Análisis de activación de neutrones instrumentales
TMO	Análisis de carbón por oxidación de manganeso térmico
XRF	Fluorescencia de Rayos-X
TOR	Análisis de carbón con reflectancia Térmica/óptica
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
XRD	Difracción de Rayos-X



ANEXOS

ANEXO A. PROPIEDADES DE LOS FILTROS

Tabla 15. Tipos de Filtros utilizados para el muestreo de partículas en el aire.
(Chow, J.C., 1999)

Tipo de Filtro	Tamaño filtro (mm)	Características químicas	Características Físicas	Método de Análisis
Membrana de Teflón	25 37 47	<ul style="list-style-type: none"> • Bajas concentraciones del blanco • Bajo peso del blanco • No apto para análisis de carbón • Baja higroscopicidad • Inerte a la adsorción de gases 	<ul style="list-style-type: none"> • Membrana delgada • Blanco, superficie casi transparente • Alta eficiencia en colección de partículas • Alta resistencia al flujo • Fusiona a 60°C • No puede ser seccionado con precisión • Disponibilidad de tamaño de poros • Mínima difusión de luz transmitida. 	<ul style="list-style-type: none"> • GRAV • XRF • OA • PIXE • INAA • AAS • ICP-AES • ICP-MS • IC • AC
Membrana de Teflón-Polipropileno	47	<ul style="list-style-type: none"> • Bajas concentraciones del blanco • Alto peso del blanco • No apto para análisis de carbón • Baja higroscopicidad • Inerte a la adsorción de gases • Altos valores de fondo para análisis por PIXE y XRF 	<ul style="list-style-type: none"> • Membrana delgada • Superficie blanca opaca • Alta eficiencia de colección de partículas • Fusiona a 60°C • Alta resistencia al flujo • Difusa luz transmitida 	<ul style="list-style-type: none"> • GRAV • PIXE • XRF • INAA • AAS • ICP-AES • ICP-MS • IC • AC
Membrana de Nylon	25 37 47	<ul style="list-style-type: none"> • Bajo peso del blanco • Baja higroscopicidad • Alta colección de HNO₃ • Adsorción pasiva de bajos niveles de NO, NO₂, PAN y SO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> • Membrana delgada de nylon puro • Difusa luz transmitida • Alta resistencia al flujo • Fusiona a 60°C • Tamaño del poro de 1 µm 	<ul style="list-style-type: none"> • IC • AC

Membrana de plata	25 37	<ul style="list-style-type: none"> Resistente a ataques químicos Adsorción pasiva de vapores orgánicos Alto peso del blanco Baja tendencia a la higroscopicidad 	<ul style="list-style-type: none"> Membrana delgada Superficie blanco-gris Difusa luz transmitida Alta resistencia al flujo Fusiona a 350°C 	<ul style="list-style-type: none"> GRAV XRD
Membrana de ésteres de celulosa (nitrato de celulosa con esterres y acetato de celulosa)	37 47	<ul style="list-style-type: none"> Puede ser disuelto por varios solventes orgánicos Contenido de ceniza despreciable Higroscópico Bajo peso del blanco 	<ul style="list-style-type: none"> Membrana delgada Superficie blanco-opaco Disponibilidad de tamaño de poros La superficie difusa luz transmitida Alta resistencia al flujo Fusiona a 70°C 	<ul style="list-style-type: none"> GRAV OM TEM SEM XRD Biomed Appl.
Membrana de policarbonato	47	<ul style="list-style-type: none"> No disponible para análisis de carbón Bajos niveles de blanco Bajo peso del blanco Baja tendencia a la higroscopicidad 	<ul style="list-style-type: none"> Superficie delgada y lisa, con poros capilares paralelos Superficie gris claro, casi transparente Mínima difusión de luz transmitida Múltiples tamaños de poros disponibles Se usa para clasificación del tamaño de partícula Baja eficiencia en colección de partículas para algunos tamaños Retiene cargas estáticas Moderada resistencia al flujo Fusiona a 60°C 	<ul style="list-style-type: none"> GRAV OA OM SEM XRF PIXE
Filtro de fibra de cuarzo puro	25 37 47 203x254	<ul style="list-style-type: none"> Contiene grandes cantidades de Al y Si Bajo niveles del blanco para análisis de iones Adsorción pasiva de vapores orgánicos Poca adsorción de HNO₃, NO₂ y SO₂ Baja higroscopicidad 	<ul style="list-style-type: none"> Superficie blanco opaco Difusa luz transmitida Las orillas del filtro pueden romperse en el portafiltro Alta eficiencia en colección de partículas Moderada resistencia al flujo Fusiona a 900°C 	<ul style="list-style-type: none"> ICP-AES ICP-MS IC AC OA T TOR TMO TOT

