



Departamento de
Química Analítica
Universidad Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Caracterización de aerosoles atmosféricos en la
Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza



Juan Buil García



Directores:

Jesús Manuel Anzano Lacarte

Elisa Abás Benedí

Facultad de Ciencias

Junio, 2022

Agradecimientos

Al servicio de apoyo a la investigación (SAI), por realizar todos los análisis de los yo no pude encargarme, y sin los cuales este TFG no se podría haber llevado a cabo.

A la Universidad de Zaragoza, en especial a todos los docentes que, a lo largo de estos 5 años, me han formado y preparado para el futuro.

A todos los miembros del Laboratorio láser. A Jesús, no solo por tutorizarme, sino también por obligarme a superarme en la realización de la memoria; a César, por solucionar todas mis dudas y guiarme a lo largo del TFG; y a Elisa, por soportar mis despistes, mi testarudez y por haber corregido una infinidad de tildes.

A todos los amigos, tanto los que he hecho en estos años como los que ya conocía, que me han apoyado a sacar la carrera adelante ya sea compartiendo unos apuntes, o simplemente dando ánimos después de un suspenso.

Finalmente, a mis padres, que gracias a su dedicación y entrega han sido tierra firme en mi vida. Sin vosotros jamás habría llegado hasta aquí.

Gracias

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, Proyecto CTM2017-82929-R, el Fondo Social Europeo - Gobierno de Aragón, grupo Química y Medio Ambiente (E49_20R) y la Universidad de Zaragoza



UNIÓN EUROPEA
Fondo Social Europeo
Construyendo Europa desde Aragón



**GOBIERNO
DE ARAGON**

Acrónimos

CCD	Coupled Charge Devised, (dispositivo de transferencia de carga).
PM	Particulate matter (material particulado)
ICP	Inductively Coupled Plasma, (plasma de acoplamiento inductivo).
iCCD	Intensified Coupled Charge Devised, (dispositivo de transferencia de carga).
LASER	Light Amplification by Simulated Emission of Radiation, (amplificación de la luz mediante emisión estimulada de radiación).
LIBS	Laser-Induced breakdown spectroscopy, (espectroscopía de descomposición inducida por láser).
Nd:YAG	Neodymium-doped yttrium aluminium garnet. (granate de itrio y aluminio dopado con impurezas de neodimio).
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, (espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo).
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emisión Spectrometry, (espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo).
TFG	Trabajo fin de Grado.
FESEM	Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo. (Field Emission Scanning Electron Microscopy).
LOD	Límite de Detección. (Limit of detection).
EEA	<i>“European Environment Agency”</i>
OMS	Organizacion Mundial de la Salud
D50	Diametro medio aritmético
RS	Raman spectroscopy (Espectroscopia Raman)
XEDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy (Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía)
AES	Atomic emission spectroscopy (espectroscopia de emisión atómica)
SAI	Servicio General de Apoyo a la Investigación
AEMET	Agencia Estatal de Meteorología de España
PET	Polyethylene Terephthalate (Polietileno Tereftalato)
NIST	National Institute of Standards and Technology, (Instituto nacional de estándares y tecnología).

Resumen:

El estudio de los aerosoles resulta de gran importancia debido al impacto que tienen sobre la salud humana y el medioambiente. En este TFG se busca caracterizar el PM recogido en la facultad de ciencias de Zaragoza, para lo que se empleará LIBS, ICP-MS, RS y FESEM.

Para llevar a cabo el muestreo se empleó un captador de bajo volumen instalado en la azotea de la facultad y se emplearon filtros de fibra de cuarzo, previamente acondicionados.

A través de LIBS se detectaron como elementos mayoritarios C, Si, Fe, Mg, Al, Ca, Ti, Na, H, K, Ar y O; y se emplearon ICP-MS y FESEM para corroborar estos resultados. El ICP-permitió detectar un gran número de elementos minoritarios, así como establecer correlaciones estadísticas entre los elementos mayoritarios. Mediante las técnicas RS y FESEM se detectaron distintas fibras plásticas que pueden clasificarse como microplásticos, así como información morfológica de las partículas captadas.

Abstract

The study of atmospheric aerosol presents a great relevance due to their impact on environment and human health. The main goal of this research is to characterize the collected PM in the science faculty of Zaragoza, using LIBS, ICP-MS, RS and FESEM.

To carry out the sampling, a low volume sampler laid on the faculty rooftop and circular filter paper, previously conditioned.

LIBS spectroscopy detected as dominant elements C, Fe, Mg, Al, Ca, Ti, Na, H, K, Ar and O; and by ICP-MS and FESEM, LIBS results were confirmed. Additionally, ICP-MS analysis registered a vast number of minority elements, and allowed to establish statistics correlations among the different dominant elements. RS and FESEM also detected different plastic fibers that could classify as microplastics, and also morphologic information about the collected PM.

Tablas

- Tabla 1: Tabla C del Anexo 1 del Real Decreto 102/2011 con los valores límite de las partículas PM₁₀ en condiciones ambientales para la protección de la salud.
- Tabla 2: Parámetros instrumentales del LIBS.
- Tabla 3: Asignación de líneas a los elementos presentes en el Blanco (LIBS).
- Tabla 4: Asignación de líneas a los elementos presentes en el filtro A17.
- Tabla 5: Concentraciones en µg/m³ de los componentes mayoritarios.
- Tabla 6: Concentraciones en µg/m³ de los componentes minoritarios.
- Tabla 7: Coeficientes de correlación entre los elementos mayoritarios.

Figuras

- Figura 1: Captador del material particulado.
- Figura 2: Instrumentación LIBS.
- Figura 3: Localización del muestreo. (Google Earth).
- Figura 4: Distribución de la concentración (10/01/2022 - 28/01/2022).
- Figura 5: Concentración de PM₁₀ frente a la presión.
- Figura 6: Concentración de PM₁₀ frente a velocidad media del viento.
- Figura 7: Concentración de PM₁₀ frente a temperatura.
- Figura 8: Espectro del filtro Blanco obtenido por LIBS.
- Figura 9: Espectro del Filtro 17 obtenido por LIBS.
- Figura 10: Imagen del carbón amorfo y espectro Raman del filtro A7.
- Figura 11: Imagen de la partícula de grafito y espectro Raman.
- Figura 12: Fibra de poliéster encontrada en el filtro A17 (A) y Fibra de Poliamida encontrada en el filtro A13 (B) y espectros Raman.
- Figura 13: Espectro de una fibra del Filtro.
- Figura 14: Imagen de una partícula de hollín por electrón secundario del filtro A1 y su espectro.
- Figura 15: Imagen del filtro A11 y espectro.
- Figura 16: Imágenes de la fibra 1 del filtro A17 (A) y de la fibra 4 del filtro A17 (B) con sus espectros.
- Figura 17: Imagen del grano de polen localizado en el filtro 17.

Anexos

- Anexo 1 Estudios del grupo de Química y Medioambiente centrados en la caracterización de aerosoles (2019, en adelante).
- Anexo 2 Espectros obtenidos por LIBS de los filtros.
- Anexo 3 Tabla de Elementos detectados por ICP-MS
- Anexo 4 Espectros e imágenes obtenidos por FESEM
- Anexo 5 Hoja de seguridad del laboratorio laser

Índice

1. Introducción.....	1
1.1. Importancia de la caracterización de los aerosoles.....	1
1.2. Técnicas más comunes de análisis de aerosoles atmosféricos.....	3
1.2.1. LIBS como técnica rápida de caracterización.....	3
1.3. Objetivos del TFG.....	4
2. Experimental.....	5
2.1. Muestra.....	5
2.2. Instrumentación.....	5
2.3. Softwares.....	6
2.4. Procedimiento.....	6
2.4.1. Acondicionamiento de los filtros.....	6
2.4.2. Toma de muestra.....	7
2.4.3. Análisis por LIBS.....	8
3. Discusión de Resultados.....	9
3.1. Influencia de las variables meteorológicas en la concentración de PM ₁₀	9
3.2. Determinación de material particulado por LIBS.....	11
3.3. Determinación de material particulado por ICP-MS.....	14
3.4. Determinación de material particulado por RS.....	16
3.5. Determinación de material particulado por FESEM.....	18
4. Conclusiones.....	21
5. Referencias.....	22
6. Anexos:.....	26

1. Introducción

1.1. Importancia de la caracterización de los aerosoles.

El estudio de los aerosoles tiene un gran interés por su fuerte impacto tanto en el medio ambiente como en la salud humana. Se entiende como aerosol atmosférico, el material particulado (PM) que se encuentra en suspensión, englobando tanto a partículas sólidas como líquidas ¹. Los aerosoles, independientemente de su fuente de origen, se consideran contaminantes atmosféricos pues alteran la composición de la atmósfera.

Aunque la influencia de los aerosoles en la salud humana ya se conocía, su estudio no comenzó a desarrollarse hasta mediados del siglo XX; en gran medida como respuesta al “Great Smog” de Londres, entre los días 4 y 9 de diciembre de 1952. Durante estos cinco días, los servicios médicos londinenses reconocieron la defunción de 4000 personas, aunque se sospecha que ese número podría ser mucho mayor ². En la actualidad hay múltiples organismos, como pueden ser la “*European Environment Agency*” (EEA) ³ y la Organización Mundial de la Salud ⁴, que estudian y vigilan el impacto de los aerosoles.

El PM atmosférico puede provenir de fuentes naturales, como las tormentas, incendios, aerosoles marinos, etc.; pero también pueden ser antropogénicos, es decir resultado de la actividad humana. Hay que recalcar que, a pesar de que las emisiones de origen natural constituyen la mayor parte de las emisiones a nivel global ⁵, la cantidad de emisiones de origen antropogénico aumenta cada año, concentrándose en las ciudades y regiones más industrializadas ⁶.

Las partículas que conforman los aerosoles también pueden ser clasificadas atendiendo a si llegaron a la atmósfera ya formadas o si se sintetizaron en ella. Así pues, son consideradas partículas primarias aquellas liberadas directamente a la atmósfera, como los humos de incendios o de tráfico ⁷. Por otro lado, están las denominadas partículas secundarias, que son aquellas generadas en la atmósfera como resultado de procesos fisicoquímicos a partir de otros precursores gaseosos como NH₃, NO_x, SO_x, entre otros^{8, 9}.

La composición química de los aerosoles es muy variada y, por lo tanto, también lo va a ser su impacto en la química atmosférica y sus efectos. Por ello, resulta evidente la importancia de estudiar y conocer la composición de estos aerosoles. La morfología, y especialmente el tamaño, son características determinantes en las propiedades de las partículas y permiten clasificarlas. En función de su tamaño se distingue entre partículas finas y gruesas, en función de que si su diámetro es menor o mayor de 1 µm respectivamente ¹⁰. A pesar de que, como ya se ha mencionado, la composición de los aerosoles es muy variable espacial y temporalmente, en su mayoría suelen contener sulfatos, nitratos, carbonatos y sales de amonio, además de partículas metálicas como el PbO ¹¹. Otros factores influyentes en la composición de un aerosol son la acidez, la solubilidad de las especies unidas al PM ¹².

De entre los efectos medioambientales de los aerosoles, hay que destacar su influencia directa sobre la temperatura global. En este aspecto, la composición del aerosol juega un papel muy importante ya que, si el aerosol es rico en materia mineral puede reflejar la radiación solar, reduciendo la temperatura al evitar el calentamiento de la superficie. Por el contrario, si está compuesto mayoritariamente de especies basadas en carbono, la radiación será absorbida, aumentando la temperatura del planeta. Los aerosoles también actúan como centros de nucleación y son fundamentales en la formación de las nubes ¹³.

Uno de los efectos perjudiciales más conocidos e importantes del material particulado, especialmente en regiones industrializadas, es la lluvia ácida. Este fenómeno se produce cuando aerosoles ricos en azufre reaccionan con agua para generar ácido sulfúrico¹⁴. Esta lluvia puede alterar de manera irreversible un ecosistema entorpeciendo, o incluso inhibiendo, la descomposición de la biomasa en los bosques¹⁵ y pudiendo afectar a la productividad o la calidad de las plantaciones¹⁶. Los efectos de los aerosoles sobre la flora vienen regidos, de nuevo, por la composición y la concentración de éste. Mientras que en líneas generales los aerosoles favorecen la fotosíntesis¹⁵, en altas concentraciones y en función de la composición pueden llegar a producir efectos perjudiciales para la vegetación, alterando el crecimiento normal de la vegetación¹⁷.

Se han realizado múltiples investigaciones que buscan determinar el impacto de los aerosoles sobre la salud humana. Estos estudios concluyen que existe una elevada relación entre la morfología y la composición del aerosol, sobre el impacto que tienen en el organismo¹⁷. Una mala calidad del aire puede agravar o producir numerosas enfermedades cardiorrespiratorias^{18,19}, un ejemplo de ello es el aumento de la inflamación pulmonar al tratarse de partículas ultrafinas ($D_{50} \leq 0,1\mu\text{m}$), ya que son retenidas durante más tiempo²⁰. También se ha intentado establecer una relación entre la composición del aerosol y su toxicidad²¹, pero debido a la gran complejidad de la composición y de las interacciones entre los componentes, no ha sido posible concretar esta conexión si bien todo parece indicar que el carbono orgánico, el carbono elemental y los metales como el Ni y el V parecen tener un mayor impacto en la toxicidad general¹⁷.

Como respuesta a estos problemas medioambientales y sanitarios causados por los aerosoles, se han redactado numerosas leyes y normativas, que van evolucionando conforme se desarrollan las técnicas de análisis y se conoce más información sobre los contaminantes. En el Real Decreto 102/2011²², pese a haber sido modificado parcialmente por reales decretos posteriores, se establecen los límites permitidos para los contaminantes regulados siendo, los que aparecen en la Tabla 1, los correspondientes al PM.

Tabla 1: Tabla C del Anexo 1 del Real Decreto 102/2011 con los valores límite de las partículas PM₁₀ en condiciones ambientales para la protección de la salud

	Periodo de Promedio	Valor Límite	Margen de Tolerancia	Fecha de cumplimiento del Valor limite
1.Valor límite diario	24 horas	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, que no podrán superarse en más de 35 ocasiones por año	50%	En vigor desde el 1 de enero del 2005
2.Valor límite anual	1 año Civil	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	50%	En vigor desde el 1 de enero del 2005

Además del gran impacto de los aerosoles en el medio ambiente y la salud humana⁴, también tienen un profundo impacto económico, ya que pueden provocar la pérdida de visibilidad en las grandes ciudades²³, y la degradación y corrosión del material de construcción^{11,24}.

1.2. Técnicas más comunes de análisis de aerosoles atmosféricos.

Como ya se ha mencionado anteriormente, los aerosoles presentan una morfología, tamaño y composición muy variadas; por ello, no hay en la actualidad una técnica que permita por sí misma caracterizarlos. Para solucionar este problema es necesario recurrir a la utilización conjunta de múltiples técnicas analíticas que suplan las carencias que tienen las técnicas por separado. En el caso de la caracterización de aerosoles orgánicos las técnicas más utilizadas son las técnicas cromatográficas²⁵; mientras que para especies inorgánicas se suele recurrir a técnicas espectroscópicas²⁶.

Unas de las técnicas más utilizadas en el análisis elemental, son la espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). La principal dificultad de las técnicas ICP, que requieren nebulizar una muestra líquida, reside en la elección de un disolvente adecuado para transformar la muestra en una disolución que pueda ser introducida en el equipo. En el ICP-MS, una vez que la muestra nebulizada atraviesa el plasma, los iones cargados generados en el plasma se introducen en un equipo de espectrometría de masas. Estas técnicas se consideran de referencia en cuanto al análisis de trazas, pues pueden detectar la mayor parte de elementos con gran precisión, pudiendo alcanzar límites de detección del orden de partes por trillón, y admitiendo tanto el análisis cuantitativo como el semicuantitativo con porcentajes de error menores del 5% y del 30% respectivamente. Las limitaciones de ambas técnicas residen en su alto precio y la poca información morfológica que facilitan, pero es la incapacidad de detectar gases nobles, halógenos, hidrógeno, oxígeno o carbono lo que obliga a recurrir a otras técnicas para caracterizar las posibles especies orgánicas que puedan encontrarse en el aerosol^{27, 28, 29 30}.

Otra técnica utilizada en la caracterización de aerosoles es la espectroscopia Raman (RS). Se utiliza especialmente en el análisis de compuestos ricos en carbono, cálculo del pH y la higroscopicidad²⁶. La selectividad de RS es similar a otras técnicas como espectroscopia infrarroja (IR), aunque con una mayor sensibilidad. De nuevo, la carencia de esta técnica es también la poca información morfológica que proporciona³¹. Con base en lo comentado, parece evidente la necesidad de complementar los análisis con técnicas capaces de determinar la morfología de las muestras. De esta forma, es habitual complementar el estudio con análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía (XEDS).

En la microscopía electrónica de barrido (SEM) se genera un haz de electrones que se desplaza a lo largo de la muestra, los electrones retrodispersados permiten generar una imagen con gran detalle de la superficie de la muestra, lo que proporciona al mismo tiempo información fisicoquímica básica junto con información sobre la morfología de cada una de las partículas captadas, distinguiendo a esta técnica de otras que únicamente analizan el conjunto de la muestra. Asimismo, la técnica mejorada de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), proporciona información topográfica y elemental con gran cantidad de aumentos (10x -300.000x) y con una profundidad de campo prácticamente ilimitada. Además, la combinación FESEM-XEDS resulta en método analítico no destructivo que permite la obtención de imágenes superficiales de alta resolución y la identificación cuantitativa de elementos³².

1.2.1. LIBS como técnica rápida de caracterización.

El LIBS es una técnica muy útil para la determinación elemental de sólidos, líquidos y gases. Esta técnica emplea un láser pulsado de alta potencia, generando pulsos con una duración comprendida entre 5 y 20 nanosegundos.

Independientemente del tipo de muestra, el impacto láser se focaliza sobre la muestra, vaporizando pequeñas cantidades de material en una superficie llamada “*target*”. Si el pulso láser posee la energía suficiente, se producirá un plasma de alta temperatura también conocido como pluma, la cual se expandirá en un corto periodo de tiempo. Las altas temperaturas del plasma, próximas a los 10000 K, producirán la ruptura de enlaces químicos del material, por lo que parte del material se vaporiza, los átomos e iones resultantes serán promocionados a niveles de energía superiores (semiestables).

La señal de emisión de dicho plasma, procedente de la relajación de los átomos e iones excitados desde el estado excitado a otro nivel de energía más estable, es recogida por unas lentes o fibra óptica y transportada hasta un espectrómetro. Una vez obtenido el espectro se pueden analizar las líneas características de los elementos para determinar su presencia³³.

