

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESPECTROSCÓPICA DE MATERIAL PARTICULADO EN AIRE EXTRAMUROS EN LA CIUDAD DE LA PLATA Y ALREDEDORES

Giuliani Daniela S.¹; Orte Marcos¹; Martins Enrique²; Matamoros Natalia²; Colman Lerner, J. Esteban³; Porta Andrés¹

Resumen. *Este trabajo se centra en la caracterización química y espectroscópica de material particulado (MP_{10} y $MP_{2.5}$) en la ciudad de La Plata y alrededores, que cuenta con alto tránsito vehicular y un polo petroquímico cercano, diferenciando tres zonas: residencial, urbano e industrial. Se analizó su contenido en metales pesados (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni y Pb) y se realizó un análisis morfológico del MP mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS). Los niveles de MP evidencian mayores valores tanto para $MP_{2.5}$ como para MP_{10} en la zona industrial, seguida por la zona urbana y por último por la zona residencial. Respecto a los metales se confirma la presencia de los metales Cr, Cu, Mn y Pb en ambas fracciones de MP y para las distintas zonas de estudio, con valores de concentración desde $0.0003 \mu\text{g}/\text{m}^3$ hasta $0.0491 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Mediante la técnica SEM-EDS los resultados obtenidos muestran partículas mayoritariamente ricas en elementos como Si, C y O, y en menor medida en Al, Ca, Na, N y con presencia de partículas de morfología relacionadas al tráfico vehicular.*

1. INTRODUCCIÓN

Recientes publicaciones de la Agencia Internacional para las Investigaciones del Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) reconocen a la presencia de contaminantes en el aire en general y, particularmente, de material particulado, como una de las causas ambientales de muertes por cáncer [1]. Si bien esta definición parece abarcar de manera general y conjunta a todos los compuestos contaminantes a los que nos exponemos al respirar, cabe resaltar la importancia de la presencia de material particulado y compuestos asociados al mismo como agentes que tienen una especial incidencia negativa en las vías respiratorias, implicando esto una disminución en la calidad de vida de las personas expuestas, sobre todo en los grupos más vulnerables como lo son los niños, con un sistema respiratorio en desarrollo; los ancianos, con sistemas respiratorios más degradados; y las personas con enfermedades respiratorias declaradas como asma o con algún grado de deterioro en sus vías respiratorias [2-10].

-
1. Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CIMA). Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Calle 115 y 47, La Plata. Tel.:4229329
danielag_sm32@hotmail.com, ortemarcos1@gmail.com, aporta@quimica.unlp.edu.ar
 2. Instituto de Desarrollo e Investigaciones Pediátricas (IDIP) del Hospital de Niños "Sor María Ludovica" de La Plata. Calle 63 N° 1069, La Plata. Tel.: 4535929
enriqueflmartins@gmail.com, natymatamoros@hotmail.com .
 3. Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA). Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Calle 47 N° 257, La Plata. Tel.: 421-1353
jecolman@quimica.unlp.edu.ar

Compuestos asociados a las partículas de conocida importancia son los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) y metales, muchos de ellos reconocidos desde hace tiempo como agentes cancerígenos, los cuales son emitidos a la atmósfera tanto de manera natural como por actividades antropogénicas, especialmente en procesos de combustión incompleta en industrias y emitidos por el transporte vehicular [11,12].

Es por todo esto que sus niveles deben ser medidos y controlados para que no lleguen a valores extremadamente elevados que puedan representar un riesgo considerable para la salud de la población. Asimismo, estos contaminantes orgánicos pueden presentarse en el aire en fase gaseosa y producir también en este estado daños a la población expuesta si se presentan en altas concentraciones o durante tiempos prolongados. Conociendo el elevado tráfico y las actividades industriales que se presentan en nuestra región, nos vemos motivados a llevar a cabo el estudio de estos contaminantes y, mediante el mismo, tratar de entender sus orígenes y comportamiento.

Particularmente, en este trabajo se abordará el estudio del material particulado en sus fracciones menor a 10 μm (conocido como MP_{10}) y menor a 2.5 μm ($\text{MP}_{2.5}$) y la presencia de metales asociados al mismo con muestras obtenidas entre los años 2012 y 2015. Los resultados concernientes a este trabajo comprenden los obtenidos en el período mencionado en continuación a trabajos anteriores realizados en la misma zona de estudio [13-14].

2. METODOLOGÍAS

2.1. Región de estudio

La ciudad de La Plata, se encuentra a 50 km al sureste de la ciudad de Buenos Aires, en la costa del Río de la Plata ($34^{\circ}56'00''\text{S}$ $57^{\circ}57'00''\text{O}$). La ciudad y sus localidades adyacentes tienen a la fecha una población aproximada de 800 000 habitantes. A unos 10 km al noreste del casco urbano de la ciudad se encuentra un complejo industrial que posee la principal refinería de petróleo del país (total de petróleo crudo destilado: 30 000 m^3 por día, equivalente al 30 % de la refinación de petróleo en el país).

Este complejo contiene también seis plantas petroquímicas, con una producción superior a las 650 000 Tn por año de diversos compuestos tales como compuestos aromáticos (benceno, tolueno, xilenos), disolventes alifáticos (n-pentano, n-hexano, n-heptano), polipropileno, anhídrido maleico, ciclohexano, metanol y coque de petróleo. Los puntos de muestreo considerados en este trabajo corresponden a la zona industrial, cercanos al polo petroquímico o inmersos dentro del mismo; a la zona urbana, dentro del casco urbano; y a la zona residencial, relativamente alejados de influencias industriales y con menor concentración de tráfico vehicular (Figura 1). El área urbana en el centro de la ciudad se caracteriza por el tráfico intenso, siendo el número de vehículos registrados de 350 000 unidades, lo que significa un aumento de alrededor del 75% en la última década [15,16].

