

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CARACTERISTICAS FISICOQUIMICAS Y MORFOLOGICAS DEL POLVO SUSPENDIDO EN EL AIRE DE LA CIUDAD DE SAN LUIS POTOSI

## QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

DOCTOR EN CIENCIAS Quemicar

PRESENTA:

# ANTONIO ARAGON PIÑA

ASESOR:

DR. GABRIEL TORRES VILLASEÑOR

COASESOR:

**DR. MARCOS G. MONROY FERNANDEZ** 

MEXICO, D. F.

1999

279200

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

#### DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

### CONTENIDO

		Pagina
ÍNDIC	E DE FIGURAS	V
INDIC	E DE TABLAS	XI
RESL	JMEN	<sup>*</sup> XIV
I.	INTRODUCCIÓN	<u> </u>
	I.1. Antecedentes generales	1
	I.2. La contaminación atmosférica en la Ciudad de San Luis Potosí	4
	I.3. Objetivo principal del estudio y descripción metodológica general	7
И.	MUESTREO DE POLVO ATMOSFÉRICO, DE PARTÍCULAS DE SUELO Y ORIGEN INDUSTRIAL	13
	II.1. Muestreo de partículas de polvo atmosférico	13
	II.2. Muestreo y preparación de partículas de suelo local	15
	II.3. Muestreo y preparación de partículas de origen industrial	15
	II.3.1. Muestra de escoria de zona minero-metalúrgica	15
	II.3.2. Muestra de calcina de plomo de industria minero metalúrgica	15
	II.3.3. Muestra de polvo generada por horno de fundición.	16
	II.3.4. Muestra de polvo emitido por chimenea en donde se utiliza combustoleo	16
III.	RESULTADOS	17
	III.1. Estudio de caracterización por MEB-EDS de partículas con elementos pesados	17
	III.1.1. Metodología y parte experimental	17
	III.1.2. Resultados y discusión	18
	III.1.2.1. Clasificación general de partículas con metales pesados	18
	III.1.2.2. Grupos de partículas con metales pesados de mayor abundancia	23
	Partículas ricas en plomo	23
	Partículas ricas en cobre	25

Partículas ricas en hierro	27
Partículas ricas en arsénico	29
Partículas ricas en zinc	31
III.1.2.3. Grupos de partículas con metales pesados menos dominantes	33
Partículas ricas en estaño	33
Partículas ricas en bario y estroncio	34
Partículas ricas en titanio	35
Partículas con vanadio y níquel	36
III.1.2.4. Grupos de partículas con metales pesados de menor abundancia y ocasionales	37
Monazita (Ce,La, Th)PO4), Cerianita (Ce,Th)O2 y Zircón (ZrSiO4)	37
Molibdenita (MoS2)	38
Acantita (Ag2S), Plata nativa (Ag), Oro nativo (Au) y Bismuto nativo (Bi)	39
Óxido de manganeso (MnO), Antimonio (Sb), Cromo (Cr) y Níquel	40
III.1.3. Conclusiones	40
III.2. Estudio de caracterización de partículas con elementos pesados por microscopía electrónica de transmisión (MET)	42
III.2.1. Metodología y parte experimental	42
III.2.2. Resultados y discusión	43
III.2.2.1. Identificación de la red cristalina de la principal fase de plomo	43
III.2.2.2. Identificación de la red cristalina de fases de cobre	47
III.2.2.3. Identificación de la red cristalina de una fase de hierro	53
III.2.2.4. Identificación de la red cristalina de la fase principal de arsénico	56
III.2.2.5. Identificación de la red cristalina de algunas fases con zinc	59

.

....

	III.2.2.6. Identificación de la red cristalina de la fase principal de estaño	65
	III.2.3. Conclusiones	67
	III.3. Caracterización global del polvo atmosférico por difracción de rayos X (DRX)	68
	III.3.1. Metodología	68
	III.3.2. Resultados	68
	III.3.3. Conclusiones	69
	III.4. Estudio granulométrico y de composición por MEB-EDS de partículas con metales pesados.	71
	III.4.1. Metodología	71
	III.4.2. Resultados y discusión	72
	III.4.3. Conclusiones	82
	III.5. Análisis estadístico por componentes principales	85
	III.5.1. Resultados	86
	III.5.2. Conclusiones	90
	III.6. Análisis de partículas del substrato rocoso por MEB-EDS	92
	III.6.1. Metodología y parte experimental	92
	III.6.2. Resultados y discusión	92
	III.6.3. Conclusiones	94
	III.7 Análisis de partículas de algunas fuentes emisoras por MEB-EDS	109
	III.7.1. Muestra de escoria de zona minero-metalúrgica	110
	III.7.2. Muestra de calcina de plomo de industria minero metalúrgica	113
	III.7.3. Muestra de polvo generado en horno de fundición	117
	III.7.4. Muestra de polvo emitido por chimenea en donde se utiliza combustoleo	118
	III.7.5. Discusión	119
IV.	RECOMENDACIONES ACERCA DEL CONTROL DE EMISIÓN DE PARTÍCULAS ANTROPOGÉNICAS MÁS ABUNDANTES	121