Entre las múltiples ventajas de esta técnica, además de su gran versatilidad, hay que destacar la capacidad de obtener análisis multielementales en tiempo real sin necesidad de realizar una preparación previa de la muestra. Todo esto la convierte en una buena opción para llevar a cabo análisis rápidos. Sin embargo, la falta de estándares de calibración apropiados, sumado a los grandes efectos matriz, solo permiten realizar análisis semicuantitativos, con una precisión y LODs inferiores a los de otras técnicas. Otro inconveniente del análisis de aerosoles por esta técnica es la baja concentración de partículas en el medio, por lo tanto, es común el uso de medidas indirectas ³⁴, ³⁵.

En este trabajo, la caracterización de las muestras se realizó por espectroscopia Raman, ICP-MS, FESEM y LIBS; Así, mediante la combinación de estas técnicas se busca conseguir un estudio completo de PM, permitiendo determinar la morfología y la composición de las muestras ³⁶. La caracterización química y morfológica de las partículas individuales resulta muy útil para discriminar el origen, tanto natural como antropogénico, del aerosol y así poder identificar las posibles fuentes³⁷.

1.3. Objetivos del TFG

Los objetivos de este trabajo son múltiples y pueden separarse claramente en los objetivos puramente científicos, a saber:

- Manejo de los filtros y de captador para la recogida de muestras medioambientales
- Determinación de la composición de los aerosoles por diversas técnicas analíticas (RS, FESEM, ICP-MS, y LIBS).
- Buscar relaciones entre las condiciones atmosféricas y la concentración de PM₁₀.
- Determinar la viabilidad del LIBS como una técnica de análisis rápido para este tipo de muestras.

Aunque también hay una serie de objetivos académicos establecidos:

- Adquisición de habilidad para realizar búsquedas bibliográficas que refuercen las conclusiones y decisiones tomadas en la realización del estudio.
- Conocimiento para realizar un correcto tratamiento de los datos obtenidos y obtener conclusiones del mismo.
- Realización de una memoria escrita y su posterior defensa.

2. Experimental.

El estudio se realizó en la localidad española de Zaragoza (684.686 habitantes), que se asienta en la parte central del valle del Ebro y es atravesada por tres ríos. La ciudad presenta, según la clasificación climática de Köppen, un clima semiárido frío (BSk) con inviernos ligeramente fríos, con temperaturas medias entre 2 y 10 °C, y veranos calurosos, con máximas que a menudo superan los 30 °C, mientras que las mínimas bajan de los 20 °C. Durante gran parte del año sopla viento del noroeste y las escasas lluvias se concentran en primavera, y en otoño en menor medida.

2.1. Muestra.

Las muestras estudiadas se trataban de PM₁₀ recogido en la azotea de la facultad de Zaragoza gracias a un captador de bajo volumen en filtros de fibra de cuarzo.

2.2. Instrumentación.

Captador: Modelo Derenda LVS 3.1 Captador de bajo volumen (2,3 m³/h), equipado con un sensor externo, capaz de registrar temperatura y humedad relativa, además de un cabezal con una rejilla de referencia de la Unión Europea preparado para filtrar a PM₁₀. Estas partes pueden verse con mayor detalle en la Figura 1.



Fig. 1: Captador del material particulado.

Filtros: Filtros circulares de fibra de cuarzo de 47 mm de diámetro (PALLFLEX).

Cámara climática: Memmert, modelo HPP110eco. Esta cámara permite regular la temperatura y la humedad a la que se conservan las muestras, antes y después del muestreo.

Balanza Analítica: KERN, modelo ABT100-5NM.

Láser: Se trata de un láser de Nd:YAG Q-Switched (Brilliant Quantel Ultra CFR) que emite a una longitud de onda de 1064 nm durante un tiempo de pulso de 8 ns cuya potencia máxima es de 50 mJ por pulso. Es el láser más empleado en análisis LIBS porque brinda una fuente de pulsos láser de alta densidad y potencia enfocada, confiable, compacto y fácil de operar. En este tipo de láseres, el medio activo consta de un cristal amorfo de ytrio y aluminio (YAG) dopado de neodimio (Nd). El láser está encima de lo que se conoce como cámara de muestra, que permite conseguir una atmósfera idónea y controlada para la realización del estudio, además de aumentar la seguridad (Figura 2).

Espectrómetro Echelle: Andor Echelle ME5000, 195 mm de longitud focal, F/7, I/AI 5000) que emplea una rejilla de difracción para producir la dispersión en un rango de longitud de onda pequeño. Es un sistema compacto que cubre un amplio rango de longitudes de onda (de 200-1000 nm) y tiene alta resolución espectral. Es la más utilizada desde la década de los 90 (Figura 2).

Detector iCCD: Es una cámara CCD intensificada (Andor iStar DH734; 1024*1024 píxeles; 13.6 x 13.6 μm^2 por píxel; 18mm de diámetro de intensificador) acoplada a la Echelle. Presenta una alta velocidad de imágenes con amplificación, haciéndola sensible incluso a bajos niveles de luz y con fuentes de impulsos, ya que este dispositivo elimina casi cualquier fondo continuo no deseado, por ejemplo, proveniente de la luz de la habitación (Figura 2).

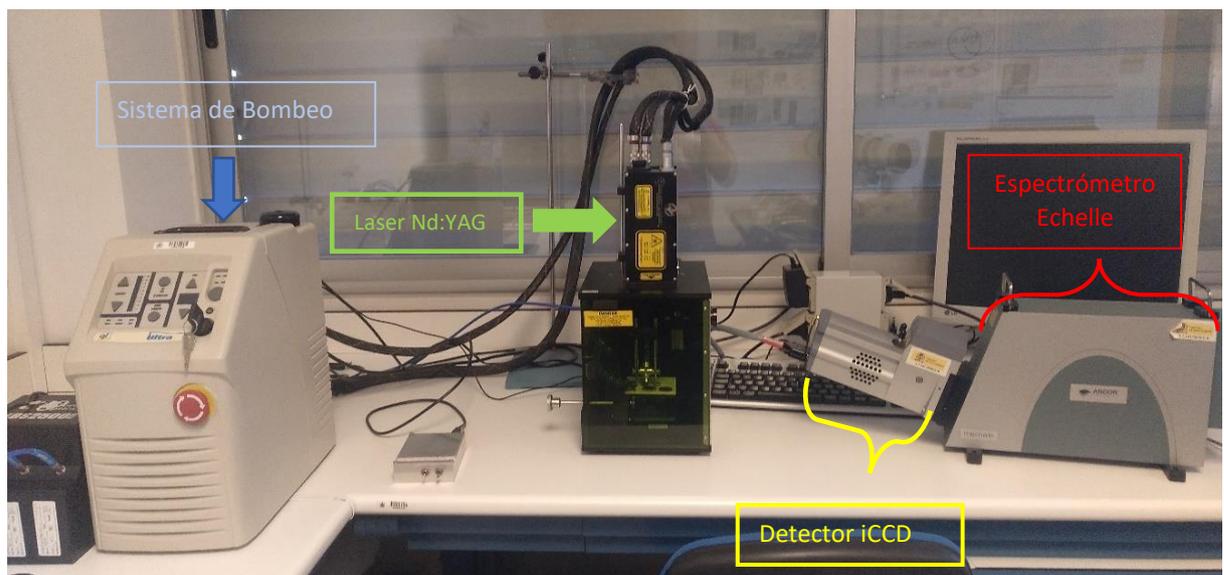


Fig.2: Instrumentación LIBS.

2.3. Softwares.

Microsoft Excel 365: Programa empleado en la recolección de datos, creación de gráficas y obtención de correlaciones.

Andor MCD Software v.4.1.0.0: Programa empleado para controlar el láser.

Origin Pro-9.0 de Origin Labs: Programa empleado en el examen de los espectros.

La Base de datos del NIST: Empleado para consultar los espectros de emisión de los elementos.

2.4. Procedimiento.

2.4.1. Acondicionamiento de los filtros.

Estos filtros deben seguir un proceso de acondicionamiento que engloba acciones previas y posteriores a la toma de muestra. Este es un paso crítico del análisis pues la cantidad de PM_{10} se calcula por gravimetría, por ello se estableció un procedimiento que permite evitar posibles errores y minimizar la influencia de las condiciones del día en el que se realiza el pesaje de los filtros.

El primer paso consiste en identificar correctamente los filtros que se utilizaran en el análisis, para continuar con un tratamiento térmico de unos 70 °C durante 24 h con la intención de volatilizar cualquier posible resto orgánico que contuviese el filtro. A continuación, los filtros deben ser introducidos en la cámara climática, que mantiene constantes la temperatura y la humedad a 20 °C y 50%, respectivamente. Una vez que han transcurrido 24 h, los filtros se pesan en una balanza analítica durante tres días consecutivos, y el peso de cada uno de ellos se obtendrá del promedio de las dos pesadas más parecidas entre sí. En esta etapa se prepararon un total de 26 filtros de los que se seleccionaron los 18 que presentaron una menor diferencia entre las pesadas.

Una vez realizada la toma de muestra, los filtros se almacenan de nuevo en la cámara climática para preservar las mismas condiciones de humedad y temperatura, y así garantizar que las pesadas previas y posteriores al muestreo se realizan en las condiciones lo más parecidas posibles. Para evitar posibles errores aleatorios se realizan dos pesadas en días consecutivos, siendo el peso final de cada uno de los filtros el promedio de las dos pesadas. Finalmente se obtiene la masa de PM₁₀ como la diferencia de peso de los filtros antes y después de la toma de muestra.

2.4.2. Toma de muestra.

La toma de muestra se llevó a cabo entre los días 10 y 28 de enero del año 2022, en el edificio A de la facultad de ciencias de la ciudad universitaria (41°38'30" N; 0°53'59" W), como se observa en la Figura 3. Durante este periodo de tiempo, la temperatura osciló desde los -3.2 hasta los 16.2 °C, mientras que la presión varió desde los 984 hasta los 1005.1 hPa.

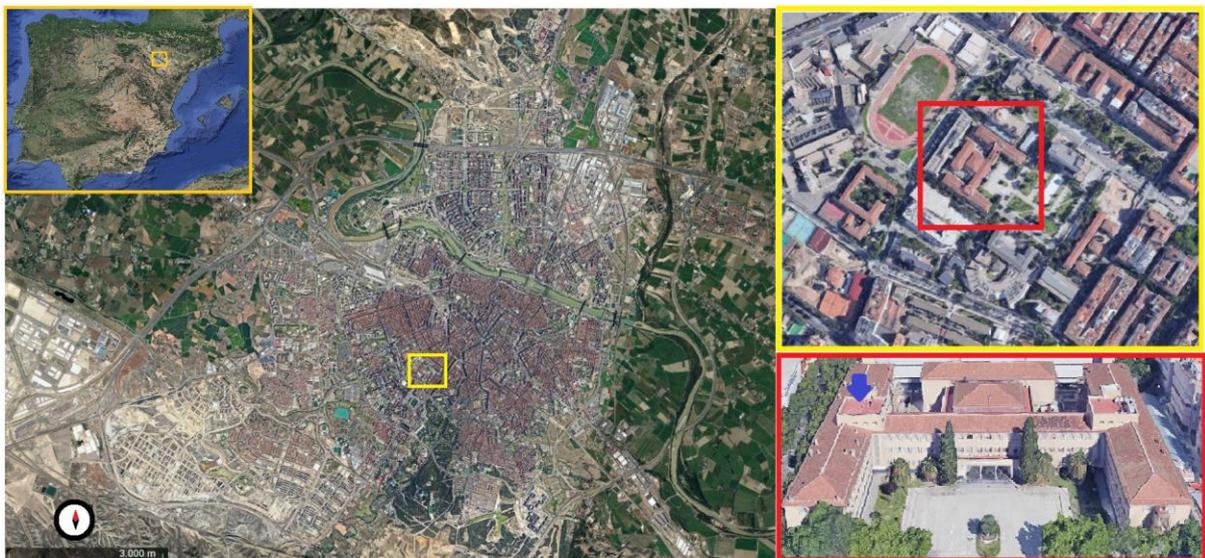


Fig. 3: Localización del muestreo (Google Earth).

En una de las azoteas del edificio A de la facultad, se instaló el captador al que previamente se le había aplicado vaselina a la parte interior del cabezal para evitar la entrada de aquellas partículas mayores de 10 µm que pudieran haber accedido al captador. Cada muestra corresponde al aerosol recogido a lo largo de 24 h captando en continuo.

2.4.3. Análisis por LIBS.

Previo a realizar el análisis por LIBS, se debe calibrar el detector, para ello se emplea una lámpara de Ar-Hg (Ocean, HG-1) que emite un número limitado de líneas muy bien definidas.

Los parámetros de medida se ajustaron, tras haber consultado en la bibliografía³⁸, a los valores recogidos en la Tabla 2. Además, por la cámara de muestra se hace circular una corriente de Ar, esto es necesario para desplazar las partículas en suspensión que podrían interferir en la medida.

Una vez ajustados los parámetros, se inició el análisis de las muestras recogidas, de manera que para cada filtro se obtuvieron tres espectros resultados de la integración de la información obtenida de diez disparos. Estos disparos se realizaron a lo largo de toda la superficie de la muestra para obtener una mayor representatividad. En lo que respecta a la interpretación de los espectros, se consultó la base de datos del NIST.

Tabla 2: Parámetros instrumentales del LIBS

Parámetro	Valor
Ganancia	225
Tiempo de Delay	750 ns
Tiempo de Integración	1000 ns
Tiempo de Exposición	0.011 s
Energía del Pulso	25 mJ
Acumulaciones para un espectro	10 pulsos
Nº de espectros por muestra	3 espectros

Sin embargo, tal y como se ha explicado en la introducción, para lograr una caracterización completa se debe recurrir a varias técnicas espectroscópicas que amplíen y confirmen los resultados obtenidos por LIBS. Por ello se han realizado los análisis de ICP-MS, FESEM y Raman a través del Servicio General de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza.

3. Discusión de Resultados.

3.1. Influencia de las variables meteorológicas en la concentración de PM₁₀.

Tal y como se ha expuesto en la metodología, la toma de muestra se desarrolló en enero del año 2022, desde el día 10 hasta el 28, por lo que se obtuvieron un total de 18 filtros. Siguiendo el protocolo ya antes expuesto se determinó la masa de PM₁₀ captado, que fue trasladada a concentración siendo estos valores los que están recogidos en la Figura 4.

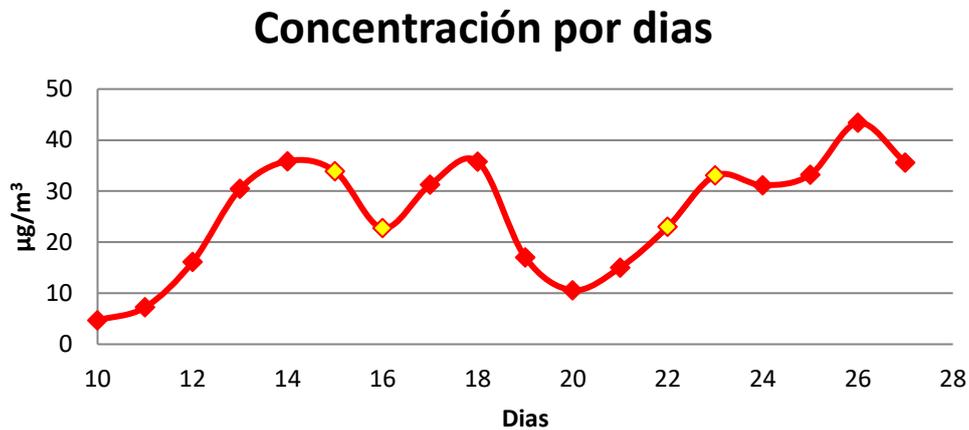


Fig. 4: Distribución de la concentración (10/01/2022 - 28/01/2022).

Se puede observar una gran variabilidad en la concentración de PM₁₀ captado durante el muestreo, con valores que oscilan entre 4.71 y 43.39 µg/m³. Se comprueba que durante el estudio no se superaron los valores máximos establecidos (50 µg/m³)²². En un inicio se esperaba que la cantidad de PM captado durante los fines de semana sufriera un descenso como consecuencia de un menor tráfico rodado. Tras analizar las concentraciones correspondientes a los fines de semana, destacados en la Figura 4 en amarillo, se observa una disminución en el primero que no se da en el segundo. Por ello se concluye que el día de la semana en el que se produce la toma de muestra no es un factor determinante.

Una vez conocidos los datos de concentración de PM₁₀ diarios se estudió la influencia de las distintas variables atmosféricas en la calidad del aire de los alrededores de la facultad de ciencias. Los datos de temperatura, presión, humedad y velocidad del aire; necesarios para establecer una relación entre las condiciones climáticas y la calidad del aire, se obtuvieron de la estación climática de la Agencia Estatal de Meteorología de España (AEMET) situada en el aeropuerto de Zaragoza (41°39'23"N;0°52'45"O).

Para estudiar esta influencia se representaron los valores obtenidos de concentración de PM₁₀ frente a los distintos parámetros meteorológicos. Los estudios del valor del coeficiente de correlación (R²) y del coeficiente de Pearson permiten establecer que la temperatura máxima no jugó un papel significativo, pues el coeficiente de correlación obtenido era muy bajo (R²= 0,220; *p-value*= 0,049). Por las mismas razones se consideró poco relevante el efecto de la humedad del día, aunque ésta tuviera un coeficiente de correlación ligeramente superior (R²= 0,337; *p-value*= 0,0115).

Las variables que parecen tener una mayor influencia en la concentración de aerosoles atmosféricos según los parámetros estadísticos ya mencionados son: la temperatura mínima, la velocidad del aire y la presión, aunque en menor medida tal y como se puede observar en la Figura 5.

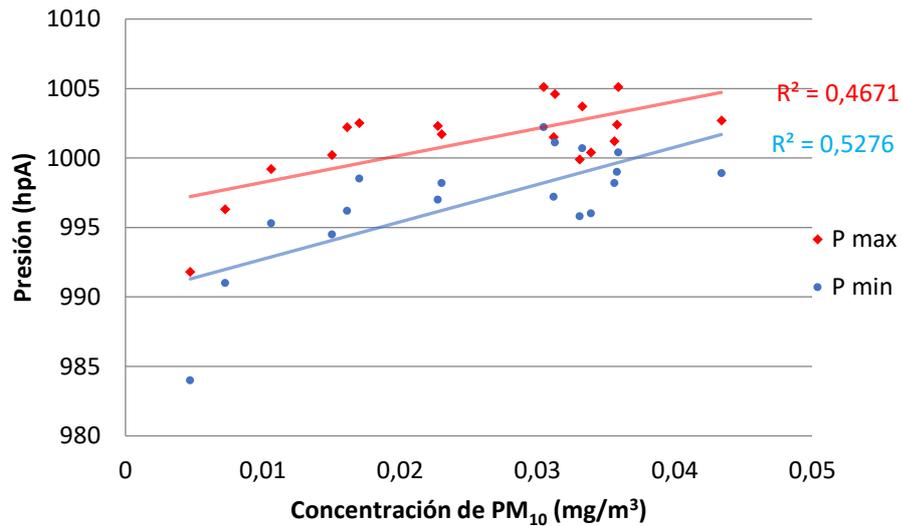


Fig. 5: Concentración de PM₁₀ frente a la presión.