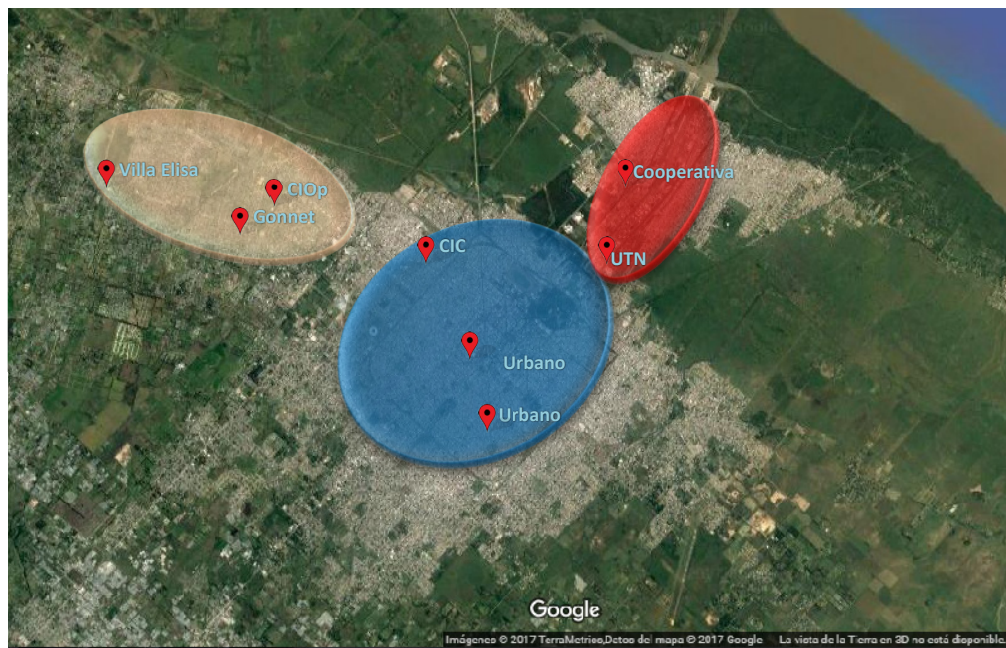


Figura 1. Puntos de muestreo en las diferentes zonas muestreadas (Industrial en rojo, Urbana en azul y Residencial en naranja)

2.2. Material particulado

Las muestras de material particulado fueron recolectadas por medio del muestreador de bajo volumen MiniVol Airmetrics. En este, por medio de una bomba, el aire es forzado a pasar a través de un separador de tamaños de partículas (mediante impactadores) y luego a través de un medio filtrante, donde queda depositado el material particulado a analizar.

Un aspecto crítico para la recolección y separación de las partículas es la programación de un caudal correcto a través del impactador, que debe mantenerse constante a lo largo de cada muestreo. Para el MiniVol, la tasa real de flujo volumétrico debe ser de 5 L min⁻¹. Los muestreos fueron efectuados por un tiempo aproximado de entre 5 y 6 días para cada muestra de MP_{2.5} y de entre 2 y 3 días para cada una de MP₁₀ en cada sitio de muestreo. Como medio filtrante se utilizaron filtros de politetrafluoroetileno (PTFE) y de fibra de vidrio de 46.2 mm de diámetro. Lo mismos son pesados antes y después del muestreo en condiciones estabilizadas y la concentración del material particulado en cada muestra se determina mediante la razón de esta diferencia gravimétrica y el volumen total de aire que pasó a través del filtro [16].

2.3. Metales asociados al material particulado

El análisis de metales (Cd, Cu, Cr, Mn, Ni y Pb) asociados al material particulado (MP₁₀ y MP_{2.5}) se realizó mediante espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito (Varian AA240Z).

Previamente los filtros se trataron para la extracción de los metales de la matriz colocando los filtros en medio ácido concentrado de HNO₃ y luego llevándolos a digestión en un digestor de microondas MARS 6 durante 45 minutos.

2.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS)

La caracterización de partículas en las muestras de MP₁₀ y MP_{2.5} fue realizada por la técnica de microscopía electrónica de barrido acoplada con espectrometría de dispersión de energía (SEM-PHILPHS-SEM505). Se realizó la determinación de morfología (formas y tamaños) y composición química de las partículas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Material Particulado (MP_{2.5} y MP₁₀)

Se muestran los valores de las medianas de MP₁₀ y MP_{2.5} para las zonas industrial, urbana y residencial presentados por Orte y col en PROIMCA 2015 y se comparan con los niveles de otras ciudades del mundo.

