

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MORFOLÓGICA
DEL MATERIAL PARTICULADO SUSPENDIDO
DEL ÁREA METROPOLITANA DE MONTERREY Y
SUS POSIBLES FUENTES DE EMISIÓN**

POR

LUCY TERESA GONZÁLEZ HERNÁNDEZ

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA ANALÍTICA
AMBIENTAL**

ENERO, 2018

**CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MORFOLÓGICA DEL
MATERIAL PARTICULADO SUSPENDIDO DEL ÁREA
METROPOLITANA DE MONTERREY Y SUS POSIBLES
FUENTES DE EMISIÓN**

Tesis realizada por la alumna Lucy Teresa González Hernández, matrícula 782493, como opción al grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental

Dirección de Tesis

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa
Director de Tesis

Dra. Margarita Sánchez Domínguez
Codirectora

Dr. Juan Francisco Villareal Chiu
Codirector

**CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MORFOLÓGICA DEL
MATERIAL PARTICULADO SUSPENDIDO DEL ÁREA
METROPOLITANA DE MONTERREY Y SUS POSIBLES
FUENTES DE EMISIÓN**

Aprobación de la Tesis

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa
Director de Tesis

Dra. Perla Elizondo Martínez
Secretario del Jurado

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar
1er. Vocal del jurado

Dr, Alfonso Martínez Muñoz
2do. Vocal del Jurado

Dr. Gerardo Manuel Mejía Velázquez
3er. Vocal del Jurado

Dra. Aracely Hernández Ramírez
Subdirectora de Estudios de Postgrado
Facultad de Ciencias Químicas, UANL

**CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MORFOLÓGICA DEL
MATERIAL PARTICULADO SUSPENDIDO DEL ÁREA
METROPOLITANA DE MONTERREY Y SUS POSIBLES
FUENTES DE EMISIÓN**

Comité Tutorial

Dra. Perla Elizondo Martínez

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar

Dr. Karim Acuña Askar

RESUMEN

Lucy Teresa González Hernández
Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Fecha de Graduación: Enero, 2018

Título de la Investigación:

Caracterización química y morfológica del material particulado suspendido del Área Metropolitana de Monterrey y sus posibles fuentes de emisión

Número de Páginas: 230

Candidata para el grado de Doctor en Ciencias con
Orientación en Química Analítica Ambiental

Propósito y método de estudio: En esta investigación se presenta la caracterización química y morfológica del material particulado (MP) colectado en cuatro zonas del Área Metropolitana de Monterrey durante dos épocas estacionales (verano e invierno). Las muestras fueron caracterizadas mediante las técnicas de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva y espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente. Con la finalidad de inferir las posibles fuentes de emisión de metales se combinaron herramientas estadísticas tales como la correlación de Pearson y análisis de componentes principales con los estudios microscópicos realizados.

Contribuciones y conclusiones. Las concentraciones del MP fueron más altas en invierno que en verano. Los niveles de las partículas finas rebasaron los límites de la norma oficial mexicana en las dos temporadas de estudio, lo cual representa un riesgo a la salud de la población expuesta. Este incremento significativo se atribuyó a los cambios en algunos parámetros meteorológicos, la contribución del material biogénico y al incremento de la quema de combustibles fósiles. En las dos épocas estacionales en el MP se detectaron las mismas fases cristalinas (CaCO_3 , SiO_2 , CaSO_4 , entre otras) en las cuatro zonas de estudio. Durante el verano, en la zona de alto tráfico vehicular se encontró el mayor porcentaje de CaSO_4 , sin embargo, éstos disminuyeron significativamente para el invierno debido a la menor conversión de SO_2 a SO_4^{2-} . A nivel superficial los elementos más abundantes en el MP fueron C, O, Si, Ca, S y N. En ambas temporadas, la especiación de la señal del C_{1s} , y N_{1s} reveló que los hidrocarburos aromáticos y los grupos amida/pirrólicos fueron los principales contribuyentes a la señal de esos elementos, respectivamente. Los resultados por ICP-AES demostraron que los metales trazas más abundantes en el MP fueron el Fe, Cu y Zn. La mayor concentración de Pb se registró en las zonas industriales. El Zn y Cu predominaron en la zona de alto tráfico vehicular y fueron asociados tanto a las emisiones vehiculares como al desgaste de frenos y neumáticos.

Asesor: Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa

Candidata a Doctor: M.C. Lucy T. González

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado para la realización de esta investigación, Beca No. 573607.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y a la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) por el uso de sus instalaciones.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Unidad Monterrey y Unidad Chihuahua, por facilitarme el uso de los equipos de análisis y sus instalaciones.

Al Sistema Integral de Monitoreo Ambiental (SIMA), especialmente a la M.C. Armandina Valdez y al Ing. Jaime de la Garza por facilitarnos los equipos de captación del material particulado y por el uso de las diferentes estaciones de monitoreo.

A mi esposo el Dr. Francisco Enrique Longoria Rodríguez por su aporte invaluable y apoyo a lo largo de esta investigación.

Quiero agradecer de manera muy especial al Dr. Mario Rafael González Quijada por todo el apoyo brindado, especialmente en la etapa del muestreo.

Al Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa, Dra. Margarita Sánchez Domínguez y el Dr. Villarreal por la asesoría brindada en esta investigación.

Al Comité Tutorial conformado por la Dra. Perla Elizondo, Dr. Jorge Luis Guzmán Mar y Dr. Karim Acuña Askar por sus valiosas aportaciones brindadas en la elaboración de este proyecto.

Quiero expresar también mis más sincero agradecimiento Al M.C. Cesar Leyva Pórras, L.Q.I. Aleyda Cavazos y al M.C. Gerardo Silva por su apoyo en los análisis de SEM-EDS, ICP-AES y XPS, respectivamente.

A mi querida madre Cruz María Hernández por su apoyo moral e incondicional a lo largo de toda mi vida.

A mi amado hijo Gabriel Alejandro Longoria González por ser mi fuente de motivación y por su paciencia y comprensión en el transcurso de esta etapa de mi vida.

A mi hermano Mario Rafael González Hernández por su apoyo incondicional.

Al Maestro José Nelson por toda la ayuda brindada en esta investigación.

DEDICATORIA

A mi hermoso hijo Gabriel Alejandro Longoria González

A mi esposo Francisco Enrique Longoria Rodríguez

A mis padres Cruz María Hernández y Mario Rafael González Quijada

A mi hermano Mario Rafael González Hernández

Al Maestro José Nelson

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	v
AGRADECIMIENTOS.....	vi
DEDICATORIA.....	viii
TABLA DE CONTENIDO.....	ix
LISTA DE TABLAS.....	xiii
LISTA DE FIGURAS.....	xviii
ACRÓNIMOS.....	xxvi
CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Introducción general.....	1
CAPÍTULO 2.....	4
ANTECEDENTES.....	4
2.1 Material Particulado Atmosférico.....	4
2.1.1 Características Generales.....	4
2.1.2.- Origen y Fuentes del Material Particulado Atmosférico.....	5
2.1.3 Procesos de formación del material particulado.....	8
2.1.4 Clasificación y distribución por tamaño.....	9
2.2 Composición química del material particulado.....	12
2.2.1 Composición Inorgánica.....	13
2.2.2 Composición Orgánica.....	20
2.3 Técnicas de caracterización.....	23
2.3.1 Generalidades.....	23
2.3.2 Instrumentos de medición y muestreo del MP.....	23
2.3.3 Técnicas analíticas de laboratorio.....	27
2.4 Efectos del material particulado.....	35
2.4.1 Efectos en la Salud del MP.....	35
2.4.2 Efectos del MP sobre el clima.....	37
2.4.3 Efecto del MP sobre los ecosistemas.....	39

2.4.4 Efecto del MP sobre los materiales estructurales.....	39
2.5 Adjudicación de fuentes de emisión de las partículas atmosféricas	40
2.6 Normativa legal sobre el material particulado.....	42
2.7 Problemática en el AMM respecto al material particulado	46
CAPÍTULO 3	52
HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	52
3.1 Hipótesis	52
3.2 Objetivo General.....	52
3.2.1 Objetivos específicos	52
CAPÍTULO 4.....	54
MATERIALES Y MÉTODOS.....	54
4.1 Muestreo del material particulado	54
4.1.1 Zonas de muestreo.....	54
4.1.2 Periodo de toma de muestras.....	55
4.1.3 Toma de muestras del material PST y PM _{2.5}	56
4.1.4 Reactivos y Equipos	57
4.2 Caracterización química y morfológica del MP	60
4.2.1 Caracterización morfológica del MP por SEM-EDS	60
4.2.2. Análisis de las fases cristalinas por DRX	61
4.2.3 Análisis de la composición elemental superficial por XPS	61
4.2.4 Análisis de la composición elemental por ICP-AES.....	62
4.3 Análisis de datos y adjudicación de fuentes de emisión.....	67
CAPÍTULO 5	68
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	68
5.1 Concentración del material particulado en el AMM	68
5.1.1 Concentraciones de PST y PM _{2.5} correspondientes a verano.....	68
5.1.2 Concentraciones de PST y PM _{2.5} en el AMM correspondientes al periodo de invierno y su comparación con las colectadas en el verano.....	74
5.2 Caracterización del MP por Difracción de Rayos X.....	82
5.2.1. Análisis de las muestras PST en Santa Catarina, San Nicolás y La Pastora en la época de verano	82

5.2.2	Análisis de las muestras PST y PM _{2.5} de la estación Obispado en la época de verano.....	90
5.2.3	Análisis de las muestras PST en Santa Catarina, San Nicolás y la Pastora en la época de invierno	95
5.2.4	Análisis del material PST y PM _{2.5} en el Obispado correspondiente al invierno	100
5.3	Análisis químico superficial del MP por la técnica XPS.....	104
5.3.1	Composición elemental superficial del MP correspondiente al periodo de verano.....	104
5.3.2	Especiación de algunos de los elementos más abundantes en el MP en la época de verano.....	107
5.3.3	Composición elemental superficial del MP correspondiente al periodo de invierno	115
5.3.4	Especiación de algunos de los elementos más abundantes en el MP del AMM en el período de invierno.....	117
5.4	Morfología y composición del MP por SEM-EDS.....	125
5.4.1	Mapeos generales de las muestras PST y PM _{2.5} por SEM-EDS correspondiente a la época de verano.....	125
5.4.2	Análisis puntual de las partículas atmosféricas del AMM en la época de verano.....	127
5.4.3	Mapeos generales de las muestras PST y PM _{2.5} del AMM por SEM-EDS correspondiente a invierno	141
5.4.4	Análisis puntual de las partículas atmosféricas del AMM en la época de invierno	144
5.5	Análisis de metales trazas en el MP por ICP-AES y sus posibles fuentes de emisión.....	158
5.5.1	Determinación de metales trazas en muestras PST y PM _{2.5} del AMM correspondiente a la época de verano.....	158
5.5.3	Determinación de metales traza en muestras PST y PM _{2.5} del AMM correspondiente a la época de invierno	168
5.5.4	Análisis estadístico y posibles fuentes de emisión de metales en el periodo de invierno.....	171
CAPÍTULO 6		177
CONCLUSIONES.....		177
BIBLIOGRAFÍA.....		181

APÉNDICES.....	202
A. Espectros de baja resolución XPS de las muestras obtenidas en las estaciones La Pastora, San Nicolás y Obispado durante el verano	203
B. Espectros de alta resolución de las señales de C_{1s} para las estaciones La Pastora, San Nicolás y Obispado durante el verano	206
C. Espectros de alta resolución de las señales de S_{2p} y N_{1s} para las estaciones La Pastora, San Nicolás y Obispado durante el verano.	207
D. Espectros de alta resolución de las señales del Ca_{2p} para las estaciones La Pastora, San Nicolás y Obispado durante el verano.	209
E. Espectros de baja resolución XPS de las muestras obtenidas en las estaciones La Pastora, San Nicolás y Obispado durante el invierno	210
F. Espectros de alta resolución de la señal del C_{1s} para las estaciones La Pastora, San Nicolás y Obispado durante el invierno.....	213
G. Espectros de alta resolución de las señales de S_{2p} y N_{1s} para las estaciones La Pastora, San Nicolás y Obispado durante el invierno.	214
H. Espectros de alta resolución de las señales del Ca_{2p} para las estaciones La Pastora, San Nicolás y Obispado durante el invierno.	216
I. Mapeos químicos realizados para muestras tomadas en la estación Obispado y San Nicolás.	217
J. Validación del Método Analítico	219
K. Concentraciones de los elementos analizados en cada una de las muestras PST y $PM_{2.5}$ colectadas en las cuatro estaciones de monitoreo durante el verano e invierno.	225

LISTA DE TABLAS

Tabla I. Composición química de las partículas ultrafinas, finas y gruesas. Fuente [29].	13
Tabla II. Valores límites permisibles para la concentración máxima de partículas suspendidas PST, PM ₁₀ y PM _{2.5} en el aire ambiente y la NOM regulatoria.	43
Tabla III. Historial de estándares nacionales de calidad del aire ambiente (NAAQS) de la USEPA, para material particulado durante el período 1971-2012. Fuente: [36].	44
Tabla IV. Valores límites permisibles para PM ₁₀ y PM _{2.5} de acuerdo a la Directiva 2008/50/CE de la Unión Europea. Fuente: [117].	45
Tabla V. Valores límites de concentraciones para PM ₁₀ y PM _{2.5} de las directivas de la OMS de 2005. Fuente: [118].	45
Tabla VI. Valores límites de concentraciones para As, Cd, Ni y Pb regulados por la Directiva 2004/107/CE de la Unión Europea. Fuente: [119].	46
Tabla VII. Estaciones del SIMA en el AMM. Fuente: [10].	48
Tabla VIII. Concentraciones de elementos en la evaluación de la linealidad del análisis por ICP-AES.	63
Tabla IX. Niveles de fortificación empleados para cada metal en la evaluación de la exactitud del método de análisis ICP-AES (ppm).	64
Tabla X. Longitudes de onda para el análisis de los diferentes elementos de interés en este estudio.	66
Tabla XI. Concentraciones promedio de PST y PM _{2.5} (µg/m ³) obtenidas en las cuatro estaciones de monitoreo durante el verano.	68

Tabla XII. Resumen estadístico de los parámetros meteorológicos registrados durante el verano.....	70
Tabla XIII. Concentraciones promedio de PST y PM _{2.5} (µg/m ³) obtenidas en las cuatro estaciones de monitoreo durante la época de invierno.....	74
Tabla XIV. Resumen estadístico de los parámetros meteorológicos registrados durante el invierno.	76
Tabla XV. Porcentajes promedio de las fases cristalinas detectadas en las PST de las estaciones Santa Catarina, San Nicolás y La Pastora (verano).	86
Tabla XVI. Porcentajes promedio de las fases cristalinas detectadas en las PST y PM _{2.5} colectadas en el obispado (verano).	92
Tabla XVII. Porcentajes promedio de las fases cristalinas detectadas en las PST y colectadas Santa Catarina, San Nicolás y La Pastora (invierno).	99
Tabla XVIII. Porcentajes promedio de las fases cristalinas detectadas en las PST y PM _{2.5} colectadas en el obispado (invierno).	102
Tabla XIX. Promedio de los porcentajes atómicos de los elementos mayoritarios en las cuatro estaciones y las relaciones O/C, N/C y S/C (verano).	105
Tabla XX. Promedio de los porcentajes de área de los contribuyentes a la señal del C _{1s} (verano).	109
Tabla XXI. Parámetros de ajuste FWHM para las deconvoluciones de cada componente de la señal del C _{1s} (verano).....	109
Tabla XXII. Promedios de los porcentajes de área de los contribuyentes a la señal del S _{2p} y N _{1s} en las cuatro estaciones (verano).	111

Tabla XXIII. Parámetros de ajuste FWHM para los contribuyentes de las señales del N_{1s} y S_{2p} (verano).	112
Tabla XXIV. Promedio de los porcentajes de área de los contribuyentes a la señal del Ca_{2p} en las cuatro estaciones (verano).....	114
Tabla XXV. Parámetros de ajuste FWHM para los contribuyentes de las señales del Ca_{2p} (verano).	114
Tabla XXVI. Promedio de los porcentajes atómicos de los elementos mayoritarios en las cuatro estaciones (invierno).	116
Tabla XXVII. Promedio de los porcentajes de área de los contribuyentes a la señal del C_{1s} en la época de invierno en las cuatro estaciones.	119
Tabla XXVIII. Parámetros de ajuste FWHM para los contribuyentes de las señales del C_{1s} (invierno).....	119
Tabla XXIX. Promedio de los porcentajes de área de los contribuyentes a las señales del S_{2p} y N_{1s} en las cuatro estaciones (invierno).....	122
Tabla XXX. Parámetros de ajuste FWHM para los contribuyentes de las señales del S_{2p} y N_{1s} (invierno).....	122
Tabla XXXI. Promedio de los porcentajes de área de los contribuyentes a las señales del Ca_{2p} (invierno).	124
Tabla XXXII. Parámetros de ajuste FWHM para los contribuyentes de las señales del Ca_{2p} (invierno).	124
Tabla XXXIII. Concentraciones promedio (ng/m^3) de los elementos analizados en muestras PST y $PM_{2.5}$ en las cuatro estaciones de monitoreo (verano).	158

Tabla XXXIV. Matriz de Correlación de Pearson para la concentración de metales traza (verano).	162
Tabla XXXV. Análisis de Componentes Principales de metales traza en las muestras colectadas en el AMM (verano).	163
Tabla XXXVI. Concentraciones promedio (ng/m^3) de los elementos analizados en muestras PST y $\text{PM}_{2.5}$ en las cuatro estaciones de monitoreo (invierno).	168
Tabla XXXVII. Matriz de Correlación de Pearson para la concentración de metales traza (invierno).	172
Tabla XXXVIII. Análisis de Componentes Principales de metales traza en las muestras colectadas en el AMM (invierno).	173
Tabla A I. Parámetros de ajuste de la curva de calibración para Cu, As, Cd, Pb, Ni, Mn, Fe, Zn y Cr. ($y = bx + a$) con sus respectivos intervalos de confianza.	219
Tabla A II. Precisión de la medida instrumental para el Cu, As, Cd, Pb, Ni, Mn, Fe, Zn y Cr expresada como DER ($n = 10$).	220
Tabla A III. Concentraciones de metales obtenidas para los blancos de reactivos y los filtros de fibra de vidrio empleados para el análisis del MP.	221
Tabla A IV. Límite de detección y cuantificación (ppm) del método analítico para la determinación de Cu, As, Cd, Pb, Ni, Fe, Zn y Cr por la técnica ICP-AES ($n = 10$).	222
Tabla A V. Resultados de las pruebas de recuperación para el análisis de metales en PST y $\text{PM}_{2.5}$ usando filtros de fibra de vidrio a dos niveles de concentración ($n = 6$).	223
Tabla A VI. Resultados de la repetibilidad (DER) obtenidos para el método analítico en el análisis de metales en el MP a dos niveles de concentración.	224

Tabla A VII. Concentraciones (ng/m^3) de los elementos analizados en muestras PST de la estación Santa Catarina durante los dos periodos.	225
Tabla A VIII. Concentraciones (ng/m^3) de los elementos analizados en muestras PST de la estación San Nicolás durante los dos periodos.....	226
Tabla A IX. Concentraciones (ng/m^3) de los elementos analizados en muestras PST de la estación Obispado durante los dos periodos.	227
Tabla A X. Concentraciones (ng/m^3) de los elementos analizados en muestras $\text{PM}_{2.5}$ de la estación Obispado durante los dos periodos.	228
Tabla A XI. Concentraciones (ng/m^3) de los elementos analizados en muestras PST de la estación La Pastora durante los dos periodos.....	229

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de las fuentes de material particulado de origen antropogénico. Fuente: [27]	8
Figura 2. Distribución del número de partículas en función del diámetro aerodinámico y su distribución de tamaño. Fuente: [37].	12
Figura 3. Algunos de los componentes de la materia inorgánica particulada y sus orígenes. Fuente: [45]	19
Figura 4. Proceso de formación de aerosoles orgánicos a partir de fuentes emisoras. Fuente: [70].	22
Figura 5. (a) Muestreadores de alto volumen para PST y (b) PM ₁₀	26
Figura 6. Ubicación de las estaciones del SIMA y Orografía del Área Metropolitana de Monterrey. Fuente: [123]	47
Figura 7. Vista general del AMM y ubicación de las estaciones de monitoreo del Sistema Integral de Monitoreo Ambiental (SIMA).	55
Figura 8. Muestreadores de alto volumen (a) Muestreador PST (b) Muestreador con cabezal para PM _{2.5}	57
Figura 9. (a) Espectrómetro ICP-AES marca Thermo Electron Corp. y (b) Horno de Microondas marca CEM Modelo MARS.	58
Figura 10. Microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-6010 Plus. ...	59
Figura 11.a) Difractómetro de rayos X PANalytical, modelo Empyrean y b) Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X Thermo Scientific.	60

Figura 12. (a) Filtro con material particulado colectado y (b) Tiras cortadas del filtro correspondientes al 10% del área total.....	65
Figura 13. Rosa de los vientos correspondientes a verano de las estaciones de monitoreo a) Obispado, b) La Pastora, c) San Nicolás y d) Santa Catarina.	71
Figura 14. Variación de las concentraciones de PST en las cuatro estaciones de monitoreo en función de las semanas de muestreo durante el verano.....	72
Figura 15. Evolución temporal de los niveles de $PM_{2.5}$ en la estación Obispado en la época de verano.	73
Figura 16. Variación temporal del material PST colectada en las cuatro estaciones correspondientes a invierno.....	75
Figura 17. Rosa de los vientos correspondientes a la época de invierno de las estaciones de monitoreo a) Obispado, b) La Pastora, c) San Nicolás y d) Santa Catarina.....	77
Figura 18. Evolución temporal de los niveles de $PM_{2.5}$ en la estación Obispado en la época de invierno.....	80
Figura 19. Patrones de difracción de las muestras PST colectadas en Santa Catarina (verano).	82
Figura 20. Patrones de difracción de las muestras PST colectadas en San Nicolás (verano).	83
Figura 21. Patrones de difracción de las muestras PST colectadas en La Pastora (verano).	83
Figura 22. Variación temporal de las fases cristalinas detectadas en las PST de las estaciones: (A) San Nicolás, (B) Santa Catarina y (C) La Pastora (verano).....	85

Figura 23. Patrones de difracción de las muestras PST colectadas en el Obispado (verano).	91
Figura 24. Patrones de difracción obtenidos para las muestras PM _{2.5} colectadas en el Obispado (verano).	91
Figura 25. Variación temporal de las fases cristalinas detectadas en el Obispado para las PST y PM _{2.5} (verano).	92
Figura 26. Patrones de difracción de las muestras colectadas en Santa Catarina (invierno).	95
Figura 27. Patrones de difracción de las muestras colectadas en San Nicolás (invierno).	96
Figura 28. Patrones de difracción de las muestras colectadas en La Pastora (invierno).	96
Figura 29. Variación temporal de las fases cristalinas detectadas en las PST de las estaciones Santa Catarina, San Nicolás y La Pastora (invierno).	98
Figura 30. Patrones de difracción de las muestras PST colectadas en el Obispado (invierno).	100
Figura 31. Patrones de difracción de las muestras PM _{2.5} colectado en el Obispado (invierno).	101
Figura 32. Variación temporal de las fases cristalinas detectadas en las PST y PM _{2.5} colectadas en la estación Obispado (invierno).	101
Figura 33. Espectros de baja resolución obtenidos para las muestras PST de la estación Santa Catarina (verano).	104
Figura 34. Espectro de alta resolución para la señal del C _{1s} correspondiente a una de las muestras de la estación Santa Catarina (verano).	108

Figura 35. Espectros de alta resolución para las señales (a) del S_{2p} y (b) del N_{1s} , correspondientes a una de las muestras de la estación Santa Catarina (verano).	111
Figura 36. Espectro de alta resolución para las señales del Ca_{2p} correspondiente a una de las muestras de la estación Santa Catarina (verano).	113
Figura 37. Espectros de baja resolución obtenidos para las muestras de la estación Santa Catarina en la época de invierno.	115
Figura 38. Espectros de alta resolución para la señal del C_{1s} correspondiente a muestras colectadas en Santa Catarina a) Verano y b) Invierno.	118
Figura 39. Espectros de alta resolución correspondientes a las señales de S_{2p} a) verano y b) invierno y para las señales del N_{1s} c) verano y d) invierno de muestras colectadas en Santa Catarina.	121
Figura 40. Espectros de alta resolución correspondientes a las señales de Ca_{2p} a) verano y b) invierno.	123
Figura 41. Mapeos químicos realizados para muestras PST colectadas en Santa Catarina.	126
Figura 42. Mapeos químicos realizados para muestras PST colectadas en La Pastora.	126
Figura 43. Mapeos químicos realizados para muestras $PM_{2.5}$ colectadas en el Obispado.	127
Figura 44. Micrografías de partículas ricas en C obtenidas en las diferentes estaciones.	128
Figura 45. Partículas ricas en C de forma esferoidal y de gran porosidad observadas en el MP colectado en el AMM.	130
Figura 46. Partículas ricas en Ca halladas en el MP del AMM.	131

Figura 47. Micrografías de partículas ricas en Si halladas en el material atmosférico del AMM.....	132
Figura 48. Micrografías de partículas ricas en Fe halladas en el material atmosférico del AMM.....	134
Figura 49. Micrografías de partículas ricas en Fe de origen antropogénico colectadas en el AMM.....	135
Figura 50. Micrografías de partículas ricas en Pb halladas en el material atmosférico del AMM y su composición elemental porcentual.	136
Figura 51. Micrografía de partícula rica en Pb hallada en el material atmosférico del AMM	137
Figura 52. Micrografía de partícula rica en Cu encontrada en el material atmosférico del AMM.....	138
Figura 53. Micrografía de partículas ricas en Zn colectada en el material atmosférico del AMM.....	140
Figura 54. Mapeos químicos realizados para muestras colectadas en Santa Catarina. Las partículas encerradas dentro de un círculo son de origen biológico.	141
Figura 55. Mapeos químicos realizados para muestras tomadas en San Nicolás.	142
Figura 56. Micrografías de partículas biogénicas observadas en invierno en las cuatro estaciones de monitoreo.....	143
Figura 57. Micrografías de las partículas ricas en C observadas en el MP colectado en el AMM.....	145
Figura 58. Micrografías de partículas ricas en Ca con morfologías de tipo prismáticas.	146

Figura 59. Micrografías de partículas ricas en Si de origen crustal colectadas en las cuatro estaciones de monitoreo.	148
Figura 60. Micrografías de partículas ricas en Si de origen antropogénico colectadas en las cuatro estaciones de monitoreo.	149
Figura 61. Micrografías de partículas ricas en Fe colectadas en el MP del AMM.	150
Figura 62. Micrografías de partículas ricas en Fe de origen crustal colectadas en el AMM.	151
Figura 63. Micrografías de partículas ricas en Pb con diferentes morfologías colectadas en el AMM.	152
Figura 64. Micrografías de partículas ricas en Cu colectadas en el MP del AMM.	154
Figura 65. Micrografías de partículas ricas en Cu con morfologías esféricas colectadas en el MP del AMM.	155
Figura 66. Micrografías de partículas ricas en Zn colectadas en el MP del AMM.	156
Figura A 1. Espectros de baja resolución (survey) de las muestras obtenidas en la estación La Pastora durante el verano.	203
Figura A 2. Espectros de baja resolución (survey) de las muestras obtenidas en la estación Obispado PST durante el verano.	204
Figura A 3. Espectros de baja resolución (survey) de las muestras obtenidas en la estación Obispado PM _{2.5} durante el verano.	204
Figura A 4. Espectros de baja resolución (survey) de las muestras obtenidas en la estación San Nicolás durante el verano.	205

Figura A 5. Espectros de alta resolución de la señal del C_{1s} correspondientes a las muestras de a) La Pastora b) San Nicolás c) Obispado PST y d) Obispado $PM_{2.5}$ durante el verano.	206
Figura A 6. Espectros de alta resolución de las señales del S_{2p} y N_{1s} de las muestras del Obispado PST (verano).....	207
Figura A 7. Espectros de alta resolución de las señales del S_{2p} y N_{1s} de las muestras del Obispado $PM_{2.5}$ (verano).....	207
Figura A 8. Espectros de alta resolución de las señales del S_{2p} y N_{1s} de las muestras de San Nicolás (verano).....	208
Figura A 9. Espectros de alta resolución de las señales del S_{2p} y N_{1s} de las muestras de La Pastora (verano)	208
Figura A 10. Espectro de alta resolución de la señal del Ca_{2p} correspondiente a muestras del Obispado a) PST y b) $PM_{2.5}$ (verano).....	209
Figura A 11. Espectro de alta resolución de la señal del Ca_{2p} correspondiente a muestras de a) La Pastora y b) San Nicolás (verano).....	209
Figura A 12. Espectros de baja resolución (survey) de las muestras obtenidas en La Pastora durante el invierno.....	210
Figura A 13. Espectros de baja resolución (survey) de las muestras obtenidas en el Obispado PST durante el invierno.	211
Figura A 14. Espectros de baja resolución (survey) de las muestras obtenidas en el Obispado $PM_{2.5}$ durante el invierno.	211
Figura A 15. Espectros de baja resolución (survey) de las muestras obtenidas en San Nicolás durante el invierno.	212

Figura A 16. Espectros de alta resolución de la señal del C_{1s} de las muestras obtenidas en a) La Pastora b) San Nicolás c) Obispado PST y d) Obispado $PM_{2.5}$ durante el invierno.	213
Figura A 17. Espectros de alta resolución de las señales del S_{2p} y N_{1s} de las muestras obtenidas en San Nicolás durante el invierno.	214
Figura A 18. Espectros de alta resolución de las señales de S_{2p} y N_{1s} de muestras obtenidas en el Obispado PST durante el invierno.....	214
Figura A 19. Espectros de alta resolución de las señales de S_{2p} y N_{1s} de muestras obtenidas en La Pastora durante el invierno.....	215
Figura A 20. Espectros de alta resolución de las señales del S_{2p} , N_{1s} de muestras obtenidas en el Obispado $PM_{2.5}$ durante el invierno.....	215
Figura A 21. Espectro de alta resolución de la señal del Ca_{2p} correspondiente a muestras del Obispado a) PST y b) $PM_{2.5}$ (invierno).	216
Figura A 22. Espectro de alta resolución de la señal del Ca_{2p} correspondiente a muestras de a) La Pastora y b) San Nicolás (invierno).	216
Figura A 23. Mapeos químicos realizados para muestras tomadas en la estación Obispado PST.....	217
Figura A 24. Mapeos químicos realizados para muestras tomadas en la estación San Nicolás.....	218
Figura A 25. Curva de calibración obtenida para el Cr en el rango de 0 - 2 ppm.....	220

ACRÓNIMOS

ACP	Análisis de componentes principales
AMM	Área Metropolitana de Monterrey
AES	Espectrómetro de emisión atómica
CIMAV	Centro de Investigación en Materiales Avanzados
CC	Carbono asociado a carbonatos
CE	Carbono elemental
CO	Carbono orgánico
CP	Correlación de Pearson
CP1	Componente Principal 1
CP2	Componente Principal 2
DRX	Difracción de rayos X
DER	Desviación estándar relativa
EDS	Espectrómetro de rayos X de energía dispersiva
FAAS	Espectrometría de absorción atómica de flama
FWHM	Full Width at Half Maximun
GFAAS	Espectroscopia de absorción atómica en horno de grafito
HI	Índice de riesgo
HQ	Coefficiente de riesgo calculado
IARC	International Agency for Research on Cancer
ICDD	International Center for Diffraction Data
ICP	Plasma de acoplamiento inductivo
ICP-AES	Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado Inductivamente

ICP-MS	Espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente
LOC	Límite de cuantificación
LOD	Límite de detección
MP	Material Particulado
NAAQS	Estándares nacionales de calidad del aire de la USEPA
NIST	National Institute of Standards and Technology
NOM	Norma Oficial Mexicana
LSD	Mínima diferencia significativa
OMS	Organización mundial de la salud
PAHs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
PM_{2.5}	Partículas con diámetro aerodinámico $\leq 2.5 \mu\text{m}$
PM₁₀	Partículas con diámetro aerodinámico $\leq 10 \mu\text{m}$
PMF	Factorización de la matriz positiva
PST	Partículas suspendidas totales
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SEM-EDS	Microscopía electrónica de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva
SIMA	Sistema integral de monitoreo ambiental
UE	Unión Europea
USEPA	Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción general

La alta contaminación atmosférica que actualmente se registra en las grandes ciudades, consecuencia del rápido crecimiento urbano e industrial, ha ocasionado una notable disminución en la calidad del aire, convirtiéndose en un serio problema mundial de salud pública ambiental que afecta, de manera directa e indirecta, tanto a los seres humanos como a los ecosistemas. Globalmente, según la Organización Mundial de la Salud (OMS), más de 3.7 millones de muertes anuales son atribuibles a la exposición al aire ambiente contaminado [1]. Entre los contaminantes de la atmósfera, el material particulado (MP) es el más complejo y el que más se asocia con eventos de mortalidad y morbilidad en la población, por esta razón en las últimas décadas se ha centrado el interés en su estudio.

El material particulado atmosférico engloba un conjunto de partículas sólidas y/o líquidas, suspendidas en el aire ambiente, de índole muy diversa y de una gran variabilidad en su composición química, así como en su tamaño, forma y origen. Este contaminante produce efectos, a corto y largo plazo, en la salud de las personas, los cuales dependen básicamente de dos parámetros: su granulometría (incluyendo la morfología) y su composición química. En relación al tamaño, las partículas con diámetros menores a $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}), llamadas partículas inhalables, pueden penetrar a la región traqueobronquial, pero solo aquella fracción, con diámetro menor a $2.5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$), denominadas partículas respirables, pueden alcanzar la cavidad alveolar pulmonar, y por consecuencia causar mayores afecciones [2]. Respecto a su composición química, diversos estudios indican que el mayor daño a la salud es causado por las partículas de carbono elemental (CE) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs, por sus siglas en inglés); así como sulfatos y nitratos de metales pesados como Pb, Fe, Zn, Cd, Ni y As [3,4].

Además de sus efectos sobre la salud, el MP también impacta los ecosistemas terrestres y acuáticos y tiene efectos importantes en los cambios del sistema climático [5], en la reducción de la visibilidad atmosférica [6] y en la degradación de las superficies de edificios y monumentos [7].

Las partículas son emitidas a la atmósfera por fuentes muy diversas, las cuales pueden ser de origen natural, como por ejemplo: erupciones volcánicas, polvo arrastrado por el viento, incendios, polen, aerosoles marinos, etc.; o por fuentes antropogénicas como: procesos de combustión, emisiones en procesos extractivos e industriales, canteras, tráfico vehicular, fábricas cementeras, quema de biomasa, entre otras [8]. Como resultado de esta diversidad de fuentes, el material particulado es una mezcla compleja de compuestos, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica [9].

Lo antes expuesto conlleva implícito que el MP genera un problema de contaminación que pone en riesgo a la salud de la población expuesta a él. Este riesgo es mayor en las grandes urbes industriales, como es el caso del Área Metropolitana de Monterrey (AMM), zona altamente poblada e industrializada ubicada en la región Centro –Oeste del Estado Nuevo León, México, donde la problemática de la contaminación atmosférica ha mostrado una tendencia histórica ascendente, en proporción directa al crecimiento industrial y poblacional de la zona [10].

El AMM concentra actualmente a 4.4 millones de habitantes [11], más de 200 grupos industriales (cemento, acero, vidrio, cerámica, textil, petroquímica, entre otros) y miles de medianas y pequeñas factorías; además, cuenta con una flota vehicular de aproximadamente 2 millones de unidades, de las cuales el 23% utiliza diésel como combustible [11]. Aunado a lo anterior está el hecho de que el AMM se encuentra rodeada de sistemas montañosos (Sierra Madre Oriental, Cerro de la Silla, Cerro de las Mitras y el Cerro del Topo Chico) que actúan como una barrera física natural para la circulación del viento, lo cual promueve la acumulación de contaminantes atmosféricos en la zona. La combinación de todos estos factores ha ocasionado que esta Metrópolis sea considerada como la más contaminada de México [12].

En el reporte publicado por Clean Air Institute en el 2012 [13] se establece que Monterrey es una de las ciudades más contaminadas de América Latina. Los elevados niveles de contaminación registrados representan un alto riesgo a la salud de la población, en especial a los grupos vulnerables como son los ancianos, niños y enfermos con padecimientos crónicos. Este riesgo a la salud se incrementa, si se considera que el acelerado crecimiento poblacional ha conllevado a que muchas de las grandes y medianas industrias estén inmersas dentro del perímetro del AMM, rodeadas de desarrollos urbanísticos.

Son pocas las investigaciones realizadas sobre la composición química del MP en el aire ambiente del AMM [14,15,16]; además, se carece de estudios que revelen información sobre la composición elemental superficial de este material, las fases cristalinas presentes, la morfología y tamaño de las partículas que permitan conocer más ampliamente su naturaleza. La carencia de todas estas informaciones ha motivado la realización del presente estudio, donde se ha planteado caracterizar química y morfológicamente al material particulado atmosférico del AMM así como determinar las posibles fuentes de emisión de los metales que lo componen.

En esta investigación se aprovecharon las ventajas que ofrecen algunas técnicas analíticas como la Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) y la Microscopía electrónica de Barrido, acoplado con detector de energía dispersiva (SEM-EDS) para caracterizar a las Partículas Suspendidas Totales (PST) y a las PM_{2.5} del AMM. Adicionalmente se infirieron las posibles fuentes de emisión de metales, combinando algunas herramientas estadísticas como la correlación de Pearson (CP) y el Análisis de Componentes Principales (ACP) con la caracterización morfológica del MP, realizada mediante SEM-EDS.

Lo anterior se realizó en aras de aportar información que sea de utilidad para los entes gubernamentales relacionados a la problemática de contaminación atmosférica en el estado de Nuevo León, de tal forma que se puedan implementar medidas adecuadas para mejorar la calidad del aire en el AMM.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Material Particulado Atmosférico

2.1.1 Características Generales

El material particulado atmosférico es una mezcla compleja de partículas sólidas y/o líquidas suspendidas en el aire, el cual contiene una amplia variedad de componentes inorgánicos y orgánicos con características químicas y físicas muy diversas, determinadas por los mecanismos de su génesis [17, 18]. Aunque a veces se utiliza el término aerosol atmosférico como sinónimo del material particulado, esta definición no es rigurosamente exacta, puesto que los aerosoles incluyen tanto a las partículas como a la masa del gas que las contiene [19].

Estas partículas son generadas por una amplia variedad de fuentes tanto naturales (biogénicas) como productos de la actividad del ser humano (antropogénicas), presentando una gran diversidad de forma y tamaño, con diámetros aerodinámicos que oscilan entre $0.001 \mu\text{m}$ y $100 \mu\text{m}$. Su formación también es variable, ya que algunas son emitidas a la atmósfera directamente en forma de sólidos o líquidos (partículas primarias) y otras pueden formarse como producto de reacciones químicas atmosféricas (partículas secundarias).

Las partículas pueden variar su tamaño y composición por acción de varios fenómenos como la condensación, la evaporación, la coagulación o a través de las colisiones entre ellas debido al movimiento browniano y fuerzas gravitacionales o eléctricas.

El tiempo de permanencia del material particulado en el aire ambiente está influenciado por varios factores como son:

- a) Su morfología, densidad y tamaño: Las partículas de mayor densidad y tamaño permanecen en el aire por menos tiempo (partículas sedimentables) que las más finas (partículas suspendibles).

- b) La dinámica atmosférica: Las variables meteorológicas como la presión atmosférica, la velocidad y dirección del viento, la temperatura, la humedad relativa, etc., tanto local como regional influyen en su distribución espacial, afectando los niveles de concentración másica de las partículas en los periodos diurnos y nocturnos y entre las estaciones del año; así como determinan el transporte del material particulado desde su fuente de emisión hasta distancias relativamente lejanas de su punto de origen.
- c) La deposición: El material particulado durante su estadía en el aire participa en los procesos físicos y químicos de la atmósfera, pero finalmente llega a la superficie por dos vías: Por deposición húmeda como consecuencia del arrastre por las precipitaciones, el rocío, etc., o por la deposición seca producida principalmente por el transporte convectivo, por colisiones entre partículas y por procesos de difusión y adhesión a la superficie. Generalmente este último tipo de deposición es el que más afecta la calidad del aire local y a la salud, así como también a las edificaciones y monumentos públicos.

Las partículas depositadas en la superficie terrestre actúan sobre los materiales, modificando sus propiedades y causando deterioros, además alteran los ecosistemas acuáticos, los suelos y la vegetación; teniendo un impacto determinante en la salud humana.

En la atmósfera, las partículas dispersan y absorben la radiación solar, afectando el balance energético de la tierra, al ciclo hidrológico y a la circulación atmosférica [20].

Por todo lo expuesto anteriormente el material particulado es considerado un contaminante atmosférico, existiendo normativas a nivel nacional e internacional para controlar su emisión y contrarrestar sus efectos adversos en la salud.

2.1.2.- Origen y Fuentes del Material Particulado Atmosférico

El material particulado es emitido a la atmósfera por una gran variedad de fuentes, en función de las cuales varían sus propiedades físicas y su composición química. Estas

fuentes pueden ser de origen natural o producto de la actividad humana (antropogénicas).

2.1.2.1 Fuentes Naturales

Estas fuentes comprenden todas aquellas que generan partículas que son emitidas a la atmósfera por los fenómenos y procesos de la naturaleza, tales como: erupciones volcánicas, actividades oceánica y sísmica, resuspensión de suelos, emisiones biogénicas, quema de biomasa, acción erosiva eólica, partículas provenientes de la degradación de compuestos emitidos por la vegetación, entre otras.

Es significativa a nivel global la cantidad de partículas emitidas por fuentes naturales, siendo la contribución de la materia mineral (polvo mineral) y de los aerosoles marinos las de mayor importancia en relación al volumen total de partículas en la atmósfera a escala mundial. De acuerdo a Puigcerver y Carrascal (2008) [21]; las partículas minerales de origen natural constituyen el 44% de las emisiones globales del aerosol atmosférico en cuanto a masa [22]. Estas partículas se originan debido a la acción de los vientos sobre la superficie terrestre, siendo mayor la emisión en regiones áridas o semiáridas. Se estiman las emisiones de polvos minerales en 1000-5000 millones de tn/año a nivel mundial [22], de las cuales la mayor parte es atribuible a los desiertos, siendo el de Sáhara la fuente principal, el cual dispersa polvo mineral hacía el mar Mediterráneo y el Caribe y alcanza regiones de los continentes Americano y Europeo.

Las tormentas de polvo son importantes contribuyentes a los niveles ambientales de material particulado en muchas zonas del mundo, en especial en las áreas próximas a desiertos. En investigaciones realizadas en dos sitios de la República de Kirguistan en el Asia Central (Lydar y Bishkek), Miller Schulze *et al.* (2015) [23] determinaron que óxidos del polvo mineral provenientes del desierto de Taklimakán al oeste de China eran los contribuyentes más significativos, en cuanto a masa, del material particulado PM_{10} y $PM_{2.5}$ en las dos áreas de estudio, situadas a gran distancia del mencionado desierto.

El aerosol marino representa el segundo tipo de partículas con mayor importancia en cuanto al volumen total de emisiones a escala global (38%) [22]. Se forman cuando el viento impacta la superficie de los océanos y se producen las olas, formándose pequeñas burbujas que descargan al aire partículas que se proyectan a altísimas velocidades y se

incorporan a la masa de aire circundante, compuestas principalmente de NaCl, aunque también contiene otras sales en forma de cloruros, bromuros, sulfatos (MgCl_2 , MgSO_4 , NaBr, K_2SO_4 , NaSO_4 , etc) en la misma relación presente en el agua de los océanos [24]; además se pueden encontrar en estas partículas residuos de fitoplancton y de algas, los cuales producen sulfuro de dimetilo, compuesto de azufre altamente volátil, precursor de sulfatos en la atmósfera, con un papel muy importante en la microfísica de las nubes y por ende influyente en el clima terrestre [25]. Por su composición química los aerosoles marinos tienen un efecto determinante en la magnitud de la corrosión atmosférica en los materiales de las localidades próximas a las costas [26].

2.1.2.2 Fuentes Antropogénicas

Las fuentes de origen antrópico incluyen todas aquellas que emiten partículas a la atmósfera causadas directa o indirectamente por la actividad humana, por lo cual son muy diversas, encontrándose mayoritariamente en zonas urbanas e industriales.

Allen D. (2002) [27] agrupa las fuentes antropogénicas primarias en tres categorías:

- a) **Fuentes Estacionarias o puntuales:** Comprenden toda instalación o actividad establecida en un solo lugar o área, que desarrolle operaciones o procesos industriales, comerciales y/o de servicios que generen partículas a la atmósfera. Entre las cuales se tienen: fuentes de producción de energía como centrales eléctricas, refinerías petroleras, complejos petroquímicos; fábricas cementeras, canteras, industrias químicas, industrias metalúrgicas, etc.
- b) **Fuentes de área:** Incluyen una serie de pequeñas fuentes dispersas, que por el volumen de sus emisiones no pueden ser consideradas como puntuales. Entre ellas se pueden mencionar: actividades domésticas de quema de madera u otros materiales, labores agrícolas y de pastoreo de ganado, polvos de demolición y erosión del pavimento, actividad de construcción de edificaciones, etc.
- c) **Fuentes Móviles:** Estas abarcan las diversas formas de transporte automotor: automóviles, camiones, aviones y transporte marítimo. En las zonas urbanas el tráfico vehicular (especialmente de unidades que operan con diésel) es la principal

fuente de emisión de partículas al aire ambiente, las cuales proceden tanto de los motores de los vehículos como de los frenos, neumáticos y de la erosión del pavimento.

En la Figura 1 se puede apreciar un diagrama que muestra la clasificación de las fuentes del material particulado de origen antropogénico.

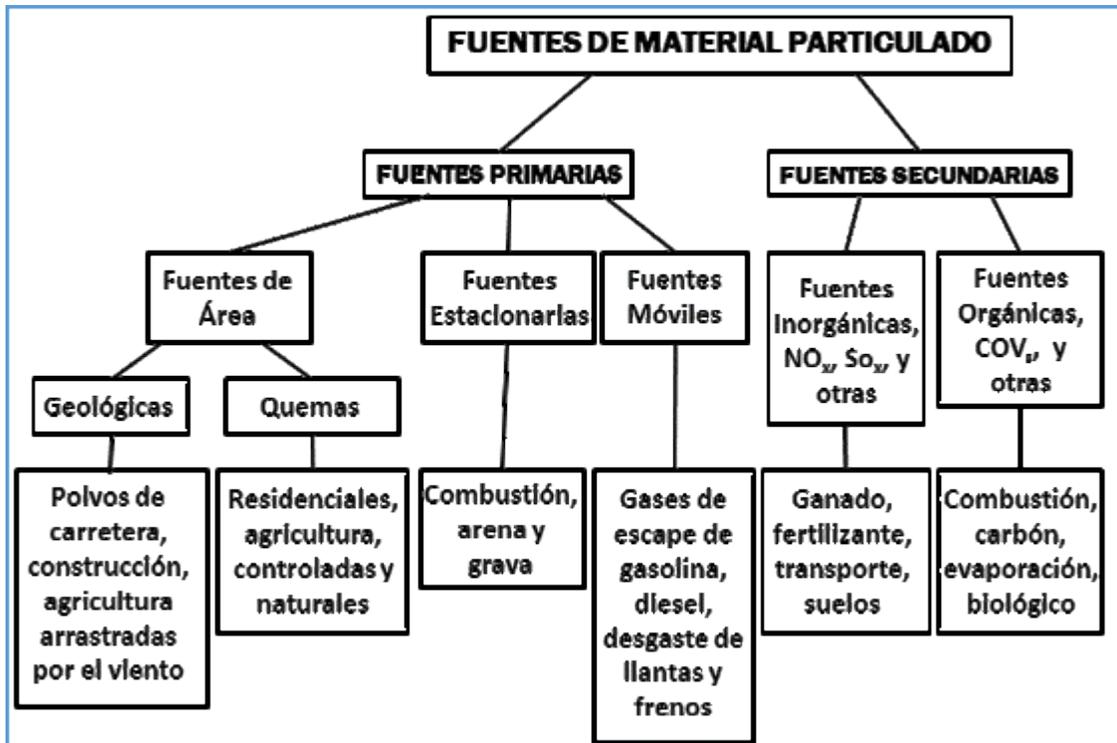


Figura 1. Clasificación de las fuentes de material particulado de origen antropogénico. Fuente: [27]

2.1.3 Procesos de formación del material particulado

Según su proceso de formación el material particulado, tanto de origen natural como antropogénico, se puede clasificar en partículas primarias y secundarias:

i) Partículas Primarias: Son aquellas que se emiten directamente a la atmósfera desde su fuente de origen, sin sufrir ninguna transformación en su composición química y física. Por lo general, se trata de partículas sólidas, gruesas; aunque las hay también finas como algunas provenientes de los procesos de combustión y de las actividades metalúrgicas.

ii) Partículas Secundarias: Son las que se originan como producto de transformaciones químicas atmosféricas a partir de precursores gaseosos, mediante formación de núcleos de condensación (nucleación). La nucleación atmosférica que conduce a la formación de partículas puede ser homogénea cuando en el proceso intervienen sólo los gases precursores y sus productos gaseosos. En este caso, de acuerdo a Figueruelo y Marino (2004) [28], los vapores se condensan sobre embriones formados por moléculas del mismo vapor, a determinadas condiciones de presión, temperatura y humedad relativa requerida para ello (se favorece por descensos en la temperatura e/o incremento de la humedad relativa y depende de la concentración del gas precursor). Estas moléculas se asocian formando agregados, los cuales por coagulación, que es propiciada por las colisiones entre ellas, van formando aglomerados más grandes que conducen a partículas de diversos tamaños. Por otra parte, la nucleación también puede ser heterogénea cuando la condensación ocurre sobre la superficie de una partícula líquida o sólida ya existente, involucrando una reacción química entre fases diferentes. En ambos procesos de nucleación aumenta la masa de partículas por unidad de volumen. Solo a sobresaturaciones muy altas es apreciable la formación homogénea de partículas, pues la presencia de contaminantes en el aire favorece a la nucleación heterogénea, por lo cual esta última ocurre en mayor proporción.

Los principales gases precursores de partículas secundarias son el dióxido de azufre (SO_2), los óxidos de nitrógeno de orígenes naturales o antropogénicos, los compuestos orgánicos volátiles (COV) y el amoníaco (NH_3) [29].

2.1.4 Clasificación y distribución por tamaño

Tanto el tamaño como la forma del material particulado atmosférico son muy variados. Su tamaño oscila entre $0,001 \mu\text{m}$ y $100 \mu\text{m}$. Respecto a su morfología las partículas pueden adoptar diversidad de formas; las hay esféricas, cúbicas, de formas elípticas, poligonales y de formas irregulares. Por esta razón no es posible caracterizarlas con una sola dimensión geométrica real y, en consecuencia, se utiliza el diámetro aerodinámico como indicador referencial para expresar su tamaño. Este parámetro se hace corresponder

al diámetro de una partícula esférica uniforme de densidad equivalente que alcanza la misma velocidad terminal de sedimentación que la partícula de interés [30, 31, 32].

La clasificación del material particulado atmosférico por tamaño, en cierto modo está en función del objeto de estudio de este material. Así, en ciencias atmosféricas son clasificadas en dos categorías: finas y gruesas. Se designan como partículas finas aquellas cuyos diámetros aerodinámicos son inferiores a $1\mu\text{m}$ ($< 1\mu\text{m}$); subdividiéndose éstas en nanopartículas ($<0,05\mu\text{m}$) y partículas ultrafinas con diámetros $<0,1\mu\text{m}$; mientras que se clasifican como partículas gruesas, aquellas que tienen diámetros aerodinámicos superiores a $1\mu\text{m}$ ($>1\mu\text{m}$). Sin embargo, desde el punto de vista de las ciencias de la salud, en los estudios epidemiológicos, se consideran como partículas finas las que poseen un diámetro aerodinámico igual o inferior a $2.5\mu\text{m}$, las cuales son llamadas partículas respirables, y como gruesas las que tienen un diámetro mayor a $2.5\mu\text{m}$, considerando a las comprendidas entre 2.5 y $10\mu\text{m}$ de diámetro como partículas inhalables [33, 34].

En los estudios de polución atmosférica, para los fines de monitoreo ambiental, las partículas son clasificadas como: a) Partículas suspendidas totales (PST) con diámetros aerodinámicos $\leq 100\mu\text{m}$, b) Partículas PM_{10} de diámetros $\leq 10\mu\text{m}$ c) Partículas $\text{PM}_{2.5}$ cuyos diámetros son $\leq 2.5\mu\text{m}$ y d) Partículas PM_1 de diámetro $\leq 1\mu\text{m}$ [35, 36]. Para los estudios de la granulometría del material particulado atmosférico resulta de interés la distribución del tamaño de las partículas, que permite agruparlas en poblaciones de determinados rangos de diámetros aerodinámicos. Un tamaño representativo de una población se representa como moda (tamaño correspondiente a la frecuencia más alta de partículas). Warneck (1988); USEPA (1996); Seinfeld y Panding (1998), citados por Viana (2003) [37], coinciden en señalar cuatro modas principales de distribución de tamaño del material particulado en la atmósfera, las cuales están relacionadas con su mecanismo de formación: a) Nucleación b) Aitken, c) Acumulación y d) Moda gruesa.

- a) Moda de nucleación ($<0.02\mu\text{m}$): Son partículas ultrafinas de diámetro aerodinámico inferior a 20 nm . Su formación es típicamente secundaria, atribuida a precursores como H_2SO_4 , NH_3 y vapor de agua. Puicerver y Carrascal (2008) [21] informan que la vida media de estas partículas en la atmósfera es del orden de horas, ya que coagulan rápidamente con otras partículas o incrementan de

tamaño por condensación, convirtiéndose en partículas del rango de la moda Aitken.

- b) Moda Aitken (0.02 – 0.1 μ m): En esta moda se incluyen las partículas con diámetros aerodinámicos comprendidos entre 0.02 y 0.1 μ m. Pueden ser de origen primario (natural o antropogénico) o secundario (provenientes de partículas de la moda de nucleación). Las partículas de carbono de origen primario (hollín) formadas por procesos de combustión, principalmente en motores diésel, se agrupan dentro de esta moda. Estas partículas de carbono suelen presentar diámetros aerodinámicos de 100 nm [38].
- c) Moda de acumulación (0.1-1 μ m): Esta moda agrupa las partículas con diámetros aerodinámicos dentro del rango de 0.1 hasta 1 μ m, mostrando un máximo, en cuanto a número de partículas entre 0.15 y 0.25 μ m. Birmili *et al.* (2001) y Hussein *et al.* (2005), citados por Fernández (2012) [39], indican que es en este rango donde se concentra una importante proporción de la masa de las partículas < 10 μ m (40-70%) y la mayor proporción ($\geq 70\%$) de la masa de partículas inferiores a 2.5 μ m y a 1 μ m. Aunque algunas emisiones de origen primario pueden contribuir a la masa de las partículas de esta moda, la contribución principal proviene de procesos de condensación o por reacciones sobre la superficie de partículas pre-existentes de la moda Aitken y mediante procesos de coagulación entre partículas, considerando que es en la moda de acumulación donde la superficie del aerosol es máxima [40].
- d) Moda gruesa (> 1 μ m): En esta moda se incluyen a las partículas que tienen diámetros aerodinámicos mayores a 1 μ m. En calidad del aire y epidemiología esta moda comprende las partículas con diámetros mayores a 2.5 μ m (> 2.5 μ m). Aunque algunas partículas secundarias (formadas por la condensación o la reacción de gases sobre partículas existentes) pueden contribuir a la masa de partículas de la moda gruesa, la mayor parte de las partículas agrupadas en esta moda son de origen primario, formadas por procesos mecánicos, tales como la erosión de la superficie terrestre (polvo mineral), por formación de aerosoles marinos o asociadas a procesos de combustión (partículas carbonosas) y a restos de vegetales [41].

En la Figura 2 se ilustra el número de partículas atmosféricas en función del diámetro aerodinámico y su distribución de tamaño.

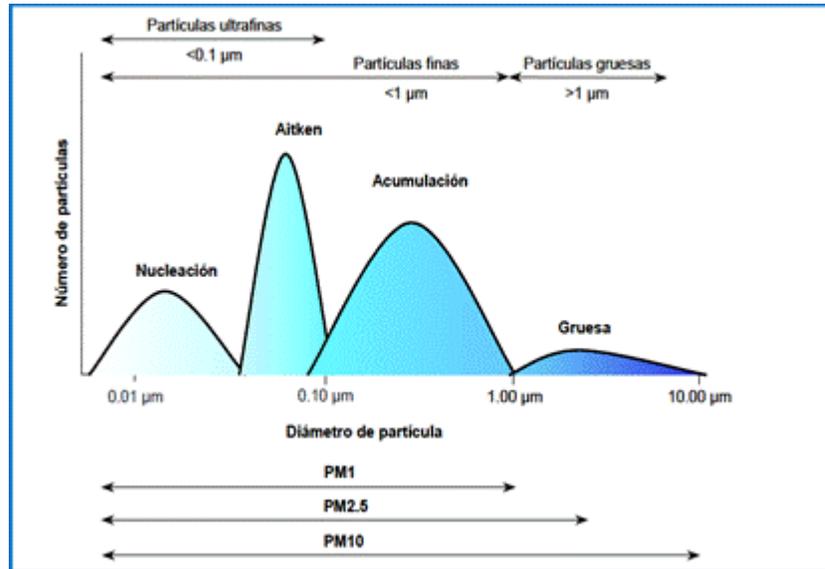


Figura 2. Distribución del número de partículas en función del diámetro aerodinámico y su distribución de tamaño. Fuente: [37].

2.2 Composición química del material particulado

La composición química del material particulado en la atmósfera es muy diversa y depende de sus fuentes de emisión y del mecanismo de formación de las partículas. Las partículas grandes (PM_{10}) contienen principalmente materiales de la corteza terrestre y se originan, por lo general, por desintegración de otras mayores, también pueden contener material biológico como polen, esporas, virus o bacterias o provenir de la combustión incompleta de combustibles fósiles. Las $PM_{2.5}$ están formadas primordialmente por gases condensados y por material presente de la combustión, una gran proporción de esta fracción son secundarias. Las partículas ultrafinas $PM_{0.1}$ son generadas directamente por combustión y actividad fotoquímica. Numerosos autores [23, 42, 43, 44] reportan la presencia de una gran cantidad de sustancias químicas en el material particulado

atmosférico. Por la naturaleza de las sustancias que contiene, la composición química del material particulado se puede dividir en dos fracciones: inorgánica y orgánica. En la Tabla I se muestra la composición química de las partículas ultrafinas, finas y gruesas.

Tabla I. Composición química de las partículas ultrafinas, finas y gruesas. Fuente: [29]

Tipo de Partículas			
	Ultrafinas (PM _{0.1})	Finas (≤ PM _{2.5})	Gruesas (PM _{2.5} - PM ₁₀)
Composición	Sulfato	Sulfato, nitrato, amonio, iones de hidrógeno	Nitratos, cloruros, sulfatos de reacciones de HNO ₃ , HCl y SO ₂ con partículas gruesas
	Carbón elemental	Carbón elemental	Óxidos de elementos de la corteza terrestre (Si, Al, Ti, Fe)
	Compuestos metálicos	Gran variedad de compuestos orgánicos	CaCO ₃ , CaSO ₄ , NaCl, sal marina
	Compuestos orgánicos con baja saturación de presión de vapor a temperatura ambiente	Metales: compuestos de Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, etc.	Bacterias, polen, moho, esporas de hongos, detritos de plantas y animales
		Agua ligada a las partículas Bacterias y virus	

2.2.1 Composición Inorgánica

Entre los constituyentes inorgánicos del particulado atmosférico se encuentran sales y óxidos minerales (material cristal del polvo mineral), sales de aerosoles marinos, sulfatos, nitratos y metales [28, 45].

2.2.1.1 Sales y óxidos minerales

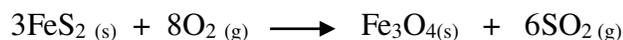
Estas sustancias son emitidas a la atmósfera principalmente de fuentes de origen primario como son el polvo mineral producido por la acción del viento sobre los suelos y en los aerosoles marinos formados en los océanos.

El polvo mineral contiene partículas características del suelo donde se origina, por lo que su composición puede variar de una región a otra; pero por lo general contiene: Calcita

(CaCO₃), cuarzo (SiO₂), dolomita [Ca,Mg(CO₃)₂], arcillas como caolinita [Al₂Si₂O₅(OH)₄], feldespatos [KAlSi₃O₈; (Na, Ca)(AlSi)₄O₈], óxidos de hierro (Fe₂O₃) entre otros compuestos [46]. Díaz-Hernández *et al.* (2011) [47] reportaron la presencia de minerales de cuarzo, dolomita, calcita, micas, caolinita, sulfatos, feldespatos en el material particulado suspendido en el aire recolectado en la Península Ibérica.

Los aerosoles marinos formados por la acción del viento sobre la superficie de los mares aportan a la atmósfera sales de NaCl, MgCl₂, NaBr, KCl, etc., siendo las más abundantes las de NaCl; en áreas contaminadas estas partículas al reaccionar con gases precursores como SO₂, NO_x originan aerosoles secundarios de carácter ácidos al formar sulfatos y nitratos de sodio. Lewandowska y Falkowska (2013) [48], investigaron la composición de aerosoles marinos en el sureste Báltico, reportando que en zonas costeras y en el mar abierto los aerosoles contenían compuestos de nitrógeno y azufre, los cuales incrementaron su acidez. Esa situación se intensificó durante los meses fríos del año cuando las emisiones de combustibles fósiles eran más altas.

Aunque la mayor parte de las emisiones de materia mineral a la atmósfera son de origen natural, también en las áreas urbanas e industriales son relevantes las que provienen de actividades antropogénicas, como la construcción, la minería, industrias metalúrgicas, canteras, la resuspensión de suelos y pavimentos por tránsito vehicular, los procesos de combustión etc. Una porción significativa de la materia particulada mineral está en forma de óxidos metálicos, producidos durante la quema de combustibles fósiles que contienen metales. Así, por ejemplo, el óxido férrico se forma durante la combustión del carbón que contiene pirita (FeS₂) [45].



Parte del carbonato de calcio presente en las cenizas del carbón se emiten a través de las chimeneas como óxido de calcio.



2.2.1.2 Compuestos de azufre

Los compuestos de azufre presentes en el material particulado atmosférico son, en su mayoría, sulfatos secundarios, formados como resultado de la oxidación de precursores sulfurados gaseosos en la atmósfera, principalmente dióxido de azufre (SO_2). En efecto, más del 90% del sulfato en los aerosoles se origina a partir de la oxidación en fase líquida del SO_2 en las nubes [37, 49]. No obstante, también se pueden encontrar en MP sulfatos de origen primario provenientes de fuentes naturales, como yacimientos de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y de fuentes antropogénicas, generados por procesos industriales como, por ejemplo, la fabricación de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y la producción de derivados del yeso.

Las fuentes naturales de SO_2 son esencialmente las emisiones volcánicas que arrojan grandes cantidades de este gas a la atmósfera y las emisiones biogénicas que generan H_2S (ácido sulfhídrico), por la acción de microorganismos anaeróbicos, y $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (dimetilsulfuro) emitido en la superficie de los océanos por organismos microscópicos marinos. Estos dos gases de origen biogénico, por diversas reacciones en la atmósfera, se convierten en SO_2 , el cual en última instancia es oxidado a sulfato. La generación antropogénica de SO_2 más importante son los procesos de combustión de combustibles fósiles con alto contenido de azufre, como el carbón y el fuel-oil en centrales térmicas, complejos industriales y en vehículos automotores que funcionan con diésel.

Independientemente de la fuente que lo emita, el SO_2 en la atmósfera puede reaccionar fotoquímicamente, de varias maneras, con especies oxidantes como HO^\cdot , HOO^\cdot , O , O_3 , NO_3 , N_2O_5 , ROO^\cdot , las cuales lo oxidan a H_2SO_4 , con una velocidad que puede alcanzar el 5-10% por hora. Esas reacciones se facilitan en fase líquida, lo cual involucra el transporte del SO_2 y del oxidante a las gotas de agua suspendidas en la atmósfera [45].

La diversidad de reacciones fotoquímicas atmosféricas en las que participa el SO_2 determina que los iones SO_4^{2-} abundan en el material particulado atmosférico. Investigaciones realizadas por varios autores [44, 50, 51, 52, 53] demuestran que los iones

SO₄²⁻ son constituyentes importantes de partículas PM₁₀ y PM_{2.5} del aire ambiente en áreas, tanto urbanas como rurales, de varias partes del mundo.

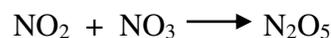
2.2.1.3 Compuestos de nitrógeno

Los compuestos de nitrógeno que se encuentran, mayoritariamente, en el material particulado atmosférico son sales de los iones NO₃⁻ y NH₄⁺, producidas en las reacciones fotoquímicas de precursores nitrogenados gaseosos en la atmósfera, de lo cual se infiere que sus orígenes son, por lo general, secundarios. Son partículas pequeñas, de diámetro aerodinámico < 1 μm, por lo que principalmente son incluidas en la moda de acumulación [54].

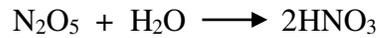
Los gases de nitrógeno, precursores de los nitratos en los aerosoles, pueden provenir de fuentes naturales o antrópicas. Los emitidos por las naturales proceden, en su mayoría, de la nitrificación de los suelos (N₂O), los incendios forestales (NO₂ y NO), las descargas eléctricas atmosféricas (NO) y de las emisiones biogénicas (NH₃), mientras que los de procedencia antropogénica se emiten a la atmósfera, en su mayoría, por la quema de combustibles fósiles (NO_x), tanto de fuentes estacionarias, como centrales termoeléctricas, industrias cerámicas, etc., como de fuentes móviles, principalmente los vehículos automotores [34].

Entre los gases precursores de nitratos se encuentran NO, NO₂, N₂O (los cuales se reciclan fotoquímicamente entre ellos en la atmósfera) y el NH₃. Las reacciones fotoquímicas atmosféricas convierten a estos gases en HNO₃ y en nitratos inorgánicos y orgánicos [45].

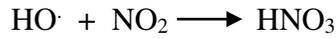
El NO₂ es una especie muy reactiva de vida media muy corta. En la atmósfera se fotodisocia dando lugar a una serie de reacciones atmosféricas, algunas de las cuales son:



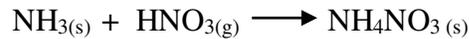
el N₂O₅ en las gotas de agua suspendidas produce HNO₃



Este ácido en la atmósfera también se forma por la reacción:

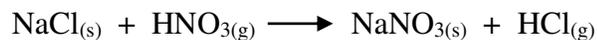


el ácido nítrico atmosférico puede reaccionar con el amoníaco para producir partículas de nitrato de amonio [55].



Schaap *et al.* (2004) [56] refiere que el nitrato amónico (NH_4NO_3) es inestable termodinámicamente y se volatiliza a temperaturas entre 20 y 25 °C, por lo que a temperaturas superiores a 25 °C se convierte totalmente en HNO_3 y NH_3 . Esta volatilización puede ocurrir tanto en la atmósfera como en el filtro donde se toman las muestras del material particulado. Por esta razón la existencia del NH_4NO_3 en el material particulado atmosférico es marcadamente estacional, siendo sus cantidades mayores en el invierno y mínimas en el verano.

El HNO_3 formado en la atmósfera también puede condensarse sobre aerosoles pre-existentes de NaCl o de cal particulada (CaCO_3), produciendo nitratos de sodio y calcio, respectivamente, mediante reacciones heterogéneas:



De tal modo, que en medios ácidos y en presencia de los iones Na^+ y Ca^{2+} , el nitrato se encuentra formando NaNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

De lo antes expuesto se puede deducir que en el material particulado atmosférico los nitratos se encuentran, principalmente, como nitrato amónico en el invierno y como nitratos sódicos y de calcio en el verano.

Los nitratos, al igual que los sulfatos, son abundantes en el material particulado atmosférico y tienen impactos en las condiciones climatológicas regionales y a gran escala. Longwen *et al.* (2013) [57] afirman que los nitratos (NO_3^-), sulfatos (SO_4^{2-}) y el

amonio (NH_4^+) son las especies dominantes en los aerosoles inorgánicos secundarios y son considerados como factor importante en la formación de neblina regional. Masiol *et al.* (2015) [58] en investigaciones realizadas en partículas PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en la región de Veneto (Italia), reportaron que las cantidades de nitratos, sulfato y amonio encontradas constituían alrededor de la tercera parte de la masa total del material PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ analizado.

2.2.1.4 Composición elemental

Los elementos presentes en la atmósfera se encuentran, por lo general, asociados a las partículas en suspensión en diferentes niveles de concentración, de acuerdo a su naturaleza y a las fuentes de emisión. Los constituyentes mayoritarios de los minerales de la corteza terrestre como: Al, Si, Ca, Na, K, Fe, Mg y C generalmente presentan los niveles más altos en el material particulado; en menor cantidad se encuentran Cu, Pb, Ti, Zn, Ba, Mn y en cantidades aún más bajas los elementos Sb, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Li, Ni, Rb, Se, Sr, V, As, y otros elementos trazas [45, 49, 59].

Aunque estos elementos pueden ser emitidos por procesos naturales como erupciones volcánicas, incendios forestales, actividad oceánica, tormentas de polvo, etc., las emisiones antrópicas arrojan a la atmósfera cantidades importantes, principalmente por los procesos de combustión de combustibles fósiles, así, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sn, y Sb se asocian con esta fuente [60], en tanto que, los metales, Cr, Mn, Cu, y As se relacionan con industrias metalúrgicas y Fe, Cu, Zn, Pb, Sb, Ba con el tráfico móvil [59].

Varios estudios sobre el material particulado atmosférico asocian su composición elemental con sus fuentes de emisión. Abril *et al.* (2014) [61], en material particulado colectado en la región de Córdoba (Argentina), atribuyeron las cantidades de Cd, Pb, Co, Ni y Ca, determinadas en las partículas investigadas, a las emisiones de una planta de cemento local; las de Na, Ba, As, Se, Cr, Tb, Sc, Fe, Co, y Ta a las emisiones provenientes de una fábrica de ladrillos; el Sm, Yb, Ba, La, Zn, Th, Ce y Hf a la incineración de desperdicios; el Zn y Sb al tráfico vehicular y el Ni, Zn, Br, U, Mn, Rb, y Eu encontrado, a la resuspensión de suelos. Bouhila *et al.* (2015) [62] determinaron concentraciones de

25 elementos (As, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Gd, Hf, K, La, Mo, Mn, Na, Sb, Sc, Se, Sm, Sr, V y Zn), por análisis de activación neutrónica, en muestras de PST recolectadas en Argel (Argelia), reportando factores de enriquecimiento altos para los elementos Sb, Se, y Cd en el material particulado investigado, y asociaron este enriquecimiento a las emisiones procedentes de los escapes de los automóviles, considerándolos como principal fuente de emisión en el área muestreada.

En la Figura 3 se muestran algunos de los componentes de la materia inorgánica particulada, a los cuales se ha hecho referencia, relacionándolos con sus orígenes. Es conveniente mencionar que la fracción inorgánica, en masa, es la más abundante en el material particulado atmosférico.

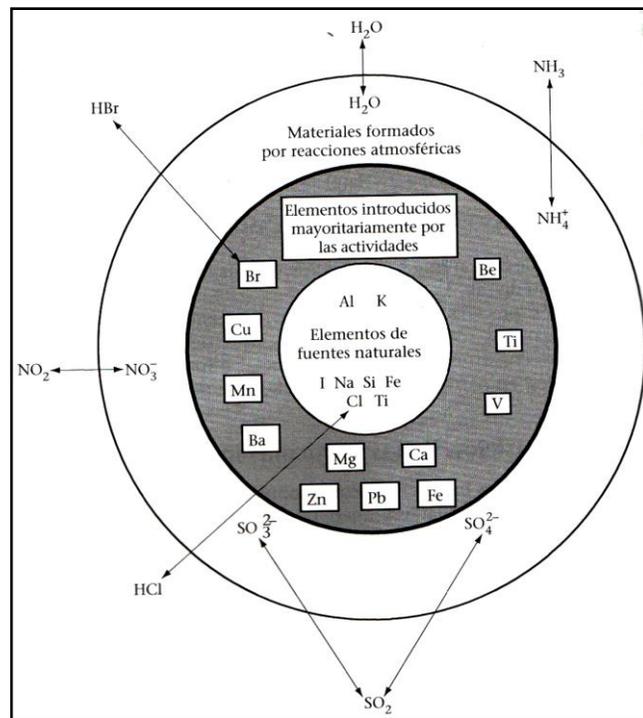


Figura 3. Algunos de los componentes de la materia inorgánica particulada y sus orígenes. Fuente: [45]

2.2.2 Composición Orgánica

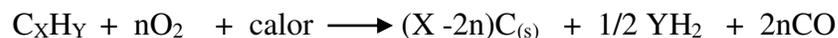
La fracción orgánica del material particulado atmosférico incluye a miles de compuestos que contienen carbono como elemento mayoritario, los cuales comprenden desde moléculas hasta sustancias poliméricas de gran masa molecular, en estado sólido o líquido [18, 63].

Los compuestos de carbono en las partículas atmosféricas se pueden dividir en tres grupos principales: carbono elemental (CE), carbono orgánico (CO) y carbono de carbonatos (CC). Rigurosamente la masa del carbono total (CT) resulta de la suma de los tres: CE + CO + CC. No obstante, los carbonatos se incluyen esencialmente en la composición inorgánica, por lo que, en muchos casos se considera como CT en el material particulado a la suma de CE + CO.

2.2.2.1 Carbono elemental

El carbono elemental es de una estructura química similar al grafito impuro, se considera equivalente al llamado carbono negro (black carbón) u hollín. Es emitido directamente a la atmósfera de fuentes principalmente antropogénicas como la combustión incompleta (pirólisis) de combustibles fósiles en centrales termoeléctricas, del tráfico vehicular, de la calefacción, etc.

Su formación se encuentra en estrecha relación con la composición química del combustible que lo genera, de la temperatura de combustión y de la cantidad de oxígeno y puede ser expresada, de manera general, mediante la siguiente ecuación química [31]:



Donde X y Y son los átomos de carbono e hidrógeno, respectivamente, en la fórmula molecular del hidrocarburo que se quema en la combustión y “n” el número de moles de O₂ en la ecuación estequiométrica balanceada.

Las partículas de CE son emitidas a la atmósfera mezcladas con otras sustancias de diferente composición, de acuerdo al tipo de combustible que las genera y, por lo general, en el aire actúan como núcleos de adsorción a nivel superficial para la condensación de especies químicas gaseosas, que en ocasiones participan en reacciones químicas heterogéneas, dando origen a la formación de aerosoles secundarios. Estas partículas son esencialmente finas con diámetros aerodinámicos que oscilan entre 0.1 μm y 1 μm y pueden agruparse en la moda de acumulación [64].

Las emisiones de los escapes de los automóviles, particularmente los que operan con combustibles diésel, son fuentes importantes de este contaminante en el aire ambiente de las ciudades. Boman y Gaita (2015) [65] determinaron la masa de CE y la composición elemental de material particulado PM_{2.5} en áreas de la ciudad de Kingston (Jamaica), reportando variaciones altas temporales de CE, atribuyéndolas al tráfico vehicular de automotores diésel. Alves *et al.* (2015) [66], monitorearon las emisiones de escape vehiculares en un túnel de Braga (Portugal) y determinaron el tamaño de las partículas emitidas, así como su composición química, encontrando que la fracción carbonosa de las mismas se concentró en partículas PM_{0.5} que comprendían el 88% del CE y el 67% del CO presente en

2.2.2.2 Carbono orgánico

La materia orgánica que se encuentra en las partículas atmosféricas comprende una mezcla compleja, (de varios cientos de compuestos orgánicos diferentes) cuya composición química no está completamente esclarecida. Varios autores [67, 68, 69] afirman que debido a la complejidad de la misma y por las dificultades analíticas que conlleva su estudio, se estima que sólo se ha identificado un 20% de los compuestos orgánicos en el material particulado suspendido en la atmósfera.