	IV.1. Control de emisión de partículas con plomo, cobre, hierro y otro metales.	s 121
	IV.2. Control de emisión de partículas de trióxido de arsénico.	121
	IV.3. Control de la emisión de otros tipos de partículas.	122
۷.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	123
VI.	BIBLIOGRAFÍA	126
CATÁ	LOGO DE PARTÍCULAS DEL POLVO ATMOSFÉRICO	131
PART	ICULAS DE ORIGEN INDUSTRIAL	161
ANEX	OS (EN DISCO COMPACTO CD)	

Anexo I. Análisis puntual de partículas con metales pesados (polvo atmosférico).

Anexo II. Análisis general de partículas (polvo atmosférico).

Anexo III. Análisis de suelo y substrato rocoso (partículas individuales).

Anexo IV. Análisis químicos por absorción atómica (polvo atmosférico)

. . .

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Comparación entre las concentraciones de media anual y máximo recomendado por la OMS para la zona occidental de la ciudad de San Luis Potosí (Monsivais y Flores, 1994).	
Figura 2.	Localización de los puntos de muestreo.	14
Figura 3.	Numero de partículas por punto de muestreo.	22
Figura 4.	Imagen y espectro EDS típico de una partícula de sulfatos de plomo.	24
Figura 5.	Imagen y espectro EDS típico de una partícula de cobre.	26
Figura 6.	Imagen y espectro EDS típico de una partícula de calcopirita (Si, K y Ca son impurezas (<5%)).	26
Figura 7.	Imagen y espectro EDS típico de una partícula de una ferrita (Si < 1% como impureza).	27
Figura 8.	Imagen y espectro EDS típico de una partícula de pirrotita.	29
Figura 9.	Imagen y espectro EDS típico de una partícula de trióxido de arsénico.	30
Figura 10.	lmagen y espectro EDS típico de una partícula de esfalerita.	32
Figura 11.	Imagen y espectro EDS típico de una partícula de willemita.	32
Figura 12.	Imagen y espectro EDS típico de una partícula de casiterita (SnO <sub>2</sub> ). El silicio pertenece a la fase de cuarzo del entorno.	33
Figura 13.	Imagen y espectro EDS típico de una partícula de barita (BaSO <sub>4</sub> ).	34
Figura 14.	Imagen y espectro EDS típico de una partícula de ilmenita (FeTiO <sub>3</sub> ). El manganeso forma parte de la estructura de la ilmenita, y el silicio pertenece a impurezas de cuarzo.	35
Figura 15.	Imagen y espectro EDS típico de una partícula con azufre, vanadio y níquel.	36
Figura 16.	Imagen y espectro EDS típico de una partícula de Monazita ((Ce,La,Th)PO₄).	38
Figura 17.	Imagen y espectro EDS típico de una partícula de molibdenita.	38
Figura 18.	Imagen y espectro EDS típico de una partícula de Plata nativa (Ag).	39

Antonio Aragón Piña Facultad de Química, UNAM

.

۷

.....

Figura 19.	Imagen y espectro EDS típico de una partícula de Oro (Au). El silicio y el calcio pertenecen a silicatos del entorno.	39
Figura 20.	Imagen y espectro EDS de una partícula de óxido de manganeso (los elementos Si, Ca, y K pertenecen a impurezas de silicatos ( <3%).	40
Figura 21.	Patrón de difracción de electrones correspondiente a una fase de Pb, S, Cu, Zn, O.	44
Figura 22.	Representación de planos y ángulos para la red recíproca de la fase PbCu₄(SO₄) (OH) <sub>6</sub> ·3H₂O para el eje zonal (7 33 9).	45
Figura 23.	Patrón de difracción de electrones correspondiente a una fase de Cu, Fe, S.	47
Figura 24.	Representación de planos y ángulos para la red recíproca de la fase Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> para el eje zonal (5 -6 7).	48
Figura 25.	Patrón de difracción de electrones correspondiente a una fase de Cu, S.	50
Figura 26.	Representación de planos y ángulos para la red recíproca de la fase $Cu_2S$ para el eje zonal (2 1 1).	51
Figura 27.	Patrón de difracción de electrones correspondiente a una fase de Fe, O.	53
Figura 28.	Representación de planos y ángulos para la red recíproca de la fase Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> para el eje zonal (-2 -1 5).	54
Figura 29.	Patrón de difracción de electrones correspondiente a una fase de As,O.	56
Figura 30.	Representación de planos y ángulos para la red recíproca de la fase As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para el eje zonal (1 1 1).	57
Figura 31.	Patrón de difracción de electrones correspondiente a una fase de Zn,S.	59
Figura 32.	Representación de planos y ángulos para la red recíproca de la fase ZnS para el eje zonal (-1 -1 2).	60
Figura 33.	Patrón de difracción de electrones correspondiente a una fase de Zn, Si, O.	62
Figura 34.	Representación de planos y ángulos para la red recíproca de la fase Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> para el eje zonal (21 3 -10).	63