La velocidad del viento juega un papel muy importante en la dispersión del PM₁₀ respecto a su origen. Al mismo tiempo, la velocidad del aire favorece la renovación del aire contribuyendo a la limpieza y calidad del aire. Así, a mayor velocidad se da una mayor dilución del material particulado en el aire, tal y como se recoge en la Figura 6.

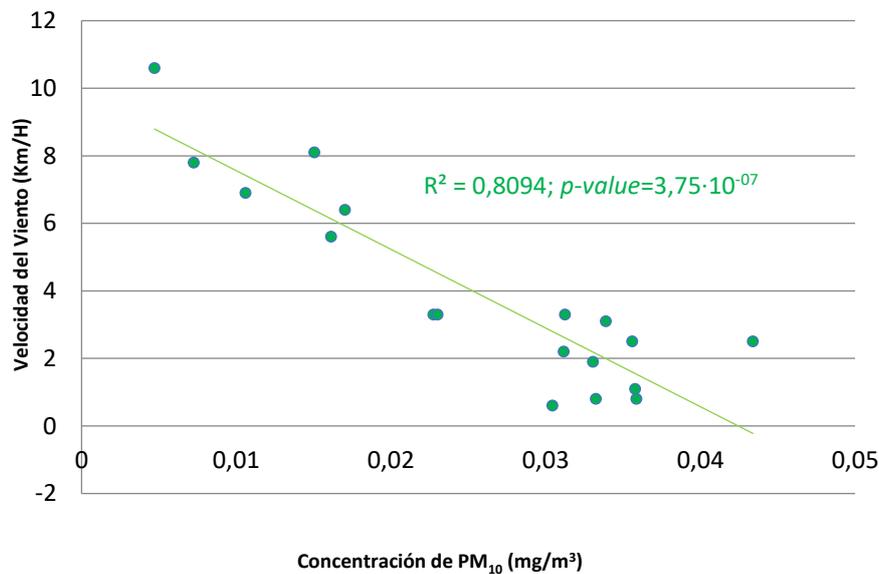


Fig. 6: Concentración de PM₁₀ frente a velocidad media del viento.

Además de la fuerte dependencia observada entre la concentración de PM₁₀ y la velocidad del aire, la temperatura mínima también parece tener un gran impacto sobre la concentración del aerosol como se observa en la Figura 7. Este hecho se atribuye a las bajas temperaturas nocturnas registradas durante los días que duró el estudio, las cuales favorecen efectos de inversión térmica. Esta inversión térmica produce una estratificación en las capas de aire, y como resultado a este estancamiento, el material particulado queda retenido en las capas bajas de la atmósfera³⁹. Esto explicaría el aumento de concentración de PM₁₀ registrada durante los días más fríos como se ve reflejado en la Figura 7.

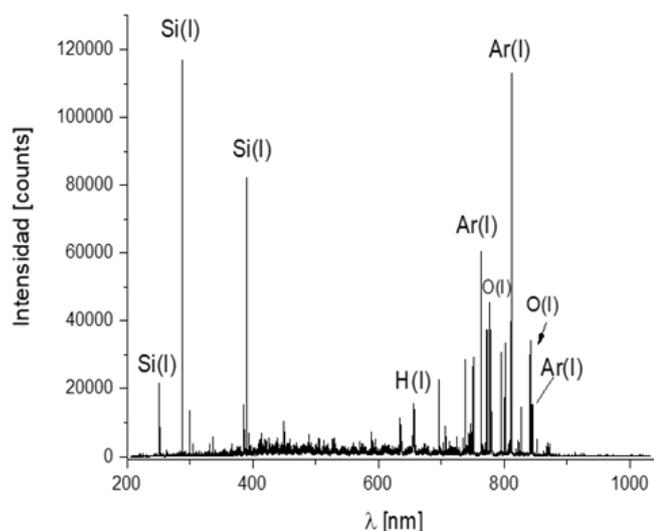


Fig. 8: Espectro del filtro Blanco obtenido por LIBS

Tabla 3: Asignación de líneas a los elementos presentes en el Blanco (LIBS)

Elemento	λ [nm]
C (I)	247.83
S (I)	250.68-251.60-252.85-288.14-298.75-390.52
Mg (II)	279.53
Ca (II)	393.33-396.83
Na (I)	588.99-589.61
H (I)	656.26
O (I)	777.31-844.63
Ar (I)	810.37-811.5-842.56

Una vez que se ha establecido la composición del filtro blanco, se continúa con el análisis del resto de los filtros. En ellos, se han detectado una serie de elementos comunes, siendo estos C, Si, Fe, Mg, Al, Ca, Ti, Na, H, K, Ar y O. Estos elementos también se han encontrado en otros estudios de aerosoles urbanos^{40 41}. La presencia de Mg y Ti podría tener su origen en la erosión natural, mientras que el resto de elementos podrían atribuirse a la emisión de industrias próximas a la ciudad o al tráfico⁴².

Además de estos elementos comunes, algunos contenían partículas metálicas adicionales, como Cu (A5, A9, A13 y A17) o Zn (A7, A11y A14). Cabe mencionar que, en la espectroscopia LIBS, la intensidad de los picos está directamente relacionada con la cantidad del elemento presente, permitiendo realizar análisis semicuantitativos. Por ello, para aquellos filtros con una menor concentración de PM₁₀ se obtuvieron las señales LIBS menos numerosas e intensas.

Las señales de Si, O, H y Ar, ya presentes en el filtro blanco, también se han encontrado en los filtros analizados, aunque en mayor concentración. Esto apunta que, al igual que sucede con la presencia del Ca y Na, estos elementos no se deben exclusivamente al filtro, sino que también se encuentran entre el material particulado captado. A modo de ejemplo se recoge, en la Figura 9, el espectro de LIBS del filtro A17, así como la identificación de las líneas con los correspondientes elementos aparece en la Tabla 4.

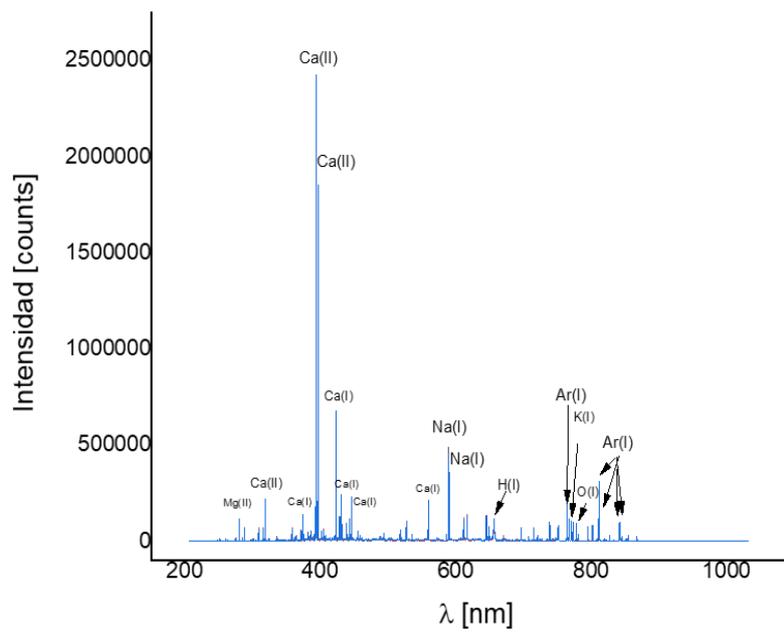


Fig. 9: Espectro del Filtro 17 obtenido por LIBS.

Tabla 4: Asignación de líneas a los elementos presentes en el filtro A17.

Elemento	Longitud de onda (nm)
C(I)	247.89
Si(I)	250.71 – 251.46 – 251.63-252.87-288.18-390.59
Fe(I)	373.5
Fe (II)	259.96-260.72-261.2-274.69
Mg(I)	285.22
Mg (II)	279.57-280.28
Al(I)	309.29
Ca(I)	370.64-373.73-422.7-428.33-428.95-430.27-431.88-442.56-443.52-445.50-558.93
Ca (II)	315.92-317.97-393.37-396.85
Ti (II)	323.66-334.95
Cu(I)	324.77-327.4
Al(I)	394.43-396.18
Fe(I)	404.61
Na(I)	589.04-589.65
H(I)	656.31
Ar(I)	763.66-810.48-811.66-840.96-842.58
O(I)	777.37
K(I)	766.57-769.97

3.3. Determinación de material particulado por ICP-MS.

Una vez analizados los filtros por LIBS, se recurre a la técnica ICP-MS para proseguir el estudio. Al tratarse de una técnica muy sensible, y que permite la caracterización de la gran mayoría de elementos, el ICP-MS se considera una técnica de referencia en esta clase de análisis. Los resultados obtenidos a través de esta técnica validarán la presencia de los elementos detectados por LIBS, así como permitirá obtener información sobre aquellos componentes presentes en el filtro en una menor concentración.

Los resultados obtenidos mediante ICP-MS son coherentes con los encontrados con LIBS, tal y como se ve reflejado en la Tabla 5, con la excepción de Fe debido a que los resultados obtenidos para este elemento contaban con un error superior al 40%.

Es importante destacar que, a pesar de que el Cu y Zn solo eran detectados por LIBS en algunos filtros puntuales, los resultados obtenidos por ICP-MS revelan la presencia de estos metales en todos los filtros analizados como se refleja en la Tabla 5. Este hecho puede deberse principalmente a dos factores, el carácter puntual del análisis por LIBS, pues, aunque se realizaron múltiples disparos por toda la muestra y múltiples espectros con el fin de aumentar la representatividad, no analiza la totalidad de la superficie muestra. El segundo de estos motivos es que el análisis por ICP-MS implica una digestión ácida del filtro, por lo que no se analiza exclusivamente la superficie del filtro como ocurre en el LIBS, sino también aquellas partículas más adsorbidas y/o absorbidas. Por estos motivos, resulta indispensable realizar un segundo análisis por ICP-MS, y así poder determinar todos los elementos presentes en el filtro.

Tabla 5: Concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de los componentes mayoritarios.

	A1	A5	A7	A9	A11	A13	A14	A17
Mg	1.42	9.06	3.69	6.58	2.30	4.35	5.21	4.82
Al	13.29	33.13	16.55	30.76	11.58	18.75	21.56	24.09
Ca	8.60	92.35	19.39	73.89	17.91	27.52	37.28	58.37
Ti	2.96	20.69	5.15	13.58	<MCD	6.29	6.44	2.28
Na	2.97	39.56	22.26	25.47	1.31	27.86	26.16	18.64
K	2.678	46.32	18.04	32.54	3.11	18.56	24.26	27.72
Zn	0.07	2.84	0.71	1.75	0.32	2.02	2.37	0.89
Cu	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01

Además de los elementos detectados por LIBS (considerados mayoritarios), se detectaron otros elementos minoritarios. La concentración de estos elementos, recogida en la Tabla 6, fue calculada como la diferencia entre el valor obtenido del filtro correspondiente y el valor del blanco para esos elementos. Los datos recogidos en la Tabla 6 revelan que las concentraciones de los metales minoritarios varían bastante en función del día de muestreo, aunque sí se observa una mayor concentración de estos metales en los filtros con mayor material captado. Estos elementos minoritarios pueden relacionarse en su mayoría con el tráfico rodado (Mn, Cr, Sr)⁴³, con la industria local (Pb)⁴⁴, o con fuentes naturales.

Tabla 6: Concentraciones en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de los componentes minoritarios.

	A1	A5	A7	A9	A11	A13	A14	A17
Mn	0.66	13.81	4.83	10.50	1.84	3.34	9.25	14.40
Ga	0.05	0.07	0.07	0.11	0.05	0.06	0.06	0.11
Sr	0.55	3.36	1.32	3.77	1.08	1.48	1.94	3.59
Nd	0.17	0.19	0.16	0.19	0.11	0.15	0.16	0.24
Ta	0.02	0.01	0.14	0.10	0.04	0.04	0.06	0.11
Cr	3.82	19.82	6.78	15.20	6.50	8.00	9.41	10.99
Co	0.08	0.23	0.09	0.25	0.03	0.09	0.11	0.27
Pb	0.33	5.02	2.31	9.44	2.91	2.32	3.92	6.72
La	0.12	0.17	0.14	0.22	0.14	0.14	0.16	0.20
Nb	0.06	0.10	0.07	0.09	0.06	0.06	0.07	0.10

Con estos valores, se ha realizado un estudio estadístico con el objetivo de establecer correlaciones entre los diferentes metales y, así poder estimar las fuentes de contaminación de los elementos mayoritarios ^{28, 45}. Así, se considerará que dos metales están relacionados cuando coeficiente correlación sea mayor de 0.7. En la Tabla 7 se pueden observar las correlaciones calculadas, y se han destacado aquellos coeficientes que demuestran una correlación estadística.

Tabla 7: Coeficientes de correlación entre los elementos mayoritarios.

	Mg	Al	Ca	Ti	Na	K	Zn	Cu
Mg	1	0.86	0.94	0.62	0.80	0.98	0.71	0.98
Al	0.86	1	0.95	0.41	0.57	0.89	0.38	0.89
Ca	0.94	0.95	1	0.52	0.58	0.91	0.50	0.97
Ti	0.62	0.41	0.52	1	0.66	0.62	0.64	0.63
Na	0.80	0.57	0.58	0.66	1	0.85	0.82	0.71
K	0.98	0.89	0.91	0.62	0.85	1	0.67	0.96
Zn	0.71	0.38	0.50	0.64	0.82	0.67	1	0.58
Cu	0,98	0,89	0,97	0,63	0,71	0,96	0,58	1

Cabe destacar al Ti, por no mantener ninguna relación con el resto de los componentes mayoritarios, y el Mg, que mantiene relaciones con el resto de mayoritarios a excepción del Ti. Por ello, se puede determinar que existen dos fuentes de los principales para los elementos mayoritarios.

3.4. Determinación de material particulado por RS.

Una vez que los filtros se han analizado por LIBS e ICP-MS, el análisis debe completarse por espectroscopia Raman. La espectroscopia Raman suple una de las principales carencias de los análisis por ICP, la falta de señal del C e H, que imposibilita el análisis de compuestos orgánicos y carbonosos³¹. De esta forma, se analizaron los filtros seleccionados, donde se observó que todos los filtros contenían un gran número de partículas de carbón. En su mayoría, este carbón era amorfo (hollín), tal y como se observa en la Figura 10. Este resultado concuerda con el examen visual de los filtros, al presentar todos ellos una tonalidad gris muy oscura.

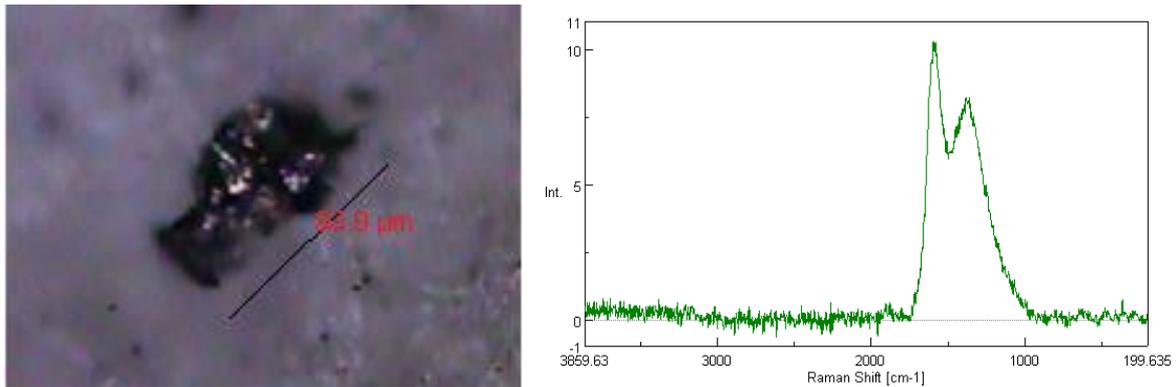


Fig. 10: Imagen del carbón amorfo y espectro Raman del filtro A7.

El carbón amorfo es un contaminante típico de los núcleos urbanos, especialmente en invierno debido al ya mencionado efecto de inversión térmica⁴⁶. Este carbón es el resultado de la combustión incompleta de compuestos orgánicos, tales como maderas, combustibles, plásticos, etc.²⁶, queda retenido cerca del suelo con perjuicio de la calidad del aire. De esta forma, además de las emisiones del tráfico rodado, las calefacciones tuvieron un gran impacto sobre la calidad del aire en los días de muestreo.

Además de estas especies de carbón amorfo, se pudo encontrar también otro alótropo del C, el grafito (filtro A13). La gran diferencia entre el carbón amorfo y el grafito es que este último se caracteriza por presentar una estructura interna ordenada, cristalizando en el sistema hexagonal formando capas paralelas donde cada átomo de carbono presenta una hibridación sp^2 ⁴⁷. Esta estructura hexagonal se aprecia claramente en la imagen de la Figura 11.

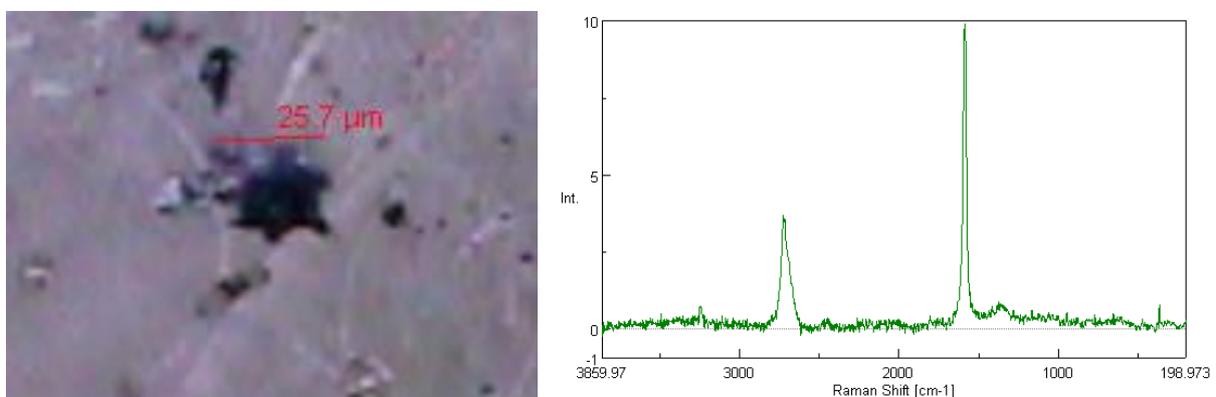


Fig. 11: Imagen de la partícula de grafito y espectro Raman.