Fibra de cuarzo con 5% de borosilicato	203x254	<ul style="list-style-type: none"> • Contiene grandes cantidades de Na, Al y Si además variables niveles de otros metales • Adsorción pasiva de vapores orgánicos • Pequeña adsorción de HNO₃, NO₂ y SO₂ • Alto peso de blanco Baja tendencia a la higroscopicidad 	<ul style="list-style-type: none"> • Superficie blanco opaco • Difusa luz transmitida • Alta eficiencia en colección de partículas • Baja resistencia al flujo • Quebradizo al calentarse • Puede fusionar a 500°C 	<ul style="list-style-type: none"> • GRAV • XRF • PIXE • AA • ICP-AES • ICP-MS • IC • AC • T • TOR • TMO
Fibra de vidrio (borosilicato) cubierto de teflón	37 47	<ul style="list-style-type: none"> • Inerte a la adsorción de HNO₃, NO₂ y SO₂ • Bajos niveles del blanco para iones • Alto peso del blanco • Baja tendencia a la higroscopicidad 	<ul style="list-style-type: none"> • Baja resistencia al flujo • Alta colección de partículas • Fusiona a 60°C; el vidrio a 500°C 	<ul style="list-style-type: none"> • GRAV • IC • AC
Fibra de vidrio (borosilicato)	203x254	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorbe HNO₃, NO₂, SO₂ y vapores orgánicos • Altos niveles de blanco • Alto peso del blanco • Baja tendencia a la higroscopicidad 	<ul style="list-style-type: none"> • Superficie blanco-opaco • Difusa luz transmitida • Baja resistencia al flujo • Alta eficiencia en colección de partículas • Fusiona a 500°C 	<ul style="list-style-type: none"> • GRAV • OA • XRF • PIXE • INAA • AAS • ICP-AES • IC • AC
Fibra de celulosa (de papel)	25 37 47	<ul style="list-style-type: none"> • No apto para análisis de carbón • Bajos niveles de blanco • Alta pureza • Es el más útil para adsorción de gases, ej HNO₃, SO₂, NH₃ y NO₂ después de ser impregnado con reactivos químicos • Alto peso del blanco • Higroscópico • Adsorbe gases, especialmente vapor de agua 	<ul style="list-style-type: none"> • Superficie blanco-opaco • Difusa luz transmitida • Alta resistencia mecánica • Baja eficiencia en colección de partículas • Resistencia al flujo variable • Se quema a 150°C 	<ul style="list-style-type: none"> • GRAV • XRF • PIXE • INAA • AAS • ICP-AES • ICP-MS • IC • AC

Abreviaturas de los Métodos de Análisis

AAS	AAS Espectrometría de absorción atómica	OA	Absorción óptica o transmisión de luz
AC	Colorimetría automática	OM	Microscopía óptica
GRAV	Gravimetría	PIXE	Emisiones de Rayos-X inducidos por protones
IC	Cromatografía de Iones	SEM	Microscopía electrónica de barrido
ICP-AES	Plasma acoplado inductivamente con Espectrometría de emisión atómica	T	Análisis de carbón térmico
ICP-MS	Plasma acoplado inductivamente con Espectrometría de emisión de masas	TOT	Análisis de carbón con transmisión térmica/óptica
INAA	Análisis de activación de neutrones instrumentales	TMO	Análisis de carbón por oxidación de manganeso térmico
XRF	Fluorescencia de Rayos-X	TOR	Análisis de carbón con reflectancia Térmica/óptica
TEM	Microscopía electrónica de transmisión	XRD	Difracción de Rayos-X

APÉNDICE B. TÉCNICAS ANALÍTICAS Y MÉTODOS DE MUESTREO

Tabla 16. Ventajas y desventajas asociadas con las técnicas analíticas mencionadas en el capítulo IO-3. (EPA, 1999)