Los compuestos que han sido encontrados en la fracción orgánica de los aerosoles atmosféricos incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos, compuestos orgánicos

oxigenados (ácidos carboxílicos, alcoholes, fenoles, cetonas, aldehídos, ésteres, ftalatos, dioxinas, etc.), sustancias nitrogenadas (nitrosoaminas, amidas, azocompuestos, etc.), compuestos halogenados y compuestos heterocíclicos azufrados, entre otros. No todas estas sustancias están presentes de manera simultánea en las partículas atmosféricas, ni tampoco se encuentran en la misma proporción, siendo algunos de los más abundantes los hidrocarburos alifáticos, especialmente los de cadena hidrocarbonada larga (C17- C36), y los ácidos carboxílicos. No obstante, los hidrocarburos aromáticos policíclicos, a pesar de que esencialmente se hallan en concentraciones trazas en el material particulado, han sido los compuestos más investigados por sus efectos nocivos a la salud.

Los compuestos orgánicos que componen el particulado atmosférico pueden ser emitidos directamente a la atmósfera por fuentes naturales o antropogénicas (aerosoles orgánicos primarios) o formarse en la atmósfera por condensación de compuestos orgánicos volátiles, también de orígenes naturales o antropogénicos (aerosoles orgánicos secundarios). En la Figura 4, se muestra un diagrama donde se relacionan los compuestos orgánicos en el MP con sus fuentes de emisión.

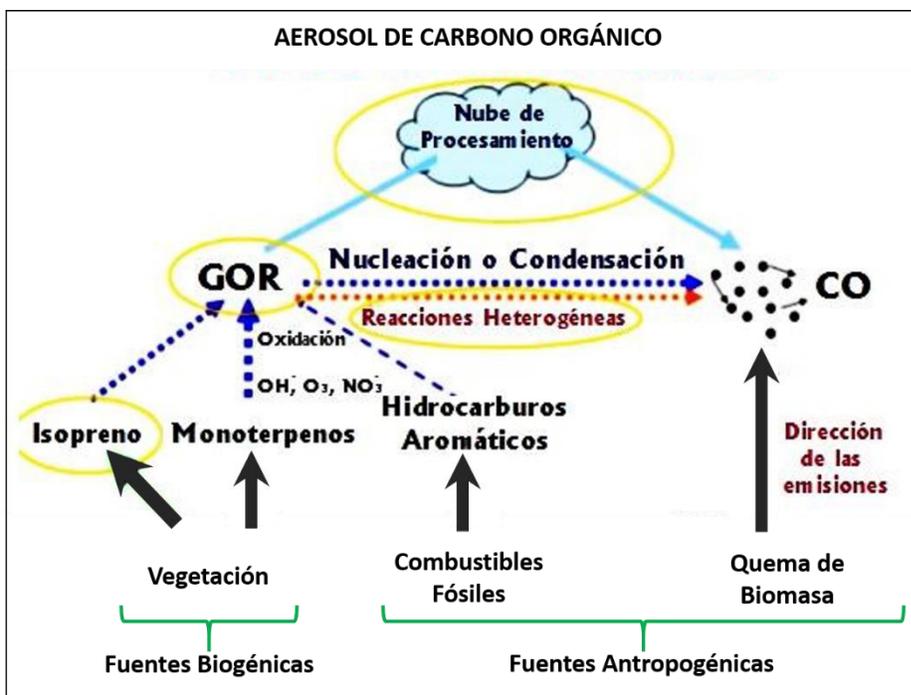


Figura 4. Proceso de formación de aerosoles orgánicos a partir de fuentes emisoras. Fuente: [70].

2.3 Técnicas de caracterización

2.3.1 Generalidades

Debido al creciente interés que suscita el material particulado como contaminante atmosférico y a los impactos negativos que tiene en la salud humana y en el ambiente en general, en los últimos años se han potenciado estudios, desde diversos organismos, que conllevan a la caracterización de las partículas atmosféricas. Esto ha hecho posible el desarrollo y la aplicación de metodologías que permiten obtener información sobre las características fisicoquímicas de las partículas en la atmósfera, a la discriminación de sus orígenes, así como de su comportamiento ante las variables meteorológicas a escala regional y global.

Los métodos de estudio del material particulado atmosférico utilizan dos estrategias fundamentales que se complementan entre sí: La modelización y la caracterización experimental.

La caracterización experimental implica un reto analítico, tanto por la complejidad de su composición química como por el tamaño de las partículas y las cantidades traza en que se encuentran muchos de sus componentes. Esta caracterización se desarrolla a través de dos soportes imprescindibles: a) La instrumentación necesaria para la medición y el muestreo del MP y b) Las técnicas analíticas de laboratorio para los estudios de los parámetros físicos y de la composición química del particulado atmosférico [71].

2.3.2 Instrumentos de medición y muestreo del MP

El muestreo del material particulado atmosférico se efectúa en función de los objetivos planteados en el estudio a realizar y en concordancia con las referencias normativas legales de los parámetros a medir. Según su frecuencia se pueden distinguir tres tipos de muestreo:

- Muestreo continuo: Consiste en la toma de muestras continuas a lo largo del año. Puede llevarse a cabo en tiempo real (con muestreadores automáticos) o en períodos de 24 horas.
- Muestreo periódico: En este tipo de muestreo, la toma de muestras se hace en base a un plan previamente definido y puede ser: a) estacional; uno o dos meses o semanas en cada período estacional, o b) Semanal; un día de cada semana durante un determinado lapso de tiempo.
- Muestreo puntual: Se efectúa a determinados días y horas.

Los métodos para la captación de las partículas atmosféricas pueden ser continuos o discontinuos (Integrados).

2.3.2.1 Métodos continuos

En esta metodología la captación de las partículas suspendidas en el aire y el análisis de las mismas (concentración, números de partículas, distribución de tamaños, etc.) ocurre de manera continua y automática en el mismo sitio del muestreo, proporcionando la información en tiempo real. Las mediciones se realizan a través de equipos automatizados.

Estos métodos se fundamentan en la medición continua de una propiedad física que varía al cambiar los niveles de partículas. Entre estas técnicas de medición algunas de las más utilizadas en redes de monitoreo de calidad del aire son las que usan los siguientes equipos: a) Monitores TEOM, b) Monitores con atenuación beta y c) Monitores ópticos con fuentes de rayos laser. Estos tres tipos de monitores han sido certificados por la USEPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica) y por el CEN (Comité de Estandarización de la Unión Europea) y se usan en la mayoría de las estaciones de monitoreo ambiental en el mundo, sin embargo, no son aceptados como métodos referenciales para la vigilancia del cumplimiento de las normativas legales establecidas, para el material particulado como contaminante atmosférico, en muchas naciones del Orbe.

2.3.2.2 Métodos discontinuos

Esta metodología incluye varias etapas integradas: a) Captación del material particulado en el punto del muestreo, b) Transporte de la muestra colectada al laboratorio y c) Posterior análisis en el laboratorio.

Estos métodos se subdividen en activos y pasivos.

Métodos activos: En el muestreo activo el aire es succionado mediante una bomba y forzado a pasar a través de un filtro u otro material de absorción que retiene a las partículas en suspensión. Los muestreadores activos se clasifican en burbujeadores (para muestreo de gases) e impactadores (para muestreo de partículas), dentro de estos últimos los más utilizados son los muestreadores de alto volumen (High Vol) para PST, PM₁₀ y PM_{2.5}.

Métodos pasivos: En estos muestreadores no se fuerza el aire a pasar al equipo por medio de bomba de succión, como ocurre en los activos. En ellos se hacen uso de leyes físicas como la gravimetría y la difusión para la deposición de las partículas en suspensión en el material de captura. Estos muestreadores no requieren energía eléctrica para su operación y, por lo general, los períodos de muestreo son largos y pueden variar desde horas hasta meses. Sólo proporcionan valores promedios con resoluciones típicas semanales o mensuales. Por la naturaleza del material particulado atmosférico, esta metodología no es muy apropiada para su muestreo, por lo cual se aplica preferentemente para gases.

En el muestreo integrado activo, las bombas de succión del aire son decisivas para la selección del sistema de muestreo, ya que para el cálculo de la concentración de partículas en suspensión es preciso conocer el volumen de aire muestreado. De acuerdo al tipo de bomba, los equipos de muestreo activo pueden ser: a) De alto volumen, los cuales utilizan bombas de succión con velocidades de flujo de aire elevadas (500 a 4500 ml/min) y b) De bajo volumen, equipados con bombas de flujo lento (0.5 a 500 ml/min).

2.3.2.3 Muestreadores activos manuales de alto volumen

Estos muestreadores son equipos con una bomba de succión incorporada que obliga a una corriente de aire (con un caudal de 500 - 4500 mL/min) a pasar a través de un filtro, donde se retienen las partículas suspendidas en el aire captado, durante un período, por lo general, de 24 horas.

Los filtros pueden ser de material de fibra de vidrio (los más usados), de cuarzo, teflón, celulosa o nylon y deben ser llevados a condiciones estables de temperatura y humedad relativa antes de ser pesados, tanto previa como posteriormente a la toma de muestra, para calcular la masa de partículas colectadas por diferencia de pesadas. Estos muestreadores también están provistos de reloj, de un programador temporal de muestreo y algunos además poseen un medidor de flujo. En otros el volumen promedio de flujo de aire es calculado a partir de la presión del aire succionado (medida manualmente con manómetro), de la temperatura, de la presión atmosférica, medidas al inicio y al final de la toma de muestra, y de la curva de calibración. A partir del volumen promedio de flujo y del tiempo de muestreo se obtiene el volumen total de aire muestreado. Con este volumen y la masa de partículas colectadas se calcula la concentración de partículas suspendidas en el aire ambiente durante el período muestreado. En la Figura 5 se muestran fotografías de equipos manuales de alto volumen para muestreo de PST y PM₁₀.

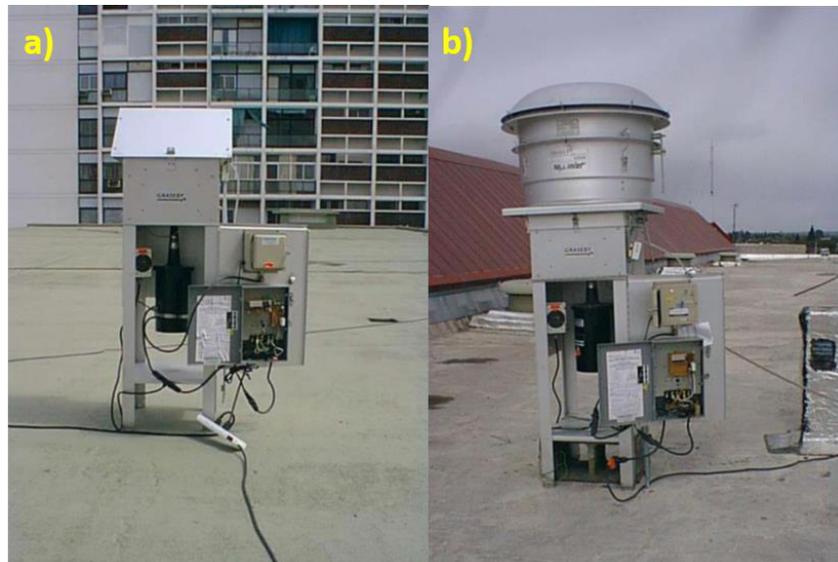


Figura 5. (a) Muestreadores de alto volumen para PST y (b) PM₁₀.

La fotografía de la izquierda corresponde a un muestreador de alto volumen de PST (High Volumen- total sampler particle, HV-TSP), cuyo principio de funcionamiento se acaba de describir. Este muestreador permite obtener concentraciones de masa de partículas con diámetros aerodinámicos entre 0.1 y 100 μm . La fotografía de la derecha es la de un muestreador PM_{10} . Si se observan ambas fotografías, el diseño de la parte inferior de ambos equipos es el mismo (así como su principio operativo), con la diferencia del cabezal de la parte superior del equipo PM_{10} de la derecha, el cual está dotado de tamices a través de los cuales pasa el aire succionado, para coleccionar en el filtro sólo a las partículas suspendidas con diámetro aerodinámico inferior a 10 μm . De la misma manera, con un cabezal $\text{PM}_{2.5}$ el muestreador de alto volumen coleccionará solamente partículas con diámetros inferiores a 2.5 μm . En todos estos equipos es muy importante la calibración periódica para evitar errores de medición.

Estos muestreadores manuales de alto caudal son aceptados como métodos gravimétricos referenciales por la USEPA, la AEMA (Agencia Europea de Medio Ambiente) y por las normativas legales de muchos países.

2.3.3 Técnicas analíticas de laboratorio

Una amplia variedad de metodologías y técnicas analíticas, clásicas e instrumentales, son aplicadas en la caracterización física y química del material particulado atmosférico.

La selectividad y especificidad de las técnicas de análisis a utilizar en el estudio de las partículas atmosféricas está en función de los objetivos propuestos, de los parámetros y especies a determinar, del grado de exactitud y resolución requerida, así como también del tiempo, costo de los análisis y la disponibilidad de los instrumentos de medición. A continuación se enumeran algunas de las técnicas analíticas que se aplicaron en esta investigación, haciendo breve descripción de su fundamento.

2.3.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido o scanner es una técnica muy útil para la caracterización individual de partículas atmosféricas, mediante ella se obtiene la

morfología, tamaño e incluso la composición química elemental superficial de cada partícula analizada [72].

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que emite rayos catódicos mediante emisión termoiónica por el calentamiento de un filamento de tungsteno, de manera controlada (radiación β), estos electrones son acelerados por diferencia de potencial y constituyen un haz el cual bombardea las partículas analizadas a través de una columna de vacío, dotada de sistemas electrostáticos y electromagnéticos que lo concentran y le imprimen un movimiento de barrido electrónico, recorriendo punto por punto y, en forma lineal, un área determinada de la muestra.

El choque de los electrones primarios sobre la superficie de la muestra genera varias señales que son captadas por detectores especiales. Entre las señales generadas por la superficie del sólido impactado se encuentran electrones secundarios que son emitidos como resultado de la excitación atómica superficial, y su emisión está en concordancia con el relieve topográfico y la densidad de la partícula, por lo cual la imagen de electrones secundarios emitidos proporciona información sobre la textura, superficie y morfología de las partículas. Estos electrones secundarios son inducidos a un tubo intensificador de imagen, en sincronía con el barrido electrónico del haz primario, y luego las señales de imágenes se conducen a un monitor donde son amplificadas y pueden visualizarse.

El haz primario de electrones penetra a poca profundidad del interior de las partículas y al ser desviados, por los materiales que componen la muestra, originan una dispersión electrónica o retrodispersión que puede ser captada por detectores especiales, como el espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDS), proporcionando una imagen de electrones retrodispersos que permiten conocer algunas características del interior de la muestra, como su composición elemental.

El espectrómetro de energía dispersiva de rayos X capta los fotones de alta energía que emite cada elemento al ser bombardeado con el haz primario. Este tipo de señal es específica para cada elemento de la superficie de la partícula y es captada por el detector del espectrómetro que la trasduce en un pulso específico, el cual es conducido a un sistema de banco de datos de los diferentes elementos de la tabla periódica. Este sistema

programado proporciona información gráfica del espectro de picos de energía correspondiente a cada uno de los elementos que contiene el área estudiada, pudiendo también suministrar, de manera semicuantitativa, el porcentaje de cada uno de ellos en la partícula [73].

De lo anteriormente expuesto se infiere que cuando el microscopio de barrido se acopla a un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X, el sistema SEM-EDS formado proporciona información del tamaño, forma, textura, y de la composición elemental cualitativa y semicuantitativa de cada partícula atmosférica analizada. Conocer estas características individuales de las partículas puede contribuir a determinar la naturaleza de las mismas y adjudicar su fuente emisora. Aragón-Piña *et al.* (2000) [72] refieren que a través de técnicas de microscopía electrónica es posible comparar, de manera directa, las partículas minerales terrestres de origen natural con aquellas de origen antropogénico, lo cual no es posible o difícilmente realizable por otros métodos analíticos.

Esta técnica ha sido ampliamente utilizada en la caracterización de partículas atmosféricas. Labrada-Delgado *et al.* (2012) [74], durante la campaña MILAGRO en México, utilizaron SEM-EDS para la caracterización química y morfológica de PM_{2.5} colectadas en el Norte de la Zona Metropolitana del Valle de México, reportando que un 24% de las partículas estaban constituidas por Fe, con forma esférica predominante, morfología que asociaron a emisiones de industrias metal-mecánica y a la resuspensión de suelos. Un 20% de los aerosoles eran ricos en Pb, identificándolos con aglomeraciones de esferas nanométricas de distribución de tamaño individual entre 1 – 600 nm y lo relacionaron con emisiones industriales a altas temperaturas. Las partículas ricas en Ba, comprendieron un 16%, presentando asociación química con S y O (Ba-S-O), de morfología irregular y fueron atribuidas a las emisiones del mineral barita, constituyentes de los asbestos de las piezas de automóviles. Las partículas ricas en carbono se hallaron en un 12% con morfología esférica predominante y tamaño entre 600-800 nm, de superficie compacta y continua y fueron relacionadas con las emisiones del tráfico vehicular.

Campos-Ramos *et al.* (2009) [75] caracterizaron por SEM-EDS aerosoles atmosféricos colectados en áreas rurales del estado de Colima (México), revelando en sus resultados a

8 categorías principales de partículas encontradas, siendo los tres grupos más abundantes: las partículas con alto contenido de carbono (39%) de morfologías esferoidales, pentagonales y hexagonales, principalmente, las cuales asociaron a emisiones biogénicas y a la quema de biomasa, en segundo orden las partículas ricas en Fe (27%) con formas esferoidales en su mayoría, las cuales relacionaron con óxidos de hierro antropogénico y un tercer grupo en abundancia, las partículas con abundante Si (20.7%), también esferoidales las cuales relacionaron con los procesos de laboreo agrícola. Lu *et al.* (2016) [76], caracterizaron partículas atmosféricas PM₁ emitidas por la combustión del carbón en una región de China, analizándolas con SEM-EDS, informando que la distribución de tamaño de las partículas variaron de 20 a 200 nm, siendo las más abundantes las que contenían Si-Fe, las cuales representan el 50.7% de las 150 partículas analizadas. Recientes estudios [77-79] también informan de caracterizaciones morfológicas del MP mediante la aplicación de la técnica SEM-EDS, refiriendo que estas mediciones proporcionan datos valiosos para contribuir a la identificación de las fuentes de emisión y a la comprensión del transporte, las transformaciones y los efectos de los contaminantes en aire ambiente.

2.3.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una de las técnicas más poderosas para el análisis cualitativo y semicuantitativo de fases sólidas cristalinas, tanto inorgánicas como orgánicas, en partículas atmosféricas y en otros materiales, como: metales, rocas, suelos, aleaciones, plásticos y cerámicas, entre otros.

Los sistemas difractores de rayos X, básicamente constan de una fuente generadora de rayos X (tubos de rayos X o radiación sincrotrón), un generador de corriente eléctrica (preferiblemente de potencial constante), capaz de suministrar la corriente a una frecuencia de 60 MHz y voltaje entre 20 - 60 Kv; el difractómetro que es el dispositivo principal y el sistema de detección y conteo.

Los rayos X que se usan en la difracción son rayos electromagnéticos con longitudes de onda entre 0.05 y 0.25 nm (0.5 y 2.5 Å), que viajan en línea recta, con gran poder de penetración. En los tubos de rayos X estas radiaciones se generan a partir de electrones liberados por emisión termiónica cuando se calienta el filamento de Wolframio del

cátodo. Estos electrones son acelerados, a través del vacío, por diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo metálico. Cuando los electrones acelerados impactan la lámina metálica del ánodo se emiten rayos X. La mayor parte de la energía cinética ganada por los electrones en la aceleración (cerca al 98%) se transforma en calor, por lo cual el sistema debe enfriarse externamente. Los electrones al chocar con los átomos del metal del ánodo desplazan electrones internos, ocurriendo un reacomodo de los electrones de las otras capas del átomo para ocupar el espacio vacío, este reacomodo va acompañado de una disminución de energía en el átomo, emitiéndose un fotón de rayos X con una energía exactamente igual a esa disminución. Los rayos X emitidos por el metal se dispersan en todas direcciones y su longitud de onda es característica para cada metal. Estos rayos son monocromatizados, por dispositivos monocromadores o filtros, antes de la entrada al difractor.

El haz de rayos X monocromático que sale del tubo, pasa a través de rejillas y colimadores, para disminuir la divergencia, antes de incidir sobre la muestra en el difractor. Si la muestra analizada presenta elementos espaciados en planos dispuestos regularmente (característico de estructuras cristalinas), a intervalos aproximadamente iguales a la longitud de onda de la radiación incidente, al impactar los fotones de rayos X con los electrones de los átomos en las redes cristalinas se produce la difracción de la radiación, consistente en la separación del rayo incidente en una serie de haces que se dispersan en todas direcciones. Los choques de los fotones de rayos X con los electrones de los átomos son elásticos por lo que remiten la radiación difractada con la misma energía, pero con un ángulo (2θ) diferente al ángulo de la radiación incidente (θ). El ángulo 2θ de desviación es característico para cada elemento y es medido por el aparato. Los rayos X difractados pasan a través de rejillas y colimadores y son dirigidos al detector donde son captados. En ellos se trasducen en pulsos eléctricos que son contados en un sistema electrónico de conteo, el cual lee su intensidad y determina la velocidad de conteo. Mediante un software y base de datos la información se presenta en forma gráfica en un monitor y pueden ser identificadas las fases cristalinas presentes en la muestra [80].

En el estudio del material particulado atmosférico esta técnica ha sido usada en varias investigaciones para determinar la presencia de fases cristalinas, e identificar la

composición mineralógica de las partículas en suspensión en la atmósfera. Ahmady-Birgani *et al.* (2015) [81], investigaron propiedades fisicoquímicas y mineralógicas de PST, PM₁₀, y PM_{2.5} en Abadan (Sureste de Irán), identificando fracciones minerales con DRX y la morfología de las partículas por medio de SEM-EDS, reportando un amplio rango de tamaño de partículas (1-50 μm), de formas, principalmente, esféricas, planas, alargadas, prismáticas, redondeadas e indicando que los minerales principales detectados fueron: Calcita (CaCO₃), cuarzo (SiO₂), aluminosilicatos (Al₂O₃.2SiO₂.H₂O), feldespato (KAlSi₃O₈; CaAl₂Si₂O₃), halita (NaCl) y yeso (CaSO₄.2H₂O).

En el material PM_{2.5} colectado en la ciudad de Pamplona (Colombia), Quijano Parra *et al.* (2010) [82] encontraron los minerales: Calcita (CaCO₃), esfalerita (ZnS), barita (BaSO₄) cuando analizaron las muestras por DRX. En la provincia de Henan (China), Song *et al.* (2014) [83], analizaron 19 muestras de PM₁₀, utilizando DRX, informando que las fases cristalinas identificadas en las partículas estudiadas incluyen principalmente sulfatos (yeso, anhidrita, etc.), silicatos (cuarzo y caolinita), así como pequeñas cantidades de cloruro (halita). Cuadros *et al.* (2015) [84], también aplicaron DRX para investigar el papel de las arcillas en la formación de agregados de polvo atmosférico (proveniente del Sahara) en Islas Canarias (España), encontrando fases de silicatos (cuarzo), carbonatos y granos de feldespatos rodeados de una matriz arcillosa (caolinita, ilita, esmectita) y en menor cantidad fases de sulfatos y de óxidos de hierro.

2.3.3.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X es una técnica que permite investigar características químicas de la superficie de los materiales. Proporciona información cualitativa y semicuantitativa de la composición elemental de la muestra estudiada, así como también del estado de oxidación de los elementos que la componen y de sus enlaces en el entorno molecular, por lo cual es el método de caracterización de superficie de materiales más utilizado en la actualidad.

Se fundamenta en la fotoemisión de electrones de las capas más internas de los átomos de la superficie, de la muestra analizada, cuando esta es irradiada con fotones de un haz

monocromático de rayos X. La incidencia de los fotones, por efecto fotoeléctrico, arranca electrones de la capa K de los átomos impactados. Los electrones son emitidos con una energía cinética que se mide en un espectrómetro de electrones y permite al equipo obtener información sobre la energía de enlace del electrón, la cual es característica para cada átomo. Un espectro XPS de amplio barrido, obtenido en el análisis, sirve como base para la determinación de la composición elemental de la muestra. Con una fuente $K\alpha$ de Mg ó Al, todos los elementos irradiados, excepto hidrógeno y helio, emiten electrones internos que tienen energías de enlace características. Normalmente, un espectro general de XPS abarca un intervalo de energía cinética desde 250 a 1500 eV, que corresponde a energías de enlace entre 0 y 1250 eV. Cada elemento de la tabla periódica tiene uno o más niveles de energía que dan lugar a la aparición de picos en esta región [85].

Es una técnica no destructiva que analiza las capas superficiales (hasta 10 nm de profundidad) y con ella se pueden detectar todos los elementos, excepto H y He. Tiene amplia aplicaciones en el campo de la metalúrgica, de la microelectrónica, de polímeros y adhesivos y en la caracterización de superficie de sólidos en general. En el estudio de caracterización de partículas atmosféricas también se ha utilizado en varias investigaciones.

Guascito *et al.* (2015) [86] refieren que la composición química de la superficie de las partículas atmosféricas juega un papel determinante en la reactividad y las propiedades ópticas de los aerosoles, añadiendo que esa composición depende de la fuente y del proceso de formación de las partículas, y tiene influencia en la salud humana y en el clima. Los mismos investigadores utilizaron XPS en la caracterización química de la superficie de partículas atmosféricas de diferentes tamaño (PST), reportando la presencia de diferentes grupos funcionales orgánicos (C-C/C=C, -C-O, -C=O, -C(O)N, -C(O)O), también detectaron S (sulfatos, sulfonas y sulfuros), nitrógeno (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- y nitrógeno en compuestos orgánicos), sodio (Na^+) y cloro (Cl^-). En muestras de PM_{10} colectadas en Milán (Italia), Atzei *et al.* (2014) [87], realizaron la caracterización química de la superficie de partículas PM_{10} por XPS, informando la presencia de hidrocarburos aromáticos y alifáticos adsorbidos en la superficie así como también azufre (sulfatos, sulfuros) y abundante nitrógeno (nitratos, compuestos orgánicos nitrogenados). Huertas

et al. (2012) [88], utilizaron XPS en la caracterización de partículas (PST), indicando que los principales elementos detectados fueron C, O, K y Si en concentraciones promedios de 41.5%, 34.7%, 11.6% y 5.7%, respectivamente.

2.3.3.4 Espectroscopia de emisión atómica con acoplamiento de Plasma Inductivo (ICP-AES)

El ICP-AES, es otra técnica de análisis elemental que utiliza como fuente de ionización un plasma de acoplamiento inductivo (ICP), pero en este equipo el ICP se acopla a un espectrómetro de emisión atómica (AES).

Los analitos atomizados e ionizados, generados por el plasma en el ICP, emiten luz de longitudes de onda características las cuales son dispersadas por una rejilla de difracción y las intensidades de las líneas espectrales son medidas por un detector sensible a la luz. Cada elemento de la tabla periódica tiene su propio conjunto de líneas de emisión con diferentes longitudes de onda. La información es procesada por el sistema informático del equipo. La potencia del haz emitido por un elemento a una determinada longitud de onda es proporcional a su concentración. De esta manera se pueden cuantificar prácticamente casi todos los elementos de la tabla periódica (excepto H, C, O, N, y gases nobles).

El ICP- AES es otra poderosa herramienta usada en el análisis elemental de muestras de materiales metalúrgicos, plásticos, biológicos, farmacéuticos, forenses, geoquímicos, medioambientales (suelos, aguas, sedimentos, plantas, residuos, particulado atmosférico etc.), y en control de calidad; por sus cualidades analíticas de alta precisión (< 3%), rapidez de análisis, bajos límites de detección.

En investigaciones relacionadas con la composición química elemental del material particulado atmosférico ha sido ampliamente utilizada. Sysalova y Szakova (2006) [89] utilizaron ICP-AES en la validación de un procedimiento de extracción secuencial, para determinar los elementos tóxicos As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb y Zn en partículas de polvo colectadas en dos túneles de Praga (República Checa). Mateus *et al.* (2013) [90], determinaron la composición química elemental de PST y PM_{2.5} en dos sectores del área metropolitana de Rio de Janeiro (Brasil), cuantificando 20 elementos por ICP-AES e ICP-

MS (espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente), reportando resultados concordantes para la mayoría de los elementos analizados por ambas técnicas analíticas. Gerboles *et al.* (2011) [91], como resultado de un estudio comparativo para la determinación de As, Cd, Ni y Pb en PM₁₀ en Europa, donde participaron 13 laboratorios de la Comunidad Europea, informaron que la extracción con Soxhlet y el análisis con ICP-AES dieron resultados satisfactorios concordantes con el método referencial de medición de la Directiva Europea, el cual consiste en digestión por microondas seguido del análisis ya sea con ICP-MS o con GFAAS (espectroscopia de absorción atómica en horno de grafito).

2.4 Efectos del material particulado

El material particulado atmosférico es considerado un contaminante del aire ambiente. Además de ser un factor dañino para la salud humana, tiene repercusiones diversas en el entorno, donde el ser humano desarrolla sus actividades.

2.4.1 Efectos en la Salud del MP

El MP produce una gran cantidad de efectos nocivos, a corto y largo plazo, sobre la salud de las personas, desde alergias que causan irritaciones en piel y mucosas hasta enfermedades respiratorias agudas como asma, bronquitis, neumonías y crónicas como cáncer de pulmón, enfermedades cardiovasculares, alteraciones genéticas y mutagénicas.

Las partículas atmosféricas se introducen en el organismo por las vías respiratorias y las afecciones que inducen en la salud humana dependen de su tamaño, morfología y composición química; aunque también influyen el tiempo de exposición, edad, estado de salud y susceptibilidad particular de las personas. Kim *et al.* (2015) [92] afirman que el tamaño de las partículas se ha vinculado directamente a su potencial para causar problemas de salud. La mayor parte de las partículas de diámetro superior a 10 µm (> PM₁₀) son retenidas en la boca y la nariz y pueden ser expulsadas por secreciones y actividad ciliar. Sin embargo, el PM₁₀, catalogado clínicamente como partículas gruesas, denominadas inhalables o torácicas, penetra la región traqueobronquial y las partículas

finas y ultrafinas, llamadas partículas respirables, penetran más al interior de los pulmones y pueden alcanzar los alveolos pulmonares, e incluso, eventualmente por translocación, entran al torrente sanguíneo.

Tanto las partículas gruesas como las finas afectan a las personas de distintas maneras e intensidad, siendo los grupos más vulnerables los niños, ancianos y personas que ya tienen padecimientos o predisposición a padecer enfermedades respiratorias, cardiovasculares o cancerígenas.

Se cuentan con evidencias científicas, cada vez más irrefutables, de daños a la salud por causas atribuibles al material particulado atmosférico, apoyadas por una variedad de estudios epidemiológicos y toxicológicos realizados en muchas partes del mundo [29]. En los estudios epidemiológicos se trabaja con análisis estadístico a partir de datos de admisión a hospitales y clínicas, ausencias a puestos de trabajos, a escuelas, mortalidad y con los datos disponibles de concentraciones, tanto del MP, como de sus componentes químicos, durante los periodos de tiempo considerados en la investigación realizada. En estudio realizado por Zanobetti y Schwartz (2009) [93] en 47 ciudades de Norteamérica, con datos de concentraciones diarias de PM_{10} y $PM_{2.5}$, encontraron asociaciones significativas del PM_{10} y $PM_{2.5}$ con mortalidad por causas cardiovasculares y respiratorias. Basagaña *et al.* (2015) [94] examinaron la relación entre 16 componentes del PM_{10} y $PM_{2.5}$ con admisiones diarias por enfermedades respiratorias, cardiovasculares y con la mortalidad causada por esas mismas enfermedades, en 5 ciudades del sur de Europa: Barcelona, Madrid y Huelva (España), Roma, y Bologna (Italia), informando que varias de las especies estudiadas: CE, SO_4^{2-} , Ca, Fe, Cu, Zn, Ti, Mn, V y Ni se asociaron con incrementos en los porcentajes de hospitalizaciones por enfermedades respiratorias y cardiovasculares. Además, encontraron asociaciones significativas de Mn, Zn y Ni con mortalidad por ambas enfermedades; CE y Mg con mortalidad cardiovascular y NO_3^- con mortalidad respiratoria.

Entre los componentes químicos del MP, uno de los grupos más ampliamente estudiados han sido los metales y metaloides, debido a sus adversos en la salud humana cuando sus concentraciones rebasan las dosis letales al organismo. La mayoría de los metales presentes en la atmósfera se encuentran asociados a partículas, excepto el mercurio

elemental, el cual en la atmósfera se oxida a Hg^{2+} que se asocia a partículas. Una de las consecuencias más graves de la presencia de metales en aire ambiente es que no son degradados ni química ni biológicamente, por lo cual se acumulan en los organismos, causando afecciones que pueden conducir a incapacidades e incluso a la muerte, de acuerdo a su nivel de toxicidad y a la concentración en el cuerpo humano. Entre los metales más tóxicos se incluyen: Pb, Hg, Be, Cd, Cr, V, Ni y As. De ellos destacan el Pb, Hg y Be por su alto nivel de toxicidad, siendo objeto de controles rigurosos por los organismos de protección ambiental como la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (USEPA), Unión Europea (UE), Guías de DMS y Dependencias Estatales.

Keshavarzi *et al.* (2015) [95], investigaron la presencia de Hg, As, Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, Mn, Fe, Sb y Zn en PST colectadas en aire ambiente de la ciudad de Shiraz (Irán), reportando concentraciones de Pb en el rango de 36.8 - 234.3 mg/Kg, Hg 0.004 – 4.504 mg/Kg, Zn 160.9 – 778.3 mg/Kg, y para Mn 245 – 652 mg/kg, indicando, que de acuerdo al coeficiente de riesgo calculado (HQ) y el índice de riesgo (HI), se debe prestar atención a las concentraciones de Hg, Pb, Zn y Mn en la atmósfera de la ciudad. Sánchez-Soberón *et al.* (2015)[96] determinaron la composición elemental de PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1 en dos áreas influenciadas por plantas de cemento y evaluaron el potencial riesgo carcinogénico de las tres fracciones de partículas atmosféricas, tanto en ambientes exteriores como interiores. Sus resultados mostraron altos niveles de PM_1 , de materia orgánica y varios metales durante el período invernal, principalmente en los interiores de ambas plantas. Los valores más altos de concentración de muchos metales se encontraron en la fracción PM_1 . El riesgo carcinogénico calculado fue bajo para la mayoría de los metales excepto para Cr (VI) el cual excedió los valores en ambas locaciones.

2.4.2 Efectos del MP sobre el clima

Las partículas suspendidas en la atmósfera juegan un papel importante en la regulación del clima, especialmente a escala regional, ya que ejercen influencia en la formación de las nubes y en el balance radiativo global. Actúan como núcleos de condensación para la

formación de nubes y por ende tienen un rol importante en el ciclo global del agua [97]. Por otra parte, el MP puede modificar el balance radiativo, reducir la visibilidad y modificar el albedo (grado de potencia reflectora de la superficie terrestre) debido a su capacidad de dispersar y/o absorber radiación, dependiendo de sus características físicas y químicas, lo cual tiene efecto directo sobre el clima [98].

Los efectos radiativos de las partículas atmosféricas varían en función de su tamaño y composición química. Los efectos de mayor impacto son los producidos por los sulfatos que pueden tener una influencia directa por retrodispersión de la luz o indirecta por su intervención en la formación de nubes, que reflejan la radiación incidente; en general producen un forzamiento radiativo negativo (enfrian la atmósfera) al reflejar la radiación solar. Las partículas de CE absorben la radiación infrarroja, produciendo un forzamiento radiativo positivo (calientan la atmósfera). Las partículas minerales tienen efectos variables debido a su amplio rango granulométrico. El efecto radiativo neto del MP depende de la superficie sobre la cual se encuentra, así una masa de partículas sobre el océano produce un forzamiento negativo, pues dispersa la radiación incidente, mientras que en regiones áridas el efecto es de calentamiento al predominar la absorción de radiación [22, 99].

Los aerosoles también pueden ejercer un efecto indirecto en el balance radiativo, aumentando la densidad de los núcleos de condensación de las nubes, lo cual resulta en una disminución del tamaño de las gotas y un aumento en la dispersión de las nubes disminuyendo la posibilidad de lluvia [100, 101].

Otro efecto significativo del material particulado en el ambiente es la reducción de la visibilidad atmosférica. La visibilidad es el grado en el cual la atmósfera es transparente a la luz visible. La dispersión de la radiación solar por las moléculas de aire resulta en una visibilidad media de 337 Km. Sin embargo, en los entornos urbanos la visibilidad puede abarcar desde 10 hasta 100 Km, dependiendo de la concentración de partículas presentes en la atmósfera. En áreas donde la concentración de partículas en el aire ambiente es mayor de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ se reduce aún más, no sobrepasando generalmente, los 10 Km. Los sulfatos y nitratos, componentes mayoritarios del $\text{PM}_{2.5}$ son los principales contribuyentes

a la reducción de la visibilidad, aunque también las partículas orgánicas como el CE tienen participación muy activa en la reducción.

2.4.3 Efecto del MP sobre los ecosistemas

El material particulado atmosférico también impacta los ecosistemas terrestres y acuáticos, por deposición seca o húmeda puede sedimentarse sobre las superficies de las hojas de las plantas, afectando la fotosíntesis al reducir el intercambio gaseoso y la radiación incidente en ellas, limitando su crecimiento [102].

Cuando las partículas se depositan en el suelo, las concentraciones de metales en el material particulado pueden afectar a las características edáficas e inhibir funciones como la toma de nutrientes por las plantas; también puede contribuir a la acidificación y eutrofización de suelos y aguas superficiales y subterráneas, cambiando la estructura del ecosistema y afectando su biodiversidad [29].

2.4.4 Efecto del MP sobre los materiales estructurales

Las partículas suspendidas en el aire ambiente al depositarse en la superficie de los materiales pueden producir daños tanto físicos como estéticos, de tal manera que edificios, monumentos, obras de arte, autos, etc., expuestos a la intemperie pueden ser afectados; en algunos casos reduciendo su vida útil.

Los daños físicos se producen por la deposición húmeda de MP (principalmente sulfatos y nitratos) que aceleran y potencian los procesos de corrosión y degradación por agentes atmosféricos. El carbono elemental y orgánico del particulado contribuye principalmente al ensucio de los materiales de concreto y sirven como fuente para colonias de microorganismos que tienen actividad sinérgica en el ensucio, lo cual conlleva a elevar gastos de mantenimiento [103].

2.5 Adjudicación de fuentes de emisión de las partículas atmosféricas

La determinación del origen y procedencia de las partículas emitidas a la atmósfera es de gran importancia para la instrumentación de normativas legales y la implementación de planes, tanto a nivel local como regional, que conlleven al mejor control de la contaminación atmosférica a fin de disminuir sus efectos.

Las partículas atmosféricas provienen, en general, de cuatro fuentes como lo son las fuentes fijas, móviles, fuentes de área y fuentes naturales; todas las cuales pueden aportar partículas a los sitios de medición del MP. Además, algunas partículas no son emitidas a la atmósfera en forma directa, sino que se forman en ella por reacciones químicas (aerosoles secundarios), todo lo cual determina la gran complejidad y variabilidad de la composición química del MP. Si se considera que a la diversidad de fuentes de emisión hay que añadir las cambiantes condiciones meteorológicas (temperatura, humedad relativa, velocidad y dirección del viento, presión atmosférica etc.) que regulan la difusión de los contaminantes en el aire, se podría comprender que determinar la contribución relativa de las diferentes fuentes en la emisión de partículas a la atmósfera, es un proceso complejo; debido a la cantidad de variables a tener en cuenta.

La caracterización química y morfológica de las partículas atmosféricas es fundamental para asociarlas a una determinada fuente de emisión. Aragón (2011) [104] refiere que la morfología y composición química de una partícula, a nivel microscópico, revelan información acerca de su origen natural o antropogénico y hasta permiten inferir acerca de su procedencia. También se han usado técnicas como el factor de enriquecimiento y marcadores isotópicos para complementar la información obtenida con los análisis químicos y morfológicos. Otra herramienta utilizada son los modelos matemáticos para hacer reducciones dimensionales de las diferentes variables y correlacionar los valores obtenidos en las mediciones experimentales. Aunque son varios los modelos desarrollados para este fin, dos de los más usados en contaminación atmosférica, para estudios de distribución de fuentes de emisión de partículas, son el de factorización de la matriz positiva (PMF, por sus siglas en inglés) y el análisis de componentes principales (ACP).

El análisis de componentes principales es un método de estadística multivariada que ha sido ampliamente utilizado para detectar estructuras en la base de datos, llamadas factores, que en combinación con técnicas de regresión lineal permiten estimar la contribución de los factores identificados. Jandacka *et al.* (2017) [105] determinaron la presencia de metales (Na, Mg, Al, Ca, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Sb, Cd, Ba y Pb) en PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ e investigaron sus fuentes de emisión en Zilina (Eslovaquia), usando el ACP; reportando que las emisiones de Fe, Na, Mn, Ni, Zn, Mo, Sb, Cd y Pb proceden, principalmente, del sector industrial y de la resuspensión de suelos; mientras que para Mg, Ca y Ba, la contribución principal se la atribuyen a las emisiones de combustión de vehículos diésel. Sánchez-Rodas *et al.* (2017) [106], utilizaron el ACP para ubicar las fuentes de emisión de varios metales en PM₁₀ en las ciudades de Córdoba y Granada (España), determinando que los metales Cu, Zn, Pb y Cd provienen, mayoritariamente de las industrias de latón en la zona. Ho Kim *et al.* (2016) [107], Martín *et al.* (2017) [108], Saxena *et al.* (2017) [], Lawrence *et al.* (2013) [110], también aplicaron el ACP para determinar fuentes de emisión de partículas atmosféricas estudiadas en sus investigaciones.

Por otra parte, la combinación de modelos matemáticos como el ACP con los análisis de caracterización química y morfológica de las partículas atmosféricas, ha demostrado ser una estrategia adecuada para estimar la distribución de las fuentes de emisión del MP. En este sentido, son muchos los investigadores a nivel mundial que han aprovechado las ventajas de combinar estas dos tipos de estudio (Genga *et al.* 2012 [111], Zhou *et al.* 2014 [112]). Por ejemplo, Wang *et al.* (2013) [113], aplicaron el ACP junto con el análisis morfológico para adjudicar las fuentes de emisión del material PM₁₀ y PM_{2.5} colectado en el Distrito de Boashan (Shangai). Los resultados revelaron que las posibles fuentes de emisión de las PM₁₀ en dicha ciudad fueron el alto tráfico vehicular, las actividades industriales y la resuspensión del polvo, mientras que las PM_{2.5} fueron asociadas, principalmente, a la quema del combustóleo y las actividades industriales.

2.6 Normativa legal sobre el material particulado

Para proteger la salud de la población, en casi todos los países, se han establecido normativas que establecen criterios para evaluar la calidad del aire ambiente, mediante el control de niveles de contaminantes atmosféricos que son monitoreados por redes de vigilancia ambiental. Los programas de monitoreo se centran, casi exclusivamente, en seis contaminantes del aire: monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrógeno (NO₂), dióxido de azufre (SO₂), ozono (O₃), material particulado (MP) y plomo (Pb), llamados contaminantes criterios.

Una norma de calidad del aire especifica un nivel de concentración del contaminante, y los períodos promedios de exposición al mismo, cuyo cumplimiento es considerado obligatorio por las autoridades gubernamentales reguladoras y debe ser tomado como referencia para la vigilancia del aire ambiente, tanto en el ámbito local como nacional.

“El estado Mexicano reconoce en el Artículo 4 constitucional, el derecho de toda persona a la protección de su salud, así como al derecho a un medio ambiente sano para su desarrollo y bienestar. En este sentido, los Artículos 116 y 118, de la Ley General de Salud señalan que las autoridades sanitarias establecerán las normas, tomarán las medidas y realizarán las actividades tendientes a la protección de la salud humana ante los riesgos y daños dependientes de las condiciones del ambiente, para tal efecto, corresponde a esta Dependencia del Ejecutivo Federal, determinar los valores de concentración máxima permisible, para el ser humano, de contaminantes en el ambiente” [114].

En México, la Secretaría de Salud ha expedido Normas Oficiales Mexicanas (NOM) para regular la calidad del aire ambiente, referidas a los contaminantes atmosféricos: CO, SO₂, NO₂, O₃, material particulado (PST, PM₁₀, PM_{2.5}) y Pb. Respecto al MP en la Tabla II se muestran los valores límites permisibles para la concentración máximas de partículas suspendidas PST, PM₁₀, PM_{2.5} en el aire ambiente y la NOM que los regulan.

La NOM-025-SSA1-2014 [114] es la normativa actualmente vigente, y como se puede apreciar en la Tabla II, no contempla valores límites de partículas PST. Para su aplicación la normativa indica consultar la Norma Oficial Mexicana NOM -025-SSA-1993 [115]. En

relación al Pb, este contaminante está regulado en el país por la Norma Oficial Mexicana NOM-026-SSA1-1993 [116] que fija como valor límite permisible en el aire ambiente, la concentración de $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, la cual no debe ser rebasada en un periodo de tres meses, promedio aritmético.

Tabla II. Valores límites permisibles para la concentración máxima de partículas suspendidas PST, PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en el aire ambiente y la NOM regulatoria. Fuente: [114].

Contaminante	Valores Límites		Norma Oficial Mexicana (NOM)
	Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Promedio		
	24 horas	Anual	
PST	260	75	NOM-025-SSA1-1993
	210	-	
PM_{10}	120	50	NOM-025-SSA1-1993 modificación 2005
$\text{PM}_{2.5}$	65	15	
PM_{10}	75	40	NOM-025-SSA1-2014
$\text{PM}_{2.5}$	45	12	

Para propósitos referenciales se considera pertinente reseñar los estándares de calidad del aire, concernientes al particulado atmosférico, de varias Dependencias Internacionales como son: La USEPA, UE y OMS. En la Tabla III se muestra un historial de los Estándares Nacionales de calidad del aire ambiente (NAAQS) de la USEPA para el particulado atmosférico durante el período 1971-2012, [36]. De igual forma, la Directiva 2008/50/CE de la UE estableció valores límites para PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ [117], las cuales pueden verse en la Tabla IV.

Por otra parte, las guías de calidad del aire de la OMS son instrumentos cuyos valores límites permisibles, para los contaminantes atmosféricos, no son de cumplimiento obligatorio por los países. Su objetivo es ofrecer orientación sobre la manera de reducir los efectos de la contaminación del aire en la salud, para respaldar las medidas gubernamentales que adoptan las naciones. Los valores límites de concentraciones de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ de las directrices de la OMS de 2005, están aún vigentes, y pueden visualizarse en la Tabla V [118].

Tabla III. Historial de estándares nacionales de calidad del aire ambiente (NAAQS) de la USEPA, para material particulado durante el período 1971-2012. Fuente: [36].

Normativa	Contaminante	Tiempo Promedio	Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Especificación
36FR8186 (1971)	PST	24 Horas	260	No debe ser excedido más de una vez al año
		Anual	75	Media geométrica anual
52FR24634 (1987)	PM ₁₀	24 Horas	150	No debe ser excedido más de una vez al año
		Anual	50	Media aritmética anual promediada por 3 años
62FR38652 (1997)	PM _{2.5}	24 Horas	65	Percentil 98 - Promedio de 3 años
		Anual	15	Media aritmética anual promediada por 3 años
71FR61144 (2006)	PM ₁₀	24 Horas	150	Percentil 98 - Promedio de 3 años
		Anual	50	Media aritmética anual promediada por 3 años
71FR61144 (2006)	PM _{2.5}	24 Horas	35	Percentil 98 - Promedio de 3 años
		Anual	15	Media aritmética anual promediada por 3 años
71FR61144 modificada (2006)	PM ₁₀	24 Horas	150	No debe ser excedido más de una vez por año en promedio por 3 años
		Anual		
71FR61144 modificada (2006)	PM _{2.5}	24 Horas	35	Percentil 98 - Promedio de 3 años
		Anual	12	Media aritmética anual promediada por 3 años
71FR61144 modificada (2006)	PM ₁₀	24 Horas	150	No debe ser excedido más de una vez por año en promedio por 3 años
		Anual		

Aunque, por lo general, los metales pesados como As, Cd, Pb, Hg y Ni se encuentran en el material particulado atmosférico en niveles relativamente bajos, también son objeto de regulación por algunos países, debido a que no son biodegradables y se acumulan en los organismos y cadenas alimenticias, representando un alto riesgo para la salud por su alta toxicidad. En la Tabla VI se muestran los valores límites de concentración para As, Cd, Ni y Pb regulados por la Directiva 2004/107/CE de la Unión Europea [119].

Tabla IV. Valores límites permisibles para PM₁₀ y PM_{2.5} de acuerdo a la Directiva 2008/50/CE de la Unión Europea. Fuente: [117]

Contaminante	Período Medio	Concentración (µg/m ³)	Fecha de Aplicación
PM ₁₀	24 Horas	50	01/01/2005
PM ₁₀	Anual	40	01/01/2005
PM _{2.5}	Anual	25	01/01/2010
PM _{2.5}	Anual	25	01/01/2015
PM _{2.5}	Anual	20	01/01/2020

Tabla V. Valores límites de concentraciones para PM₁₀ y PM_{2.5} de las directivas de la OMS de 2005. Fuente: [118]

Contaminante	Período Medio	Concentración (µg/m ³)
PM ₁₀	24 Horas	50
	Anual	20
PM _{2.5}	24 Horas	25
	Anual	10

Tabla VI. Valores límites de concentraciones para As, Cd, Ni y Pb regulados por la Directiva 2004/107/CE de la Unión Europea. Fuente: [119]

Contaminante	Concentración (ng/m ³)
Arsénico	6
Cadmio	5
Níquel	20
Plomo	500

2.7 Problemática en el AMM respecto al material particulado

El AMM está ubicada en la región centro-oeste del Estado de Nuevo León. La integran trece Municipios: Apodaca, Cadereyta Jiménez, El Carmen, Escobedo, García, Guadalupe, Juárez, Monterrey, Santiago, Santa Catarina, San Nicolás de los Garza, San Pedro Garza García y Salinas Victoria [120]. Abarca una superficie de 6,794 Km² con una altitud de 540 msnm [121] y sirve de asiento a una población estimada en 4,4 millones de habitantes [122], siendo considerada como la tercera área metropolitana más poblada de México, detrás de las áreas metropolitanas de Ciudad de México y de Guadalajara, y la segunda en extensión territorial. Para el año 2013 tenía una flota vehicular registrada de 2 millones de unidades (incluidos automóviles, camiones, camionetas de cargas y motocicletas) [121].

En el AMM se desarrolla una intensa actividad industrial y comercial, por ser la base de muchas empresas nacionales e internacionales, que hacen de su economía la segunda del país y una de las más importantes de América latina. Aloja más de 200 grupos industriales y miles de medianas y pequeñas industrias. La industria de transformación en el AMM ocupa uno de los primeros lugares a nivel nacional, siendo los sectores preponderantes: cemento, acero, vidrio, cerámica, alimento, cervecera, metal-mecánica, textiles, eléctrica, petroquímica, los cuales producen bienes que abarcan: productos químicos, pinturas, barnices, productos de vidrio, (domésticos y automotrices), cemento y derivados, cerámica, loza, productos de construcción, papel, celulosa, plásticos, hules, pigmentos, productos alimenticios diversos, ropa, calzado, maquinarias y muchos otros.

Respecto a su orografía, el AMM está rodeada por la Sierra Madre Oriental, el Cerro de la Silla, el Cerro de las Mitras y el Cerro del Topo chico (Ver Figura 6). Esta topografía montañosa constituye una barrera física natural para la circulación del viento, lo cual promueve la acumulación de contaminantes atmosféricos en la zona [10].

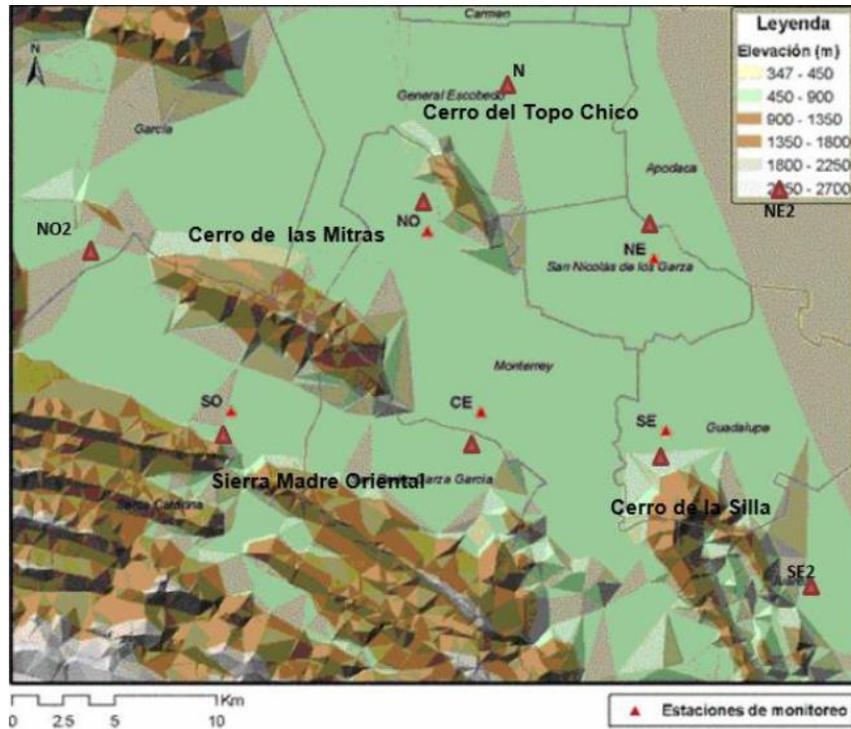


Figura 6. Ubicación de las estaciones del SIMA y Orografía del Área Metropolitana de Monterrey. Fuente: [123]

Las emisiones al aire ambiente en el AMM producto de la alta actividad industrial y del intenso tráfico vehicular, tanto de automóviles que funcionan con gasolina como de camiones que utilizan diésel como combustible (23% del parque automotor [121]), representan una importante contribución a la problemática de la contaminación atmosférica en la zona. Si a lo anterior se le suman las emisiones originadas por: la actividad de extracción de materia prima en los Cerros Topo Chico y Mitras de la periferia, la erosión eólica natural en cerros y lomas circundantes de escasa vegetación, labores agrícolas y de pastoreo en municipios conurbados, la resuspensión de suelos, la quema de

biomasa y desperdicios, y en menor grado a las emitidas por las actividades domésticas; en conjunto, constituyen una alta carga de contaminantes atmosféricos que, por las condiciones topográficas del AMM ya mencionadas, tardan en ser dispersadas por los vientos, representando un problema de contaminación que pone en riesgo a la salud de la población y amerita una labor constante de vigilancia y control. Este riesgo se hace más inminente si se considera que el acelerado crecimiento poblacional ha conllevado a que muchas de las grandes y medianas factorías estén inmersas dentro del perímetro del AMM, rodeadas por desarrollos urbanísticos.

En el AMM se dispone de una red automática de monitoreo ambiental (Sistema Integrado de Monitoreo Ambiental, SIMA), administrada por la Secretaría de Desarrollo Sustentable del Estado de Nuevo León, la cual recoge diariamente datos de los contaminantes criterios del aire (incluidos PM_{10} y $PM_{2.5}$) y de parámetros meteorológicos. Actualmente el SIMA cuenta con 13 estaciones en el AMM, las cuales se enlistan en la Tabla VII y cuya ubicación geográfica puede apreciarse en la Figura 6.

Tabla VII. Estaciones del SIMA en el AMM. Fuente: [10]

Estación de Monitoreo	Municipio
Obispado	Monterrey
San Nicolás	San Nicolás de los Garza
San Bernabé	Monterrey
Apodaca	Apodaca
Escobedo	General Escobedo
García	García
La Pastora	Guadalupe
Juárez	Juárez
Santa Catarina	Santa Catarina
Pueblo Serena	Monterrey
Cadereyta	Cadereyta
Universidad	San Nicolás de los Garza
San Pedro	San Pedro Garza García

En el Informe Nacional de Calidad del Aire 2013 [12], se describe el análisis sistemático de la información disponible sobre PM_{10} , $PM_{2.5}$, y otros contaminantes atmosféricos (SO_2

y O₃), en el período 2000-2013 en 22 ciudades o zonas metropolitanas del país. Para el año 2013 en el AMM, según el informe mencionado, las concentraciones de PM₁₀ fueron 201 µg/m³ y 82 µg/m³ para los promedios de 24 horas y anuales, respectivamente; ambos valores están sobre el límite de la NOM-025-SSA1-1993 [115], vigente para esa fecha. Además, indica que los promedios anuales de PM₁₀ en el AMM fueron los más altos a nivel nacional para los períodos 2001-2008 y 2011-2013, mientras que los promedios de 24 horas de PM₁₀ fueron las concentraciones más elevadas del país en el año 2002, y en los períodos 2004-2007 y 2010-2013.

En cuanto al PM_{2.5} el referido informe refiere que para el promedio anual de PM_{2.5}, en el AMM no se cumplió la normativa durante el periodo 2004-2012 (las partículas PM_{2.5} se están monitoreando por el SIMA en el AMM desde el año 2003), pero en relación al promedio de 24 horas de PM_{2.5}, de acuerdo al informe, solo en el año 2005 se registraron concentraciones superiores al valor de la normativa, en los años 2006 y 2013 no suministraron información suficiente para el estimado anual; en el año 2004 y en el período 2007-2012 se mantuvieron debajo del límite fijado por la norma.

Lo expuesto anteriormente deja en evidencia el preocupante problema de contaminación atmosférica en el AMM, por las altas concentraciones de material particulado en suspensión en el aire ambiente. De hecho, en el reporte publicado por the Clean Air Institute en el 2012 se establece que Monterrey es una de las ciudades más contaminada de América Latina [13]. Los elevados niveles de contaminación registrados representan un riesgo grande a la salud de la población, en especial a los grupos vulnerables como son los ancianos, niños y enfermos con padecimientos crónicos.

Son pocos los estudios realizados en relación a la caracterización química del particulado atmosférico en el AMM. En relación a la composición elemental, Alfaro y Barajas (2008) [124] determinaron los niveles de concentración de metales como Cd, Cu, Cr, Fe, Pb, Mn, K y Zn en el material particulado del AMM en diferentes puntos de la zona. Las mediciones se realizaron por Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama (F-AAS) y los resultados revelaron que el Fe es uno de los metales que se encontró en mayor proporción, llegando a alcanzar un valor de 22.85 µg/m³ en uno de los puntos muestreados, mientras que para metales como el Pb el valor máximo fue de 1.71 µg/m³, estando por

debajo de los límites fijados por las Normas Oficiales Mexicanas y de la EPA. Se aplicaron herramientas estadística de variables múltiples a la base de datos obtenida, a través del análisis de componentes principales se determinó que las posibles fuentes de emisión estaban asociadas a actividades industriales como: Industria de pinturas, metal-mecánica y pigmentos.

Por su parte, Badillo (2012) [125], en su trabajo doctoral analizó el contenido de metales (Fe, Pb, Mn, As y Ni) en partículas $PM_{2.5}$ en dos zonas del AMM (Santa Catarina y Centro), los elementos se cuantificaron empleando la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica. De los cinco metales estudiados el Fe es el elemento que se encontró en mayor concentración, seguido del Pb, Mn, As y Ni. El promedio de la concentración de cada metal en la zona de Santa Catarina fue la siguiente: Fe (224.79 ng/m^3), Pb (25.61 ng/m^3), Mn (12.3 ng/m^3), As (4.35 ng/m^3), Ni (0.7 ng/m^3). No se encontraron diferencias significativas entre la concentración de los metales de las dos zonas estudiadas.

Blanco-Jiménez *et al.* (2015) [122], determinaron la concentración de $PM_{2.5}$, muestreados en varias estaciones del SIMA (San Bernabé, San Nicolás, Obispado, Juárez y Santa Catarina) en el AMM, e investigaron su composición elemental; reportando las concentraciones más altas de $PM_{2.5}$ en las estaciones de San Bernabé, y de Santa Catarina, con promedios de 36 y $35 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, respectivamente. Respecto a la composición elemental, para los elementos mayoritarios (Al, Si, Ca, Fe, Ti, S y K) las concentraciones más altas encontradas fueron las de S ($2,278 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) en la estación de San Nicolás, seguidas por las de Ca ($1.3692 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) en la misma estación y en San Bernabé ($1.3690 \text{ } \mu\text{g/m}^3$); en cuanto a los metales pesados (V, Ni, Cr, Mn, Cu, Zn y Pb), las concentraciones oscilaron entre $0.0003 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ para el Ni en las estaciones de San Bernabé y San Nicolás, hasta $0.3431 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ para el Zn en la estación de Obispado.

Respecto a la fracción orgánica, investigadores como Mancilla *et al.* (2015) [126] colectaron muestras del MP correspondiente a la fracción $PM_{2.5}$ en un solo punto del AMM en dos periodos estacionales (primavera- otoño del 2011 y 2012), las muestras se analizaron para determinar CO y CE, encontrándose que la fracción carbonada (CO+CE)

representó un 28-55% de la masa de las $PM_{2.5}$ y la contribución de aerosoles orgánicos secundarios, en promedio, fue de 59-87% del total de CO y 32 - 45% de la masa de $PM_{2.5}$.

En la investigación realizada por Martínez *et al.* (2012) [127], se analizaron 16 oligoelementos por fluorescencia de rayos X, en muestras $PM_{2.5}$ colectadas en Santa Catarina y Escobedo durante el año 2007. Adicionalmente, los autores determinaron los porcentajes de carbono orgánico y carbono elemental y la concentración de algunos aniones y cationes en las muestras colectadas. Los resultados revelaron que las $PM_{2.5}$ estaban constituidas por: 41.7 % CO, 22.9 % SO_4^{2-} , 7.4 % CE, 12.6% NO_3^- y 11.4 % de material cristal, mientras que el Ca y el S fueron los elementos en mayor proporción.

En ninguno de los estudios del material particulado atmosférico en el AMM antes mencionados se ha investigado acerca de la naturaleza de las fases cristalinas ni de la composición mineralógica de las partículas en suspensión, lo cual es relevante desde el punto de vista de la salud, debido a la toxicidad que tienen algunas de esas fases para los seres humanos. De igual forma se carece de estudios que informen acerca de la composición química, a nivel superficial, de las partículas atmosféricas en el aire ambiente del AMM; lo cual es de gran interés, puesto que las transformaciones químicas atmosféricas ocurren en la superficie de las partículas y, por otra parte, es la superficie del particulado atmosférico que interactúa directamente con los fluidos y tejidos biológicos del organismo al ser inhaladas por los seres humanos, lo cual reviste importancia para diagnósticos médicos.

Otro aspecto del particulado atmosférico en el AMM que no se ha estudiado es la caracterización morfológica y su relación con la composición química, que podría contribuir a inferir sus fuentes de emisión; además, la investigación por técnicas microscópicas del tamaño real de las partículas aportaría datos útiles a los estudios médicos relacionados con las afecciones a la salud de la población expuesta a este contaminante. La necesidad de obtener información referente a los aspectos antes señalados en relación al MP en suspensión del AMM motivó la realización de esta investigación.

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

La composición química del material particulado atmosférico del AMM varía en las distintas zonas del Área Metropolitana de Monterrey, en función de las fuentes fijas de emisión, y es independiente de la temporada estacional.

3.2 Objetivo General

Caracterizar química y morfológicamente al material particulado en el aire ambiente, en zonas puntuales del Área Metropolitana de Monterrey N.L., y establecer sus posibles fuentes de emisión en dos periodos estacionales.

3.2.1 Objetivos específicos

- Caracterizar la morfología y el tamaño del material particulado atmosférico, mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido en las muestras colectadas del MP en cuatro estaciones de monitoreo del SIMA del AMM en dos periodos estacionales.
- Determinar la composición química elemental mediante las técnicas de SEM-EDS e ICP-AES en las muestras del material PST y PM_{2.5} colectados en dos épocas estacionales.

- Analizar la superficie de las partículas, aplicando la técnica de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X y realizar la especiación de algunos elementos en las muestras colectadas en los dos periodos de estudio.
- Identificar las fases cristalinas presentes en el material particulado atmosférico por difracción de rayos X y cuantificar dichas fases por el método de Rietveld.
- Inferir las posibles fuentes de emisión de metales en verano e invierno, en base al uso combinando de algunas herramientas estadísticas (CP y ACP) con los estudios microscópicos (SEM-EDS) realizados.

CAPÍTULO 4

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Muestreo del material particulado

4.1.1 Zonas de muestreo

El estudio se realizó en el Área Metropolitana de Monterrey, N.L, México. Las muestras del material PST fueron colectadas en cuatro estaciones de monitoreo del SIMA; cuya ubicación aproximada se presenta en una vista general del AMM mostrada en la Figura 7. Las estaciones fueron identificadas como: La pastora (Estación Sureste, 25°40′ 06.53" Norte, 100°14′ 54.3" Oeste, a 494 msnm), San Nicolás (Estación Noreste, 25°44′ 43.55" Norte, 100°15′ 18.04 Oeste, a 475 msnm), Obispado (Estación centro, 25°40′ 33.68" Norte, 100°20′ 18.8"Oeste, a 550 msnm) y Santa Catarina (Suroeste, 25°40′ 32.45" Norte, 100°27′ 54.07" Oeste, a 822 msnm). Para fines comparativos se colectaron muestras de PM_{2.5} únicamente en la estación Obispado.

Los sitios escogidos representan diferentes tipos de ambientes urbanos:

- i) Obispado, caracterizada por un alto tráfico vehicular.
- ii) Santa Catarina, cercana a canteras, alto tráfico vehicular e industrial.
- iii) La Pastora, área residencial con relativo bajo tráfico automotriz.
- iv) San Nicolás con una intensa actividad industrial y moderado tráfico vehicular

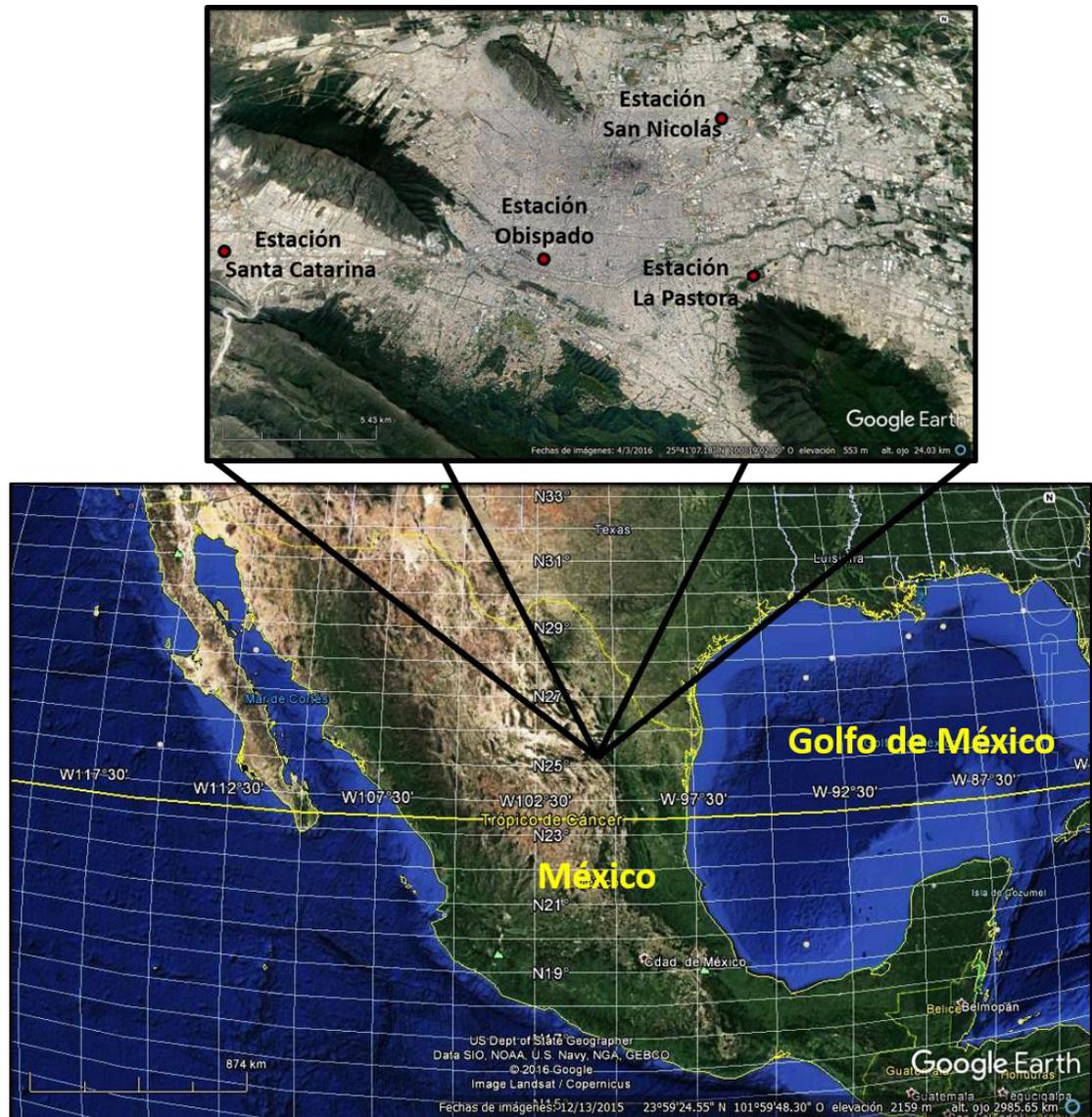


Figura 7. Vista general del AMM y ubicación de las estaciones de monitoreo del SIMA.

4.1.2 Periodo de toma de muestras

En esta investigación se planificaron dos periodos de muestreo del material particulado en el AMM correspondientes a verano (28 Julio - 25 septiembre 2015) e invierno (21 Enero -15 marzo del 2016).

Las muestras se colectaron cada seis días durante 24 horas, en el mismo día de la semana en las cuatro estaciones de monitoreo. Al momento del muestreo se registraron mediciones

de temperatura, humedad relativa, presión atmosférica, radiación solar, velocidad y dirección del viento, precipitación y concentración de algunos contaminantes criterio como el SO₂. En cada uno de los períodos muestreados se tomó una cantidad de 40 muestras (8 muestras en cada estación de monitoreo).

4.1.3 Toma de muestras del material PST y PM_{2.5}

En las cuatro estaciones de monitoreo del SIMA se colocaron muestreadores de alto volumen para PST y adicionalmente en la estación Obispado se colocó un colector de partículas PM_{2.5}. Los equipos fueron calibrados de acuerdo a lo que establece la Norma NOM-035-SEMARNAT-1993 [128]. En la Figura 8 se muestran algunos de los equipos utilizados en el muestreo de esta investigación.

Después del acondicionamiento, los filtros fueron pesados en balanza analítica, con humedad controlada, y se transportaron en cámaras de humedad controlada (<50% al sitio de muestreo. Se colectaron muestras de las partículas atmosféricas por un periodo continuo de 24 horas, midiéndose la presión inicial y final en el equipo, en cada muestreo, para el cálculo posterior del volumen total de aire succionado por el muestreador durante la colecta. Una vez retirado los filtros del equipo, fueron trasladados, en las mismas condiciones de humedad controlada descritas anteriormente, hasta el Laboratorio de Química Analítica Ambiental de la FCQ de la UANL, donde se estabilizaron por 24 horas para luego registrar su peso.

Las concentraciones de PST y PM_{2.5} en cada una de las muestras se obtuvieron dividiendo la masa en gramos del material colectado (diferencia de los pesos inicial y final de los filtros después del acondicionamiento) entre el volumen de aire total muestreado (m³) [128].



Figura 8. Muestreadores de alto volumen (a) Muestreador PST (b) Muestreador con cabezal para $PM_{2.5}$

4.1.4 Reactivos y Equipos

Para la captación de las partículas se utilizaron filtros de fibra de vidrio EPM 2000 (8x10 in), registrándose el peso en una balanza analítica marca metler Toledo. Las partículas PST fueron colectadas utilizando un muestreador de alto volumen para partículas PST marca Wedding & Associates modelo 783, mientras que para el muestreo del material $PM_{2.5}$ se empleó un muestreador de alto volumen para $PM_{2.5}$ marca Thermo Andersen modelo 1471.

Para el análisis de los metales por la técnica ICP-AES se utilizaron estándares de referencia certificados de metales para ICP de los elementos: manganeso, níquel, arsénico, cromo, hierro, plomo, cadmio, zinc, cobre de la marca Fluka TraceCERT de 1000 mg/L con trazabilidad al NIST. El equipo empleado fue un espectrómetro de emisión atómica

con plasma acoplado inductivamente modelo iCAP serie 6000 marca Thermo Electron Corp., equipado con un nebulizador ultrasónico (Figura 9a).

Para la digestión de las muestras se emplearon ácido nítrico grado ACS Marca J.T. Baker (66,4 %) y ácido clorhídrico ACS marca Aristar (36,5 – 38,0 %), utilizando un horno de microondas marca CEM modelo MARS (Figura 9b). Todas las disoluciones se prepararon con agua ultrapura.



Figura 9. (a) Espectrómetro ICP-AES marca Thermo Electron Corp. y (b) Horno de Microondas marca CEM Modelo MARS.

En relación al estudio microscópico, se emplearon dos tipos de microscopios electrónicos. Las imágenes a bajas magnificaciones (<5000 x) fueron tomadas en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-6010PLUS/LA el cual estaba equipado con un detector de electrones retrodispersados, con detector marca JEOL EX94400T4L11 (Figura 10). Las imágenes a altas magnificaciones (>5000 x) fueron obtenidas con un equipo FEI Nova NanoSEM 200 con detector INCA X-Sight EDS.



Figura 10. Microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-6010 Plus.

Las fases cristalinas se analizaron empleando un Difractómetro marca PANalytical, modelo Empyrean (Figura 11a) equipado con un detector ultra rápido X'celerator basado en un paso múltiple con geometría Bragg-Brentano, mientras que el análisis superficial de las partículas se llevó a cabo con un espectrómetro de fotoelectrones de Rayos X marca Thermo Scientific, modelo Escalab 250Xi con detector channeltron de ocho canales (Figura 11b).

Los análisis por SEM-EDS, XPS, DRX e ICP-AES se realizaron en el Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados (CIMAV), situado en el Parque de Investigaciones e Innovación Tecnológica, en Apodaca, N.L. El acondicionamiento de los filtros se realizó en el Laboratorio de Química Analítica Ambiental de la FCQ de la UANL.