,

- **Figura 35.** Patrón de difracción de electrones correspondiente a una fase 65 de Sn,O.
- Figura 36. Espectro de DRX global del polvo atmosférico de la ciudad de 69 San Luis Potosí (1994). Componentes: cuarzo (Cz), calcita (Cc), yeso (Y), clinoferrosilita (Cf), microclina (M). Otros no indicados: hedenbergita y wollastonita.
- Figura 37. Abundancia relativa de partículas menores de 2 μm con 84 metales pesados.
- **Figura 38.** Proyección de los factores que representan a las variables en 89 los planos factoriales 1-2 y 2-3 correspondiente al análisis de factores (antes de rotación) de 2030 datos de análisis químicos.
- Figura 39. Proyección de los factores que representan a las variables en 89 los planos factoriales 1-2 y 2-3 correspondiente al análisis de factores (después de rotación) de 2030 datos de análisis químicos.
- Figura 40. Localización de los puntos de muestreo de suelo y substrato 94 rocoso.
- **Figura 41.** Zonas correspondientes a dos puntos de muestreo: (a) Presa 95 San José y (b) Periférico poniente. Región de San Luis Potosí.
- Figura 42. "Presa San José" (superficie). Espectro de DRX que muestra la 96 presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y hedenbergita (H).
- Figura 43. "Presa San José" (superficie). Espectro de DRX que muestra la 96 presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y hedenbergita (H).
- Figura 44. "Periférico Pte" (superficie). Espectro de DRX que muestra la 97 presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y hedenbergita (H).
- **Figura 45.** "Periférico Pte" (profundidad). Espectro de DRX que muestra la 97 presencia de los compuestos: cuarzo (Cz) y calcita (Cc).
- Figura 46. "Terreno IMMSA" (superficie). Espectro de DRX que muestra la 98 presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y hedenbergita (H).
- Figura 47. "Terreno IMMSA" (profundidad). Espectro de DRX que muestra 98 la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y calcita (Cc).

....

Antonio Aragón Piña Facultad de Química, UNAM

- **Figura 48.** "Exprop. Petrolera" (superficie). Espectro de DRX que muestra 99 la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y hedenbergita (H).
- Figura 49. "Exprop. Petrolera" (profundidad). Espectro de DRX que 99 muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M), calcita (Cc) y hedenbergita (H).
- Figura 50. "C. Libertad" (superficie). Espectro de DRX que muestra la 100 presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y hedenbergita (H).
- Figura 51. "C. Libertad" (profundidad). Espectro de DRX que muestra la 100 presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y hedenbergita (H).
- Figura 52. "Zona Industrial" (superficie). Espectro de DRX que muestra la 101 presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y hedenbergita (H).
- Figura 53. "Zona Industrial" (profundidad). Espectro de DRX que muestra 101 la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y hedenbergita (H).
- Figura 54. "Z. Ind. Eje 114" (superficie). Espectro de DRX que muestra la 102 presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y hedenbergita (H).
- **Figura 55.** "Z. Ind. Eje 114" (profundidad). Espectro de DRX que muestra 102 la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz) y microclina (M).
- Figura 56. "Sierra Sur 1" (superficie). Espectro de DRX que muestra la 103 presencia de los compuestos: cuarzo (Cz) y microclina (M).
- Figura 57. "Sierra Sur 1" (profundidad). Espectro de DRX que muestra la 103 presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), calcita (Cz) y microclina (M).
- Figura 58. "Sierra 2º nivel" (superficie). Espectro de DRX que muestra la 104 presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y hedenbergita (H).
- **Figura 59.** "Sierra 2º nivel" (profundidad). Espectro de DRX que muestra la 104 presencia de los compuestos: cuarzo (Cz) y microclina (M).
- Figura 60. "Sierra 3º nivel" (superficie). Espectro de DRX que muestra la 105 presencia de los compuestos: cuarzo (Cz) y microclina (M).