Técnica Analítica	Ventajas	Desventajas
FAA	<ul style="list-style-type: none"> • Fácil de usar • Grandes aplicaciones • Bajos límites de detección 	<ul style="list-style-type: none"> • Concentraciones más grandes • Se requiere dilución de muestras • Se analiza un elemento a la vez
GFAA	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicaciones bien documentadas • Límites de detección más bajos que por absorción atómica de flama. 	<ul style="list-style-type: none"> • Intervalo de trabajo limitado • Baja producción de muestras • Un elemento a la vez • Altas habilidades del operador • Se requiere disolución de muestras
ICP-AES	<ul style="list-style-type: none"> • Análisis multielemental • Alta producción de muestras • Aplicaciones bien documentadas • Habilidades intermedias del operador • Intervalo lineal en 5 órdenes de magnitud 	<ul style="list-style-type: none"> • Más caro • Se requiere dilución de muestras • Otros elementos pueden interferir
ICP-MS	<ul style="list-style-type: none"> • Análisis multielemental • Bajas concentraciones • Análisis isotópico • Habilidades intermedias del operador 	<ul style="list-style-type: none"> • Muy caro • Aplicaciones documentadas limitadas • Se requiere dilución de muestras
PIXE	<ul style="list-style-type: none"> • Análisis multielemental • Pruebas no destructivas • Preparación mínima de muestras 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta relación entre muestra y estándar (matriz)
XRF	<ul style="list-style-type: none"> • Análisis multielemental • Pruebas no destructivas • Preparación mínima de muestra 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta relación entre muestra y estándar (matriz) • La matriz e impurezas pueden interferir
INAA	<ul style="list-style-type: none"> • Análisis multielemental • Pruebas no destructivas • Preparación mínima de muestra • Intervalo en % ppb • Alta producción de muestras • Aplicaciones bien documentadas 	<ul style="list-style-type: none"> • Algunas interferencias de elementos • Correcciones de la matriz estándar-muestra • Se requiere acceso a un reactor nuclear