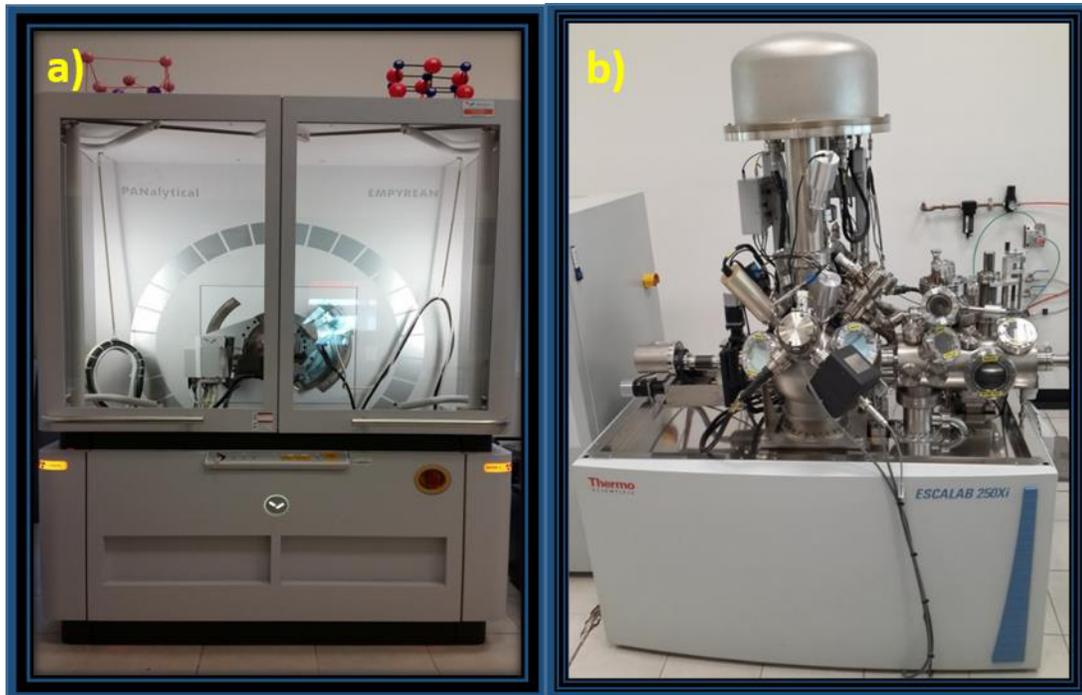


Figura 11. a) Difractómetro de rayos X PANalytical, modelo Empyrean y b) Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X Thermo Scientific, modelo Escalab 250Xi.

4.2 Caracterización química y morfológica del MP

4.2.1 Caracterización morfológica del MP por SEM-EDS

La determinación de la morfología, tamaño e identificación de los elementos contenidos en el material particulado, colectado en los filtros, se realizó mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido. El análisis de la morfología se llevó a cabo utilizando electrones retrodispersados y secundarios, mientras que para el análisis semicuantitativo se empleó el detector de energía dispersiva. Ambos equipos fueron operados a 15 kV, a bajo vacío para las imágenes obtenidas a bajas magnificaciones y a alto vacío para las tomadas a altas magnificaciones.

Para extraer las partículas se procedió a raspar con un pincel una tira del filtro (cuidadosamente para no arrastrar fibras), y se colocó el material extraído en una cinta de

carbón para su posterior análisis en el microscopio. Es importante señalar que, para este tipo de muestra, en la literatura recomiendan no realizar la extracción de las partículas con solventes porque éstas pueden perder alguna de sus características originales [104]; debido a esto, se extrajeron de la manera antes mencionada. También se midió el tamaño de algunas partículas de interés como las de carbono, hierro, plomo, silicio, entre otras, utilizando el software Digital Micrograph.

4.2.2. Análisis de las fases cristalinas por DRX

La caracterización de las fases cristalinas presentes en las partículas se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X, operándose el difractómetro a 45 kV y 40 mA con radiación de Cu ($K\alpha = 15.405 \text{ \AA}$) en un rango de 5 a 90° en 2Θ , con un tamaño de paso de 0.016° en 2Θ y un tiempo de 59.69 s por paso.

Para el análisis por DRX se procedió a extraer una muestra representativa del filtro la cual se colocó en un portamuestra de Background cero de silicio amorfo. El análisis semicuantitativo de las fases cristalinas en el material particulado se realizó a través del ajuste del perfil, mediante el Método de Rietveld, de las reflexiones presentes en los difractogramas con respecto a los estándares reportados en el International Center for Diffraction Data (ICDD). Para este propósito se utilizó el Software X'Pert High Score Plus versión 3.0.5. Todas las muestras colectadas en cada uno de los muestreos fueron analizadas por esta técnica.

4.2.3 Análisis de la composición elemental superficial por XPS

La composición de los elementos en la superficie de las partículas se determinó por Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. La excitación de los fotoelectrones analizados fue realizada con una fuente de rayos X monocromática de Al $K\alpha$ (1486.68 eV). Durante el análisis se empleó un cañón de compensación de carga. Todas las mediciones se realizaron en condiciones de ultra alto vacío, 10^{-10} torr.

Para este estudio se analizó una porción de cada uno de los filtros (parte central, 1 cm²) la cual se colocó en un portamuestra de acero, utilizando una cinta de carbón. La identificación de los elementos presentes en la superficie del material particulado se realizó haciendo barridos superficiales de los filtros a baja resolución (survey), en un rango de 0 a 1100 eV con una resolución de 1 eV por paso en un tiempo de 100 ms y una energía de paso de 150 eV.

Los espectros de alta resolución de los elementos identificados se obtuvieron haciendo barridos en el rango adecuado para cada elemento a una resolución de 0,1 eV por paso y energía de 20 eV. Estos espectros se corrigieron, tomando como referencia la señal de C_{1s} (284.8 eV), y fueron utilizados para calcular el porcentaje de cada elemento presente en el PST y PM_{2.5}, mediante el software Advantage (Thermo Scientific). Las asignaciones de las señales se realizaron tomando como referencia los reportes de la literatura [86, 87, 129] y la base de datos de estándares del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) [130].

Una vez determinado el porcentaje de cada elemento presente en el MP se procedió a evaluar la contribución a las señales de algunos elementos de interés, como el carbono, nitrógeno, azufre y calcio, realizando una deconvolución de la señal de cada elemento. La deconvolución es un proceso de separación de una señal global en cada uno de los componentes que la integran. El procedimiento consiste en determinar el área bajo la curva (porcentaje) de cada uno de los contribuyentes, tomando en cuenta las energías de enlace reportados en la base de datos del NIST y a la literatura.

4.2.4 Análisis de la composición elemental por ICP-AES

Los elementos traza como: arsénico (As), cadmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), hierro (Fe), manganeso (Mn), níquel (Ni), plomo (Pb) y zinc (Zn), presentes en el particulado atmosférico, se determinaron mediante la técnica de Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), a continuación se describen cada una de las etapas realizadas.

4.2.4.1 Validación del procedimiento analítico

Con la finalidad de validar el método analítico se evaluaron varios parámetros como son: linealidad, precisión, exactitud, límite de detección y límite de cuantificación. La linealidad se evaluó realizando curvas de calibración de cada uno de los metales, utilizando seis puntos de calibrado. Las concentraciones utilizadas se muestran en la Tabla VIII. De las curvas obtenidas se obtuvieron los parámetros de ajuste y el coeficiente de correlación.

Tabla VIII. Concentraciones de elementos en la evaluación de la linealidad del análisis por ICP-AES.

Elemento	Concentración
As, Cd, Ni	(0, 50, 100, 500, 1000, 1500) ppb
Cr, Mn, Pb	(0, 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2) ppm
Zn	(0, 0.1, 0.5, 1, 5, 10) ppm
Cu	(0, 0.1, 1, 3, 5, 10) ppm
Fe	(0, 1, 5, 10, 20, 30) ppm

La precisión instrumental se determinó analizando 10 veces soluciones de estándares certificados de cada uno de los metales, a dos valores de concentración, en condiciones de repetibilidad. Las concentraciones empleadas para Cu, Fe y Zn fueron de 1 y 10 ppm; As, Cd y Ni de 0.5 y 1 ppm y para Pb, Mn, Cr de 0.5 y 1.5 ppm. Posteriormente se calculó la desviación estándar relativa (DER) de los datos obtenidos para cada metal.

La exactitud del método fue evaluada realizando fortificaciones de los filtros con muestras a dos niveles de concentración. En la Tabla IX se muestran las concentraciones añadidas para cada metal. Los filtros fortificados se sometieron al mismo tratamiento que los blancos de filtros y filtros con muestras, es decir, se digirieron y posteriormente se analizaron por ICP-AES bajo las mismas condiciones. Una vez concluida esta etapa se

procedió calcular los porcentajes de recuperación para cada uno de los metales. Adicionalmente, la precisión del método se determinó leyendo seis veces la concentración del metal a los dos niveles de concentración usados.

Tabla IX. Niveles de fortificación empleados para cada metal en la evaluación de la exactitud del método de análisis ICP-AES (ppm).

Elemento	Concentración	
	Nivel Bajo (ppm)	Nivel Alto (ppm)
Cu	1	5
As	0.5	1.5
Cd	0.5	1.5
Pb	0.5	1.5
Ni	0.5	1.5
Mn	0.5	1.5
Fe	1	5
Zn	1.5	4
Cr	0.5	1.5

En esta investigación el límite de detección de cada uno los metales se calcularon de acuerdo a la ecuación $Y_{LOD} = Y_B + 3S_B$, donde Y_{LOD} es la señal en el instrumento correspondiente al límite de detección, Y_B es la señal del blanco (promedio de diez lecturas) y S_B la desviación estándar del blanco.

4.2.4.2 Digestión de las muestras por microondas

La digestión de los filtros se realizó aplicando el método de la EPA Compendium Method IO-3.1 (1999) [131]. Para ello, se cortaron tiras correspondientes cada una al 10% del total del área del filtro, como se muestra en la Figura 12. Las tiras se colocaron dentro de un vaso de teflón para horno de microondas al cual se le adicionó un volumen de 20 ml de solución extractora compuesta de ácido nítrico (5,55%) y ácido clorhídrico (16,75%), asegurándose que la solución cubriera completamente las muestras. Posteriormente, los

vasos con las muestras se introdujeron en un horno de microondas y se procedió a digerirlas a una temperatura de 180°C la cual se mantuvo por 15 minutos después de haberla alcanzado en una rampa de 15 minutos; a una potencia de 800 Watts. Después del enfriamiento las muestras digeridas fueron filtradas.

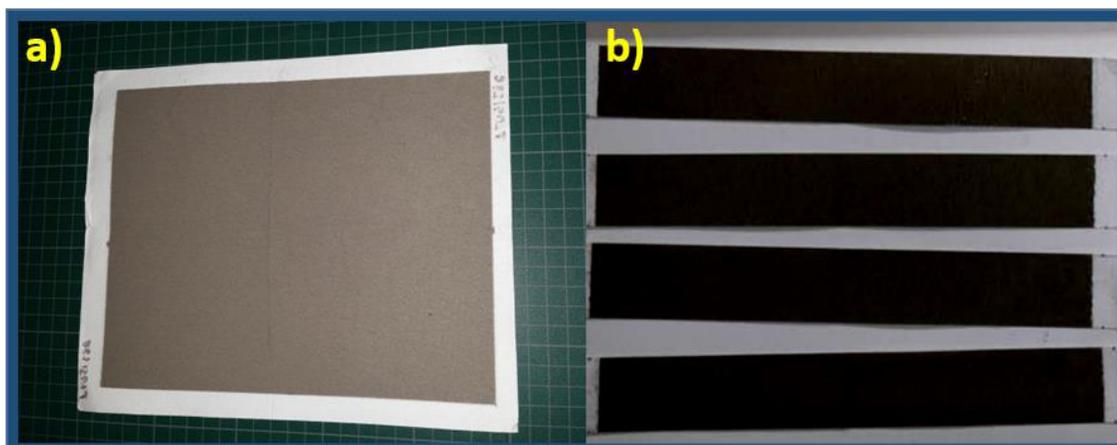


Figura 12. (a) Filtro con material particulado colectado y (b) Tiras cortadas del filtro correspondientes al 10% del área total.

4.2.4.3 Cuantificación de metales trazas en el material PST y PM_{2.5} por ICP-AES

El análisis de los metales en el MPA, por la técnica ICP-AES, se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento propuesto por la USEPA (Compendium Method IO 3.4) [132]. Como parte del protocolo de aseguramiento de la calidad, en este estudio se realizaron digestiones de blancos de reactivos y de filtros. El análisis de las muestras se efectuó por duplicado y las concentraciones de los metales en las muestras atmosféricas se determinaron restando la contribución de los metales presentes en los blancos de filtro y reactivos.

Las condiciones operacionales del espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente se describen a continuación:

- Poder de radiofrecuencia – 1150 Watts,
- Flujo de gas auxiliar – 0.5 L/min,
- Flujo de gas del nebulizador – 0.45 L/min – 0.50 L/min (Dependiendo del elemento medido),
- Tiempo de integración: 15 segundos para bajas longitudes de onda y 5 segundos para altas longitudes de onda.
- Modo de vista axial para Arsénico (As), Cadmio (Cd), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Hierro (Fe), Manganeso (Mn), Níquel (Ni) y Plomo (Pb).
- Modo de vista Radial para Zinc (Zn).

Es importante mencionar que los elementos se analizaron a dos longitudes de onda (excepto para níquel y plomo) las cuales se muestran en la Tabla X.

Tabla X. Longitudes de onda para el análisis de los diferentes elementos de interés en este estudio.

Elemento	Longitud de onda principal	Longitud de onda alterna
Arsénico, As	189.04 nm	193.75 nm
Cadmio, Cd	226.50 nm	228.80 nm
Cromo, Cr	267.71 nm	283.56 nm
Cobre, Cu	327.39 nm	324.75 nm
Hierro, Fe	238.20 nm	239.56 nm
Manganeso, Mn	257.61 nm	260.56 nm
Níquel, Ni	231.60 nm
Plomo, Pb	220.35 nm
Zinc, Zn	334.50 nm	481.05 nm

4.3 Análisis de datos y adjudicación de fuentes de emisión

La estadística descriptiva realizada en este estudio se llevó a cabo usando el software Microsoft Excel 2013 y el paquete estadístico SPSS versión 21.0 de IBM.

Las relaciones entre los metales fueron determinadas aplicando el coeficiente de correlación de Pearson. Con el objetivo de relacionar los resultados de la caracterización química y morfológica del MP con las posibles fuentes de emisión, se efectuó un análisis de componentes principales. Los componentes del ACP fueron rotados de acuerdo a la metodología VARIMAX. Esta parte del estudio también se efectuó usando el software SPSS versión 21.0 de IBM.

Cabe destacar que los resultados del ACP se combinaron con el estudio morfológico de las partículas para poder adjudicar las posibles fuentes de emisión. La técnica SEM-EDS ofrece la posibilidad de relacionar visualmente la morfología, tamaño y textura de las partículas atmosféricas con la composición química y junto con el análisis ACP han contribuido a identificar las posibles fuentes de emisión de metales en varias investigaciones realizadas a nivel mundial, Wang *et al.* (2013) [113], Genga *et al.* (2012) [111].

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Concentración del material particulado en el AMM

5.1.1 Concentraciones de PST y PM_{2.5} correspondientes a verano

En la Tabla XI se presentan las concentraciones promedios de las PST y PM_{2.5}, obtenidas en las distintas estaciones de monitoreo, durante el verano (28 de julio al 17 de septiembre del 2015).

Tabla XI. Concentraciones promedio de PST y PM_{2.5} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) obtenidas en las cuatro estaciones de monitoreo durante el verano.

Parámetros Estadísticos ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Estación de Monitoreo				
	<i>Obispado (PM_{2.5})</i>	<i>Obispado (PST)</i>	<i>S. Catarina (PST)</i>	<i>Pastora (PST)</i>	<i>S. Nicolás (PST)</i>
Promedio	52.06	60.21	84.73	63.13	83.63
Desviación Estándar	15.84	15.61	12.85	23.93	15.26
Mínimo	33	43	63	37	65.97
Máximo	75.95	83.46	102.04	112.23	99

En el caso de las PST, las concentraciones promedios oscilaron entre 60.21 y 84.73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, siendo las estaciones Santa Catarina ($84.73 \pm 12.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y San Nicolás ($83.63 \pm 15.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$) las que presentaron la mayor contaminación. Sin embargo, es importante destacar que en verano la concentración promedio diaria de PST, en todas las estaciones, se mantuvo por debajo del límite máximo permisible ($210 \mu\text{g}/\text{m}^3$) establecido por la Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA-1993 [115].

Con la finalidad de analizar las diferencias observadas entre las concentraciones de PST determinadas en cada una de las estaciones de monitoreo, se realizó un análisis de

varianza de un factor, y posteriormente la comparación de medias por el método de la mínima diferencia significativa (LSD). Del análisis estadístico se deduce que las concentraciones halladas en Santa Catarina y San Nicolás no difieren de manera significativa entre sí, pero si son significativas las diferencias observadas entre las concentraciones encontradas en esas dos estaciones al compararlas con las del Obispado y la Pastora. Por otra parte, las concentraciones halladas en el Obispado y la Pastora no son estadísticamente diferentes entre ellas.

La mayor contaminación en Santa Catarina y San Nicolás por partículas PST se podrían atribuir al hecho de que ambas son zonas de alta actividad industrial, de moderado tráfico vehicular, y en el caso específico de Santa Catarina, a la cercanía de ésta estación a yacimientos no metálicos, en donde se explota principalmente la caliza y, en menor proporción, minerales como fosforita y barita. Adicionalmente, las elevaciones montañosas que se encuentran en esta zona se caracterizan por su escasa cubierta vegetal lo cual podría favorecer la resuspensión de polvo. Entre las principales industrias que predominan en Santa Catarina se pueden destacar las del ramo cerámico, vidrio, pinturas, fabricación de baterías de plomo, mientras que en San Nicolás prevalecen las industrias metal mecánica, acero, papel, zinc, productos minerales y en menor proporción las que producen tejas y ladrillos.

Por otra parte, la baja actividad industrial que se registra en la Pastora y el Obispado podrían explicar las bajas concentraciones de PST halladas en ambas estaciones. La estación La Pastora está ubicada dentro de un parque zoológico recreacional (rodeada de alta vegetación) en un área residencial, mientras que el Obispado se caracteriza por ser una zona céntrica con alto tráfico vehicular. Es de destacar que en La Pastora en la primera semana del muestreo se registró la mayor concentración de PST, comparada con el resto de las estaciones, lo cual podría explicarse por las labores de construcción del estadio de fútbol colindante con el parque zoológico que finalizaban en esa semana, por lo tanto, en condiciones normales se esperaría que la concentración promedio de las PST en la Pastora fuera menor a $63.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

En la Tabla XII se presenta el resumen estadístico de los parámetros meteorológicos registrados durante el verano y en la Figura 13 la rosa de los vientos para cada estación. Como se observa, la dirección del viento que predominó en las cuatro estaciones de monitoreo fueron los del Noreste-Este, mientras que las velocidades promedio oscilaron entre 7.24 y 11.1m/s.

Tabla XII. Resumen estadístico de los parámetros meteorológicos registrados durante el verano.

Parámetros Meteorológicos	Estación de Monitoreo							
	Obispado		Sta. Catarina		La Pastora		San Nicolás	
	Promedio	DS	Promedio	DS	Promedio	DS	Promedio	DS
Presión (mmHg)	710.55	1.11	700.46	1.19	719.6	1.2	718.1	1.21
Humedad Relativa (%)	62.57	7.35	56.72	8.53	66.19	7.47	62.79	7.81
Radiación Solar (KW/m²)	0.19	0.09	0.25	0.03	0.3	0.06	0.28	0.03
Temperatura (°C)	28.79	1.32	27.65	1.62	28.68	1.44	28.76	1.51
Velocidad del Viento (KMPH)	7.25	1.08	9.53	0.88	7.59	1.35	8.08	0.96
Dirección del viento (grados)	95.36	23.1	123.93	17.89	105.61	29.3	94.09	34

Uno de los parámetros meteorológicos que influyó de manera importante en las concentraciones de las PST en el AMM durante el verano fueron las precipitaciones. En esa época se registraron muchos días de lluvia, las precipitaciones se presentaron a partir de la segunda semana del muestreo y éstas disminuyeron su intensidad en las semanas posteriores, lo cual afectó la concentración del material PST en cada una de las estaciones. En la Figura 14 se muestra la evolución temporal de los niveles de PST en las distintas estaciones de monitoreo durante el periodo de muestreo. Se observa claramente que la concentración disminuyó a partir de la segunda semana en casi todas las estaciones y es a partir de la quinta semana que empieza a aumentar. Como es de esperarse, las partículas atmosféricas son arrastradas por las gotas de lluvia hacia la superficie, lo cual ocasiona que la concentración disminuya notablemente. A nivel mundial son muchos los autores que han reportado la disminución de la concentración del MP durante los periodos de lluvia [133,134], por ejemplo en la investigación

realizada por Byeong-Kyu y Nguyen (2011) [135] en Corea (Ulsan) se reporta una disminución significativa en la concentración de las partículas atmosféricas en el rango de 0.7 -2.1 μm y 9.0- 10 μm como consecuencia de las lluvias y la alta humedad relativa que se registró en la temporada del estudio. En el AMM autores como Benítez-García *et al.* (2014) [136] y González-Santiago *et al.* (2011) [137] han reportado resultados similares.

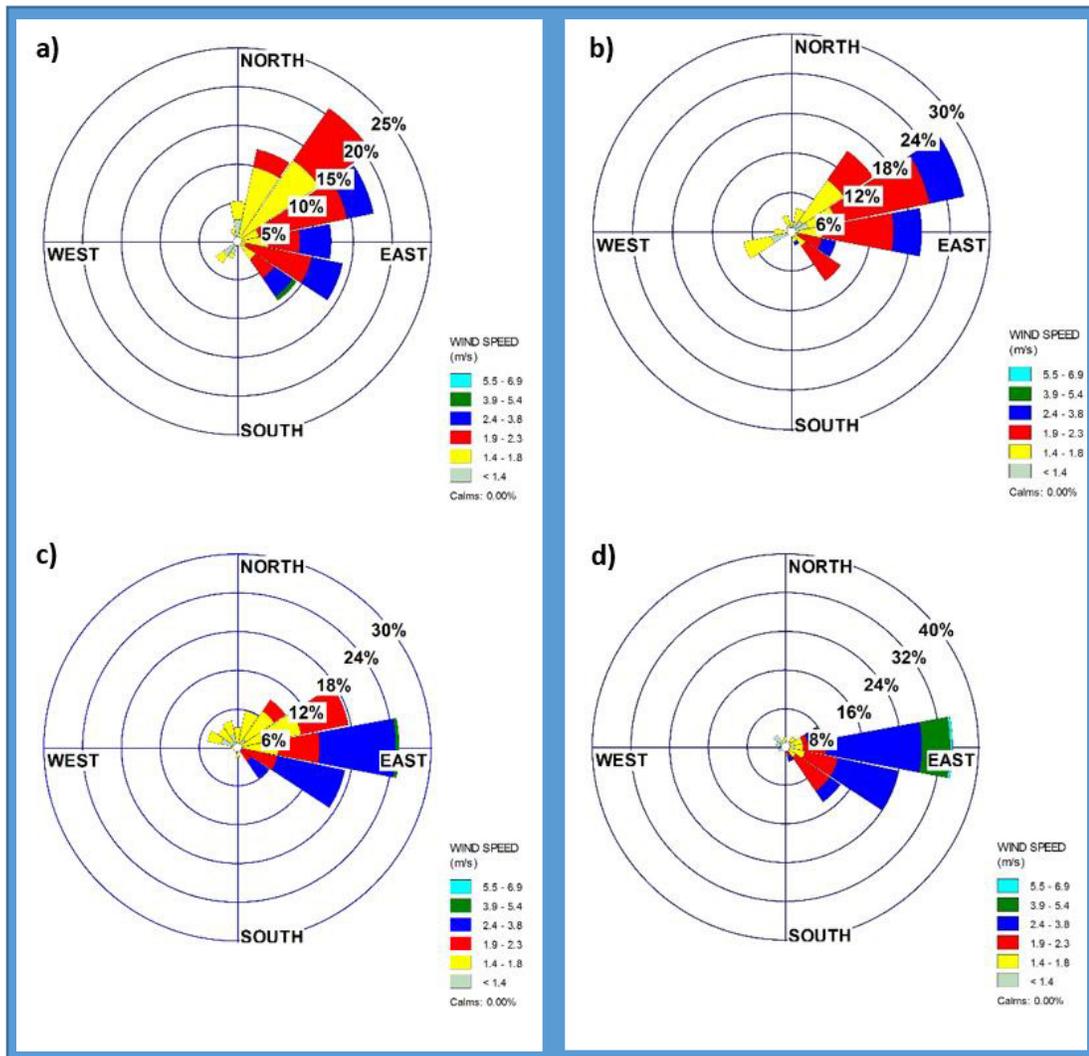


Figura 13. Rosa de los vientos correspondientes a verano de las estaciones de monitoreo a) Obispado, b) La Pastora, c) San Nicolás y d) Santa Catarina.

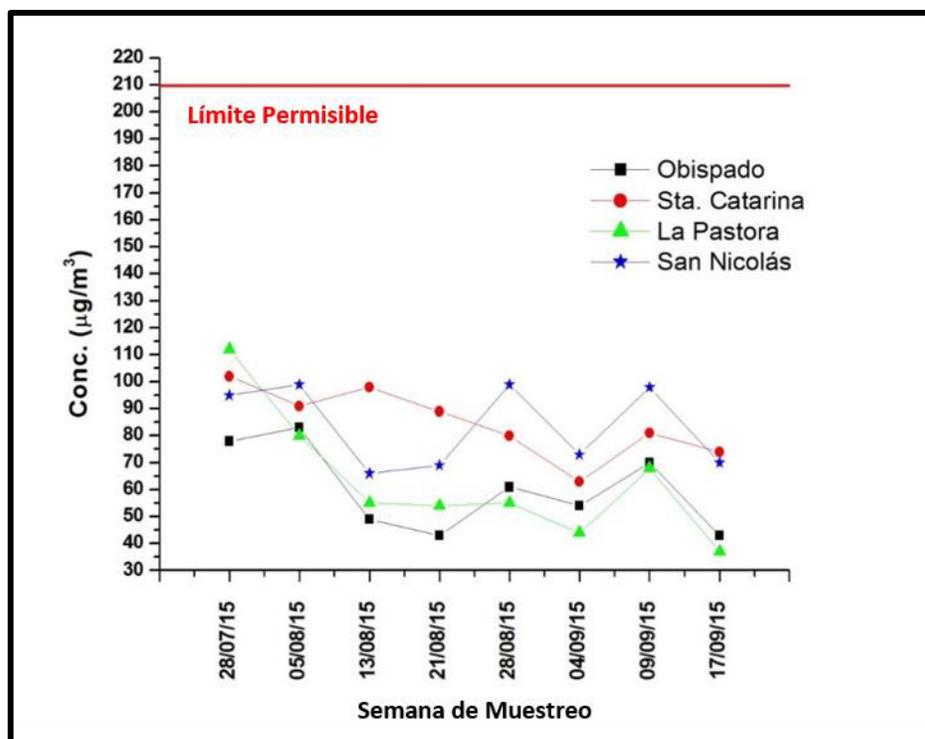


Figura 14. Variación de las concentraciones de PST en las cuatro estaciones de monitoreo en función de las semanas de muestreo durante el verano.

En relación al material $PM_{2.5}$, en la Figura 15 se muestra la evolución temporal de estas partículas colectadas en la estación Obispado. La concentración de la fracción fina osciló entre 33 y 76 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, siendo el promedio de 52.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Tabla XI). La norma oficial Mexicana NOM-025-SSA1-2014 [114] regula la cantidad de sólidos $PM_{2.5}$ suspendidos en el aire, estableciendo un límite máximo permisible de 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ como promedio de 24 h, por lo tanto, las concentraciones promedio diarias de $PM_{2.5}$ halladas en el Obispado rebasaron la norma en el 50% de las muestras colectadas. Aunque los niveles de las partículas finas fueron medidos en una sola estación (Centro), estos resultados evidencian que la población del AMM está expuesta a altos niveles de $PM_{2.5}$. Desde el punto de vista a la salud estos resultados son preocupantes, puesto que se conoce que este tipo de partículas entran en la clasificación de partículas respirables, es decir, tienen la capacidad de penetrar a los pulmones, alcanzando los alvéolos pulmonares, e incluso, pueden entrar al torrente sanguíneo pudiendo causar diferentes afecciones al ser humano [92].

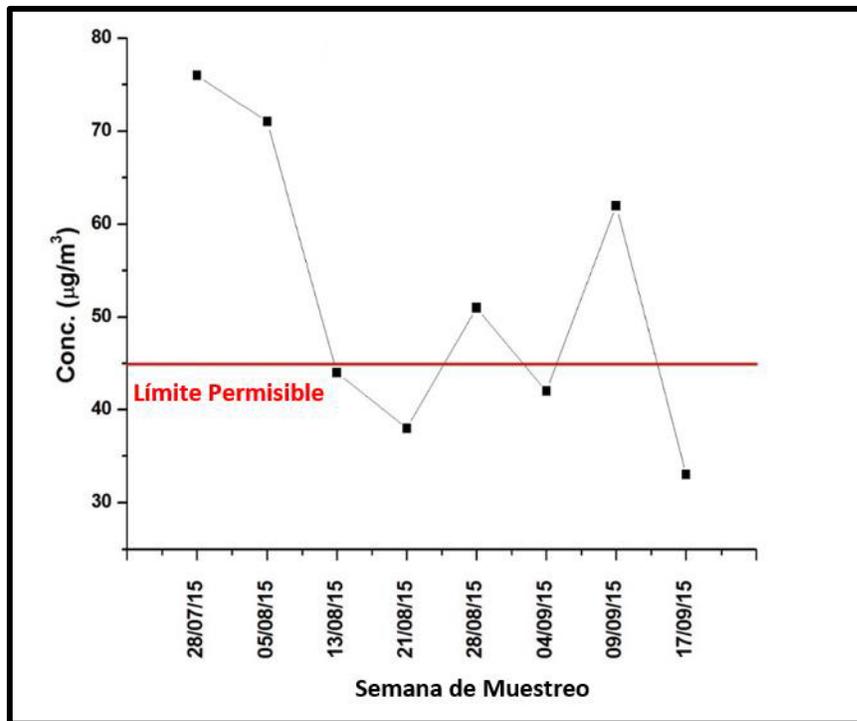


Figura 15. Evolución temporal de los niveles de $\text{PM}_{2.5}$ en la estación Obispo en la época de verano.

Por otra parte, es bien conocido que las partículas finas que constituyen al material $\text{PM}_{2.5}$, en un gran porcentaje son de origen secundario, siendo asociadas principalmente al uso de la gasolina y el diésel como combustible [138]. En informe publicado por la Secretaria de Salud se reporta que en la Ciudad de México el $\text{PM}_{2.5}$ colectado proviene en un 32% del diésel, 25% de la gasolina y un 20% de la industria [139]. Considerando estas premisas y tomando en cuenta que la estación Obispo está dentro de un área de gran actividad vehicular, es posible que las fuentes móviles estén emitiendo precursores que, mediante diferentes reacciones fotoquímicas, generan una gran cantidad de partículas finas, lo cual ocasiona que las concentraciones halladas en esta estación excedan la NOM en la mitad de las muestras colectadas.

En la Figura 15 también se observa que la concentración de las $\text{PM}_{2.5}$ disminuyó abruptamente a partir de la segunda semana del muestreo, en un comportamiento parecido

a lo observado para las PST, lo cual podría ser atribuible al efecto de las lluvias que afectaron al AMM en ese período.

5.1.2 Concentraciones de PST y PM_{2.5} en el AMM correspondientes al periodo de invierno y su comparación con las colectadas en el verano

En la Tabla XIII se muestran las concentraciones promedios del material PST y PM_{2.5} colectado en los cuatro sitios de muestreo durante la época de invierno.

Tabla XIII. Concentraciones promedio de PST y PM_{2.5} (μg/m³) obtenidas en las cuatro estaciones de monitoreo durante la época de invierno.

Parámetros Estadísticos (μg/m ³)	Estación de Monitoreo				
	<i>Obispado (PM_{2.5})</i>	<i>Obispado (PST)</i>	<i>S. Catarina (PST)</i>	<i>Pastora (PST)</i>	<i>S. Nicolás (PST)</i>
Promedio	71.76	96.45	126.01	63.41	128.00
Desviación Estándar	17.61	23.32	60.15	8.81	35.80
Mínimo	54.41	72.40	80.36	53.03	100.65
Máximo	99.73	139.30	263.17	77.64	187.91

Como se aprecia, en invierno las concentraciones de las PST oscilaron entre 63.41 μg/m³ y 128 μg/m³, manteniéndose por debajo de los límites máximos permisibles de la norma NOM-025-SSA-1993 [115]. Al igual que lo observado en verano, en Santa Catarina y San Nicolás se registraron los mayores valores y esto se puede atribuir a la alta actividad industrial que se presenta en ambas zonas (como se discutió en el apartado 5.1.1).

En la Figura 16 se presenta la variación temporal de las concentraciones del material PST colectadas en cada estación en el invierno. Si se comparan los resultados entre ambos periodos estacionales podemos apreciar que en invierno aumentó

considerablemente la contaminación por partículas PST en la mayoría de las estaciones. Resultados similares han sido reportados por diferentes investigadores en estudios realizados en varias ciudades del mundo [135,140,141]. Campos-Ramos *et al.* (2009) [75] reportaron concentraciones elevadas del material particulado atmosférico durante el período de invierno en un estudio realizado en el estado de Colima (México).

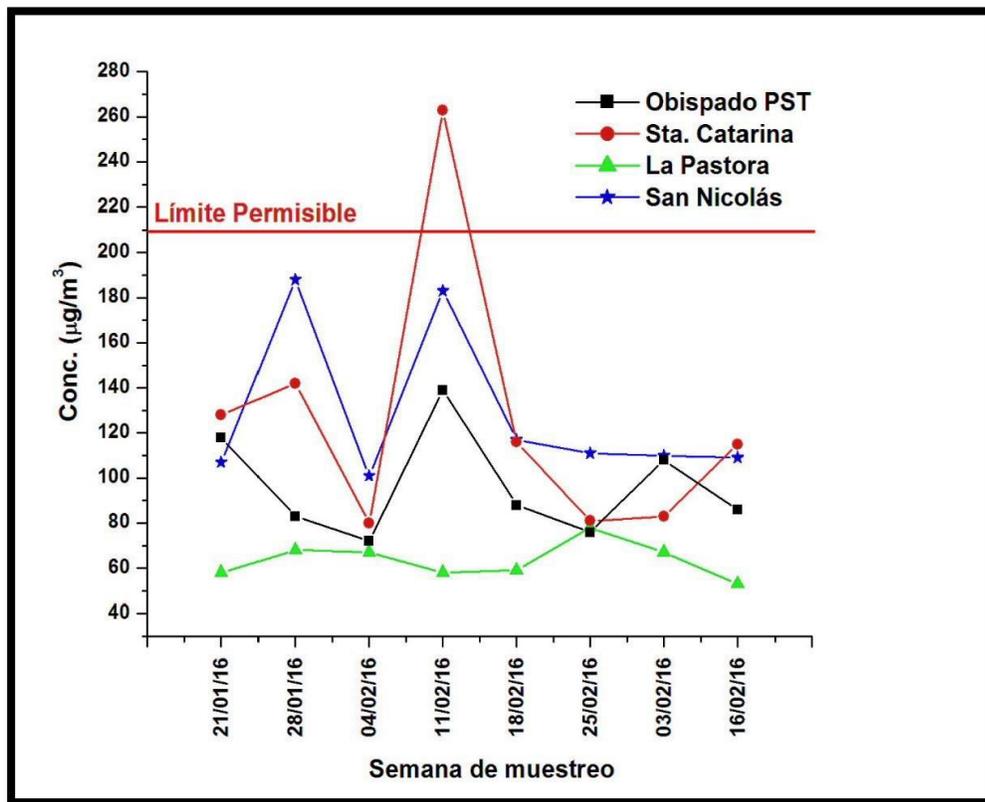


Figura 16. Variación temporal del material PST colectada en las cuatro estaciones correspondientes a invierno.

En esta investigación las altas concentraciones de PST y $PM_{2.5}$ halladas en el AMM durante el invierno se podrían atribuir a la combinación de varios factores como son los cambios en las condiciones meteorológicas en el área (temperatura, humedad relativa, precipitación, velocidad y dirección del viento, incluyendo el efecto de la inversión térmica), el mayor consumo de combustibles fósiles y la contribución del material

biogénico. En la Tabla XIV se muestra el resumen de los parámetros meteorológicos correspondientes a la época de invierno y en la Figura 17 la rosa de los vientos para las cuatro estaciones de monitoreo. Si se comparan los valores de los parámetros meteorológicos obtenidos para invierno y verano, se observa que en invierno disminuyó considerablemente la temperatura y la humedad relativa. Estas condiciones de clima frío y seco pudieron contribuir a aumentar la concentración de las partículas gruesas en el AMM, debido a una mayor resuspensión del polvo en caminos y del material de la corteza terrestre. En este sentido, Byeong-Kyu y Nguyen (2011) [135] reportaron que las condiciones atmosféricas secas contribuyeron a aumentar la concentración de las partículas gruesas en el MP colectado en Ulsan (Corea del Sur) en la época de invierno comparado con lo obtenido en verano.

Tabla XIV. Resumen estadístico de los parámetros meteorológicos registrados durante el invierno.

Parámetros Meteorológicos	Estación de Monitoreo							
	Obispado		Sta. Catarina		La Pastora		San Nicolás	
	Invierno	Verano	Invierno	Verano	Invierno	Verano	Invierno	Verano
Presión (mmHg)	714.00 ± 3.18	710.55 ± 1.11	703 ± 3.38	700.46 ± 1.19	727.02 ± 2.76	719.6 ± 1.20	722.45 ± 3.83	718.1 ± 1.21
Hum. Rel. (%)	46.67 ± 12.31	62.57 ± 7.35	40.52 ± 12.28	56.72 ± 8.53	43.01 ± 12.37	66.19 ± 7.47	48.16 ± 13.34	62.79 ± 7.81
Rad. Solar (KW/m ²)	0.11 ± 0.03	0.19 ± 0.09	0.17 ± 0.03	0.25 ± 0.03	0.16 ± 0.01	0.3 ± 0.06	0.19 ± 0.04	0.28 ± 0.03
Temperatura (°C)	19.03 ± 5.11	28.79 ± 1.32	17.87 ± 5.14	27.65 ± 1.62	17.38 ± 3.70	28.68 ± 1.44	19.04 ± 5.23	28.76 ± 1.51
Vel. del Viento (KMPH)	6.08 ± 1.54	7.25 ± 1.08	9.1 ± 2.08	9.53 ± 0.88	14.96 ± 2.86	7.59 ± 1.35	7.09 ± 2.01	8.08 ± 0.96
Dir. del viento (grados)	136.5 ± 46.41	95.36 ± 23.06	180.69 ± 55.40	123.93 ± 17.89	152.42 ± 51.72	105.61 ± 29.31	172.85 ± 52.02	94.09 ± 33.99

En relación a la velocidad y dirección del viento, en invierno disminuyó ligeramente la velocidad para la mayoría de las estaciones, excepto para La Pastora, esta pequeña disminución pudo ocasionar una menor dispersión de las partículas, contribuyendo a aumentar la concentración de éstas en el aire ambiente. En el caso de la dirección del viento se observó que en invierno para las estaciones Obispado y La Pastora hubo un ligero cambio, respecto al verano, ya que además de presentarse los vientos del Noreste-este (predominantes en el verano) también se registraron vientos del Suroeste. En Santa

Catarina y San Nicolás el cambio fue más marcado debido a que los vientos predominantes fueron los del Sureste y Noroeste, por lo tanto, es posible que los vientos procedentes de estas nuevas direcciones hayan arrastrado partículas lo cual pudo contribuir a incrementar la concentración de las PST en el AMM.

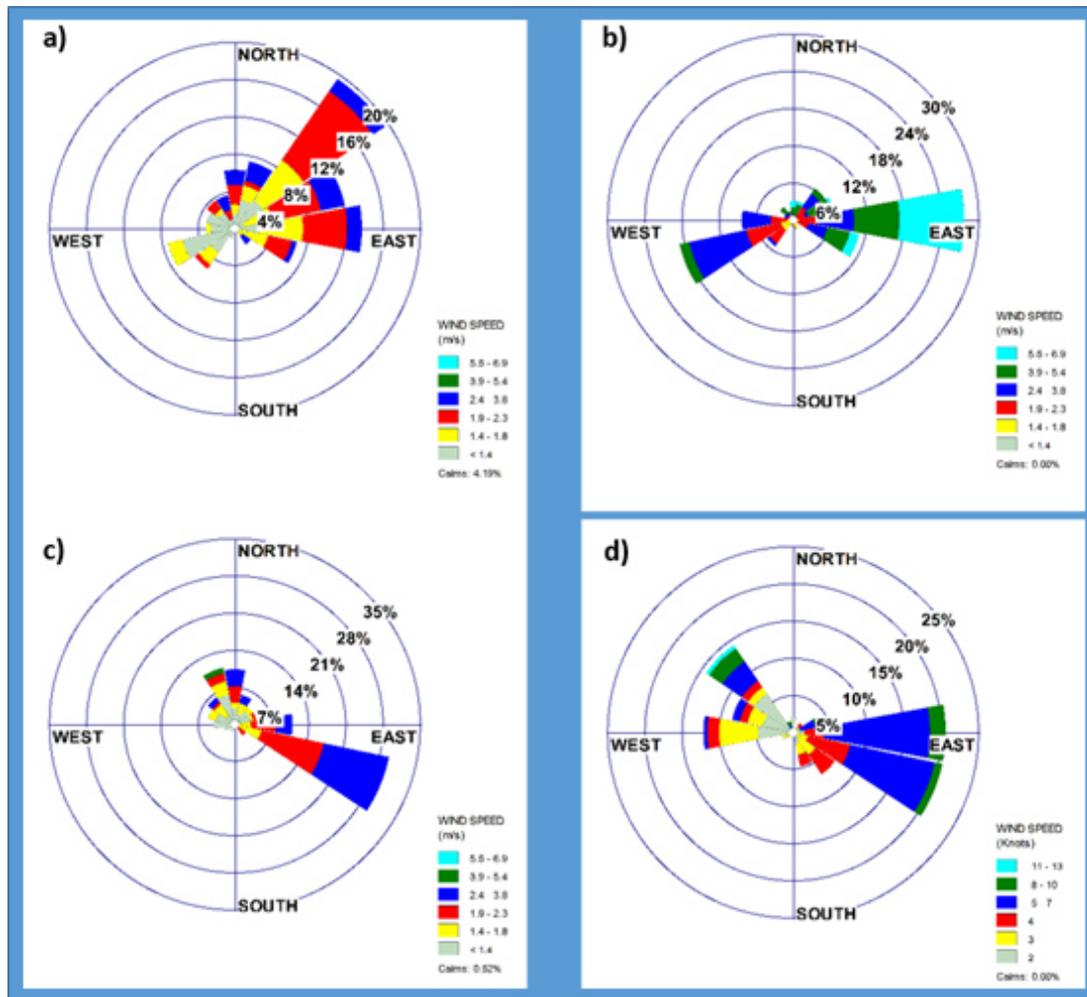


Figura 17. Rosa de los vientos correspondientes a la época de invierno de las estaciones de monitoreo a) Obispado, b) La Pastora, c) San Nicolás y d) Santa Catarina.

Otro parámetro meteorológico que influyó en la concentración del MP en ambas temporadas fueron las precipitaciones. Como se mencionó en el apartado 5.1.1, en verano las precipitaciones fueron abundantes, en contraste, el invierno se caracterizó

por un clima seco, con menor humedad, lo cual no favoreció la deposición de las partículas atmosféricas, ocasionando que en la temporada fría se registrara una mayor concentración. Campo-Ramos *et al.* (2009) [75] reportaron que en la ciudad de Colima se registró una mayor concentración de MP en invierno y primavera ($52 \mu\text{g}/\text{m}^3$, para ambas estaciones) comparadas con el periodo verano-otoño que fue de $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $33 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Los autores atribuyeron las bajas concentraciones en verano-otoño a las abundantes precipitaciones y a la alta humedad relativa (89% promedio) que se registró en dicha época lo cual favoreció la deposición de las partículas.

El efecto de la inversión térmica es una condición meteorológica importante a considerar. La inversión térmica ocurre cuando en la tropósfera la temperatura aumenta a medida que aumenta la altura, lo que es un fenómeno contrario al que se presenta normalmente (la temperatura de la tropósfera disminuye con la altitud). Esto ocasiona que el aire más frío cercano a la superficie terrestre no pueda elevarse debido a que es más denso, lo cual conlleva a que los contaminantes queden atrapados y no se dispersen, aumentando así la concentración de partículas en el aire ambiente, y por lo tanto, la contaminación. En este sentido, González-Santiago *et al.* (2011) [137] establecieron que en los meses de noviembre a febrero en el AMM la inversión térmica es significativa ya que alcanza una profundidad de 1000 m, mientras que en octubre y marzo la profundidad es de 300 m, y de abril a septiembre la inversión térmica es bastante baja o casi nula. Aunado a lo anterior, está el hecho de que la ciudad está rodeada por varias formaciones montañosas que actúan como una barrera natural que impiden el flujo de aire, exacerbando los efectos de la inversión térmica. Tomando en cuenta todo lo anterior, es posible que la inversión térmica sea una de las principales causa de aumento del MP en la temporada fría. En estudios realizados por Police *et al.* (2016) [140] en la India y por Khillare and Sarkar, (2012) [141] en el mismo país, se reporta que el aumento de la concentración de PM_{10} en invierno, comparadas con verano, se debe en gran parte a los efectos de la inversión térmica, así como al incremento de algunas actividades de tipo antropogénicas.

Por otra parte, es posible que el mayor consumo de combustibles fósiles que se produce en la época de invierno debido al uso de la calefacción tanto a nivel industrial como residencial haya contribuido a aumentar la concentración del MP. Las bajas temperaturas en invierno conllevan a consumir más energía por parte de las industrias y las residencias, originando un incremento de las partículas de tipo primarias [142]. También es necesario resaltar que la mayor actividad vehicular que se registró en diciembre-enero debido a las festividades navideñas posiblemente contribuyó a incrementar la concentración de las partículas atmosféricas en la época fría [122]. En este sentido, en la ciudad de Roma Paoletti *et al.* (2003) [143] reportaron que en invierno aumentó significativamente el número de partículas ricas en carbono debido al uso de sistemas de calefacción y al mayor tráfico vehicular. En el estudio realizado por Byeong-Kyu y Nguyen (2011) [135] se reporta que el mayor consumo de energía a nivel industrial en invierno fue un factor que contribuyó a aumentar los niveles de MP, sobre todo de las partículas gruesas, en la zona de Ulsan.

Otro aspecto importante que contribuyó a incrementar la concentración de las PST en invierno sería la presencia de partículas de origen biogénico como esporas, polen, entre otros. Como se verá más adelante, en el análisis microscópico de las muestras colectadas en las cuatro estaciones de monitoreo se observaron abundantes partículas biológicas mediante el uso de la técnica SEM-EDS, dichas partículas presentaron tamaños arriba de las 8 μm y es posible que sea uno de los factores que combinado con todo lo expuesto anteriormente ocasionen el aumento de las PST en la época invernal.

En relación a las partículas finas, en la Figura 18 se muestra la evolución temporal de las concentraciones de $\text{PM}_{2.5}$ colectadas en el Obispado durante el invierno. Se puede apreciar que las concentraciones de esta fracción también aumentaron considerablemente en esta época, ya que oscilaron entre 54 y 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, siendo su promedio de 71.76 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Es importante señalar que en invierno las concentraciones de $\text{PM}_{2.5}$ rebasaron los límites establecidos por la NOM en todas las muestras colectadas, lo cual representa un riesgo potencial para los habitantes del AMM. Investigadores como Lu Qi *et al.* (2016) [144] en Nanjing (China), Yang *et al.* (2015) [145] en Beijing (China), Cao *et al.* (2013) [146] en

Xi'an (China), Meena *et al.* (2016) [147] en Kota (India), han reportado una mayor concentración de $PM_{2.5}$ en invierno comparada con la época de verano.

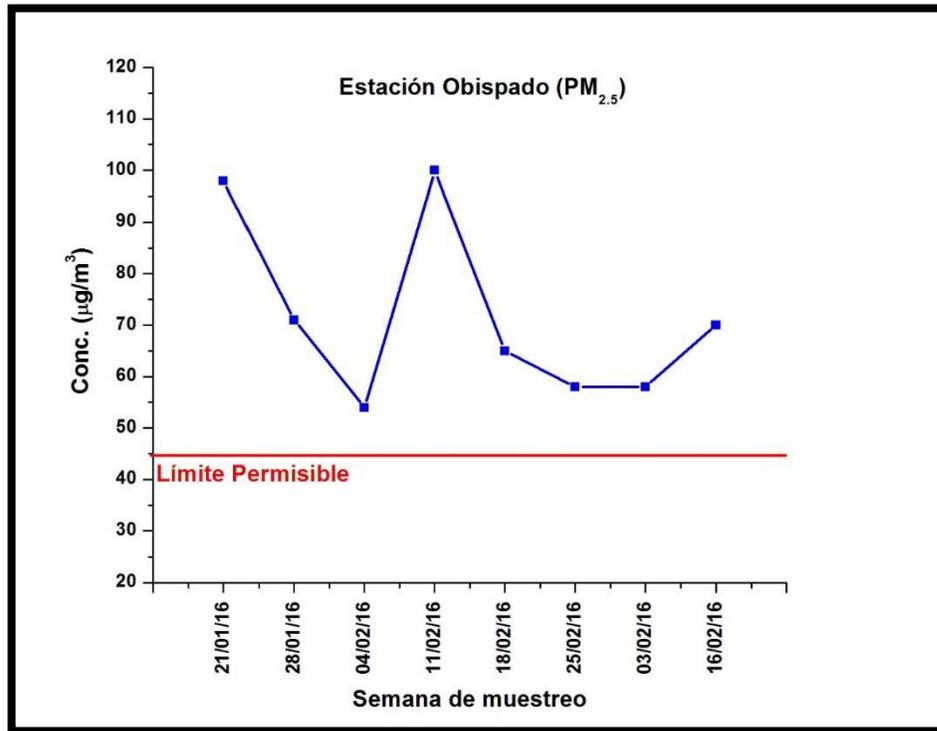


Figura 18. Evolución temporal de los niveles de $PM_{2.5}$ en la estación Obispado en la época de invierno.

En esta investigación el incremento observado en los niveles de $PM_{2.5}$ en la época de invierno se puede asociar a los factores antes mencionados, especialmente a los cambios en los parámetros meteorológicos y al mayor consumo de combustibles fósiles, es decir, a la quema de la gasolina y el diésel ocasionado por el mayor tráfico vehicular que se generó en dicha temporada. Como se había explicado anteriormente, las $PM_{2.5}$ están constituidas en gran medida por especies secundarias siendo la quema de combustibles una fuente importante de este tipo de especies. En este sentido, Wang *et al.* (2013) [113] estudiaron la variación estacional de las $PM_{2.5}$ en la ciudad de Shanghai, reportando una mayor concentración de $PM_{2.5}$ en invierno lo cual fue atribuido principalmente a la quema

de combustibles y en general a fuentes asociadas con el tráfico. Valavanidis *et al.* (2006) [148] reportaron que los niveles de $PM_{2.5}$ en atmósferas urbanas están principalmente relacionadas con las emisiones vehiculares (quema de gasolina y diésel). Por otra parte, es posible que las partículas biológicas no hayan contribuido al aumento de las $PM_{2.5}$, ya que dichas partículas no se observaron por SEM en las muestras de $PM_{2.5}$ colectadas en invierno, debido a que estas tienen tamaños superiores a las $8 \mu m$, es decir, la abundancia de las partículas biogénicas en la temporada fría afectó solamente la concentración de las partículas gruesas PST que son de mayor tamaño.

5.2 Caracterización del MP por Difracción de Rayos X

5.2.1. Análisis de las muestras PST en Santa Catarina, San Nicolás y La Pastora en la época de verano

En las Figuras 19, 20 y 21 se muestran los patrones de difracción obtenidos del material PST colectado en las Estaciones Santa Catarina, San Nicolás y La Pastora del AMM durante el período de verano. Como se puede apreciar, en los difractogramas se observan varias reflexiones con distintas intensidades. La mayoría de las señales presentes en los patrones de difracción corresponden a las fases cristalinas CaCO_3 (calcita) y SiO_2 (cuarzo), los cuales concuerdan con los estándares del ICDD (International Center for Diffraction Data) No. 010721937 y 010781252, respectivamente.

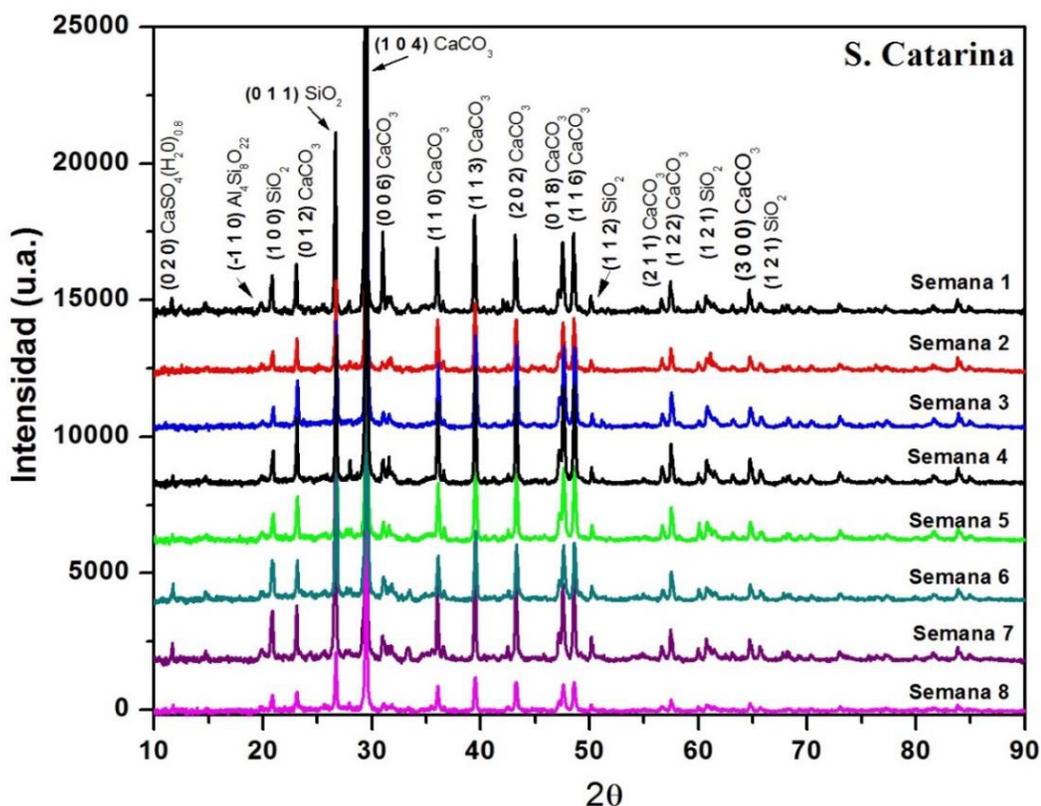


Figura 19. Patrones de difracción de las muestras PST colectadas en Santa Catarina (verano).

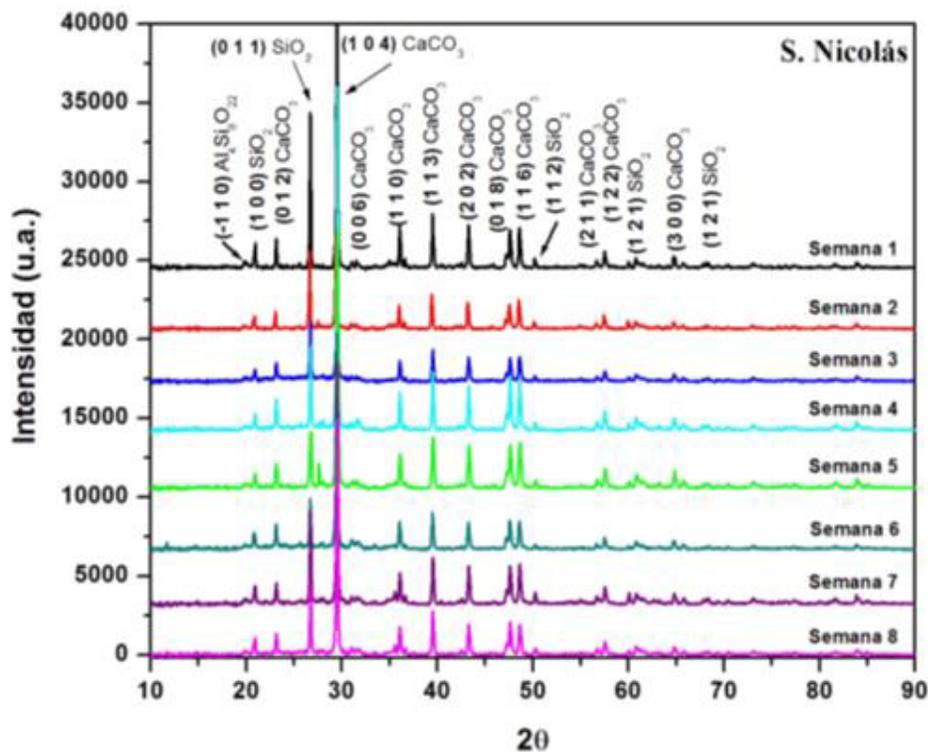


Figura 20. Patrones de difracción de las muestras PST colectadas en San Nicolás (verano).

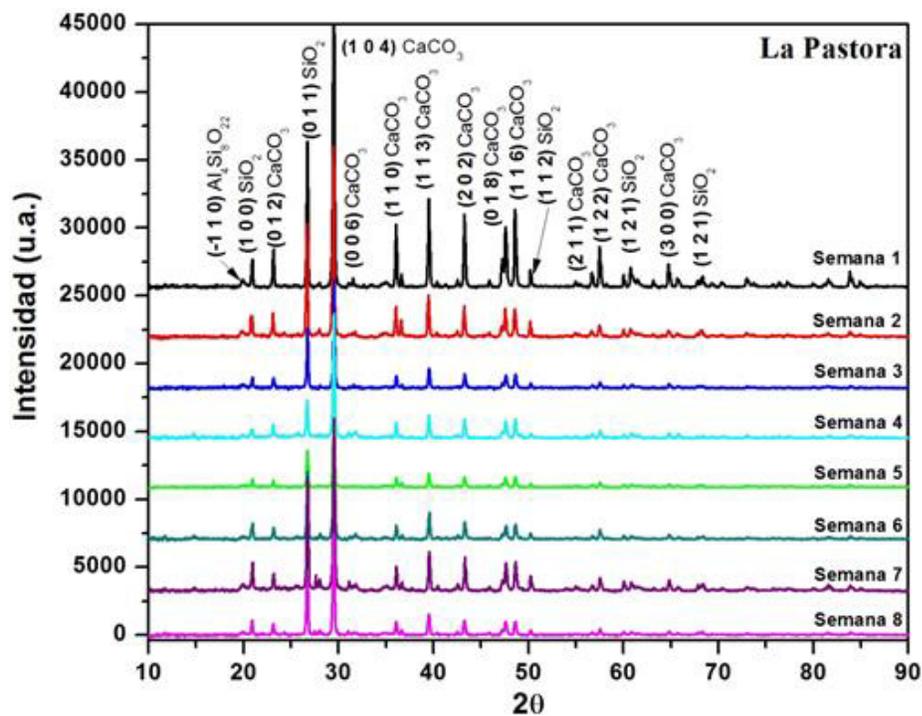


Figura 21. Patrones de difracción de las muestras PST colectadas en La Pastora (verano).

En algunas muestras se han indexado las fases $\text{CaSO}_4 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$ (No. 010741433), CaSO_4 (No.000550955) $\text{CaSO}_4 \bullet 0.8\text{H}_2\text{O}$ (No.010762312) y algunos aluminosilicatos (Cianita No. 000110046; Albita, No. 010831658; Leucita, No. 010768736; Sillimanita No. 000380471 y pirofilita deshidrogenada, No. 010734051). Con menor frecuencia se han encontrado señales de NaCl (Halita, No. 010763457), dióxido de titanio (Rutilo No. 010769000) y varios tipos de óxidos de hierro, entre los que destacan magnetita (Fe_3O_4 , No. 980041413), hematita (Fe_2O_3 , No. 040157029), entre otros.

Con la finalidad de realizar un análisis de tipo semicuantitativo de cada una de las fases cristalinas detectadas, se realizó un ajuste del perfil de las reflexiones por el Método de Rietveld. El refinamiento de las señales, obtenido por este método, proporciona el porcentaje en masa de cada una de las fases identificadas en los difractogramas analizados. En la Figura 22 se muestra la variación temporal de los porcentajes de las fases cristalinas halladas durante el verano correspondiente a las estaciones Santa Catarina, San Nicolás y La Pastora, y en la Tabla XV los porcentajes promedios de las fases detectadas en las tres estaciones durante los dos meses del muestreo.

En la Figura 22 se observa que los componentes mayoritarios encontrados en las tres estaciones fueron el CaCO_3 , seguido por el SiO_2 , cuyas fases fueron detectadas durante todo el periodo de muestreo. Las fases minoritarias constituidas por los sulfatos de calcio, cloruro de sodio, óxidos de hierro, óxido de titanio y aluminosilicatos aparecieron de manera intermitente en el material particulado. En estudios realizados por diferentes investigadores a nivel mundial se ha reportado la presencia de las fases mencionadas anteriormente en partículas atmosféricas PST, PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en distintas ciudades del mundo [81,82,83].

Respecto a la calcita (CaCO_3), el mayor porcentaje se halló en la estación San Nicolás (77.3 ± 5.1 %m/m), seguido por Santa Catarina (76.6 ± 10.0 %m/m) y La Pastora (68.7 ± 5.3 %m/m). El carbonato de calcio ha sido frecuentemente observado en el MP atmosférico de distintas ciudades [149,150,151]. Las partículas de esta fase se consideran

alcalinas ya que pueden absorber gases ácidos en su superficie tales como el SO_2 y NO_2 [152], contribuyendo así a reducir la acidez del MP [151].

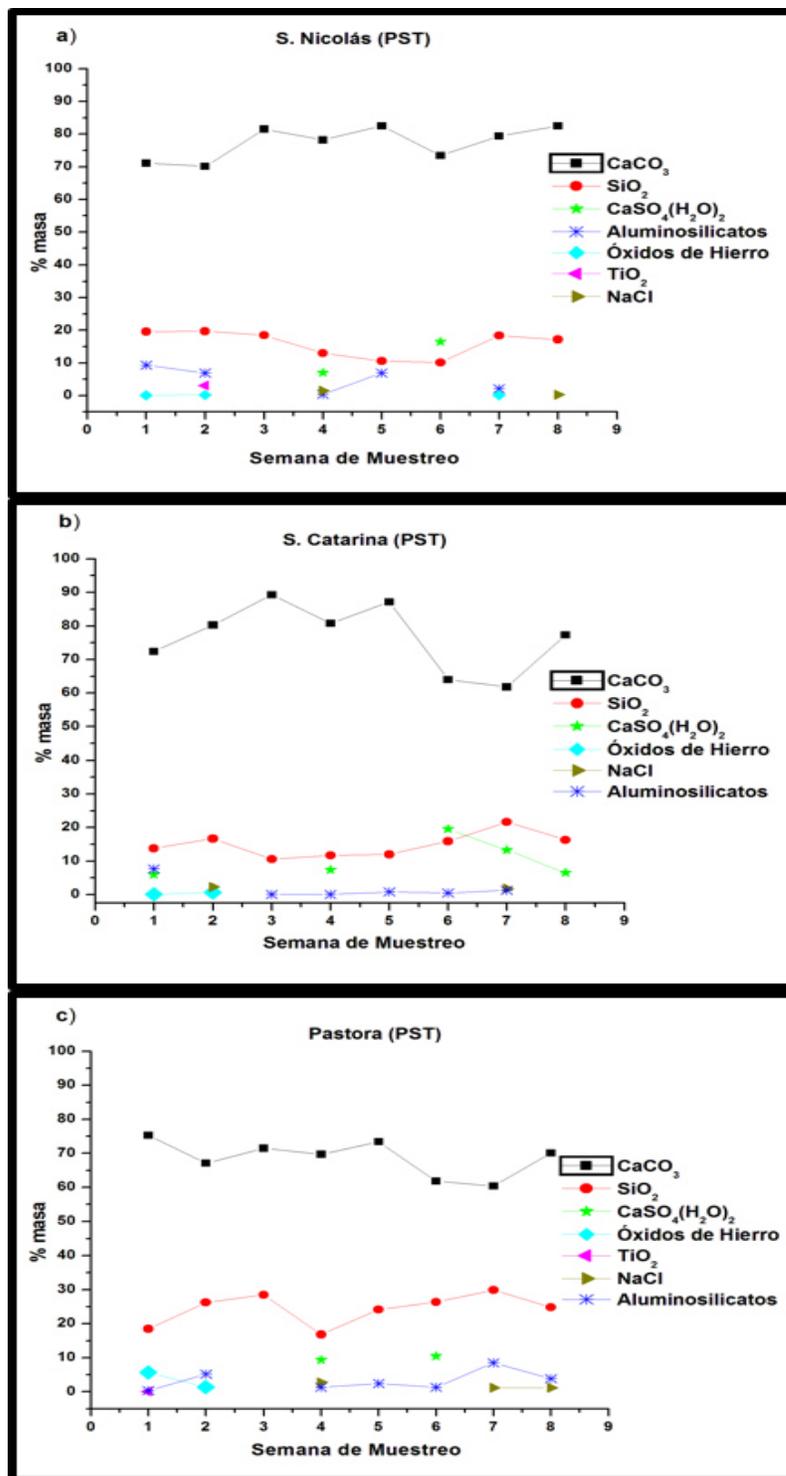


Figura 22. Variación temporal de las fases cristalinas detectadas en las PST de las estaciones: (A) San Nicolás, (B) Santa Catarina y (C) La Pastora (verano).

Tabla XV. Porcentajes promedio de las fases cristalinas detectadas en las PST de las estaciones Santa Catarina, San Nicolás y La Pastora (verano).

Fases Cristalinas	Estación de Monitoreo		
	San Nicolás	Santa Catarina	La Pastora
CaCO₃	77.3 ± 5.1	76.6 ± 10	68.7 ± 5.3
SiO₂	15.9 ± 4.0	14.8 ± 3.6	24.4 ± 4.6
Óxidos de Hierro			0.9 ± 0.7
NaCl		0.5 ± 0.3	0.6 ± 0.4
Aluminosilicatos	3.2 ± 2.7	1.3 ± 0.9	2.9 ± 2.1
CaSO₄(H₂O)₂	2.9 ± 2.1	6.6 ± 3.8	2.5 ± 1.9
TiO₂	0.5 ± 0.4		

En relación a las fuentes de emisión, en la literatura se refiere que las partículas de calcita presentes en el material particulado atmosférico pueden provenir tanto de fuentes naturales (material crustal) como de fuentes antropogénicas, principalmente las que se relacionan con las actividades de la construcción en áreas urbanas industrializadas [83].

El hecho de que el CaCO₃ sea la fase en mayor proporción en las muestras colectadas en todas las estaciones de monitoreo se puede atribuir, por una parte, a la abundancia de este mineral en el AMM. La ciudad de Monterrey está rodeada de montañas que son ricas en esta fase mineral y es de esperarse que el viento transporte a estas partículas alrededor de toda la zona. Sin embargo, las actividades antropogénicas como las que se realizan en las canteras y en las industrias del ramo cerámico y cementero también pueden estar contribuyendo a emitir este tipo de partículas al aire ambiente. En este sentido, cabe señalar que Santa Catarina y San Nicolás fueron las estaciones en donde se halló el mayor porcentaje, las cuales son zonas que se consideran industrializadas. En el caso de Santa Catarina, esta estación se encuentra ubicada muy cerca de canteras en donde se explota principalmente la caliza, además, en las cercanías de la estación de monitoreo también se encuentran una gran cantidad de industrias que producen tejas, materiales cerámicos, mármol, cemento, entre otras, que podrían contribuir a incrementar la emisión de este tipo de compuestos a la atmósfera. Por su parte, San Nicolás tiene la influencia del Cerro de

Topo chico en donde se extrae la caliza comercialmente y, además, en esta zona también se encuentran ubicadas algunas industrias del ramo cerámico.

Otra de las fases cristalinas halladas en altos porcentajes en estas tres estaciones fue el SiO_2 (cuarzo), cabe señalar que este mineral ha despertado gran interés a los investigadores debido a sus efectos negativos a la salud de los seres humanos [153,154]. En 1997 la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) [155] clasificó a dos polimorfos del SiO_2 (cuarzo y cristobalita) como pertenecientes al Grupo 1 de materiales carcinogénicos. Por lo tanto, los altos porcentajes de SiO_2 (cuarzo) encontrados en las muestras podrían representar un riesgo potencial a la salud de los habitantes del AMM. Porcentajes promedios similares a los encontrados en esta investigación han sido reportados en otras ciudades como Utah (16.1 %) y California (10.6 %) [153].

El SiO_2 hallado en las muestras colectadas en el AMM puede estar asociado a fuentes naturales, ya que el suelo es arenoso y además en el AMM existen yacimientos ricos en este mineral [156]. Muchos investigadores a nivel mundial han asociado esta fase cristalina principalmente a fuentes naturales [83,157,158,159], sin embargo, no se puede descartar la contribución de algunas fuentes antropogénicas, como son los procesos que se dan en la industria del vidrio en donde esta fase se utiliza como materia prima, de hecho, cerca de la estación Santa Catarina se encuentra ubicada la industria del vidrio más grande de Monterrey.

Si se comparan los porcentajes de SiO_2 obtenidos en las tres estaciones, (Figura 22), se puede observar claramente que en La Pastora se obtuvo el mayor valor (24.4 ± 4.6 %m/m), esto podría atribuirse a la resuspensión del polvo del suelo, puesto que las labores de mantenimiento en el zoológico y el transitar de los animales en sus áreas de cautiverio levantan polvo del suelo, donde abunda, por lo general, el SiO_2 . Los resultados obtenidos por los estudios realizados con SEM-EDS (como se verá más adelante, en la sección 5.4) revelaron una morfología tipo prismática, predominantes para las partículas ricas en Si, la cual se asocia con las provenientes de fuentes naturales para este mineral, por lo tanto, es

posible que la principal fuente de emisión de esta fase cristalina en el AMM sea de procedencia natural.

En relación a las fases cristalinas minoritarias como el CaSO_4 , el mayor porcentaje se obtuvo en Santa Catarina (6.6 ± 3.8 %m/m), seguido de San Nicolás (2.9 ± 2.8 %m/m) y La Pastora ($2.5 + 1.9$ %m/m). Los sulfatos han sido identificados en las partículas atmosféricas colectadas en áreas urbanas en muchas partes del mundo [160-163]. De acuerdo a lo reportado en la literatura, la mayor parte de los sulfatos en el MP son de origen secundario (aproximadamente un 90 %), el cual se forma por reacciones fotoquímicas que se dan entre el SO_2 y algunas especies oxidantes como O_3 y NO_x . Estas especies oxidan el SO_2 a SO_3 y junto con la humedad de la atmósfera se forma el H_2SO_4 , posteriormente el H_2SO_4 atmosférico puede reaccionar con el CaCO_3 y así generar el CaSO_4 [37,49]. En estudios previos se ha reportado que en ciudades donde el CaCO_3 es abundante, éste reacciona con el H_2SO_4 presente en la atmósfera generando el CaSO_4 [44, 50, 51, 53]. Lo anterior podría explicar la presencia de esta fase en las muestras colectadas de PST del AMM ya que, como se mencionó anteriormente, la fase mineral más abundante hallada en el MP fue el CaCO_3 . Es de hacer notar que en las últimas tres semanas del muestreo realizado en la estación Santa Catarina los porcentajes de CaCO_3 disminuyeron en relación con los valores obtenidos en las 5 semanas anteriores (ver Figura 22). Esta disminución ocurrió simultáneamente con el aumento de las concentraciones de CaSO_4 , de lo cual se puede inferir que parte del CaCO_3 en el particulado se convirtió en CaSO_4 al reaccionar con el H_2SO_4 .

Es importante mencionar que las partículas de CaSO_4 , que se encuentran en la atmósfera, son considerados como “partículas de hielo” (icehouse particles) [157] porque causan un forzamiento radiativo negativo, es decir, tienden a enfriar la atmósfera, alterando así el balance en la troposfera [164], además, estas partículas también pueden representar un riesgo potencial a la salud, puesto que por ser partículas de origen secundario tienden a tener tamaños muy pequeños que pueden penetrar con facilidad en el organismo.

Otra de las fases minoritarias halladas en las muestras PST fueron los óxidos de hierro, esta fase cristalina podría estar asociada principalmente a fuentes naturales, es decir, a los

materiales que se encuentran presentes en la corteza terrestre característicos de la región. No obstante, no se puede descartar la introducción a la atmósfera de este mineral por fuentes de tipo antropogénicas como la combustión de combustibles fósiles los cuales contienen metales como Fe, Cr, Zn, Cu y Ni, entre otros. Slezakova *et al.* (2008) [165], en un estudio realizado en Portugal, reportaron que el 18% de los óxidos de hierro detectados en el material particulado investigado era de origen antropogénico, proveniente de las emisiones de los automóviles. Otras fuentes antropogénicas a las cuales se asocian este tipo de compuestos son a procesos que se realizan a altas temperaturas como los que ocurren en la industria del acero y siderúrgica, en este sentido, en estudios realizados por Campos *et al.* (2005) [166] (San Luís Potosí), Gasca, 2007 [167] (Querétaro), Labrada, 2006 [168] (Zona metropolitana del Valle de México) y Duarte, 2010 [169] (Barcelona) se reporta la presencia de óxidos de hierro en el material particulado analizado, las cuales fueron asociadas a las actividades industriales descritas anteriormente. De acuerdo a lo anterior, la presencia de esta fase en el material particulado colectado en el AMM podría atribuirse a una combinación de fuentes naturales (resuspensión del suelo) y antropogénicas (emisiones vehiculares y emisiones de la industria metal-mecánica).

Los aluminosilicatos como la cianita, albita, leucita, sillimanita y pirofilita deshidrogenada fueron otras de las fases minoritarias halladas en las tres estaciones de monitoreo, posiblemente éstas fases se deriven de fuentes naturales debido a las características que predominan en el suelo del AMM, el cual contiene cantidades importantes de compuestos arcillosos. Diversos autores a nivel mundial han relacionado la presencia de estos compuestos con la composición geológica del material terrestre característico de cada región [149,150].

La fase de óxido de titanio se detectó, en pequeños porcentajes, únicamente en la estación San Nicolás (0.5%), la presencia de este compuesto cristalino podría estar asociada a fuentes de tipo antropogénicas ya que esta estación de monitoreo está ubicada en una zona altamente industrializada, en donde se ubican varias industrias de pintura y metal-mecánicas, las cuales podrían emitir este compuesto al aire ambiente.

En relación al NaCl, diferentes estudios realizados evidencian que la presencia de sales como el NaCl detectadas en el particulado atmosférico procede, principalmente, de los aerosoles marinos que se forman por la acción del viento sobre la superficie de los mares [164,170]. Satsangi *et al.* (2014) [151], reportaron la presencia de esta fase mineral en el MP colectado en Pune (India), la cual asociaron al transporte de las partículas de NaCl por los vientos procedentes del océano cerca de la ciudad. Tomando en cuenta que Monterrey se encuentra a una distancia aproximada de 320 Km del Golfo de México y que los vientos que predominaron durante el muestreo fueron los del Este, es posible que el viento arrastre a estas partículas hacia la zona, alcanzando a detectarse pequeñas cantidades de esta fase en el MP del AMM. También es importante señalar que algunos autores asocian a los cloruros a fuentes antropogénicas como la combustión y a la quema de biomasa [83].

5.2.2 Análisis de las muestras PST y PM_{2.5} de la estación Obispado en la época de verano

En la Estación Obispado además de las PST se colectaron muestras PM_{2.5} para fines comparativos. El área del Obispado se caracteriza por ser una zona urbana influenciada por un intenso tráfico vehicular, ya que se encuentra ubicada en el centro del AMM por donde transitan vehículos ligeros y autobuses que utilizan principalmente diésel como combustible. En las Figuras 23 y 24 se muestran los patrones de difracción correspondientes a cada fracción. Tanto en las PST como en las PM_{2.5} se identificaron las fases CaCO₃, SiO₂, CaSO₄, aluminosilicatos y, adicionalmente en las PST se detectó NaCl. En la Figura 25 se muestra la variación temporal de los porcentajes de las fases cristalinas detectadas en las PST y PM_{2.5} del obispado durante el verano y en la Tabla XVI los porcentajes promedios de cada fase.