	Industrial			Urbano			Residencial		
	La Plata	Glasgow (Escocia)	Beijing (China)	La Plata	Agra (India)	Londres (Inglaterra)	La Plata	Palermo (Italia)	Agra (India)
[MP_{2.5}]	16,3	8.3	75.2	12,2	104.9	14	11,0	13.9	143.1
Min	5,4			6,1			2,3		
Max	36,4			55,2			35,1		
N	21			9			7		
	La Plata	México (México)	Llodio (España)	La Plata	Agra (India)	Huelva (España)	La Plata	Palermo (Italia)	Chillán (Chile)
[MP₁₀]	47,8	87.7	31.6	39,5	154.2	37	22,1	20.9	73.8
Min	14,4			16,6			11,2		
Max	140,1			57,4			73,0		
N	10			8			6		

Tabla 1. Medianas de MP10 y MP2.5 de las distintas zonas de la ciudad de La Plata

Con respecto a la ciudad de La Plata se observan niveles ascendentes de ambas fracciones de MP desde la zona residencial, a la urbana y luego a la industrial, aunque las diferencias son más marcadas en la fracción MP₁₀. Al comparar los niveles con los de otras ciudades se observa por un lado que los niveles de MP_{2.5} y MP₁₀ son comparables con los de ciudades como Glasgow, Londres, Palermo, Llodio y Huelva, y por otro, que son muy inferiores a los encontrados en Beijing, Agra, México y Chillán, ciudades con altos niveles de contaminación.

3.2. Metales asociados al material particulado

Algunas de las muestras de MP tomadas en el 2014 y todas las del 2015 fueron procesadas para analizar niveles de metales asociados al MP. Los resultados evidencian Cd, Cu, Mn y Pb en distinto nivel en las tres zonas estudiadas, Tabla 2.

	Industrial	Urbano	Residencial
[MP_{2.5}]			
Cd	0.0003	<LD	<LD
Cr	0.0131	0.0094	0.0047
Cu	0.0088	0.0072	0.0058
Mn	0.0016	0.0003	0.0016
Ni	<LD	<LD	<LD
Pb	0.0106	0.0138	0.0044
[MP₁₀]			
Cd	<LD	<LD	<LD
Cr	0.0193	0.0132	0.0105
Cu	0.0276	0.0101	0.0139
Mn	0.0123	0.0073	0.0071
Ni	<LD	<LD	<LD
Pb	0.0101	0.0071	0.0146

Tabla 2. Medianas de concentración de metales para las fracciones MP_{2.5} y MP₁₀

Para una mejor visualización y para comparar los niveles entre zonas se presentan a continuación las medianas en gráficos de barra para las dos fracciones de MP.

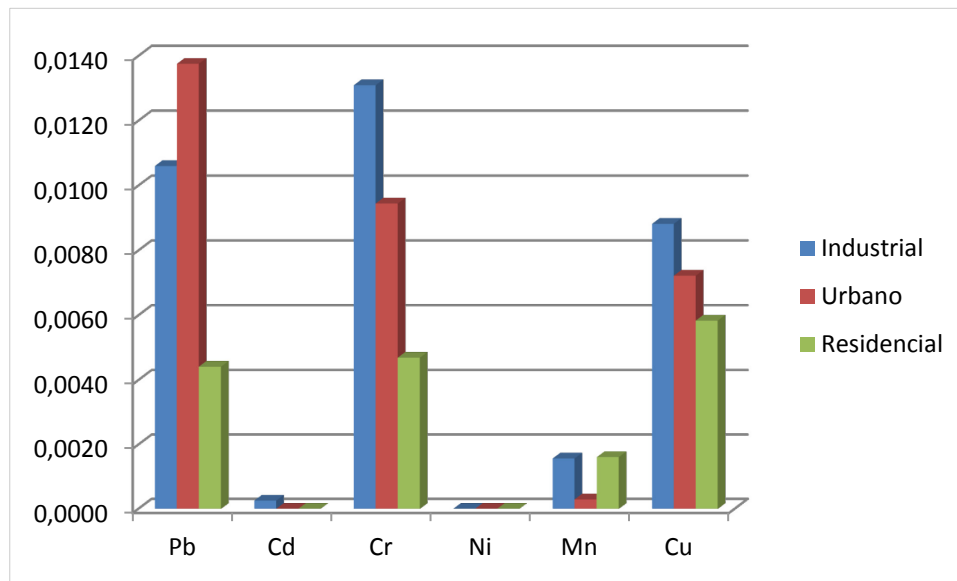


Figura 2. Comparación de medianas de metales asociados a MP_{2.5} por zona.

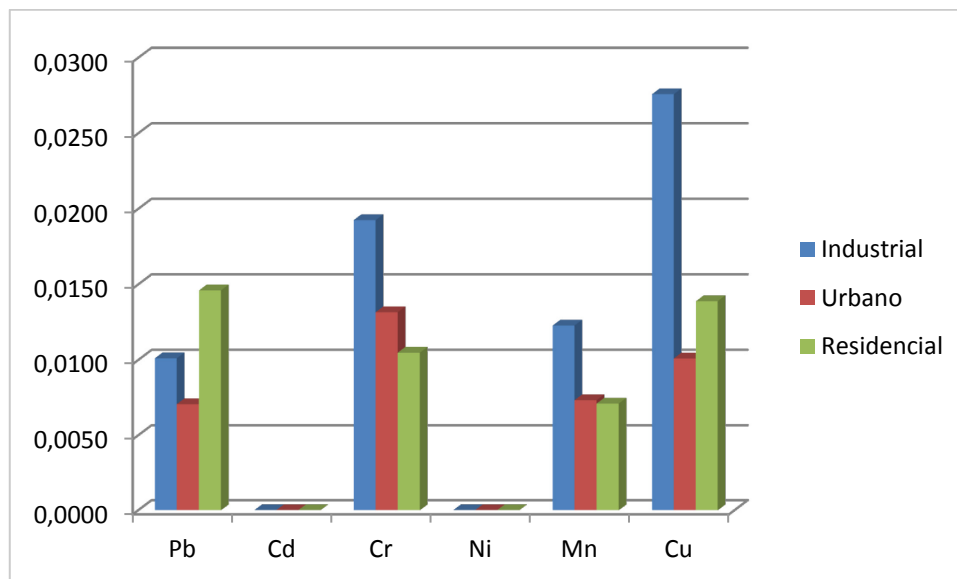


Figura 3. Comparación de medianas de metales asociados a MP₁₀ por zona.