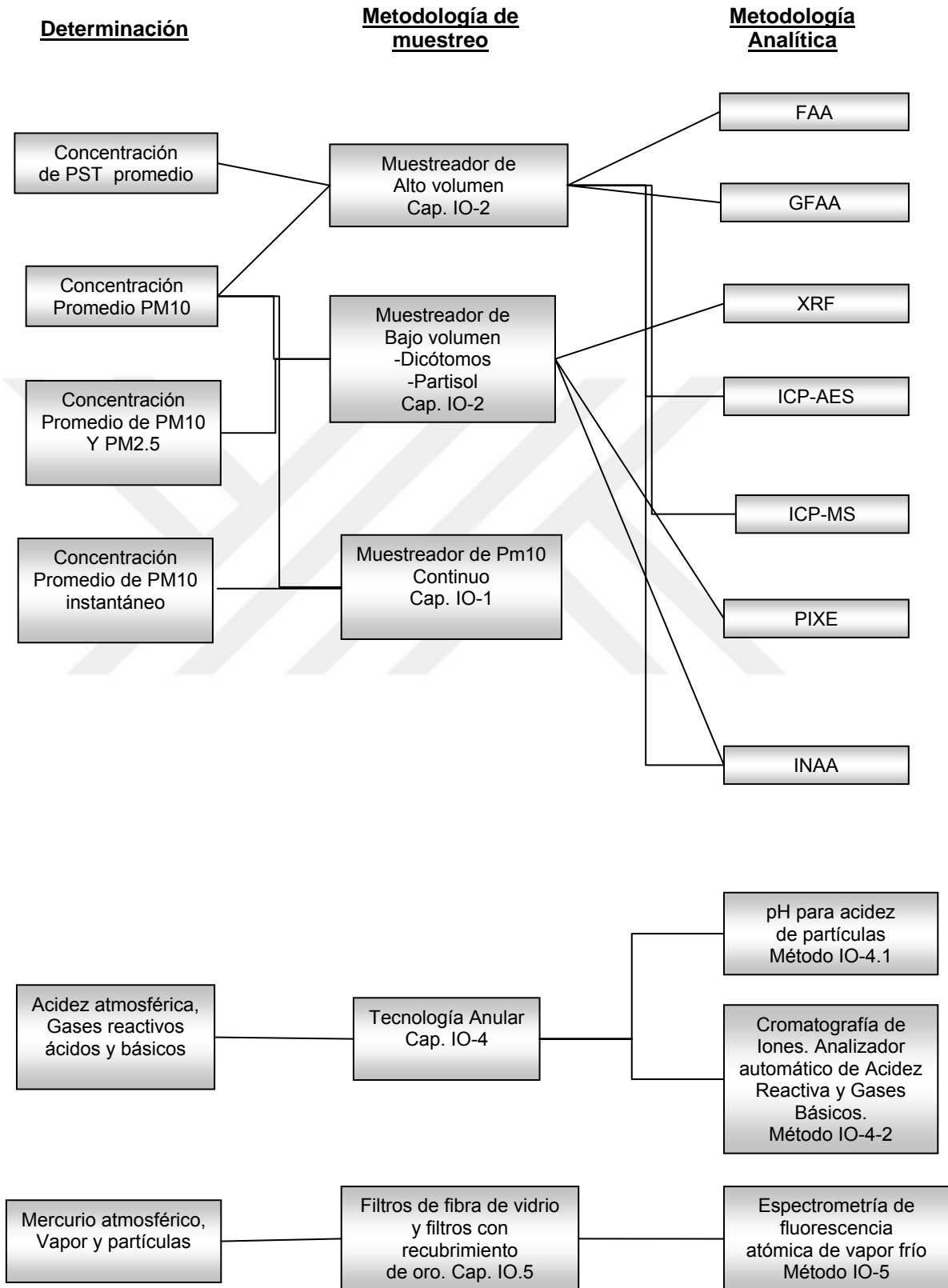


Figura 35. Relación entre el capítulo IO-1 e IO-2 (Tecnologías de muestreo) y capítulo IO-3 (Técnicas Analíticas) (EPA,1999)

APÉNDICE C. DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS

1. Muestreador de Alto volumen Wedding and Associates

El muestreador de alto volumen es un dispositivo que permite muestrear grandes cantidades de aire para coleccionar las partículas contenidas en él, por medio de filtración. El muestreador consiste de un motor de alta capacidad, un filtro para coleccionar las partículas suspendidas en el aire, y un dispositivo que permite regular el flujo de aire en un intervalo de 40-60 ft³min⁻¹ (aprox. 1500 Lmin⁻¹ o aprox. 2000 m³día⁻¹). (USEPA, 1999).

En operación, este muestreador hace pasar aire tomado del ambiente, a través de una entrada uniforme en todos los lados, para proveer una velocidad efectiva de captura de partículas de 20 a 35 cmseg⁻¹. La entrada que selecciona el tamaño de muestra opera en forma ciclónica para muestrear partículas con diámetro aerodinámico menor a 10 µm.

Las características que permiten la separación de las partículas dependen fuertemente de la regulación de ciertas velocidades en la entrada. Un cambio en la velocidad de entrada resultará en un cambio en el tamaño nominal de la partícula coleccionada; es por esto que el flujo de aire en la entrada debe ser mantenido en un valor lo más constante posible.

Un esquema que ilustra el funcionamiento del muestreador Wedding and Associates con entrada en forma ciclónica se presenta en la figura 36. La entrada permite que las partículas penetren al equipo por todos los ángulos. Un componente de velocidad angular es impartido a la muestra y a las partículas contenidas en ella por medio de una serie de veletas distribuidas uniformemente. La remoción de las partículas más grandes ocurre en el tubo de colección interno por medio de una superficie cubierta con aceite. Posteriormente, la muestra que contiene las partículas que no fueron removidas se hace pasar hacia un tubo intermedio, donde la dirección del flujo se cambia hacia una dirección opuesta; finalmente otro cambio en la dirección es hecho de tal manera que las partículas que permanecen sean depositadas sobre el medio filtrante para su análisis.

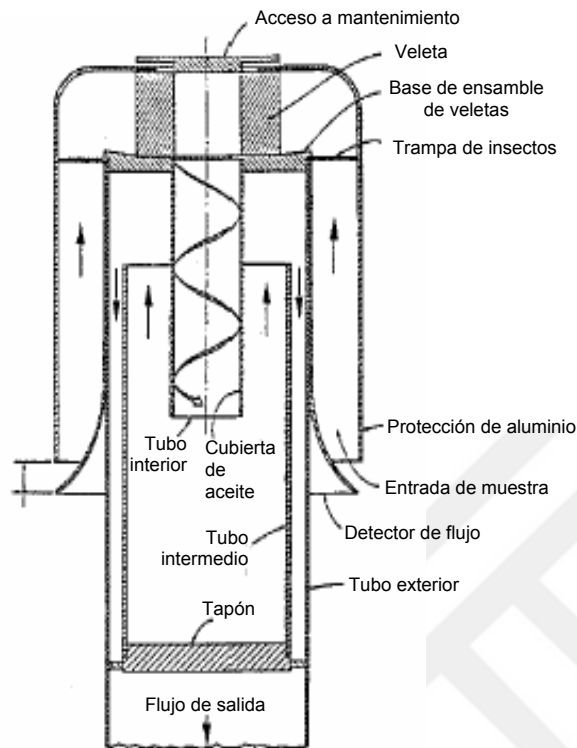


Figura 36. Diagrama esquemático del equipo Wedding and Associates con entrada ciclónica