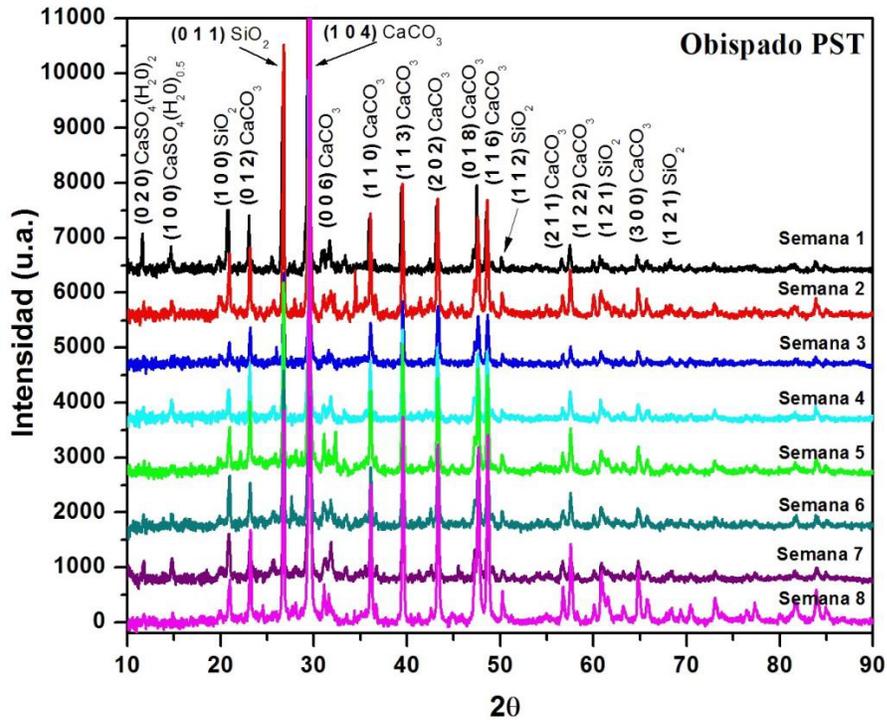


Figura 23. Patrones de difracción de las muestras PST colectadas en el Obispado (verano).

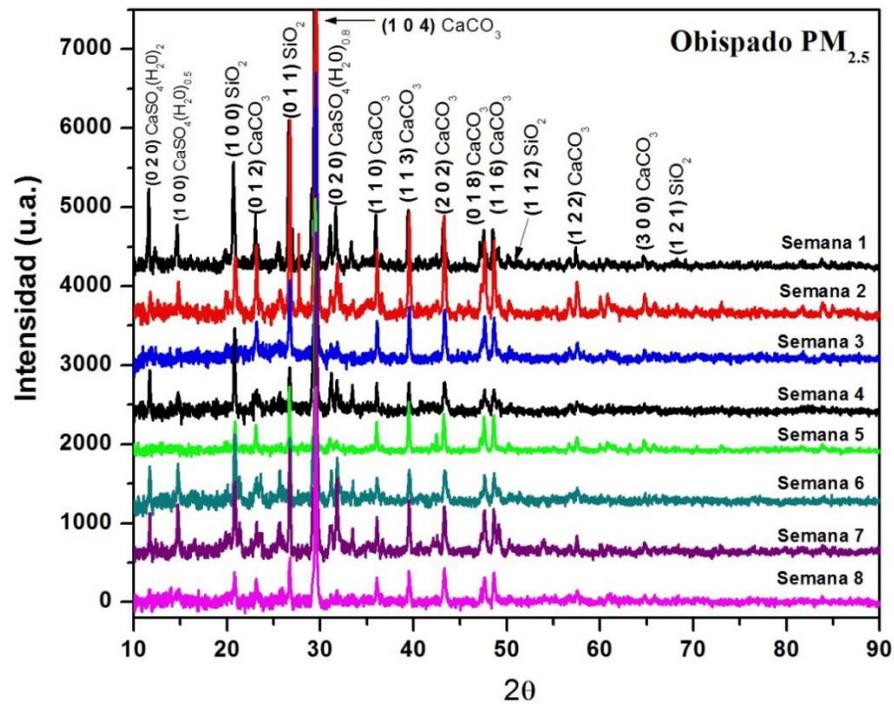


Figura 24. Patrones de difracción obtenidos para las muestras PM_{2.5} colectadas en el Obispado (verano).

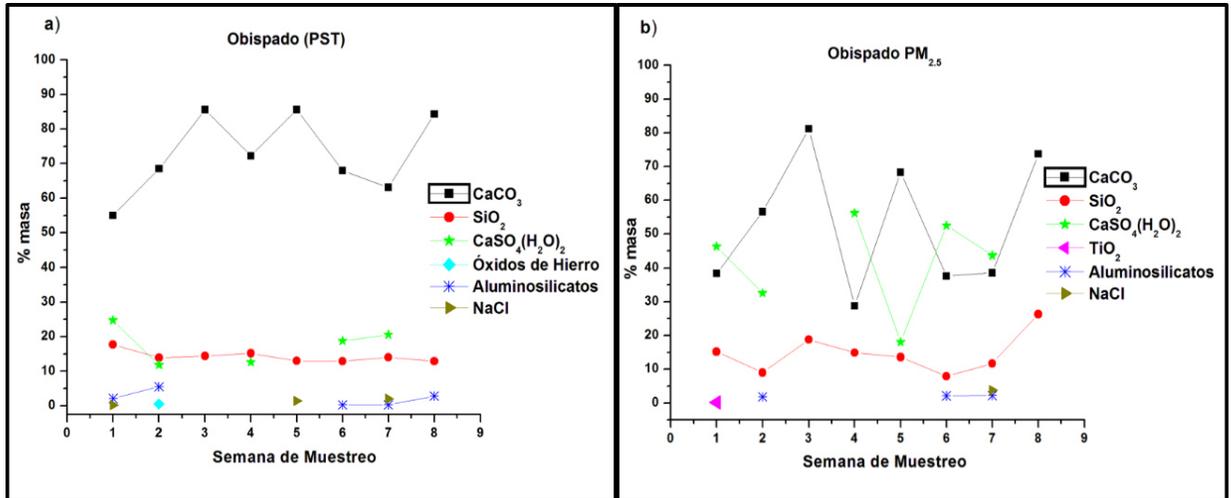


Figura 25. Variación temporal de las fases cristalinas detectadas en el Obispado para las PST y PM_{2.5} (verano).

Tabla XVI. Porcentajes promedio de las fases cristalinas detectadas en las PST y PM_{2.5} colectadas en el obispado (verano).

Fases Cristalinas	Estación de Monitoreo	
	Obispado PST	Obispado PM _{2.5}
CaCO ₃	71.8 ± 11.4	52.9 ± 19.7
SiO ₂	14.3 ± 1.6	14.7 ± 5.9
Óxidos de Hierro		
NaCl	0.5 ± 0.4	
Aluminosilicatos	1.4 ± 1.0	1 ± 0.8
CaSO ₄ (H ₂ O) ₂	11.9 ± 5.5	31.4 ± 22.6
TiO ₂		

A diferencia de las PST de las estaciones Santa Catarina, San Nicolás y La Pastora, descritas en el apartado anterior, en las PST del Obispado se detectaron altos porcentajes de CaSO₄ (11.9 ± 5.5 %m/m), considerándose esta fase en las muestras del Obispado como una fase mayoritaria. Ahora bien, si se observan los resultados para la fracción fina podemos apreciar que el porcentaje de CaSO₄ fue mucho mayor (31.4 ± 22.6% m/m) que en las PST, incluso, en la mitad de las muestras de PM_{2.5} analizadas el CaSO₄ fue la fase

predominante. Estos resultados son concordantes con investigaciones realizadas por varios autores como Chen *et al.* (2015) [44]; Banerjee *et al.* (2015) [50]; Cheung *et al.* (2015) [52]; Pant *et al.* (2015) [51]; Wang *et al.* (2014) [53], quienes han reportado que los iones SO_4^{2-} son los principales iones constituyentes de las partículas $\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10} en áreas, tanto urbanas como rurales, de varias partes del mundo; y refieren que son en su mayor parte de origen secundario, es decir, se forman como resultado de la oxidación de precursores sulfurados gaseosos en la atmósfera, entre ellos el más importante el SO_2 . Debido a su proceso de formación las partículas secundarias de CaSO_4 presentan tamaños muy pequeños de allí que abundan en la fracción fina. Por otro lado, diferentes estudios realizados establecen que la fuente principal del SO_2 a la atmósfera es la quema de combustibles fósiles como la gasolina y el diésel. De acuerdo a lo anterior, si se considera que la zona del Obispado es de un alto flujo vehicular, podríamos inferir que las emisiones provenientes de los automóviles sea una de las principales fuentes de este precursor (SO_2) el cual se convierte posteriormente por reacciones fotoquímicas en iones sulfatos.

Otro punto interesante a considerar es el papel que juegan las partículas de hollín en la conversión de SO_2 a SO_4^{2-} . En un estudio realizado por Mkoma *et al.* (2014) [171] se reporta que las partículas de hollín provenientes de las emisiones de los escapes de los automóviles catalizan la oxidación del SO_2 a iones SO_4^{2-} en su superficie, lo cual también podría estar contribuyendo a incrementar los porcentajes de CaSO_4 en esta estación.

En esta investigación también se observó una marcada dependencia del CaSO_4 con las precipitaciones pluviales. En la Figura 25 se nota que, a diferencia de las otras fases, los porcentajes del CaSO_4 disminuyeron a partir de la segunda semana, de tal forma que para la tercera no se detectó en ninguna de las dos fracciones analizadas. Lo anterior se puede asociar con la lluvia debido a que en la segunda semana empezaron a aparecer intermitentemente intensificándose para la tercera semana. Tomando en cuenta que más del 90% de los iones SO_4^{2-} provienen de la oxidación del SO_2 en fase líquida en las nubes [37,49], es posible que la lluvia remueva fácilmente los sulfatos que se puedan estar generando en ellas. En investigaciones previas se han reportado resultados que concuerdan con lo antes señalado; Yang *et al.* (2002) [172] en un estudio realizado en Connecticut,

encontraron una alta concentración del ion sulfato en depósitos acuosos en esta ciudad y establecieron una relación directa de la cantidad de este ion con la lluvia ácida, por su parte, Ouyan *et al.* (2015) [173] reportaron que el azufre es uno de los elementos que se encuentran en altas concentraciones en el agua de lluvia.

5.2.3 Análisis de las muestras PST en Santa Catarina, San Nicolás y la Pastora en la época de invierno

En las Figuras 26, 27 y 28 se muestran los difractogramas obtenidos para las muestras colectadas en la estación Santa Catarina, San Nicolás y La Pastora durante la época de invierno. La mayoría de las reflexiones que aparecen en estos patrones de difracción corresponden a las fases CaCO_3 (No. 010721937) y SiO_2 , (No. 010781252), sin embargo, al igual que en verano, adicionalmente se detectaron algunas fases cristalinas minoritarias como CaSO_4 (No. 000550955), Fe_3O_4 (No. 980041413), aluminosilicatos (Cianita No. 000110046; Albita, No. 010831658; Leucita, No. 010768736; Sillimanita No. 000380471, pirofilita deshidrogenada, No. 010734051), cloruro de sodio (Halita, No. 010763457) y la fase CaMgC_2O_6 (No. 040121195) conocida como dolomita.

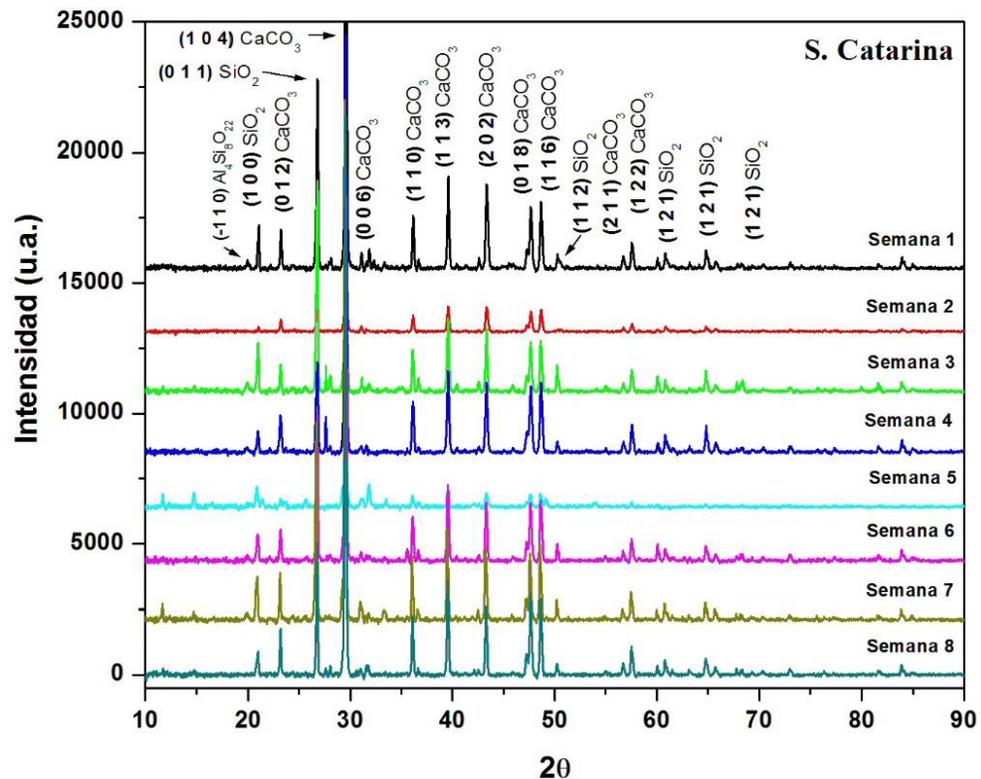


Figura 26. Patrones de difracción de las muestras colectadas en Santa Catarina (invierno).

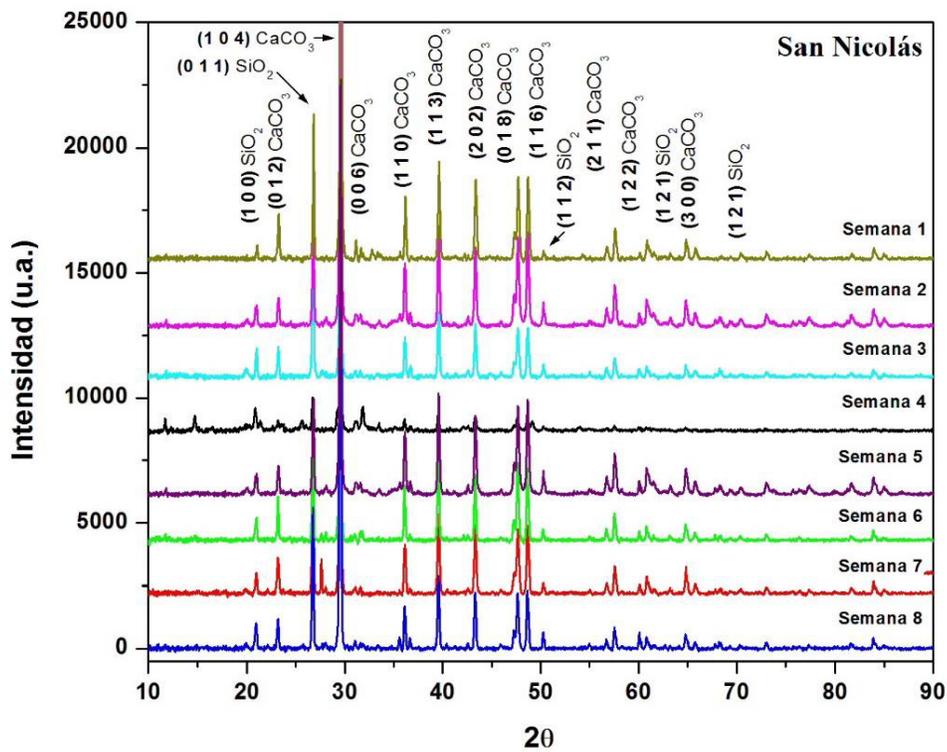


Figura 27. Patrones de difracción de las muestras colectadas en San Nicolás (invierno).

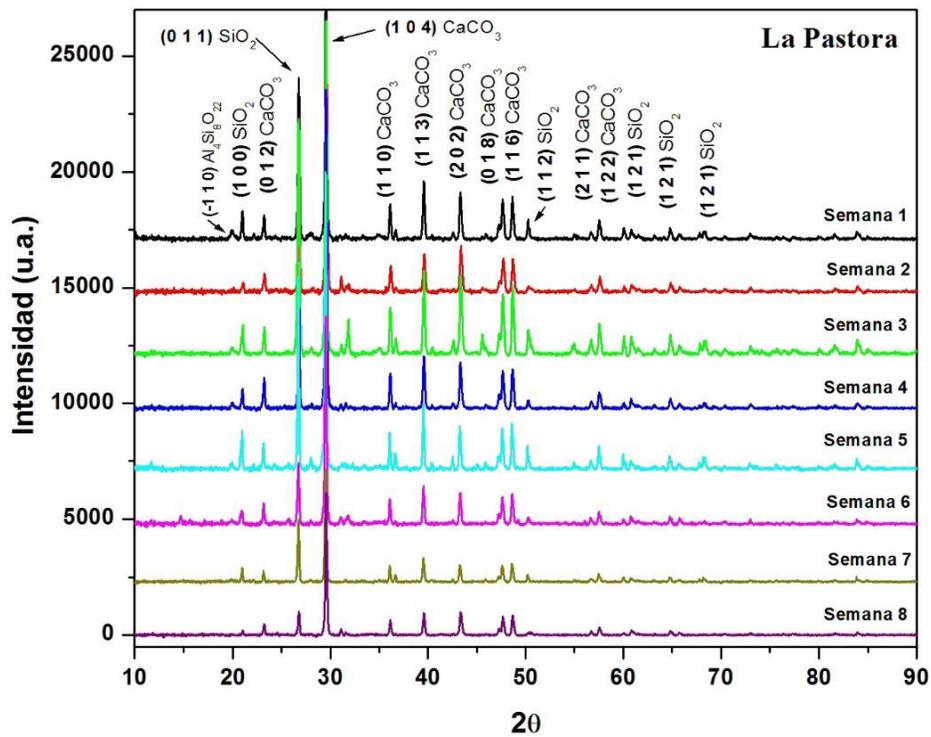


Figura 28. Patrones de difracción de las muestras colectadas en La Pastora (invierno).

En la Figura 29 se muestra la variación temporal de los porcentajes de las fases cristalinas halladas durante el invierno correspondientes a la estación Santa Catarina, San Nicolás y La Pastora, y en la Tabla XVII los porcentajes promedios de las fases detectadas en las tres estaciones durante los dos meses del muestreo.

Si se comparan los resultados de invierno y verano se observa que los porcentajes de las fases cristalinas mayoritarias CaCO_3 y SiO_2 no variaron considerablemente para estas tres estaciones. En el caso del CaCO_3 lo anterior pudiera atribuirse al hecho de que las principales fuentes antropogénicas de emisión de este tipo de partículas como son la industria de la construcción, explotación en las canteras, entre otros, son fuentes primarias fijas, es decir, durante todo el año se están llevando a cabo este tipo de actividades lo que conlleva a que no se registren cambios importantes en los porcentajes de esta fase en la época de invierno. Además, el hecho de que los porcentajes de esta fase se hayan mantenido casi constantes, conlleva a pensar que posiblemente los cambios en algunos parámetros meteorológicos como la radiación solar, temperatura y humedad relativa no influyeron significativamente sobre ellos. De igual forma el SiO_2 no experimentó cambios significativos en sus porcentajes debido a que la principal fuente de emisión de esta fase cristalina es de origen natural.

Por otra parte, si se observó un cambio importante en la fase minoritaria correspondiente al CaSO_4 . Como se aprecia en la Figura 29, en cada una de las estaciones los porcentajes de CaSO_4 en invierno disminuyeron a menos de la mitad, esto es un indicativo de que la presencia de esta fase es susceptible a los parámetros meteorológicos y esto se debe a que proviene de reacciones fotoquímicas en donde el SO_2 es el principal precursor. Como ya se había mencionado, una de las principales fuentes del SO_2 son las emisiones de los automóviles, si se toma en cuenta que en invierno hubo una mayor carga vehicular debido a las festividades navideñas, era de esperarse que la concentración de este precursor en el aire ambiente hubiese aumentado y, como consecuencia, se esperaría que la cantidad de CaSO_4 detectada en invierno fuese mayor, no obstante, los resultados obtenidos por DRX demuestran que en invierno los porcentajes de CaSO_4 disminuyeron significativamente en el MP lo cual evidencia que la presencia del CaSO_4 en el aire

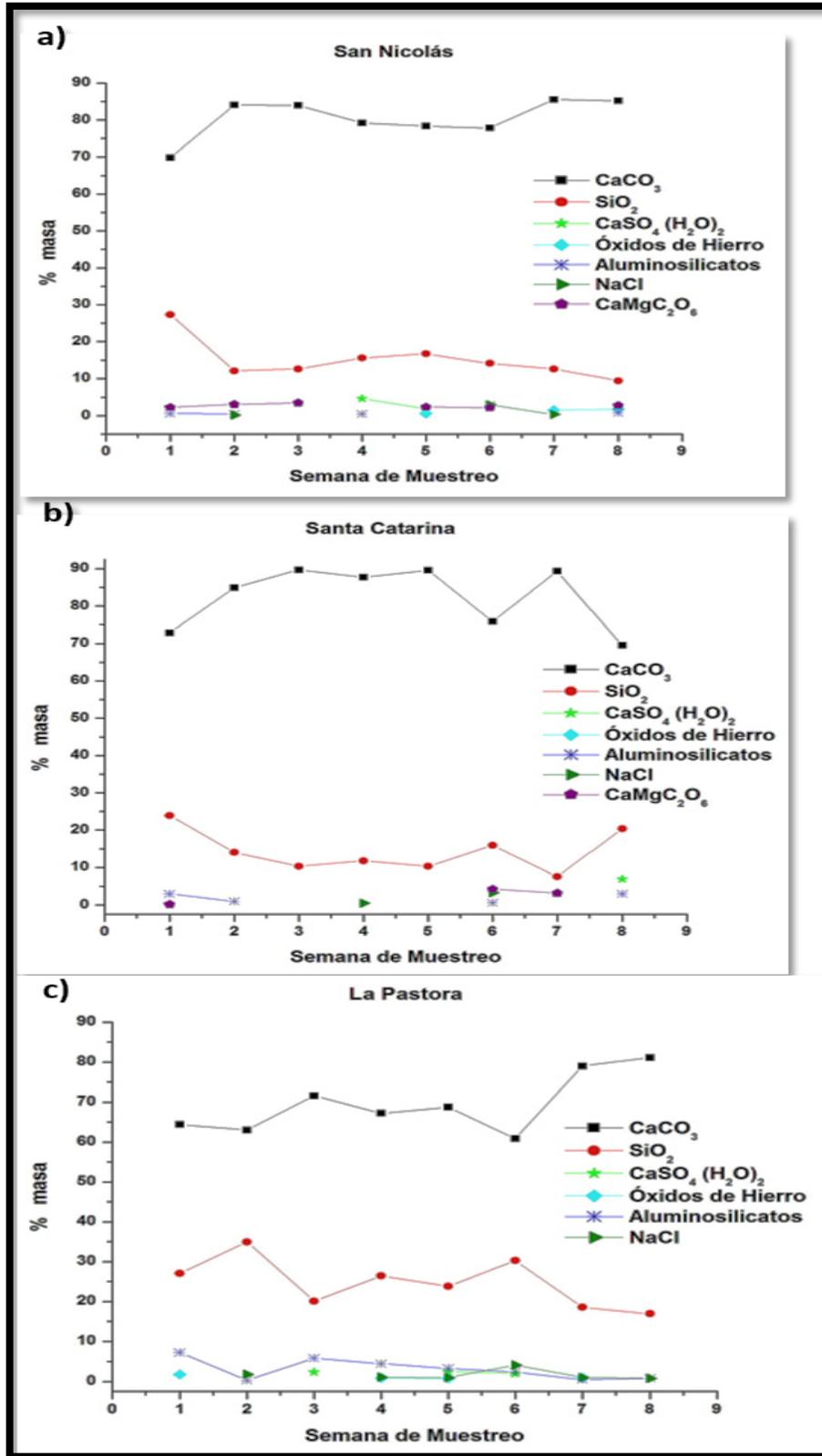


Figura 29. Variación temporal de las fases cristalinas detectadas en las PST de las estaciones Santa Catarina, San Nicolás y La Pastora (invierno).

Tabla XVII. Porcentajes promedio de las fases cristalinas detectadas en las PST y colectadas Santa Catarina, San Nicolás y La Pastora (invierno).

Fases Cristalinas	Estación de Monitoreo		
	San Nicolás	Santa Catarina	La Pastora
CaCO₃	80.5 ± 5.3	82.4 ± 8.3	69.3 ± 7.3
SiO₂	15.1 ± 5.4	14.3 ± 5.5	24.7 ± 6.2
Óxidos de Hierro	0.5 ± 0.2		0.6 ± 0.4
NaCl	0.5 ± 0.3	0.5 ± 0.3	1.2 ± 0.9
Aluminosilicatos	0.7 ± 0.6	1.0 ± 0.8	3.1 ± 2.3
CaSO₄(H₂O)₂	0.8 ± 0.6	0.9 ± 0.6	1 ± 0.8
CaMgC₂O₆	2.0 ± 1.3	0.9 ± 0.5	

ambiente del Obispado depende, en gran medida, de parámetros meteorológicos. Como se explicará en el siguiente apartado, diferentes investigaciones a nivel mundial han demostrado la dependencia de esta fase con la radiación solar y la humedad relativa. En invierno tanto la temperatura como la humedad y radiación solar fueron menores que en verano, lo cual no favorece la formación de especies secundarias tales como los sulfatos, nitratos y algunos compuestos de naturaleza orgánica [144].

Cabe destacar que a diferencia de la época de verano, en invierno se detectaron pequeños porcentajes de la fase CaMgC₂O₆, conocida como dolomita. Este mineral es un carbonato doble de calcio y magnesio que se encuentra comúnmente en algunos yacimientos de calcita; es posible que en invierno se hayan explotado yacimientos que tuvieran dolomita como impureza en las canteras de caliza. Investigadores como Song *et al.* (2014) [83] han detectado pequeños porcentajes de esta fase en el MP colectado en Henan y lo atribuyeron principalmente al material cristal.

5.2.4 Análisis del material PST y PM_{2.5} en el Obispado correspondiente al invierno

Los patrones de difracción correspondientes a las PST y PM_{2.5} de la estación Obispado durante el periodo de invierno se presentan en las Figuras 30 y 31, mientras que la variación temporal de cada una de las fases se muestra en la Figura 32. Si se comparan los resultados obtenidos en invierno con los de verano, se observa claramente que los porcentajes de la fase correspondiente al CaSO₄ disminuyeron drásticamente en invierno, tanto en las PST como en las PM_{2.5}. En la Tabla XVIII se presentan los porcentajes promedio de cada una de las fases durante el invierno.

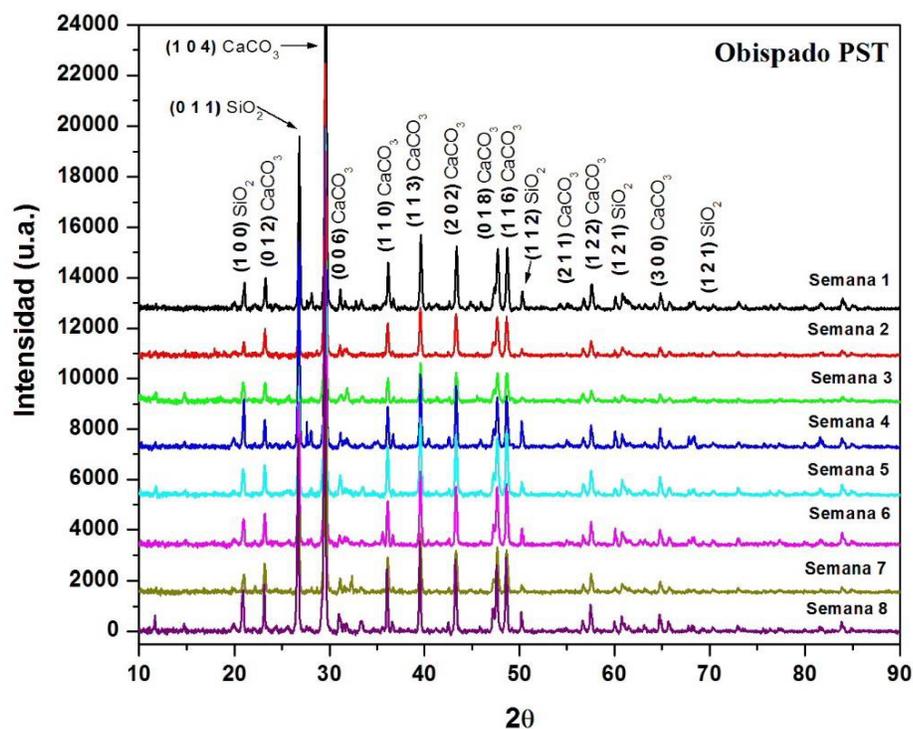


Figura 30. Patrones de difracción de las muestras PST colectadas en el Obispado (invierno).

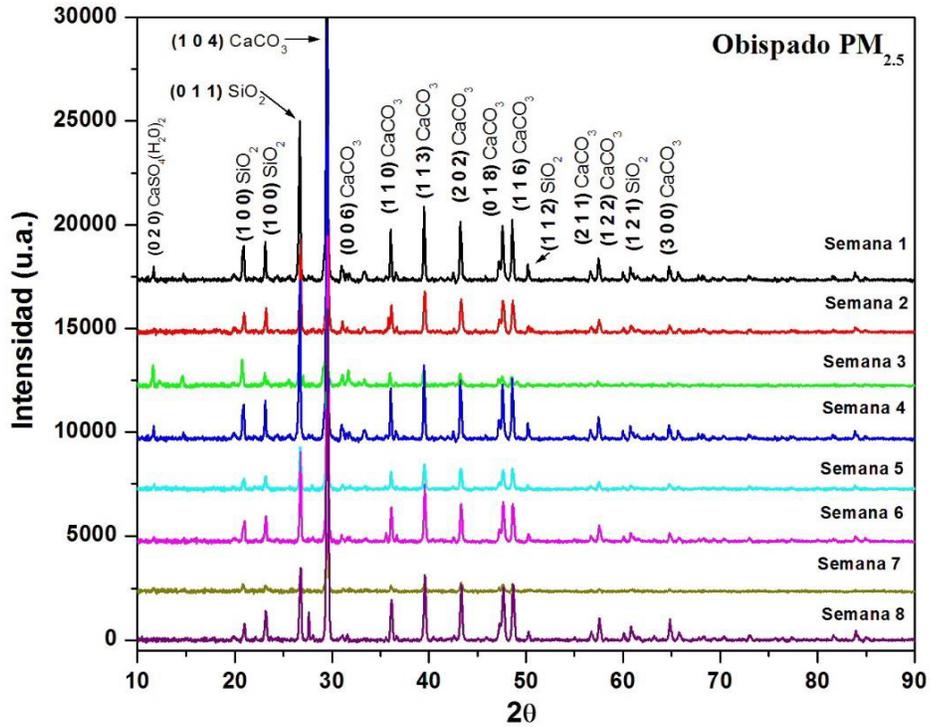


Figura 31. Patrones de difracción de las muestras PM_{2.5} coleccionado en el Obispedo (invierno).

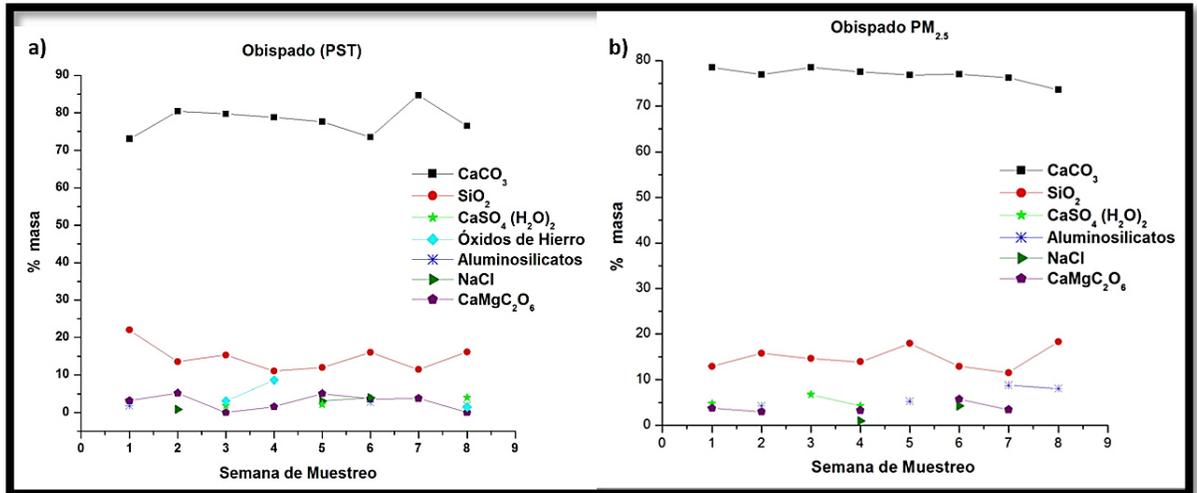


Figura 32. Variación temporal de las fases cristalinas detectadas en las PST y PM_{2.5} coleccionadas en la estación Obispedo (invierno).

Tabla XVIII. Porcentajes promedio de las fases cristalinas detectadas en las PST y PM_{2.5} colectadas en el obispado (invierno).

Fases Cristalinas	Estación de Monitoreo	
	Obispado PST	Obispado PM _{2.5}
CaCO ₃	78.0 ± 3.8	76.9 ± 2.6
SiO ₂	14.7 ± 3.6	14.7 ± 2.4
Óxidos de Hierro	1.7 ± 1.3	
NaCl	1.0 ± 0.7	0.7 ± 0.4
Aluminosilicatos	0.8 ± 0.6	3.3 ± 2.2
CaSO ₄ (H ₂ O) ₂	1.0 ± 0.7	2.0 ± 1.3
CaMgC ₂ O ₆	2.8 ± 1.6	2.4 ± 1.9

En el caso de las PST, en invierno el CaSO₄ desapareció por completo mientras que el porcentaje de CaCO₃ aumentó ligeramente, pasando de 71.8 % en verano a 78.0 % en invierno; y manteniéndose casi constante la cantidad de SiO₂. Adicionalmente en la fracción gruesa aparecieron algunas fases nuevas como la dolomita (3%) y el óxido de hierro (2%). En relación a la fracción PM_{2.5} el porcentaje promedio de CaSO₄ disminuyó drásticamente pasando de 31.4% en verano a un 2% en invierno, en contraste, los porcentajes de CaCO₃ en la temporada fría aumentaron considerablemente. Al igual que en la fracción gruesa, en las PM_{2.5} se registraron pequeños porcentajes de dolomita.

La disminución significativa de CaSO₄ en esta temporada, tanto en las PST como en las PM_{2.5}, posiblemente está relacionada con algunos parámetros meteorológicos como la radiación solar la cual disminuyó considerablemente en invierno. Lo anterior es consistente con lo reportado por Paoletti *et al.* (2003) [143], en Roma, en donde se estableció que la eficiencia de la reacción fotoquímica de conversión del SO₂ a iones sulfatos es altamente dependiente de la radiación solar, es decir, a menor radiación solar menor conversión, por lo tanto habrá una menor concentración de iones sulfatos. Otro parámetro meteorológico que pudo influir en la disminución de los porcentajes de CaSO₄ en invierno fue la baja humedad que se presentó en los meses fríos. En trabajos realizados por Aldabe *et al.* (2011) [49] y Viana, (2003) [37] se establecieron que la conversión de SO₂ a H₂SO₄ se favorece cuando existe suficiente vapor de H₂O (alta humedad) en la

atmósfera. De igual forma, Song *et al.* (2014) [83] atribuyeron los altos porcentajes de SO_4^{2-} en las PM_{10} colectadas en Henan (China) a la alta humedad relativa y baja velocidad del viento. De acuerdo a lo antes señalado, es posible que la menor humedad y la baja radiación solar que se registró en invierno en el AMM podrían ser las causas principales de la disminución de iones SO_4^{2-} en esta temporada. Es importante señalar que estos resultados son consistentes con lo hallado por la técnica XPS (como se verá en el siguiente apartado), en donde se evidenció que los sulfatos disminuyeron significativamente a nivel superficial en la época de invierno.

El hecho de que los porcentajes de CaSO_4 disminuyeran significativamente en los meses fríos y la susceptibilidad mostrada por esta fase a las precipitaciones pluviales, demuestra que el CaSO_4 detectado en el MP es de origen secundario, es decir, no proviene de una fuente primaria fija.

5.3 Análisis químico superficial del MP por la técnica XPS

5.3.1 Composición elemental superficial del MP correspondiente al periodo de verano

En la Figura 33 se presentan los espectros de baja resolución (survey) obtenidos para las muestras colectadas en la estación Santa Catarina durante todo el periodo de verano, los espectros de baja resolución de las estaciones Obispado, San Nicolás y La Pastora se muestran en el Apéndice A. Las señales de los elementos fueron corregidos usando como referencia la señal del C_{1s} (285eV), y posteriormente se calculó el porcentaje de cada elemento, usando el software correspondiente. La asignación de las señales se llevó a cabo tomando en cuenta tanto datos de la literatura como los de la base de datos del NIST [130].

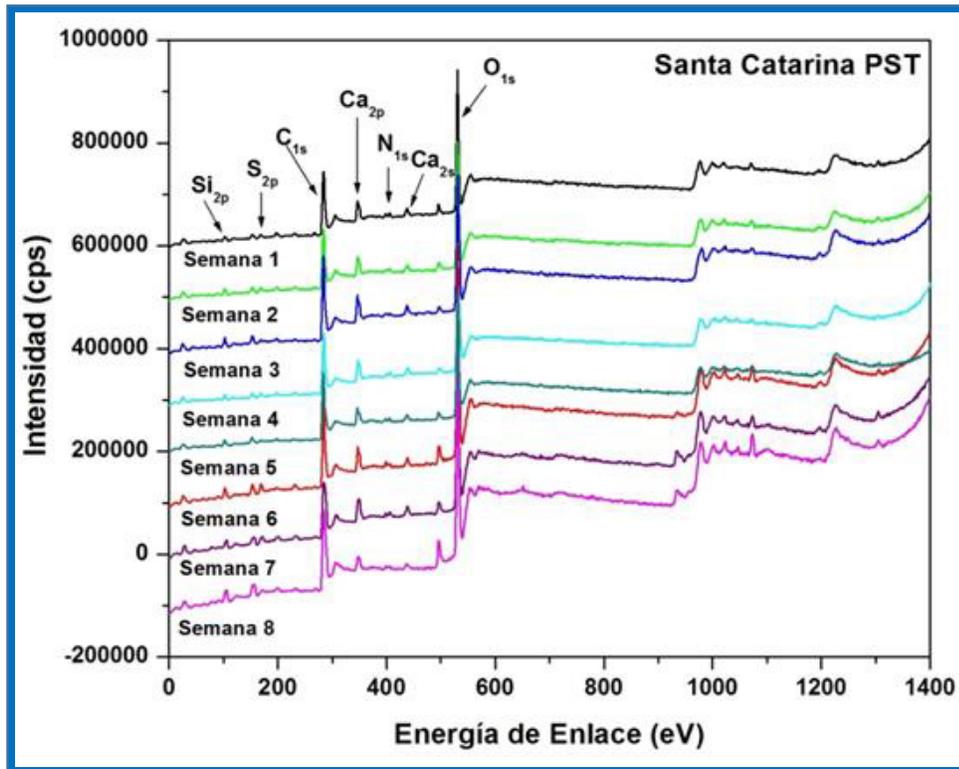


Figura 33. Espectros de baja resolución obtenidos para las muestras PST de la estación Santa Catarina (verano).

Como se puede apreciar, en los espectros aparecen bandas intensas correspondientes al C y O, también se observan señales de menor intensidad pertenecientes al Si, Ca y N. Otros elementos identificados por medio de sus espectros de baja y de alta resolución fueron Na, Cl, Zn, de forma intermitente se encontraron Ta, Al, Cu y Mg. En el resto de las estaciones se hallaron resultados similares. En la Tabla XIX se muestran los promedios de los porcentajes atómicos de los elementos mayoritarios hallados en las PST y PM_{2.5} correspondientes a las cuatro estaciones de monitoreo.

Tabla XIX. Promedio de los porcentajes atómicos de los elementos mayoritarios en las cuatro estaciones y las relaciones O/C, N/C y S/C (verano).

Estación de Monitoreo	Elemento (% Atómico)						Relación Atómica		
	C	O	Si	S	Ca	N	O/C	N/C	S/C
Obispado PST	42.47	36.57	6.69	2.18	2.52	2.25	0.861	0.053	0.051
S. Catarina	44.76	34.47	6.23	2.04	3.42	2.29	0.77	0.051	0.046
La Pastora	40.26	38.37	8.84	2.16	2.34	2.00	0.953	0.05	0.054
S. Nicolás	39.79	36.58	8.8	2.46	2.59	2.10	0.919	0.053	0.062
Obispado PM_{2.5}	44.28	35.55	7.84	2.56	1.51	2.16	0.803	0.049	0.058

Los elementos más abundantes en la superficie del MP fueron C, O y Si, seguido de Ca, S y N. Estos resultados son concordantes con los encontrados por Guascito *et al.* (2015) [86], Atzei *et al.* (2014) [87], Huertas *et al.* (2012) [88] y Paoletti *et al.* (2003) [143], quienes reportaron que el C y el O fueron los elementos mayoritarios encontrados en la superficie del MP atmosférico analizado por XPS. La abundancia de elementos como Si, S y Ca en el MP pueden explicarse debido a la presencia de fases cristalinas como la calcita, silicatos (cuarzo) y gipsum (sulfato de calcio) identificados por DRX. Cabe señalar que la contribución a la señal global del Si, proveniente del filtro de fibra de vidrio, se corrigió aplicando el método descrito por Atzei and Rossi (2004) [174] y Gilham *et al.* (2008) [175]. Otros elementos encontrados de forma intermitente en cantidades trazas fueron el Na, Cl, Cu, Mg, Ta, Al y Zn.

Como se aprecia en la Tabla XIX los elementos C y Ca, en las PST, se encontraron en mayor proporción en la estación Santa Catarina lo cual podría ser explicado por la explotación de la caliza en las canteras aledañas a esa estación. El Si se encontró ligeramente más alto en las estaciones La Pastora (8.84 %) y San Nicolás (8.80 %), lo cual es consistente con lo hallado por difracción, ya que los resultados por dicha técnica revelaron que en La Pastora se registraron los más altos porcentajes de SiO₂, seguido de la estación San Nicolás. Adicionalmente, por DRX se pudo conocer que en la fracción fina el CaSO₄ fue la fase predominante en la mitad de las muestras PM_{2.5} analizadas, lo cual concuerda con lo determinado por XPS en donde se evidenció que las PM_{2.5} del Obispado presentaron el mayor porcentaje de azufre.

Es importante destacar que algunos de los elementos presentes en cantidades traza en el MP como Pb, Fe, As y Ni, los cuales fueron cuantificados por la técnica ICP-AES (como se discutirá más adelante), no fueron detectados por la técnica XPS a nivel superficial. Esto puede ser atribuido a un efecto de enmascaramiento como consecuencia del depósito del carbono en la superficie de las partículas, lo cual dificulta su detección por esta técnica [176,177]. En un estudio llevado a cabo por Rogula-Kozłowska *et al.* (2008) [138] en Silesia (Polonia) se reportó que el carbono proveniente de las emisiones vehiculares, así como de los sistemas de calefacción, enmascararon algunos elementos presentes en el MP de esa ciudad. Xu *et al.* (2016) [178], reportaron que mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se observó que las partículas atmosféricas colectadas en Beijing estaban recubierta por C y O, y la contribución de esos elementos era mayor conforme disminuye el tamaño de partícula. Evidentemente, la deposición de elementos ligeros como C y O en la superficie impiden la detección adecuada de muchos elementos pesados. No obstante, es necesario aplicar otras técnicas de análisis para clarificar este fenómeno y poder llevar a cabo la especiación de los elementos antes señalados.

Por otra parte, las relaciones atómicas O/C, N/C y S/C, las cuales se han utilizado ampliamente para analizar y comparar la composición química de muestras ambientales [129,179], se reportan en la Tabla XIX. La relación O/C para las PST varió desde 0.770 a 0.953, siendo la estación La Pastora la que presentó el mayor valor (0.953). Lo anterior

puede atribuirse a la emisión de compuestos orgánicos oxigenados por parte de la vegetación que se encuentra alrededor de este sitio de muestreo. Un comportamiento similar fue reportado en otros estudios, en donde se ha establecido que la emisión abundante de aerosoles orgánicos secundarios en zonas de densa vegetación contribuyen a un aumento significativo en el valor de la relación O/C [180-182].

Los valores de la relación N/C son similares en todas las estaciones de monitoreo estudiadas, lo cual indica que la fuente de estos elementos se encuentra distribuida uniformemente en toda el AMM. En lo que respecta a la relación S/C la estación San Nicolás presentó el valor más alto (0.062), mientras que el más bajo se obtuvo para la estación Santa Catarina (0.046). La alta relación S/C registrada en San Nicolás puede ser atribuida a las industrias localizadas alrededor de la estación las cuales emplean combustibles pesados ricos en azufre para producir energía.

5.3.2 Especiación de algunos de los elementos más abundantes en el MP en la época de verano

Con la finalidad de realizar la especiación del C, N, S y Ca presentes en la superficie del material particulado, se procedió a deconvolucionar la señal obtenida de los espectros de alta resolución de cada uno de los elementos de interés. En la Figura 34 se muestra, a manera de ejemplo, el espectro fotoelectrónico de alta resolución en la región del C_{1s} (280 - 295 eV) de una de las muestras colectadas en la estación Santa Catarina, en el Apéndice B se presentan espectros de alta resolución de este elemento para el resto de las estaciones.

En todas las muestras analizadas se observó que la señal del C_{1s} tenía una forma extendida y asimétrica, lo cual se debe a la presencia de múltiples contribuciones a dicha señal. Las deconvoluciones realizadas evidenciaron la presencia de ocho diferentes estados de carbono oxidado: aromáticos (C=C, 284.7 eV), alifáticos (C-C, 285 eV), carbonatos (289.5 eV), carbono elemental (284 eV), carbonilo (C=O, 288.3eV), carburos (283.6 eV),

éter/alcohol (C-O, 286.5 eV) y aromáticos (π - π^* , 291.8 eV). Estas asignaciones han sido ampliamente estudiadas y reportadas en la literatura [87,183,184,185].

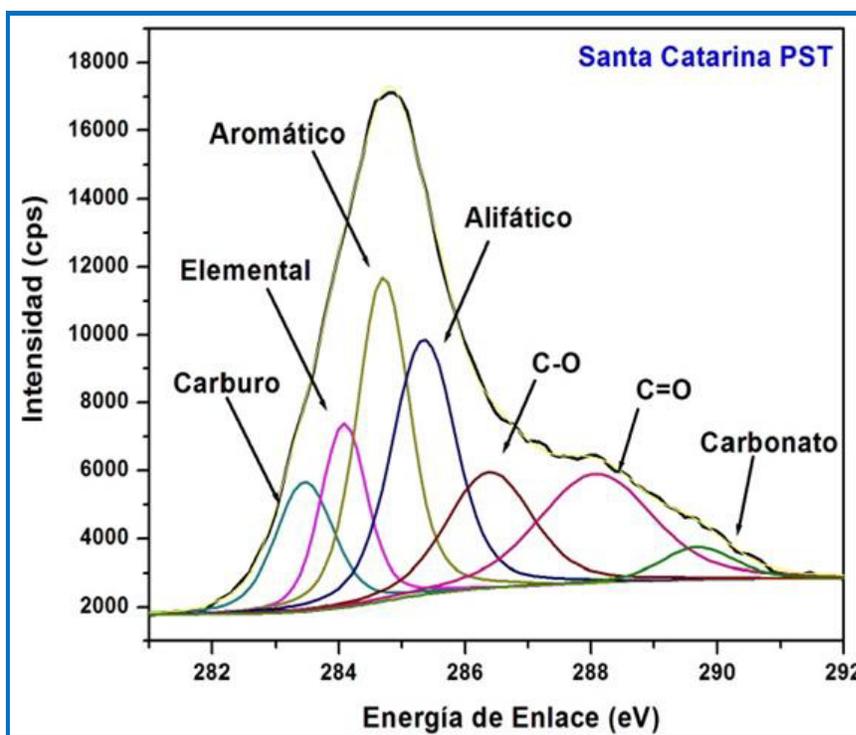


Figura 34. Espectro de alta resolución para la señal del C_{1s} correspondiente a una de las muestras de la estación Santa Catarina (verano).

Por otra parte, en la Tabla XX se presentan los promedios de los porcentajes de área de cada contribuyente a la señal del C_{1s} de las muestras colectadas en las cuatro estaciones. Con la finalidad de establecer la calidad de estos resultados se procedió a determinar la anchura de la altura media del pico (Full Width at Half Maximun, FWHM, por sus siglas en inglés), en la Tabla XXI se reportan los parámetros de ajuste de la FWHM para cada contribuyente a la señal del C_{1s} .

Tabla XX. Promedio de los porcentajes de área de los contribuyentes a la señal del C_{1s} (verano).

Estación de Monitoreo	Carburo	Elemental	Aromático	Alifático	Éter/Alcohol	Carbonilo	Carbonato
S. Catarina	10.09	11.10	18.8	16.74	13.25	15.25	7.96
La Pastora	11.77	13.15	19.83	17.59	15.8	14.33	7.53
S. Nicolás	12.01	15.38	20.56	18.91	17.2	11.22	4.72
Obispado PST	10.93	16.26	20.1	15.84	16.19	13.97	6.71
Obispado PM _{2.5}	8.32	13.79	22.41	18.4	18.65	14.49	7.2

Tabla XXI. Parámetros de ajuste FWHM para las deconvoluciones de cada componente de la señal del C_{1s} (verano).

Estación de Monitoreo	Parámetros de ajuste de FWHM (eV)						
	Carburo	Elemental	Aromático	Alifático	C-O	C=O	Carbonato
S. Catarina	1.01	0.82	0.94	1.17	1.47	1.96	2.21
La Pastora	1.08	0.93	0.97	1.12	1.48	2.07	2.1
S. Nicolás	1.07	0.95	1.07	1.34	1.7	1.94	1.84
Obispado PST	1.06	0.98	1.09	1.23	1.48	1.81	2.01
Obispado PM _{2.5}	0.88	0.85	0.95	1.26	1.62	2.07	2.12

De manera general en la Tabla XX se observa que en todas las estaciones de muestreo los hidrocarburos aromáticos, en promedio, fueron los contribuyentes principales a la señal del carbono, seguido de los alifáticos y el grupo éter/alcohol. El hecho de que los hidrocarburos aromáticos hayan sido los componentes principales genera preocupación ya que se conoce que este tipo de compuestos, sobre todo algunos poliaromáticos (PHAs), son considerados como agentes cancerígenos. Por otra parte, los carbonatos fueron los que menos contribuyeron a la señal, esto evidencia que a nivel superficial la mayor proporción del carbono en el MP colectado en el AMM es de naturaleza orgánica y puede ser atribuido

a la quema de combustibles fósiles. Además, de estos resultados se puede deducir que el carbono orgánico y el carbono elemental presentes en la superficie son de naturaleza amorfa, ya que no fueron detectados mediante la técnica de difracción de rayos X.

Otro de los grupos que contribuyeron a la señal del C_{1s} en todas las estaciones fueron los carburos; estos materiales, particularmente el SiC, han sido ampliamente usados como filtros en los motores diésel y se han identificado en el particulado atmosférico de diversas ciudades del mundo [86, 186].

Respecto a la señal del S y N, en la Figura 35 se muestran, a manera de ejemplo, los espectros de alta resolución en la región del S_{2p} (164 - 175 eV) y N_{1s} (395 - 411 eV) correspondientes a una de las muestras colectadas en la estación Santa Catarina. Los espectros obtenidos para las muestras colectadas en las otras estaciones se presentan en el Apéndice C. Se identificaron dos componentes que contribuyeron a la señal del S_{2p} : el primero se localizó a una energía de enlace de 168.4 eV y el segundo a 172.3eV asociados al ion sulfato y azufre de naturaleza orgánica, respectivamente [129]. En el caso de la señal del N_{1s} se identificaron tres contribuyentes correspondientes a grupos amida/pirrólicos, nitrilos e iones nitratos localizados a energías de 399.7, 402 y 405.8 eV, respectivamente [86,87].

En la Tabla XXII se presentan los promedios de los porcentajes de área de los contribuyentes a las señales del S_{2p} y N_{1s} para cada una de las estaciones de monitoreo. Los parámetros de ajuste (FWHM) se reportan en la Tabla XXIII para ambos elementos. Como se aprecia, en todos los sitios de muestreo el sulfato fue el contribuyente principal a la señal del S_{2p} , lo cual evidencia que el azufre que predominó en la superficie del MP fue de naturaleza inorgánica. Si se comparan los resultados obtenidos para ambos tamaños de partículas (Tabla XXII), se puede ver claramente que el porcentaje promedio de sulfatos en el material $PM_{2.5}$ fue mucho mayor (80.93%) que el encontrado en las PST (64.00%). Lo anterior corrobora los resultados obtenidos por DRX, en donde se estableció que la cantidad de sulfatos en la fracción fina es mucho mayor que en la fracción gruesa. Esto es consistente con lo reportado por Paolétti *et al.* (2003) [143], en cuya investigación

reportó que el material PM_{2.1} de la ciudad de Roma estaba constituido esencialmente por iones SO₄²⁻. La abundancia de los sulfatos en el MP ha sido relacionada a las emisiones de los escapes de los automóviles. En el estudio realizado por Rogula- Kozłowska *et al.* (2008) [138] se reportó que el contenido de sulfatos, encontrado por XPS, en partículas atmosféricas colectadas en sitios de alto tráfico vehicular es más alto que el hallado en las muestras colectadas en sitios rurales.

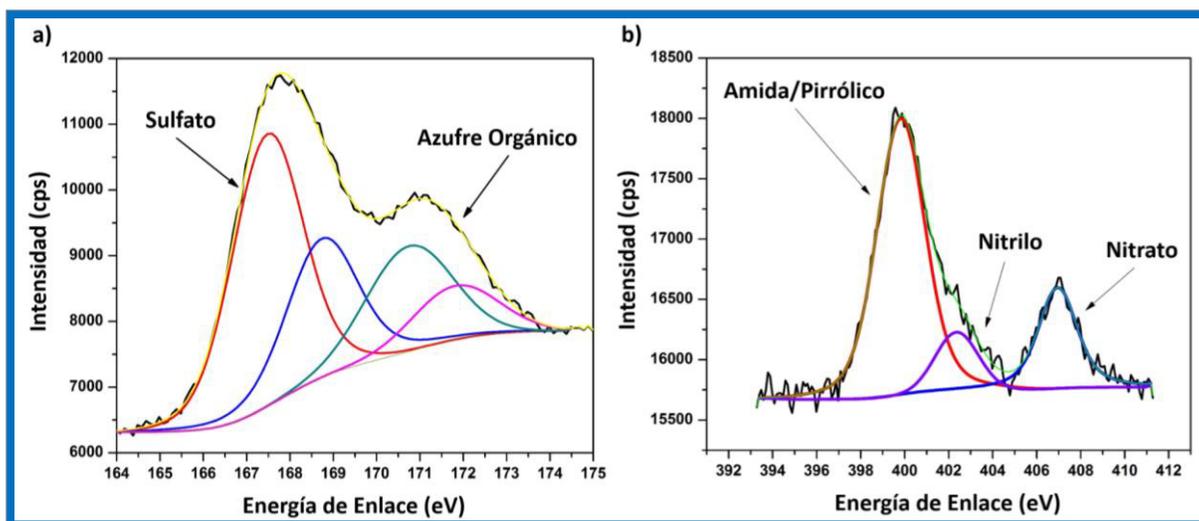


Figura 35. Espectros de alta resolución para las señales (a) del S_{2p} y (b) del N_{1s}, correspondientes a una de las muestras de la estación Santa Catarina (verano).

Tabla XXII. Promedios de los porcentajes de área de los contribuyentes a la señal del S_{2p} y N_{1s} en las cuatro estaciones (verano).

Estación de Monitoreo	N _{1s}			S _{2p}	
	Amida/Pirrólico	Nitrilo	Nitrato	Sulfato	Azufre Orgánico
S. Catarina	49.61	8.59	41.80	63.59	36.42
La Pastora	60.45	9.94	29.61	64.92	35.07
S. Nicolás	51.13	16.58	32.29	64.55	35.53
Obispado PST	59.28	10.21	30.51	65.93	34.07
Obispado PM _{2.5}	49.50	27.68	22.82	80.93	19.07

Tabla XXIII. Parámetros de ajuste FWHM para los contribuyentes de las señales del N_{1s} y S_{2p} (verano).

Estación de Monitoreo	N_{1s}			S_{2p}	
	Amida/Pirrónico	Nitrilo	Nitrato	Sulfato	Azufre Orgánico
S. Catarina	2.48	2.53	2.25	2.14	2.69
La Pastora	2.60	2.90	2.52	2.06	2.41
S. Nicolás	2.64	2.82	2.46	2.41	2.61
Obispado PST	2.73	2.76	2.6	2.22	2.47
Obispado $PM_{2.5}$	2.05	2.64	2.91	2.28	2.38

En relación a la señal del N_{1s} , en el material PST los grupos amida/pirrónicos fueron los contribuyentes principales a la señal de este elemento, seguido de los iones nitratos y grupos nitrilos. En el caso de las $PM_{2.5}$ los grupos amida/pirrónicos también fueron los de mayor contribución, sin embargo a diferencia de las PST, en esta fracción los nitratos contribuyeron en menor proporción. La mayor contribución de los grupos amida/pirrónicos a la señal del N_{1s} puede asociarse al uso de combustibles fósiles, ya que estos contienen cantidades significativas de compuestos pirrónicos como las porfirinas [187]. Por otra parte, los nitratos presentes en la superficie del MP podrían ser de origen secundario, asociado a las reacciones fotoquímicas de precursores nitrogenados gaseosos (NO_x) en la atmósfera, cuya fuente principal de estos precursores son la quema de combustibles fósiles (centrales termoeléctricas, emisiones vehiculares). En la literatura se ha reportado que la presencia de los nitratos en las partículas atmosféricas depende en gran medida de la oxidación fotoquímica de los precursores gaseosos nitrogenados, siendo la concentración de esta especie ligeramente más alta en la época de verano [143]. Los nitrilos en las partículas atmosféricas pudieran atribuirse a los procesos que se efectúan en la industria química, por ejemplo, a la elaboración de pinturas y pigmentos, sin embargo, estos compuestos también pudieran derivarse de las reacciones que experimentan los nitro PAHs presentes en las partículas atmosféricas [188 y 189].

Por último, en la Figura 36 se presenta a manera de ejemplo el espectro fotoelectrónico de alta resolución para la señal del Ca_{2p} correspondiente a una de las muestras colectadas en Santa Catarina y en el Apéndice D se reportan las deconvoluciones obtenidas para las muestras colectadas en las otras estaciones de monitoreo.

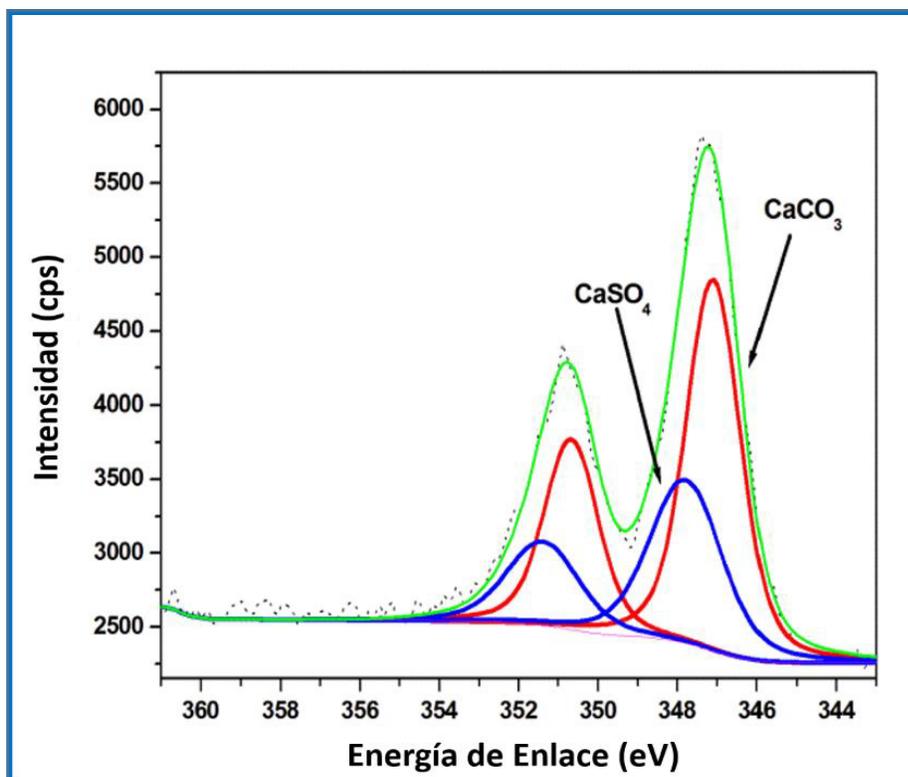


Figura 36. Espectro de alta resolución para las señales del Ca_{2p} correspondiente a una de las muestras de la estación Santa Catarina (verano).

Se identificaron dos componentes para la señal del Ca_{2p} , el primero se localizó a una energía de enlace de 347 eV correspondiente al CaCO_3 y el otro a 347.8 eV asociado al CaSO_4 . Estos resultados son consistentes con estudios previos llevados a cabo en otras partes del mundo [86]. El promedio de los porcentajes de área de los contribuyentes a las señales del Ca_{2p} para cada una de las estaciones de monitoreo se presentan en la Tabla XXIV. Los parámetros de ajuste, FWHM, para los contribuyentes de este elemento se muestran en la Tabla XXV.

Los resultados revelaron que el CaCO_3 fue el principal contribuyente a la señal de este elemento con porcentajes por arriba del 62 %. Como se ha mencionado anteriormente, el AMM está rodeada por montañas de naturaleza calcárea donde la calcita es extraída y empleada como materia prima en la industria de la construcción y el cemento. Esto podría explicar el hecho de que el CaCO_3 sea el principal contribuyente a la señal de este elemento en las muestras colectadas en todas las estaciones de monitoreo. Por otra parte, el CaSO_4 pudiera formarse durante las reacciones atmosféricas entre el CaCO_3 y H_2SO_4 producido por la fotooxidación del SO_2 emitido durante la quema de combustibles fósiles [190,191].

Tabla XXIV. Promedio de los porcentajes de área de los contribuyentes a la señal del Ca_{2p} en las cuatro estaciones (verano).

Estación de Monitoreo	Ca_{2p}	
	Elemento (% Atómico)	
	CaCO_3	CaSO_4
Sta. Catarina	68.92	31.08
La Pastora	79.86	20.14
San Nicolás	74.71	25.29
Obispado PST	65.20	34.80
Obispado $\text{PM}_{2.5}$	62.48	34.66

Tabla XXV. Parámetros de ajuste FWHM para los contribuyentes de las señales del Ca_{2p} (verano).

Estación de Monitoreo	Ca_{2p}	
	Parámetros de ajuste de FWHM (eV)	
	CaCO_3	CaSO_4
Sta. Catarina	1.86	2.13
La Pastora	1.78	2.35
San Nicolás	1.88	2.26
Obispado PST	1.81	2.21
Obispado $\text{PM}_{2.5}$	1.64	2.33

5.3.3 Composición elemental superficial del MP correspondiente al periodo de invierno

El análisis superficial del MP también se llevó a cabo en la época de invierno. En la Figura 37 se presentan los survey obtenidos para las muestras colectadas en Santa Catarina (los espectros del resto de las estaciones para invierno se muestran en el Apéndice E). De forma general se observa que las señales del C y O aparecen de manera intensa en el espectro mientras que las señales de los otros elementos (Ca, N, Si y S) tienen una menor intensidad. En invierno se detectaron los mismos elementos minoritarios (Al, Ta, Na, Cl, Cu y Mg) que en verano. Resultados similares fueron observados para las demás estaciones.

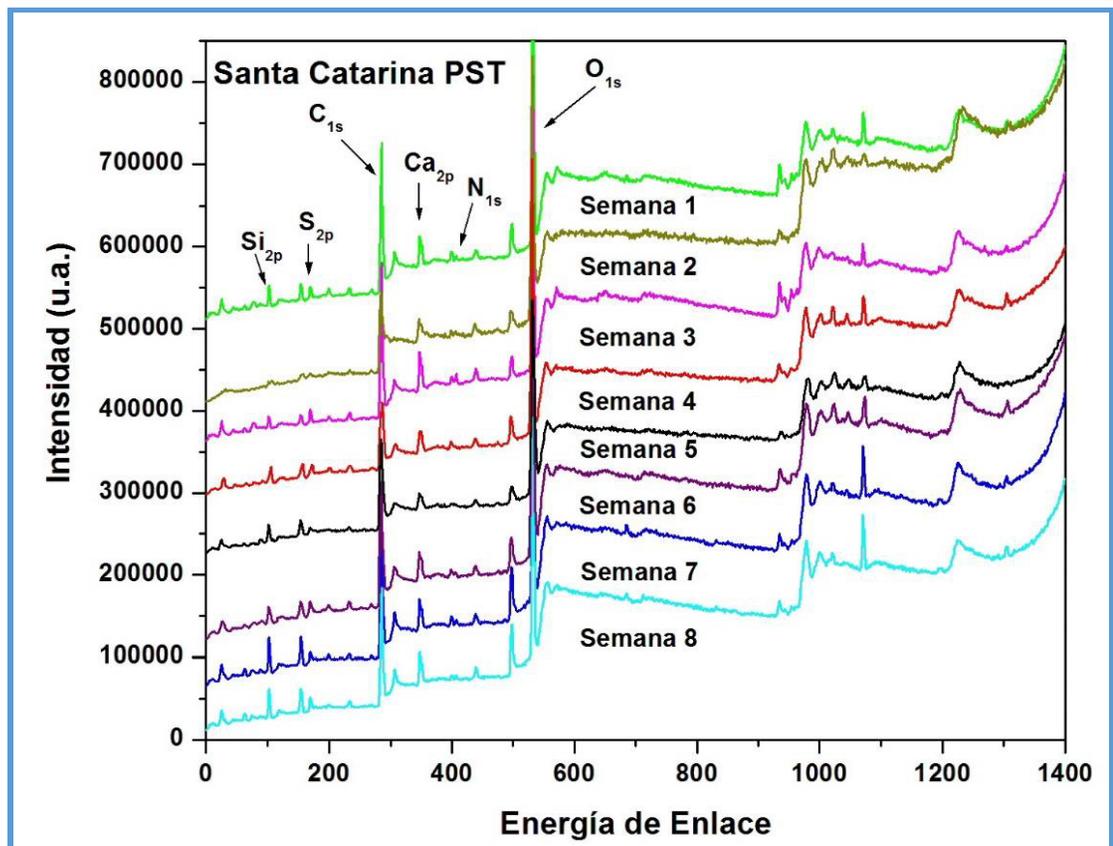


Figura 37. Espectros de baja resolución obtenidos para las muestras de la estación Santa Catarina en la época de invierno.

En la Tabla XXVI se muestra el promedio los porcentajes atómicos de los elementos mayoritarios hallados en las PST y PM_{2.5} correspondiente a las cuatro estaciones. Si se comparan estos porcentajes con los obtenidos en verano se observa claramente que en invierno se incrementó ligeramente el porcentaje de C en casi todas las estaciones de monitoreo lo cual puede atribuirse al aumento en el uso de los combustibles fósiles (uso de la calefacción a nivel industrial y residencial, así como al mayor tráfico vehicular) en la época de invierno [138].

Tabla XXVI. Promedio de los porcentajes atómicos de los elementos mayoritarios en las cuatro estaciones (invierno).

Elemento	Estación de Monitoreo				
	Santa			Obispado	Obispado
	Catarina	San Nicolás	La Pastora	PST	PM2.5
	% Atómico	% Atómico	% Atómico	% Atómico	% Atómico
C	49.36	46.97	39.47	44.05	45.96
O	32.19	34.74	40.53	35.60	35.79
Si	6.45	8.12	9.58	8.54	7.75
S	1.08	1.04	1.02	1.16	1.08
Ca	2.49	2.37	1.61	2.47	1.67
N	2.28	1.95	1.66	2.30	2.27

De igual forma que en verano, el C y el Ca se encontraron en mayor porcentaje en las PST de la estación Santa Catarina, mientras que el Si predominó en las PST de La Pastora. Aún y cuando varios de los elementos experimentaron cambios en sus porcentajes, únicamente el S presentó una variación estacional significativa en todos los sitios de muestreo, disminuyendo casi a la mitad su porcentaje por el cambio de temporada. Lo anterior podría estar relacionado a la disminución en la cantidad de sulfato detectado en la época de invierno por la técnica de DRX, debido a la menor conversión del SO₂ a SO₄²⁻ en la

atmósfera ocasionado por la baja radiación solar y humedad relativa que se presentó en esta época del año.

5.3.4 Especiación de algunos de los elementos más abundantes en el MP del AMM en el período de invierno

Se realizó la especiación de la señal del C, N, S y Ca mediante la deconvolución del espectro de alta resolución para cada elemento en las muestras de invierno. Con fines comparativos en la Figura 38 se muestra el espectro de alta resolución para la señal del C_{1s} en las dos épocas del año. Como se puede observar, existe una diferencia muy marcada en la forma del espectro, en invierno la señal global del C es más ancha y asimétrica, esto se debe a que en la temporada fría se detectó un contribuyente adicional correspondiente al grupo carboxílico (O-C=O) a una energía de enlace de 289 eV, es decir, en invierno además de los ocho grupos detectados en verano, se detectaron los grupos carboxílicos. Estos grupos han sido identificados en el MP por otros investigadores como Song and Peng (2009) [129], Guascito *et al.* (2015) [86] y Cheng *et al.* (2013) [192], aplicando la técnica XPS. En el Apéndice F se muestran los espectros de alta resolución del C_{1s} para el resto de las estaciones.

Los grupos carboxílicos presentes en el particulado atmosférico colectado en invierno se podría asociar a las emisiones biogénicas de tipo primaria (emisión de polen), ya que como se verá en la sección 5.4, correspondiente al estudio microscópico, los resultados obtenidos por la técnica SEM-EDS demostraron que en esta época hubo una contribución importante del polen al MP, lo cual ayudó a aumentar la concentración del material PST en esta temporada. En algunos estudios se ha reportado que la biomasa proveniente de la vegetación generalmente contiene grandes cantidades de compuestos orgánicos ricos en oxígeno, entre los cuales abundan los ácidos carboxílicos [193,194].

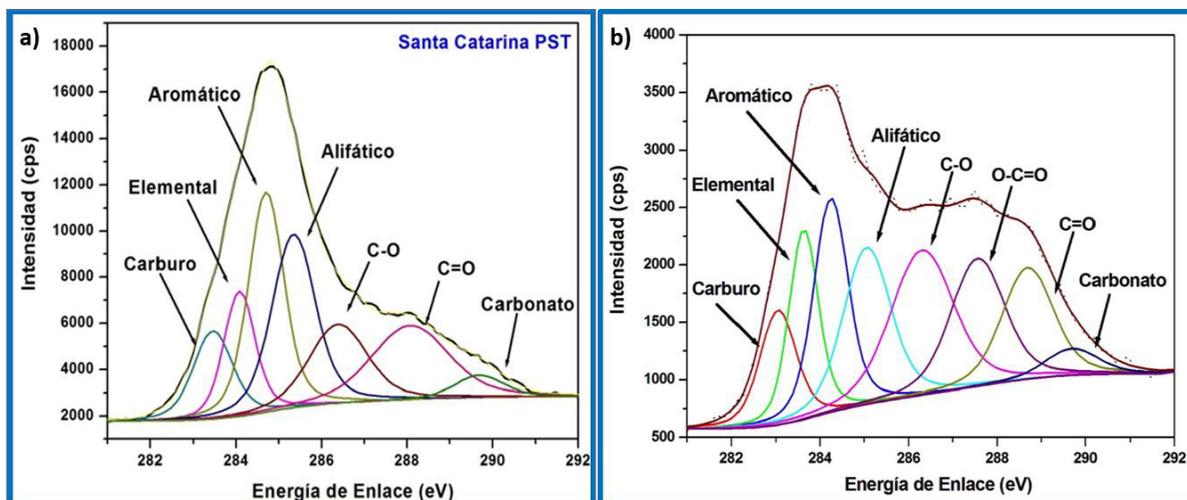


Figura 38. Espectros de alta resolución para la señal del C_{1s} correspondiente a muestras colectadas en Santa Catarina a) Verano y b) Invierno.

En la Tabla XXVII se muestran los promedios de los porcentajes de área de cada contribuyente a la señal del C_{1s} . Los parámetros de ajuste, FWHM, para los contribuyentes de este elemento se muestran en la Tabla XXVIII. Respecto a los grupos principales, se observó un comportamiento similar a la época de verano, es decir, los hidrocarburos aromáticos fueron los componentes de mayor contribución seguidos de los alifáticos y los grupos éter/alcohol, sin embargo, en invierno los carburos fueron los que menos contribuyeron a la señal de este elemento.

En general, los componentes principales a la señal del C_{1s} no experimentaron cambios apreciables en sus porcentajes atómicos si se comparan con los obtenidos en verano, solamente se observó una variación temporal significativa para los carburos ya que sus porcentajes disminuyeron drásticamente en las cuatro estaciones de monitoreo. Como se mencionó en el apartado 5.3.2, los carburos son utilizados como filtros en los motores diésel, por lo tanto, la disminución significativa en invierno podría estar relacionada con la temperatura, ya que, de acuerdo a lo reportado por diversos investigadores, esos filtros (especialmente los que contienen el SiC) se degradan fácilmente a altas temperaturas [195,196]. En base a lo anterior, es posible que las bajas temperaturas que se registraron

en invierno no hayan favorecido la oxidación de estos compuestos, alcanzando a detectarse pequeñas cantidades en el MP en la estación fría.

Tabla XXVII. Promedio de los porcentajes de área de los contribuyentes a la señal del C_{1s} en la época de invierno en las cuatro estaciones.

Contribuyente	Estación de Monitoreo				
	S. Catarina % Atómico	La Pastora % Atómico	S. Nicolás % Atómico	Obispado PST % Atómico	Obispado PM _{2.5} % Atómico
Carburo	3.75	2.03	3.84	2.33	2.03
Elemental	10.94	10.73	11.95	13.27	14.14
Aromático	20.69	19.95	20.59	21.46	19.14
Alifático	19.84	19.47	19.25	22.40	19.18
Éter/Alcohol	14.65	16.59	14.84	15.59	15.42
Carboxílico	9.27	11.64	8.67	8.32	8.63
Carbonilo	13.48	13.93	12.72	10.49	12.71
Carbonato	7.40	5.67	8.18	6.15	8.76

Tabla XXVIII. Parámetros de ajuste FWHM para los contribuyentes de las señales del C_{1s} (invierno).