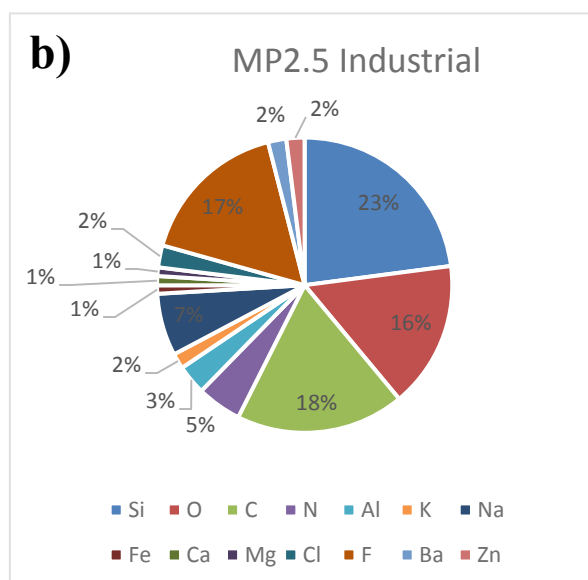
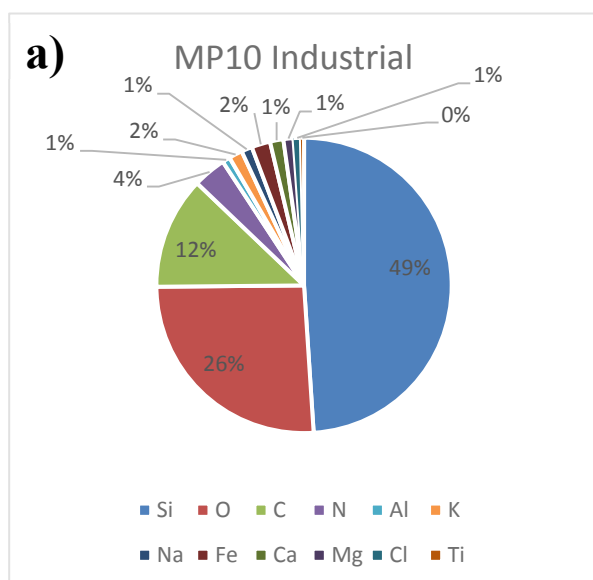
Por un lado, en la fracción MP_{2.5} los resultados muestran concentraciones ascendentes de Cu y Cr desde la zona residencial hasta la zona más antropizada. Luego el Pb es encontrado en mayor concentración en la zona urbana. Respecto al metal Mn, se encontraron niveles similares en las zonas industrial y residencial, mientras que en la zona urbana se detectaron niveles muy bajos de dicho metal.