Durante el análisis de los filtros por RS, también se encontraron distintas fibras de naturaleza plástica. En su mayoría se tratan de poliésteres (PET entre otros), como el que aparece en la Figura 12(A); o poliamidas, como la que se puede observar en la Figura 12(B). Aunque también se han encontrado otros tipos de plásticos como poliestireno.

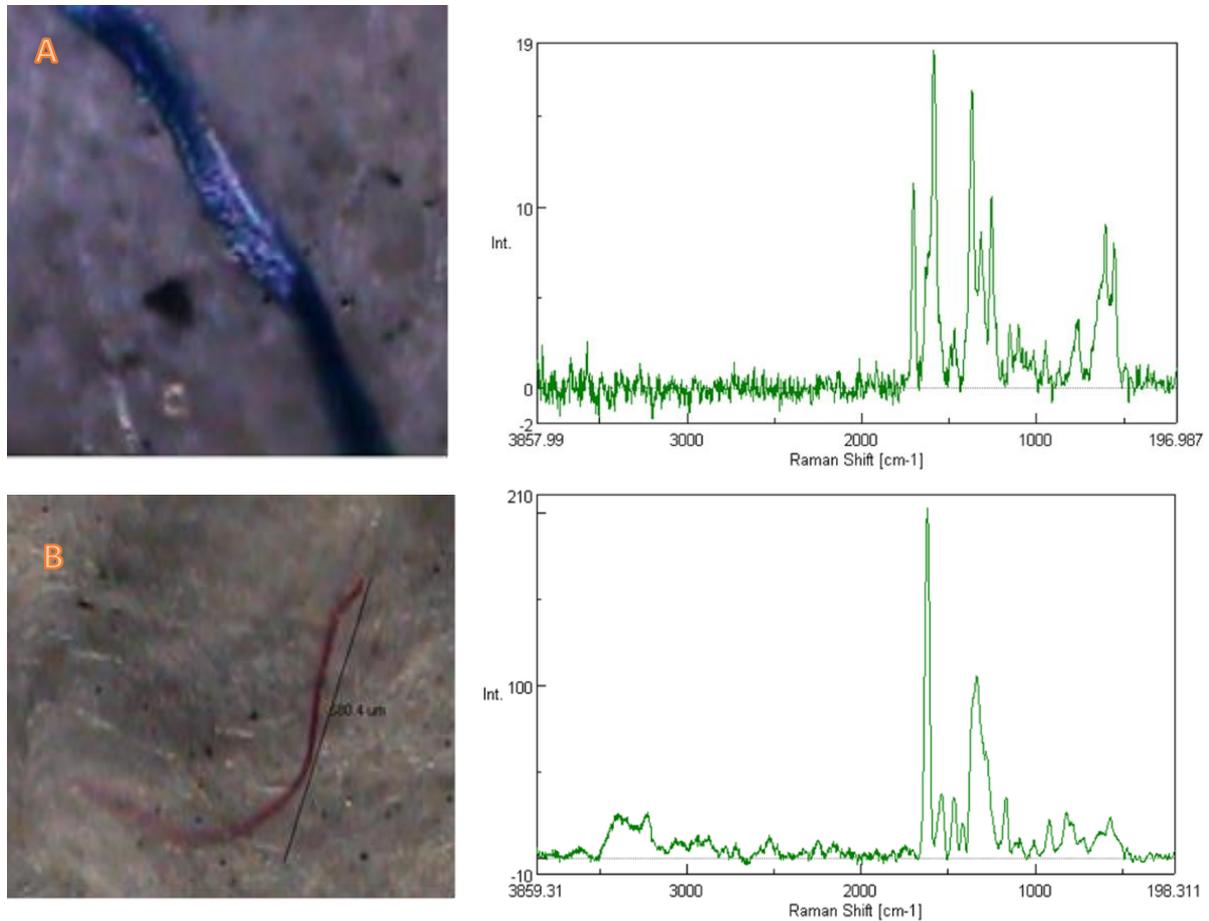


Fig. 12: Fibra de poliéster encontrada en el filtro A17 (A) y Fibra de Poliamida encontrada en el filtro A13 (B) y espectros Raman.

Las partículas plásticas encontradas son menores a 5 mm, por lo que son consideradas microplásticos⁴⁸. La problemática de los microplásticos y su fuerte impacto sobre el clima está siendo estudiado desde 2016⁴⁹. Además de la contaminación del aire y el medio ambiente, también resultan muy perjudiciales para la salud humana, pudiendo causar inflamaciones respiratorias localizadas e incluso cáncer como consecuencia de la respuesta inmunitaria del organismo, especialmente en personas con metabolismo sensible o inmunodeprimido^{48, 49}. Se han realizado estudios centrados en los microplásticos en distintas urbes, donde la mayor parte de las fibras se trataban de PET, nylon y polipropileno; lo que refleja su origen en textiles y telas sintéticas⁵⁰. En la actualidad es una de las principales preocupaciones de la comunidad científica debido a su dispersión por todo el globo, detectándose regiones tan aisladas como la Antártida⁵¹.

3.5. Determinación de material particulado por FESEM.

Para completar la información obtenida con el resto de las técnicas se realiza un análisis por FESEM. El FESEM no busca obtener información de la composición global de la muestra, en su lugar busca obtener información morfológica y composicional de las partículas de manera independiente. Existen dos posibles maneras de captar imágenes en FESEM, utilizando electrones secundarios o electrones retrodispersados. Las imágenes obtenidas mediante electrones secundarios se caracterizan por presentar una mayor resolución espacial, mientras que los electrones retrodispersados aportan más información composicional.

Al igual que se había realizado con las técnicas LIBS e ICP-MS, se decidió estudiar primero una fibra del filtro para así conocer su espectro, reflejado en la Figura 13, y composición. Como era de esperar, los elementos principales son Si y O. El carbono detectado se atribuye a la preparación de la muestra, ya que la muestra a analizar debe ser recubierta con un material conductor, y en este caso se empleó carbono.

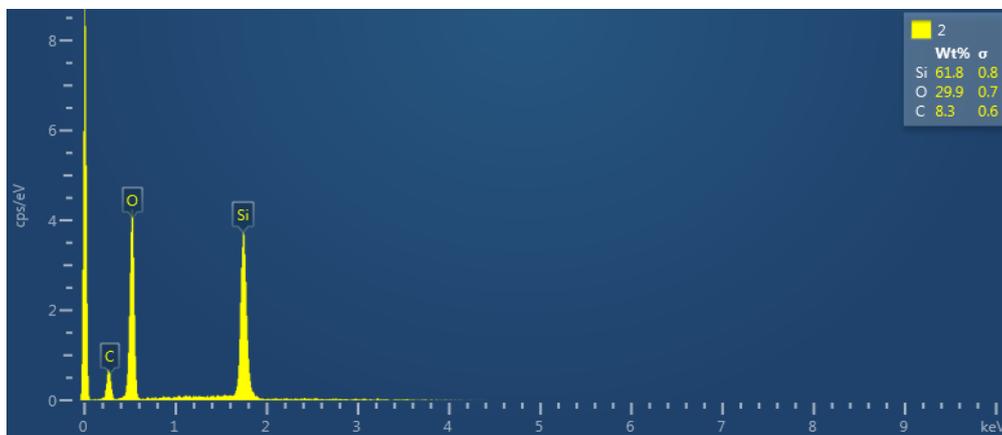


Fig. 13: Espectro de una fibra del Filtro.

Las partículas más abundantes que se encontraron en el filtro presentaban un elevado porcentaje de carbono. Estas partículas presentaban una morfología y un tamaño muy variado, dándose partículas compactas, alargadas o difusas. A modo de ejemplo se recoge en la Figura 14, el espectro encontrado para una de estas partículas.

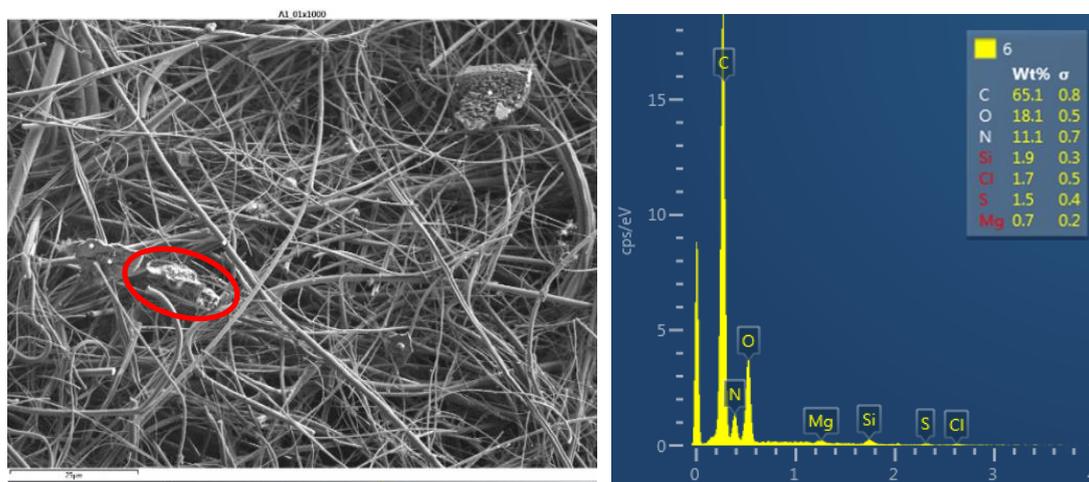


Fig. 14: Imagen de una partícula de hollín por electrón secundario del filtro A1 y su espectro.

El resto de las partículas detectadas eran de naturaleza metálica con contenido en elementos como Na, Mg, Al, Ca, P, S, Cs, Cu y Fe. Este hecho parecía indicar que se trataban de óxidos de hierro, aluminio y cobre en su mayoría. Cabe destacar la detección del Fe mediante esta técnica, que confirma los resultados obtenidos por LIBS, y que no pudieron contrastarse con ICP-MS.

La detección de las partículas metálicas utilizando el detector de electrones retrodispersados resulta sencilla ya que aparecen destacadas en un color mucho más claro y brillante. En la Figura 15 puede observarse este hecho para una partícula con un elevado porcentaje de Fe.

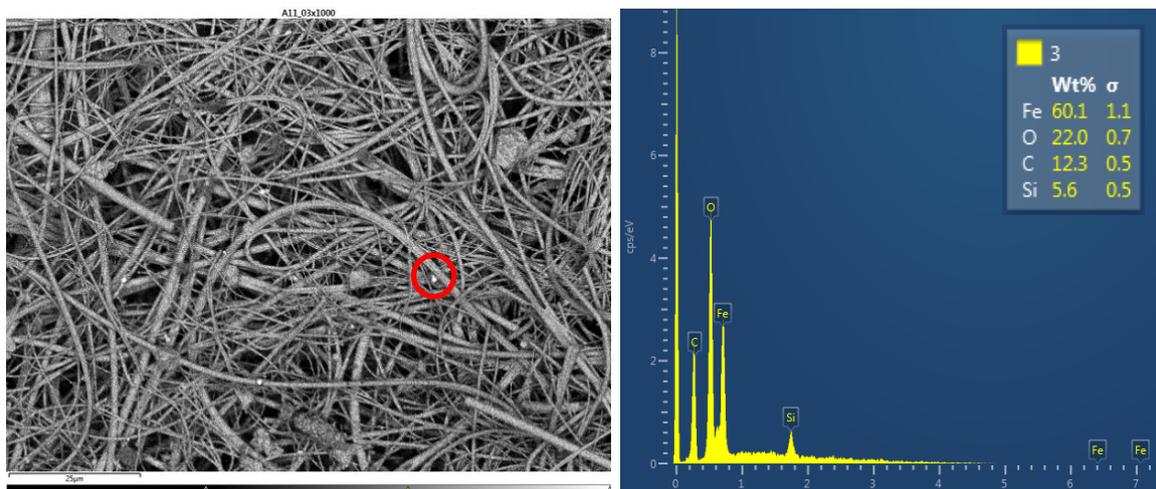


Fig. 15: Imagen del filtro A11 y espectro.

Al igual que en Raman, se pudieron encontrar fibras de naturaleza plástica en los filtros A13 y A17. La fibra de la Figura 16 (A) presenta tenía cierto contenido en N, que parece apuntar a la fibra de poliamida detectada en el Raman. Sin embargo, la fibra de la Figura 16 (B) carece de N por lo que se podría relacionar con los poliésteres detectados en el análisis anterior.

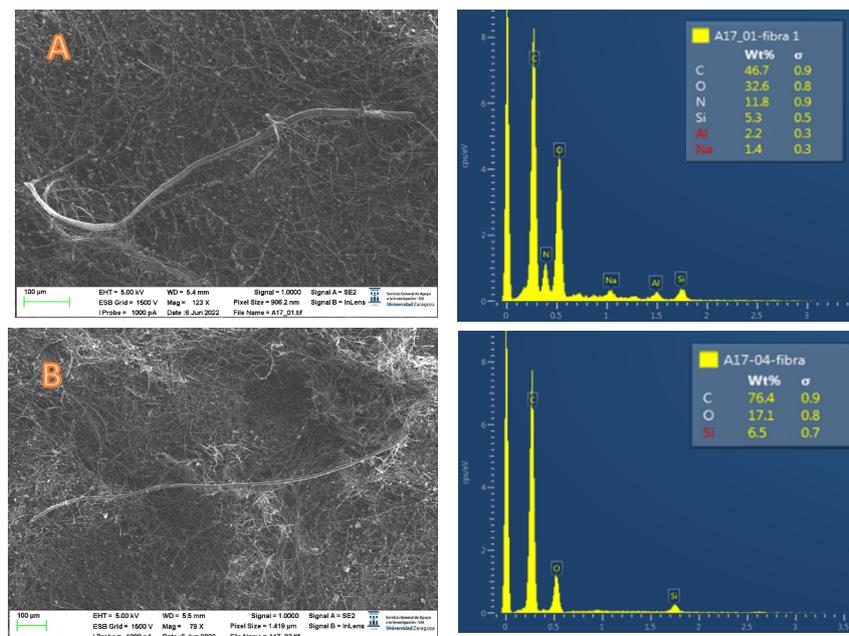


Fig. 16: imágenes de la fibra 1 del filtro A17 (A) y de la fibra 4 del filtro A17 (B) con sus espectros.

En el filtro A17 también pudo detectarse una partícula con una morfología extremadamente regular. En la Figura 17 puede observarse que su estructura completamente esférica, de aproximadamente 6 μm , presenta abultamientos regulares. Todo parece indicar que se trata de una partícula de polen, ya que presenta un elevado contenido en carbono y es coincidente con la morfología de otras partículas de polen encontradas en la bibliografía⁵².

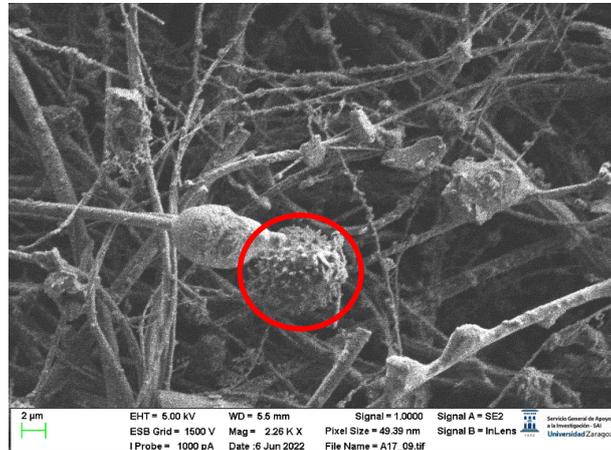


Fig. 17: Imagen del grano de polen localizado en el filtro 17.

4. Conclusiones

El estudio realizado, en el edificio A de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, ha permitido determinar la presencia y concentración de diferentes especies metálicas, orgánicas y biológicas en el material particulado menor a 10 μm .

Se ha evaluado la influencia de las variables meteorológicas en la concentración de PM_{10} presente en el aire de Zaragoza, siendo la velocidad del viento ($R^2= 0,809$; $p\text{-value}= 3,75 \cdot 10^{-07}$) y la temperatura mínima ($R^2= 0,689$; $p\text{-value}= 2,03 \cdot 10^{-05}$) los factores más determinantes. La gran dependencia con la temperatura mínima se atribuye a procesos de inversión térmica, mientras que la dependencia con la velocidad del aire se debe a la renovación del aire.

Durante los días que duró la captación de aerosoles, se alcanzaron valores muy elevados (43.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), pero no se superó el valor límite diario (50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

El material particulado captado se analizó por LIBS, detectándose en todos los filtros C, Fe, Mg, Al, Ca, Ti, Na, K; y de forma puntual la presencia de Cu y Zn.

Estos resultados se confirmaron por ICP-MS, siendo estos elementos los más importantes en concentración. Se encontraron un gran número de elementos minoritarios, entre los que hay que destacar: Mn, Ga, Sr, Nd, Ta, Cr, Co, Pb, La y Nb. Los estudios estadísticos realizados con los valores obtenidos por ICP-MS, han permitido establecer correlaciones entre algunos elementos mayoritarios, concluyendo que existían dos fuentes independientes de PM_{10} .

Además de la presencia de los metales anteriores, la espectroscopia Raman y FESEM han permitido caracterizar un número considerable de fibras plásticas, tratándose principalmente de poliésteres (PET), poliamidas y poliestireno.