Estación de Monitoreo	Carburo	Elemental	Aromático	Alifático	C-O	O-C=O	C=O	Carbonato
S. Catarina	0.95	0.85	0.94	1.05	1.52	1.71	1.86	2.38
La Pastora	1.16	1.14	1.12	1.20	1.33	1.73	1.78	2.26
S. Nicolas	0.96	0.93	0.98	1.13	1.41	1.62	1.89	2.32
Obispado TSP	0.98	1.17	1.20	1.31	1.41	1.54	2.05	2.30
Obispado PM _{2.5}	1.10	1.01	1.09	1.13	1.35	1.53	1.78	2.37

Por otra parte, si comparamos el promedio de los porcentajes de área obtenidos para los grupos carboxílicos en las cuatro estaciones de monitoreo observamos que en La Pastora

se obtuvo el mayor valor (11.64 %), esto era de esperarse, ya que es el sitio de muestreo que tiene la mayor influencia de la vegetación por estar situada en un parque recreacional.

En esta investigación también se realizó la especiación de las señales del S_{2p} y N_{1s} en la temporada de invierno. Para fines comparativos, en la Figura 39 se presentan los espectros de alta resolución de cada elemento para ambas temporadas en muestras colectadas en la estación Santa Catarina y en el Apéndice G se reportan los espectros para el resto de las estaciones.

En relación al S_{2p} , en los espectros se observa claramente que hay una diferencia importante en la forma de la señal global en ambas temporadas, no obstante, se detectaron los mismos contribuyentes que en la época de verano, es decir, los sulfatos y azufre de naturaleza orgánica. La diferencia entre ambos espectros se debe a que en invierno la señal asociada al sulfato disminuyó considerablemente. En la Tabla XXIX se muestra el promedio de los porcentajes de área de los contribuyentes a las señales de S_{2p} y N_{1s} en todas las estaciones de monitoreo y en la Tabla XXX los parámetros de ajuste de la FWHM para ambos elementos. La disminución significativa de los sulfatos, observada por la técnica XPS para la señal del S_{2p} , corrobora lo anteriormente señalado acerca de la menor conversión del SO_2 a iones SO_4^{2-} ocurrida en la época de invierno. Estos resultados son consistentes con lo reportado por Paoletti *et al.* (2003) [143] en donde se observó un comportamiento similar del azufre en las partículas atmosféricas colectadas en Roma en verano e invierno. En dicho estudio los autores reportaron que en la época de verano se observó una mayor contribución de los iones SO_4^{2-} a la señal del S_{2p} , y lo atribuyeron a que en verano la oxidación fotoquímica del SO_2 fue catalizada por el componente gráfico de las partículas carbonáceas, abundantes en el material $PM_{2.1}$.

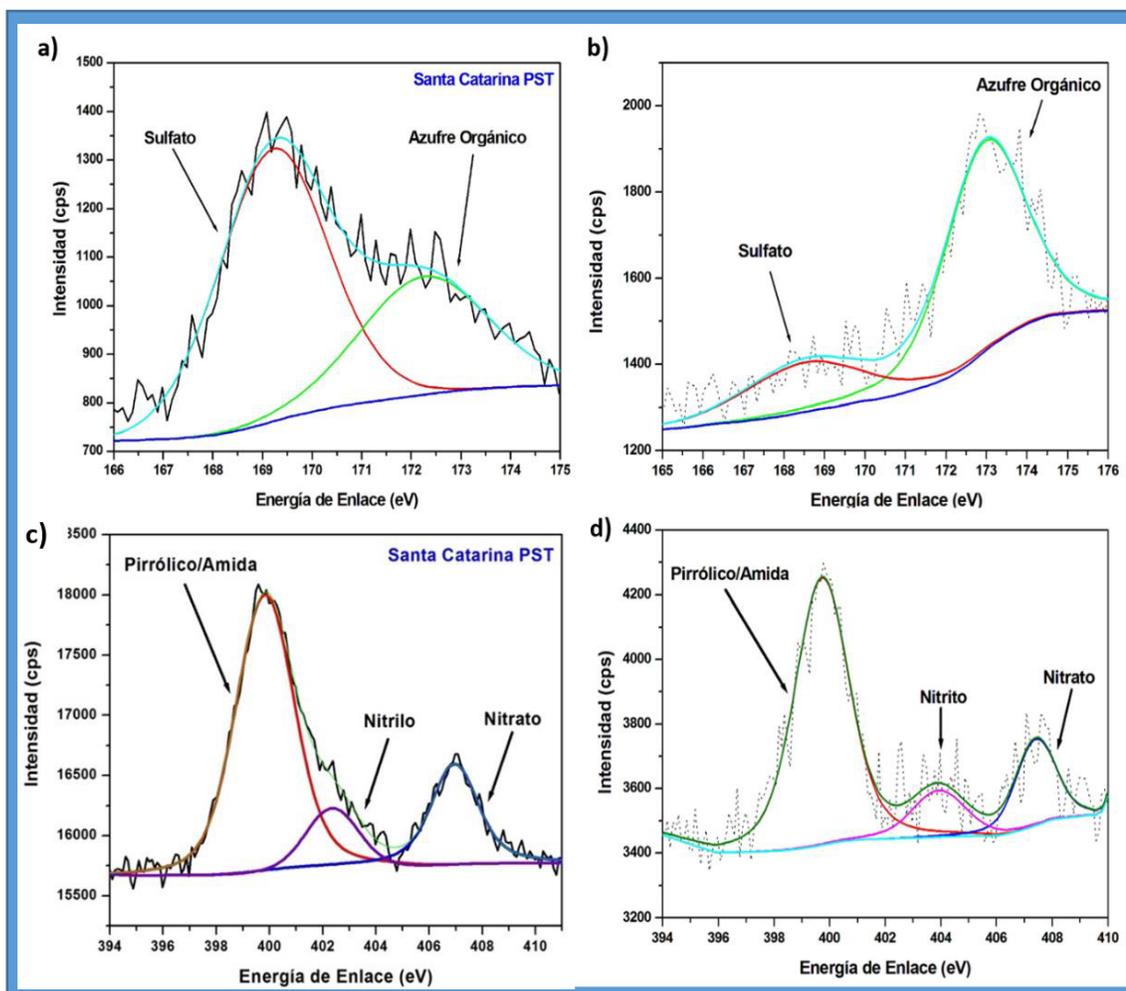


Figura 39. Espectros de alta resolución correspondientes a las señales de S_{2p} a) verano y b) invierno y para las señales del N_{1s} c) verano y d) invierno de muestras colectadas en Santa Catarina.

Respecto a la especiación del N_{1s} , al igual que en verano, en invierno se detectaron los grupos amida/pirrólicos, nitratos y nitrilos en las muestras colectadas en las cuatro estaciones de monitoreo, sin embargo, adicionalmente en invierno se detectó al grupo nitrito (NO_2^-) en pequeños porcentajes. Los porcentajes de área obtenidos para los grupos amida/pirrólicos y los nitratos (contribuyentes principales) en la temporada de invierno fueron similares a los de verano, es decir, estas especies no presentaron una variación estacional significativa por el cambio de temporada. Como se mencionó en el apartado 5.3.2, los grupos amida/pirrólicos han sido asociados a la quema de combustibles mientras que los nitratos posiblemente sean de origen secundario.

Tabla XXIX. Promedio de los porcentajes de área de los contribuyentes a las señales del S_{2p} y N_{1s} en las cuatro estaciones (invierno).

Estación de Monitoreo	N _{1s}				S _{2p}	
	% Promedio de Área				% Promedio de Área	
	Amida/Pirrólico	Nitrilo	Nitrito	Nitrato	Sulfato	Azufre Orgánico
Santa Catarina	55.30	1.94	9.25	33.60	13.29	86.72
La Pastora	64.01	4.42	2.58	29.03	21.20	78.80
San Nicolás	63.04	1.77	3.07	32.12	26.55	73.45
Obispado PST	60.24	6.87	2.80	30.19	28.94	71.06
Obispado PM _{2.5}	65.67	5.16	3.04	26.13	30.52	69.48

Tabla XXX. Parámetros de ajuste FWHM para los contribuyentes de las señales del S_{2p} y N_{1s} (invierno).

Estación de Monitoreo	N _{1s}				S _{2p}	
	FWHM				FWHM	
	Amida/Pirrólico	Nitrilo	Nitrito	Nitrato	Sulfato	Azufre Orgánico
S. Catarina	2.24	2.12	2.16	2.22	2.94	2.28
La Pastora	2.34	2.28	2.06	2.31	2.85	2.13
S. Nicolás	2.40	2.26	2.19	2.38	2.92	2.16
Obispado PST	2.29	2.09	2.20	2.25	2.90	2.25
Obispado PM _{2.5}	2.18	2.23	2.15	2.27	2.81	2.19

De igual forma, al igual que los NO₃⁻, la presencia de los grupos nitritos (NO₂⁻) en el material PST y PM_{2.5} colectado en invierno posiblemente se derive de las reacciones fotoquímicas de los NO_x en la atmósfera, La presencia de este ion solamente en la temporada fría pudiera relacionarse con algunos parámetros meteorológicos como la radiación solar. Hoek *et al.* (1996) [197] y Lee *et al.* (1999) [198] han reportado la abundancia de esta especie en el MP colectado en invierno, estableciendo que la baja radiación solar que ocurre en la época fría favorece la estabilidad del NO₂⁻ en la atmósfera.

Este efecto también fue observado por Paoletti *et al.* (2003) [143] quienes atribuyeron los relativos altos porcentajes de este ion, detectado en el MP en invierno, a la combinación de dos factores: mayor estabilidad del NO_2^- en condiciones de baja radiación solar y al aumento de las emisiones de los NO_x generada por el incremento del tráfico vehicular que se produjo en la época invernal.

Por último, el espectro fotoelectrónico en la región del Ca_{2p} confirmó que, al igual que en verano, el calcio en las PST y en las $\text{PM}_{2.5}$ del AMM en invierno está constituido por dos componentes CaCO_3 y CaSO_4 (ver Figura 40). En dicha Figura se presenta, con fines comparativos, los espectros fotoelectrónicos de este elemento para las dos épocas de estudio en muestras tomadas en Santa Catarina. En el Apéndice H se muestran las deconvoluciones realizadas para este elemento en el resto de las estaciones.

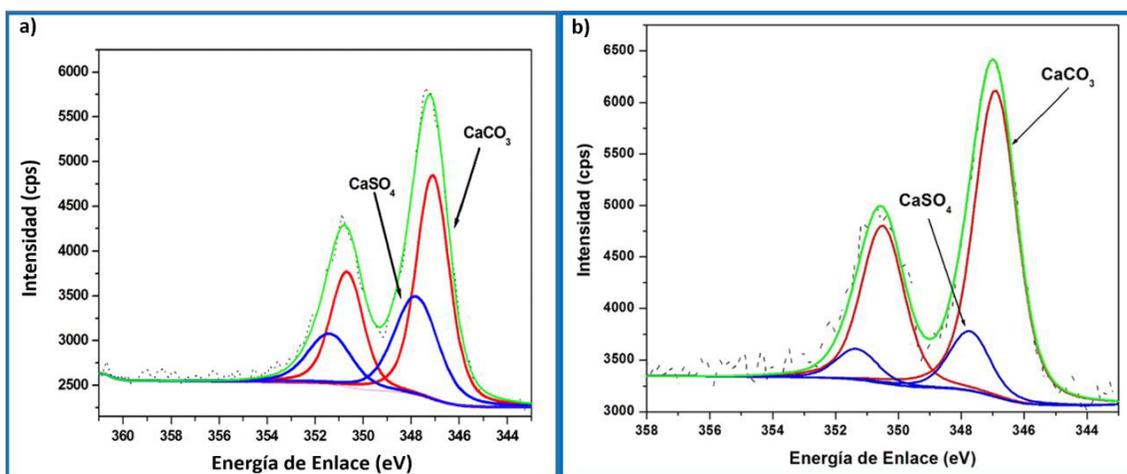


Figura 40. Espectros de alta resolución correspondientes a las señales de Ca_{2p} a) verano y b) invierno.

En la Tabla XXXI se muestran los promedios de los porcentajes de área de los contribuyentes a la señal del Ca_{2p} . Los parámetros de ajuste, FWHM, de cada contribuyente se presentan en la Tabla XXXII. Como se aprecia, los porcentajes de CaSO_4 en la temporada de invierno disminuyeron significativamente por las razones antes

mencionadas. Estos resultados son consistentes con los obtenidos para la señal del S_{2p} y con el análisis por DRX.

Tabla XXXI. Promedio de los porcentajes de área de los contribuyentes a las señales del Ca_{2p} (invierno).

Estación de Monitoreo	Ca_{2p} % Área	
	$CaCO_3$	$CaSO_4$
Sta. Catarina	85.16	14.84
La Pastora	91.26	8.75
San Nicolás	90.41	12.10
Obispado PST	89.64	9.11
Obispado $PM_{2.5}$	83.77	16.23

Tabla XXXII. Parámetros de ajuste FWHM para los contribuyentes de las señales del Ca_{2p} (invierno).

Estación de Monitoreo	Ca_{2p} FWHM	
	$CaCO_3$	$CaSO_4$
Sta. Catarina	1.78	2.85
La Pastora	1.86	2.93
San Nicolás	1.95	2.65
Obispado PST	1.87	2.43
Obispado $PM_{2.5}$	1.90	2.45

5.4 Morfología y composición del MP por SEM-EDS

La morfología y composición de las partículas colectadas, en las distintas estaciones de monitoreo del SIMA, fueron analizadas a través de la técnica de SEM-EDS en los dos periodos de estudio. Para tener un panorama general del MP del AMM, primeramente se realizaron mapeos de las muestras de las diferentes estaciones y posteriormente se llevaron a cabo análisis químicos puntuales de las partículas.

5.4.1 Mapeos generales de las muestras PST y PM_{2.5} por SEM-EDS correspondiente a la época de verano

En las Figuras 41, 42 y 43 se presentan, a manera de ejemplo, las imágenes de los mapeos químicos realizados en las muestras colectadas en las estaciones Santa Catarina, La Pastora y Obispado (fracción PM_{2.5}), respectivamente. En el Apéndice I se muestran mapeos de las muestras correspondientes a las estaciones San Nicolás y Obispado (PST).

Como se puede apreciar en las micrografías los elementos más abundantes en las PST correspondientes a Santa Catarina, San Nicolás y la Pastora fueron el C, O, Ca y Si. En cantidades trazas se encontraron Al, Zn, Fe, Cu, Cr, Ta, Ti, Mo, Co, Pb, Mn, Mg, Na, P y Cl. En el caso del Obispado además de estos elementos se encontró un alto contenido de S (ver Figura 43), tanto en las PST como en el material PM_{2.5}. Es importante destacar que en verano el azufre se ha detectado de forma intermitente en el material atmosférico colectado; en general aparece como un elemento mayoritario en las muestras colectadas en la estación Obispado, pero su proporción disminuye, drásticamente, en las muestras colectadas al ocurrir periodos de lluvia previos al muestreo. Lo anterior es consistente con los resultados del análisis realizado por XPS, ya que al analizar los espectros de alta resolución del azufre en dicha temporada se observó una marcada disminución de la

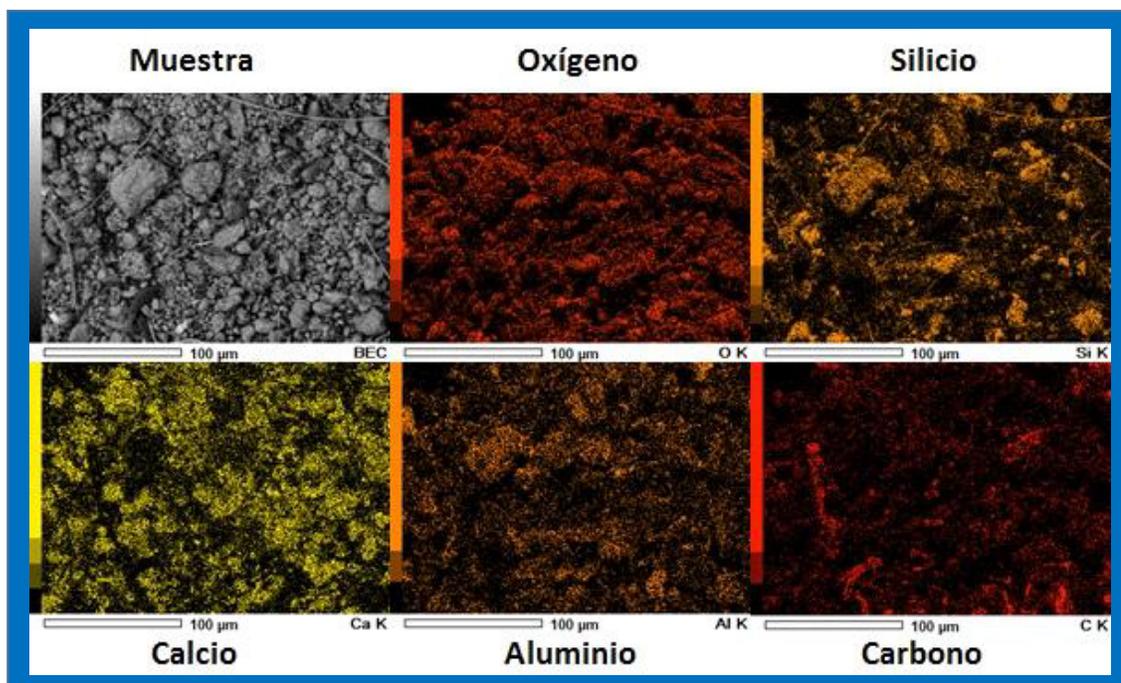


Figura 41. Mapeos químicos realizados para muestras PST colectadas en Santa Catarina.

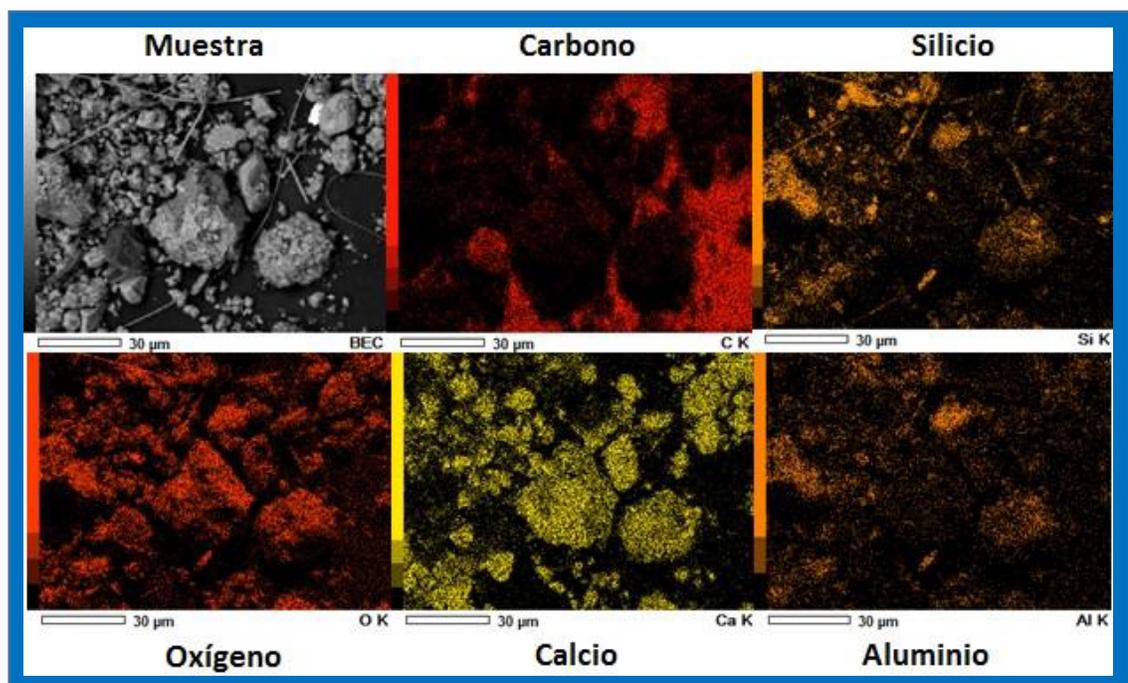


Figura 42. Mapeos químicos realizados para muestras PST colectadas en La Pastora.

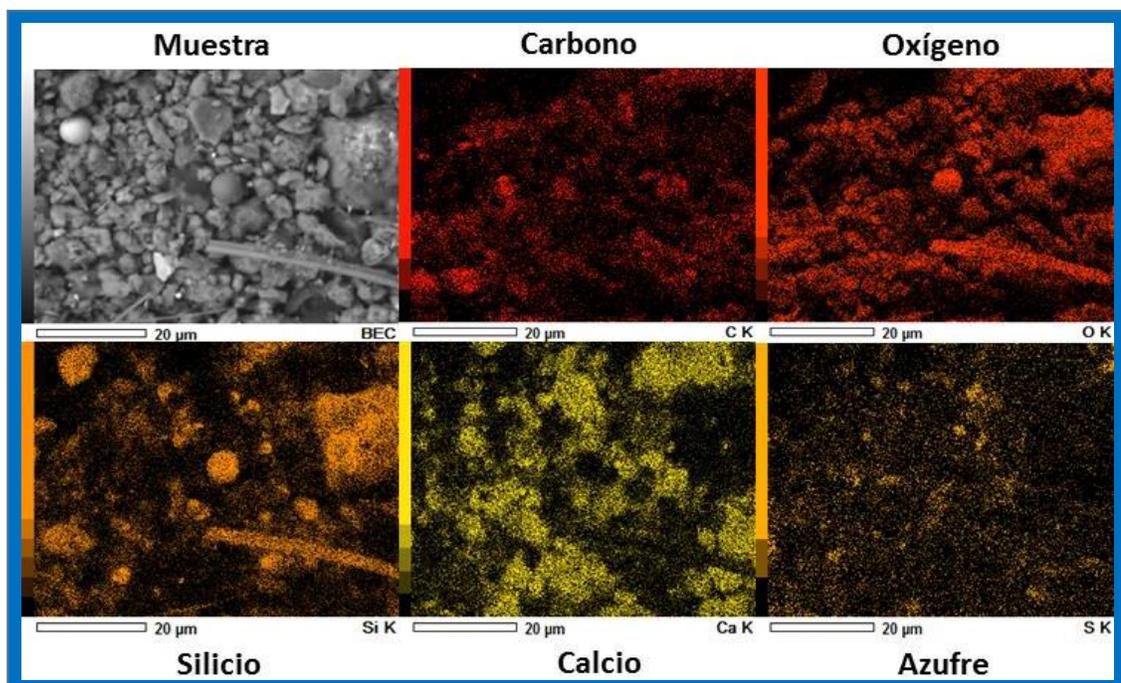


Figura 43. Mapeos químicos realizados para muestras $PM_{2.5}$ colectadas en el Obispado.

señal de este elemento cuando el muestreo fue antecedido por días lluviosos; además, por la técnica de difracción no se detectó la fase cristalina correspondiente al $CaSO_4$ en los días con lluvia.

5.4.2 Análisis puntual de las partículas atmosféricas del AMM en la época de verano

En esta investigación también se realizó el estudio de la morfología, composición y tamaño de las partículas de manera individual, haciendo un Análisis Químico Puntual. Por medio de este análisis en el MP colectado se encontraron diferentes morfologías y tamaño para partículas ricas en un mismo elemento. Comúnmente, las partículas con morfologías esféricas, son asociadas con fuentes antropogénicas como los procesos industriales que se llevan a cabo a altas temperaturas [152,161], mientras que las partículas con forma regular y cierto grado de simetría (ángulos y clivajes) son relacionadas a fuentes naturales tales

como polvo suspendido de sustratos rocosos [104,157]. Adicionalmente con la ayuda del EDS fue posible identificar y relacionar la composición elemental de las partículas con la morfología. Micrografías de las partículas más abundantes en las muestras colectadas en los sitios de muestreo del AMM se presentan a continuación.

5.4.2.1 Partículas ricas en carbono (C)

En la Figura 44 se muestran micrografías de partículas ricas en carbono. La forma que predominó para este tipo de partículas ricas en este elemento fueron las esféricas y esferoidales con superficie lisa, las cuales se caracterizaron por su alto contenido de C (mayor al 80%). El tamaño para este tipo osciló en el rango de 1 a 18 μm .

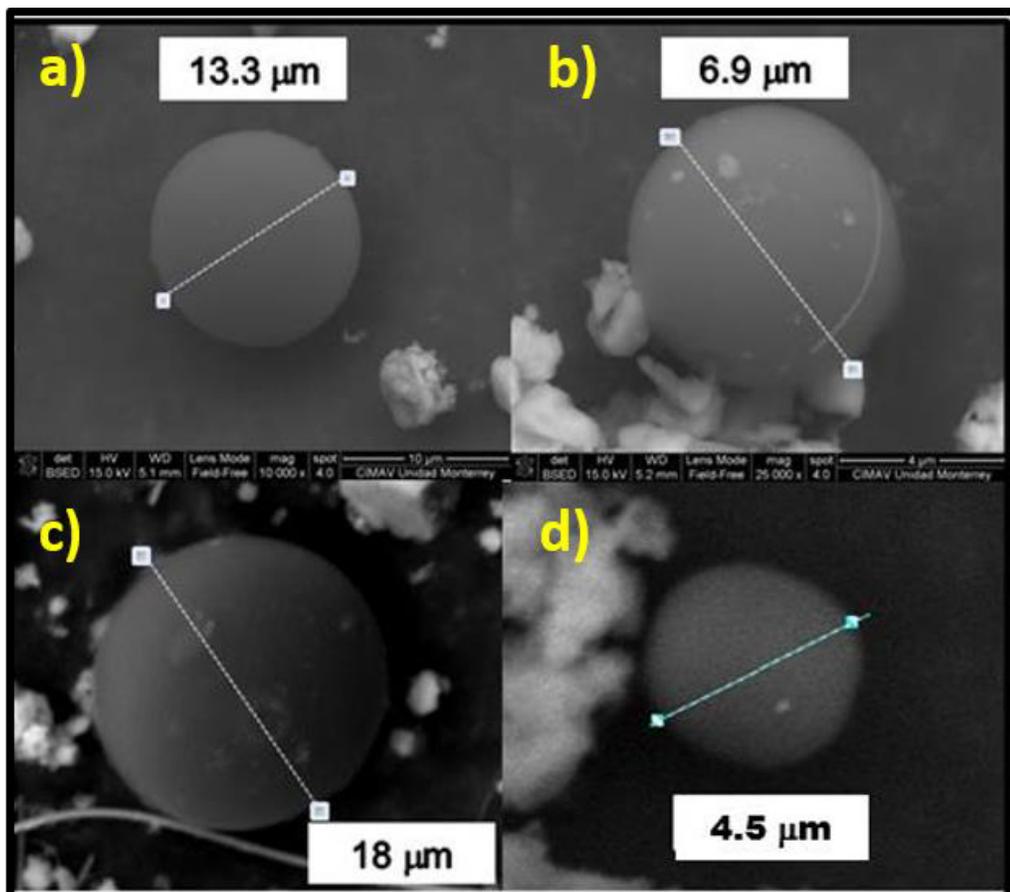


Figura 44. Micrografías de partículas ricas en C obtenidas en las diferentes estaciones.

Partículas similares a estas han sido observadas en ciudades con gran tráfico vehicular, tales como Beijing, Barcelona y Querétaro y son asociadas a las emisiones vehiculares de los automóviles que utilizan gasolina o diésel como combustible [104,169]. Tomando en cuenta lo anterior es posible que las partículas encontradas en el AMM que presentaron dichas características provengan de las fuentes antropogénicas antes mencionadas. Cabe señalar que recientemente las partículas pequeñas de C han atraído la atención de muchos investigadores debido a los efectos toxicológicos adversos que causan al ser humano [199,200]. En estudios realizados por Peng *et al.* (2009) [201] se reporta que el carbono elemental presente en las partículas finas ocasiona incrementos en las admisiones hospitalarias por problemas cardiovasculares, mientras que la presencia de carbono orgánico lo aumenta por problemas respiratorios.

Otro tipo de partículas ricas en carbono, que se encontraron en gran cantidad en las muestras analizadas, se pueden ver en la micrografía la Figura 45. Estas se caracterizaron por ser de forma esférica y de tener una gran porosidad, además, contienen azufre y trazas de vanadio, Molibdeno, zinc y cobre. Su tamaño osciló entre 8 y 45 μm . Las fuentes de emisión de estas partículas están relacionadas con la quema del combustóleo, el cual contiene un gran porcentaje de azufre y otros metales pesados [74,75,167,169]. En el trabajo reportado por Aragón-Piña *et al.* (2006) [202] se atribuyó la gran porosidad que presentan estas partículas a la fuga de los gases (SO_x) desde su interior durante el proceso de combustión. Abundantes partículas porosas ricas en C fueron observadas en las PST colectadas en la estación San Nicolás la cual está localizada en una zona industrial. Muchas de las industrias de esa zona emplean grandes cantidades de combustibles pesados tales como el combustóleo para la producción de electricidad lo cual podría explicar la abundancia y morfología de las partículas encontradas en dicha estación. Estos resultados están en concordancia con la relación S/C determinada por XPS para esta estación.

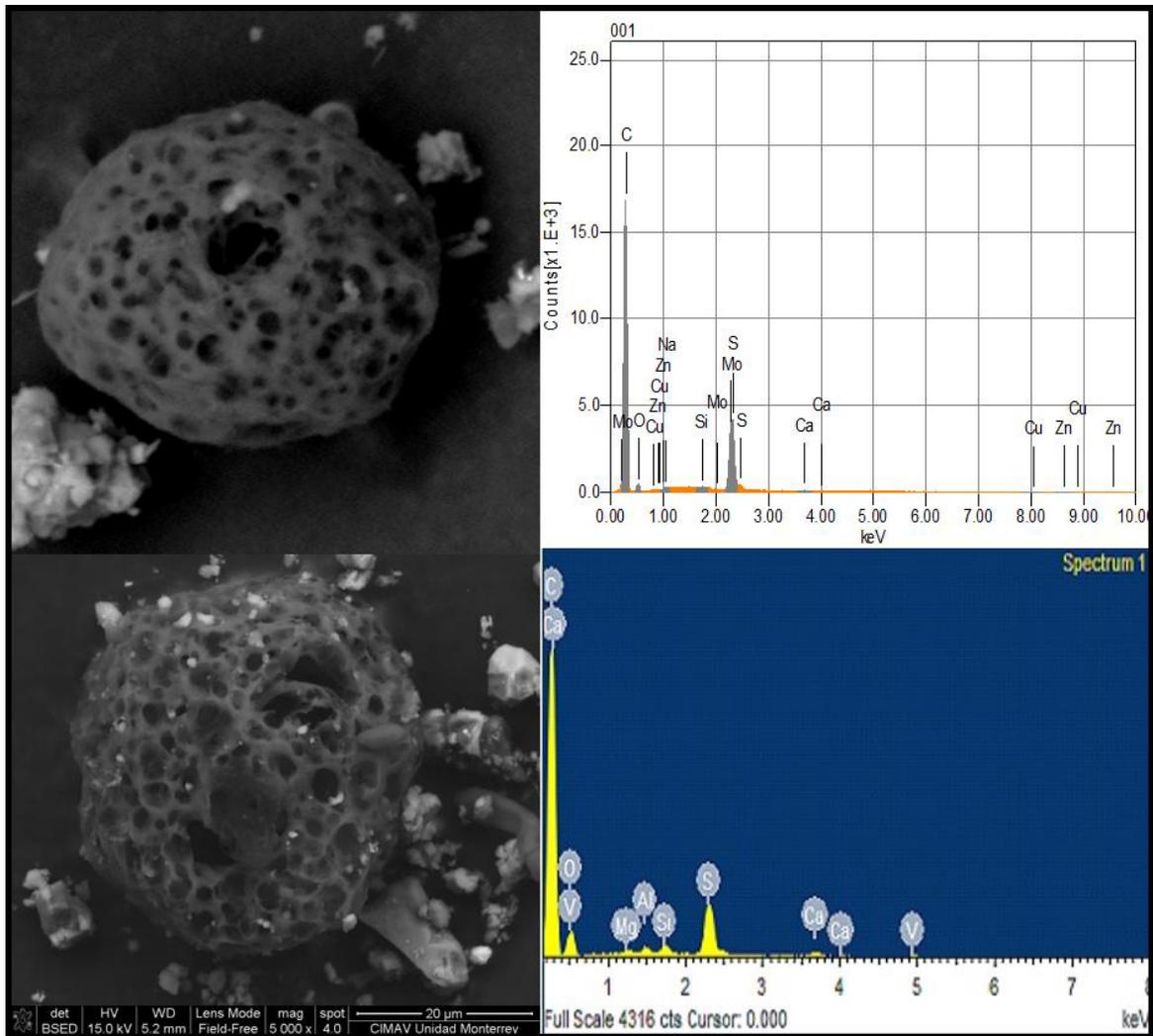


Figura 45. Partículas ricas en C de forma esférica y de gran porosidad observadas en el MP colectado en el AMM.

5.4.2.2 Partículas ricas en calcio (Ca)

En el material particulado del AMM se encontraron partículas ricas en Ca con diferentes tipos de morfología. Se observaron partículas individuales con morfología irregular y cierto grado de desarrollo geométrico, es decir, poseían simetría, ángulos y clivajes característicos de los materiales cristalinos, pero también se hallaron conglomerados de pequeñas partículas. En la Figura 46 se muestran micrografías con este tipo de morfología. El análisis EDS reveló que muchas de las partículas ricas en Ca contenían

altos porcentajes de C y O, y algunos elementos tales como Mg, Al, Si, Na y K en cantidades trazas, esto sugiere que se trata de partículas de CaCO_3 que contienen otros elementos como impurezas. Lo anterior es consistente con lo obtenido por DRX, debido a que esa técnica demostró que el CaCO_3 fue la fase mayoritaria tanto en las PST como en las $\text{PM}_{2.5}$.

Aunque la morfología prismática está comúnmente asociada a fuentes naturales, estudios llevados a cabo en fuentes fijas han demostrado que las partículas de CaCO_3 derivadas de los procesos de trituración y molienda en las canteras presentan este tipo de morfología [104]. En este sentido, en el AMM existen diferentes fuentes antropogénicas que pueden contribuir a la emisión de partículas de CaCO_3 a la atmósfera como los procesos relacionados con la industria de la construcción y la explotación de la caliza que se desarrolla de manera intensa en el AMM. Resultados similares fueron encontrados en Barcelona [169]. Respecto al tamaño, estas partículas oscilaron entre $4\ \mu\text{m}$ y $58\ \mu\text{m}$.

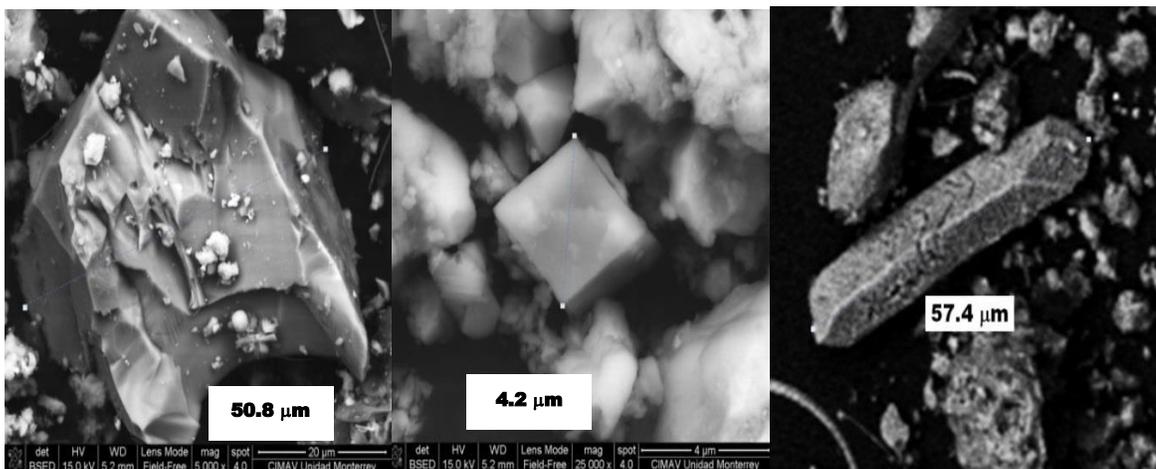


Figura 46. Partículas ricas en Ca halladas en el MP del AMM.

Otro grupo de partículas ricas en Ca, halladas en menor abundancia en esta investigación, contenían altos porcentajes de S y O, indicativo de la formación de CaSO_4 [203]. Cabe mencionar que por la técnica de DRX en las $\text{PM}_{2.5}$ se encontró un alto contenido de CaCO_3 (aprox. 52%) y de CaSO_4 (aprox. 31%), lo cual evidencia que estas partículas pueden

alcanzar tamaños muy pequeños, por lo tanto, representan un riesgo para la salud de los habitantes del AMM.

5.4.2.3 Partículas ricas en silicio (Si)

En este grupo de partículas se encontraron dos tipos de morfología. En la Figura 47a y 47b se muestran micrografías de partículas ricas en Si con la morfología que predominó en el AMM. Dichas partículas se caracterizaron por tener una morfología regular de tipo prismática, típicamente observada en los materiales cristalinos, con altos contenidos de oxígeno y su tamaño osciló entre 8 y 17 μm . Por su composición se trata de partículas de SiO_2 ; en la literatura se ha reportado que las partículas ricas en Si que exhiben estas características son de origen primario y han sido asociadas a fuentes naturales tales como la abrasión y resuspensión de minerales [151].

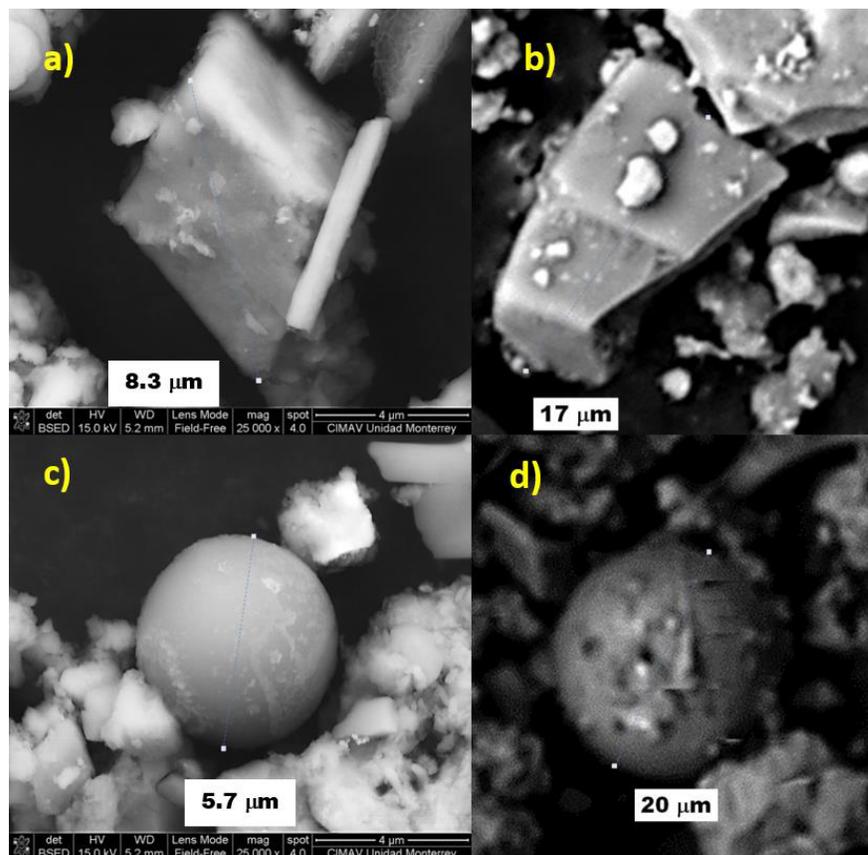


Figura 47. Micrografías de partículas ricas en Si halladas en el material atmosférico del AMM.

El otro grupo de partículas ricas en Si exhibió morfologías esféricas, como se muestra en la Figura 47c y 47d. El análisis por EDS reveló que poseían aluminio en cantidades traza. El tamaño fue muy variable (1 - 20 μm), sin embargo en el material particulado colectado predominaron las de menor tamaño lo cual es importante mencionar ya que caen dentro de la fracción inhalable y respirable, por lo tanto, pueden causar problemas a la salud de la población. Es necesario recordar que el SiO_2 (cuarzo) es una sustancia cancerígena que está relacionado con varias enfermedades crónicas como la silicosis y la EPOC, por lo tanto, la presencia de esta fase en las partículas atmosféricas representa un riesgo potencial a la salud de la población.

En relación a las fuentes de emisión, estas partículas han sido asociadas a fuentes de tipo antropogénicas, específicamente a procesos que se dan a altas temperaturas como las actividades de la industria cerámica y del vidrio [204,205]. Considerando que en el AMM existen más de 50 industrias cerámicas y la industria del vidrio más grande de México, no es de sorprender que este tipo de partículas se encuentren suspendidas en el aire ambiente de la región [206]. No obstante, los resultados por las técnicas SEM-EDS y DRX sugieren que la principal fuente de las partículas ricas en Si colectadas en el AMM es de origen natural, esto debido a la gran abundancia de las partículas con morfología prismática encontradas en este estudio y a los altos porcentajes de SiO_2 cristalino (cuarzo) detectados por DRX.

5.4.2.4 Partículas ricas en metales pesados

En este estudio, mediante la técnica SEM-EDS, fueron caracterizadas y clasificadas diferentes partículas con altos porcentajes de metales como Fe, Zn, Mn, Cu and Pb. Partículas ricas en estos elementos también han sido observadas por Moroni *et al.* (2012) [207] y Pietrodangelo *et al.* (2014) [208] quienes reportaron una alta abundancia de estos metales en el MP colectado en diferentes regiones de Italia. A continuación se describen algunas de ellas.

i) Partículas ricas en Hierro (Fe)

En la Figura 48 se muestran micrografías de partículas ricas en Fe, el cual fue el elemento hallado en mayor concentración en el MP colectado en el AMM por la técnica ICP-AES (como se verá más adelante). En general, las partículas ricas en Fe fueron clasificadas en dos diferentes morfologías. Un grupo estuvo constituido por grandes aglomerados con tamaños entre 10 y 40 μm , (Fig. 48a). La mayoría de ellas poseían metales trazas tales como Mn, Ca, Si, Al y S, basados en su morfología y composición fueron relacionadas a fuentes naturales [209]. Éstas partículas se encontraron en las cuatro estaciones de monitoreo del AMM.

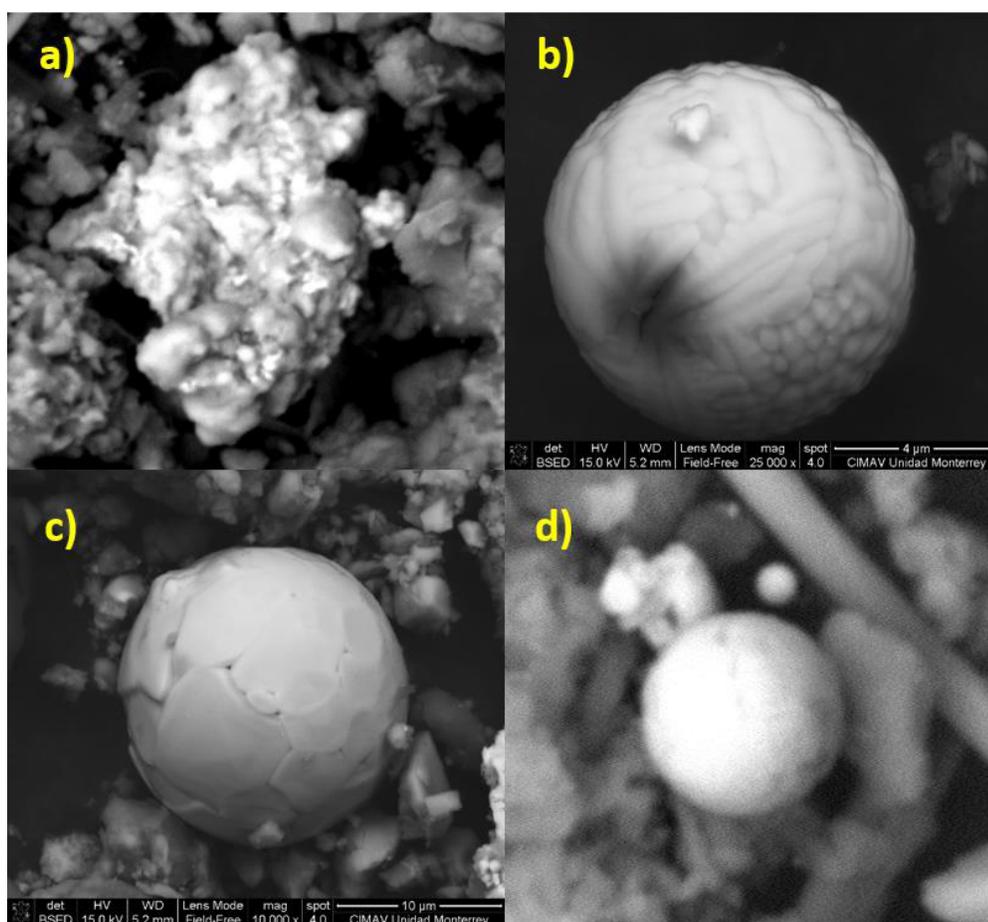


Figura 48. Micrografías de partículas ricas en Fe halladas en el material atmosférico del AMM.

El segundo grupo se caracterizó por presentar morfologías esféricas (Fig. 48b, 48c y 48d), con tamaños entre 0.8 y 15 μm y una composición elemental variable asociadas a fuentes antropogénicas. Una característica común observada fue su textura superficial corrugada (Fig. 49) y su alto contenido de oxígeno, lo cual sugiere que son partículas de óxido de hierro, asociadas posiblemente a las emisiones de la industria metal mecánica y siderúrgica [75]. Aragón (2011) [104] reportó que las emisiones de una industria metalmecánica localizada en San Luis Potosí fueron compuestas en gran medida de partículas de óxido de hierro. La morfología y composición de las partículas observadas por Aragón, en el trabajo antes citado, fueron similares a las reportadas en este estudio.

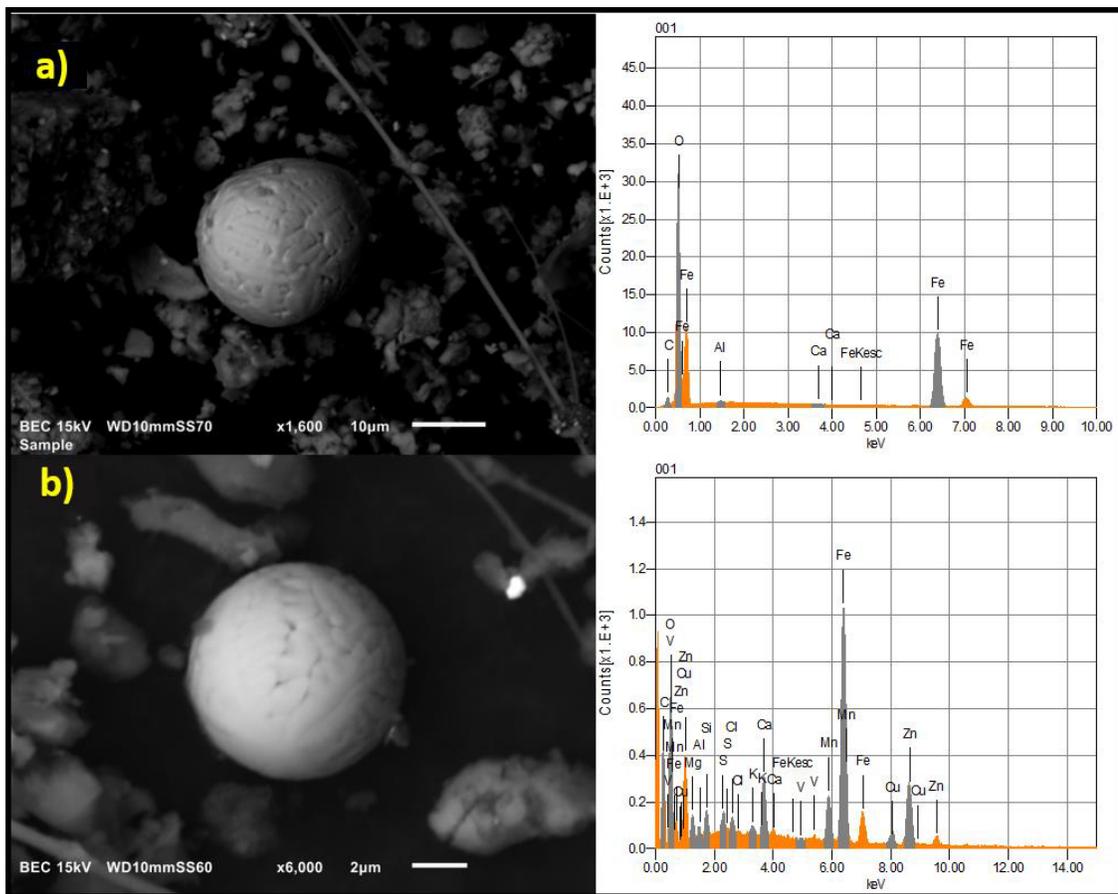


Figura 49. Micrografías de partículas ricas en Fe de origen antropogénico colectadas en el AMM.

ii) *Partículas ricas en Plomo (Pb)*

En el material particulado del AMM se encontraron abundantes partículas ricas en plomo con morfologías únicamente esféricas y un tamaño comprendido entre 1 y 35 μm . En las Figuras 50 y 51 se muestran las imágenes de algunas partículas ricas en este elemento. El análisis EDS reveló altos porcentaje de oxígeno y algunos elementos en cantidades trazas como Zn, Cu y Ca, lo cual inferimos que son partículas de óxido de plomo con algunas impurezas. Considerando estas observaciones, y al hecho de que las partículas ricas en Pb de origen mineral presentan una morfología regular y altos porcentajes de S [167], es de suponer que las partículas ricas en Pb reportadas en esta investigación provienen de fuentes antropogénicas.

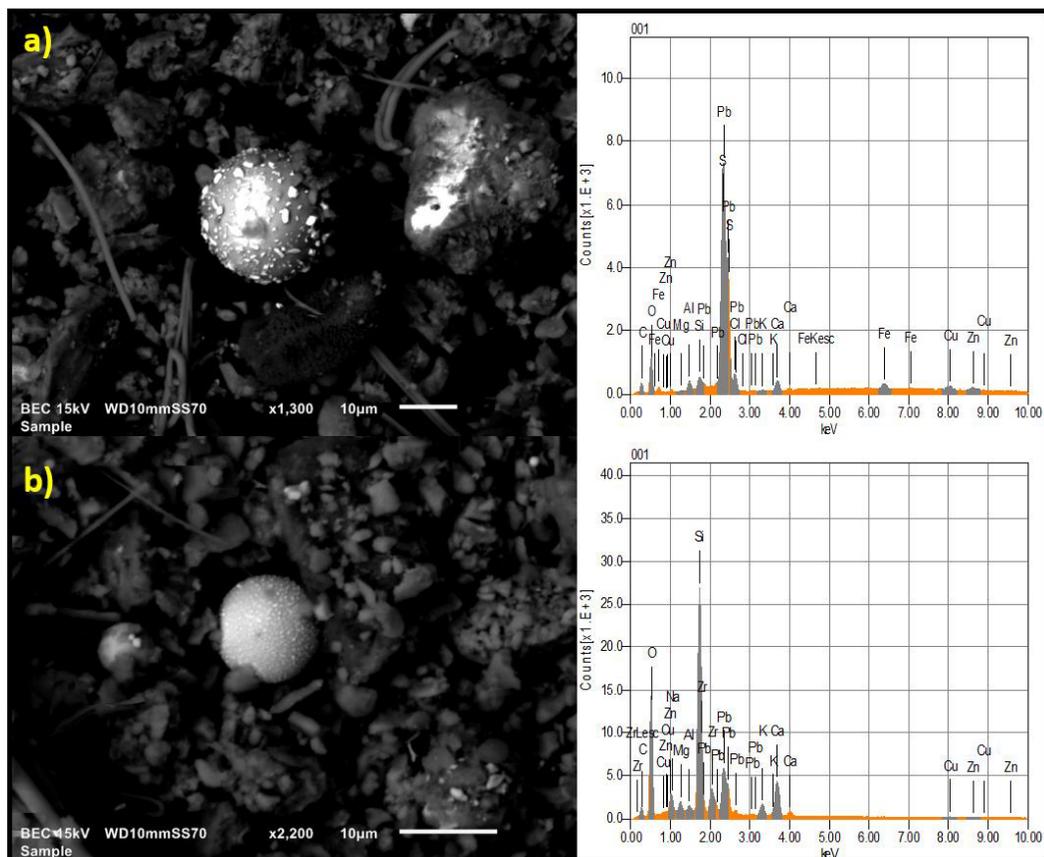


Figura 50. Micrografías de partículas ricas en Pb halladas en el material atmosférico del AMM y su composición elemental porcentual.

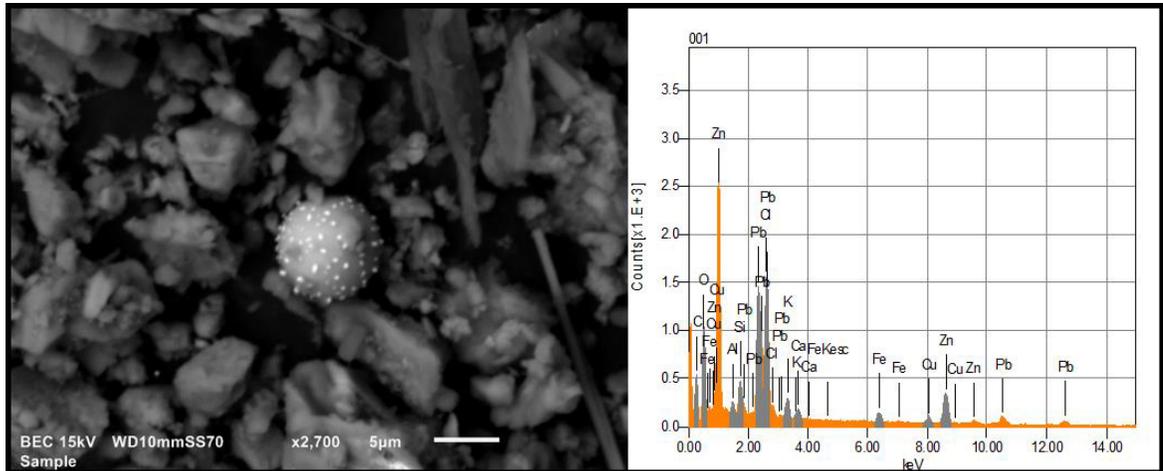


Figura 51. Micrografía de partícula rica en Pb hallada en el material atmosférico del AMM

Partículas similares a las de la Figura 50a han sido relacionadas por Aragón 2011 [104] a las emisiones de centrales eléctricas y fundidoras en estudios realizados en fuentes fijas. Sin embargo, no se puede descartar que el alto tráfico vehicular contribuya también a emitir partículas de óxido de plomo a la atmósfera. En estudios realizados por Shauer *et al.* (2006) [210] en Wisconsin y Colorado se reporta que el desgaste de frenos y neumáticos, así como la resuspensión de polvos depositados en vías con alta carga vehicular, generan partículas esféricas de Pb con tamaños entre 1 y 7 µm.

En la estación Santa Catarina, además de las partículas antes descritas, se observaron partículas de óxido de plomo de menor tamaño (Fig. 51) que contenían elementos como Ca, Si, Mg, Al, K, Zn y Cu en cantidades traza. Estas partículas pueden relacionarse con la industria cerámica, puesto que se conoce que el plomo se adiciona a las fritas cerámicas en procesos que se dan a altas temperaturas. En este sentido, el Pb y otros elementos (Si, Al, Mg y K) empleados como materia prima en la industria cerámica pueden ser emitidos a la atmósfera.

iii) *Partículas ricas en Cobre (Cu)*

En la Figura 52 se muestran micrográficas de partículas ricas en Cu con morfología esferoidal y tamaños comprendidos entre 8 y 10 μm . Según su composición y de acuerdo a los cálculos estequiométricos se trata de partículas de óxido de cobre, las cuales se consideraron de origen antropogénico. La procedencia de estas partículas está relacionada con la condensación de vapores en la atmósfera emitidos por las refinерías de cobre o, en general, de la industria metal-mecánica [104].

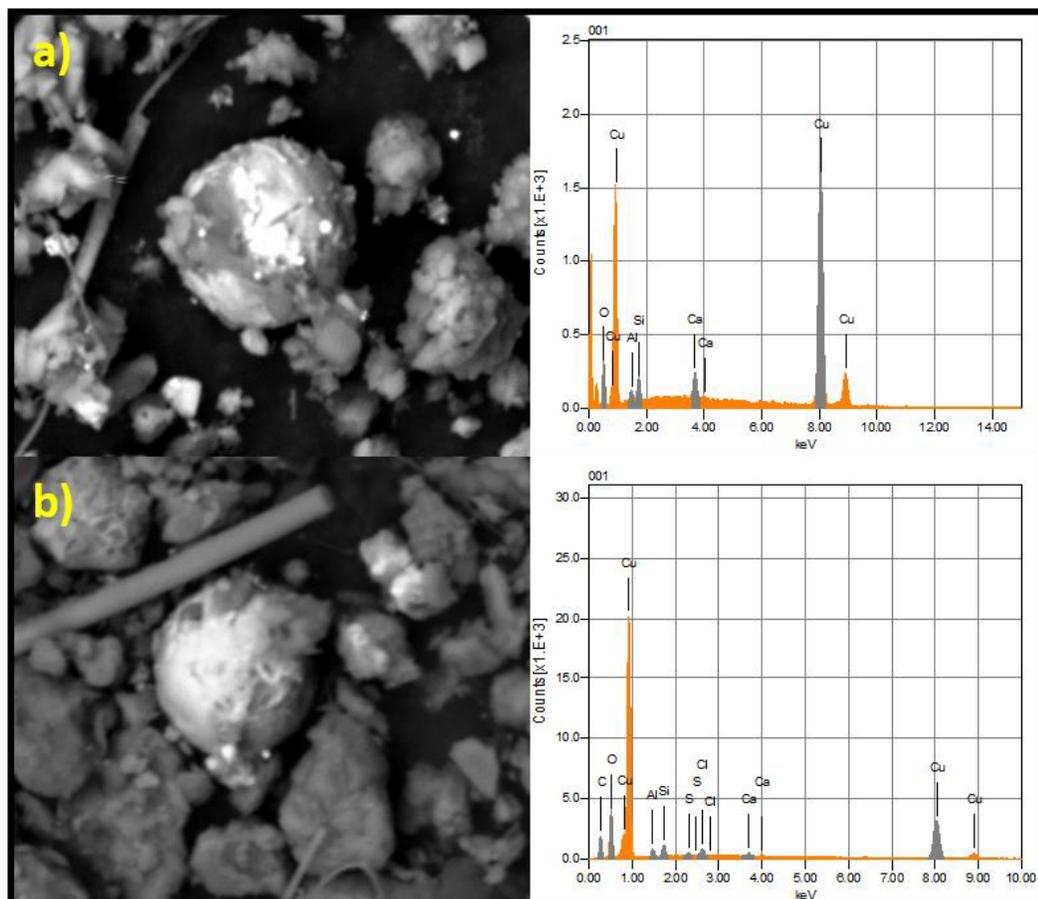


Figura 52. Micrografía de partícula rica en Cu encontrada en el material atmosférico del AMM.

En este sentido, estudios realizados en el Área Metropolitana de la Ciudad de México por Labrada *et al.* (2012) [74] revelaron que las PM_{2.5} de esa ciudad estaban constituidas por abundantes partículas esféricas ricas en Cu las cuales se atribuyeron principalmente a las actividades de la industria metálica, es decir, a la abrasión y fusión de piezas metálicas lo cual explica su morfología esférica.

A pesar de que las emisiones de la industria metal-mecánica están consideradas como una de las principales fuentes de partículas esféricas de Cu al aire ambiente, algunos autores también las han asociado a las emisiones vehiculares así como al desgaste de piezas de los vehículos como los neumáticos y frenos [74,211].

iv) Partículas ricas en Zinc (Zn)

En la Figura 53 se presentan las dos tipos de morfologías halladas para las partículas ricas en Zn. Las partículas esféricas como la mostrada en la Figura 53a fueron observadas en las cuatro estaciones de monitoreo. Éstas se caracterizaron por poseer alto contenido de O y elementos trazas como Cu, Fe y Mn, el tamaño osciló entre 2 y 13 μm . Las partículas esféricas ricas en Zn halladas en esta investigación son similares a las observadas en el MP colectado en la ciudad de Querétaro y en la Zona Metropolitana del Valle de México y fueron asociadas a las industrias metálicas y pigmentos [167,168]. No obstante, algunos autores también han reportado que las emisiones de los automóviles pueden contribuir a emitir partículas esféricas de Zn a la atmósfera.

En las PST de la estación Santa Catarina se observaron, en menor cantidad, partículas de óxido de zinc (Figura 53b) que se caracterizaron por ser agregados de cristales aciculares (como agujas), este tipo de partículas son atribuidas a las emisiones generadas por la industria de pintura y textil [212], así como a las emisiones provenientes de la industria metalúrgica. En un estudio realizado en el Noreste de la Ciudad de México por Moffet *et al.* (2008) [213] se reportaron partículas ricas en Zn con características similares a las observadas en esta investigación, las cuales fueron atribuidas a la industria metalúrgica.

Tomando en cuenta que, a diferencia de las partículas esféricas anteriormente descritas, los agregados aciculares de óxido de zinc se detectaron únicamente en la estación Santa Catarina, es posible que las industrias de pinturas y pigmentos ubicadas en esta zona sean la fuente principal de emisión de este tipo de partículas ricas en Zn.

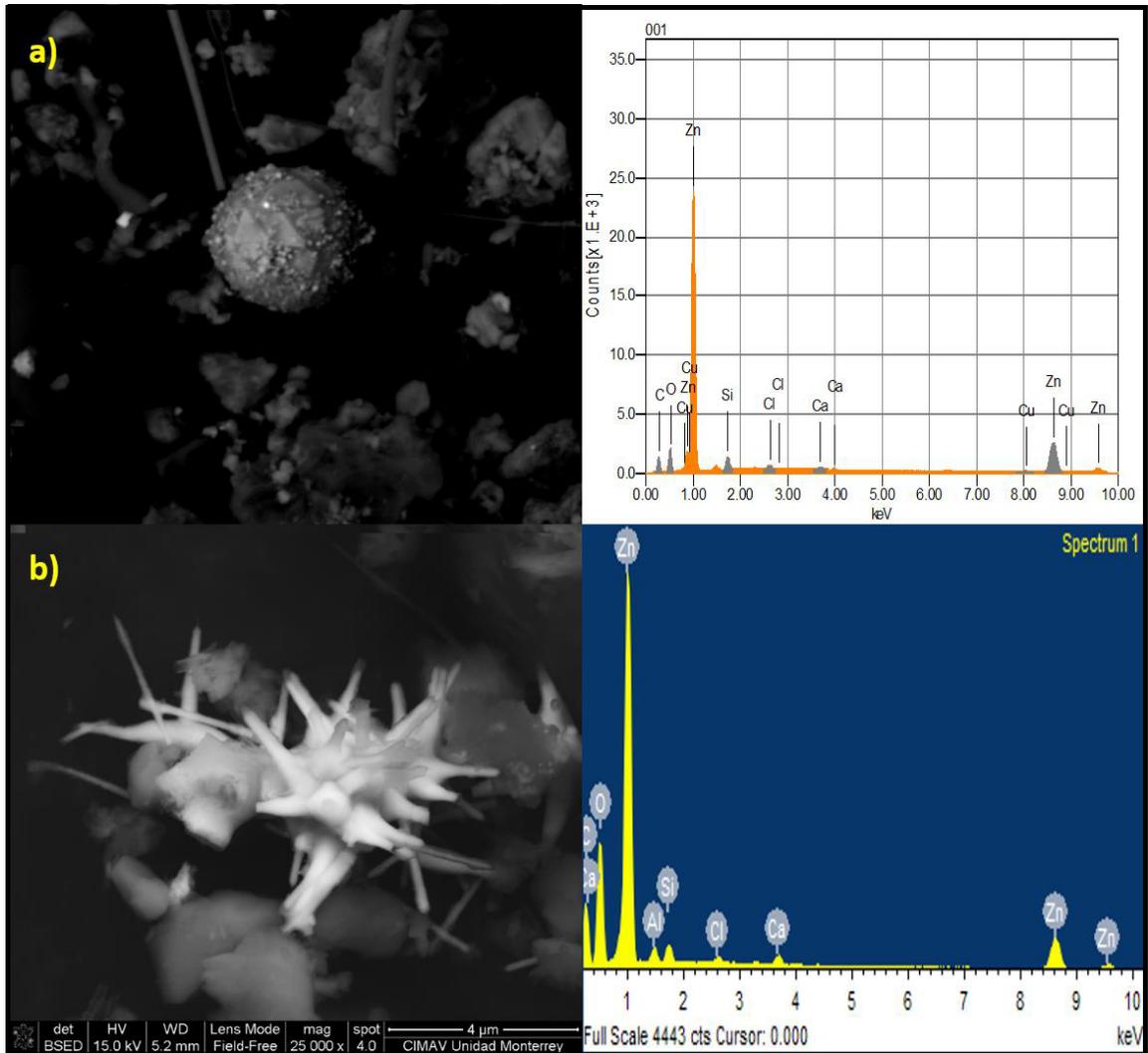


Figura 53. Micrografía de partículas ricas en Zn colectada en el material atmosférico del AMM.

5.4.3. Mapeos generales de las muestras PST y PM_{2.5} del AMM por SEM-EDS correspondiente a invierno

En las Figuras 54 y 55 se muestran a manera de ejemplo micrografías de los mapeos realizados al MP colectado en la época de invierno. Como se puede apreciar, a diferencia de lo observado en verano, en invierno se encontraron abundantes partículas de origen biológico (biogénico). Dentro de este grupo de partículas se encuentran el polen, esporas, microorganismos, fragmentos de insectos y de hojas, entre otros [149,214]. Dichas partículas se observaron en las cuatro estaciones de monitoreo y su tamaño osciló entre 15 y 25 μm .

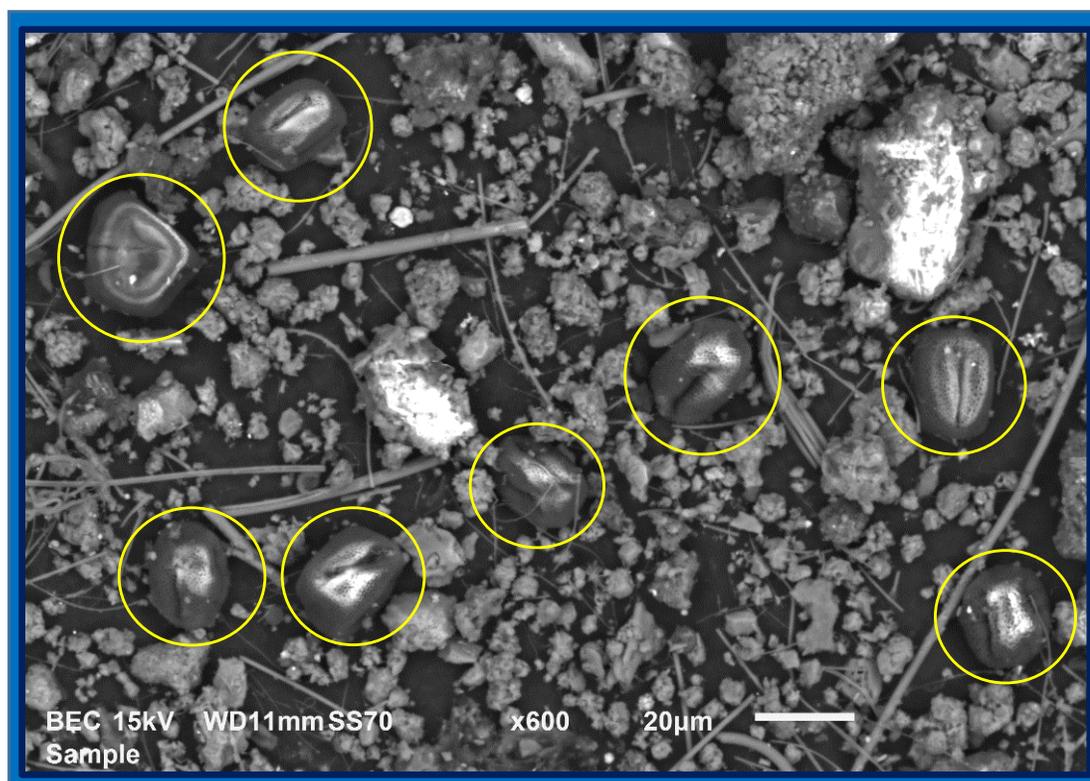


Figura 54. Mapeos químicos realizados para muestras colectadas en Santa Catarina. Las partículas encerradas dentro de un círculo son de origen biológico.

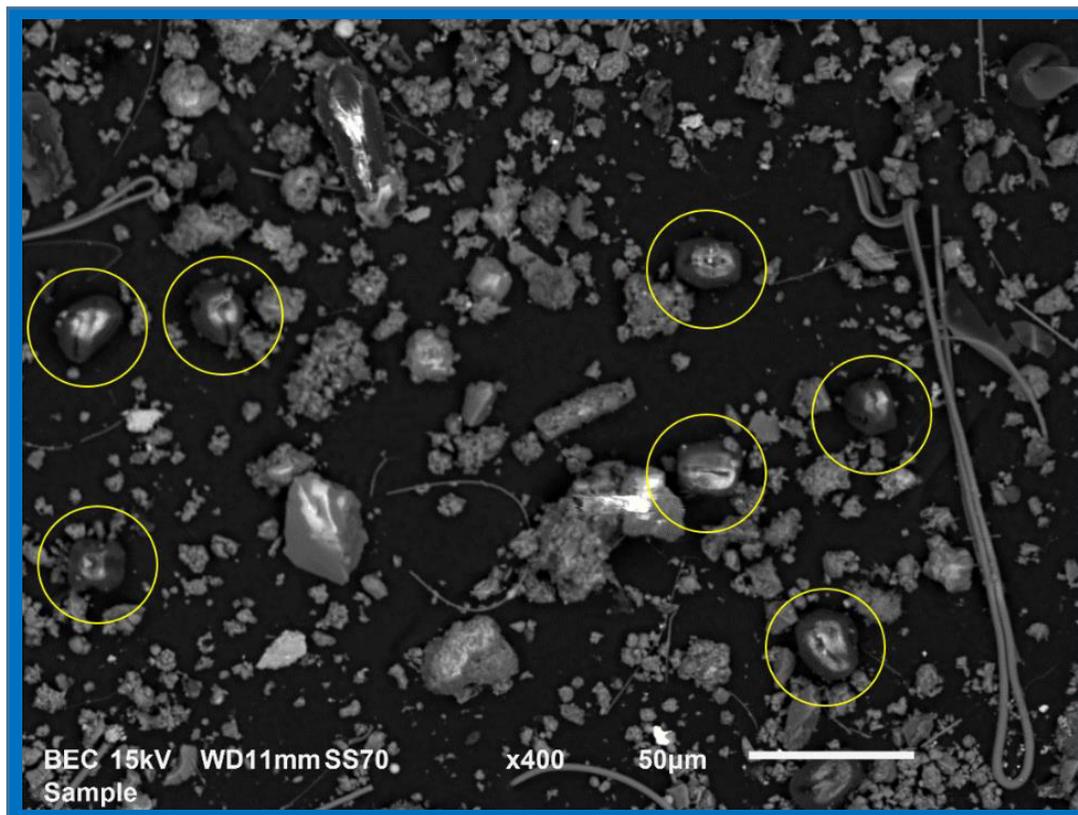


Figura 55. Mapeos químicos realizados para muestras tomadas en San Nicolás.

La abundancia de esta biomasa en el MP colectado en invierno es relevante ya que pudo haber sido un factor que pudiera haber contribuido a aumentar la concentración de las PST en esa época. En la ciudad de Tirana (Albania) Mico *et al.* (2015) [215] reportaron para la época de invierno partículas biogénicas en el MP con características similares. En la micrografía de la Figura 56 se observa más a detalle a este grupo de partículas. Cabe destacar que de las cuatro estaciones de monitoreo, en los mapeos realizados en la estación La Pastora se observó una mayor cantidad de biomasa.

El análisis EDS realizado a las partículas biológicas reveló que son ricas en carbono y oxígeno, aproximadamente poseen un 68.5 % de carbono y 31.5% de O y algunas de ellas adicionalmente poseen metales en cantidades trazas. Este hecho evidencia que

posiblemente la biomasa está constituida por compuestos orgánicos altamente oxigenados como son los tetroles, ácidos carboxílicos, entre otros.

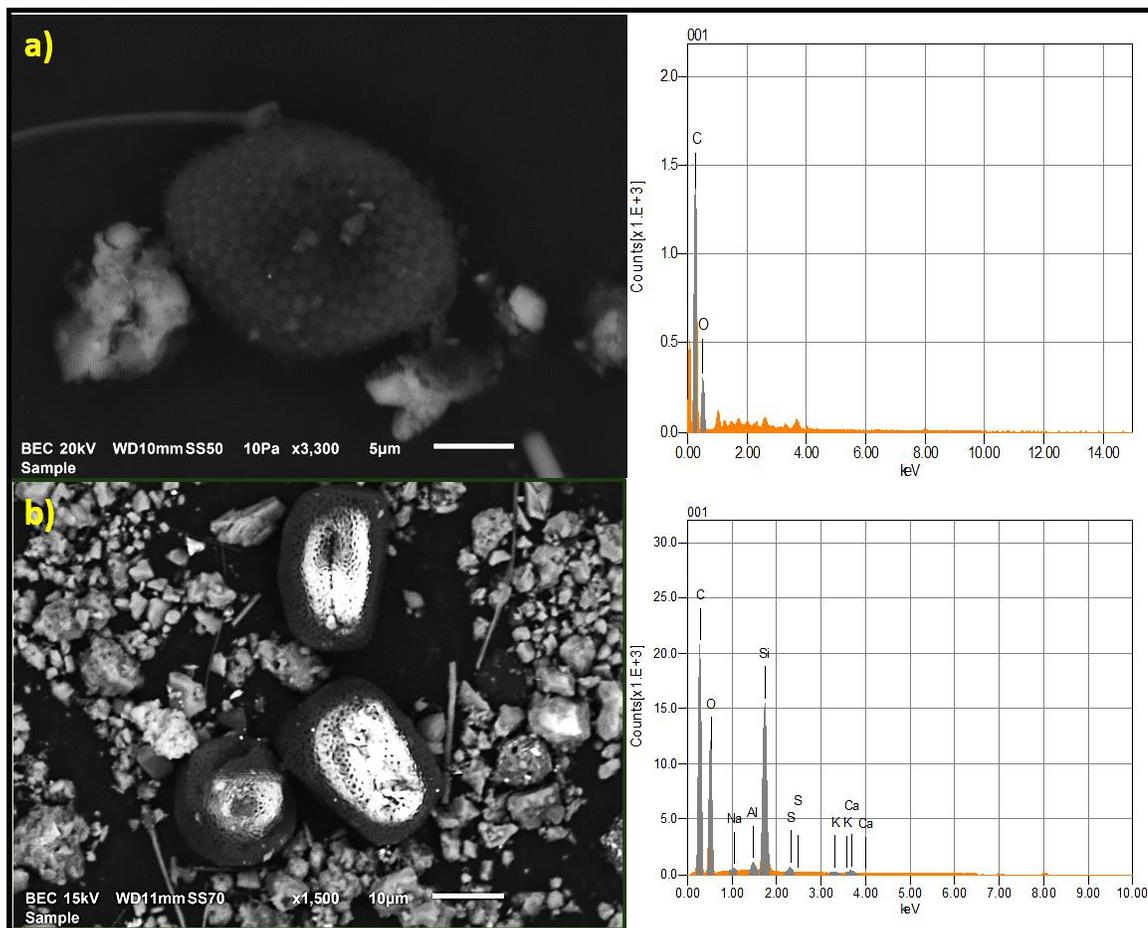


Figura 56. Micrografías de partículas biogénicas observadas en invierno en las cuatro estaciones de monitoreo.