Figura 61.	"Sierra 3º nivel" (superficie). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y hedenbergita (H).	105
Figura 62.	"Sierra cima" (superficie). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz) y microclina (M).	106
Figura 63.	"Sierra cima" (profundidad). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz) y microclina (M).	106
Figura 64.	"Sierra 2º nivel" (superficie). Imagen y espectro EDS típico de una partícula de zircón (ZrSiO <sub>4</sub> ).	107
Figura 65.	"Periférico Pte." (superficie). Imagen y espectro EDS típico de una partícula de monazita (Ce,La,Th)PO <sub>4</sub> .	107
Figura 66.	"Sierra 1° nivel" (superficie). Imagen y espectro EDS de una fase de Cu-Zn.	108
Figura 67.	"Sierra 1° nivel" (superficie). Imagen y espectro EDS de una fase de Ni, el silicio y otros elementos pertenecen a silicatos del entorno.	108
Figura 68.	Disposición de escorias de la Planta de Cobre de IMMSA en San Luis Potosí.	110
Figura 69.	Muestra de escoria. Difractograma de Rayos-X de la fracción de pesados de la muestra <44 micrómetros de la escoria de Planta de Cobre de IMMSA en San Luis Potosí. Se identificó la presencia de hedenbergita (H) augita (A), magnetita (M), almandina (Al) y montocellita (Mnt).	111
Figura 70.	Imagen del MEB y espectro por EDS de una partícula de la fase Pb-Zn-Cu-Fe-Cd-S identificada en la muestra de escoria de la Planta de Cobre de IMMSA.	112
Figura 71.	"Muestra de calcina de plomo" de la Planta de Cobre de IMMSA. Difractograma de rayos-X que exhibe la presencia de galena (G), magnetita (M), esfalerita (Es), pirita (Py), pirrotita (Pirr) y anglesita (A).	114
Figura 72.	"Muestra de calcina de plomo" de la Planta de Cobre de IMMSA. Partícula de sulfato de plomo y su correspondiente espectro por EDS.	115
Figura 73.	"Muestra de calcina de plomo" de la Planta de Cobre de IMMSA Partícula esférica de una ferrita y su correspondiente espectro por EDS.	116

Antonio Aragón Piña Facultad de Química, UNAM

.....

.

,

- Figura 74. "Muestra de horno de fundición" de la Empresa Aceros San 117 Luis. Partículas esféricas de ferrita y espectro representativo EDS.
- Figura 75. "Residuo de quema de combustoleo". Partícula con porosidad 118 originada por salida de gases de combustión. A la derecha se observa el correspondiente espectro EDS (S=81.50%, Si=7.91, V=4.94%, Ca=4.87%, V=0.78).
- **Figura 76**. Partículas esféricas de óxido de hierro con diferente textura. 120 Ambos tipos de partículas fueron originados del procesamiento de concentrados de cobre (Jokilaakso y col., 1998).

Antonio Aragón Piña Facultad de Química, UNAM

## INDICE DE TABLAS

		Página
Tabla 1.	Localización e identificación de los puntos de muestreo.	13
Tabla 2.	Clasificación general de partículas de polvo atmosférico con contenido de metales pesados, basada en la composición química y morfología. Análisis individual de 1639 partículas (240 muestras).	19
Tabla 3.	Resumen general de fases.	20
Tabla 4.	Composición promedio de la fase de plomo más abundante.	24
Tabla 5.	Composición promedio de partículas de cobre metálico.	25
Tabla 6.	Composición promedio de las partículas constituidas por ferritas.	28
Tabla 7.	Composición promedio de las partículas constituidas por trióxido de arsénico.	30
Tabla 8.	Composición promedio de las partículas de esfalerita.	31
Tabla 9.	Grupos de partículas con metales pesados de menor abundancia.	37
Tabla 10.	Identificación de los planos correspondientes para la red recíproca de la fase PbCu <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) (OH) <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O.	46
Tabla 11.	Identificación de los planos correspondientes para la red recíproca de la fase Cu₅FeS₄ (bornita).	49
Tabla 12.	Identificación de los planos correspondientes para la red recíproca de la fase Cu <sub>2</sub> S (calcosita).	52
Tabla 13.	Identificación de los planos correspondientes para la red recíproca de la fase Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetita).	55
Tabla 14.	Identificación de los planos correspondientes para la red recíproca de la fase As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (arsenolita).	58
Tabla 15.	Identificación de los planos correspondientes para la red recíproca de la fase ZnS (esfalerita).	61
Tabla 16.	ldentificación de los planos correspondientes para la red recíproca de la fase Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (willemita).	64

Antonio Aragón Piña Facultad de Química - UNAM

-----

Tabla 17.	Identificación de planos a partir de radios medidos en	66
	patrón de anillos de una red reciproca por comparación	
	con parámetros de la fase mineral casiterita.	