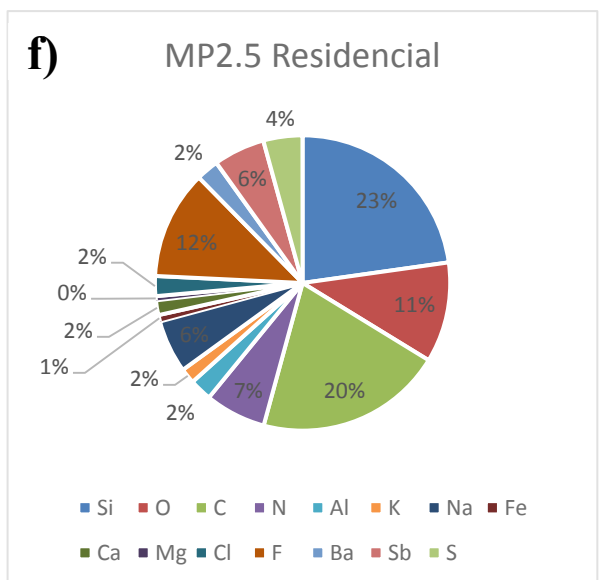
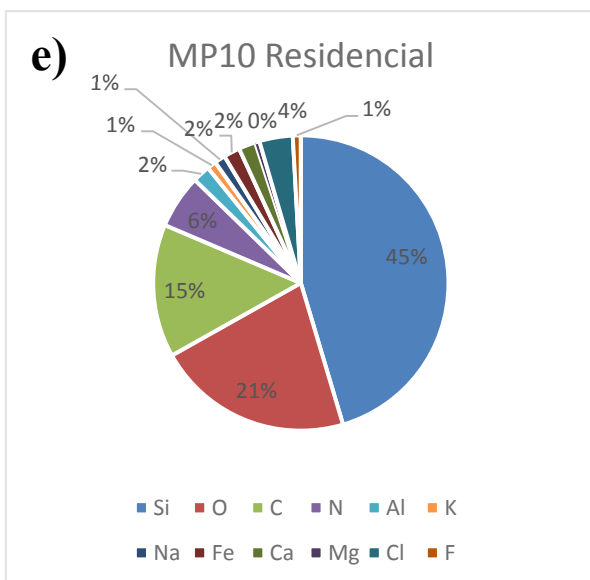
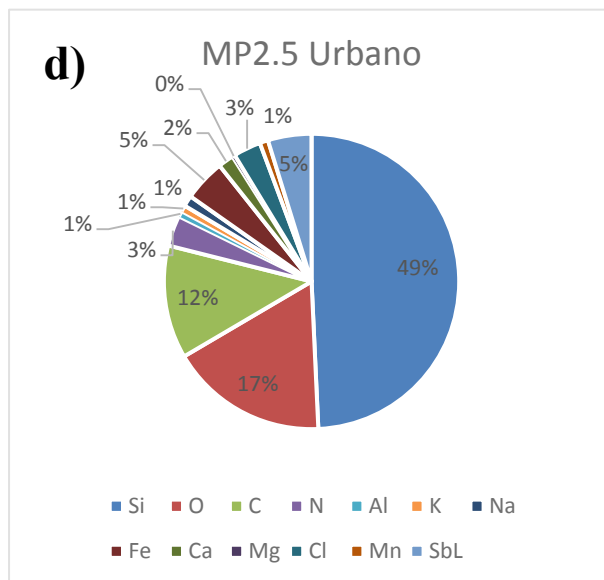
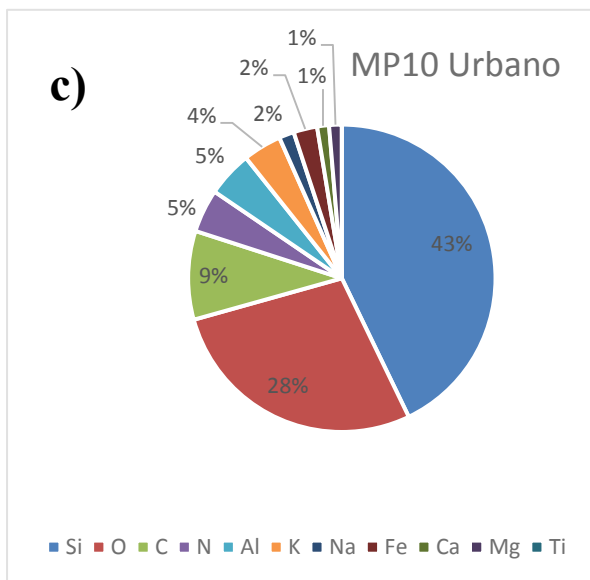
Los metales encontrados en mayor proporción en las zonas industrial y urbana fueron Pb y Cr, luego en la zona residencial fue Cu. Por otro lado, en la fracción MP₁₀ se encontraron concentraciones ascendentes del metal Cr desde la zona residencial hasta la zona más antropizada, siendo 0.0193 µg/m³ el mayor valor. Los metales encontrados en mayor proporción en las zonas industrial y urbana fueron Cu y Cr, luego en la zona residencial fueron Pb y Cu.

En la provincia de Buenos Aires rige la Ley Provincial 5965, Decreto 3395/96 donde la norma de calidad de aire establece el valor límite medio para Pb en aire durante un período de 3 meses, y es igual a 1.5 µg/m³, el cual es superior al nivel guía que sugiere la OMS, 0.5 µg/m³ en 1 año. Al comparar con los niveles de Pb obtenidos en este trabajo puede apreciarse que los mismos están por debajo de ambos límites. Por otro lado, el decreto provincial propone niveles guía para Cd y Cr, los cuales son 1.1 E⁻⁴ µg/m³ en 1 año y 1.67 E⁻⁵ µg/m³ en 1 año, respectivamente. El Cd en su forma química metálica y los compuestos de Cd y los compuestos de Cr (VI) son clasificados por la IARC dentro del grupo 1, cancerígenos para los humanos. Mientras para el Cd no se detectaron niveles del mismo en aire, los niveles de Cr de este trabajo superan en al menos 2 órdenes de magnitud al valor guía provincial [25, 26].

3.3. SEM-EDS

Para complementar el análisis de MP se hizo un análisis exploratorio de partículas de cada zona y fracción de MP por SEM-EDS, lo cual permite tener una idea de la morfología y composición elemental de las partículas individualmente. A continuación en la figura 4 se presentan en gráficos de torta la composición elemental porcentual de las partículas analizadas y en la figura 5 algunas de las micrografías obtenidas, que muestran morfologías características de cada zona estudiada.





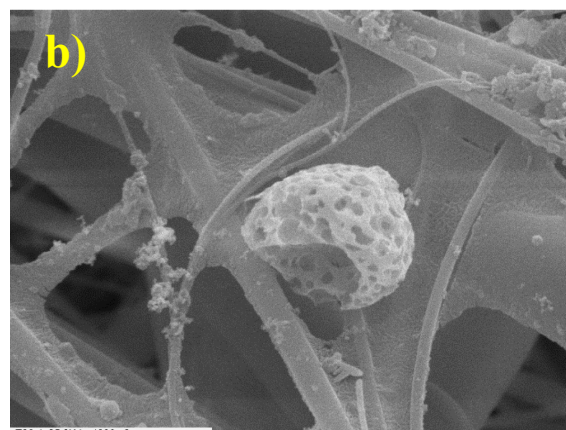
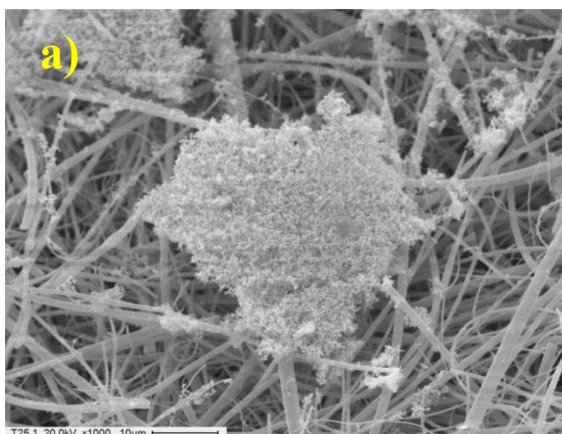
A partir de esta técnica de análisis pueden asociarse grupos de partículas a posibles fuentes emisoras. Esto se lleva a cabo comparando tres características de la partícula, composición química, morfología y tamaño, con caracterizaciones de fuentes realizadas en estudios previos. Entonces si las tres características coinciden con las de la posible fuente, la asociación es acertada [27].