5. Referencias

- (1) Kolb, C. E.; Worsnop, D. R. Chemistry and Composition of Atmospheric Aerosol Particles. *Annual Review of Physical Chemistry* **2012**, *63* (1), 471-491. DOI: 10.1146/annurev-physchem-032511-143706 (accessed 2022/04/23).
- (2) Berend, I. T. *An economic history of twentieth-century Europe: Economic regimes from laissez-faire to globalization*; Cambridge University Press, 2016. Whittaker, A.; Bérubé, K.; Jones, T.; Maynard, R.; Richards, R. Killer smog of London, 50 years on: particle properties and oxidative capacity. *Science of The Total Environment* **2004**, *334-335*, 435-445. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.047>.
- (3) Agency, E. E. Air Quality in Europe 2018. *Report No. 12/2018* **2018**.
- (4) Choubin, B.; Abdolshahnejad, M.; Moradi, E.; Querol, X.; Mosavi, A.; Shamsirband, S.; Ghamisi, P. Spatial hazard assessment of the PM₁₀ using machine learning models in Barcelona, Spain. *Science of The Total Environment* **2020**, *701*, 134474. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134474>.
- (5) Viana, M.; Pey, J.; Querol, X.; Alastuey, A.; de Leeuw, F.; Lükewille, A. Natural sources of atmospheric aerosols influencing air quality across Europe. *Science of The Total Environment* **2014**, *472*, 825-833. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.140>.
- (6) Barbaro, E.; Feltracco, M.; Cesari, D.; Padoan, S.; Zangrando, R.; Contini, D.; Barbante, C.; Gambaro, A. Characterization of the water soluble fraction in ultrafine, fine, and coarse atmospheric aerosol. *Science of The Total Environment* **2019**, *658*, 1423-1439. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.298>.
- (7) Wang, H.; Ding, J.; Xu, J.; Wen, J.; Han, J.; Wang, K.; Shi, G.; Feng, Y.; Ivey, C. E.; Wang, Y.; et al. Aerosols in an arid environment: The role of aerosol water content, particulate acidity, precursors, and relative humidity on secondary inorganic aerosols. *Science of The Total Environment* **2019**, *646*, 564-572. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.321>.
- (8) Du, Z.; Hu, M.; Peng, J.; Zhang, W.; Zheng, J.; Gu, F.; Qin, Y.; Yang, Y.; Li, M.; Wu, Y. Comparison of primary aerosol emission and secondary aerosol formation from gasoline direct injection and port fuel injection vehicles. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2018**, *18* (12), 9011-9023.
- (9) Qi, X.; Zhu, S.; Zhu, C.; Hu, J.; Lou, S.; Xu, L.; Dong, J.; Cheng, P. Smog chamber study of the effects of NO_x and NH₃ on the formation of secondary organic aerosols and optical properties from photo-oxidation of toluene. *Science of The Total Environment* **2020**, *727*, 138632. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138632>.
- (10) Zhang, H.; Li, R.; Dong, S.; Wang, F.; Zhu, Y.; Meng, H.; Huang, C.; Ren, Y.; Wang, X.; Hu, X. Abundance and fractional solubility of aerosol iron during winter at a coastal city in northern China: similarities and contrasts between fine and coarse particles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **2022**, *127* (1), e2021JD036070.
- (11) Emeter, M.; Afolalu, S. A.; Amusan, L.; Mamudu, A. Role of Atmospheric Aerosol Content on Atmospheric Corrosion of Metallic Materials. *International Journal of Corrosion* **2021**, *2021*.
- (12) Masiol, M.; Squizzato, S.; Formenton, G.; Khan, M. B.; Hopke, P. K.; Nenes, A.; Pandis, S. N.; Tositti, L.; Benetello, F.; Visin, F.; et al. Hybrid multiple-site mass closure and source apportionment of PM_{2.5} and aerosol acidity at major cities in the Po Valley. *Science of The Total Environment* **2020**, *704*, 135287. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135287>.
- (13) Nielsen, I. E.; Skov, H.; Massling, A.; Eriksson, A. C.; Dall'Osto, M.; Junninen, H.; Sarnela, N.; Lange, R.; Collier, S.; Zhang, Q. Biogenic and anthropogenic sources of aerosols at the High Arctic site Villum Research Station. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2019**, *19* (15), 10239-10256.
- (14) Chen, Y.; Zhang, Q.; Zhangcheng, Y.; Liu, Y.; Zhuo, Z.; Li, L. In-situ detection of sulfur in the atmosphere via laser-induced breakdown spectroscopy and single particle aerosol mass spectrometry technology. *Optics & Laser Technology* **2022**, *145*, 107490. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107490>.
- (15) Zhou, H.; Yue, X.; Lei, Y.; Tian, C.; Ma, Y.; Cao, Y. Aerosol radiative and climatic effects on ecosystem productivity and evapotranspiration. *Current Opinion in Environmental Science & Health* **2021**, *19*, 100218. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2020.10.006>.

- (16) Hu, H.; Hua, W.; Shen, A.; Zhou, H.; Sheng, L.; Lou, W.; Zhang, G. Photosynthetic rate and chlorophyll fluorescence of barley exposed to simulated acid rain. *Environmental Science and Pollution Research* **2021**, *28* (31), 42776-42786. DOI: 10.1007/s11356-021-13807-8.
- (17) Veld, M. i. t.; Alastuey, A.; Pandolfi, M.; Amato, F.; Pérez, N.; Reche, C.; Via, M.; Minguillón, M. C.; Escudero, M.; Querol, X. Compositional changes of PM_{2.5} in NE Spain during 2009–2018: A trend analysis of the chemical composition and source apportionment. *Science of The Total Environment* **2021**, *795*, 148728. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148728>.
- (18) Khaniabadi, Y. O.; Daryanoosh, S. M.; Amrane, A.; Polosa, R.; Hopke, P. K.; Goudarzi, G.; Mohammadi, M. J.; Sicard, P.; Armin, H. Impact of Middle Eastern Dust storms on human health. *Atmospheric Pollution Research* **2017**, *8* (4), 606-613. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apr.2016.11.005>.
- (19) Zallaghi, E.; Goudarzi, G.; Geravandi, S.; Mohammadi, M. J. Epidemiological indexes attributed to particulates with less than 10 micrometers in the air of Ahvaz city during 2010 to 2013. *Health Scope* **2014**, *3* (4), e22276.
- (20) Schraufnagel, D. E. The health effects of ultrafine particles. *Experimental & Molecular Medicine* **2020**, *52* (3), 311-317. DOI: 10.1038/s12276-020-0403-3.
- (21) Zhang, W.; Lin, S.; Hopke, P. K.; Thurston, S. W.; van Wijngaarden, E.; Croft, D.; Squizzato, S.; Masiol, M.; Rich, D. Q. Triggering of cardiovascular hospital admissions by fine particle concentrations in New York state: Before, during, and after implementation of multiple environmental policies and a recession. *Environmental Pollution* **2018**, *242*, 1404-1416. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.08.030>.
- (22) presidencia, m. d. l. *Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire*. 2011. <https://www.boe.es/eli/es/rd/2011/01/28/102> (accessed 2022).
- (23) Cui, L.; Li, R.; Zhang, Y.; Meng, Y.; Fu, H.; Chen, J. An observational study of nitrous acid (HONO) in Shanghai, China: The aerosol impact on HONO formation during the haze episodes. *Science of The Total Environment* **2018**, *630*, 1057-1070. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.063>.
- (24) Fermo, P.; Comite, V.; Ciantelli, C.; Sardella, A.; Bonazza, A. A multi-analytical approach to study the chemical composition of total suspended particulate matter (TSP) to assess the impact on urban monumental heritage in Florence. *Science of The Total Environment* **2020**, *740*, 140055. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140055>.
- (25) Gentner, D. R.; Isaacman, G.; Worton, D. R.; Chan, A. W. H.; Dallmann, T. R.; Davis, L.; Liu, S.; Day, D. A.; Russell, L. M.; Wilson, K. R.; et al. Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, *109* (45), 18318-18323. DOI: doi:10.1073/pnas.1212272109.
- (26) Feng, Y.; Liu, L.; Yang, Y.; Deng, Y.; Li, K.; Cheng, H.; Dong, X.; Li, W.; Zhang, L. The application of Raman spectroscopy combined with multivariable analysis on source apportionment of atmospheric black carbon aerosols. *Science of The Total Environment* **2019**, *685*, 189-196. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.367>.
- (27) Bartz, W.; Górka, M.; Rybak, J.; Rutkowski, R.; Stojanowska, A. The assessment of effectiveness of SEM-EDX and ICP-MS methods in the process of determining the mineralogical and geochemical composition of particulate matter deposited on spider webs. *Chemosphere* **2021**, *278*, 130454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130454>.
- (28) Marina-Montes, C.; Pérez-Arribas, L. V.; Escudero, M.; Anzano, J.; Cáceres, J. O. Heavy metal transport and evolution of atmospheric aerosols in the Antarctic region. *Science of The Total Environment* **2020**, *721*, 137702. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137702>.
- (29) Achad, M.; Caumo, S.; de Castro Vasconcellos, P.; Bajano, H.; Gómez, D.; Smichowski, P. Chemical markers of biomass burning: Determination of levoglucosan, and potassium in size-classified atmospheric aerosols collected in Buenos Aires, Argentina by different analytical techniques. *Microchemical Journal* **2018**, *139*, 181-187. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.02.016>.
- (30) Madrid, U. A. d. LABORATORIO DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-MS). <https://www.uam.es/uam/sidi/unidades-de-an%C3%A1lisis/unidad-an%C3%A1lisis-elemental/icp-ms> (accessed 10/05/2022). Madrid, U. A. d. LABORATORIO DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-MS). 2022. (accessed).

- (31) Sze, S. K.; Siddique, N.; Sloan, J. J.; Escribano, R. Raman spectroscopic characterization of carbonaceous aerosols. *Atmospheric Environment* **2001**, *35* (3), 561-568. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00325-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00325-3).
- (32) Pipal, A. S.; Rohra, H.; Tiwari, R.; Taneja, A. Particle size distribution, morphometric study and mixing structure of accumulation and ultrafine aerosols emitted from indoor activities in different socioeconomic micro-environment. *Atmospheric Pollution Research* **2021**, *12* (4), 101-111. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.02.015>.
- (33) Jesús; Lacarte, M. A. Tema 4: Aportaciones del láser a los métodos analíticos de respuesta rápida. Apuntes de la asignatura de Métodos analíticos de respuesta rápida, 2022.
- (34) Girón, D.; Delgado, T.; Ruiz, J.; Cabalín, L. M.; Laserna, J. J. In-situ monitoring and characterization of airborne solid particles in the hostile environment of a steel industry using stand-off LIBS. *Measurement* **2018**, *115*, 1-10. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.09.046>.
- (35) Zhang, Y.; Zhang, T.; Li, H. Application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in environmental monitoring. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2021**, *181*, 106218. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106218>.
- (36) Marina-Montes, C.; Pérez-Arribas, L. V.; Anzano, J.; de Vallejuelo, S. F.-O.; Aramendia, J.; Gómez-Nubla, L.; de Diego, A.; Manuel Madariaga, J.; Cáceres, J. O. Characterization of atmospheric aerosols in the Antarctic region using Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2022**, *266*, 120452. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120452>.
- (37) Genga, A.; Siciliano, T.; Siciliano, M.; Aiello, D.; Tortorella, C. Individual particle SEM-EDS analysis of atmospheric aerosols in rural, urban, and industrial sites of Central Italy. *Environmental Monitoring and Assessment* **2018**, *190* (8), 456. DOI: 10.1007/s10661-018-6826-9.
- (38) Anzano, J. M.; Villoria, M. A.; Ruíz-Medina, A.; Lasheras, R. J. Laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative spectrochemical analysis of geological materials: Effects of the matrix and simultaneous determination. *Analytica Chimica Acta* **2006**, *575* (2), 230-235. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.05.077>.
- (39) Silva, P. J.; Vawdrey, E. L.; Corbett, M.; Erupe, M. Fine particle concentrations and composition during wintertime inversions in Logan, Utah, USA. *Atmospheric Environment* **2007**, *41* (26), 5410-5422. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.02.016>.
- (40) Ebert, M.; Weinbruch, S.; Hoffmann, P.; Ortner, H. M. The chemical composition and complex refractive index of rural and urban influenced aerosols determined by individual particle analysis. *Atmospheric Environment* **2004**, *38* (38), 6531-6545. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.048>.
- (41) Kasparian, J.; Frejafon, E.; Rambaldi, P.; Yu, J.; Vezin, B.; Wolf, J. P.; Ritter, P.; Viscardi, P. Characterization of urban aerosols using SEM-microscopy, X-ray analysis and Lidar measurements. *Atmospheric Environment* **1998**, *32* (17), 2957-2967. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00013-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00013-2).
- (42) 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. *Atmospheric Environment* **2006**, *40* (35), 6791-6803. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.05.074>.
- (43) Wang, J. M.; Jeong, C.-H.; Hilker, N.; Healy, R. M.; Sofowote, U.; Debosz, J.; Su, Y.; Munoz, A.; Evans, G. J. Quantifying metal emissions from vehicular traffic using real world emission factors. *Environmental Pollution* **2021**, *268*, 115805. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115805>.
- (44) Espinosa, A. J. F.; Ternero Rodríguez, M.; Barragán de la Rosa, F. J.; Jiménez Sánchez, J. C. Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). *Atmospheric Environment* **2001**, *35* (14), 2595-2601. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00403-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00403-9).
- (45) Marina-Montes, C.; Pérez-Arribas, L. V.; Anzano, J.; Cáceres, J. O. Local and Remote Sources of Airborne Suspended Particulate Matter in the Antarctic Region. *Atmosphere* **2020**, *11* (4), 373.
- (46) Forouzanfar, M. H.; Afshin, A.; Alexander, L. T.; Anderson, H. R.; Bhutta, Z. A.; Biryukov, S.; Brauer, M.; Burnett, R.; Cercy, K.; Charlson, F. J.; et al. Global, regional, and national comparative risk assessment of 79 behavioural, environmental and occupational, and metabolic risks or clusters of risks, 1990–2015:

- a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2015. *The Lancet* **2016**, 388 (10053), 1659-1724. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(16\)31679-8](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(16)31679-8).
- (47) Unwin, P. R.; Güell, A. G.; Zhang, G. Nanoscale Electrochemistry of sp² Carbon Materials: From Graphite and Graphene to Carbon Nanotubes. *Accounts of Chemical Research* **2016**, 49 (9), 2041-2048. DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00301.
- (48) Prata, J. C. Airborne microplastics: Consequences to human health? *Environmental Pollution* **2018**, 234, 115-126. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.043>.
- (49) Enyoh, C. E.; Verla, A. W.; Verla, E. N.; Ibe, F. C.; Amaobi, C. E. Airborne microplastics: a review study on method for analysis, occurrence, movement and risks. *Environmental Monitoring and Assessment* **2019**, 191 (11), 668. DOI: 10.1007/s10661-019-7842-0.
- (50) Abbasi, S.; Jaafarzadeh, N.; Zahedi, A.; Ravanbakhsh, M.; Abbaszadeh, S.; Turner, A. Microplastics in the atmosphere of Ahvaz City, Iran. *Journal of Environmental Sciences* **2023**, 126, 95-102. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.02.044>.
- (51) Abas, E.; Marina-Montes, C.; Laguna, M.; Lasheras, R.; Rivas, P.; Peribáñez, P.; del Valle, J.; Escudero, M.; Velásquez, A.; Cáceres, J. O. Evidence of Human Impact in Antarctic Region by Studying Atmospheric Aerosols. Available at SSRN 4044303.
- (52) Noor, M. J.; Ahmad, M. Scanning electron imaging of mellitophilous and allergenic pollen grain of arid and northern irrigated agroecological zones of Pakistan. *Microscopy Research and Technique* **2021**, 84 (8), 1834-1861.

6. Anexos:

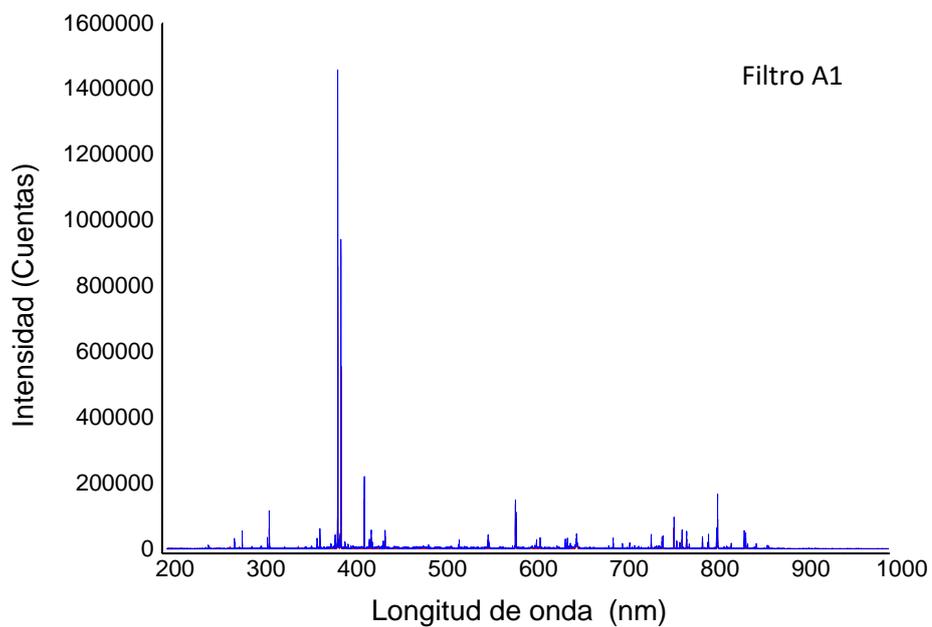
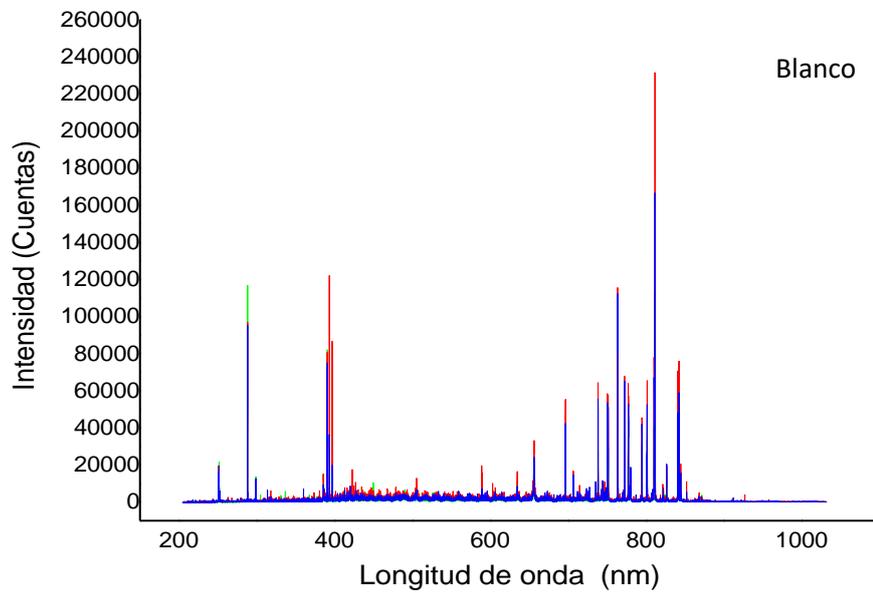
Anexo 1: Estudios del grupo de Química y Medioambiente centrados en la caracterización de aerosoles (2019, en adelante).