- Tabla 18.Clasificación de las partículas analizadas de acuerdo a su73composición(correspondiente a 2038 partículas<br/>analizadas en 45 muestras).
- Tabla 19.Distribución granulométrica en % de número de partículas74para cada especie o grupo de especies.
- Tabla 20.Clasificación de fases con metales pesados de acuerdo a75su origen (fases mayormente de origen natural).
- Tabla 21.Clasificación de fases con metales pesados de acuerdo a76su origen (fases mayormente de origen antropogénico).
- Tabla 22.% de distribución de partículas con metales pesados77suspendidos en el aire en función del tamaño. Balance en<br/>función del número de partículas para las especies de<br/>origen natural.
- Tabla 23.% de distribución de partículas con metales pesados77suspendidos en el aire en función del tamaño. Balance en<br/>función del número de partículas para las fases de origen<br/>antropogénico.77
- Tabla 24.Distribución en % en peso de las partículas de especies78de origen natural con metales pesados en función del<br/>tamaño.78
- Tabla 25.Distribución en % en peso de las partículas de fases de78origen antropogénico con metales pesados en función del<br/>tamaño.78
- Tabla 26.Matriz de correlación correspondiente a los 2030 análisis87por absorción atómica obtenidos en 290 muestras de<br/>polvo atmosférico de la ciudad de San Luis Potosí.87
- Tabla 27.Distribución de valores propios y porcentaje de varianza87explicada, calculados a partir de los 2030 análisis por<br/>absorción atómica obtenidos en 290 muestras de polvo<br/>atmosférico de la ciudad de San Luis Potosí.
- Tabla 28.Coordenadas de las variables sobre los tres primeros ejes88factoriales (antes y después rotación), calculados a partir<br/>de los 2030 análisis por absorción atómica obtenidos en<br/>290 muestras de polvo atmosférico de la ciudad de S.L.P.

.....

- Tabla 29.Fases identificadas por DRX en las muestras de suelo y92substrato rocoso de la ciudad de San Luis Potosí.
- Tabla 30.Minerales accesorios con metales pesados encontrados93en las muestras de suelo y substrato rocoso de la ciudad<br/>de San Luis Potosí.93
- Tabla 31.Análisis de partículas individuales encontradas en112muestra de escoria de la Planta de Cobre de IMMSA.
- Tabla 32.Análisis puntual de una partícula de sulfato se plomo de la115muestra de calcina de plomo de la Planta de Cobre deIMMSA (% en peso).

#### RESUMEN

El objetivo principal de este trabajo fue realizar una caracterización individual de partículas con metales pesados, contenidas en el polvo atmosférico de la Ciudad de San Luis Potosí. Esta ciudad tiene una larga tradición en la actividad minerometalúrgica, y actualmente, también presenta una importante actividad en el ramo metal mecánico, entre otros. Esta actividad industrial ha contribuido de manera importante en la contaminación que presenta actualmente la ciudad, según se ha demostrado a través de estudios realizados en la ciudad, y que han revelado una alta concentración de elementos pesados suspendidos en el aire.

La medición de índices de contaminación de metales pesados en el aire es una etapa importante que aporta información acerca de la calidad del aire que respiramos, sin embargo, para definir las características físicoquímicas individuales de las partículas suspendidas en el aire, se requiere del empleo de otras técnicas analíticas especializadas. El conocimiento de las características individuales de estas partículas, como son la morfología, tamaño y composición química, contribuye a definir la naturaleza de las mismas, como serían los posibles tipos de fuentes emisoras contaminantes, o simplemente si se trata de partículas con elementos pesados que se encuentran en la corteza terrestre de forma natural. También, el conocimiento de las características fisicoquímicas, contribuye a definir su posible impacto toxicológico.

Para definir las características individuales de partículas con elementos pesados, se utilizó la combinación de técnicas de microscopía electrónica de barrido, de transmisión y microanálisis por espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersa. Mediante estas técnicas se definieron características de morfología y tamaño de las partículas, así como también, de composición química y estructura cristalina de las fases que las constituyen.

Como técnica de apoyo, también se empleó la difracción de rayos X para definir la composición global en cuanto a las fases cristalinas principales que constituyen el polvo atmosférico, así como también su relación con las fases que componen el substrato rocoso de la ciudad.

Se realizó un análisis estadístico de datos de composición global del polvo, obtenidos por absorción atómica, en donde se encontraron las asociaciones para algunos elementos pesados, cuyas asociaciones fueron observadas en los estudios de microscopía electrónica a través de las fases que constituyen el polvo atmosférico.

A través de las etapas del estudio, se hace una discusión técnico- científica que está encaminada a relacionar las características fisicoquímicas observadas de las partículas suspendidas en el aire, con su origen, posibles efectos toxicológicos, y a extender algunas recomendaciones en cuanto al control de la emisión de las principales partículas de tipo antropogénico.

.\*

#### I. INTRODUCCIÓN

#### I.1. Antecedentes generales

En años recientes se ha incrementado el estudio y caracterización del polvo suspendido en el aire de ciudades con una intensa actividad industrial donde los contenidos generalmente sobrepasan las normas ambientales en vigor. Este tipo de estudios tiene el objeto de establecer, y en muchos casos, cuantificar el tipo de contaminantes que existen en una determinada región, destacando varios tipos de estudios de acuerdo a la técnica utilizada.