En el presente estudio el número de partículas analizadas es pequeño, por lo que es de carácter exploratorio, y no es posible afirmar con certeza las fuentes emisoras de partículas, pero sí da indicios que permitirá seguir avanzando en la asociación de las fuentes.

Puede observarse que el Si es el elemento mayoritario en todas las zonas, luego le siguen O y C con altos porcentajes. El Si es uno de los elementos mayoritarios que forma parte de la corteza terrestre, por lo es probable que provenga del suelo. En porcentajes minoritarios se encuentran elementos como Al, Ca, Fe, K, Mg y Na, los cuales podrían estar asociados con el Si e indicarían la presencia de minerales. Además a partir de las micrografías se observa, sobre todo en la zona residencial, morfología irregular de las partículas, lo cual podría asociarse con fuentes naturales como resuspensión de polvo de la corteza terrestre [28-29].

Por otro lado es llamativa la presencia de F, en la fracción $MP_{2.5}$ tanto en la zona residencial como la industrial. Los fluoruros se encuentran naturalmente en rocas en el suelo, y en carbón y arcilla en la corteza terrestre. Se liberan al aire en polvo que levanta el viento. El fluoruro de hidrógeno se libera al aire cuando sustancias que contienen fluoruro, tales como el carbón, minerales y arcilla, se calientan a alta temperatura. Esto puede ocurrir en plantas de energía que utilizan carbón como combustible, en fundiciones de aluminio y pueden emitir generalmente el fluoruro de hidrógeno en forma de gas mientras que otros fluoruros están adheridos a partículas muy pequeñas. En el polo petroquímico ubicado en la zona industrial de este trabajo existe una planta productora de carbón calcinado o coque, la cual es una posible fuente de emisión de fluoruros al aire [30].

Luego en la zona urbana predominan partículas con altos porcentajes de C y O, sobre todo en la fracción $MP_{2.5}$, y con formas esféricas individuales o agregadas en cadenas o grandes agregados (Figura 5 c) y d)). Estas características apuntan a las emisiones de los procesos de combustión en vehículos a gasolina y diésel [28, 31].