Lo anterior podría explicar lo observado para la señal del C_{1s} por la técnica XPS en donde se evidenció que uno de los grupos contribuyentes en invierno (el cual no se observó en verano) fueron los ácidos carboxílicos. Los ácidos carboxílicos presentes en las partículas atmosféricas han sido relacionados con las emisiones biogénicas por diversos autores [216,217] a nivel mundial. Su-Ching *et al.* (2011) [218] determinaron la composición del material particulado colectado en Hayata (Taiwan) aplicando diferentes técnicas

analíticas. Estos investigadores reportaron que las partículas atmosféricas de esa ciudad estaban constituidas por diversos compuestos de naturaleza orgánica, entre los cuales destacaron los ácidos carboxílicos tales como ácido oxálico, tartárico y maleico y fueron atribuidos a las emisiones biogénicas provenientes principalmente de las hojas de la planta *Pinus marrisonicola* que predominó en la zona de estudio. El análisis superficial por XPS efectuado en el MP colectado en Guangzhou (China) por Song y Peng (2009) [129] reveló que uno de los contribuyentes a la señal del carbono fueron los grupos carboxílicos los cuales fueron asociados a las emisiones provenientes de la vegetación.

5.4.4 Análisis puntual de las partículas atmosféricas del AMM en la época de invierno

Para fines comparativos en la época de invierno también se llevó a cabo el análisis puntual de las partículas atmosféricas. A continuación se muestran micrografías de las partículas ricas en los elementos más abundantes en el MP colectado en los distintos sitios de muestreo del AMM.

5.4.4.1 Partículas ricas en carbono (C)

En la época de invierno predominaron las partículas ricas en C esféricas con superficies lisas y de tipo porosas. En la Figura 57 se muestran micrografías de ambos tipos. Algunos investigadores a nivel mundial han reportado ambas morfologías para las partículas ricas en C, por ejemplo, Satsangi y Yadav (2014) [151] estudiaron la morfología de las partículas atmosféricas ($PM_{2.5}$) colectadas en la ciudad de Pune, reportando que las partículas ricas en C con superficie lisa y porosas se originan básicamente a partir de la quema de combustibles fósiles.

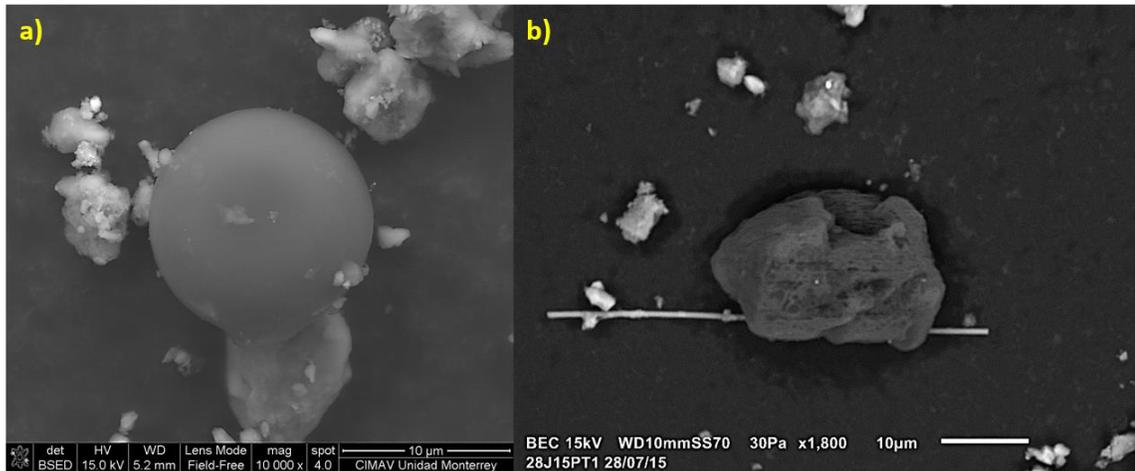


Figura 57. Micrografías de las partículas ricas en C observadas en el MP colectado en el AMM.

Como se mencionó en el apartado 5.4.2.1, una de las principales fuentes de emisión de las partículas ricas en C esféricas de superficie lisa (Fig.57a) son las emisiones vehiculares, mientras que las porosas, como la observada en la Figura 57b, provienen principalmente de la quema del combustóleo, el cual es un combustible empleado para producir energía por las diferentes industrias. Norra et al. (2007) [219] también reportaron este tipo de morfologías para las partículas ricas en C en el material $PM_{2.5}$ colectado en Beijing.

Estos dos grupos de partículas son comúnmente observadas en ciudades con alto tráfico vehicular y gran actividad industrial. En la ciudad de Barcelona, España, también se han observado partículas ricas en C con características similares las cuales han sido asociadas a las fuentes antes mencionadas, además se ha reportado que en invierno aumentó considerablemente la abundancia de estas partículas en el MP colectado en dicha ciudad como consecuencia de los cambios en las condiciones meteorológicas y al incremento del tráfico vehicular [104].

5.4.4.2 Partículas ricas en calcio (Ca)

Al igual que lo observado en la época de verano, en invierno se encontraron partículas de CaCO_3 con morfologías de tipo prismática como la que se muestra en la Figura 58a, con tamaños que caen dentro de la fracción inhalable. Como se observa en el espectro EDS, dichas partículas poseían algunos elementos trazas como Na, Al y Si. Por su morfología y tamaño es posible que provengan de los procesos de trituración y molienda que se dan en la industria de la construcción y de la extracción de materia prima [215].

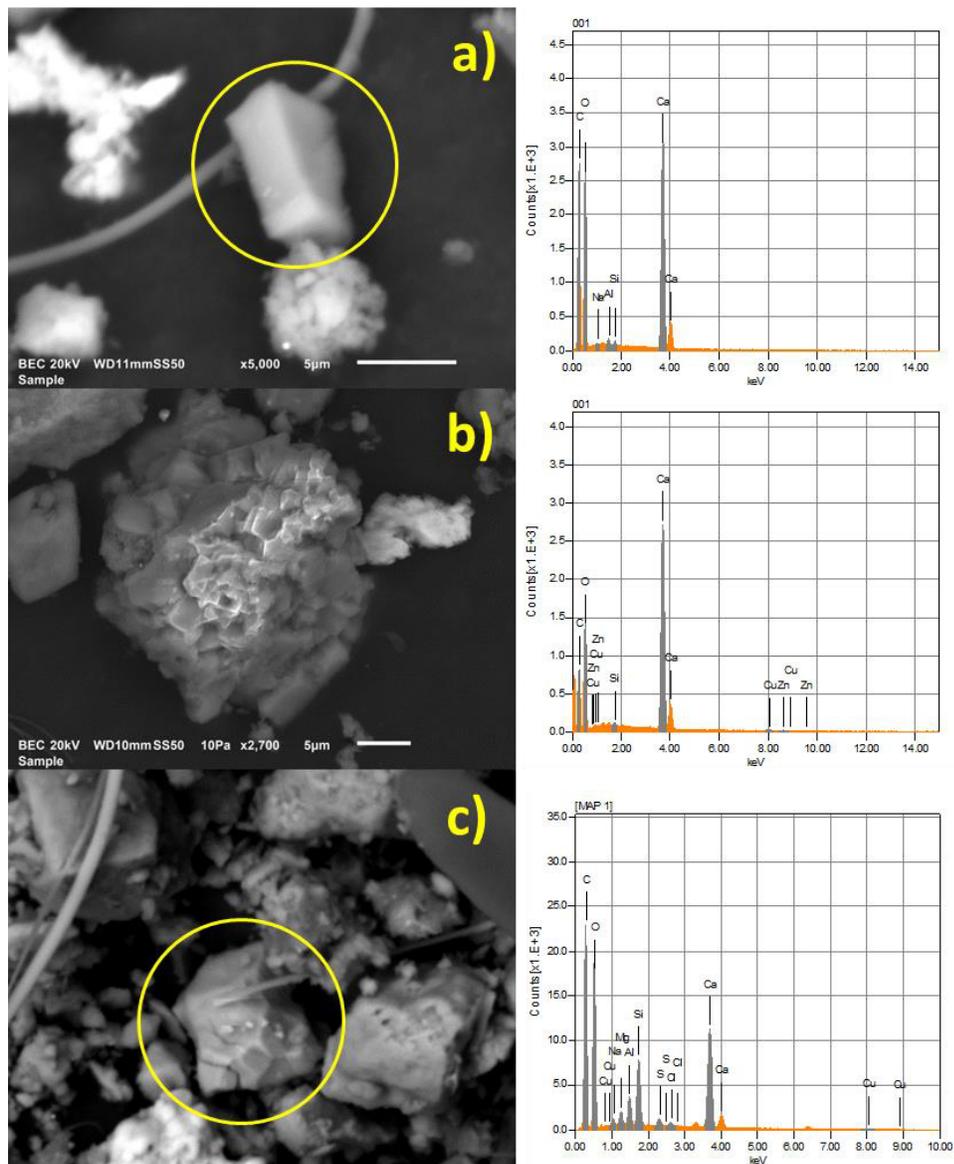


Figura 58. Micrografías de partículas ricas en Ca con morfologías de tipo prismáticas.

En el MP también se observaron aglomerados de partículas de CaCO_3 como el que se muestra en la Figura 58b los cuales poseían Zn, Cu y Si como elementos trazas; dichos aglomerados pudieran asociarse a fuentes naturales ya que el AMM se encuentra rodeada de montañas rocosas, por lo tanto, es posible que los vientos transporten a estas partículas hacia las distintas zonas de la ciudad. Los aglomerados de CaCO_3 han sido observados frecuentemente por diversos investigadores en distintas partes del mundo [151,220,221]. Es importante recordar que en este estudio la calcita (CaCO_3) también se ha identificado por la técnica de difracción de rayos X. Estas partículas alcalinas pueden absorber los gases ácidos tales como SO_2 y NO_2 y ayudar a reducir la acidez del material particulado [152], dando lugar a la formación de compuestos secundarios como el CaSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaNO_3 , entre otros.

Cabe destacar que a diferencia de verano, en las muestras que se analizaron en invierno no se observaron partículas de CaSO_4 en ninguna de las estaciones de monitoreo. Esto es consistente con los resultados obtenidos por DRX y XPS, en donde se evidenció que las muestras del MP colectadas en invierno no contenían el CaSO_4 en el bulto ni a nivel superficial, debido a que la menor radiación solar y humedad relativa registrada en esa temporada no favoreció la conversión del SO_2 a iones SO_4^{2-} .

5.4.4.3 Partículas ricas en silicio (Si)

Las características de las partículas ricas en Si observadas en invierno son muy similares a las observadas en verano, es decir, se hallaron partículas con morfologías que las relacionan tanto con fuentes naturales como antropogénicas. En la Figura 59 se presentan algunas micrografías de las partículas ricas en éste elemento de origen natural. El tamaño varió entre 5 y 60 μm . Estas se caracterizaron por contener además de oxígeno, elementos ligeros como Al, Na y K. Este tipo de morfologías han sido reportadas por investigadores como Goodarzy (2006) [222] y Mico *et al.* (2015) [215].

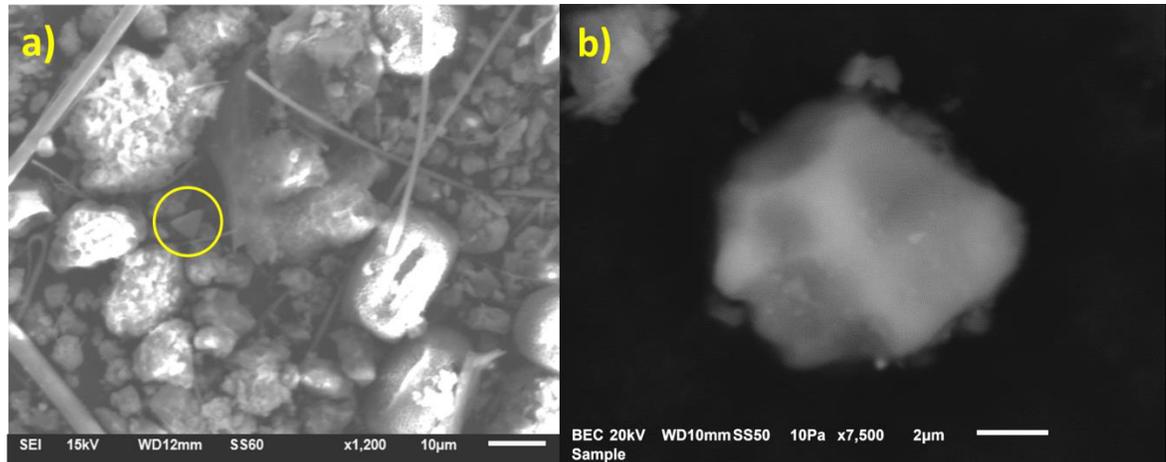


Figura 59. Micrografías de partículas ricas en Si de origen cristal colectadas en las cuatro estaciones de monitoreo.

También se observaron partículas ricas en Si de origen antropogénico como las que se muestran en la Figura 60 con altos porcentajes de O y en cantidades minoritarias Al, Ca y K, posiblemente se originen de procesos industriales que se dan a altas temperaturas. Si se observa la partícula de la Figura 60a se nota que posee cavidades y su superficie tiene una tonalidad brillante lo cual evidencia que es óxido de silicio de origen secundario, es decir, partículas que se forman por condensación de gases en la atmósfera. Entre las posibles fuentes de emisión se encuentran la industria del vidrio y la cerámica aunque también algunos autores las han asociado a los subproductos de la quema del carbón (fly ash) [223].

Cabe destacar que las partículas de SiO_2 , específicamente el cuarzo, además de representar un riesgo a la salud humana por ser sustancias cancerígenas, tienen un efecto negativo sobre el clima ya que son consideradas como partículas de efecto invernadero, es decir, absorben radiación infrarroja, ocasionando un incremento en la temperatura a nivel superficial [164].

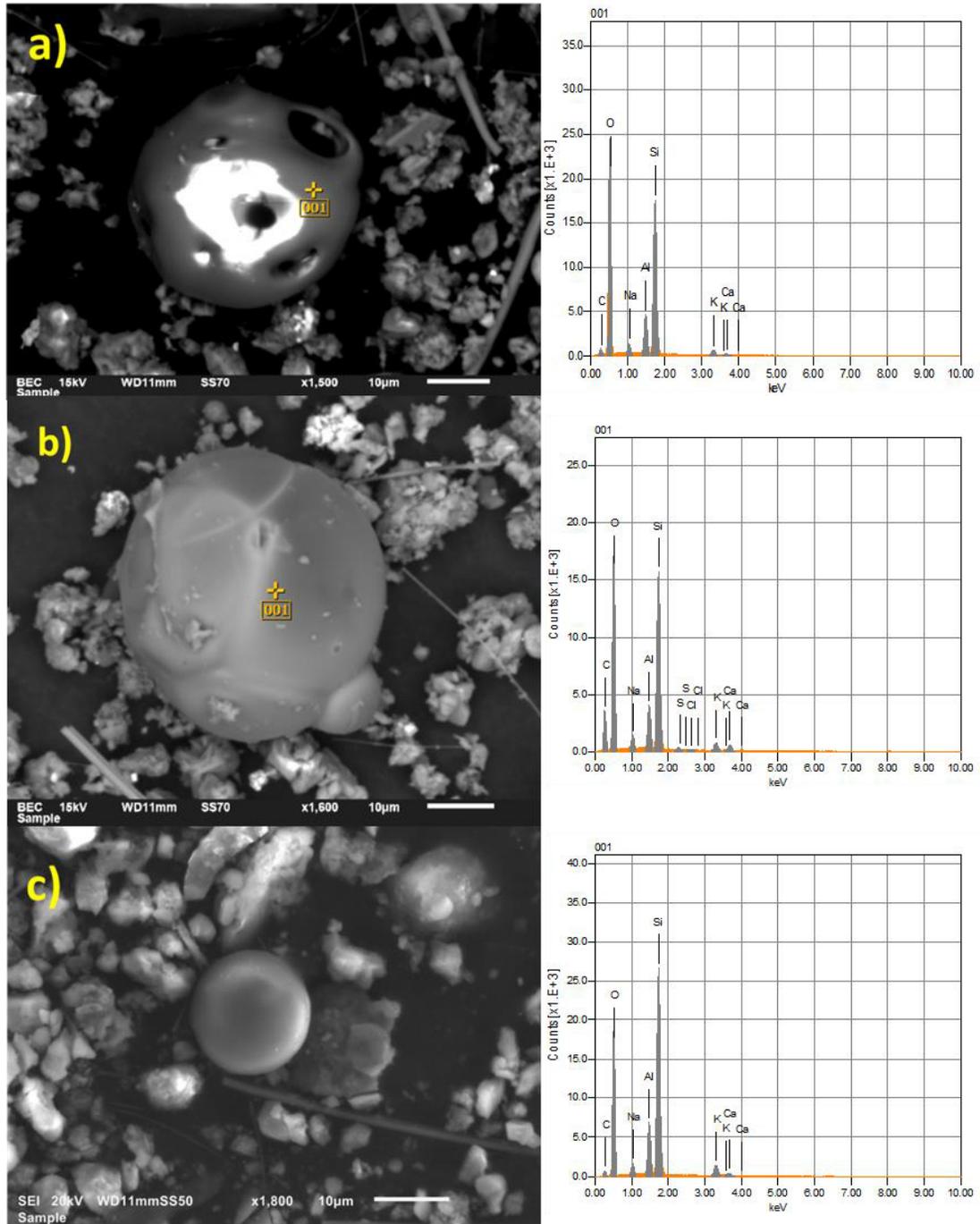


Figura 60. Micrografías de partículas ricas en Si de origen antropogénico colectadas en las cuatro estaciones de monitoreo.

5.4.4.4 Partículas ricas en metales pesados

i) Partículas ricas en hierro (Fe)

En invierno se observaron abundantes partículas ricas en Fe con diferentes morfologías. No obstante, la morfología que predominó en esta época fueron las esféricas o esferoidales como las que se muestran en la Figura 61a y 61b. Las partículas esféricas de la Figura 61a (señaladas en rojo) se caracterizaron por ser de tamaños muy pequeños, entre 1 y 12 μm , con altos porcentaje de oxígeno y algunos metales trazas como Zn y Al. Las partículas esféricas de este metal se han caracterizado por tener una textura superficial corrugada, esto se puede apreciar mejor en la Figura 61b. De acuerdo a lo reportado por Aragón 2011 [104], las partículas de hierro con morfologías esféricas pueden adquirir texturas superficiales distintas, lo cual depende del tipo de impurezas y de las condiciones de formación.

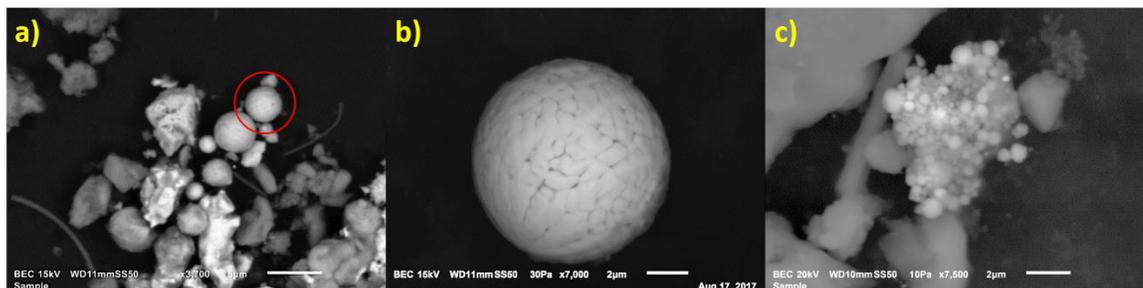


Figura 61. Micrografías de partículas ricas en Fe colectadas en el MP del AMM.

Otra diferencia observada con la época de verano es que en invierno se detectaron algunos aglomerados de pequeñas partículas esféricas (Figura 61c), cuyo tamaño osciló entre 8 y 30 μm , las cuales también podrían estar asociadas a fuentes antropogénicas. Dichas partículas han sido asociadas a la industria metalmeccánica y siderúrgica; investigadores como Campos *et al.* (2009) [75], Labrada *et al.* (2012) [74] y Aragón *et al.* (2006) [202] han reportado partículas esféricas ricas en Fe en el MP y lo han asociado a este tipo de fuentes. No obstante, no se puede descartar la contribución de otras fuentes antropogénicas

como las emisiones vehiculares así como al desgaste y corrosión de las piezas de los automóviles [149]. El mayor tráfico vehicular en conjunto con la inversión térmica pudiera explicar la mayor abundancia de estas partículas esféricas en la temporada de invierno.

Por otra parte, se observaron partículas con morfologías de tipo prismáticas como las que se presentan en la Figura 62. Estas presentaron un mayor tamaño (7 -20 μm) y contenían elementos trazas como Mn, Mg, Al, Ca y Si. La procedencia de estas partículas está estrechamente relacionada con fuentes naturales como el material crustal [149,215]. En Albania (Tirana) Mico *et al.* (2015) [215] reportaron partículas ricas en Fe con características similares a las reportadas en esta investigación y fueron atribuidas al transporte eólico del material crustal.

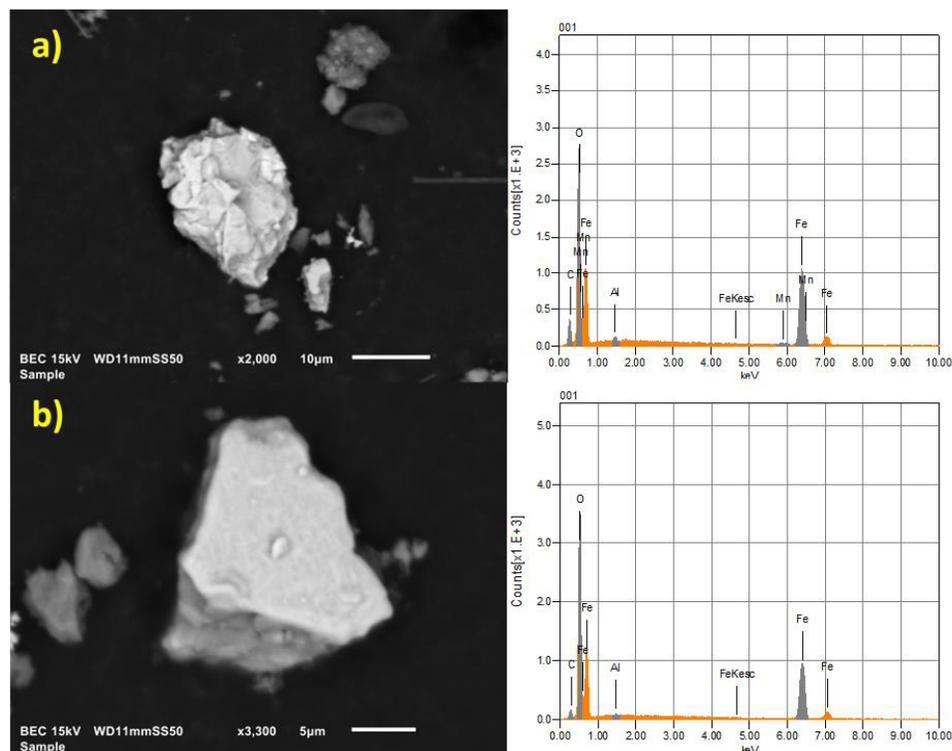


Figura 62. Micrografías de partículas ricas en Fe de origen crustal colectadas en el AMM.

ii) *Partículas ricas en plomo (Pb)*

De igual forma que lo observado en verano, en la época de invierno se hallaron abundantes partículas ricas en Pb de morfologías esféricas (Figura 63a), sin embargo, en invierno adicionalmente se encontraron aglomerados de finas partículas esféricas como las que se presentan en la Figura 63b y 63c.

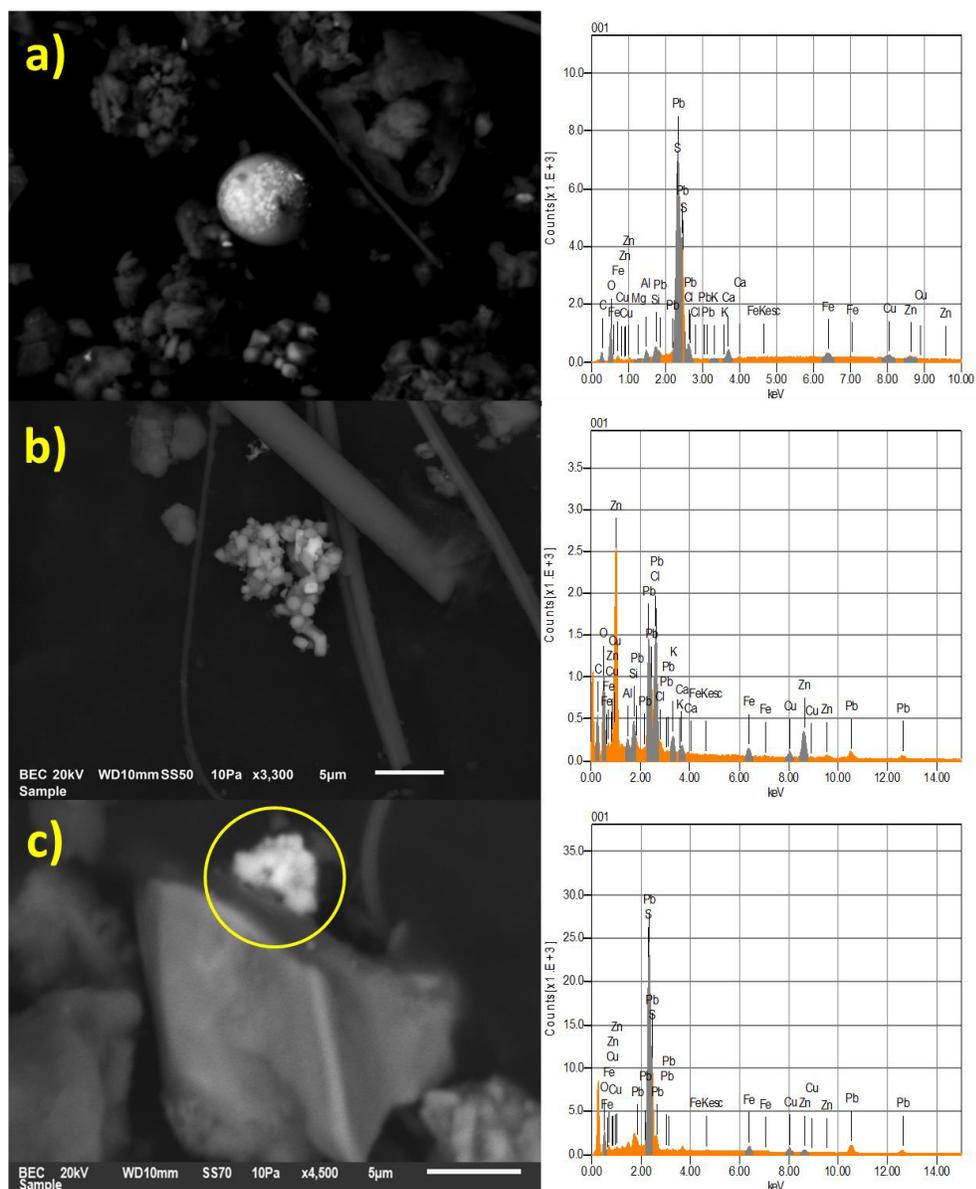


Figura 63. Micrografías de partículas ricas en Pb con diferentes morfologías colectadas en el AMM.

De acuerdo al análisis EDS realizado, tanto las partículas esféricas individuales como los aglomerados contienen Zn y Cu en cantidades traza además de S. El tamaño de los aglomerados osciló entre 5 y 12 μm , no obstante, el diámetro aerodinámico de las partículas constituyentes individuales alcanzó los 650 nm. La presencia de estos aglomerados de Pb en el aire se relaciona con fuentes de tipo antropogénicas [224]. Este tipo de partículas han sido observados por diversos investigadores a nivel mundial [149], por ejemplo, Aragón *et al.* (2000) [72] reportaron abundantes agregados de Pb en las partículas atmosféricas colectadas en San Luis Potosí. En el estudio realizado por Labrada *et al.* (2012) [74] se reportó que aproximadamente el 20% de las partículas presentes en el material $\text{PM}_{2.5}$ del área metropolitana de la ciudad de México estaban constituidas por Pb y la morfología que predominó fueron las esféricas de tamaños nanométricos.

Es necesario recordar que el Pb es un elemento altamente tóxico aún en concentraciones bajas, el cual puede ocasionar diferentes efectos adversos al ser humano [225,226], por ejemplo, Du *et al.* (2012) [227] evaluó el riesgo a la salud humana por exposición a metales pesados en partículas colectadas en Shenzhen (China); los resultados demostraron que el mayor riesgo al sistema respiratorio humano es causado por Pb, Cu y Zn seguido de Mn, Cr, Ni, Cd, As y Hg. Tomando en consideración su toxicidad y al hecho de que en ambas temporadas una gran proporción de partículas de Pb observadas por SEM-EDS son de tamaños que caen dentro de la fracción respirable e inhalable, es evidente que existe un riesgo potencial a la salud de los habitantes del AMM por la presencia de estas partículas de Pb en el aire ambiente.

Entre las principales fuentes de emisión se encuentran las refinerías de plomo-zinc-cobre, las cuales constituyen una de las fuentes más importantes, las fundidoras y las centrales eléctricas así como las emisiones que generan los vehículos automotores ya que el Pb se encuentra en cantidades traza en el diésel y en algunos aditivos que se le añaden a los automóviles [113,149]. Además, algunos autores han reportado que el desgaste de los frenos y neumáticos también generan este tipo de partículas de Pb con las características antes mencionadas [210, 213].

iii) *Partículas ricas en Cobre (Cu)*

En el MP colectado en el AMM para la época de invierno se observaron dos tipos de morfologías para las partículas ricas en Cu. El primer grupo de partículas presentó morfologías regulares como la que se muestra en la Figura 64a. El análisis EDS realizado reveló que dicha partícula tiene un 91.81% de Cu, por lo tanto se trata de cobre metálico el cual contiene algunas impurezas (Ca, Si, Al y O). Es importante señalar que estas partículas ricas en Cu son muy pequeñas ya que exhibieron diámetros que caen dentro de la fracción respirable.

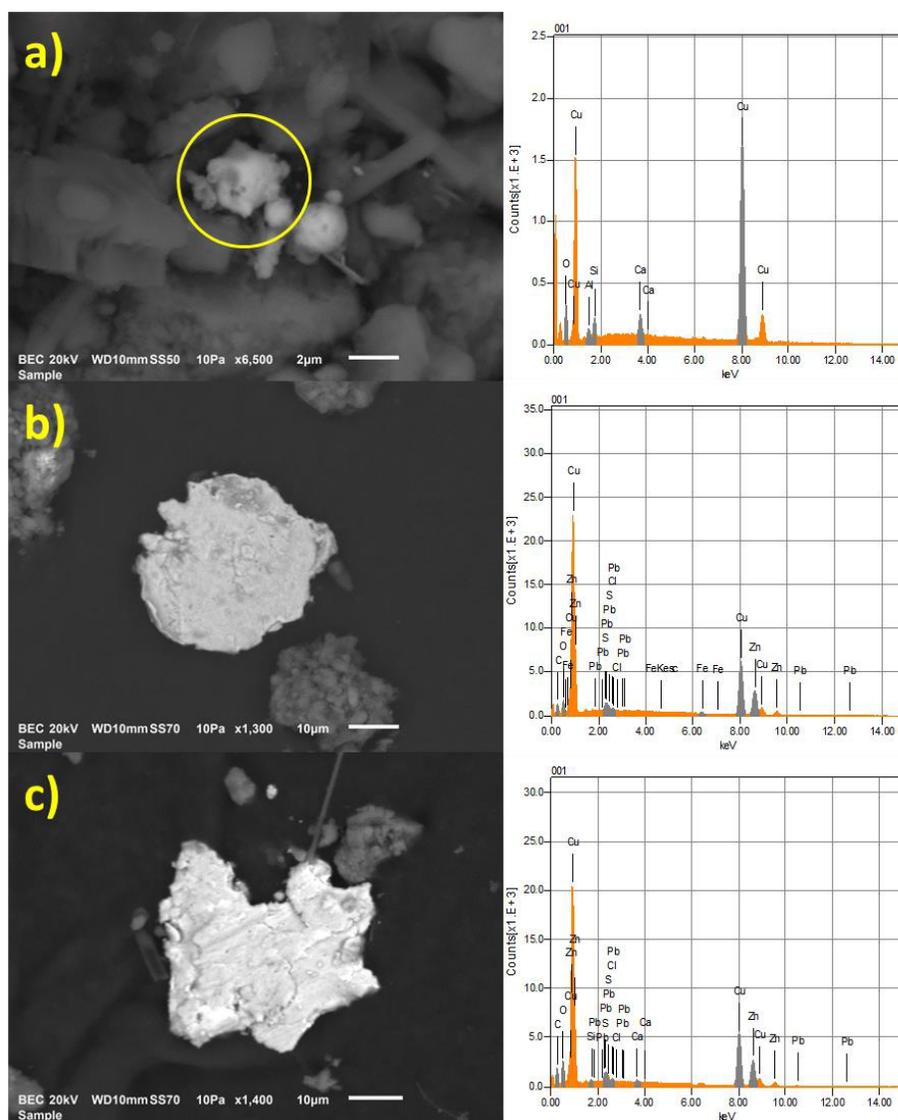


Figura 64. Micrografías de partículas ricas en Cu colectadas en el MP del AMM.

En un estudio realizado en la ciudad de San Luis Potosí por Aragón et al. (2000) [72] se reportó la presencia de abundantes partículas de Cu metálico con este tipo de morfología y de pequeños tamaños en el MP colectado en dicha ciudad y fueron atribuidas, principalmente, a la industria minero-metalúrgica. Resultados similares fueron reportados por Mugica *et al.* (2002) [228] en la Ciudad de México. Es posible que en el AMM este tipo de partículas las emitan las industrias que utilizan como materia prima minerales de cobre.

Por otra parte, en las Figuras 64b y 64c se muestran otras partículas ricas en Cu de forma regular, a diferencia de la partícula anteriormente descrita, estas presentaron un tamaño mayor (arriba de los 10 micrómetros) y poseían altos porcentajes de Zn y metales traza como Fe y Pb. Posiblemente estén asociadas al desgaste de las piezas de los automóviles [202, 229]. En el estudio realizado por Adachi y Tainocho (2004) [211] se reportó que las partículas ricas en Cu y con alto contenido de Zn pueden ser emitidas por el desgaste de piezas de los autos, especialmente los frenos.

El otro grupo estuvo constituido por partículas esféricas, en la Figura 65 se presentan algunas micrografías correspondientes a este grupo. El tamaño varió entre 1 y 18 μm . La procedencia de estas partículas puede estar relacionada con la industria metal-mecánica o con las emisiones vehiculares [72].

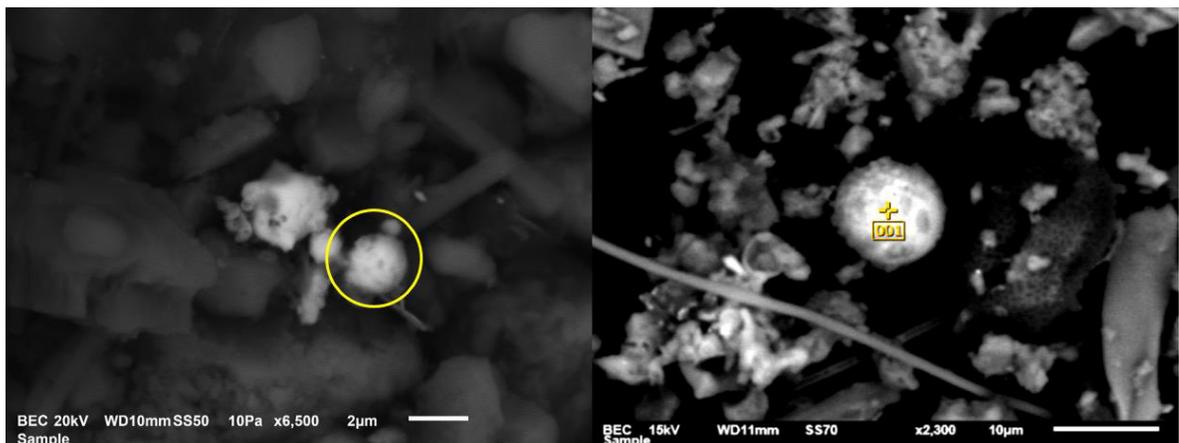


Figura 65. Micrografías de partículas ricas en Cu con morfologías esféricas colectadas en el MP del AMM.

iv) Partículas ricas en Zinc (Zn)

En la Figura 66 se muestran micrografías de partículas ricas en Zn observadas en invierno. Muchas de las partículas ricas en este metal presentaron un alto contenido de Cu y algunos metales en cantidades trazas como Al y Si, por lo tanto, tomando en cuenta su composición y su morfología, es posible que el desgaste de las piezas de los automóviles sea una de las principales fuentes de emisión de las partículas que presentaron una morfología regular como la mostrada en la Figura 66a [230]. En el estudio realizado por Adachi y Tainocho (2004) [211] se reporta que el desgaste de los neumáticos es una de las fuentes más importantes de emisión de partículas de óxido de zinc debido a que éste compuesto es añadido como activador en el proceso de vulcanización de la banda de rodadura del neumático.

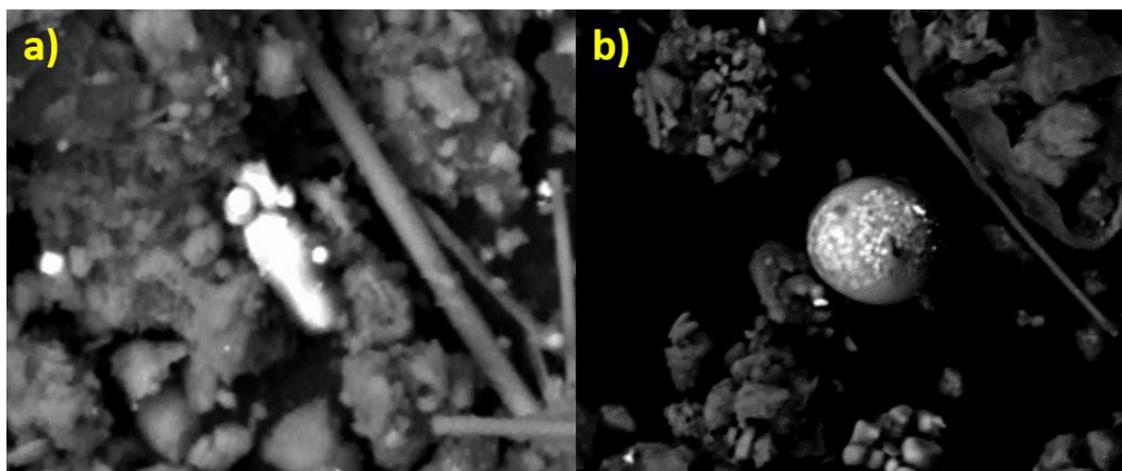


Figura 66. Micrografías de partículas ricas en Zn colectadas en el MP del AMM.

Por otra parte, las partículas esféricas de Zn (Figura 66b) se observaron en forma abundante en la época de invierno. Estas se caracterizaron por tener un gran contenido de O, por lo tanto se infiere que son partículas de óxido de zinc las cuales pueden ser asociadas tanto a las emisiones industriales (metalúrgica y fundición), como a las emisiones vehiculares [140]. De acuerdo a los resultados obtenidos por la técnica ICP-AES (como se mostrará en el siguiente apartado), en invierno aumentó considerablemente

la concentración de Zn en las cuatro estaciones de monitoreo si se compara con las obtenidas en verano, por lo tanto, es posible que el efecto combinado del mayor tráfico vehicular y la prevalencia de la inversión térmica en esta temporada hayan contribuido a aumentar la emisión de este tipo de partículas esféricas de Zn al aire ambiente del AMM.

5.5 Análisis de metales trazas en el MP por ICP-AES y sus posibles fuentes de emisión

5.5.1 Determinación de metales trazas en muestras PST y PM_{2.5} del AMM correspondiente a la época de verano

En esta investigación se evaluaron los niveles de concentración de algunos metales de interés toxicológico en muestras PST y PM_{2.5}, aplicando la técnica ICP-AES. En el Apéndice J se muestran los resultados del proceso de validación del método analítico.

Las concentraciones promedio para cada uno de los elementos analizados en las muestras colectadas en las cuatro zonas de estudio durante el verano se presentan en la Tabla XXXIII y en el Apéndice K se muestran las concentraciones correspondientes a cada uno de los días del muestreo para cada metal.

Tabla XXXIII. Concentraciones promedio (ng/m³) de los elementos analizados en muestras PST y PM_{2.5} en las cuatro estaciones de monitoreo (verano).

Elemento	Estación de Monitoreo									
	Obispado PST		Obispado PM _{2.5}		Sta. Catarina		La Pastora		San Nicolás	
	(ng/m ³)	DE	(ng/m ³)	DE	(ng/m ³)	DE	(ng/m ³)	DE	(ng/m ³)	DE
As	3.53	1.62	3.36	0.88	3.21	1.18	2.06	0.85	4.09	2.20
Cd	0.37	0.13	0.48	0.27	0.41	0.20	0.26	0.15	0.27	0.09
Cr	5.59	3.04	3.80	2.39	7.02	4.51	2.07	0.93	4.18	2.92
Cu	644.51	135.46	522.96	145.30	354.25	45.47	170.34	52.69	96.65	20.21
Fe	1436.45	570.53	1026.18	448.82	1508.35	456.97	901.84	340.03	1672.90	527.23
Mn	33.03	10.02	29.78	8.83	33.34	8.49	23.98	6.59	68.16	17.88
Ni	1.83	0.44	1.76	0.48	2.45	0.73	1.98	0.88	2.59	1.01
Pb	25.83	11.66	28.24	10.98	42.04	19.07	15.49	7.21	39.99	18.91
Zn	88.93	5.00	39.19	3.60	41.00	4.39	22.08	2.25	37.14	4.90

Los resultados revelaron que de los 9 elementos analizados el Fe es el metal más abundante en las muestras PST y PM_{2.5} colectadas en el AMM. En las PST las concentraciones de Fe oscilaron en el rango de 901.84 - 1672.90 ng/m³, seguido del Cu (96.65 - 644.51 ng/m³) y el Zn (22.08 - 88.93 ng/m³); en contraste, el Cd, Ni y As fueron los elementos hallados en menor concentración. Los altos niveles de Fe registrados en las estaciones Santa Catarina (1508.3 ± 456.97 ng/m³), San Nicolás (1672.9 ± 527.23 ng/m³) y Obispado (PST, 1436.45 ± 570.53 ng/m³) podrían ser el resultado de una mezcla procedente de fuentes antropogénicas diversas (procesos industriales, emisiones vehiculares), sin embargo, no se puede descartar la contribución de fuentes naturales como la resuspensión del suelo.

Al comparar los valores de las concentraciones en la Tabla XXXIII, se aprecia que en las PST de la estación San Nicolás se registraron las mayores concentraciones de Fe, Mn, As y Ni (1672.90 ± 527.23, 68.16 ± 17.88, 4.09 ± 2.20 y 2.59 ± 1.01 ng/m³, respectivamente), siendo la concentración de Mn dos veces más alta que en las otras zonas de estudio. Los niveles de concentración más elevados hallados para Fe y Mn pudieran atribuirse a las emisiones provenientes de las diferentes industrias que se encuentran en las proximidades de la estación. Estos resultados son concordantes con los obtenidos en Jinan (China) por Zhou *et al.* (2014) [112], quienes reportaron que la concentración de Fe y Mn en un sitio industrial fue dos veces más alta que las encontradas en zonas urbanas, y con lo señalado por otros autores como Wu *et al.* (2007) [231] y Mbengue *et al.* (2014) [232] los cuales indicaron que la presencia de Mn y Fe en el MP atmosférico está estrechamente relacionada con fuentes industriales del tipo metal-mecánica.

Respecto al Pb, las concentraciones más elevadas de este metal fueron encontradas en las estaciones de alta influencia industrial correspondientes a Santa Catarina y San Nicolás con valores promedios de 42.04 ± 19.07 ng/m³ y 39.99 ± 18.91 ng/m³, respectivamente; mientras que las más bajas se hallaron en la zonas urbana (Obispado PST, 25.83 ± 11.66 ng/m³) y residencial (La Pastora, 15.49 ± 7.21 ng/m³). Estos resultados evidencian que la principal fuente antrópica de Pb en el AMM es de origen industrial. Ahora bien, la fracción fina colectada en el Obispado presentó una mayor concentración de Pb (28.24 ± 10.98

ng/m³) que las partículas gruesas (25.83 ± 11.66 ng/m³) analizadas en la misma estación, esto podría representar un riesgo potencial a la salud de los habitantes del AMM debido a que la fracción fina tiene una mayor capacidad de penetración en el organismo, depositándose en el pulmón, especialmente en los alveolos a través de procesos de sedimentación y difusión Browniana [233], causando así diferentes afecciones al ser humano [234]. Si bien es cierto que las concentraciones promedio de Pb en las PM_{2.5} se encuentran por debajo de los límites permisibles en aire ambiente reportados por la Norma Mexicana NOM-026-SSA1-1993 [116], a largo plazo si puede representar un riesgo, ya que se conoce que la exposición prolongada a pequeñas cantidades de Pb pueden generar daños al sistema nervioso central, debilidad en las articulaciones y dedos y aumento en la presión arterial, sobre todo en las personas de edad avanzada [235]. Adicionalmente, en la fracción fina se encontró la más alta concentración de Cd (0.48 ± 0.27 ng/m³), el cual es un elemento altamente tóxico y está catalogado como cancerígeno para el ser humano (Grupo 1) por la IARC [236]. Todo lo antes señalado revela el alto potencial nocivo de la fracción fina, tanto por su capacidad de penetración como por su composición.

Los elementos como el Zn y Cu predominaron en las PST colectadas en la zona urbana del Obispado, concordando estos resultados con el análisis superficial realizado en el MP del AMM. La presencia de estos metales se pudiera asociar al alto tráfico que se desarrolla en este sitio. En un estudio realizado en diferentes partes de España (Cantabria, Castilla León, Madrid y Melilla) por Querol *et al.* (2009) [237] se estableció que los niveles de Zn y Cu en las partículas atmosféricas son elevados en áreas urbanas y se atribuye principalmente a las emisiones de los escapes de los automóviles, así como a la abrasión de los frenos y neumáticos. Es importante señalar que en La Pastora se registró la menor concentración de todos los elementos excepto para Cu y Ni, esto era de esperarse ya que este sitio presenta una menor influencia industrial y vehicular.

En general, las concentraciones de todos los elementos analizados durante el periodo de verano (para todas las estaciones de monitoreo) se encuentran por debajo de la Norma mexicana NOM-026-SSA1-1993 y por otros organismos internacionales como OMS y

UE [116, 238,239)]. No obstante, la exposición a bajas concentraciones por largos periodos de tiempo puede generar efectos adversos sobre la salud [240,241].

5.5.2 Análisis estadístico y posibles fuentes de emisión de metales en el periodo de verano

Con el objeto de determinar la inter-relación entre los metales presentes en las PST se calculó el coeficiente de correlación de Pearson, los resultados obtenidos para los cuatro sitios de estudio se muestran en la Tabla XXXIV. Los valores dentro del recuadro muestran correlaciones significativas entre los metales, lo cual indica que provienen de la misma fuente o similares. Para facilitar la comprensión del análisis estadístico, en este estudio se consideró como una correlación moderada valores entre 0.60 y 0.79 y alta correlación valores arriba de 0.8.

En las PST de Santa Catarina se encontraron altas correlaciones entre Fe y Mn (0.893) y correlaciones moderadas entre As y Ni (0.752), As y Zn (0.745), As y Cu (0.680), Pb y Cr (0.642). La alta correlación entre Fe y el Mn sugiere que tienen una fuente en común, la cual podría ser de origen natural (resuspensión del suelo), o bien, antropogénica (emisiones vehiculares, procesos industriales). Por otra parte, en la literatura se ha reportado que el As, Ni, Cu y Zn podrían derivarse de la quema de combustibles, especialmente el carbón y el combustóleo [237,242], mientras que el Pb y Cr pueden relacionarse a fuentes industriales tales como la industria metalúrgica y las del ramo cerámico [243]. En las PST de San Nicolás se halló una alta correlación entre Zn y Cr (0.812) y moderada entre Fe y Mn (0.684), el Zn y Cr han sido relacionado a procesos industriales tales como los que se llevan a cabo en las industrias metal-mecánica [140,244,245], sin embargo, también se relacionan a la quema de combustibles fósiles [246, 247].

En las PST colectadas en el Obispado, elementos como As correlacionaron altamente con Cr (0.810), Ni (0.826) y Zn (0.924), indicando una fuente común para estos metales, mientras que el Fe correlacionó significativamente con Mn (0.948) y moderadamente

Tabla XXXIV. Matriz de Correlación de Pearson para la concentración de metales traza (verano).

	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb
Estación Obispo								
Cd	0.107							
	0.800							
Cr	0.810*	-0.111						
	0.027	0.814						
Cu	-0.047	0.625	-0.567					
	0.912	0.098	0.185					
Fe	-0.185	0.638	-0.468	0.725*				
	0.661	0.089	0.289	0.042				
Mn	-0.013	0.763*	-0.273	0.605	0.948**			
	0.976	0.027	0.553	0.112	0.000			
Ni	0.826*	0.559	0.618	0.234	0.127	0.312		
	0.011	0.150	0.139	0.577	0.765	0.452		
Pb	-0.719	0.084	-0.485	-0.216	0.021	0.046	-0.481	
	0.068	0.858	0.329	0.642	0.964	0.921	0.274	
Zn	0.924*	0.416	0.482	0.930*	-0.082	0.057	0.711	-0.777
	0.008	0.413	0.411	0.007	0.877	0.915	0.113	0.122
Estación Sta. Catarina								
Cd	-0.217							
	0.606							
Cr	0.257	-0.316						
	0.539	0.446						
Cu	0.680*	-0.426	-0.130					
	0.064	0.293	0.758					
Fe	-0.253	0.263	-0.028	-0.393				
	0.546	0.529	0.948	0.336				
Mn	0.051	0.090	0.297	-0.247	0.893*			
	0.904	0.833	0.474	0.555	0.003			
Ni	0.752*	-0.308	-0.126	0.622	0.071	0.133		
	0.031	0.458	0.766	0.100	0.868	0.754		
Pb	-0.219	0.169	0.642*	-0.297	-0.157	0.015	-0.697	
	0.603	0.690	0.086	0.476	0.710	0.973	0.055	
Zn	0.745*	-0.089	0.608	0.444	-0.085	0.215	0.432	0.338
	0.034	0.835	0.110	0.271	0.841	0.610	0.285	0.412
Estación San Nicolás								
Cd	-0.136							
	0.749							
Cr	-0.249	-0.457						
	0.552	0.254						
Cu	0.184	-0.418	-0.551					
	0.663	0.302	0.157					
Fe	0.125	0.531	-0.451	-0.024				
	0.768	0.176	0.262	0.955				
Mn	0.474	0.077	0.044	-0.167	0.684*			
	0.235	0.856	0.918	0.693	0.061			
Ni	-0.175	0.081	-0.280	0.336	0.622	0.262		
	0.678	0.850	0.502	0.415	0.100	0.530		
Pb	-0.507	0.502	-0.066	-0.466	0.224	0.018	-0.086	
	0.200	0.205	0.876	0.245	0.594	0.966	0.839	
Zn	0.149	-0.277	0.812*	-0.487	-0.184	0.370	-0.108	-0.368
	0.725	0.506	0.014	0.221	0.663	0.367	0.798	0.370
Estación La Pastora								
Cd	-0.418							
	0.303							
Cr	-0.196	0.375						
	0.642	0.359						
Cu	-0.023	0.362	0.195					
	0.958	0.378	0.644					
Fe	-0.133	-0.385	0.047	-0.607				
	0.754	0.346	0.913	0.111				
Mn	-0.043	-0.389	0.056	-0.614	0.964**			
	0.919	0.340	0.895	0.105	0.000			
Ni	0.760*	-0.215	-0.273	0.030	0.192	0.303		
	0.029	0.609	0.513	0.943	0.648	0.465		
Pb	-0.183	0.404	0.812*	0.671	-0.367	-0.339	-0.290	
	0.664	0.321	0.014	0.069	0.371	0.412	0.486	
Zn	0.347	-0.094	0.702	-0.137	0.318	0.283	0.135	0.379
	0.399	0.826	0.052	0.746	0.443	0.497	0.750	0.355

* La Correlación es significativa a un nivel de 0.05

** La Correlación es significativa a un nivel de 0.01 level

con Cu (0.725). También se halló una alta correlación entre Zn y Cu (0.930) y moderada entre Cd y Mn (0.763). En el caso de La Pastora se obtuvieron altas correlaciones entre el Fe y Mn (0.964), Pb y Cr (0.812) y moderadas entre As y Ni (0.760).

Con la finalidad de identificar las posibles fuentes de emisión de metales, en las cuatro estaciones, se realizó un ACP considerando las concentraciones de las muestras PST. El ACP es una herramienta estadística que ha sido ampliamente utilizada por diversos autores a nivel mundial para la adjudicación de posibles fuentes de emisión de metales [112,248,249]. Cabe señalar que el análisis estadístico llevado a cabo en este estudio para la adjudicación de fuentes de emisión fue combinado con el estudio morfológico de las partículas. La técnica SEM-EDS ofrece la posibilidad de relacionar visualmente la morfología, tamaño y textura de las partículas atmosféricas con la composición química, y junto con el análisis ACP ha contribuido a identificar las posibles fuentes de emisión de metales en diferentes investigaciones realizadas a nivel internacional [111,112,113,250]. En la Tabla XXXV se muestran los resultados obtenidos. Se identificaron 3 componentes para las zonas industriales (Santa Catarina y San Nicolás) mientras que para la zona urbana y residencial se registraron 2 componentes.

Tabla XXXV. Análisis de Componentes Principales de metales traza en las muestras colectadas en el AMM (verano).

Elemento	Estación de Monitoreo									
	Obispado (PST)		Sta. Catarina (PST)			La Pastora (PST)		San Nicolás (PST)		
	PC1	PC2	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC1	PC2	PC3
As	.961	-.066	.917	.164	.005	.169	-.319	.030	.435	-.506
Cd	.222	.829	-.461	-.074	.237	-.486	.475	-.184	.374	.746
Cr	.920	-.148	.149	.913	.126	.171	.968	.896	-.308	-.073
Cu	-.047	.821	.822	-.132	-.316	-.690	.348	-.743	-.053	-.501
Fe	-.128	.950	-.197	-.125	.956	.915	-.064	-.227	.908	.271
Mn	.070	.943	.033	.184	.955	.921	-.086	.330	.873	-.111
Ni	.822	.325	.884	-.339	.222	.295	-.386	-.348	.538	-.045
Pb	-.514	-.194	-.387	.876	-.148	-.303	.886	-.028	-.004	.896
Zn	.976	-.140	.669	.644	.133	.570	.603	.905	.113	-.290
Varianza %	43.16	36.73	35.50	25.14	22.57	37.54	25.29	31.04	24.40	23.13

Zona Residencial La Pastora. El primer componente (CP1) explicó el 37.54 % de la varianza y se caracterizó por los altos pesos de Fe (0.915) y Mn (0.921). Tanto el Fe como el Mn pueden derivarse de fuentes naturales como el mineral crustal y la resuspensión de polvo del suelo [251-253]. Estos resultados son consistentes con la correlación de Pearson y con el estudio morfológico de las partículas; ya que por SEM-EDS se observaron partículas ricas en Fe y Mn con morfologías de tipo regular que las asocian a fuentes naturales. Adicionalmente, La Pastora se encuentra en una zona de baja actividad industrial y vehicular, ubicada cerca del Cerro de la Silla la cual es una área Montañosa, tomando en cuentas todas estas características, es posible que los elementos de este componente se deriven de fuentes naturales.

El segundo componente (CP2), con un 25.2 % del total de la varianza mostró altos pesos para Pb (0.886) y Cr (0.968). Debido a que las emisiones de Pb provenientes del tráfico se han reducido considerablemente en el AMM, como consecuencia del uso de la gasolina sin plomo desde el año 1995 [254], no es posible atribuir los niveles de Pb detectados en esta estación a este tipo de fuentes. Así mismo, no se podría asociar a fuentes industriales ya que como se mencionó anteriormente, La Pastora es un área predominantemente residencial. Sin embargo, la concentración de Pb hallada podría estar relacionada a las actividades que se desarrollan en una refinería petrolera que se encuentra ubicada a unos 30 Km, aproximadamente, al Este de la estación. Es necesario recordar que durante el periodo de estudio los vientos que predominaron en esta área fueron los del Este (ver rosa de los vientos, Fig. 13), por lo tanto, es posible que el viento haya arrastrado partículas de estos metales hacia la zona de La Pastora. En la literatura se ha reportado que los procesos que se llevan a cabo en las refinerías emiten cantidades significativas de diversos metales como Pb, Cr, Zn, y Al, siendo las emisiones de Pb una de las más abundantes [255]. Lim *et al.* (2010) [256] reportaron que en China las concentraciones de Pb y Cr detectadas en una zona con alta influencia de la industria petroquímica son mucho mayor que la hallada en una zona residencial. De lo anterior se puede concluir que los elementos de este componente posiblemente están asociados a las actividades que se desarrollan en la refinería petrolera cercana a la zona de estudio.

Zona Urbana Obispado. Se identificaron dos componentes para esta estación; el CP1 explicó el 43.16 % de la varianza y estuvo constituido por As (0.961), Cr (0.920), Ni (0.822) y Zn (0.976). Estos elementos podrían derivarse de las emisiones generadas por el tráfico, así como al desgaste de los frenos y llantas, ya que como se ha señalado en los apartados anteriores la estación Obispado es la que presenta una mayor influencia vehicular [242,257, 258,259,260].

El CP2 explicó el 36.7 % de la varianza y agrupó a Fe (0.950), Mn (0.943), Cd (0.829) y Cu (0.821). Este componente puede atribuirse tanto a fuentes naturales (resuspensión del suelo y al mineral crustal) como antropogénicas (emisiones vehiculares y al polvo generado por el tráfico vehicular). El Fe, Mn y Cu han sido estrechamente relacionados con fuentes naturales [249,261], no obstante, es posible que la fuerte carga vehicular también pueda contribuir a emitir partículas de estos metales al aire ambiente [138,262]. Cabe destacar que por SEM-EDS se observaron dos tipos de morfologías para las partículas ricas en Fe, que las asocian tanto a fuentes naturales (morfología regular tipo prismática) como antropogénicas (esféricas). En estudios realizados en Rio de Janeiro por Loyola *et al.* (2009) [263], se reportó que el Fe hallado en las PST de esa región proviene tanto de las emisiones vehiculares, como de la resuspensión del suelo. Por otra parte, el Mn ha sido asociado a la quema de la gasolina y diésel en una investigación llevada a cabo en la ciudad de Estocolmo por Johansson *et al.* (2009) [264]. En relación al Cd y el Cu, diversos autores han encontrado concentraciones significativas de estos metales en el MP colectado en áreas urbanas, relacionándolos principalmente con el alto tráfico, por ejemplo, Zhang y Wang (2009) [265] reportaron que las actividades antropogénicas como el tráfico pesado (corrosión de las partes metálicas de los vehículos) emiten cantidades apreciables de Cd y Cu en la ciudad de Hangzhou (China). Rajsic *et al.* (2008) [266], informaron que en áreas urbanas el tráfico en las carreteras (motores diésel y el desgaste de los frenos) puede ser la fuente más importante de Cu. Lo anterior podría explicar la alta concentración de Cu hallada en el Obispado, si se compara con una zona de baja influencia vehicular como lo registrado en la estación La Pastora.

Zona Industrial Santa Catarina: En el área de Santa Catarina se desarrollan diversas actividades industriales entre las cuales predominan la explotación de canteras de caliza, las del ramo cerámico y del vidrio, pinturas y fabricación de baterías de ácido-plomo. El análisis de ACP realizado arrojó tres componentes principales. El CP1 explicó el 35.50 % con altos pesos para el As (0.917), Cu (0.822) y Ni (0.884) y moderada para el Zn (0.669). Este grupo podría atribuirse a la quema del carbón y combustóleo que se lleva a cabo en las plantas generadoras de energía de las diversas industrias que se encuentran en la zona y en la generación de electricidad en las termoeléctricas. Estos elementos han sido extensamente asociados por diversos investigadores, a nivel mundial, con la quema de dichos combustibles [142,244], de hecho, el As es uno de los trazadores más importante de las emisiones de las centrales térmicas de carbón [267], por lo tanto, este primer componente se atribuye a la quema de combustibles pesados (carbón y combustóleo).

El CP2 explicó el 25.13 % de la varianza y predominaron los elementos Pb (0.876) y Cr (0.913). En los alrededores de la estación Santa Catarina se encuentra un número importante de industrias cerámicas y del vidrio, lo cual podría explicar la abundancia de Cr en dicha estación. En estudio realizado por Ragosta *et al.* (2008) [257] en Italia (Potenza) se reportó que las emisiones de la industria cerámica, cercana a la zona de muestreo, contribuyó significativamente en la concentración de Cr hallada en el material particulado. En relación al Pb, es necesario recordar que por la técnica SEM-EDS en la zona de Santa Catarina se observaron partículas esféricas ricas en Pb cuya composición la relacionan con las emisiones de la industria cerámica, sin embargo, es posible que las industrias que fabrican baterías (las cuales emplean Pb como materia prima en sus procesos) también hayan contribuido a emitir partículas de este metal al aire ambiente de la zona. Lo anterior explicaría el hecho de que la mayor concentración de Pb ($42.04 \pm 19.07 \text{ ng/m}^3$) se haya registrado en esta estación; por lo tanto, el segundo componente es una fuente mixta industrial proveniente de los procesos de la rama cerámica y de fabricación de baterías. Finalmente, el CP3, constituido por los elementos Fe (0.956) y Mn (0.955), el cual explicó el 22.57% de la varianza, puede atribuirse a la combinación de fuentes naturales como la resuspensión del suelo, actividad extractiva en canteras, y

erosión eólica de cerros semiáridos colindantes [249,261], además, a fuentes antropogénicas como las emisiones de los escapes de los automóviles [138,264,268].

Zona Industrial San Nicolás. En esta estación el CP1 explicó el 31.03% de la varianza y estuvo conformado por Zn (0.905) y Cr (0.896) con pesos positivos, pero también agrupó al Cu con un peso negativo de -0.743. El Zn y Cr pueden asociarse a los procesos que se llevan a cabo en la industria metalúrgica, las cuales son una de las principales factorías de la región [10], estando distribuidas mayoritariamente en el área de San Nicolás. Querol *et al.* (2009) [237] reportaron que en áreas bajo la influencia de la industria del acero, los niveles de Zn y Cr son relativamente altos. En la investigación realizada por Park *et al.* (2010) [269] se reportó que en la zona industrial de Hanam (Corea del Sur) el Zn y Cr fueron asociados a diferentes industrias que manufacturan aleaciones de diversos metales. Por otra parte, el peso negativo del Cu evidencia que éste metal proviene de una fuente diferente al Zn y Cr, por lo tanto puede ser atribuido al desgaste de frenos y neumáticos ya que el área de San Nicolás posee un tráfico vehicular moderado (sobre todo de carga pesada), el cual puede estar contribuyendo a la emisión de partículas de Cu a la atmósfera.

El CP2 agrupó al Fe (0.908) y Mn (0.873), al igual que en las estaciones anteriores el Fe y Mn puede relacionarse tanto a la resuspensión del suelo como a las emisiones de los escapes de los automóviles, no obstante, debido a la alta concentración de estos metales halladas en el área de San Nicolás, es de esperarse que las emisiones de la industria metal-mecánica contribuyan también a la introducción de estos elementos al aire ambiente de la zona; Satsangi *et al.* (2014) [270] atribuyeron la presencia de Fe y Mn en el MP atmosférico a las emisiones arrojadas al ambiente por ese tipo de industrias. El CP3 estuvo constituido por Pb (0.896) y Cd (0.746), estos elementos pueden relacionarse a las emisiones generadas por la quema de combustibles utilizados en la producción de energía tales como el carbón y combustóelo utilizados en las industrias del área [271]. Por lo tanto, este componente se asocia a la quema de combustibles pesados.

En términos generales, los resultados hallados por el ACP en las diversas estaciones son consistentes con los coeficientes de Correlación de Pearson determinados, demostrando que los metales que tienen una fuente en común presentan una alta correlación.

5.5.3 Determinación de metales traza en muestras PST y PM_{2.5} del AMM correspondiente a la época de invierno

Las concentraciones promedio de los metales seleccionados correspondientes a la época de invierno, para las cuatro estaciones de monitoreo, se muestran en la Tabla XXXVI y las concentraciones diarias para cada metal en el Apéndice K. En general, la concentración de la mayoría de los metales en invierno fue mayor que las obtenidas en verano en todas las estaciones de monitoreo.

Tabla XXXVI. Concentraciones promedio (ng/m³) de los elementos analizados en muestras PST y PM_{2.5} en las cuatro estaciones de monitoreo (invierno).

Elemento	Estación de Monitoreo									
	Obispado PST		Obispado PM _{2.5}		Sta. Catarina		La Pastora		San Nicolás	
	(ng/m ³)	DE	(ng/m ³)	DE	(ng/m ³)	DE	(ng/m ³)	DE	(ng/m ³)	DE
As	7.33	1.97	7.29	1.79	7.31	2.20	4.32	1.33	7.88	1.62
Cd	0.47	0.25	0.69	0.32	0.61	0.28	0.19	0.10	0.53	0.19
Cr	6.71	3.18	4.46	1.71	8.60	4.56	3.77	1.99	5.58	2.02
Cu	671.99	218.35	603.33	74.07	1416.88	921.35	420.38	213.52	128.26	93.97
Fe	1659.31	725.91	1242.27	679.55	1643.26	483.54	851.26	392.71	2930.63	1941.66
Mn	32.18	16.30	29.68	19.96	39.37	18.61	22.77	13.63	69.46	43.76
Ni	2.82	0.85	2.66	0.58	4.62	2.83	2.05	1.01	3.79	0.54
Pb	32.43	19.05	35.75	22.76	57.54	40.48	13.02	6.04	35.96	17.20
Zn	229.57	66.32	226.76	79.33	189.00	48.17	29.32	12.16	269.21	122.26

Al igual que en verano los elementos más abundantes en invierno, tanto en las PST como en las PM_{2.5} del AMM, fueron el Fe (rango de 851.26 – 2930.63 ng/m³), Cu (128.26 – 1416.88 ng/m³) y Zn (52.59 – 269.23 ng/m³); mientras que el As Ni y Cd continuaron

siendo los elementos en menor concentración. En la zona industrial de San Nicolás se registraron las mayores concentraciones de Fe ($2930.63 \pm 1941.66 \text{ ng/m}^3$) y Mn ($69.46 \pm 43.76 \text{ ng/m}^3$) comparada con el resto de las estaciones (igual tendencia que en verano). Así mismo, las mayores concentraciones de Pb se registraron en las zonas industriales correspondientes a Santa Catarina y San Nicolás, con promedios de $57.53 \pm 40.58 \text{ ng/m}^3$ y $35.95 \pm 17.20 \text{ ng/m}^3$, respectivamente. Aunque se considera que los metales Fe, Zn y Cu (hallados en mayor concentración en ambas temporadas), son menos dañinos para la salud humana, algunos estudios han demostrado que estos metales de transición pueden causar efectos adversos sobre la salud. Carter *et al.* (1997) [272] establecieron que cuando el Fe y el Cu entran en los organismos vivos en concentraciones superiores a las permitidas por la normativa reguladora, pueden dañar las proteínas y alterar la secuencia del ADN, perturbando la respuesta inmunológica respiratoria en los individuos expuestos y eventualmente provocando la muerte celular, agravando las enfermedades pulmonares. Además, estudios realizados por Jiménez *et al.* (2000) [273] han demostrado que el Fe y el Cu generan especies de oxígeno reactivo que puede conducir a una respuesta preinflamatoria celular *in vitro* e *in vivo*, por lo tanto a la presencia de estos metales en las partículas atmosféricas se les debe prestar atención ambiental.

Se evaluó si existían diferencias significativas entre las concentraciones de los metales obtenidas en las dos temporadas de estudio mediante la aplicación de un ANOVA de dos vías utilizando el programa SPSS versión 21.0. Los resultados revelaron que en las PST de la zona industrial de Santa Catarina las concentraciones de As, Cu y Zn fueron significativamente más altas en invierno comparadas con las obtenidas en la época de verano. En el caso de San Nicolás los elementos que mostraron una tendencia estacional significativa fueron Fe, As, Cd, Ni y Zn. En la zona céntrica del Obispado tanto en las PST como en las $\text{PM}_{2.5}$ se observó un incremento significativo para los niveles de As, Zn y Ni mientras que en La Pastora solamente se observó para el As y Cu. Cabe destacar que las concentraciones de los nueve elementos analizados en la época fría se mantuvieron por debajo de los límites máximos establecidos por las normas mexicanas e internacionales (OMS y UE) [116, 238,239)].

La mayor concentración de metales en invierno podría estar asociada, entre otras variables, a los cambios en las condiciones meteorológicas como temperatura, humedad, radiación solar y los efectos de la inversión térmica [274]. En este sentido, en un estudio realizado en Nanjing (China) por Lu Qi *et al.* (2016) [144] se reportó que las concentraciones de Cr, Mn, Ni, As, Sr y Sb en invierno fueron más altas que las halladas en verano y lo adjudicaron a cambios en las condiciones meteorológicas (mayor temperatura y humedad en verano), al origen de las masas de aire y a las variaciones en las fuentes de emisión. Adicionalmente, la inversión térmica que es común en los meses fríos contribuyó en gran medida a incrementar significativamente las concentraciones de algunos metales en invierno, debido a la reducción del transporte y difusión de los gases lo cual ocasiona que disminuya la velocidad de mezclado vertical, ocasionando así que las partículas se acumulen en el AMM [140]. En Beijing, Gao *et al.* (2014) [142] reportaron que los niveles de As, Cd, Pb, S y Se en las diferentes fracciones analizadas (PST, PM₁₀ y PM_{2.5}) fueron significativamente más altas en invierno y otoño comparadas con primavera y verano, debido principalmente a las inversiones térmicas persistentes y a factores antropogénicos.

Las variaciones que se producen en las fuentes antropogénicas que emiten metales a la atmósfera es otro factor importante a considerar. Como se había mencionado en el apartado 5.1.2, las bajas temperaturas en invierno ocasionan un mayor consumo de energía para propósitos industriales lo cual incrementa la quema del carbón y combustóleo. Estos dos combustibles emiten una gran variedad de metales a la atmósfera como son As, Zn, Pb, Cd, Mn, Ni, Cr, entre otros, [275]. Ahmed *et al.* (2016) [262] reportaron altas concentraciones de Pb y Cd en el material PST en la temporada de invierno y lo atribuyeron principalmente al incremento de las actividades de combustión. Por otra parte, el mayor tráfico vehicular que se registró en los meses de noviembre, diciembre y parte de enero (como consecuencia de las festividades navideñas) aumentó las emisiones vehiculares, las cuales son una importante fuente de elementos como As, Cr, Ni, Zn, Cu y Fe. Todo lo anterior, es decir, los cambios en las condiciones meteorológicas así como el incremento de las emisiones vehiculares y de la quema del carbón y combustóleo por

las diferentes industrias ubicadas en el AMM podrían explicar el aumento significativo de As, Cu, Zn, Cd, Ni en la época de invierno.

5.5.4 Análisis estadístico y posibles fuentes de emisión de metales en el periodo de invierno

Al igual que para la época de verano, en invierno se aplicaron las herramientas de CP y ACP a los datos colectados en las cuatro zonas de estudio para inferir las posibles fuentes de emisión de metales. En las Tabla XXXVII se muestran los resultados del análisis de correlación de Pearson.

En La Pastora se halló una alta correlación entre Fe y Mn (0.895), moderada entre Pb y Cr (0.704) y Cd con Cr (0.741), lo cual evidencia la contribución de varias fuentes de emisión. En las PST de San Nicolás solamente se observó una moderada correlación entre Pb y Cd (0.696), los cuales pudieran estar asociados con la quema de combustibles pesados como carbón y combustóleo. En el caso del Obispado en invierno se obtuvieron resultados similares a los observados en verano, es decir, el As mostró una alta correlación con Zn (0.906) y moderada con Ni (0.677) y Cr (0.717), evidenciando una fuente en común para estos elementos, la cual podría estar relacionada con las emisiones vehiculares. Por otra parte, la alta correlación que se obtuvo entre el Fe y Mn (0.833) y Fe con Cu (0.748) posiblemente los asocien a fuentes naturales.

En las PST de Santa Catarina se encontraron altas correlaciones entre Pb y Cr (0.917) y correlaciones moderadas entre As y Cu (0.743) y As con Ni (0.609). En la literatura se ha reportado que Pb y Cr podrían estar relacionados a fuentes antropogénicas como las emisiones de la industria metalmeccánica y del vidrio [276]; adicionalmente algunos autores los relacionan con la quema de carbón [243]. El As, Ni y Cu los han asociado tanto a las emisiones vehiculares como a la quema de combustibles pesados [237,242].

Tabla XXXVII. Matriz de Correlación de Pearson para la concentración de metales traza (invierno).

	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb
Estación Obispo								
Cd	0.188							
	0.656							
Cr	0.717	0.512						
	0.045	0.195						
Cu	-0.032	0.356	0.038					
	0.941	0.386	0.929					
Fe	-0.108	0.490	-0.200	0.748				
	0.800	0.217	0.635	0.033				
Mn	0.256	0.707	0.129	0.405	0.833			
	0.540	0.050	0.762	0.320	0.010			
Ni	0.677	0.722	0.682	0.284	0.167	0.449		
	0.065	0.043	0.063	0.495	0.692	0.264		
Pb	-0.709	-0.333	-0.613	-0.564	-0.384	-0.442	-0.551	
	0.049	0.420	0.106	0.145	0.348	0.273	0.157	
Zn	0.906	0.306	0.898	-0.057	-0.264	0.104	0.720	-0.639
	0.002	0.461	0.002	0.893	0.528	0.806	0.044	0.088
Estación Sta. Catarina								
Cd	-0.421							
	0.299							
Cr	0.170	-0.256						
	0.687	0.541						
Cu	0.743	-0.409	-0.109					
	0.035	0.315	0.797					
Fe	-0.577	0.215	-0.382	-0.738				
	0.134	0.609	0.350	0.037				
Mn	-0.415	0.431	-0.027	-0.444	0.278			
	0.306	0.286	0.950	0.270	0.505			
Ni	0.609	0.014	0.259	0.512	-0.653	0.315		
	0.109	0.973	0.536	0.195	0.079	0.448		
Pb	-0.135	-0.299	0.917	-0.233	-0.225	0.032	-0.013	
	0.750	0.472	0.001	0.579	0.593	0.940	0.977	
Zn	0.309	-0.154	0.398	0.583	-0.681	-0.011	0.434	0.428
	0.457	0.715	0.328	0.129	0.063	0.980	0.282	0.291
Estación San Nicolás								
Cd	0.120							
	0.778							
Cr	-0.206	-0.488						
	0.624	0.220						
Cu	-0.078	-0.604	-0.306					
	0.855	0.112	0.461					
Fe	0.162	0.436	-0.386	-0.123				
	0.701	0.280	0.344	0.772				
Mn	0.417	-0.023	-0.040	0.058	0.514			
	0.304	0.957	0.925	0.891	0.193			
Ni	0.217	-0.355	-0.262	0.501	0.468	0.171		
	0.606	0.388	0.530	0.206	0.242	0.686		
Pb	-0.214	0.696	0.003	-0.504	0.246	-0.077	-0.375	
	0.610	0.055	0.995	0.203	0.557	0.856	0.361	
Zn	0.352	-0.030	0.494	-0.613	0.001	0.419	-0.105	-0.037
	0.392	0.943	0.213	0.106	0.998	0.302	0.804	0.930
Estación La Pastora								
Cd	0.003							
	0.994							
Cr	0.399	0.741						
	0.328	0.035						
Cu	-0.094	0.645	0.289					
	0.824	0.084	0.488					
Fe	-0.080	-0.394	-0.427	-0.427				
	0.850	0.335	0.291	0.291				
Mn	0.013	-0.277	-0.273	-0.197	0.895			
	0.976	0.507	0.513	0.640	0.003			
Ni	0.276	0.131	-0.022	0.685	0.085	0.307		
	0.508	0.757	0.959	0.061	0.840	0.459		
Pb	-0.173	0.532	0.704	0.438	-0.496	-0.263	-0.048	
	0.682	0.175	0.051	0.277	0.211	0.529	0.910	
Zn	0.579	0.191	0.634	-0.291	0.086	-0.042	-0.136	0.120
	0.132	0.650	0.091	0.484	0.839	0.922	0.749	0.777

* La Correlación es significativa a un nivel de 0.05

** La Correlación es significativa a un nivel de 0.01 level

En la Tabla XXXVIII se presentan los resultados de la prueba ACP obtenidos en la temporada de invierno. Se identificaron dos componentes para las zonas La Pastora y Obispado, mientras que para las dos zonas industriales se obtuvieron tres componentes. A continuación se describen cada una de las áreas de estudio:

Tabla XXXVIII. Análisis de Componentes Principales de metales traza en las muestras colectadas en el AMM (invierno).