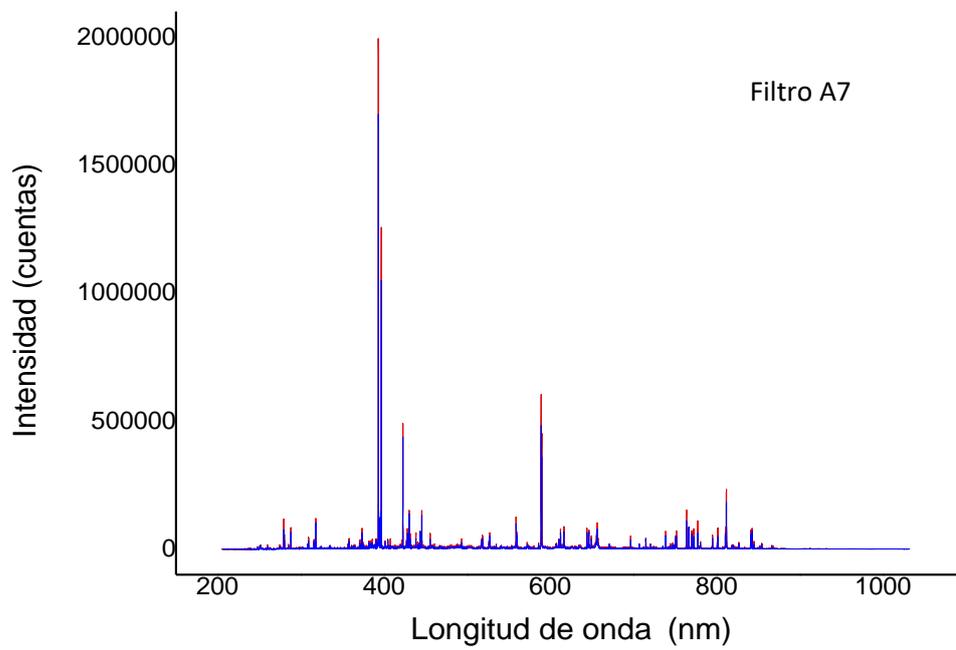
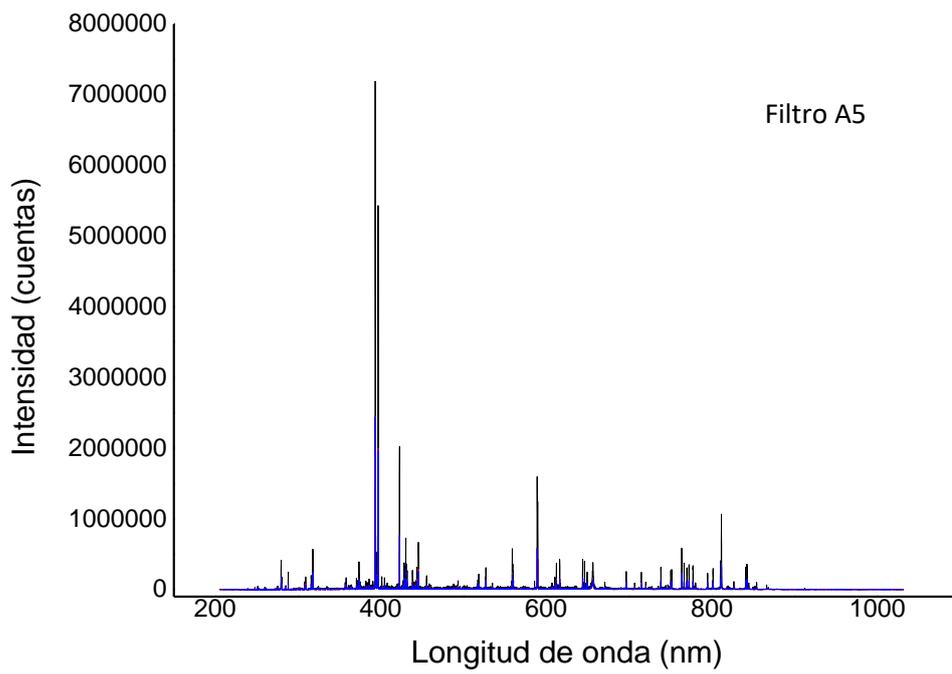
Título	Técnicas Empleadas	Localización	Referencia
Characterization of atmospheric aerosols in the Antarctic region using Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy	RS SEM XEDS	La estación "Gabriel de Castilla"	Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 266 (2022) 120452
Aerosol analysis by micro laser-induced breakdown spectroscopy: A new protocol for particulate matter characterization in filters	Micro-LIBS ICP-OES ICP-MS	Las estaciones "Gabriel de Castilla" y "Juan Carlos I"	Analytica Chimica Acta 1181 (2021) 338947
Multielemental analysis of Antarctic soils using calibration free laser-induced breakdown spectroscopy	CF-LIBS ICP-OES	La estación "Gabriel de Castilla"	Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 180 (2021) 106191
Quantitative analysis of major components of mineral particulate matter by calibration free laser-induced breakdown spectroscopy☆	CF-LIBS	Barcelona, España	Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 171 (2020) 105918

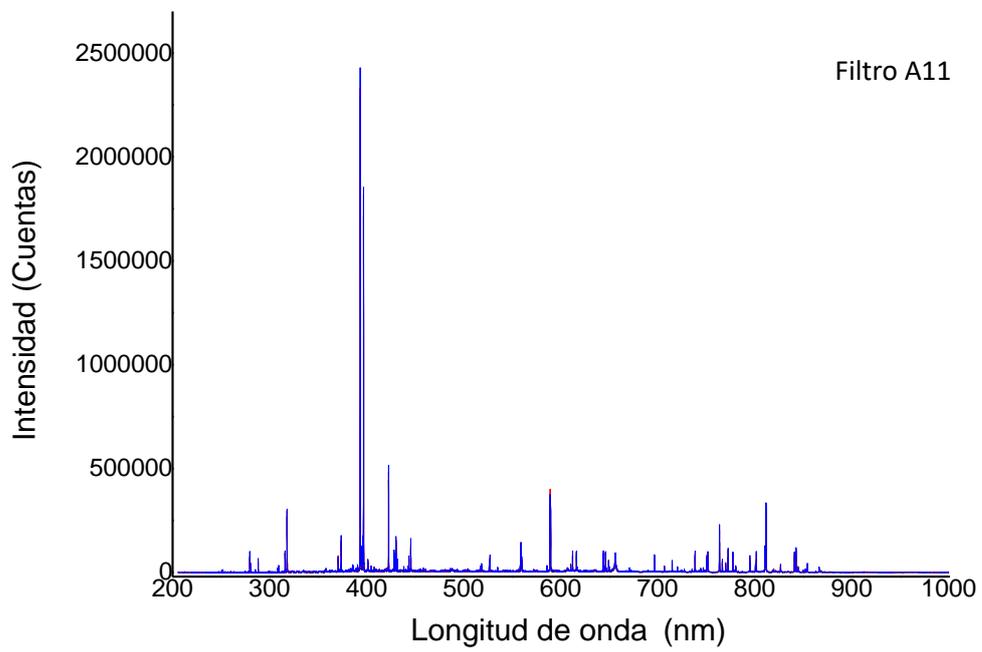
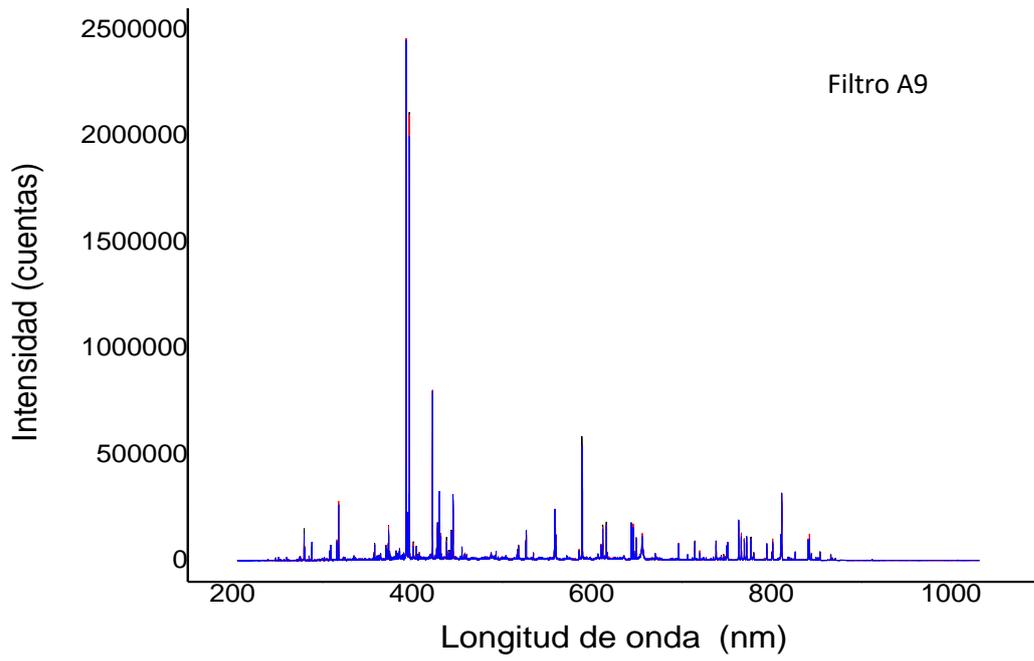
Título	Técnicas Empleadas	Localización	Referencia
Local and Remote Sources of Airborne Suspended Particulate Matter in the Antarctic Region	ICP-MS ICP-AES	La estación "Gabriel de Castilla"	Atmosphere 11 (2020) 373
Quantification of particulate matter, tracking the origin and relationship between elements for the environmental monitoring of the Antarctic region	ICP-MS ICP-AES	La estación "Gabriel de Castilla"	Science of The Total Environment 665 (2019) 125-132

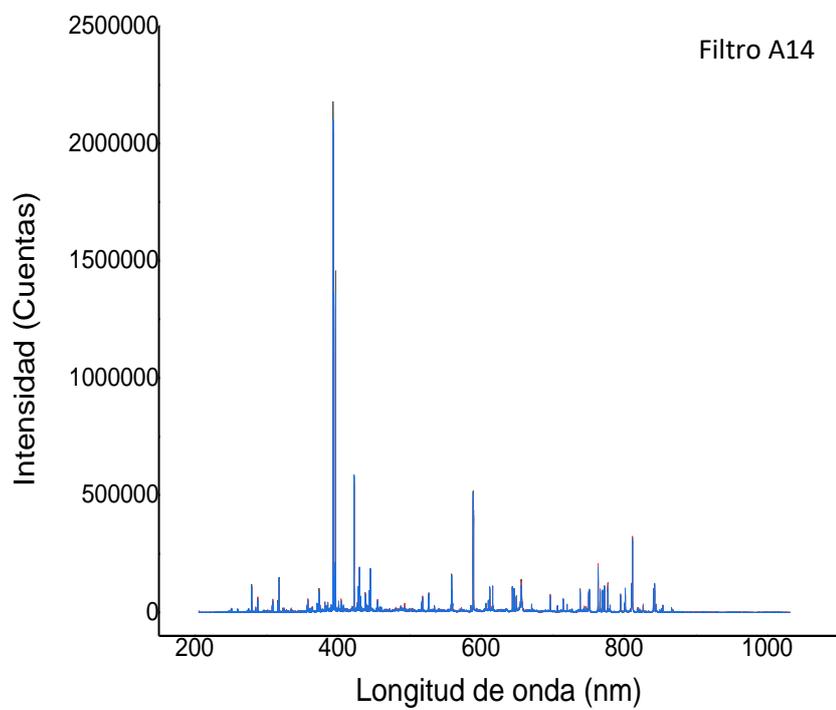
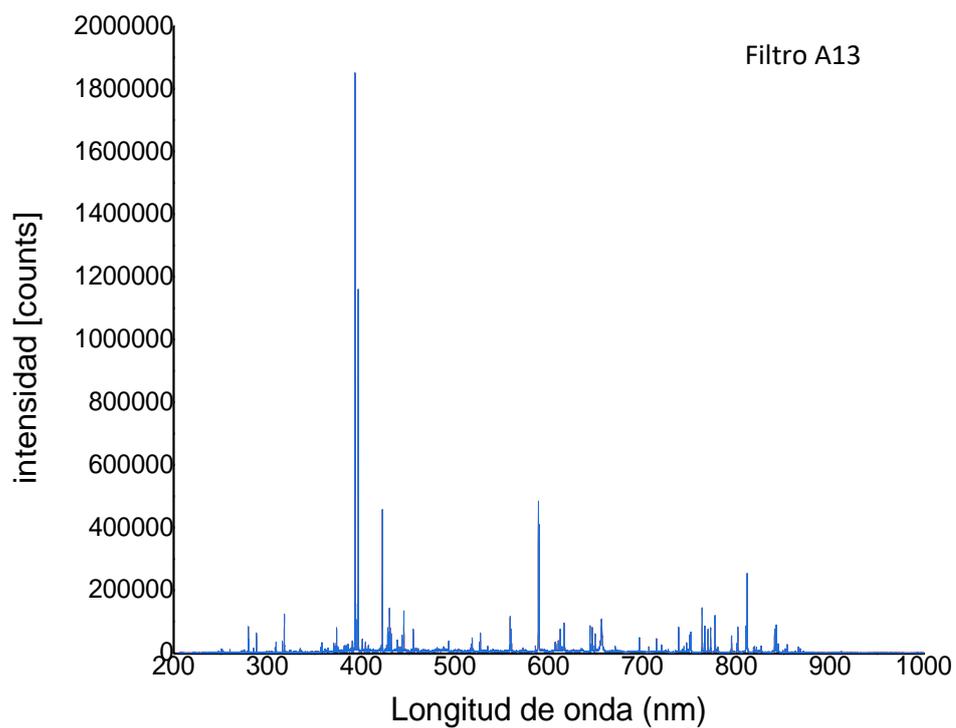
Anexo 2: Espectros obtenidos por LIBS de los filtros.

A continuación, se muestran los espectros obtenidos por LIBS de los filtros analizados. Cada uno de los espectros mostrados es la superposición de tres espectros, resultados de la integración de la información obtenida de diez disparos, realizados sobre la misma muestra.

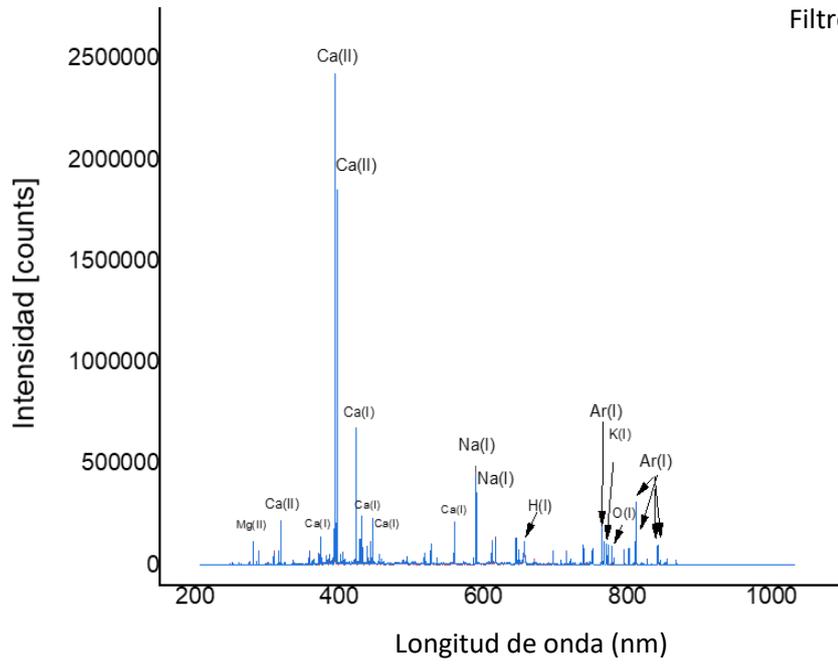








Filtro A17



Anexo 3: Tabla de Elementos detectados por ICP-MS

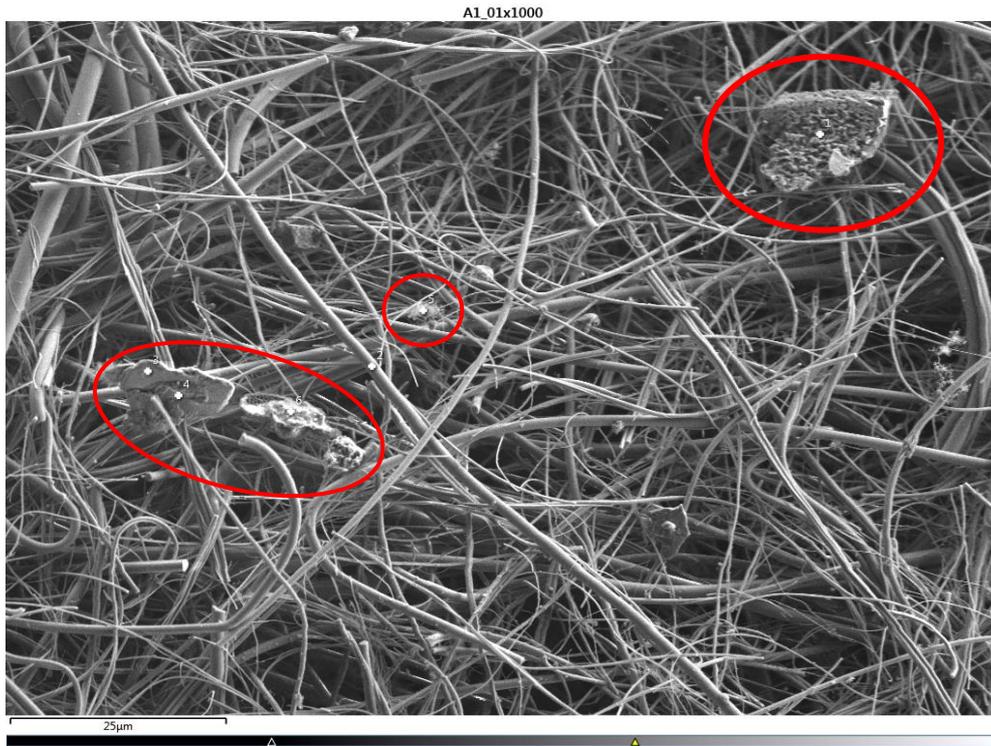
Concentraciones de los elementos de las 8 muestras de filtros de aire y el blanco, obtenidas en la determinación llevada a cabo por el Servicio de Análisis Químico. Los errores cometidos pueden llegar a ser del 30%, y la mínima concentración determinable (MCD) se ha calculado como diez veces la desviación estándar de tres lecturas del blanco de medida.