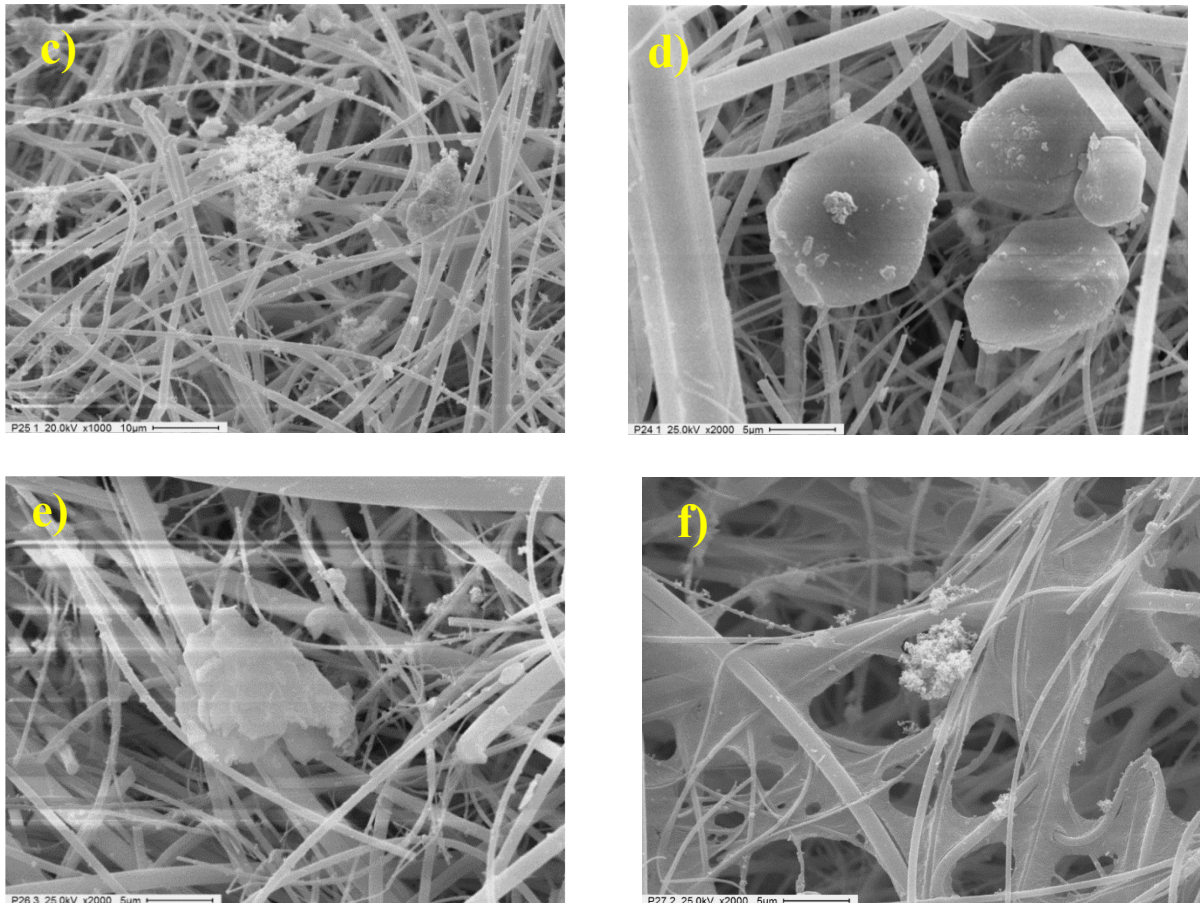


Figura 5. Micrografías de partículas de las zonas industrial a) y b), urbana c) y d) y residencial e) y f)

Este método analítico no determina la forma química en que cada elemento se encuentra. Por ejemplo el C podría estar formando parte de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, por lo que haría falta otro tipo de análisis para poder determinarlo, lo cual está previsto realizar en el futuro para finalmente realizar una caracterización completa del material particulado, mediante análisis termogravimétrico (TGA) para determinar contenido de “black carbón” y análisis espectroscópico infrarrojo y microRaman [32, 33].

4. CONCLUSIONES

En este trabajo fueron monitoreadas ambas fracciones de material particulado, MP_{10} y $MP_{2,5}$ en distintos sitios de La Plata y alrededores y caracterizadas mediante distintas técnicas analíticas y espectroscópicas logrando diferenciarse las partículas según su distinto origen, aun tratándose de pocas muestras. Se encontraron que los niveles tanto de MP_{10} como $MP_{2,5}$ son más elevados en la zona industrial.

Luego entre los metales estudiados, se destacan en ambas fracciones de MP los niveles de Cr, Cu y Pb, y especialmente los niveles de Cr en las tres zonas estudiadas que superan los valores guía recomendados por el decreto provincial.

Por último el estudio exploratorio por medio de la técnica SEM-EDS dió indicios que permitirán en el futuro asociar el MP a fuentes emisoras, como por ejemplo las partículas con altos porcentajes de C y O con formas esféricas individuales o agregadas en cadenas o grandes agregados que apuntan a las emisiones de los procesos de combustión en vehículos a gasolina y diésel.

Las expectativas hacia el futuro incluyen aumentar el número de muestras a analizar así como realizar una caracterización más completa del MP

5. REFERENCIAS

- [1] IARC, “IARC: Outdoor air pollution a lead in environmental cause of cancer deaths”, Comunicado de prensa nº 221 de la IARC (2013).
- [2] Leikauf GD. “Hazardous Air Pollutants and Asthma”, *Environmental Health Perspectives*. Vol. 110 (Supplement4), pp: 505-526 (2002).
- [3] Weisel CP. “Assessing Exposure to Air Toxics Relative to Asthma”, *Environmental Health Perspectives*. Vol. 110 (Supp. 4), pp: 527-537 (2002).
- [4] Gauderman WJ, Gilliland F, Vora H. “Association between air pollution and lung function growth in southern California children. Results from a second cohort”, *Am J Respir Crit Care Med*. Vol. 166, pp: 76-84 (2002).
- [5] Massolo L. “Exposición a contaminantes atmosféricos y factores de riesgo asociados a la calidad de aire en La Plata y alrededores”. Tesis doctoral aprobada, Facultad Ciencias Exactas, UNLP. Directores: A. Ronco y A. Porta(2004).
- [6] Ostro B. “Outdoor air pollution. Assessing the environmental burden of disease at national and local levels”, *Environmental Burden of Diseases Series No 5*. World Health Organization. Protection of the Human Environment. Geneva (2004).
- [7] Blanco ER. “Variables e indicadores de gestión en el marco de políticas públicas. La contaminación atmosférica y la salud de la población en la Micro región La Plata, Berisso y Ensenada”. Tesis de Maestría aprobada en la Maestría Gestión Ambiental para el Desarrollo Urbano, Facultad de Arquitectura, Urbanismo y Diseño, UN Mar del Plata, Diciembre. Director A. Porta (2008).
- [8] IPCS, International Programme on chemical safety. *Environmental Health criteria 214: Human Exposure Assessment*. Geneva, World Health Organization (2000).
- [9] Sexton K, Adgate J, Ramachandran G, Pratt G, Mongin S, Stock T, Morandi M. “Comparison of personal indoor and outdoor exposure to hazardous air pollutants in three urban communities”, *Environmental Science & Technology*. Vol: 38, pp: 423-430 (2004).
- [10] Elliott L., MP. Longnecker, GE. Kissling & SJ. London. “Volatile Organic Compounds and Pulmonary Function in the Third National Health and Nutrition Examination Survey, 1988–1994”, *Environmental Health Perspectives*. Vol. 114, pp: 1210-1214 (2006).