Estudios granulométricos y de composición química por fluorescencia de rayos X de partículas de polvo suspendido realizados, para determinar su concentración por unidad de volumen y composición global del polvo, demostraron que ciudades con una intensa actividad industrial y transito vehicular, poseen una mayor concentración de partículas suspendidas en el aire (Karue y col., 1992)<sup>1</sup>, que sobrepasan los límites recomendados por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para el total de partículas suspendidas en el aire (90  $\mu$ g/m<sup>3</sup>). Otros trabajos orientados al estudio de metales pesados, como plomo, revelaron la necesidad de desarrollar métodos analíticos más sensibles para detectar y cuantificar contenidos metálicos en cantidades traza. Por ejemplo, mediante técnicas de espectrometría de fluorescencia de rayos X (Galloo y col., 1989)<sup>2</sup> y fluorescencia de rayos X por reflección total (Schneider, 1989)<sup>3</sup>, es posible detectar cantidades inferiores a 1 ng/m<sup>3</sup> en un volumen de 500 litros de aire, sin embargo las técnicas tienen limitaciones para partículas menores de 0.5 micrómetros.

Otros estudios de caracterización química global del polvo atmosférico, utilizando absorción atómica, demostraron que los niveles de contaminación para una zona altamente industrializada, varían significativamente con los cambios de dirección de los vientos de acuerdo a las estaciones del año (Pastuszka y col., 1992)<sup>4</sup>.

De acuerdo con lo anterior, es claro que las técnicas mencionadas poseen sus ventajas y limitaciones. Por ejemplo, para la caracterización global del polvo atmosférico, existen técnicas muy sensibles que proporcionan información cuantitativa de cantidades traza de metales pesados en el aire, como son la absorción atómica (AA) y la fluorescencia de rayos X por reflección total (TXRF), sin embargo estas, técnicas no proporcionan información acerca de las características individuales de las partículas suspendidas en el aire. Para esto existe la posibilidad de emplear técnicas de microscopía electrónica de barrido y/o transmisión (MEB y MET) apoyadas en el análisis químico obtenido a través de microsondas de fluorescencia de rayos X, tales como las que operan por la energía dispersa (EDS) o por longitud de onda (WDX). Lo valioso de estas técnicas de microscopía electrónica, es la obtención de información a nivel individual de partícula, como la composición química, morfología y estructura cristalina.

1

Antonio Aragón Piña Facultad de Química, UNAM Resulta interesante el hecho de que se pueden combinar varias técnicas como por ejemplo, técnicas de microscopía electrónica (MEB-EDS) con técnicas globales de caracterización como la absorción atómica (AA), y aún más, en análisis estadísticos como el análisis por componentes principales (ACP), en donde se manejan datos de composición química obtenidos de técnicas de caracterización global como la AA. Los métodos estadísticos pueden revelar información de asociaciones entre elementos que podrían no ser detectados en los análisis a nivel partícula, efectuados por métodos de microscopía eletrónica tales como la MEB-EDS, debido al límite de detección de la microsonda empleada.

De manera general, las partículas que se encuentran suspendidas en el aire, se pueden clasificar en dos grupos de acuerdo a su origen: las de origen terrestre natural (que generalmente contienen Al, Ca, Si, Fe y O), y las de origen antropogénico o resultado de alguna actividad del hombre (que contienen generalmente metales pesados como Cd, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn).

Dentro de estos grupos, se encuentra también la presencia de materia orgánica, aunque ésta es principalmente de origen terrestre, tales como polen, esporas, partes de insectos y restos de piel humana. En un estudio reciente, fue demostrado que el material suspendido de origen natural llega a representar de 15 a 50% del total de las partículas suspendidas en la atmósfera de grandes zonas urbanas (Noll y col., 1990)<sup>5</sup>.

En otro estudio se ha considerado que el 90% del flujo antropogénico se origina en el hemisferio norte afectando esto las zonas más remotas por efecto de transferencia de masa, sin embargo la relación de transferencia de masa con el hemisferio sur ha sido considerada como mínima (Adams y col., 1980)<sup>6</sup>.

En otros estudios de caracterización de partículas atmosféricas individuales se han hecho distinciones entre diferentes tipos de partícula con base a su composición y tamaño, empleando para ésto técnicas de microscopía electrónica de barrido, análisis por fluorescencia de rayos X, y análisis estadísticos realizados a partir de datos de composición química del polvo atmosférico. Por ejemplo, se han distinguido: partículas de polvo de zonas urbanas (Linton y col., 1980)<sup>7</sup>, de zonas semirurales (Ronneau y col., 1978)<sup>8</sup>, de zonas costeras (Chester y col., 1970)<sup>9</sup>, partículas de carbón mineral y cenizas industriales (Fisher y col., 1979)<sup>10</sup>, polvo terrestre natural (Gillete y col., 1975)<sup>11</sup>, polvos de emisiones vehiculares (Post y col., 1985)<sup>12</sup>, emisiones de materiales no ferrosos (Van Born y col., 1987a)<sup>13</sup> y subproductos de la generación de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en procesos industriales (Garland, 1978; Webber y col., 1986)<sup>14,15</sup>.