	Blanco microg/g	A1 microg/g	A5 microg/g	A7 microg/g	A9 microg/g	A11 microg/g	A13 microg/g	A14 microg/g	A17 microg/g	MCD, microg/g
Li	<MCD	0,159	0,216	0,129	0,313	<MCD	0,120	0,148	0,315	0,059
Be	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	0,452
Na	145,899	212,654	663,505	597,931	592,732	177,664	632,621	605,529	622,914	0,880
Mg	28,583	60,594	147,075	103,492	144,041	84,226	104,626	120,182	151,961	0,150
Al	286,380	585,443	719,866	622,362	826,013	566,625	613,795	665,155	902,871	0,241
P	<MCD	<MCD	1,140	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	0,671
K	20,493	80,757	626,473	386,690	591,417	95,714	344,661	446,682	730,009	3,930
Ca	122,192	315,585	1330,449	515,944	1418,476	555,508	602,824	777,197	1616,276	8,449
Sc	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	1,884
Ti	43,075	109,723	313,756	147,589	281,293	6,616	153,027	156,264	101,313	0,139
V	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	0,890
Cr	4,908	8,731	24,730	11,692	20,104	11,410	12,909	14,316	15,894	0,112
Mn	<MCD	0,660	13,810	4,826	10,498	1,844	3,344	9,249	14,397	0,001
Co	0,037	0,120	0,271	0,127	0,291	0,064	0,122	0,151	0,305	0,001
Ni	11,268	4,227	5,060	18,821	7,703	0,550	3,584	6,171	5,373	0,171
Cu	0,776	1,049	11,648	5,207	10,161	2,844	3,867	6,397	11,887	0,064
Zn	1,695	3,294	38,874	16,110	32,371	9,330	36,918	43,336	24,603	0,225
Ga	<MCD	0,054	0,073	0,066	0,108	0,046	0,056	0,062	0,113	0,031
Ge	1,012	1,719	1,941	1,766	1,817	1,690	1,739	1,750	1,793	0,030
As	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	0,204
Se	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	1,329
Rb	<MCD	<MCD	0,600	0,247	0,558	0,044	0,245	0,293	0,467	0,010
Sr	0,229	0,774	3,588	1,551	3,995	1,314	1,706	2,165	3,820	0,015
Y	0,891	1,512	1,588	1,508	1,538	1,539	1,515	1,527	1,553	0,006
Zr	4,225	7,576	9,080	8,284	8,681	6,809	8,023	8,296	8,632	0,010
Nb	0,046	0,104	0,145	0,118	0,140	0,104	0,110	0,114	0,143	0,001
Mo	20,302	37,083	37,543	36,347	36,366	36,088	35,510	36,014	35,818	0,061
Ru	0,003	<MCD	0,003	0,293	0,005	0,008	0,003	0,004	0,036	0,001
Pd	0,077	0,112	0,134	0,150	0,147	0,103	0,144	0,115	0,119	0,067
Ag	0,021	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	0,015
Cd	<MCD	<MCD	<MCD	0,102	0,140	<MCD	<MCD	0,090	0,106	0,087

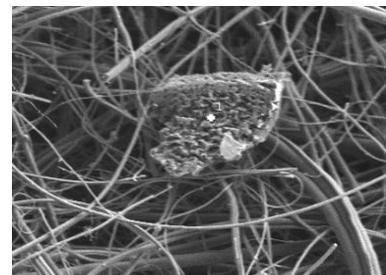
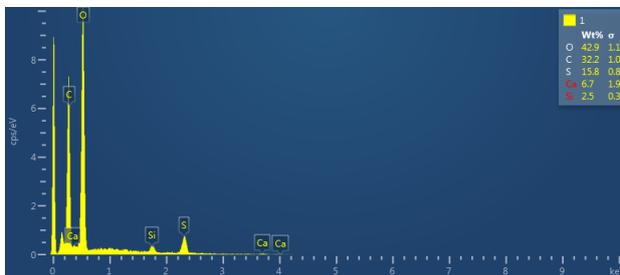
	Blanco microg/g	A5 microg/g	A7 microg/g	A9 microg/g	A11 microg/g	A13 microg/g	A14 microg/g	A17 microg/g	MCD, microg/g
Sn	<MCD	6,464	2,422	8,566	7,212	6,803	2,062	11,649	0,055
Sb	<MCD	0,493	<MCD	0,078	<MCD	<MCD	0,134	<MCD	0,015
Te	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	0,021
Cs	<MCD	0,021	<MCD	0,024	<MCD	<MCD	0,015	0,028	0,010
Ba	8,282	14,943	10,931	15,339	10,502	10,044	11,909	13,433	0,021
La	0,240	0,295	0,268	0,342	0,264	0,263	0,279	0,323	0,010
Ce	0,454	0,638	0,500	0,640	0,489	0,524	0,541	0,563	0,017
Pr	0,060	0,088	0,068	0,078	0,025	0,058	0,035	0,041	0,020
Nd	0,352	0,376	0,342	0,372	0,295	0,333	0,337	0,423	0,010
Sm	0,168	0,188	0,116	0,198	0,161	0,153	0,206	0,186	0,055
Eu	0,018	0,020	0,021	0,021	<MCD	0,017	0,021	0,021	0,015
Gd	0,308	0,356	0,321	0,345	0,302	0,336	0,309	0,331	0,030
Tb	0,063	0,069	0,066	0,071	0,066	0,068	0,075	0,062	0,006
Dy	0,369	0,391	0,352	0,377	0,364	0,372	0,385	0,381	0,023
Ho	0,062	0,060	0,058	0,063	0,068	0,063	0,061	0,067	0,015
Er	0,100	0,132	0,107	0,124	0,132	0,130	0,117	0,142	0,006
Tm	0,017	0,014	0,015	0,014	0,014	0,017	0,016	0,018	0,001
Yb	0,089	0,099	0,073	0,084	0,064	0,095	0,081	0,086	0,012
Lu	0,014	0,013	0,011	0,012	0,017	0,010	0,012	0,012	0,001
Hf	0,466	0,546	0,525	0,530	0,465	0,527	0,527	0,528	0,020
Ta	0,018	0,014	0,140	0,098	0,035	0,039	0,056	0,112	0,012
W	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	0,021
Re	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	0,012
Os	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	0,023
Ir	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	0,025
Pt	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	0,040
Au	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	0,012
Hg	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	0,015
Tl	<MCD	<MCD	<MCD	0,015	<MCD	<MCD	<MCD	<MCD	0,012
Pb	0,786	5,476	2,763	9,894	3,362	2,779	4,372	7,174	0,074
Bi	<MCD	1,204	0,133	0,378	0,050	0,391	0,213	0,604	0,017
Th	0,313	0,341	0,312	0,329	0,319	0,313	0,326	0,328	0,015
U	0,650	0,662	0,616	0,660	0,626	0,610	0,635	0,667	0,006

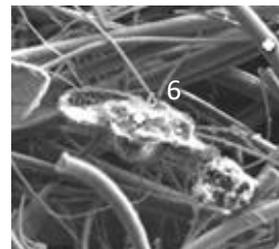
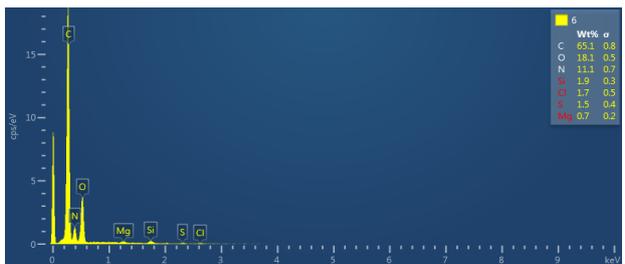
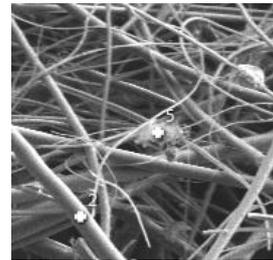
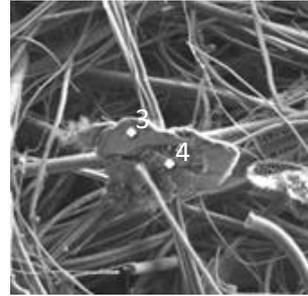
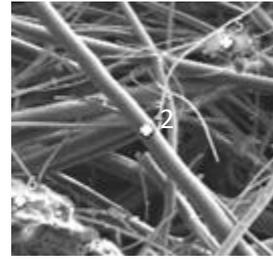
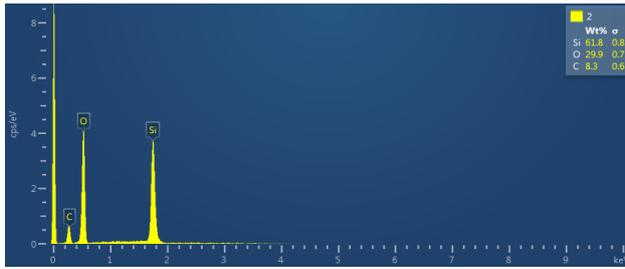
Anexo 4: Espectros e imágenes obtenidos por FESEM

Filtro A1

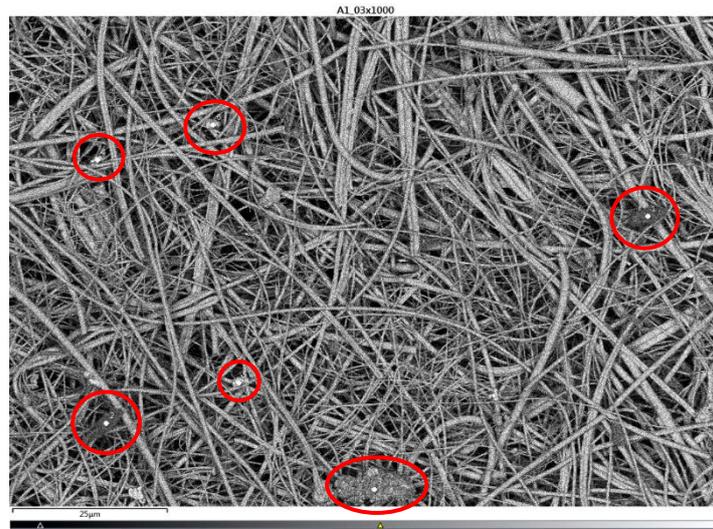


Partícula	%Wt								
	C	N	O	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca
1	32,18		42,88			2,45	15,8		6,68
2	8,33		29,92			61,75			
3	10,81		49,73	0,81	14,52	24,14			
4	11,2		23,17		25,12	40,51			
5	9,34		51,98			38,69			
6	65,08	11,11	18,14	0,66		1,89	1,47	1,65	

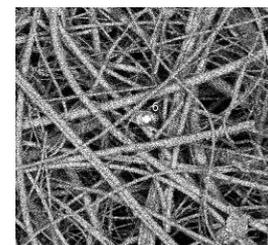
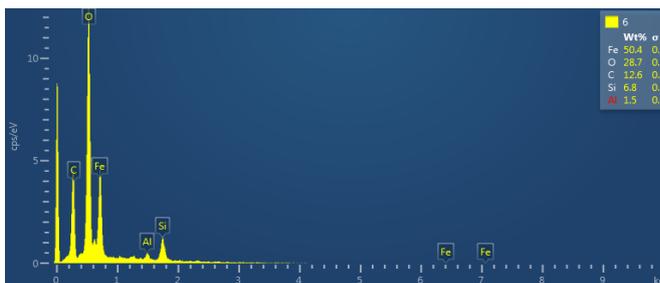
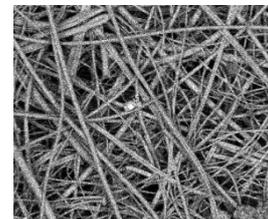
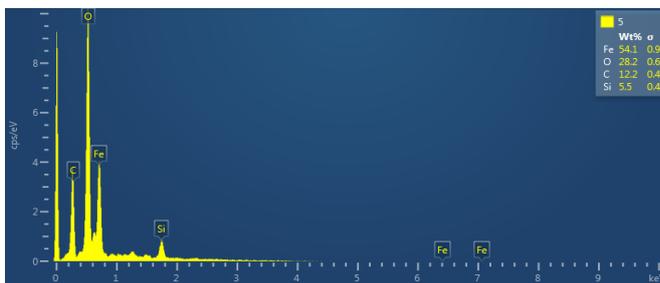
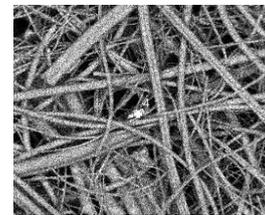
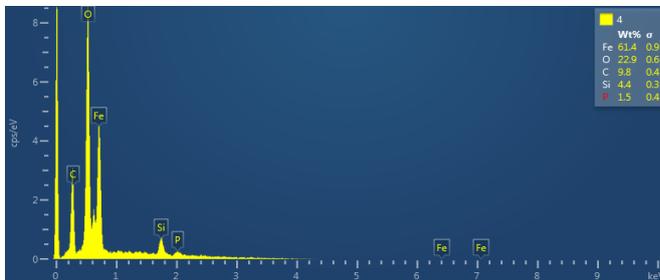




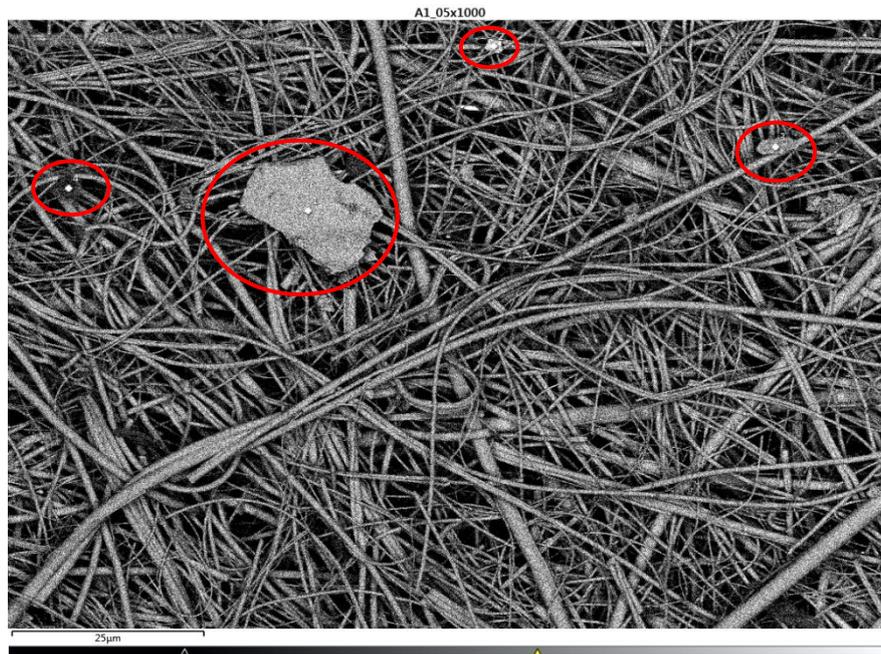
Filtro A1



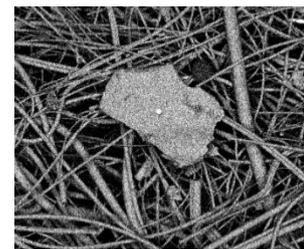
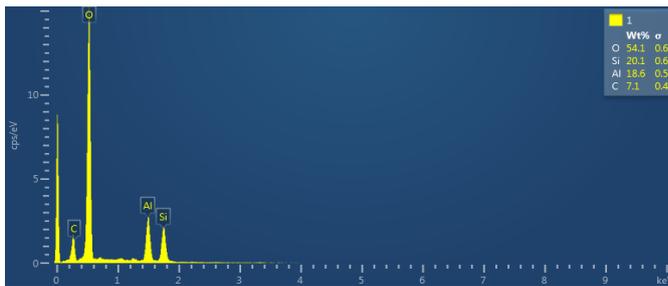
Partículas	%Wt										
	C	N	O	Mg	Al	Si	P	S	Fe	Zn	
1	51,82	14,08	23,39	0,6		3,24	5,24	1,63			
2	58,61	11,86	20,12			3,74	2,11	3,57			
3	48,78		32	0,56	4,8	9,01			3,79	1,06	
4	9,8		22,9			4,4	1,49		61,42		
5	12,21		28,16			5,52			54,1		
6	12,61		28,69		1,51	6,76			50,44		



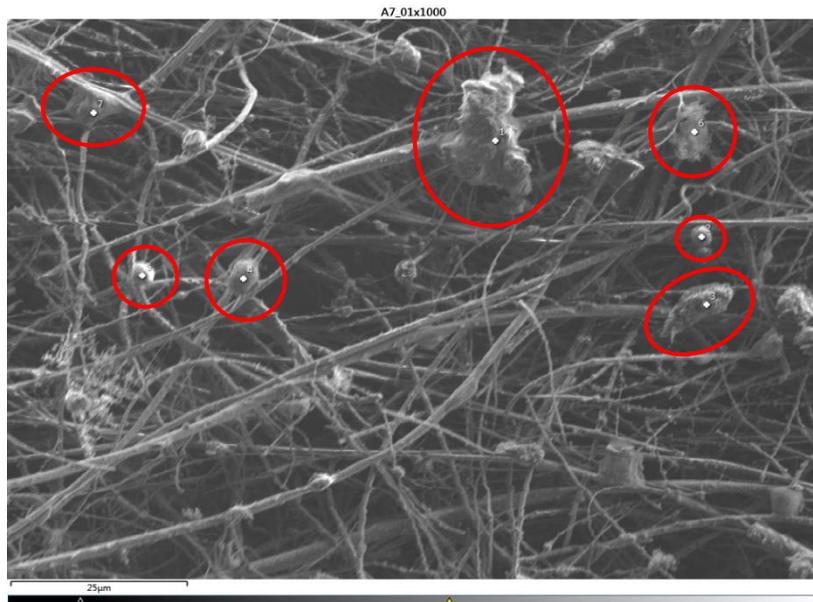
Filtro A1



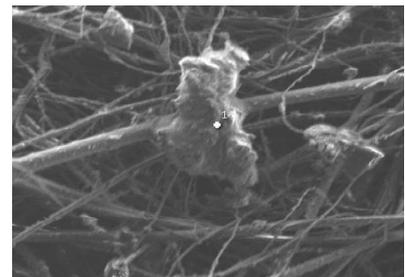
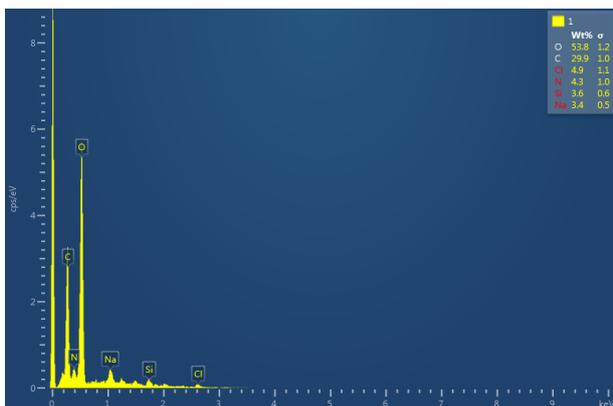
Partículas	%Wt					
	C	N	O	Na	Al	Si
1	7,15		54,11		18,62	20,13
2	5,7		48,37			45,93
3	5,36		53,8	0,68	18	22,15
4	48,07	4,53	27,94			19,46