2. Espectrómetro de Emisión Óptica Acoplado por Plasma (ICP-AES)

El plasma acoplado inductivamente (ICP) es un plasma de argón mantenido por la interacción de un campo de radiofrecuencia y el gas argón ionizado. El ICP alcanza temperaturas hasta de 10,000 K, las cuales permiten la atomización de los elementos en la muestra, minimizando las interferencias químicas.

El plasma se forma por una fuente tangencial de argón, fluyendo entre dos tubos de cuarzo, como se muestra en la figura 37. La potencia de radio-frecuencia se aplica a través de la resistencia, formando a su vez un campo magnético oscilante. El plasma se forma cuando el argón se hace conductor al exponerlo en una descarga eléctrica que crea electrones libres y iones. La figura 38 muestra un esquema simplificado del funcionamiento del equipo ICP-AES.

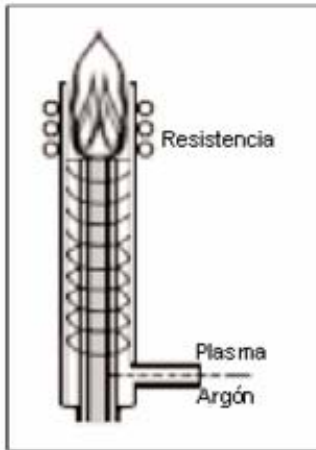


Fig. 37. Antorcha de un ICP

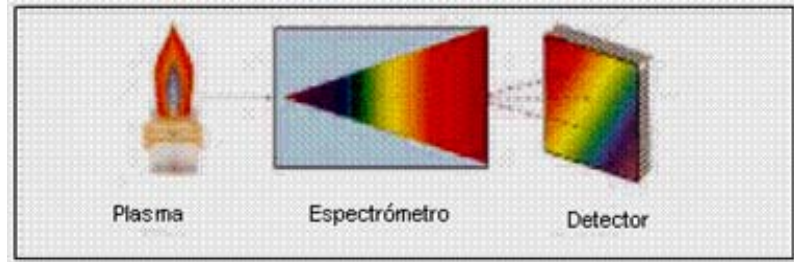


Fig. 38. Esquema simplificado de un ICP

La espectrometría de emisión óptica es la medición de la luz emitida por los elementos en una muestra introducida a una fuente ICP. Las intensidades de emisión son comparadas con la emisión de los estándares de concentración conocida para obtener la concentración de los elementos en la muestra desconocida. (Perkin Elmer, 2006).

El proceso consiste en tres pasos generales: (1) Formación de átomos, (2) excitación y (3) emisión. La radiación es emitida por los átomos en la muestra cuando ellos cambian de su estado excitado a su estado basal. Esta radiación se encuentra en el intervalo ultravioleta (120-400 nm), visible (400-700 nm) y cerca de regiones infrarrojo (700-850 nm). (Manning y Grow, 1997)

El sistema óptico utilizado en un ICP-AES, como el que se muestra en la figura 4, consiste de un monocromador que es utilizado para separar las longitudes de onda individuales y enfocarlas en la longitud de onda deseada hacia el detector. La muestra se inyecta como un aerosol a través del centro del plasma.

El proceso involucrado en el análisis de muestras acuosas se presenta a continuación:

1. Preparación de la muestra. Algunas muestras requieren preparación especial que incluye algún tratamiento con ácidos, calor y digestión en el microondas.
2. Nebulización. El líquido se convierte en aerosol.

3. Volatilización. El agua se purifica, los sólidos remanentes y porciones líquidas se convierten a gases.
4. Atomización. Los enlaces de la fase gaseosa se rompen, favoreciendo la presencia de átomos individuales. La temperatura del plasma y un ambiente inerte son importantes en esta etapa.
5. Excitación/Emisión. Los átomos ganan energía de las colisiones y emiten luz de una longitud de onda característica.
6. Separación/Detección. La dispersión de la luz se mide en forma cuantitativa.