Los métodos de análisis químico y morfológico de partículas individuales, tienen cada día mayor importancia, ya que mediante estos métodos, es posible establecer una clasificación individual de las partículas de acuerdo a su composición y morfología, lo cual proporciona información respecto al origen de las partículas, y para poder evaluar así el impacto en el medio ambiente por alguna actividad del hombre.

Antonio Aragón Piña Facultad de Química, UNAM Se han realizado otros estudios de análisis individual de partículas mediante fluorescencia de rayos X por energía dispersa, que han proporcionado información cuantitativa puntual de la composición de partículas para distintas zonas urbanas en Phoenix, E. U. A., (Post y col., 1985)<sup>12</sup>; y en Amberes, Bélgica (Van Born y col.,1987b)<sup>16</sup>.

También en la ciudad de Amberes, Bélgica (Van Borm y col.,1989)<sup>17</sup>, se han caracterizado mezclas complejas de polvo de varias fuentes naturales y antropogénicas, con base a la distribución de elementos traza específicos incluyendo, partículas de sal marina (con Na, Cl, I), polvo terrestre (Al, Si y O), las originadas de la combustión de compuestos líquidos (K, V, I, y  $SO_4^{2^-}$ ), partículas originadas por la combustión de carbón (Al, Cs, La, Ce, Th,  $SO_4^{2^-}$ ), partículas producidas por industrias de materiales no ferrosos (Cu, Zn, As, Se, Cd, In, Sb, Pb,  $SO_2^{2^-}$ ), partículas generadas por emisiones vehiculares (Br, Pb, NO<sub>X</sub>) y otras emisiones de origen indeterminado (Cl, Ag, Hg).

Van Borm y Adams establecieron una clasificación de partículas atmosféricas en seis grupos basada en el microanálisis por energía dispersa:

- Partículas de origen terrestre que contienen Si, Fe, Al, Ca, Ti y/o Mg y que a su vez las dividen en seis subgrupos de acuerdo al elemento más abundante. Estas partículas presentan una composición similar al de arcillas minerales (caolinita (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) y montmorillonita ((Al,Mg)<sub>8</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>10</sub> 12H<sub>2</sub>O)), feldespatos (KAISi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) y cuarzo (SiO<sub>2</sub>). También se hace mención de que el azufre puede estar presente en las partículas más pequeñas ya que éstas actúan como núcleos de condensación para el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> presente en la atmósfera.
- Partículas originadas por emisiones vehiculares en donde plomo y etilendihalogenuros (Br, Cl) son característicos. Los compuestos que pueden estar presentes son: 2PbBrCl·NH<sub>4</sub>Cl, PbSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, PbBrCl y PbSO<sub>4</sub>.
- 3. Sulfatos originados por reacciones químicas con el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> atmosférico, que es producto de la quema de combustibles fósiles. Por ejemplo, el Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> resultante de la reacción entre el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y el NaCl de origen marino, y el (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que también se origina de la quema de combustibles.
- 4. Partículas de sal marina: NaCl, KCl y (Na, K)Cl.
- Partículas de origen orgánico (H, C, N, O) que se identifican por su morfología y algunos elementos detectables a la microsonda (dependiendo de la capacidad del detector utilizado, es posible detectar elementos ligeros como C, N, O y de mayor número atómico, a excepción del hidrógeno).
- 6. Partículas que en su mayoría provienen de emisiones de tipo antropogénico:
  - a) Oxidos de Zn, Cu, Sn, Cr, Fe y Pb originados por procesos de desgaste o esmerilado de objetos metálicos.

.....

b) Oxidos de Fe y Cr generados por emisiones de incineradores.

- c) Oxidos de Zn, (Pb, Zn), (Pb, Cu, Zn, Sb), originadas en plantas industriales de producción o refinación de plomo.
- d) Partículas originadas por la quema de combustibles, que son residuos de carbón y azufre con pequeñas cantidades de metales como V y Ni.
- e) Sulfatos de cobre (CuSO<sub>4</sub>) también con presencia se hierro, cuya presencia se deba posiblemente una mezcla de varias fuentes antropogénicas.
- f) Cobre metálico producto de abrasión de partículas.
- g) Se y SeO<sub>2</sub>, CdSO<sub>4</sub> ó CdS, CdCl<sub>2</sub> y As ó As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cuya presencia fue atribuida a emisiones de una fábrica situada a 3 Km del punto de muestreo (se analizó el aire y agua de un lago y arroyo de la localidad por organoselenio).

#### I.2. La contaminación atmosférica en la Ciudad de San Luis Potosí

La ciudad de San Luis Potosí tiene una larga tradición en la actividad metalúrgica. Desde el inicio del siglo XX, se instaló en esta ciudad una refinería de cobre que llegó a ser la más importante a nivel nacional. Desde entonces, en esta refinería se han procesado mineral y concentrados sulfurosos procedentes de todo el país.