Elemento	Estación de Monitoreo									
	Obispado (PST)		Sta. Catarina (PST)			La Pastora (PST)		San Nicolás (PST)		
	PC1	PC2	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC1	PC2	PC3
As	.910	-.001	.750	-.107	-.437	.066	.688	-.054	.712	-.016
Cd	.417	.673	-.139	-.265	.756	.820	.045	.917	.111	.324
Cr	.925	.006	.176	.935	-.053	.779	.568	-.120	-.125	-.868
Cu	.003	.793	.831	-.229	-.445	.704	-.510	-.789	-.158	.495
Fe	-.187	.966	-.854	-.252	.184	-.784	.103	.292	.634	.520
Mn	.189	.855	-.044	.082	.904	-.607	.013	-.061	.819	-.025
Ni	.795	.382	.873	.058	.328	.138	-.303	-.550	.421	.457
Pb	-.683	-.479	-.046	.997	-.053	.775	.037	.841	-.125	.080
Zn	.982	-.098	.683	.441	-.005	.146	.925	.148	.573	-.747
Varianza %	49.71	29.44	41.38	23.77	17.76	38.11	22.10	29.25	25.19	22.15

Zona Residencial La Pastora. El primer componente (CP1) explicó el 38.11 % de la varianza y estuvo constituido por Cd (0.820), Cr (0.779), Cu (0.704) y Pb (0.775), pero también agrupó al Fe (-0.784) y Mn (-0.607) con pesos negativos. Tomando en cuenta que en la época de invierno los vientos predominantes fueron los del Noreste-este es posible que los elementos Pb, Cd, Cr y Cu pudieran estar relacionados con las emisiones de la refinera ubicada en Cadereyta a unos 30Km al Este de La Pastora. Los pesos negativos del Fe y Mn evidencian que provienen de otra fuente emisora la cual podría ser de origen crustal, por lo tanto, el primer componente es una fuente mixta industrial/crustal. El CP2 explicó el 22.10 % de la varianza y agrupó al Zn (0.925) y al As (0.688), estos elementos podrían estar relacionados con la quema de combustibles a nivel residencial como el gas natural y aceites utilizados en los sistemas de calefacción. La USEPA 2009b [277] ha

reportado que la quema de este tipo de combustibles emite elementos como As, Cd, Co, Zn y Cu a la atmósfera.

Si comparamos estos resultados con los de verano, se observa que la fuente principal que predominó en verano fue la natural (material crustal) mientras que en invierno, además de la crustal, hubo una mayor influencia de las emisiones de la refinera y de la combustión a nivel residencial. Posiblemente, la inversión térmica contribuyó a que se acumularan estos contaminantes en el aire ambiente de la zona en la época fría.

Zona Urbana Obispado. El CP1 explicó el 49.71 % de la varianza con altos pesos para As (0.910), Cr (0.925), Ni (0.795), y Zn (0.982). Estos elementos podrían derivarse de las emisiones generadas por el tráfico, así como al desgaste de los frenos y llantas ocasionados por la alta carga vehicular [257-260]. El CP2 explicó el 29.44 % de la varianza y agrupó a Fe (0.966), Mn (0.855) y Cu (0.793). Es posible que estos tres elementos estén principalmente relacionados con la resuspensión del polvo y material crustal [263], sin embargo, tomando en cuenta la gran influencia vehicular de la zona, no se descarta la contribución de esa fuente ya que se conoce que éstas emiten ciertas cantidades de dichos metales a la atmósfera [264-266].

De acuerdo al análisis estadístico, en el caso de la estación Obispado no se observó una variación significativa en el tipo de fuentes de emisión, es decir, tanto en verano como en invierno las emisiones vehiculares y la abrasión de frenos y neumáticos fueron las principales fuentes de emisión de metales. No obstante, si se observó un aumento significativo en la concentración de algunos elementos (As y Zn) que integran el CP1 en la temporada de invierno, lo cual se podría explicar por el mayor tráfico vehicular que se registró en esa área en la época fría debido a las festividades navideñas.

Zona Industrial Santa Catarina: El análisis estadístico realizado determinó tres componentes para esta área. El CP1 explicó el 41.38 % de la varianza y estuvo constituido por As (0.750), Cu (0.831), Ni (0.873) y con peso negativo al Fe (-0.854). Estos elementos (excepto el Fe) podrían derivarse de la quema de carbón y combustóleo que ocurre en las plantas para producir energía, así como también podría deberse a las centrales

termoeléctricas [142,244], mientras que el Fe se podría atribuir principalmente a procesos industriales. El CP2 estuvo constituido por Pb (0.997) y Cr (0.935) y explicó el 23.77 % de la varianza. Es importante mencionar que en esta estación se ha registrado la mayor concentración de Pb y Cr en ambas temporadas; el Cr posiblemente está asociado a las emisiones de la industria cerámica y del vidrio [257], en tanto que el Pb se podría atribuir a las industrias que fabrican baterías. El Cd (0.756) y Mn (0.904) se agruparon en el CP3, el cual explicó el 17.77 % de la varianza. Ambos elementos pueden derivarse de la quema de la gasolina y el diésel, por lo tanto, este componente se puede adjudicar a las emisiones vehiculares [276].

Si comparamos los resultados obtenidos en esta estación, en los dos periodos de estudio, se puede apreciar que la quema de combustibles como el carbón y combustóleo y las emanaciones industriales fueron las fuentes principales de emisión en ambas temporadas.

Zona Industrial San Nicolás. El componente principal, CP1 agrupó al Cd (0.917), Pb (0.841) y con peso negativo al Cu (0.789), explicando este componente el 29.25 % de la varianza. La presencia de Pb y Cd podría estar relacionada a la quema del carbón y combustóleo utilizados por las diferentes industrias de la zona. Autores como Luo *et al.* (2014) [276] y Marmur *et al.* (2005) [278] han reportado que las partículas provenientes de la quema de estos combustibles emiten cantidades apreciables de elementos como Pb, Cu, Zn, As y Cd al aire ambiente. Por otra parte, el peso negativo del Cu evidencia la contribución de otra fuente a este primer componente; dicho elemento puede derivarse del desgaste de freno y neumáticos de los camiones y automóviles que circulan por la zona. El CP2 incluyó al Mn (0.819), Fe (0.634) y As (0.712) y explicó el 25.19 % de la varianza. Tomando en cuenta los mayores niveles de Fe y Mn detectados en esta estación, estos dos metales podrían atribuirse a la combinación de varias fuentes como las emisiones vehiculares, resuspensión del polvo y material crustal así como a las emisiones de la industria metal-mecánica. No obstante, el As en este componente podría adjudicarse principalmente a las emisiones tanto de la industria metal-mecánica como las vehiculares [257-260, 276]. Finalmente, el CP3 explicó el 22.15 % de la varianza y agrupó al Zn (-

0.747) y Cr (-0.868) los cuales pueden estar relacionados con las emisiones de la industria metalmecánica [237,269].

Estos resultados evidencian que en invierno la quema de carbón y combustóleo por parte de las industrias de la zona y el tráfico vehicular fueron las principales fuentes de emisión de metales, mientras que en verano las emisiones de la industria metal-mecánica fueron las que tuvieron una mayor influencia.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

- En el Obispado los niveles de las partículas finas ($PM_{2.5}$) rebasaron los límites de la Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-2014 en las dos temporadas de estudio, lo cual representa un riesgo a la salud de la población expuesta. En la mayoría de los sitios de estudio del AMM las concentraciones de PST fueron más altas en invierno que en verano; siendo las zonas industriales (Santa Catarina y San Nicolás) las que presentaron una mayor contaminación por este tipo de partículas. El aumento significativo del MP en invierno se atribuyó a la combinación de varios factores como cambios en algunos parámetros meteorológicos, el efecto de la inversión térmica, la contribución del material biogénico y al incremento de la quema de combustibles fósiles.
- El material particulado en el aire ambiente del AMM contiene las fases cristalinas $CaCO_3$, SiO_2 , $CaSO_4$, en las cuatro zonas estudiadas. Las dos primeras como fases principales, en ambos periodos estacionales investigados; mientras que el $CaSO_4$ sólo durante el verano en el área del Obispado alcanzó altos porcentajes para considerarse como fase principal. La alta dependencia del $CaSO_4$ con las precipitaciones pluviales y con la variación estacional evidencia que es de origen secundario, asociado a reacciones fotoquímicas que ocurren en la atmósfera, donde el principal precursor de esta sustancia es el SO_2 , el cual está estrechamente vinculado a las emisiones vehiculares.
- El material PST y $PM_{2.5}$ en suspensión en el aire ambiente del AMM está constituido, mayoritariamente, por el compuesto cristalino $CaCO_3$. La morfología y tamaño de las partículas de $CaCO_3$ evidencian que, además de las fuentes naturales, las actividades antropogénicas como la explotación de la caliza y la

industria de la construcción emiten cantidades significativas de este compuesto a la atmósfera., mientras que las morfologías prismáticas de las partículas de SiO₂, muy abundantes también en toda el área metropolitana, las relacionaron, principalmente con fuentes naturales como la resuspensión del material cristal.

- Las partículas atmosféricas en el AMM presentaron morfologías y diámetros aerodinámicos muy variados, independientemente de la zona donde se colecten. Las morfologías esféricas y prismáticas (con ángulos y clivajes) fueron las más abundantes; sin embargo, muchas de ellas también presentaron formas de agujas y agregados; con superficies lisas o porosas y su tamaño real oscila en rangos de 1 a 80 µm. Las partículas de Pb en ambas temporadas estacionales fueron, principalmente, esféricas y esferoidales (evidenciando su origen antropogénico), y aunque sus concentraciones no rebasaron los límites establecidos por la norma mexicana para este metal, constituyen un riesgo potencial para la salud de la población expuesta a este contaminante por periodos prolongados.
- Los elementos C, O, Si Ca, S y N son los más abundantes en la superficie del material particulado del AMM, tanto en las PST como en las PM_{2.5}. Los estudios evidenciaron que el carbono proviene, además del carbonato, de varios grupos funcionales orgánicos, siendo, entre estos, los hidrocarburos aromáticos y alifáticos los componentes principales en verano e invierno. Su presencia se asoció a fuentes antropogénicas como la quema de combustibles fósiles. Los grupos carboxílicos fueron detectados solo en la época invernal y se les relacionó con las abundantes emisiones biogénicas en esa temporada. El nitrógeno proviene, principalmente, de los grupos amida/pirrólicos y los nitratos, los primeros fueron relacionados con la quema de combustibles fósiles, mientras que los nitratos, probablemente sean de origen secundario, asociados a las reacciones fotoquímicas de precursores nitrogenados (NO_x) atmosféricos. Los nitritos, también posiblemente de origen secundario, se detectaron sólo en invierno y su presencia en esa época se asocia a la mayor estabilidad de este ion (NO₂⁻) en condiciones de baja radiación solar.

- Entre los metales trazas investigados el Fe, Cu y Zn fueron los más abundantes en las PST y PM_{2.5} del AMM, en los dos periodos de estudio. El aumento significativo en los niveles de concentración de algunos metales en los diferentes sitios investigados en la época de invierno se atribuyó, principalmente, al efecto de la inversión térmica (característico de la temporada invernal), al mayor tráfico vehicular en esta época del año y al incremento en la quema de combustibles como el carbón y el combustóleo a nivel industrial y el de calefacción a nivel residencial. En la Pastora las concentraciones de la mayoría de los metales analizados fueron más bajas, tanto en verano como en invierno, por ser un área predominantemente de tipo residencial con baja actividad industrial y bajo tráfico vehicular.
- La combinación del análisis estadístico (CP y ACP) con el análisis elemental y morfológico de las partículas permitió inferir las posibles fuentes de emisión de metales traza en el AMM, en los dos periodos estacionales estudiados. En el Obispado, tanto en verano como en invierno, las emisiones vehiculares y la abrasión de frenos y neumáticos fueron las principales fuentes de emisión de metales al aire ambiente; a esto se atribuye la preponderancia de los niveles de Zn y Cu de esta zona, de intenso tráfico vehicular, al compararlo con las otras áreas de estudio.

En el área de la Pastora la principal fuente de emisión en el verano fueron las naturales (material crustal, resuspensión de suelos) a las cuales se adjudican, principalmente, las emisiones de Fe y Mn en esta zona; mientras que en el invierno, además de las fuentes naturales, hubo una mayor influencia de las emisiones procedentes de la refinería petrolera de Cadereyta, la cual podría ser responsable de las principales emisiones de Pb, Cr y Cd, siendo la inversión térmica un factor importante en la acumulación de contaminantes en esta zona en esta época estacional.

En la zona de San Nicolás las emisiones de metales procedentes de las industrias metal-mecánicas fueron las fuentes que tuvieron una mayor influencia en la temporada de verano, contribuyendo de manera importante a las emisiones de Zn, Cr, Mn y Fe; mientras que en el invierno se atribuyeron a la quema del carbón y

combustóleo por parte de las industrias de la zona, aunado a las emisiones del tráfico vehicular.

En Santa Catarina, las principales fuentes de emisión de metales, en ambas temporadas estacionales, fueron la quema de combustibles como el carbón y combustóleo, usados como fuentes energéticas, a nivel industrial y las emisiones propias del procesamiento de la materia prima en las diferentes industrias del área.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.-Organización Mundial de la Salud (OMS). (2014). Burden of disease from ambient air pollution for 2012. Public Health, social and environment determinants of health department, WHO, Switzerland 1p.
- 2.- Polichetti G., Cocco S., Spinali A., Trimarco V. and Nunziata A. (2009). Effects of particulate matter (PM₁₀), (PM_{2.5}) and (PM₁) on the cardiovascular system. *Toxicology*. 261:1-8.
- 3- Jacobson M., Hansson H., Noone K. and Charlson R. (2000). Organic atmospheric aerosols: review and state of the science. *Reviews of Geophysics*. 38: 267-294.
- 4.- Upadhyay N., Clements. A., Fraser M. and Herckes P. (2011). Chemical speciation of PM_{2.5} and PM₁₀ in south Phoenix, AZ. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 61:302-310.
- 5.- Menon S., Hansen E., Nazarenko L. and Luo Y. (2002). Climate effects of black carbon aerosols in China and India. *Science*. 5590: 2250- 2252.
- 6.- Bergin H., Cass R., Xu J., Fang C., Zeng M., Yu T., Salmon G., Kiang S., Tang Y., Zhang H. and Chameides L. (2001). Aerosol radiative, physical, and chemical properties in Beijing during june 1999. *Journal Geophysical Research*. 106: 17969-17980.
- 7.- Monforti F., Bellasio R.; Bianconi R., Clai G. and Zanini G. (2004). An evaluation of particle deposition fluxes to cultural heritage sites in Florence, Italy. *Science of Total Environment*. 334-335: 61-72.
- 8.- Poschl U. (2005). Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and Health effects. *Angewandte Chemie International Edition*. 44: 7520-7540.
- 9.- Valavanidis A., Fiotakis K. and Vlachogianni T. (2008). Airborne particulate matter and human health: toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*. 26:339-362.
- 10.- PROAIRE, (2012). Programa de Gestión para mejorar la calidad del aire del Área Metropolitana de Monterrey 2008–2012. Informe de evaluación período 2008–2011. Dirección general de gestión de la calidad del aire y registro de emisiones y transferencia de contaminantes. In: Dirección de calidad del aire- Subdirección de programas de calidad del aire, México D.F, pp. 67.
11. Instituto Nacional de Estadística y Geografía, INEGI. (2016). Anuario estadístico y geográfico de Nuevo León 2016.
- 12.- Instituto Nacional de Ecología y cambio climático (INECC). (2014). Informe nacional de calidad del aire 2013, México. Coordinación general de contaminación y salud ambiental, México, D.F. 128pp.
- 13.- Clean Air Institute (2012). Air Quality in Latin America: An Overview. Washington D.C., USA.

14. Barajas-Herrera, J.M.A.D.I. (2008). Caracterización Quimiométrica del Material Particulado Suspendido en Zonas Impactadas en el Área Metropolitana de Monterrey. 4. pp. 60–67
15. López-Reyes, A., Orozco-Rivera, G., Acuna-Askar, K., Villarreal-Chiu, J.F., Alfaro-Barbosa, J.M. (2015). Characterization of atmospheric black carbon in particulate matter over the Monterrey metropolitan area, Mexico, using scanning electron microscopy. *Air Quality Atmosphere and Health*. 223–229. <http://dx.doi.org/10.1007/s11869-015-0328-5>.
16. Mancilla, Y., Herckes, P., Fraser, M.P., Mendoza, A. (2015). Secondary organic aerosol contributions to PM_{2.5} in Monterrey, Mexico: temporal and seasonal variation. *Atmos. Res.* 153, 348–359. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.09.009>.
- 17.-.- Alves C., Vicente Pio C., Kiss G., Hoffer A., Decesari S., Prevôt A., Minguillón M., Querol X., Hillamo R., Spindler G. and Swietlicki E. (2012). Organic compounds in aerosols from selected European sites e Biogenic versus anthropogenic sources. *Atmospheric Environment*. 59:243-255.
- 18.-Finlayson-Pitts B. and Pitts J. (2002). Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments and applications. *Academic Press*. San Diego, CA.
- 19.- Putaud J.P., Dell'Acqua A., Martins Dos Santos S. and Huber T. (2004). A European aerosol phenomenology-2: Chemical characteristics of particulate matter at Kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*. 38: 2579-2595.
- 20.- Andreae M. and Crutzen P. (1997). Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science*. 276, 1052-1058.
- 21.- Puigcerver M. y Carrascal M. (2008). El medio atmosférico: Meteorología y contaminación. Edición universitaria. Barcelona, España.
- 22.- Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC). (2001). Cambio climático 2001: La base científica: Contribución del grupo de trabajo I al tercer informe de evaluación del grupo Intergubernamental de Expertos sobre el cambio climático. Ginebra, Suiza. 93p.
- 23.- Miller- Schulze J., Shafer M., Schaver I., Heo J., Solomon P., Lantz J., Artamonova M., Chen B., Imachev S., Sverdlik L., Carmichael G. and DeMinter J. (2015). Seasonal contribution of mineral dust and other major components to particulate matter at two remote sites in Central Asia. *Atmospheric Environment*. 19:11-20.
- 24.- Meszáros E. (1999). Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry. *Akademiai Kiado*. 220p.
- 25.- Aránzazu Lana M. (2012). Marine aerosols, their precursors and their influence on clouds over the global ocean. Barcelona, España. Tesis Doctoral.
- 26.- Echeverría C., Tsembane J., López I. (2006). Influencia del aerosol marino en la corrosión atmosférica. ISSN. Dialnet. 435:171-173.
- 27.- Allen D. (2002). Fine particulate matter concentrations compositions and sources in Southeast Texas: State of the science and critical research needs. *Report Univ. of Texas at Austin*. pp38-55.
- 28.- Figueruelo J. y Marino M. (2004). Química Física del ambiente y de los procesos medioambientales. Editorial Reverté S.A. Barcelona, España pp. 272-279.

- 29.- United States Environmental Protection Agency (USEPA). **(2009a)**. Final Report: Integrated Science Assessment for particulate matter. National center for assessment-RTP. Division office of research and development. EPA, Washington, DC, EPA/600/R-08/139F.
- 30.- Arciniegas C. **(2012)**. Diagnóstico y control de material particulado. Partículas suspendidas totales y fracción respirable PM₁₀. Luna Azul 34:195-213.
- 31.- Morales R. **(2006)**. Contaminación atmosférica urbana. Episodios críticos de contaminación ambiental en la ciudad de Santiago. Edición universitaria, 1era edición, Santiago de Chile pp. 109-111.
- 32.- Kulkarni P., Baron P. and Willeke K. **(2011)**. Aerosol measurement. Principles, techniques and applications. 3era Edition. Edit. Wiley, Cincinnati, USA.pp 7-41.
- 33.- Borrás E. **(2013)**. Caracterización del material particulado atmosférico generado en reactores fotoquímicos y procedentes de muestras ambientales. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España pp.33-34.
- 34.- Minguiñón M. **(2007)**. Composición y fuentes del material particulado atmosférico en la zona cerámica de Castellón. Impacto de la introducción de las mejoras técnicas disponibles. Tesis doctoral. Universidad Jaume Castellón, España.
- 35.- Harrison M., Jones R. and Collins G. **(1999)**. Measurements of the physical properties of particles in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment*. 33:309-32.
- 36.- United States Environmental Protection Agency (USEPA). **(2013)**. National ambient air quality standards for particulate matter; Final rule. Federal register 78 (10): 3086-3116.
- 37.- Viana Rodríguez María del Mar. **(2003)**. Niveles, composición y origen del material particulado atmosféricos en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias. Tesis doctoral. Universidad de Barcelona España.
- 38.- Matter U., Siegmann H.C. and Burtechen. **(1999)**. Dynamics field measurements of submicron particles from diesel engines. *Environmental Science and Technology*. 33: 1946-1952.
- 39.- Fernández C. **(2012)**. Origen y características de las partículas finas y ultrafinas en el aire ambiente de Huelva. Tesis Doctoral. Huelva España. pp1-8.
- 40.- Rodríguez S., Van Dingenen R., Putaud J., Dell'Acqua A., Pey J., Querol X., Alastuey A., Chenery S., Kin-Fai H., Harrison R., Tardivo R., Scarnato B. and Gianelli V. **(2007)**. A study on the relationship between mass concentrations, chemistry and number, size, distribution of urban fine aerosols in Milan, Barcelona and London. *Atmospheric Chemistry Physics*. 7: 2217-2232.
- 41.- Martensson E., Nilsson E., Leeuw G., Cohen L. and Hansson H. **(2002)**. Laboratory simulations and parametrization of the primary marine aerosol production. *Journal of Geophysical Research*. 9: 1245-1251.
- 42.- Poschl U. **(2005)**. Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and Health effects. *Angewandte Chemie International Edition*. 44: 7520-7540.
- 43.- Callén M., Iturmendi A. and López J. **(2014)**. Source Apportionment of atmospheric PM_{2.5}–Bound polycyclic aromatic hydrocarbons by a PMF receptor Model. Assessment of potential risk for human health. *Environmental Pollution*. 195: 167-177.

- 44.- Chen W., Tong D., Zhang S., Dan M., Zhang X. and Zhao H. (2015). Temporal variability of atmospheric particulate matter and chemical composition during a growing season at an agricultural site in northeastern China. *Journal of Environmental Sciences*. 38:133-141.
- 45.- Manahan S. (2013). Introducción a la química ambiental. Editorial Reverte UNAM, México D.F., México.
- 46.- Sánchez de la Campa A., De la Rosa J., Querol X., Alastuey A., and Mantilla E. (2007). Geochemistry and origin of PM₁₀ at rural background site in Southwestern Spain. *Atmospheric Research*. 103: 305-316.
- 47.- Diaz-Hernández J., Martin-Ramos J. and López Galindo A. (2011). Quantitative analysis of mineral phases in atmospheric dust deposited in the South-Eastern Iberian Peninsula. *Atmospheric Environment*. 45(18): 3015-3024.
- 48.- Lewandowska A. and Falkowska L. (2013). Sea salt in aerosols over the Southern Baltic. Part 2. The neutralizing properties of sea salts and ammonia. *Oceanology*. 55(2):299-318.
- 49.- Aldabe J., Elustondo D., Santamaría C., Lasheras E., Pendolfi M., Alastuey A., Querol X. and Santamaría J. (2011). Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain). *Atmospheric Research*. 102(1-2):191-205.
- 50.- Banerjee T., Murari V., Kumar M. and Raju M. (2015). Source apportionment of airborne particulates through receptor modeling: Indian scenario. Review article. *Atmospheric Research*. 164-165:167-187.
- 51.- Pant P., Shukla A., Kohl S., Chow J., Watson J. and Harrison R. (2015). Characterization of ambient PM_{2.5} at a pollution hotspot in New Delhi, India and inference of sources. *Atmospheric Environment*. 109:178-189.
- 52.- Cheung H., Chou C., Jayarache E. and Morawska L. (2015). Impact of particle formation on atmospheric ions and particle number concentrations in an urban environment. *Atmospheric Research*. 157:127-136.
- 53.- Wang D., Hu J., Xu Y., Ly D., Xie X., Kleeman M., Xing J., Zhang H. and Ying Q. (2014). Source contributions to primary and secondary inorganic particulate matter during a severe wintertime PM_{2.5} pollution episode in Xian, China. *Atmospheric Environment*. 97:182-194.
- 54.- Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Plana F. and Ruíz C. (2001a). Monitoring of PM₁₀ and PM_{2.5} around primary particulate anthropogenic emission sources. *Atmospheric Environment*. 35, 5:845-858.
- 55.- United States Environmental Protection Agency (USEPA.). (1996). Air quality criteria for particulate matter. EPA, Washington, D.C. Vol.1.
- 56.- Schaap M., Splinder G., Schulz M., Acker K., Maenhaut W., Berner A., Wieprecht W., Streit N., Muller K., Brüggemann E., Chi X., Putaud J., Hitzinger R., Puxbaum H., Baltensperger U. and Brink H. (2004). Artefacts in the sampling of nitrate studied in the INTERCOMP campaigns of Eurotrac- Aerosol. *Atmospheric Environment*. 38:6287-6496.
- 57.- Lognwen E., Lewicki R., Griffin R., Tittel F., Lonsolale C., Stevens R., Pierce J., Malloy Q., Travis S., Bobmanuel L., Lefer B. and Flynn J. (2013). Role of atmospheric ammonia in

- particulate matter formation in Houston during summertime. *Atmospheric Environment*. 77: 893-900.
- 58.- Masiol M., Benetello F., Harrison R., Formenton G., De Gaspasi F. and Pavoni B. (2015). Spatial, seasonal trends and transboundary transport of PM_{2.5} inorganic ions in the Veneto region (North-eastern Italy). *Atmospheric Environment*. 117:19-31.
- 59.- Birmili W., Allen A., Barry F. and Harrison R. (2006). Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. *Environmental Sciences and Technology*. 40:1144-1153.
- 60.- Ling Y., Hsu S., Chou Ch., Zhang R., Wu Y., Kao S., Luo L., Huang Ch., Lin S and Huang Y. (2016). Wintertime haze deterioration in Beijing by industrial pollution deduced from trace metal fingerprints and enhanced health risk by heavy metals. *Environment Pollution*. 208 A: 284-293.
- 61.- Abril G., Wannaz E., Mateos A., Ivernizzi R., Plá R. and Pignata M. (2014). Characterization of atmospheric emission sources of heavy metals and trace elements through a local-scale monitoring network using *T. Capillaris*. *Ecological Indicators*. 40:153-161.
- 62.- Bohuila Z., Mouzai M., Azli T., Nedjar A., Mazouzi Ch., Zergoug Z., Boukhadra D., Chegrouche S. and Lounici H. (2015). Investigation of aerosol trace element concentrations nearby Algiers for environmental monitoring using instrumental neutron activation analysis. *Atmospheric Research*. 166, 49-59.
- 63.- Hallquist M., Wenger L., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Claeys M., Dommen J., Donahue N., George C., Goldstein A., Hamilton J., Hermann H., Hoffman T., Limuna Y., Jang M., Jenkin M., Jimenez J., Kiendler-Sharr A., Maenhaut W., McFiggans G., Mentel T., Monod A., Prevot A., Seinfeld J., Surrat J., Szmigielski R. and Wildt J. (2009). The formations, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 9:5155-5236.
- 64.- Husain L., Dufriewicz V., Khan A. and Ghauri B. (2007). Characterization of carbonaceous aerosols in urban air. *Atmospheric Environment*. 41: 6872-6883.
- 65.- Boman J. and Gaita S. (2015). Mass, black carbon and elemental composition of PM_{2.5} at an industrial site in Kingston, Jamaica. *Nuclear Instruments and Method in Physics Research section B: Beam Interactions with Material and Atoms*. 363:131-134.
- 66.- Alves C., Gomes J., Nunes T., Duarte M., Calvo A., Custodio D., Pio C., Karanasiou A. and Querol X. (2015). Size-segregated particulate matter and gaseous emissions from motor vehicles in a road tunnel. *Atmospheric Research*. 153:134-144.
- 67.- Alves C., Pio C. and Duarte A. (2001). Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmospheric Environment*. 35:5485-5496.
- 68.- Magurek M.A. (2002). Molecular identification of organic compounds in atmospheric complex mixtures and relationship to atmospheric chemistry and sources. *Environment Health Perspectives*. 110:995.
- 69.- Yu S., Dennis R., Bhave P. and Eder B. (2004). Primary and secondary organic aerosols over the United States: Estimates on the basis of observed organic carbon (OC) and elemental

- carbon (CE), and air quality modeled primary OC/EC ratios. *Atmospheric Environment*. 38: 5257-5268.
- 70.- Centro Mario Molina. (2008). Seguimiento de los impactos de la implementación del plan de prevención y descontaminación de la región metropolitana sobre la calidad del aire. Centro Mario Molina. Chile. Informe final. Santiago. Chile. P.91.
- 71.- Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del agua del Concejo Superior de Investigaciones Científicas (IDAEA). (2012). Técnicas de medida y muestreo del material particulado. Barcelona, España 10p.
- 72.- Aragón Piña A., Torres G., Monroy M., Luszczewski A. and Ramos R. (2000). Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosí, México. *Atmospheric Environment*. 34; 24:4103-4112.
- 73.- Sepúlveda J. (2008). Análisis morfológico y químico elemental de las partículas suspendidas de las regiones De Tula y Salamanca. Informe final. Convenio de colaboración INE-UAMI. Madrid, España pp. 11-15
- 74.- Labrada D., Aragón A., Campos A., Castro T., Amador A. and Villalobos R. (2012). Chemical and morphological characterization of PM_{2.5} collected during MILAGRO campaign using scanning electron microscopy. *Atmospheric Pollution Research*. 3:289-300.
- 75.-Campos-Ramos A., Aragón A., Galindo I., Querol X. and Alastuey A. (2009). Characterization of atmospheric aerosols by SEM in a rural area in the western part of México and its relation with different pollution sources. *Atmospheric Environment*. 43:6159-6167.
- 76.- Lu S., Hao X., Liu D., Wang Q., Zhang W., Liu P., Zhang R., Yu S., Pan R., Wu M., Yonemochi S. and Wang Q. (2016). Mineralogical characterization of ambient fine/ultrafine particles emitted from Xuanwei C1 coal combustion. *Atmospheric Research*. 169:17-23.
- 77.-Sobanska S., Falgayrac G., Rimetz-Planchon J., Perdrix E., Bremard C. and Barbillat J. (2014). Resolving the internal structure of individual atmospheric aerosol particle by the combination of atomic force microscopy, ESE M-EDX, Raman and ToF-SIMS imaging. *Microchemical Journal*. 114:89-98.
- 78.- Navel A., Uzu G., Spadini L., Sobanska S. and Martins J. (2015). Combining microscopy with spectroscopic and chemical methods for tracing the origin of atmospheric Fallouts from mining sites. *Journal of Hazardous Materials*.300: 538-545.
- 79.- Vineyard M., La Brake S., Ali S., Nadareski B., Safiq A., Smith J. and Yoskowitz J. (2015). Characterization of atmospheric aerosols in the Adirondack Mountains using PIXE, SEM/EDX and Micro-Raman Spectroscopies. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*.350, 1:77-80.
- 80.- Cortez H., Martínez P. and Albeiro H. (2006). Fundamentos de cristalografía. Ediciones Elizcom. Armenia Colombia. pp 79-103.
- 81.- Ahmady-Birgani H., Mirnejad H., Feiznia S. and McQueen K. (2015). Mineralogy and geochemistry of atmospheric particulates in western Iran. *Atmospheric Environment*. 119:262-272.

- 82.- Quijano Parra A., Quijano Vargas J. y Henao M. (2010). Caracterización fisicoquímica del material particulado fracción respirable PM_{2.5} en Pamplona- norte de Santander. Colombia. *Bistua* 8:53-66.
- 83.- Song X., Shao L., Zheng Q and Yang S. (2014). Mineralogical and geochemical composition of particulate matter (PM₁₀) in coal and non-coal industrial cities, of Henan Province, North China. *Atmospheric Research*. 143:462-472.
- 84.- Cuadros J., Díaz-Hernández J., Sánchez Navas A. and García-Caco A. (2015). Role of clay minerals in the formation of atmospheric aggregates of Saharan dust. *Atmospheric Environment*. 120:160-172.
- 85.- Curia M.V. (2010). Estudio fisicoquímico y catalítico del sistema Mn-O-V. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de la Plata. Departamento de Química. Argentina. pp. 67-69.
- 86.- Guascito M., Cesari D., Chirizzi D., Genga A. and Contini D. (2015). XPS Surface chemical characterization of atmospheric particles of different sizes. *Atmospheric Environment*. 116:146-154.
- 87.- Atzei D., Fantauzzi M., Rossi A., Fermo P., Piazzalunga A., Valli G. and Vecchi R. (2014). Surface chemical characterization of PM₁₀ samples by XPS. *Applied Surface Science*. 307:120-128.
- 88.- Huertas J., Huertas M. and Solis D. (2012). Characterization of airborne particles in an open pit mining region. *Science of the Total Environment*. 423:39-46.
89. Sysalova J. and Szakova J. (2006). Mobility assessment and validation of toxic elements in tunnel dust samples –subway and road using secuential chemical extraction and ICP-OES/GFAAS measurements. *Environmental Research*. 101(3): 287-293.
- 90.- Mateus V., Goncalves Monteiro I., Chávez R., Dillenburg T. and Gioda A. (2013). Study of the chemical composition of particulate matter from the Rio de Janeiro metropolitan region, Brazil, by inductively coupled plasma- mass spectrometry and optical emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 86: 131-136.
91. Gerboles M., Buzica D., Brown R., Yardley R., Hanus-Ilmarinen A., Salfinger M., Vallant B., Adriaenssens E., Claeys N., Roekens E., Sega K., Jurasovic J., Rychlik S., Rabina E., Tanet G., Passarella R., Pedroni V., Kalsson V., Alleman L., Pfeffer U., Gladtko D. (2011). Interlaboratory comparison exercise for the determination of As, Cd, Ni and Pb, in PM₁₀ in Europe. *Atmospheric Environment*. 45(20): 3488-3499.
- 92.- Kim K., Kabir E. and Kabir S. (2015). A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environment International*. 74: 136-143.
- 93.- Zanobetti A. and Schwartz J. (2009). The effect of fine and coarse particulate air pollution on mortality: a national analysis. *Environmental Health Perspective*. 117(6): 898-903.
- 94.- Basagaña X., Jacquemin B., Karanasiou A., Ostro B., Querol X., Agis D., Alessandrini E., Alguacil J., Artimaño B., Catrambone M., De la Rosa J., Diaz J., Faustini A., Ferrari S., Forastiere F., Katsouyanni K., Linares C., Perrino C., Ranzi A., Ricciardelli I., Samoli E., Zauli-Sajani S., Sunyer J. and Stafoggia M. (2015). Short-term effects of particulate matter constituents on daily hospitalizations and mortality in five South-European cities: Results from the med- particles Project. *Environment International*. 75:151-158.

95. Keshavarzi B., Tagarvi Z., Rajabzadeh M. and Najmeddin A. (2015). Chemical speciation, human health risk assessment and pollution, level of selected heavy metals in urban street dust of Shiraz Iran. *Atmospheric Environment*. 119:1-10.
- 96.- Sánchez-Soberón F., Rovira J., Montse M., Sierra J., Nadal M., Domingo J. and Schuhmacher M. (2015). Main components and human health risks assessment of PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ in two areas influenced by cement plants. *Atmospheric Environment*. 120: 109-116.
- 97.- Kulamala M., Vehkamäki H., Petaaja T., Dal Maso M., Lauri A., Kerminen M., Birmili W. and McMurry H. (2004). Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: A Review of observations. *Journal of Aerosol Science*. 35: 143-176.
- 98.- United States Environment Protection Agency. (USEPA). (2000). Ecological risks of atmospheric pollution. EPA/Oregon operations office. USA.
- 99.- Arimoto R. (2001). Eolian dust and climate: relationships to sources, tropospheric chemistry, transport and deposition. *Earth-Science Reviews*. 54: 29-42.
- 100.- Rosenfeld D. (2000). Suppression of rain and snow by urban and industrial air pollution. *Science*. 287:1793-1796.
- 101.- Toon O.B. (2000). How Pollution suppresses rain. *Science*. 287:1763-1765.
- 102.- Grantz D., Garner J. and Johnson D. (2003). Ecological effects of particulate matter. *Environment International*. 29:213-239.
- 103.- United States Environment Protection Agency (USEPA). (2004). Air Quality Criteria for Particulate Matter. (Final report oct.2004). U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C. EPA/600/p99/002aFbF.
104. Aragón Piña Antonio. (2011). ¿Cómo son las partículas atmosféricas antropogénicas y cuál es su relación con los diversos tipos de fuentes contaminantes? Edición 2011. ISBN: 978-1-46330-202-3.
105. Jandacka D.; Durcanska D. and Bujdos M. (2017). The contribution of road traffic to particulate matter and metals in air pollution in the vicinity of an urban road. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*. 50:397-408.
- 106.- Sánchez-Rodas D.; Alsioufi L.; Sánchez de la Campa A. y González Castanedo Y. (2017). Antimony speciation as geochemical tracer for anthropogenic emissions of atmospheric particulate matter. *Journal of Hazardous Materials*. 324, Part B: 213-220.
107. Ho Kim Y.; Toor Krantz Q.; McGee J.; Kovalcik K.; Durall R.; Willis R.; Kamal A.; Landis M.; Norris G. and Gilmour M. (2016). *Environmental Pollution*. 218: 1180-1190.
- 108.- Martin N.; Lombard M.; Jensen K.; Kelley P.; Pratt T. and Travis N. (2017). Effect of biodiesel fuel on real-world, nonroad heavy duty diesel engine particulate matter emissions, composition and cytotoxicity. *Science of the total Environment*. 586: 409-418.
109. Saxena M.; Sharma A.; Sen A.; Saxena P.; Sarawasti T.; Mandal K.; Sharma S. and Sharma C. (2017). Water soluble inorganic species of PM₁₀ and PM_{2.5} at an urban site of Delhi, India: Seasonal variability and sources. *Atmospheric Research*. 184: 112-125.

110. Lawrence S.; Sokhi R.; Ravindra K.; Mao H.; Prain H. and Bull I. (2013). Source apportionment of traffic emissions of particulate matter using tunnel measurements. *Atmospheric Environment*. 77:548-557.
111. Genga, A., Baglivi, F., Siciliano, M., Siciliano, T., Tepore, M., Micocci, G., Tortorella, C., Aiello, D. (2012). SEM-EDS investigation on PM₁₀ data collected in Central Italy: principal component analysis and hierarchical cluster analysis. *Chemistry Central Journal*. 6 (2), S3.
112. Zhou, S., Yuan, Q., Li, W., Lu, Y., Zhang, Y., Wang, W. (2014). Trace metals in atmospheric fine particles in one industrial urban city: spatial variations, sources, and health implications. *Journal of Environmental Science*. (China) 26, 205–213. [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60399-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60399-X).
113. Wang, J., Hu, Z., Chen, Y., Chen, Z., Xu, S. (2013). Contamination characteristics and possible sources of PM₁₀ and PM_{2.5} in different functional areas of Shanghai, China. *Atmospheric Environment*. 68, 221–229. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.070>.
- 114.- Secretaria de Salud Ambiental. (2014). Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA1-2014. Valores límites permisibles para la concentración de partículas suspendidas PM₁₀ y PM_{2.5} en el aire ambiente y criterios para su evaluación. Diario Oficial de la Federación. 20 de agosto de 2014. (Primera sección) México, D.F.
115. Secretaria de Salud Ambiental. (2005). Norma Oficial Mexicana NOM-025-SSA-1993, Modificación a la norma oficial mexicana NOM-025-SSA-1993, salud ambiental. Criterios para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto a material particulado. Valor de concentración máxima de material particulado para Partículas suspendidas totales PST, partículas menores de 10 micrometros PM₁₀ y partículas menores de 2.5 micrometros PM_{2.5} en el aire ambiente. Diario Oficial de la Federación. 26 de septiembre de 2005. México, D.F.
- 116.- Secretaría de Salud Ambiental. (1994b). Norma Oficial Mexicana NOM-026-SSA1-1993. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al plomo (Pb), valor normado para la concentración de plomo en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población. Secretaría de Salud. Diario Oficial de Federación, México. 3 de Diciembre de 1994.
- 117.- Unión Europea (UE). (2008c). Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del consejo de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. L152, 11-6-2008, p1-44.
- 118.- Organización Mundial de la Salud (OMS) (2005). Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre.
119. Unión Europea (UE). (2004). Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del consejo del 15 de diciembre de 2004 relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente. L23/4, 26-1-2005, p1-16.
- 120.- SEDESOL, CONAPO & INEGI. (2012). Delimitación de las Zonas Metropolitanas de México 2012. México, D.F.
- 121.- Instituto Nacional de Estadística y Geografía INEGI. (2014). Anuario estadístico y geográfico de Nuevo León 2014.

- 122.- Blanco –Jiménez S., Altúgar F., Jiménez B., Aguilar G., Pablo M. y Benítez M.A. (2015). Evaluación de partículas suspendidas PM_{2.5} en el área Metropolitana de Monterrey. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. (INECC). México, D.F. 34pp.
- 123.- González J. (2014). Determinación y Cuantificación de PAHs en partículas PM_{2.5} en el Área Metropolitana de Monterrey y su relación con el 1-hidroxipireno como marcador biológico de exposición. Tesis Doctoral. Facultad de Medicina, UANL.
- 124.- Alfaro J., y Barajas D. (2008). Caracterización quimiométrica del Material Particulado suspendido en Zonas Impactadas en el Área Metropolitana de Monterrey. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*. 2:60-67.
- 125.- Badillo C. (2012). Caracterización del contenido de Metales en Partículas PM_{2.5} en dos zonas del Área Metropolitana de Monterrey. Tesis Doctoral. Facultad de Medicina, UANL.
- 126.- Mancilla Y., Herckes P., Fraser M. and Mendoza A. (2015). Secondary organic aerosol contributions to PM_{2.5} in Monterrey, México: Temporal and seasonal variation. *Atmospheric Research*. 153:348-359.
- 127.- Martínez, M.A., Caballero, P., Carrillo, O., Mendoza, A., Mejía, G. M. (2012). Chemical characterization and factor analysis of PM_{2.5} in two sites of Monterrey, Mexico. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 62, 817-827.
128. NOM-035-SEMARNAT-1993. Norma oficial Mexicana NOM-035-ECOL-1993. (1993). Establece los métodos de medición para determinar la concentración de partículas suspendidas totales en el aire ambiente y el procedimiento para la calibración de los equipos de medición. Diario Oficial de la Federación.
- 129.- Song J. and Peng P. (2009). Surface characterization of aerosol particles in Guangzhou, China: A study by XPS. *Aerosol Science and Technology*. 43:12, 1230-1242.
130. National Institute of Standards and Technology (NIST). (2003). NIST X-Ray photoelectron spectroscopy Database, version 3.5.
- 131.- United States Environment Protection Agency (USEPA). (1999). Selection, preparation and extraction of filter material microondas 3.1. Compendium Method IO-3.1. Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air. 1999. EPA/625/R-96/010a.
- 132.- United States Environment Protection Agency (USEPA). (1999). Determination of metals in ambient particulate matter using inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy. Compendium Method IO-3.4. Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air. 1999. EPA/625/R-96/010a.
133. Glavas S., Nikolakis P., Ambatzoglou D., and Mihalopoulos N. (2008). Characteristics and source identification study of ambient suspended particulates and ionic pollutants in a area abutting a highway. *Power Technology*. 185:223-230.
134. Pillai P., Babu S., and Krishna M. (2002). A study of PM, PM₁₀ and PM_{2.5} concentration at a Tropical Coastal Station. *Atmospheric Research*. 61: 149-167.
135. Byeong-Kyu L. and Nguyen T. (2011). Seasonal variation and sources of heavy metals in atmospheric aerosols in a residential area of Ulsan, Korea. *Aerosol and Quality Research*. 11: 679-688.

136. Benítez-García S., Kanda I., Wakamatsu S., Okasaki Y. and Kawano M. (2014). Analysis of criteria air pollutand trends in three Mexican Metropolitan Areas. *Atmosphere*. 5:806-829.
- 137.- González-Santiago O., Badillo Castañeda C., Kahl J., Ramírez Lara E. y Balderas-Rentería I. (2011). Temporal analysis of PM₁₀ in Metropolitan Monterrey, México. *Journal of the air & Waste Management association*. 61: 573-579.
- 138.- Rogula-Kozłowska W., Pastuszka J., Talik E. (2008). Influence of vehicular traffic on concentration and particle surface composition of PM₁₀ and PM_{2.5} in Zabrze, Poland. *Polish Journal of Environmental Studies*. 17: 539-548.
- 139.- Secretaría de Salud México. Programa de acción en salud ambiental (PRASA). 2001-2006. México, D.F. 111-112.
140. Police S., Sahu S. and Pandit, G. (2016). Chemical characterization of atmospheric particulate matter and their source apportionment at an emerging industrial coastal city, Visakhapatnam, India. *Atmospheric Pollution Research*. 7: 725–733.
141. Krillare P. and SarKar S. (2012). Airbone inhalable metals in residencial area of Delhi, India, distribution, source apportionment and health risks. *Atmospheric Pollution Research*. 3:46-54.
142. Gao, J., Tian, H., Cheng, K., Lu, L., Wang, Y., Wu, Y., Zhu, C., Liu, K., Zhou, J., Liu, X., Chen, J. and Hao, J. (2014). Seasonal and spatial variation of trace elements in multi-size airborne particulate matters of Beijing, China: mass concentration, enrichment characteristics, source apportionment, chemical speciation and bioavailability. *Atmospheric Environment*. 99, 257–265.
- 143.- Paoletti L., Berardis B., Arrizza L., Passacantando M., Inglessis M. and Mosca M. (2003). Seasonal effects on the physico-chemical characteristics of PM_{2.1} in Rome: a study by SEM and XPS. *Atmospheric Environment*. 37, 4869-4879.
144. Lu Qi, Mindong C., Xinlei G., Yafei Z. and Bingfang G. (2016). Seasonal variations and sources of 17 aerosol metal elements in suburban Nanjing, China. *Atmosphere*. 7: 153.
145. Yang J., Fu Q., Guo X., Chu B., Yao Y., Teng Y. and Wang Y. (2015). Concentrations and seasonal variations of ambient PM_{2.5} and associated metals at a typical residential area in Beijing, China. *Bulletin of Environmental contamination and toxicology*. 94:232-239.
146. Cao JJ, Shen ZX, Chow JC, Watson JG, Lee SC, Tie XX, Ho KF, Wang GH, Han YM. (2012). Winter and summer PM_{2.5} chemical compositions in fourteen Chinese cities. *Air Waste Management Association*. 62: 1214-1226
147. Meena M., Singh M., Chandrawat U. and Rani A. (2016). Seasonal variation of selected metals in particulate matter at an industrial city Kota, India. *Aerosol and Air Quality Research*. 16: 990-999.
148. Valavanidis A., Fiotakis K., Vlahogianni T., Bakeas E., Triantafillaki S., Paraskevopoulou V. and Dassenakis M. (2006). Characterization of atmospheric particulates, particle-bound transition metals and polycyclic aromatic hydrocarbons of urban air in the centre of Athens (Greece). *Chemosphere*. 2006, 65, 760-768.

- 149.- Cong Z., Kang S., Dong S., Liu X., Qin D. (2010). Elemental and individual particle analysis of atmospheric aerosols from high Himalayas. *Environmental Monitoring and Assessment*. 160:323–335.
- 150.- Pipal A., Kulshrestha A., Taneja A. (2011). Characterization and morphological analysis of airborne PM_{2.5} and PM₁₀ in Agra located in north central India. *Atmospheric Environment*. 45:3621–3630.
- 151.- Satsangi P., Yadav S. (2014). Characterization of PM_{2.5} by X-ray diffraction and scanning electron microscopy-energy dispersive spectrometer: its relation with different pollution sources. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 11. 217-232.
152. Li W. and Shao L. (2009). Observation of nitrate coatings on atmospheric mineral dust particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 9, 1863-1871.
- 153.- Ryoji. H. and Holmen B. (2002). Airborne respirable silica near a Sand and Gravel facility in Central California: XRD and elemental analysis to distinguish source and background quartz. *Environmental Science and Technology*. 36, 4956-4961.
- 154.- Puledda S., Paoletti L., Ferdinandi M. (1999). Airborne quartz concentration in an urban site. *Environmental Pollution*. 104-441.
- 155.- International Agency for Research on Cancer. (IARC). (1997). Silica and some silicates, coal dust and para-aramid fibrils. *Monographs* 60: Lyon, France.
- 156.- Santiago C., Martínez C., Sánchez P., Chiapa R., Palacios R. (2000). Informe final de la Cartografía Geológico - Minera Escala 1:250 000, Carta Monterrey Clave G14–7, Estados de Coahuila, Nuevo León y Zacatecas. 69-90.
- 157.- Buseck P., Jacob D., Pósfai M., Li J., Anderson J. (2000). Minerals in the air: an environmental perspective. *International Geology Review*. 7:577–594
158. Saitoh K., Sera K., Shirai T. (2008). Characterization of atmospheric aerosol particles in a mountainous region in northern Japan. *Atmospheric Research*. 89:324-329.
159. Adamo P., Giordano S., Naumo D. and Bargagli R. (2008). Geochemical properties of airborne particulate matter (PM₁₀) collected by automatic device and biomonitors in a Mediterranean urban environment. *Atmospheric Environment*. 42: 346-357.
160. Li W., Shao L., Shi Z., Li J. and Yang S. (2008). Physical and chemical characteristics of individual mineral particles in an urban fog episode. *Environmental Science*. 29, 253-258.
161. Breed, C.A., Arocena, J.M., Sutherland, D. (2002). Possible sources of PM₁₀ in Prince George (Canada) as revealed by morphology and in situ chemical composition of particulate. *Atmospheric Environment*. 36, 1721e1731.
162. Dongarra G., Manno E., Varrica D., Lombardoa M. and Vultaggiob M. (2010). Study on ambient concentrations of PM₁₀, PM_{10-2.5}, PM_{2.5} and gaseous pollutants. Trace elements and chemical speciation of atmospheric particulates. *Atmospheric Environment*. 44:5244-5257.
163. Gianini M., Gehrig R., Fischer A., Ulrich A., Wichser A., and Hueglin C. (2012). Chemical composition of PM₁₀ in Switzerland: an analysis for 2008/2009 and changes since 1998/1999. *Atmospheric Environment*. 54: 97-106.

164. Rodríguez I., Gali S., Marcos C. (2009). Atmospheric inorganic aerosol of a non-industrial city in the center of an industrial region of the North of Spain, and its possible influence on the climate on a regional scale. *Environmental Geology*. 56:1551–1561.
165. Slezakova K., Pires J., Pereira M., Martins F., Alvin-Ferraz M. (2008). Influence of traffic emissions on the composition of atmospheric particles of different sizes-Part 2: SEM-EDS characterization. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 60:221–236.
166. Campos R.A. (2005). Caracterización de partículas contenidas en el polvo atmosférico en el entorno de la zona industrial de San Luis Potosí. Tesis de Maestría en Ingeniería de Materiales. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.
- 167.- Gasca J. (2007). Caracterización por SEM-EDS de aeropartículas antrópicas de la fracción respirable en la Ciudad de Querétaro y su relación con fuentes contaminantes. Tesis de Maestría en Facultad de Química. Universidad Autónoma de Querétaro, México.
- 168.- Labrada D. (2006). Caracterización de partículas de polvo atmosférico de la Zona Metropolitana del Valle de México. Tesis de Maestría en Ingeniería de Materiales. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.
- 169.- Duarte A. (2010). Caracterización de partículas de polvo atmosférico de Barcelona y su relación con fuentes naturales y antropogénicas. Tesis de Maestría en ingeniería de Minerales. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.
- 170.- Khan M., Shirasuna Y., Hirano K., Masunaga S. (2010). Characterization of PM_{2.5}, PM_{2.5-10} and PM < 10 in ambient air, Yokohama, Japan. *Atmospheric Research*. 96,159-172.
171. Mkoma S., Da Roucha G., Regis A., Domingos J., Santos J., De Andrade S., Carvalho L. and De Andrade J. (2014). Major ions in PM_{2.5} and PM₁₀ released from buses: The use of diesel/biodiesel fuels under real conditions. *Fuel*. 115:109-117.
- 172.- Yang K., Swami K. and Husain L. (2002). Determination of trace metals in atmospheric aerosols with a heavy matrix of cellulose by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B. Atomic Spectroscopy*. 57: 73-84.
- 173.- Ouyang W., Guo B., Cai G., Li Q., Han S., Liu B., Liu X. (2015). The washing effect of precipitation on particulate matter and the pollution dynamics of rainwater in downtown Beijing. *Science of the Total Environment*. 505: 306–314.
174. Atzei D. and Rossi A. (2004). Quantitative surface analysis of urban airborne particles by X-ray photoelectron spectroscopy. *Annali di Chimica*. 94: 123-133.
175. Gilham R., Spencer S., Butterfield D., Seah M. and Quincey P. (2008). On the applicability of XPS for quantitative total organic and elemental carbon analysis of airborne particulate matter. *Atmospheric Environment*. 42: 3888-3891.
176. Yadav S. and Satsangi, P. (2013). Characterization of particulate matter and its related metal toxicity in an urban location in South West India. *Environmental Monitoring and Assessment*. 185, 7365–7379.
177. Zajusz-Zubek E., Mainka A., Korban Z. and Pastuszka J. (2015). Evaluation of highly mobile fraction of trace elements in PM₁₀ collected in Upper Silesia (Poland): preliminary results. *Atmospheric Pollution Research*. 6: 961–968.

178. Xu P., Xu J., He M., Song L., Chen D., Guo G. and Dai, H. (2016). Morphology and chemical characteristics of micro- and nano-particles in the haze in Beijing studied by XPS and TEM/EDX. *Sciences of the Total Environment*. 565: 827–832.
- 179.- Song J., Peng P. and Huang W. (2005). Characterization of humic acid like materials isolated from the humin fraction of a topsoil. *Soil Science*.170:599–611.
- 180.- Bonn B., and Lawrence M. (2005). Influence of biogenic secondary organic aerosol formation approaches on atmospheric chemistry. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 51:235–270.
- 181- Seco R., Penuelas J., and Filella I. (2007). Short-Chain oxygenated VOCs: Emission and uptake by plants and atmospheric sources, sinks, and concentrations. *Atmospheric Environment*. 41:2477–2499.
182. Kroll J. and Seinfeld J. (2008). Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment*. 42: 3593-3624.
- 183.- Chethan G. and VanderWal R. (2013). Physical and chemical characterization of SIDI engine particulates. *Combustion and Flame*. 160: 2517-2528.
184. Mustafi N., Raine R. and James B. (2010). Characterization of exhaust particulates from a dual fuel engine by TGA, XPS, and Raman techniques. *Aerosol Science and Technology*. 44: 954-963.
185. Müller J., Su D., Wild U., Schläögl R. (2007). Bulk and surface structural investigations of diesel engine soot and carbon black. *Chemical Physics*. 9: 4018-4025.
- 186.- Querol X., T. Moreno A., Karanasiou C. Reche A., Alastuey M. Viana O., Font J., Gil E. de Miguel and M. Capdevila. (2012). Variability of levels and composition of PM₁₀ and PM_{2.5} in the Barcelona metro system. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 12, 5055–5076.
187. Zhang L., Su D., Zhong M. (2015). The effect of functional forms of nitrogen on fuel NO_x emissions. *Environmental Monitoring and Assessment*. 187: 4195-4202.
188. Cloutis E., Szymanski P., Applin D., Goltz D. (2016). Identification and discrimination of polycyclic aromatic hydrocarbons using Raman spectroscopy. *Icarus*. 274, 211-230.
189. Zhu Y., Olson N., Beebe T. (2001). Surface chemical characterization of 2.5-um particulates (PM_{2.5}) from air pollution in Salt Lake City using TOF-SIMS, XPS, and FTIR. *Environmental Science and Technology*. 35, 3113-3121.
190. Singh A., Srivastava M., Singh M., Srivastava A., Kumar S., Tiwari S., Singh B., Bisht D.S., Tiwari S. (2014). Characterization of atmospheric aerosol by SEM-EDX and ion-chromatography techniques for Eastern Indo-Gangetic Plain location, Varanasi, India. *International Journal of Advanced Earth Science and Engineering*. 3: 41–51.
191. United States Environment Protection Agency (USEPA). (2008). Integrated Review Plan for the National Ambient air Quality Standards for Particulate Matter. EPA 452/R-08-004. Research Triangle Park, North Carolina.

192. Cheng W., Weng L., Li Y., Lau A., Chan C., Chan M. (2013). Surface chemical composition of size-fractionated urban Walkway Aerosols determined by X-ray photoelectron spectroscopy. *Aerosol Science and Technology*. 47:10, 1118-1124.
193. Ahlers, F., Bubert, H., Steuernagel, S., Wiermann, R.. (2000). The nature of oxygen in sporopollenin from the pollen of *Typha angustifolia* L. *Z. Naturforsch. C*. 55, 129–136.
194. Domínguez, E., Mercado, J.A., Quesada, M.A., Heredia, A., 1999. Pollen sporopollenin: Degradation and structural elucidation. *Sexual Plant Reproduction*. 12, 171–178. doi:10.1007/s004970050189.
195. Dario M. and Bachiorrini A. (1998). Interaction of some pollutant oxides on durability of silicon carbide as a material for diesel vehicle filters. *Journal of Materials Sciences*. 33:139-145
196. Kendall M., Hutton B., Tetley T., Nieuwenhuijsen M., Wigzell E., Jones F. (2001). Investigation of fine particle surfaces and lung lining fluid interactions using XPS. *Applied Surface Science*. 178:27-36.
197. Hoek G., Mennen M., Allen G., Hofsschreuder P., Meulen T. (1996). Concentration of acidic air pollutants in the Netherlands. *Atmospheric Environment*. 30: 3141-3150.
198. Lee H., Kang C., Kang B. Kim H. (1999). Seasonal variations of acidic air pollutants in Seoul, South Korea. *Atmospheric Environment*. 33:3143-3152.
199. Pope C., Burnett R., Thun M., Calle E., Krewski D., Ito K., Thurston G. (2002). Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Journal of the American Medical Association*. 287, 1132-1141.
200. Querol X., Alastuey A., Viana M., Rodríguez S., Artinano B., Salvador P., García do Santos, S., Fernández, R., Ruiz, C.R., De la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Menendez, M., Gil, J. (2004). Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in Spain. *Aerosol Science*. 35, 1151-1172.
201. Peng D., Bell M., Geyh A., McDermott A., Zeger S., Samet J. and Dominici F. (2009). Emergency admissions for cardiovascular and respiratory diseases and the chemical composition of fine particle air pollution. *Environmental Health Perspectives*. 117: 957-963.
202. Aragón Piña, A., Campos A., Leyva R., Hernández M., Miranda-Ortiz, N., Luszczewki-Kundra A. (2006). Ambient. Influence of industrial emissions on the atmospheric aerosol of San Luis Potosi, Mexico. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 22, 5-19.
203. McGovern F., Nunes M., Raes F., González-Jorge H. (2002). Marine and anthropogenic aerosols at Punta Del Hidalgo, Tenerife, and the aerosol nitrate number paradox. *Journal of Geophysical Research*. 107, 4766-4776.
204. Teri L. and Ronald W. (2004). Identification of possible sources of particulate matter in the personal clouds using SEM-EDX. *Atmospheric Environment*. 38, 5305-5310.
205. Teri L. and Ronald W. (2001). Individual particles analysis of indoor, outdoor and community samples from the 1998 Baltimore particulate matter study. *Atmospheric Environment*. 35, 3935-3946.

206. Cámara de la Industria de Transformación de Nuevo León, CAINTRA. (2009). Fabricación de productos a base de minerales no metálicos (Nuevo León. México).
207. Moroni B., Cappelletti D., Marmottini F., Scardazza F., Ferrero L., Bolzacchini E. (2012). Integrated single particle-bulk chemical approach for the characterization of local and long range sources of particulate pollutants. *Atmospheric Environment*. 50, 267–277.
208. Pietrodangelo A., Pareti S., Perrino C. (2014). Improved identification of transition metals in airborne aerosols by SEM–EDX combined backscattered and secondary electron microanalysis. *Environmental Sciences and Pollution Research*. 21, 4023–4031.
209. Zarazúa G., Tejeda S., Ávila P., Carapia L., Carreño C., Balcázar M. (2011). Metal content and elemental composition of particles in cohesive sediments of the Lerma River, Mexico. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 27, 181–190.
210. Schauer J., Lough G., Shafer M., Christensen W., DeMinter J., Parj J. (2006). Characterization of metals emitted from motor vehicles Health Effects Institute. Research report number 133. March.
211. Adachi K. and Tainocho T. (2004). Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environment International*. 30, 1009 – 1017.
212. Di Marco W., Elizalde G., Faid Y., Pravata R., Rojas E. (2006). Cátedra de industrias y servicios, industria de la pintura. Universidad Nacional de Cuyo.
213. Moffet R., Desyaterik Y., Hopkins R., Tivanski A., Gilles M., Wang Y., Shutthanandan V., Molina L., González R., Johnson K., Mugica V., Molina M., Laskin A., Prader K. (2008). Characterization of Aerosols Containing Zn, Pb, and Cl from an Industrial Region of Mexico City. *Environmentsl Sciences and Technology*. 2008, 42, 7091–7097.
214. Wittmaack, K., Wehnes, H., Heinzmann, U., & Agerer, R. (2005). An overview on bioaerosols viewed by scanning electron microscopy. *The Science of the Total Environment*. 346(1–3), 244–255.
215. Mico S., Tsaousi E., Deda A., Pomonis P. (2015). Characterization of airborne particles and source identification using SEM/EDS. *European Chemical Bulletin*. 4(4), 224-229.
216. Mkoma S., Rocha G, Da Silva J., De Andrade J. (2012). Characteristics of Low-Molecular Weight Carboxylic Acids in PM_{2.5} and PM₁₀ Ambient Aerosols From Tanzania. *Atmospheric Aerosols - Regional Characteristics - Chemistry and Physics*. *INTECH*. 203-220.
217. Vaitilingom M., Charbouillot T., Deguillaume L., Maisonobe R., Parazols M., Amato P. Sancelme M., Delort A. (2011). Atmospheric chemistry of carboxylic acids: microbial implication versus photochemistry. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 11, 8721–8733.
218. Su-Ching K., Ying T., Cheng-Hsien T., Ying H. (2011). Carboxylic acids in PM_{2.5} over Pinus morrissonicola forest and related photoreaction mechanisms identified via Raman spectroscopy. *Atmospheric Environment*. 45, 6741-6750.
219. Norra S., Hundt B., Stuben D., Kuang C., Liu C., Dietze V. Schultz E. (2007). Size, morphological and chemical characterization of aerosols polluting the Beijing atmosphere in january/February 2005. *Highway and Urban Environment*. 167-180.

220. Ro C., Oh K., Kim H., Chun Y., Osa0 J, Hoog J., Van Grieken R. (2001). Chemical speciation of individual atmospheric particles using low-Z electron probe X-ray microanalysis: characterizing “Asian dust” deposited with rainwater in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*. 35:4995–5005.
221. Li J, Po´sfai M, Hobbs PV, Buseck PR. (2003). Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 2. Compositions and aging of inorganic particles. *Journal of Geophysical Research Atmosphere*. 108, SAF 20/1–SAF 20/12.
222. Goodarzy F. (2006). Morphology and chemistry of fine particles emitted from a Canadian coal-fired power plant. *Fuel*. 85 (2006) 273–280.
223. Chang H., Chun C., Aksay I., Shih W. (1999). Conversion of fly ash into mesoporous aluminosilicate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 38:937–977.
224. Flores J., Aldape F., Díaz R., Hernández B., Garcia R. (1999). PIXE analysis of airborne particulate matter from Xalostoc, Mexico: winter to summer comparison. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 150, 444–449.
225. Willers S., Gerhardsson L., Lundh T. (2005). Environmental tobacco smoke (ETS) exposure in children with asthma—relation between lead and cadmium, and cotinine concentrations in urine. *Respiratory Medicine*. 99, 1521–1527.
226. European Monitoring and Evaluation Programme, EMEP. (2002). Transboundary Particulate Matter in Europe: Status Report 2002. Norwegian Institute for Air Research and Norwegian Meteorological Institute.
227. Du J., Cheng T., Zhang M., Chen J., He Q., Wang X., Zhang R., Tao J., Huang G., Li X., Zha S. (2012). Aerosol size spectra and particle formation events at urban Shanghai in Eastern China. *Aerosol and Air Quality Research*. 12, 1362–1372.
228. Mugica V.; Mauberta M., Torresa M., MJñoz J., Rico E. (2002). Temporal and spatial variations of metal content in TSP and PM10 in Mexico City during 1996 –1998. *Aerosol Science*. 33 (2002) 91–102.
229. Pineda L., Carvajal N., Campos R., Aragón P. (2014). Dispersion of atmospheric coarse particulate matter in the San Luis Potosí, Mexico, urban área. *Atmósfera*. 27(1), 5-19.
230. Johnson K., De Foy B., Zuberi B., Molina L., Molina M., Xie Y., Laskin A., Shutthanandan V. (2006). Aerosol composition and source apportionment in the Mexico City Metropolitan Area with PIXE/PESA/STIM and multivariate analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 6, 4591–4600.
231. Wu Y., Fang G., Lee W., Lee J., Chang C., Lee C. (2007). A review of atmospheric fine particulate matter and its associated trace metal pollutants in Asian countries during the period 1995–2005. *Journal of Hazardous Materials*. 143, 511–515.
232. Mbengue S., Alleman L.Y., Flament P. (2014). Size-distributed metallic elements in submicronic and ultrafine atmospheric particles from urban and industrial areas in northern France. *Atmospheric Research*. 135–136, 35–47.
233. Nemmar A., Al-salam S., Subramaniyan D., Yasin J., Yuvaraju P., Beegam S., Ali B. (2013). Influence of experimental type 1 diabetes on the pulmonary effects of diesel exhaust particles in mice. *Toxicology Letter*. 217, 170–176.

234. Hamra G., Guha N., Cohen A., Laden F., Raaschou-nielsen O., Samet J., Vineis P., Forastiere F., Saldiva P., Yorifuji T. (2014). Outdoor particulate matter exposure and lung cancer: systematic review and meta-analysis. *Environment Health Perspective*. 122, 906–911.
235. Tchounwou P., Yedjou C., Patlolla A., Sutton D. (2014). Heavy metals toxicity and the environment. *National Institutes of Health*. 101:133-164.
236. International Agency for Research on cancer (IARC). (2012). Agents classified by the IARC monographs. *IARC Monographs*. 1–104 (7), 1–25.
237. Querol X., Viana M., Moreno T., González A., Palláres M., Jiménez S. (2009). Niveles, composición y fuentes de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁ en España: Cantabria, Castilla León, Madrid y Melilla. Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, Instituto de Salud Carlos III, Universidad de Huelva, Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino S.D.G. de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial. 1-399.
238. Organización Mundial de la Salud (OMS). (2000). Air quality guidelines for Europe. *Environmental Pollution Research*. 3, 23.
239. Union European (UE), (2002). Report No 4/2012. Air quality in Europe - 2012 report. In: Transboundary Particulate Matter in Europe: Status Report. 2002 Publications Office of the European Union, Copenhagen, Luxembourg.
240. De Lurdes Dinis M. and Fiúza A. (2011). In: Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B.G. (Eds.), Exposure Assessment to Heavy Metals in the Environment: Measures to Eliminate or Reduce the Exposure to Critical Receptors BT - Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development: Risk Assessment and Prevention Strategies. Springer, Netherlands, Dordrecht, pp. 27–50.
241. Maher B., Ahmed I., Karloukovski V., MacLaren D., Foulds P., Allsop D., Mann D., Torres-Jardón R., Calderon-Garciduenas L. (2016). Magnetite pollution nanoparticles in the human brain. *Proceedings of the National Academic of Sciences*. 113, 10797–10801.
242. Manoli E., Voutsas D., Samara, C. (2002). Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*. 36, 949–961.
243. Nagar J., Akolkar A., Kumar R. (2014). A review on airborne particulate matter and its sources. In: *Chemical Composition and Impact on Human Respiratory System*. 5. pp. 447–463.
244. Minguillón M., Cirach M., Hoek G., Brunekreef B., Tsai M., de Hoogh K., Jedynska A., Kooter I., Nieuwenhuijsen M., Querol X. (2014). Spatial variability of trace elements and sources for improved exposure assessment in Barcelona. *Atmospheric Environment*. 89, 268–281.
245. Mooibroek D., Schaap M., Weijers E., Hoogerbrugge R. (2011). Source apportionment and spatial variability of PM_{2.5} using measurements at five sites in the Netherlands. *Atmospheric Environment*. 45, 4180–4191.
246. Song X., Shao L., Yang S., Song R., Sun L., Cen S. (2015). Trace elements pollution and toxicity of airborne PM₁₀ in a coal industrial city. *Atmospheric Pollution Research*. 6, 469–475.

247. Hedberg E., Gidhagen L., Johansson C. (2005). Source contributions to PM₁₀ and arsenic concentrations in Central Chile using positive matrix factorization. *Atmospheric Environment*. 39, 549–561.
248. Han I., Mihalic J., Ramos-Bonilla J., Rule A., Polyak L., Peng R., Geyh A., Breyse P. (2012). Assessment of heterogeneity of metal composition of fine particulate matter collected from eight U.S. counties using principal component analysis. *Journal of the Air and Waste Management Association*. 62, 773–782.
249. Pereira P., Lopes W., Carvalho L., Da Rocha G., De Carvalho B., Loyola J., Quiterio S., Escaleira V., Arbilla G., De Andrade J. (2007). Atmospheric concentrations and dry deposition fluxes of particulate trace metals in Salvador, Bahia, Brazil. *Atmospheric Environment*. 41, 7837–7850.
250. Milbengue S., Alleman L., Flament P. (2017). Metal-bearing fine particles sources in a Coastal industrialized environment. *Atmospheric Research*. 183:202-211.
251. Choi J., Heo J., Ban S., Yi S., Zoh K. (2013). Source apportionment of PM_{2.5} at the coastal area in Korea. *Science of the Total Environment*. 447, 370–380.
252. Wang F., Chen Y., Meng X., Fu J., Wang B. (2016). The contribution of anthropogenic sources to the aerosols over East China Sea. *Atmospheric Environment*. 127, 22–33.
253. Enamorado-Báez S, Gómez-Guzmán J, Chamizo E., Abril J. (2015). Levels of 25 trace elements in high-volume air filter samples from Seville (2001–2002): sources, enrichment factors and temporal variations. *Atmospheric Research*. 155, 118–129.
254. Ware G. (2006). Reviews of environmental contamination and toxicology: continuation of residue reviews. In: *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer, New York.
255. United States Environment Protection Agency (USEPA). (1998). Locating and Estimating Air Emissions From Sources of Lead and Lead Compounds. NC Off. Air Qual. Plan. Stand, Research Triangle Park.
256. Lim J., Lee J., Moon J., Chung Y., Kim K. (2010). Airborne PM₁₀ and metals from multifarious sources in an industrial complex area. *Atmospheric Research*. 96, 53–64.
257. Ragosta M., Caggiano R., Macchiato M., Sabia S., Trippetta S. (2008). Trace elements in daily collected aerosol: level characterization and source identification in a four-year study. *Atmospheric Research*. 89, 206–217.
258. Osornio A., Bonner J., Alfaro E., Martinez L., Garcia C., Ponce-de-Leon, Rosales S., Miranda J., Rosas I. (2003). Proinflammatory and cytotoxic effects of Mexico City air pollution particulate matter in vitro are dependent on particle size and composition. *Environmental Health Perspective*. 111, 1289–1293.
259. Thorpe A., Harrison R. (2008). Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Science of the Total Environment*. 400, 270–282.
260. Sternbeck J., Sjodin A., Andréasson K. (2002). Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*. 36, 4735–4744.

261. Samara C. and Voutsas D. (2005). Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment. *Chemosphere*. 59, 1197–1206.
262. Ahmed E., Kim K., Kim J., Park J., Chambers S., Feng X., Sohn J., Jeon E. (2016). Pollution of airborne metallic species in Seoul, Korea from 1998 to 2010. *Atmospheric Environment*. 124, 85–94.
263. Loyola J., Arbillia G., Quiterio S., Escalera V., Bellido A. (2009). Concentration of airborne trace metals in a bus station with a high heavy-duty diesel fraction. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 20, 1343–1350.
264. Johansson C., Norman M., Burman L. (2009). Road traffic emission factors for heavy metals. *Atmospheric Environment*. 43, 4681–4688.
265. Zhang M. and Wang H. (2009). Concentrations and chemical forms of potentially toxic metals in road-deposited sediments from different zones of Hangzhou, China. *Journal of the Environmental Science*. 21, 625–631.
266. Rajšić S., Mijić Z., Tasić M., Radenković M., Joksić J. (2008). Evaluation of the levels and sources of trace elements in urban particulate matter. *Environmental Chemistry Letters*. 6, 95–100.
267. Dai S., Wang X., Seredin V., Hower J., Ward C., O'Keefe J., Huang W., Li T., Li X., Liu H., Xue W., Zhao L. (2012). Petrology, mineralogy, and geochemistry of the Ge-rich coal from the Wulantuga Ge ore deposit, Inner Mongolia, China: New data and genetic implications. *International Journal of Coal Geology*. 90–91, 72–99.
268. Lough G., Schauer J., Park J., Shafer M., DeMinter J., Weinstein J. (2005). Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. *Environmental Science and Technology*. 39, 826–836.
269. Park K., and Dam H. (2010). Characterization of metal aerosols in PM₁₀ from urban, industrial, and Asian dust sources. *Environmental Monitoring and Assessment*. 160, 289–300.
270. Satsangi P., Yadav S., Pipal A., Kumbhar N. (2014). Characteristic of trace metals in fine (PM_{2.5}) and inhalable (PM₁₀) particles and its health risk assessment along with in-silico approach in indoor environment of India. *Atmospheric Environment*. 92, 384–393.
271. Alleman L., Lamaison L., Perdrix E., Robache A., Galloo J. (2010). PM₁₀ metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone. *Atmospheric Research*. 96, 612–625.
272. Carter J., Ghio A., Samet J., Devlin R. (1997). Cytokine production by human airway epithelial cells after exposure to an air pollution particle is metal-dependent. *Toxicology and applied Pharmacology*. 146, 180–188.
273. Jimenez L., Thompson J., Brown D., Rahman I., Antonicelli F., Duffin R. (2000). Activation of Nf-kappa by PM₁₀ occurs via an iron mediated mechanism in the absence of kaappaB degradation. *Toxicology and applied Pharmacology*. 166, 101–110.
274. Marcazzan G., Valli G., Vecchi R. (2002). Factors influencing mass concentration and chemical composition of the aerosols during a PM high pollution episode. *Science of the Total Environment*. 298, 65–79.