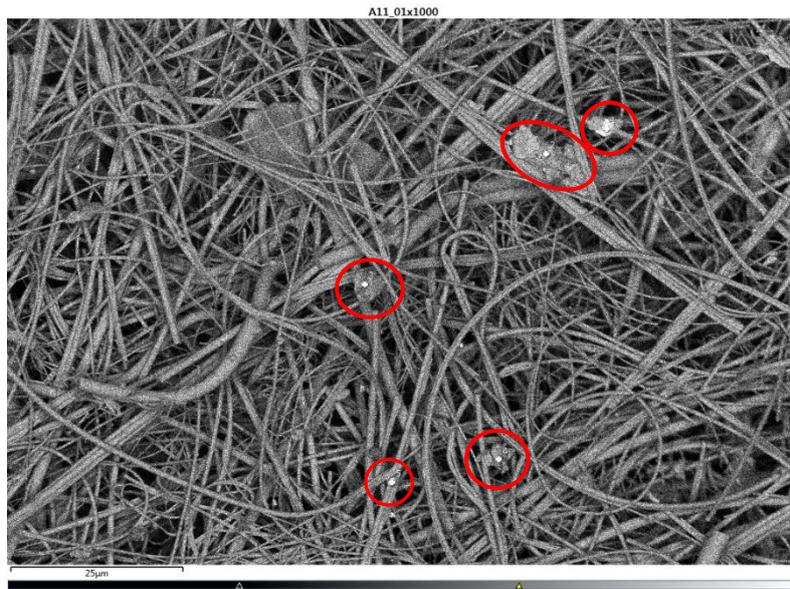
Filtro A7



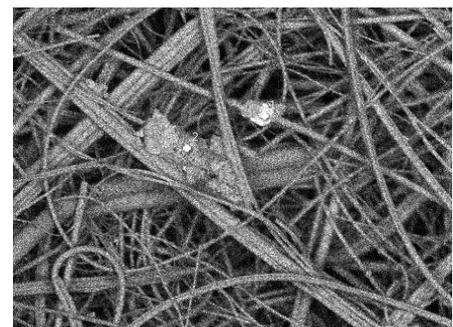
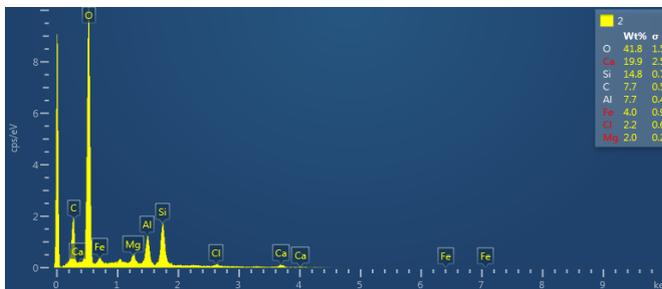
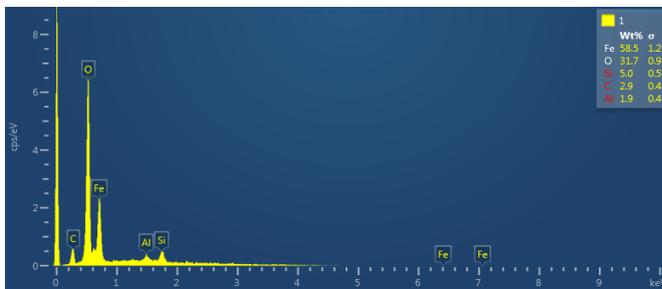
Partículas	%Wt					
	C	N	O	Na	Si	Cl
1	29,93	4,32	53,85	3,41	3,6	4,89
2	47,66	9,07	28,95		14,32	
3	5,41		28,55		66,03	
4	15,89		32,55		47,6	3,96
5	7,31		47,04		45,65	
6	19,14		42,86		38	
7	25,95	4,24	43,14	5,11	21,56	



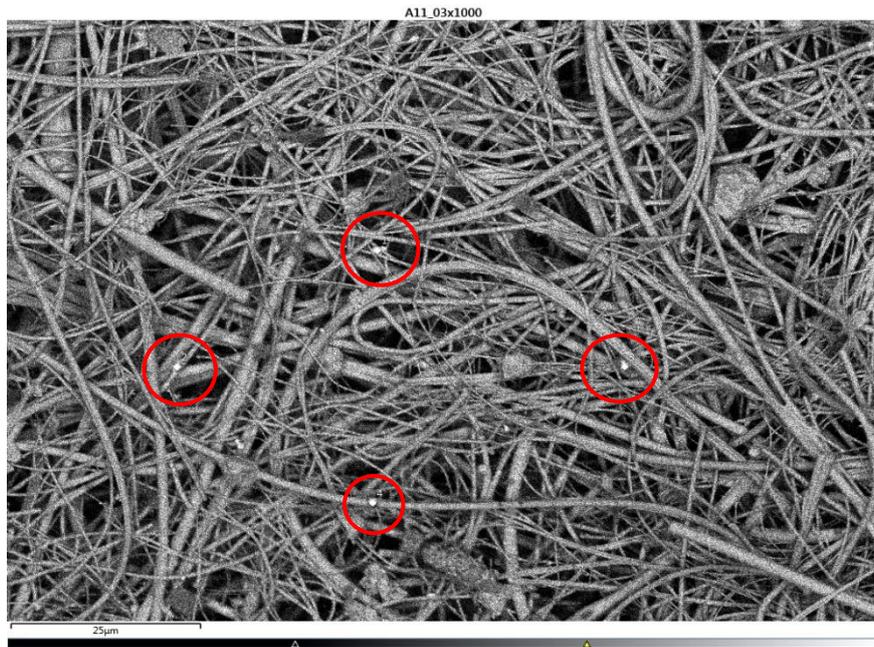
Filtro A11



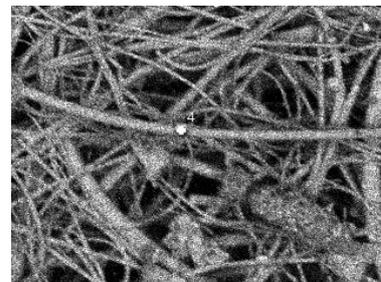
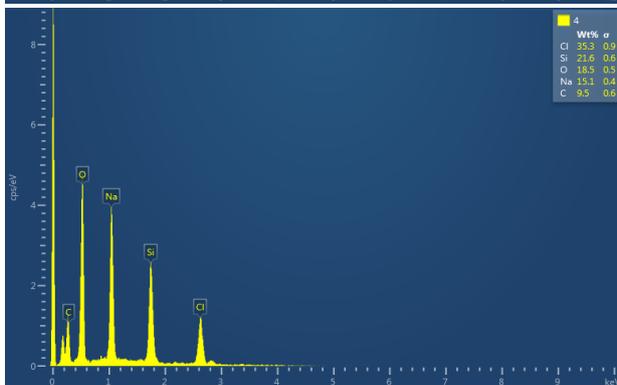
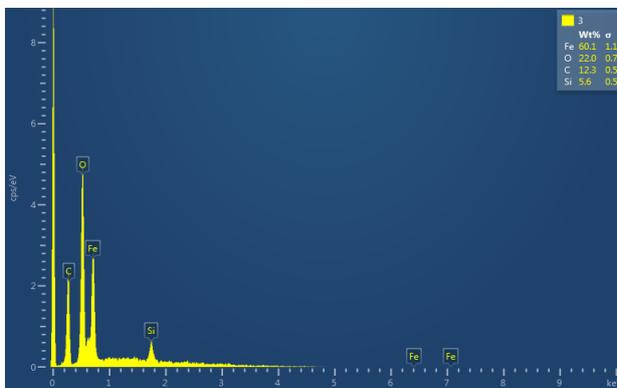
Partículas	%Wt								
	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Fe
1	2,89	31,67			1,91	4,98			58,55
2	7,69	41,77		2,02	7,66	14,84	2,18	19,86	3,97
3	6,99	42,15		1,06	20,25	29,55			
4	8,1	40,73	0,66		1,12	27,96		21,43	
5	5,78	50,19	1,07			42,96			



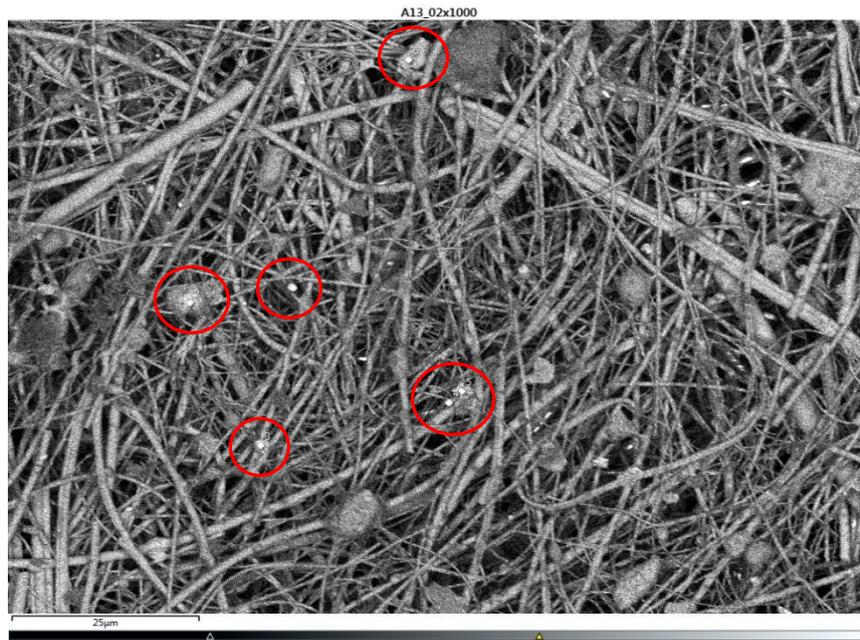
Filtro A11



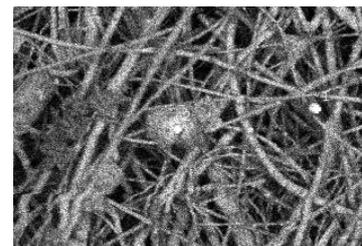
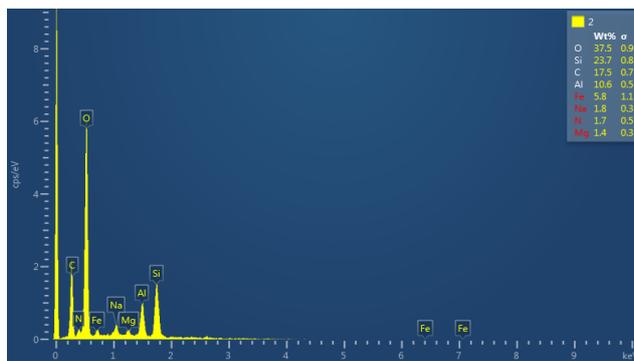
Partículas	%Wt								
	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	Fe	Cs
1	1,86	26,31				67,46		4,37	
2	2,61	14,3	0,73	0,64	0,62	2,87		21,55	56,68
3	12,29	21,95				5,64		60,12	
4	9,48	18,48	15,13			21,59	35,33		



Filtro A13

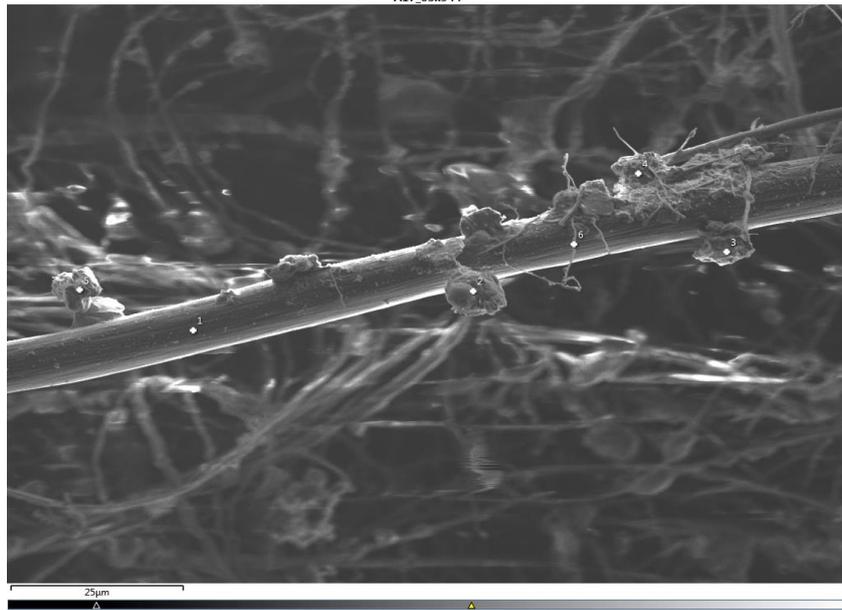


Partículas	%Wt							
	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	Fe
1	8,11		44,64	1,37			45,88	
2	17,5	1,7	37,55	1,79	1,42	10,56	23,7	5,79
3	4,78		37,55				57,66	
4	12,72		26,84				9,75	50,69
5	19,23		27,13	1,38			6,52	45,73
6	20,52		44,95			6,21	28,32	

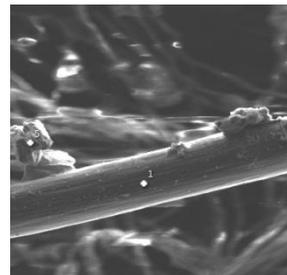
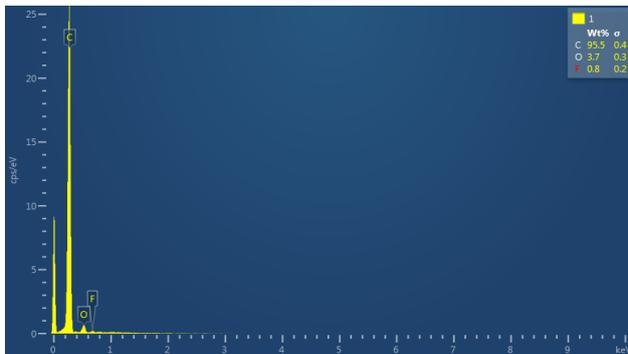


Filtro A17

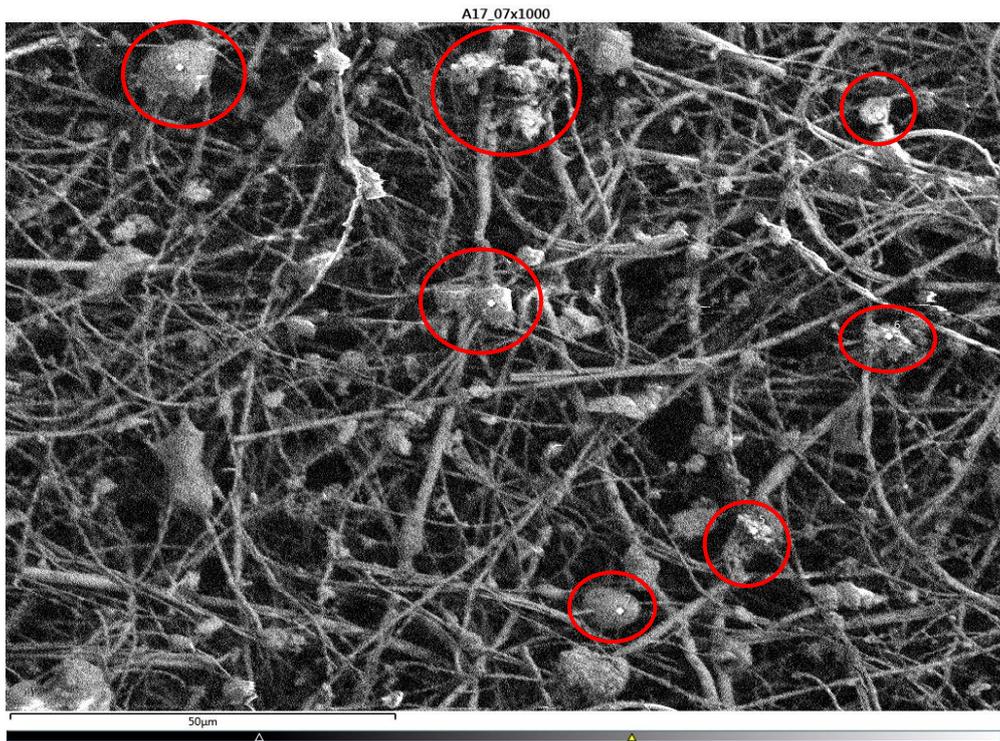
A17_05x944



Partículas	%Wt									
	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	Fe	
1	95,51		3,71	0,78						
2	48,98	14,84	34,23		1,96					
3	21,12		46,59				2,35	25,42	4,52	
4	8,73		46,39			1,33	6,84	11,96	24,74	
5	30,21		30,68					39,11		
6	64,81		24,36					10,83		



Filtro A17



Partículas	%Wt							
	C	N	O	Al	Si	S	Fe	Cu
1	28,12	2,46	36,51	2,76	30,15			
2	27,66		31,3		18,37		19,84	2,83
3	30,59		36,35		33,06			
4	15,58		41,33		39,72	3,36		
5	26,16		44,93		11,97		16,94	
6	27,78	2,44	44,54	2,1	12,55	5,7	4,9	
7	15,2		44,13		40,66			



Anexo 5:



Departamento de
Química Analítica
Universidad Zaragoza



- D./Dña..... Juan Buil García.....con DNI77221685J...
matriculado en el Grado/Máster/Doctorado de.....Química.....en la asignatura
de.....TFG....., he sido informado(a) y soy conocedor(a) del contenido del documento
"láseres: riesgos en su utilización", he realizado el curso "on line" de *seguridad láser*
facilitado por el laboratorio láser de la Universidad de Zaragoza y me comprometo a
cumplir las normas de trabajo y seguridad que se me indican:

- Avisar al responsable del laboratorio de que se va a utilizar un equipo láser.
- Me comprometo a leer toda la información que se me facilite de seguridad láser.
- Conectar la luz de visualización de funcionamiento láser en la puerta del laboratorio.
- Prestar especial atención al alto voltaje del equipamiento electro-óptico del laboratorio.
- Utilizar siempre gafas especiales dependiendo de la longitud de onda del láser.
- Proteger las manos con guantes especiales.
- Apagar el teléfono cuando se trabaja con el láser.
- Ubicar al láser de manera que el haz no esté a la altura de los ojos.
- Nunca alinear el haz usando el ojo.
- Los blancos donde se dirija el haz deberían ser de un material absorbente de luz, para prevenir reflexiones.
- No usar cadenas, relojes u objetos que puedan reflejar un haz indeseadamente.
- Consultar a un oftalmólogo si nota que su ojo ve una "imagen fantasma" en la retina.
- Evitar a "curiosos" en la zona de trabajo.

Por lo que firmo la presente en Zaragoza,

Juan BG

Firma del alumno