- [11] Lyall RJ, Hooper MA, Mainwaring SJ. "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the latrobe valley", *Original Research Article Atmospheric Environment*. Vol. 22, pp: 2549-2555 (1988).
- [12] IARC. Polynuclear aromatic compounds, Part 1. Lyon: International Agency for Research on Cancer (1984).
- [13] Orte M. y Colman Lerner J. E., "Estudio del material particulado y contaminantes asociados en el aire ambiente de La Plata y alrededores", *Contaminación atmosférica e hídrica en Argentina. Contribuciones del 5° Congreso PROIMCA y 3° Congreso PRODECA*. Universidad Tecnológica Nacional (2013).
- [14] Orte M., Colman Lerner J. E., Gutierrez M.A., Elordi M.L., Matamoros N., reyna Almandos J., Porta A.A., "Estudio de hidrocarburos aromáticos policíclicos asociados al material particulado y en fase gaseosa en la ciudad de la plata y alrededores", *Contaminación atmosférica e hídrica en Argentina. Contribuciones del 6° Congreso PROIMCA y 4° Congreso PRODECA*. Universidad Tecnológica Nacional (2015).
- [15] Massolo, L., Rehwagen, M., Porta, A., Ronco, A., Herbarth, O., Mueller, A. "Indoor-outdoor distribution and risk assessment of volatile organic compounds in the atmosphere of industrial and urban areas", *Environmental Toxicology*. Vol. 25, pp: 339-349 (2010).
- [16] INDEC (Instituto Nacional de Estadísticas y Censos) Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas 2010. <http://www.censo2010.indec.gov.ar/>. (2011).
- [17] Public Health England, Estimating Local Mortality Burdens associated with Particulate Air Pollution (2014).
- [18]] Wu S., Deng F., Wang X., Wei H., Shima M., Huang J., Lv H., Hao Y., Zheng C., Qin Y., Lu X., Guo X. "Association of lung function in a panel of young healthy adults with various chemical components of ambient fine particulate air pollution in Beijing, China" *Atmospheric Environment* 77 (2013) 873-884.
- [19] Kulshrestha A., Gursumeeran Satsangi P., Masih J., Taneja A. "Metal concentration of PM2.5 and PM10 particles and seasonal variations in urban and rural environment of Agra, India" *Science of the Total Environment* 407 (2009) 6196–6204.
- [20] Dongarrà G., Manno E., Varrica D., Lombardo M., Vultaggio M. "Study on ambient concentrations of PM10, PM10-2.5, PM2.5 and gaseous pollutants.Trace elements and chemical speciation of atmospheric particulates" *Atmospheric Environment* 44 (2010) 5244-5257
- [21] Massey D., Kulshrestha A., Taneja A. "Particulate matter concentrations and their related metal toxicity in rural residential environment of semi-arid region of India" *Atmospheric Environment* 67 (2013) 278-286.
- [22] Mugica V., Ortiz E., Molina L., De Vizcaya-Ruiz A., Nebot A., Quintana R., Aguilar J., Alcántara E. "PM composition and source reconciliation in Mexico City" *Atmospheric Environment* 43 (2009) 5068–5074.
- [23] Moreno T., Querol X., Alastuey A., Viana M., Salvador P., Sánchez de la Campa A., Artiñano B., De la Rosa J., Gibbons W. "Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail" *Elsevier Atmospheric Environment* 40 (2006) 6791–6803.
- [24] Carvacho O., Trzepla-Nabagloa K., Ashbaugh L., Flocchinia R, Melín P., Celis J. "Elemental composition of springtime aerosol in Chillán,Chile" *Atmospheric Environment* 38 (2004) 5349–5352.
- [25] Ley Provincial 5965, Decreto 3395/96, Legislación de la Provincia de Buenos Aires. <http://www.gob.gba.gov.ar/legislacion/legislacion/96-3395.html>

- [26] IARC International Agency for Research on Cancer. Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–117
- [27] Gasca Tierrafría J. M. "Caracterización por SEM-EDS de aeropartículas antrópicas de la fracción respirable de la ciudad Querétaro y su relación con fuentes contaminantes" Tesis de maestría en Ciencias Ambientales, Facultad de Química, Universidad de Querétaro, México (2007).
- [28] Singh Pipal A., Kulshrestha A., Taneja A. "Characterization and morphological analysis of airborne PM_{2.5} and PM₁₀ in Agra located in north central India" *Atmospheric Environment* 45 (2011) 3621-3630.
- [29] Geng, Hong, et al. "Characterization of size-resolved urban haze particles collected in summer and winter at Taiyuan City, China using quantitative electron probe X-ray microanalysis." *Atmospheric Research* 190 (2017): 29-42.
- [30] ATSDR (Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades) https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs11.html (2003)
- [31] González, Lucy T., et al. "Chemical and morphological characterization of TSP and PM 2.5 by SEM-EDS, XPS and XRD collected in the metropolitan area of Monterrey, Mexico." *Atmospheric Environment* 143 (2016): 249-260.
- [32] Huang Q., L. McConnell, E. Razote, WF. Schmidt, BT. Vinyard, A. Torrents, CJ. Hapeman, R. Maghirang, SL. Trabue, J. Prueger, KS. Ro, 2013. Utilizing single particle Raman microscopy as a non-destructive method to identify sources of PM₁₀ from cattle feedlot operations. *Atmospheric Environment*, 66: 17-24.
- [33] Richmond-Bryant J., C. Saganich, L. Bukiewicz, R. Kalin, 2009. Associations of PM_{2.5} and black carbon concentrations with traffic, idling, background pollution, and meteorology during school dismissals. *Science of the Total Environment*, 407: 3357–3364. 52.