275. Tian H., Lu L., Cheng K., Hao J., Zhao D., Wang Y., Jia W. Qiu P. (2012). Anthropogenic atmospheric nickel emissions and its distribution characteristics in China. *Science of the Total Environment*. 417–418, 148–157.
276. Luo X., M. Ip C., Li W., Tao S., Li D. (2014). Spatial-temporal variations, sources, and transport of airborne inhalable metals (PM₁₀) in urban and rural areas of northern China. *Atmospheric chemistry and Physics Discussions*. 14, 13133-13165.
277. United States Environment Protection Agency (USEPA). (2009b). AP42, Fifth edition compilation of air pollutant emission factors, volume 1: Stationary point and area sources. EPA, Washington, DC, EPA/AP42/C01S04.
278. Mamur A., Unal A., Mulholland J., Russel A. (2005). Optimization-based source apportionment of PM_{2.5} incorporating gas-to particle ratios. *Environmental Science and Technology*. 39, 3245-3254.

APÉNDICES

APÉNDICE A

A. Espectros de baja resolución XPS de las muestras obtenidas en las estaciones La Pastora, San Nicolás y Obispado durante el verano

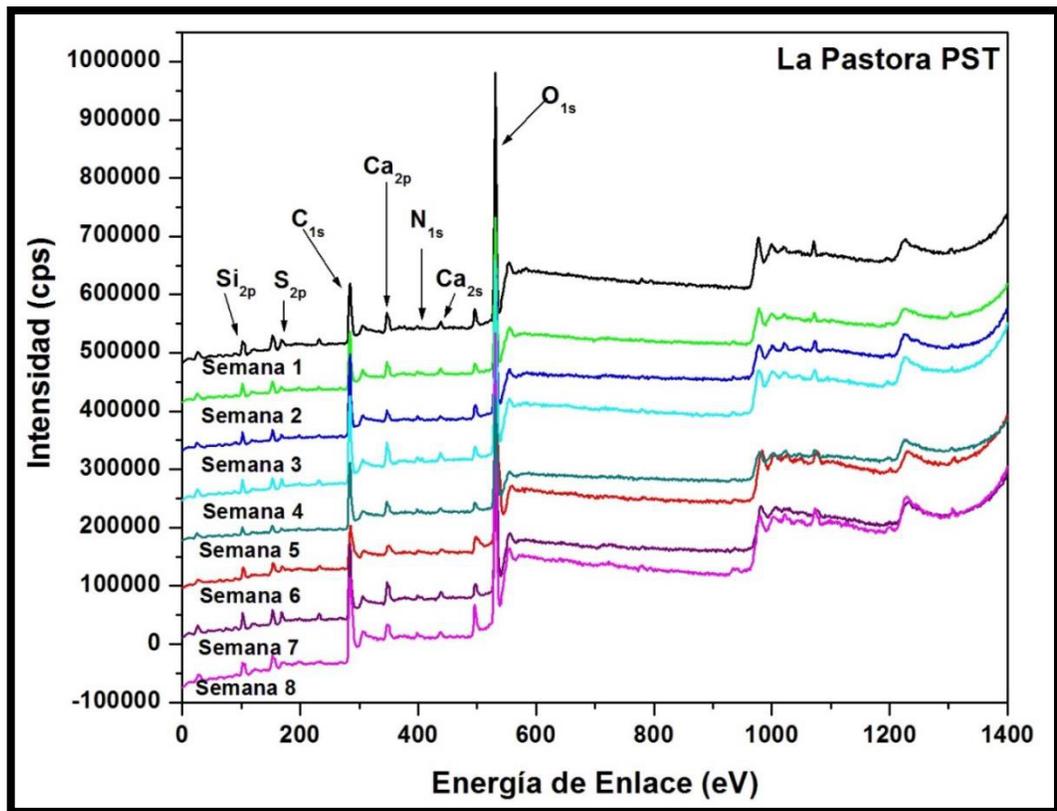


Figura A 1. Espectros de baja resolución (survey) de las muestras obtenidas en la estación La Pastora durante el verano.

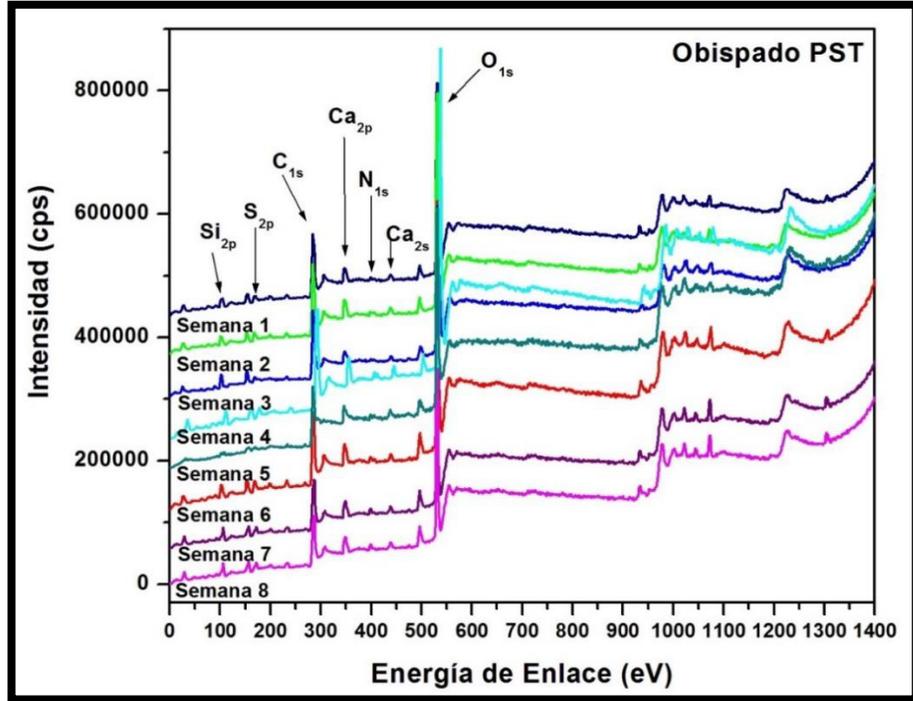


Figura A 2. Espectros de baja resolución (survey) de las muestras obtenidas en la estación Obispado PST durante el verano.

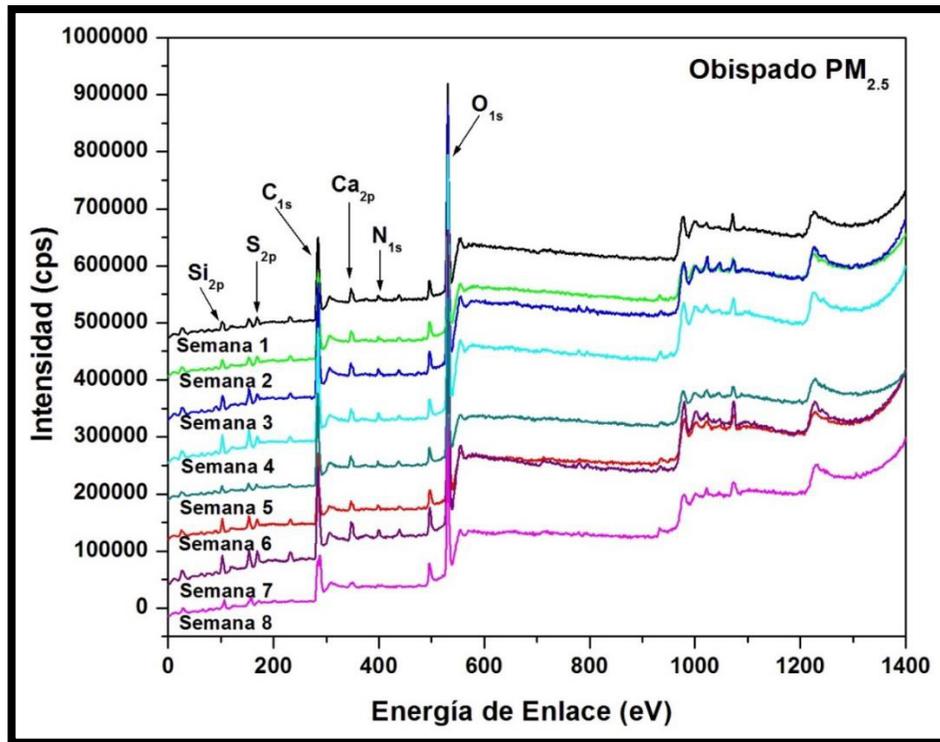


Figura A 3. Espectros de baja resolución (survey) de las muestras obtenidas en la estación Obispado PM_{2.5} durante el verano.

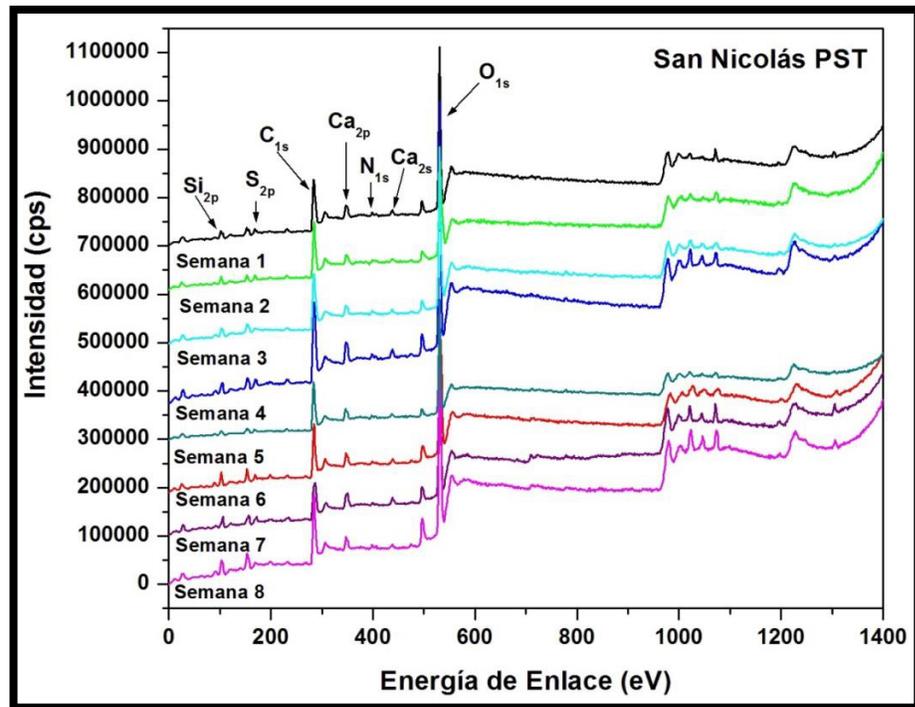


Figura A 4. Espectros de baja resolución (survey) de las muestras obtenidas en la estación San Nicolás durante el verano.

APÉNDICE B

B. Espectros de alta resolución de las señales de C_{1s} para las estaciones La Pastora, San Nicolás y Obispado durante el verano

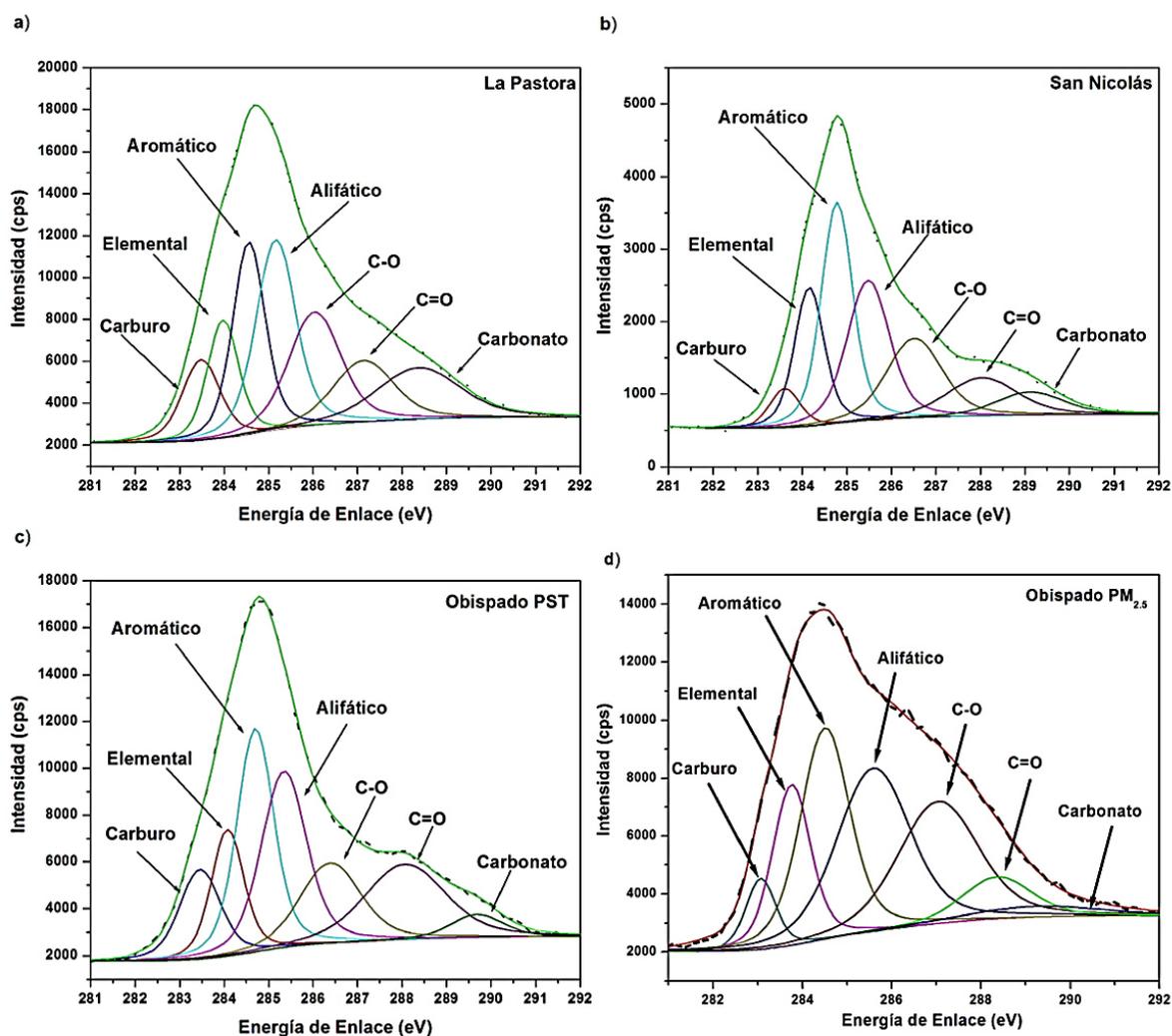


Figura A 5. Espectros de alta resolución de la señal del C_{1s} correspondientes a las muestras de a) La Pastora b) San Nicolás c) Obispado PST y d) Obispado $PM_{2.5}$ durante el verano.

APÉNDICE C

C. Espectros de alta resolución de las señales de S_{2p} y N_{1s} para las estaciones La Pastora, San Nicolás y Obispado durante el verano.

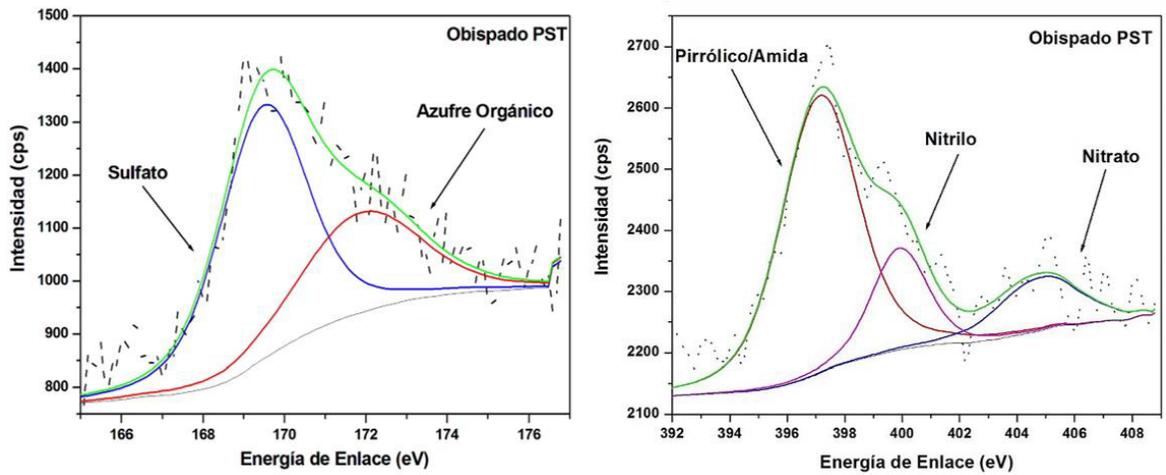


Figura A 6. Espectros de alta resolución de las señales del S_{2p} y N_{1s} de las muestras del Obispado PST (verano)

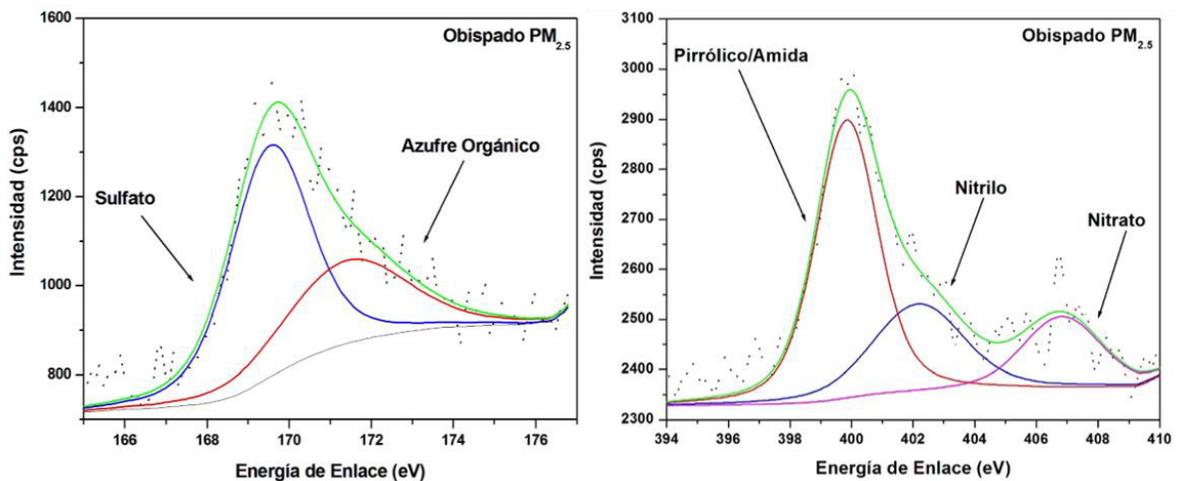


Figura A 7. Espectros de alta resolución de las señales del S_{2p} y N_{1s} de las muestras del Obispado $PM_{2.5}$ (verano)

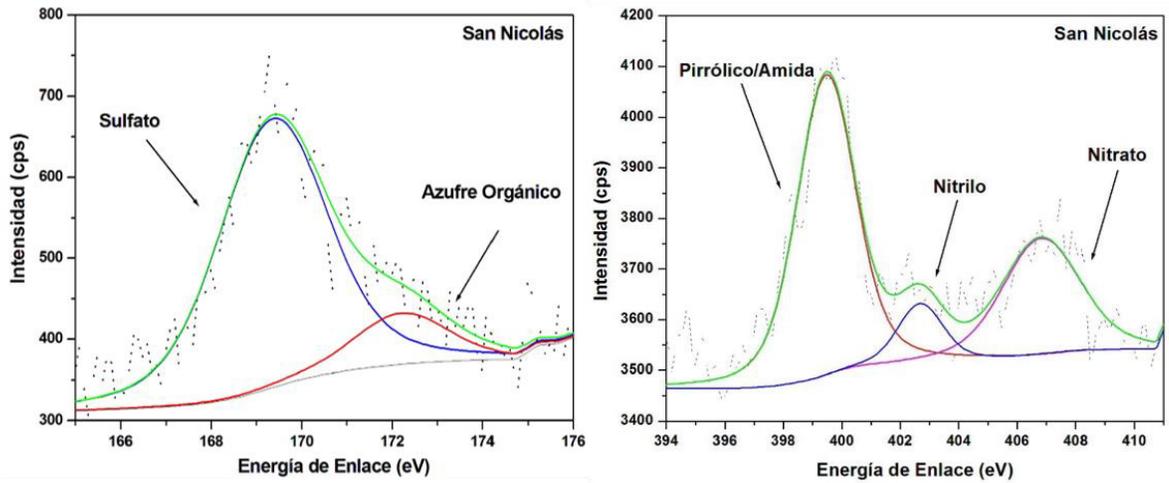


Figura A 8. Espectros de alta resolución de las señales del S_{2p} y N_{1s} de las muestras de San Nicolás (verano)

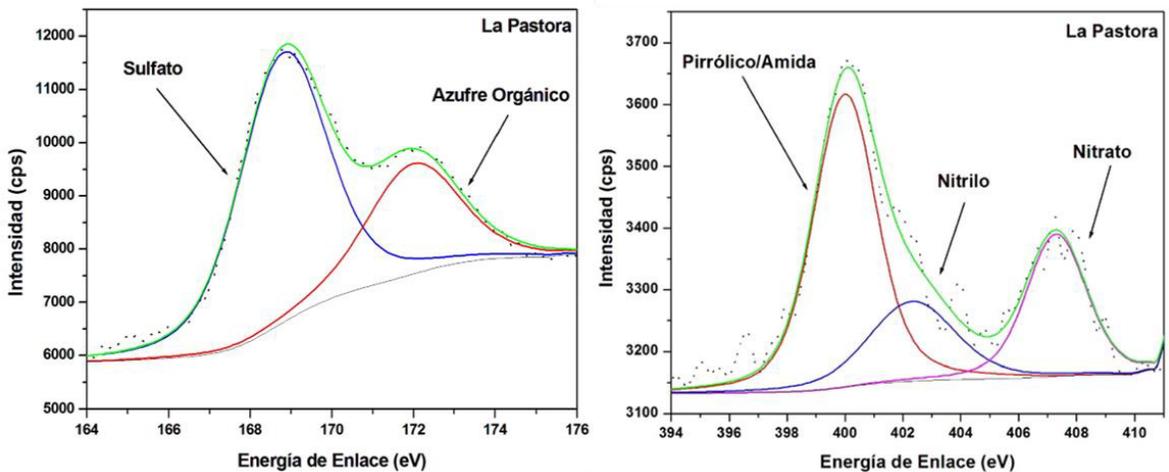


Figura A 9. Espectros de alta resolución de las señales del S_{2p} y N_{1s} de las muestras de La Pastora (verano)

APÉNDICE D

D. Espectros de alta resolución de las señales del Ca_{2p} para las estaciones La Pastora, San Nicolás y Obispado durante el verano.

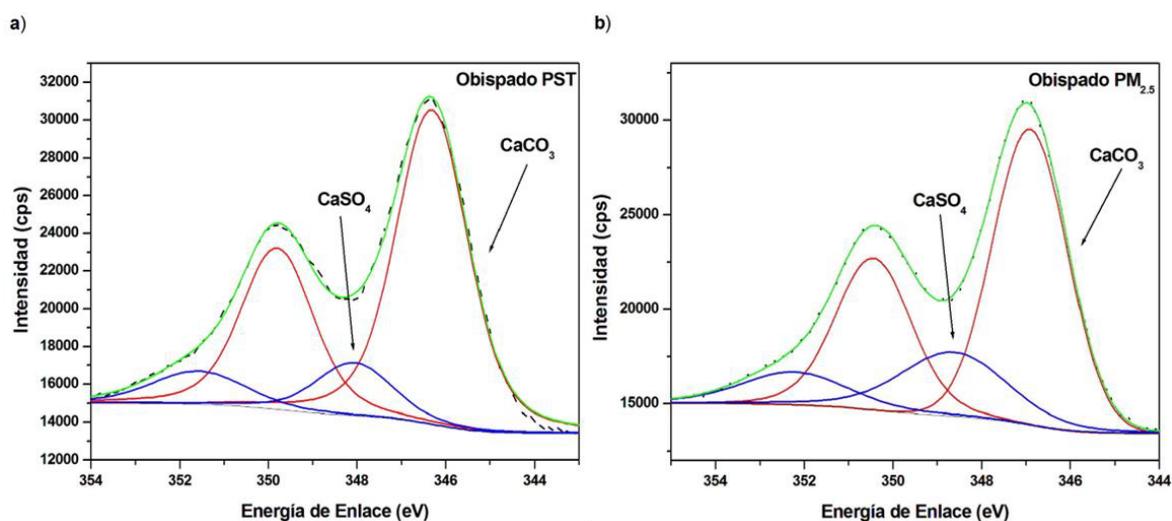


Figura A 10. Espectro de alta resolución de la señal del Ca_{2p} correspondiente a muestras del Obispado a) PST y b) $\text{PM}_{2.5}$ (verano).

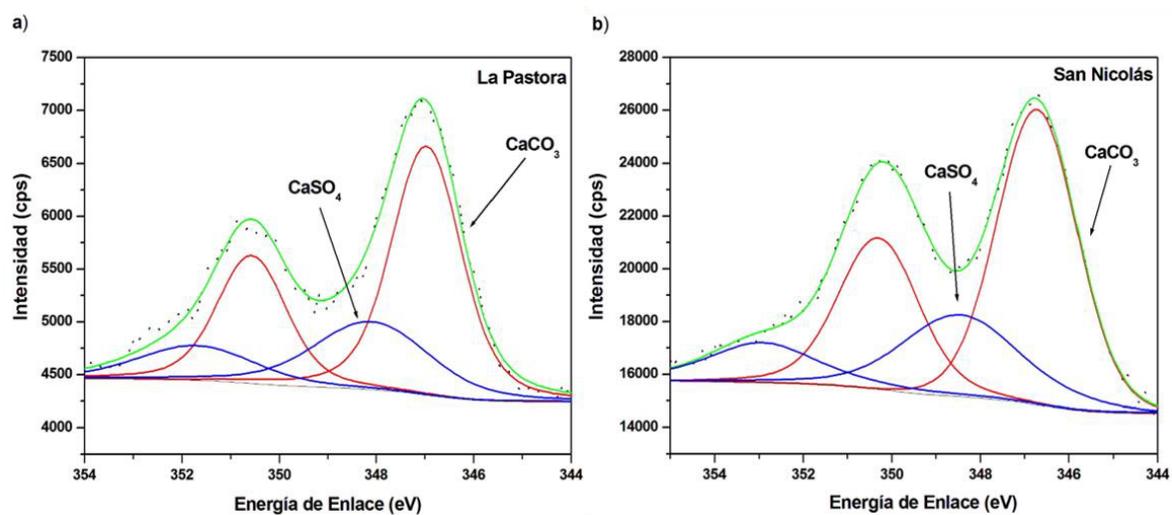


Figura A 11. Espectro de alta resolución de la señal del Ca_{2p} correspondiente a muestras de a) La Pastora y b) San Nicolás (verano)

APÉNDICE E

E. Espectros de baja resolución XPS de las muestras obtenidas en las estaciones La Pastora, San Nicolás y Obispado durante el invierno

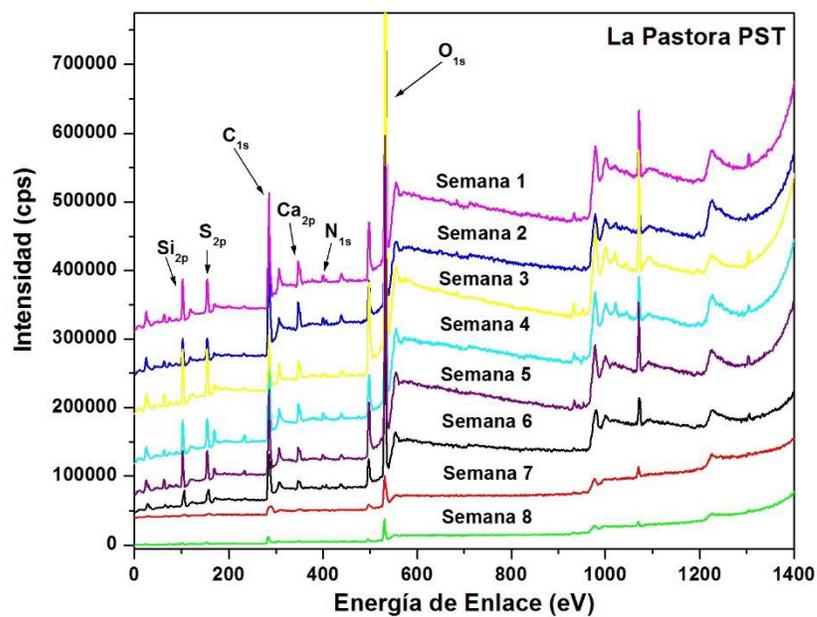


Figura A 12. Espectros de baja resolución (survey) de las muestras obtenidas en La Pastora durante el invierno.

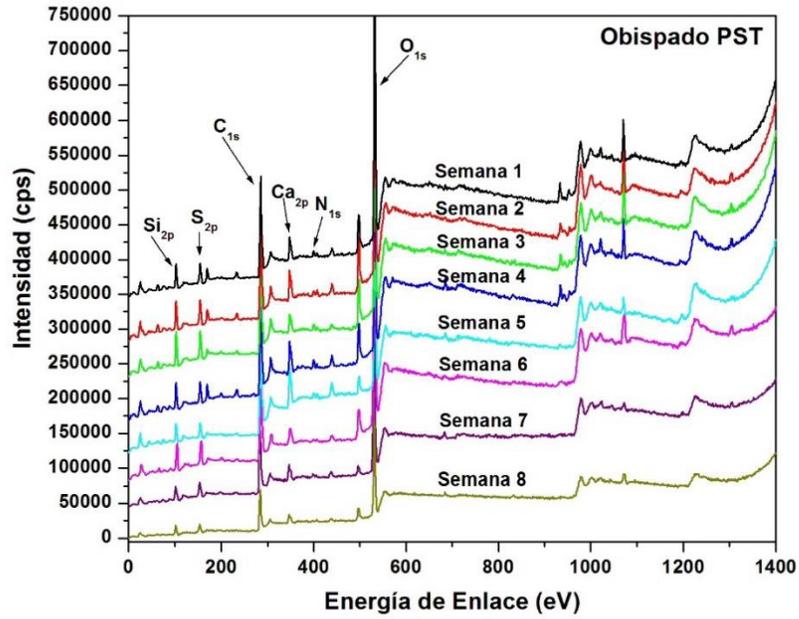


Figura A 13. Espectros de baja resolución (survey) de las muestras obtenidas en el Obispado PST durante el invierno.

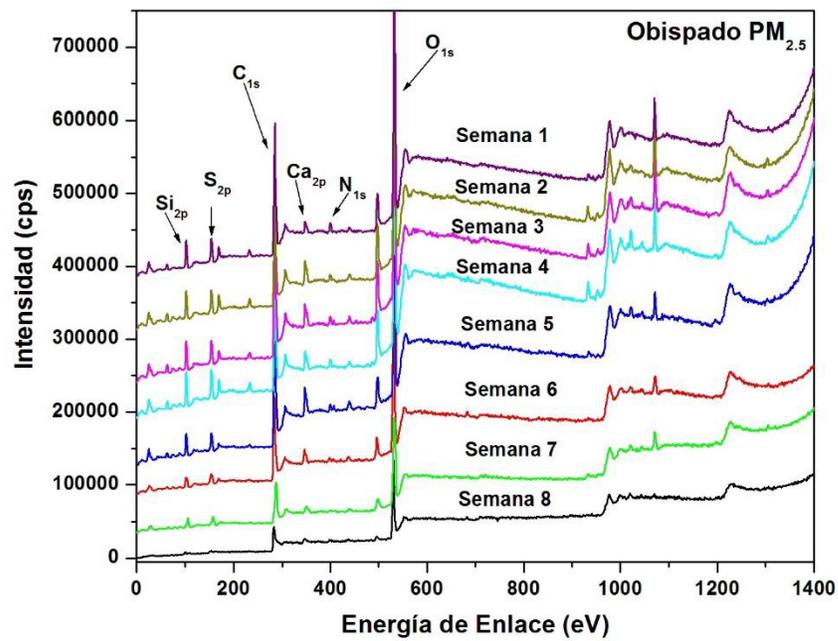


Figura A 14. Espectros de baja resolución (survey) de las muestras obtenidas en el Obispado PM_{2.5} durante el invierno.

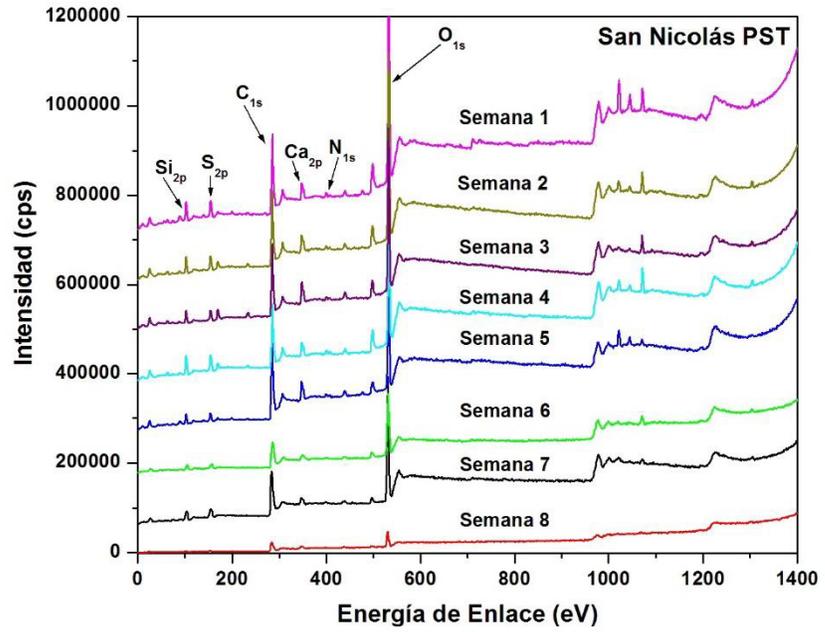


Figura A 15. Espectros de baja resolución (survey) de las muestras obtenidas en San Nicolás durante el invierno.

APÉNDICE F

F. Espectros de alta resolución de la señal del C_{1s} para las estaciones La Pastora, San Nicolás y Obispado durante el invierno

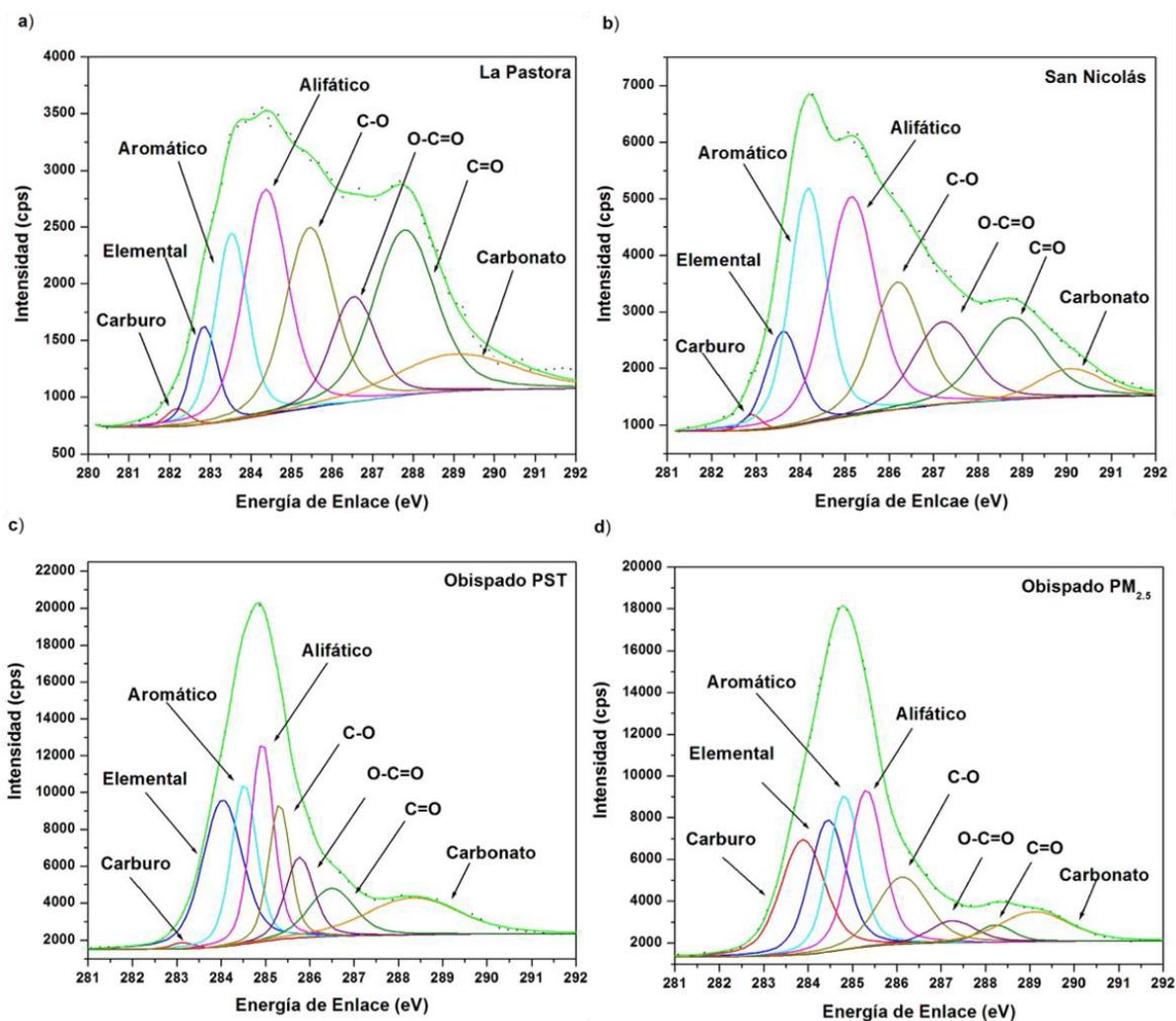


Figura A 16. Espectros de alta resolución de la señal del C_{1s} de las muestras obtenidas en a) La Pastora b) San Nicolás c) Obispado PST y d) Obispado $PM_{2.5}$ durante el invierno.

APÉNDICE G

G. Espectros de alta resolución de las señales de S_{2p} y N_{1s} para las estaciones La Pastora, San Nicolás y Obispado durante el invierno.

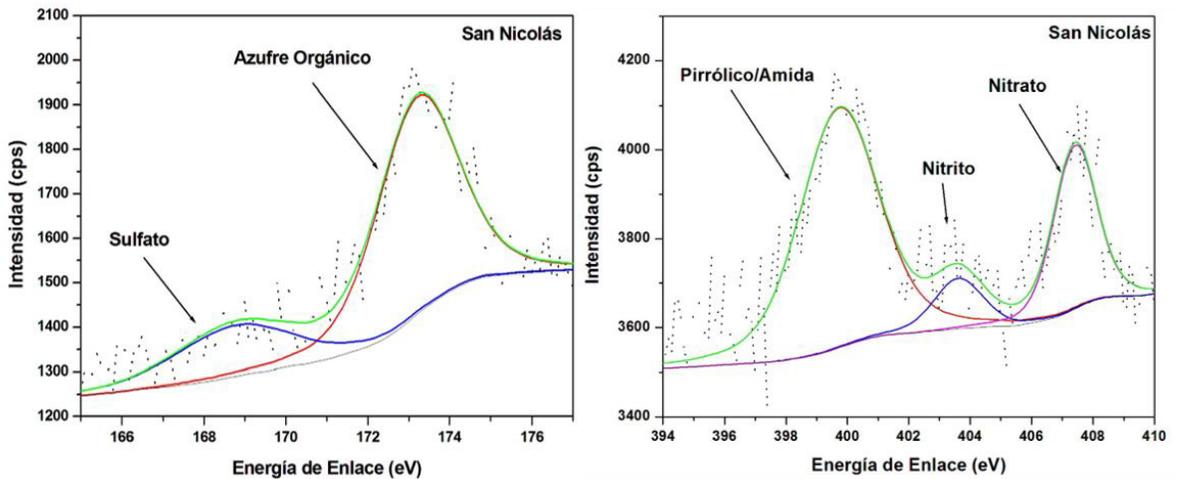


Figura A 17. Espectros de alta resolución de las señales del S_{2p} y N_{1s} de las muestras obtenidas en San Nicolás durante el invierno.

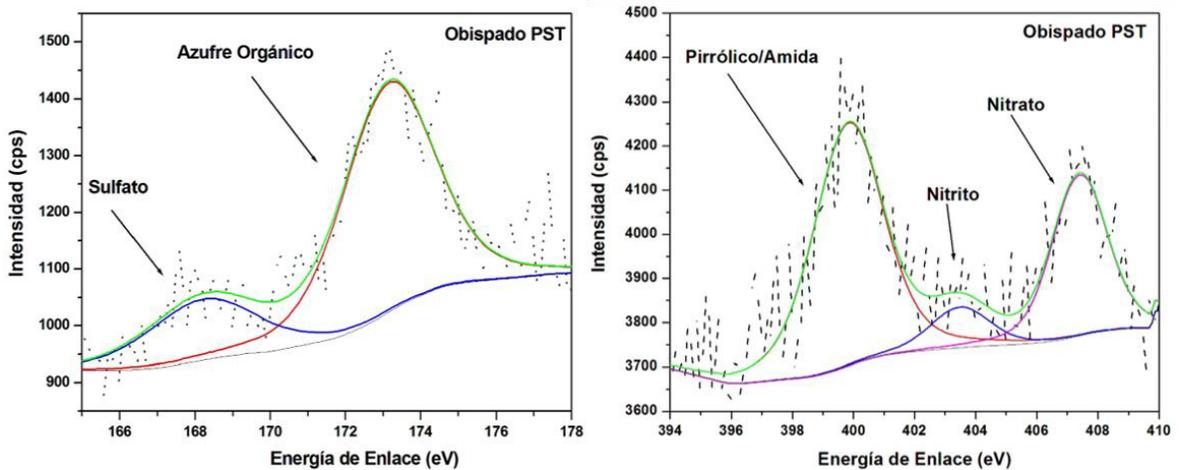


Figura A 18. Espectros de alta resolución de las señales de S_{2p} y N_{1s} de muestras obtenidas en el Obispado PST durante el invierno.

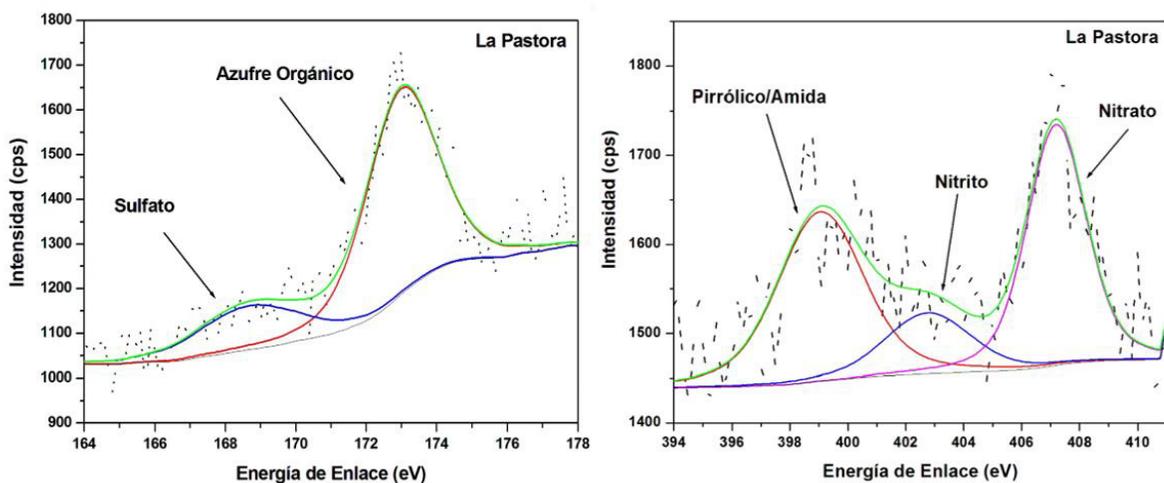


Figura A 19. Espectros de alta resolución de las señales de S_{2p} y N_{1s} de muestras obtenidas en La Pastora durante el invierno.

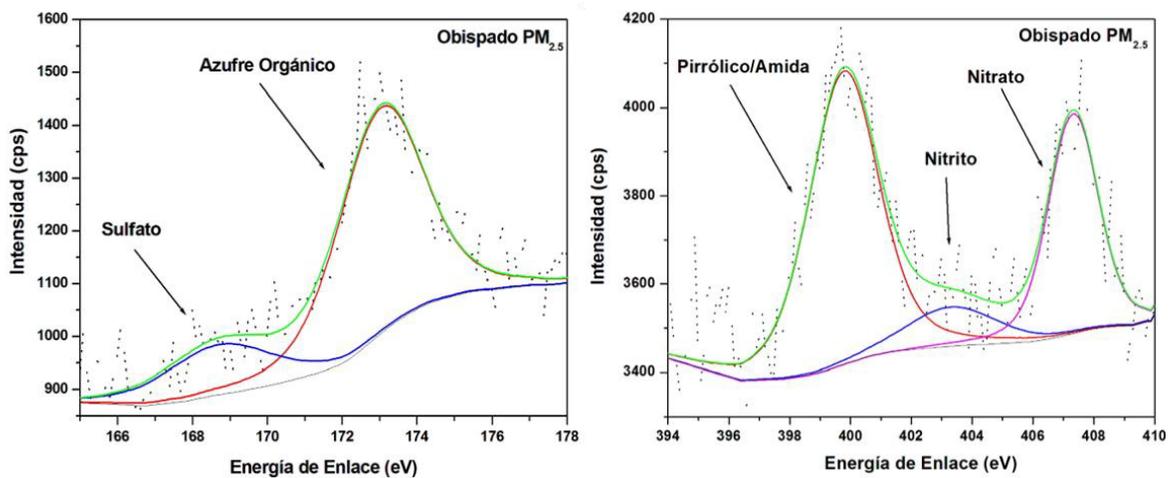


Figura A 20. Espectros de alta resolución de las señales del S_{2p} , N_{1s} de muestras obtenidas en el Obispado PM_{2.5} durante el invierno.

APÉNDICE H

H. Espectros de alta resolución de las señales del Ca_{2p} para las estaciones La Pastora, San Nicolás y Obispado durante el invierno.

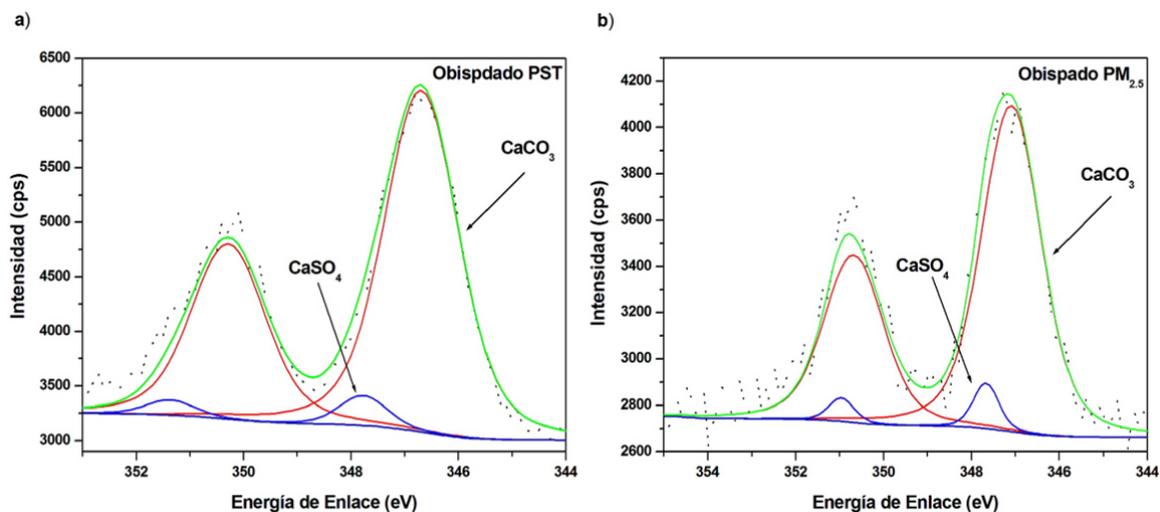


Figura A 21. Espectro de alta resolución de la señal del Ca_{2p} correspondiente a muestras del Obispado a) PST y b) $\text{PM}_{2.5}$ (invierno).

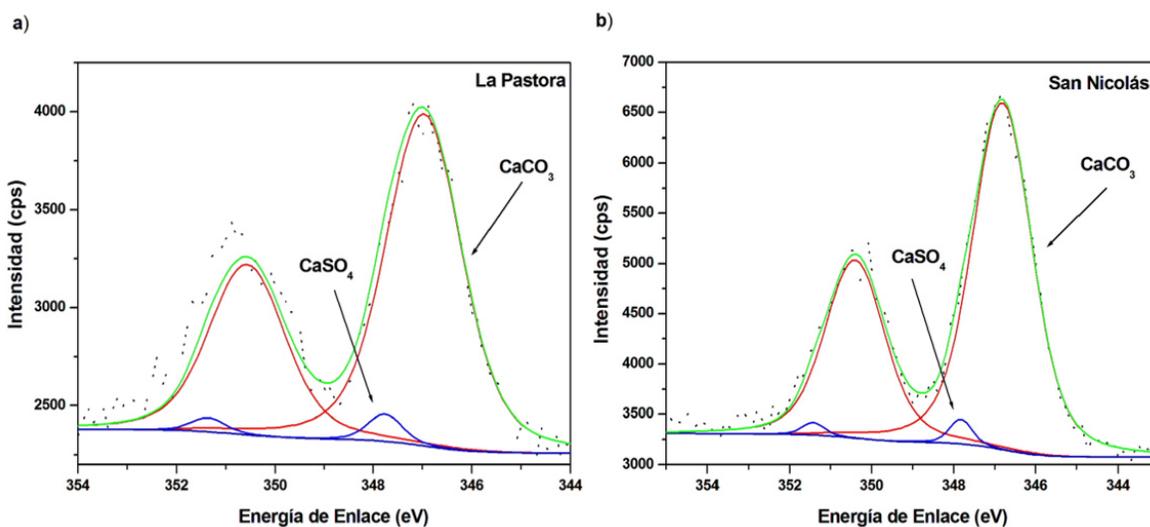


Figura A 22. Espectro de alta resolución de la señal del Ca_{2p} correspondiente a muestras de a) La Pastora y b) San Nicolás (invierno).

APÉNDICE I

I. Mapeos químicos realizados para muestras tomadas en la estación Obispado y San Nicolás.

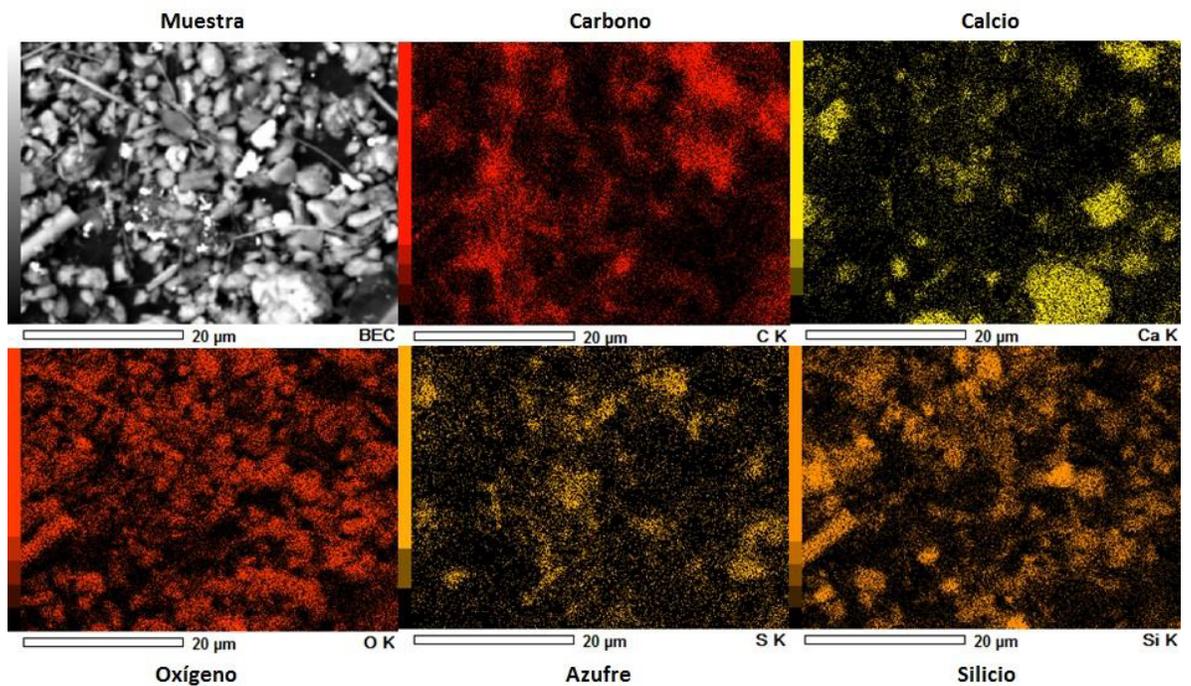


Figura A 23. Mapeos químicos realizados para muestras tomadas en la estación Obispado PST.

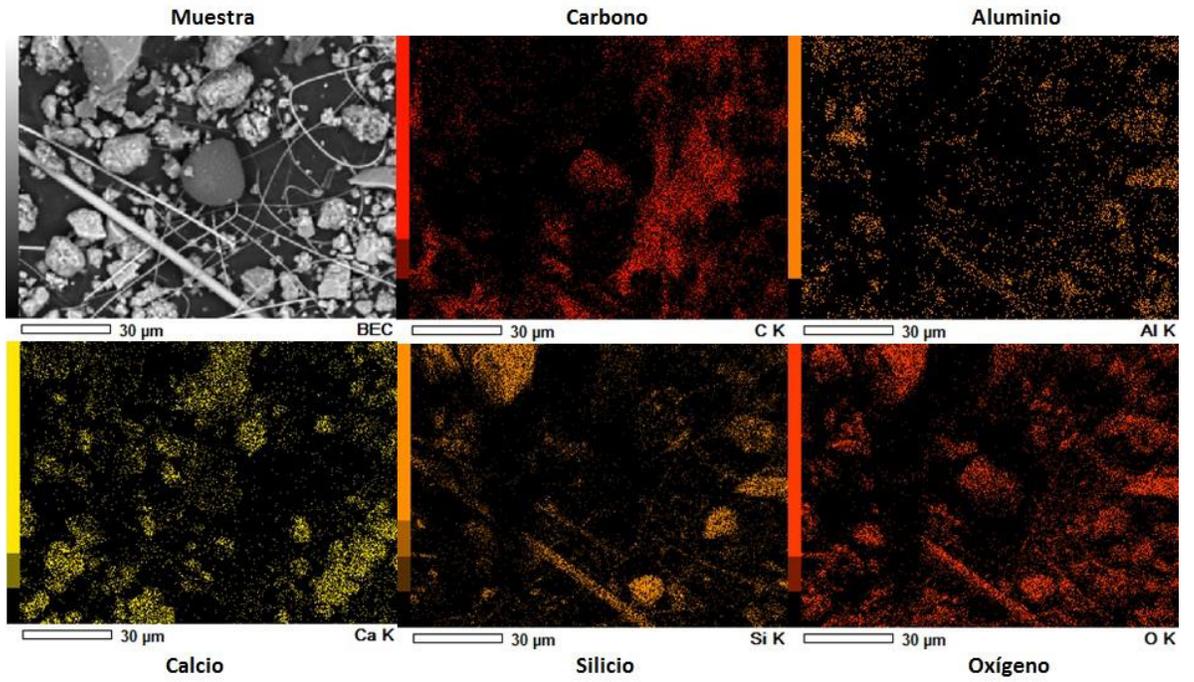


Figura A 24. Mapeos químicos realizados para muestras tomadas en la estación San Nicolás.

APÉNDICE J

J. Validación del Método Analítico

Como parte del protocolo de control de calidad, en este estudio se procedió a evaluar varios parámetros como la linealidad, precisión, exactitud, límite de detección y cuantificación. En relación a la linealidad, en la Tabla A I se presentan los parámetros de ajuste de la curva de calibración para cada uno de los metales analizados. Como se aprecia se obtuvieron coeficientes de correlación por arriba de 0.999, por lo cual se considera que son resultados satisfactorios. A manera de ejemplo en la Figura 41 se muestra la curva de calibración obtenida para el Cr y en el Apéndice 20 se muestran las curvas para el resto de los elementos.

Tabla A I. Parámetros de ajuste de la curva de calibración para Cu, As, Cd, Pb, Ni, Mn, Fe, Zn y Cr. ($y = bx + a$) con sus respectivos intervalos de confianza.

Elemento	Parámetros del ajuste de la curva		
	$a \pm S_a$	$b \pm S_b$	r^2
Cu	211.05 \pm 675.20	24096 \pm 142.33	0.9998
As	2.62 \pm 5.532	0.3134 \pm 0.0055	0.9997
Cd	7.06 \pm 42.82	2.76 \pm 0.0556	0.9998
Pb	11.56 \pm 31.43	1396.9 \pm 28.078	0.9998
Ni	5.87 \pm 12.43	0.565 \pm 0.0161	0.9996
Mn	95.28 \pm 745.12	28899 \pm 663.224	0.9997
Fe	130.51 \pm 1981.52	4416.4 \pm 128.533	0.9996
Zn	501.06 \pm 903.16	7622.5 \pm 196.88	0.9997
Cr	172.48 \pm 347.77	16125 \pm 310.831	0.9998

Como se mencionó en el apartado 4.2.4.1, la precisión instrumental se determinó leyendo diez veces soluciones estándares certificadas de cada uno de los metales. La precisión normalmente se mide en términos de coeficiente de variación o desviación estándar

relativa de los resultados analíticos obtenidos con patrones de control preparados independientemente. En la Tabla AII se muestran las DER obtenidas para todos los elementos a los dos niveles de concentración. Como se aprecia la DER osciló entre 0.87 y 5.99, lo cual se considera aceptable ya que se asume que el valor máximo aceptado de acuerdo a lo establecido por la USEPA es menor al 10% [132].

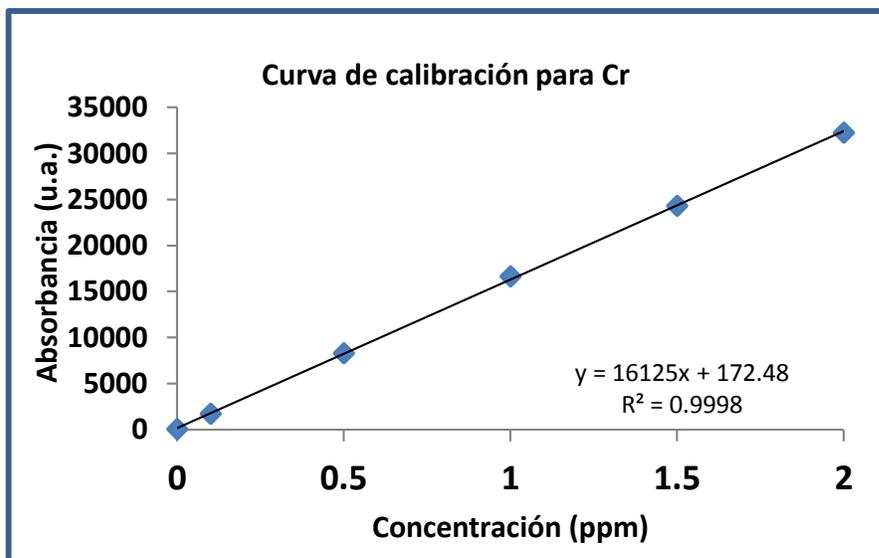


Figura A 25. Curva de calibración obtenida para el Cr en el rango de 0 - 2 ppm.

Tabla A II. Precisión de la medida instrumental para el Cu, As, Cd, Pb, Ni, Mn, Fe, Zn y Cr expresada como DER (n = 10).

Elemento	Desviación Estándar Relativa (%)			
	C1 (0.5ppm)	C2 (1 ppm)	C3 (1.5 ppm)	C4 (10 ppm)
Pb	2.49	-	2.87	-
Mn	2.34	-	4.69	-
Cr	3.51	-	3.63	-
As	2.15	1.1	-	-
Cd	3.36	1.2	-	-
Ni	2.35	5.99	-	-
Cu	-	3.2	-	0.87
Fe	-	1.81	-	1.04
Zn	-	1.47	-	1.62

Por otra parte, las correcciones del fondo (filtro de fibra de vidrio y reactivos) se realizaron se realizaron de acuerdo a los métodos de la USEPA IO-3.1 e IO-3.4. En la Tabla AIII se presentan los resultados obtenidos para los dos tipos de blancos. Los resultados evidencian que la concentración de los metales de interés en los reactivos se encuentran por debajo del límite de detección del equipo, sin embargo, en el caso del filtro de fibra de vidrio se cuantificaron tres metales: Fe (2.04 mg/L), Mn (0.17 mg/L) y Zn (0.89mg/L). Cabe señalar que a las muestras del material atmosférico colectado se le restó la concentración de estos tres metales presentes en el filtro de fibra de vidrio.

Tabla A III. Concentraciones de metales obtenidas para los blancos de reactivos y los filtros de fibra de vidrio empleados para el análisis del MP.

Elemento	Concentración (mg/L)	
	Blanco de Reactivos	Blanco del filtro
Cr	< 0.05	< 0.05
Cu	< 0.10	< 0.10
Fe	< 0.10	2.04
Mn	< 0.10	0.17
Pb	< 0.05	< 0.05
Zn	< 0.10	0.89
As	< 0.05	< 0.05
Ni	< 0.05	< 0.05
Cd	< 0.05	< 0.05

El límite de detección y cuantificación se calcularon según el método de la IUPAC 1995 []. En la Tabla AIV se presentan los límites de detección y cuantificación para cada uno de los elementos analizados. Estos valores son consistentes con lo reportado en la literatura por diversos investigadores. Por ejemplo, Byeong Kyu *et al.* (2011) [135] reportaron límites de detección similares para Ni, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn aplicando la técnica ICP-AES en el análisis del material particulado colectado en Ulsan (Corea).

Tabla A IV. Límite de detección y cuantificación (ppm) del método analítico para la determinación de Cu, As, Cd, Pb, Ni, Fe, Zn y Cr por la técnica ICP-AES (n =10).

Elemento	Parámetros de calidad del método analítico		
	LD (ng/mL)	LC (ng/mL)	□ (nm)
Cu	2.0	7.0	327.39
As	2.0	9.0	189.04
Cd	0.3	9.0	226.50
Pb	2.0	7.0	220.35
Ni	1.0	5.0	231.60
Mn	0.3	0.9	260.57
Fe	2.0	5.0	238.20
Zn	3.0	7.0	206.20
Cr	1.0	5.0	267.72

La exactitud del método se evaluó realizando estudios de recuperación de metales en muestras colectadas en filtros de fibra de vidrio a dos niveles de concentración. En la Tabla AV se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de recuperación. Como se observa, los porcentajes de recuperación oscilaron entre 85 y 116% los cuales se consideran satisfactorios ya que se encuentran entre el rango de 75 y 125% establecidos como óptimos por el Compendium Method IO-3.4 de la USEPA [132].

Por otra parte, en la Tabla AVI se presentan los resultados correspondientes a la determinación de la repetibilidad del método, expresados como desviación estándar relativa. Para el nivel de concentración bajo, los valores de la DER oscilaron en el rango de 3.95 y 9.46 %, mientras que en el nivel alto oscilaron entre 1.09 a 4.22 % lo cual se considera aceptable ya que se encuentran por debajo del 10% [132].

Tabla A V. Resultados de las pruebas de recuperación para el análisis de metales en PST y PM_{2.5} usando filtros de fibra de vidrio a dos niveles de concentración (n =6).

Replica	Nivel Bajo								
	Cu	As	Cd	Pb	Ni	Mn	Fe	Zn	Cr
1	0.93	0.44	0.42	0.48	0.43	0.42	0.83	1.27	0.59
2	0.94	0.45	0.52	0.53	0.51	0.39	0.92	1.31	0.49
3	0.91	0.41	0.44	0.56	0.39	0.49	0.87	1.44	0.57
4	0.95	0.49	0.51	0.54	0.43	0.45	0.94	1.23	0.58
5	0.99	0.47	0.47	0.56	0.46	0.40	0.92	1.31	0.60
6	1.01	0.51	0.45	0.52	0.47	0.45	0.89	1.25	0.66
Promedio	0.96	0.46	0.47	0.53	0.45	0.43	0.89	1.30	0.58
DS	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.07	0.06
Concentración Añadida	1.00	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	1.00	1.50	0.50
Porcentaje de recuperación	95.52	92.43	93.77	106.60	89.53	86.67	89.45	86.63	116.53

Replica	Nivel Alto								
	Cu	As	Cd	Pb	Ni	Mn	Fe	Zn	Cr
1	4.81	1.38	1.28	1.35	1.53	1.3	4.89	3.66	1.48
2	4.67	1.52	1.45	1.44	1.47	1.33	5.04	3.73	1.36
3	4.7	1.42	1.36	1.37	1.59	1.36	4.93	3.55	1.43
4	4.74	1.48	1.33	1.49	1.49	1.39	4.98	3.71	1.50
5	4.68	1.45	1.35	1.47	1.52	1.44	4.97	3.62	1.39
6	4.63	1.412	1.36	1.41	1.54	1.49	5.01	3.54	1.51
Promedio	4.71	1.44	1.36	1.42	1.52	1.39	4.97	3.64	1.44
DS	0.06	0.05	0.06	0.06	0.04	0.07	0.05	0.08	0.06
Concentración Añadida	5.00	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	5.00	4.00	1.50
Porcentaje de recuperación	94.10	96.24	90.33	94.78	101.56	92.33	99.40	90.88	96.3

Tabla A VI. Resultados de la repetibilidad (DER) obtenidos para el método analítico en el análisis de metales en el MP a dos niveles de concentración.

Nivel	Repetibilidad (DER)								
	Cu	As	Cd	Pb	Ni	Mn	Fe	Zn	Cr
Nivel Bajo	3.95	7.61	8.27	5.70	9.46	8.68	4.52	5.64	9.46
Nivel Alto	1.34	3.51	4.09	3.89	2.74	5.10	1.09	2.19	4.22

APÉNDICE K

K. Concentraciones de los elementos analizados en cada una de las muestras PST y PM_{2.5} colectadas en las cuatro estaciones de monitoreo durante el verano e invierno.

Estación Santa Catarina

Tabla A VII. Concentraciones (ng/m³) de los elementos analizados en muestras PST de la estación Santa Catarina durante los dos periodos.

VERANO									
Semana de Muestreo	Concentración (ng/m ³)								
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	2.90	0.39	7.96	370.00	2358.90	51.10	2.40	35.10	40.29
2	1.60	0.49	0.25	294.48	2003.80	34.30	2.50	31.10	45.99
3	2.50	0.30	14.50	416.05	1287.70	33.10	1.40	84.50	42.19
4	2.80	0.85	3.20	325.60	1442.20	30.30	1.70	55.00	41.07
5	3.20	0.37	9.70	298.98	1192.50	27.00	2.30	34.40	46.80
6	3.40	0.30	6.40	364.40	1162.10	27.10	2.80	27.10	35.35
7	5.70	0.40	10.06	407.60	1575.60	38.80	3.80	37.20	41.83
8	3.60	0.20	4.09	356.90	1044.00	25.00	2.70	31.90	34.52
INVIERNO									
Semana de Muestreo	Concentración (ng/m ³)								
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	6.84	0.56	7.51	538.60	2457.10	61.30	3.24	54.60	168.30
2	4.36	0.85	3.25	511.30	2138.80	53.70	3.28	15.40	106.20
3	4.53	0.47	15.63	728.90	1552.10	41.90	1.88	144.50	231.50
4	5.98	1.06	3.42	1608.20	1643.00	39.10	2.49	21.60	221.70
5	8.51	0.70	12.43	748.60	1740.20	17.38	2.69	47.70	140.80
6	8.62	0.32	7.41	1984.50	1237.40	35.80	5.56	69.60	187.60
7	9.87	0.74	12.86	2263.30	930.70	56.90	13.67	70.10	247.00
8	9.73	0.19	6.28	2951.70	1446.80	8.89	4.13	36.80	208.90

Estación San Nicolás

Tabla A VIII. Concentraciones (ng/m³) de los elementos analizados en muestras PST de la estación San Nicolás durante los dos periodos.

VERANO									
Semana de Muestreo	Concentración (ng/m³)								
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	2.13	0.35	3.80	68.80	2109.40	76.90	2.50	74.10	33.61
2	2.14	0.32	4.76	92.10	1983.50	87.20	2.50	59.20	40.54
3	3.70	0.12	3.67	127.10	1098.80	52.80	3.00	38.45	38.70
4	4.49	0.23	7.07	92.90	1089.10	45.90	1.10	31.10	37.66
5	8.92	0.24	3.20	109.30	1749.30	85.60	1.80	26.30	26.97
6	4.80	0.20	9.35	72.70	1346.00	75.70	2.70	18.65	42.39
7	3.95	0.30	1.20	116.20	2576.70	77.80	4.60	25.70	36.91
8	2.60	0.40	0.40	94.10	1430.40	43.40	2.50	46.40	40.38

INVIERNO									
Semana de Muestreo	Concentración (ng/m³)								
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	7.79	0.77	6.21	36.20	4830.00	61.90	3.44	61.65	197.50
2	7.33	0.57	6.92	77.90	3261.00	125.40	3.52	57.10	416.50
3	6.99	0.24	5.44	332.50	1437.90	49.40	4.23	26.90	67.00
4	4.86	0.42	7.45	90.10	1198.60	22.60	3.29	26.60	268.60
5	9.99	0.51	4.75	154.80	2425.20	123.50	3.39	16.30	307.90
6	9.75	0.36	8.21	66.60	1517.00	50.40	4.11	25.00	440.60
7	8.22	0.55	3.28	173.10	6727.10	107.10	4.86	25.10	263.90
8	8.13	0.82	2.41	94.90	2048.30	15.40	3.53	49.00	191.70

Estación Obispado PST

Tabla A IX. Concentraciones (ng/m³) de los elementos analizados en muestras PST de la estación Obispado durante los dos periodos.

VERANO									
Semana de Muestreo	Concentración (ng/m³)								
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	3.40	0.40	5.59	594.70	2103.30	47.00	1.70	18.00	84.91
2	1.90	0.57	5.40	948.40	2516.40	48.10	1.80	29.20	84.93
3	2.80	0.42	7.98	532.30	989.20	27.50	1.70	32.50	86.14
4	1.80	0.28	1.45	589.10	910.50	22.70	1.30	38.40	88.93
5	2.30	0.21	0.72	513.10	1230.00	26.90	1.50	39.70	93.15
6	5.60	0.40	9.25	657.40	1314.60	31.60	2.50	8.80	84.89
7	5.80	0.50	7.90	658.40	1344.70	36.80	2.50	28.00	98.95
8	4.60	0.20	6.40	662.70	1082.90	23.60	1.60	12.05	89.52

INVIERNO									
Semana de Muestreo	Concentración (ng/m³)								
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	8.10	0.41	5.73	643.10	2169.50	46.30	2.43	14.40	220.83
2	5.21	0.74	4.49	1092.60	3210.40	54.70	2.85	28.60	154.69
3	6.90	0.67	9.52	449.80	1173.90	31.70	2.75	44.10	234.27
4	4.17	0.26	3.62	598.00	944.60	4.72	2.00	56.50	156.27
5	6.66	0.20	2.43	385.50	1379.50	30.00	2.04	61.60	181.95
6	9.33	0.61	11.57	683.00	1428.30	34.20	3.51	15.20	340.74
7	9.78	0.72	8.94	724.70	1684.10	41.20	4.55	20.80	297.89
8	8.48	0.13	7.41	799.20	1284.20	14.60	2.41	18.20	249.88

Estación Obispado PM2.5

Tabla A X. Concentraciones (ng/m³) de los elementos analizados en muestras PM_{2.5} de la estación Obispado durante los dos periodos.

VERANO									
Semana de Muestreo	Concentración (ng/m³)								
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	3.70	0.67	6.98	339.40	1710.00	41.60	1.80	28.50	34.09
2	2.90	0.89	5.95	661.30	1698.80	41.80	2.00	35.80	41.28
3	2.30	0.22	0.85	292.90	845.80	33.60	1.50	33.80	40.10
4	2.70	0.34	1.45	548.10	628.50	19.40	1.60	38.90	35.70
5	2.70	0.11	2.15	507.60	1072.80	27.90	1.00	33.60	45.65
6	4.60	0.60	3.68	543.00	669.20	24.30	2.10	12.21	38.70
7	4.60	0.70	4.39	572.80	965.70	30.10	2.60	33.10	37.40
8	3.40	0.30	4.95	718.60	618.60	19.50	1.50	10.00	40.60
INVIERNO									
Semana de Muestreo	Concentración (ng/m³)								
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	9.54	1.06	4.57	586.70	2747.20	54.70	3.73	53.90	224.52
2	4.15	0.73	2.43	652.70	1102.60	29.20	2.11	35.40	283.80
3	5.56	0.29	3.91	512.70	1201.40	39.10	1.97	15.00	269.90
4	6.57	0.54	7.84	599.60	1640.60	56.10	2.75	55.90	362.00
5	8.93	1.02	5.62	576.20	810.40	26.20	2.68	73.70	215.70
6	7.70	1.00	4.79	527.40	986.20	24.50	2.49	17.40	204.60
7	7.53	0.23	2.96	624.90	699.90	2.96	2.94	15.60	130.10
8	8.40	0.69	3.55	746.50	750.10	4.70	9.25	19.10	123.40

Estación La Pastora

Tabla A XI. Concentraciones (ng/m³) de los elementos analizados en muestras PST de la estación La Pastora durante los dos periodos.

VERANO									
Semana de Muestreo	Concentración (ng/m³)								
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	1.20	0.17	0.51	68.10	1393.00	33.70	1.60	9.90	24.08
2	3.30	0.18	2.45	123.20	1249.20	30.10	3.10	10.61	20.26
3	1.60	0.19	3.15	193.50	1010.90	26.50	1.20	27.80	22.01
4	1.20	0.47	2.93	211.60	535.80	16.90	1.40	26.20	22.20
5	1.20	0.18	0.96	197.40	1011.10	22.80	1.20	12.30	18.61
6	2.70	0.11	1.80	147.50	467.80	16.90	1.50	11.80	24.22
7	2.60	0.26	2.35	212.30	958.20	27.90	3.40	13.78	20.29
8	2.70	0.49	2.43	209.10	588.70	17.00	2.40	11.50	24.94

INVIERNO									
Semana de Muestreo	Concentración (ng/m³)								
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	2.35	0.08	0.41	208.20	1421.40	39.80	1.65	5.68	15.40
2	6.25	0.20	5.11	256.20	1221.20	29.70	2.36	7.29	54.40
3	4.57	0.21	6.27	330.30	896.20	32.00	1.40	24.63	37.30
4	2.67	0.36	5.79	655.80	362.50	3.02	1.60	22.00	30.46
5	3.71	0.14	1.98	347.30	1078.90	22.60	1.46	9.35	27.30
6	4.99	0.07	2.89	293.20	319.40	3.03	1.64	11.70	27.70
7	4.65	0.22	3.42	821.90	863.90	32.20	4.45	14.60	19.80
8	5.35	0.27	4.26	450.10	646.60	19.80	1.82	8.91	22.20