En 1982 se instaló una refinería de zinc que es actualmente una de las de mayor producción nacional y una de las más importantes en América Latina. Desde entonces, la Ciudad de San Luis Potosí ha crecido alrededor de una intensa actividad minero-metalúrgica. Dentro de este ramo, tan sólo en el estado de San Luis Potosí existen 25 empresas que a nivel nacional, colocan a la entidad en el primer productor de fluorita, en la producción de zinc ocupa el segundo, el tercer lugar en la concentración y fundición del cobre, y el octavo lugar en la producción de plomo (INEGI, 1998).

En la ciudad de San Luis Potosí se desarrolla también una importante actividad industrial, entre las que sobresalen las del ramo metal-mecánico y de la transformación. En la zona industrial de la ciudad actualmente (INEGI, 1998) existen instaladas 209 empresas de las que sobresalen 18 fundidoras, 22 empresas en la industria básica del hierro, acero y metales no ferrosos, 30 empresas en la producción de autopartes, 6 importantes empresas de enseres para el hogar y 88 empresas dedicadas a la industria química (químicos básicos, hule, plásticos y productos farmacéuticos).

Por la intensa actividad industrial que se ha desarrollado en la ciudad de San Luis Potosí, es de esperarse que exista una importante contaminación del aire por la emisión de gases y de partículas antropogénicas.

La ciudad de San Luis Potosí cuenta con una población de 649 172 habitantes que sumado a la zona conurbada eleva la cifra a poco mas de 800 000 habitantes (datos estimados para 1998, INEGI).

Entre los años de 1988 y 1996 se realizaron estudios de la calidad del aire en diferentes zonas de esta ciudad (Luszczewski *y col.*, 1988, Medellín *y col.*, 1988, Aragón *y col.*, 1996)<sup>18,19,20</sup>. Estos estudios revelaron la presencia de un alto nivel de partículas suspendidas en el aire. Los niveles medios del total de partículas suspendidas (TPS) y los niveles medios para plomo, cobre, zinc, arsénico y cadmio, excedieron los límites recomendados por la Organización Mundial de la Salud<sup>21</sup> (Figura 1). También estudios a nivel de salud pública en la ciudad, han revelado un elevado índice de enfermedades respiratorias, dermatológicas y de hipertensión arterial, que podrían estar asociadas a la presencia de partículas de metales pesados suspendidas en el aire (Batres *y col.*, 1993)<sup>22</sup>. Por ejemplo, el impacto toxicológico para los casos de plomo, arsénico, cadmio y mercurio, se describe brevemente a continuación (Corey, 1982, ATSDR, 1989)<sup>23,24</sup>:

<u>Plomo</u>. Con relación a la población en general, los efectos toxicológicos más importantes causados por el plomo presente en el aire, a ser considerados son: (a) la alteración de la síntesis del grupo hemo (anemia), (b) efectos en el sistema nervioso (daños neuropsicológicos) y (c) efectos sobre la presión sanguínea (hipertensión arterial). También, se han descrito una serie de signos y síntomas generales, tales como decaimiento, fatiga, dolores articulares, tos, impotencia sexual, palidez y temblor. Cuando el plomo es ingerido con los alimentos, alrededor del 90% se elimina en las haces, y sólo cuando existe un excesivo índice de contaminación ambiental puede repercutir en los alimentos.

<u>Arsénico</u>. El arsénico presente en el aire también produce efectos toxicológicos, los más importantes son la irritación de la piel y membranas mucosas (dermatitis, conjuntivitis, faringitis y rinitis), así como lesiones neurológicas y hematológicas. También, la exposición por inhalación de arsénico esta asociada con el cáncer de pulmón. Por vía oral, el consumo de dosis mayores de 0.06g de trióxido de arsénico pueden causar la muerte.

<u>Cadmio</u>. La presencia de cadmio en el aire puede causar enfermedades cardiovasculares e hipertensión arterial, interfiere en el metabolismo del zinc y cobre. Causa efectos respiratorios agudos como neumonitis al exponerse a concentraciones en el aire cercanas a 1 mg/m<sup>3</sup> y efectos respiratorios crónicos cuando ha existido una exposición ocupacional cercana a 20  $\mu$ g/m<sup>3</sup> por cerca de 20 años, teniendo una mayor frecuencia de cáncer pulmonar. A través del tracto digestivo, una dosis de 20 a 130 mg/kg en un adulto de 70 Kg, pueden ocasionar la muerte por excesiva perdida de fluidos por vómito o diarrea.

<u>Mercurio</u>. El mercurio en forma de vapor produce daños al sistema nervioso que se manifiestan como temblores y un conjunto de trastornos neuropsicológicos que incluyen deficiencias en la memoria de corto plazo y retraimiento. En el sistema nervioso periférico produce cambios en la velocidad de las funciones motoras de las neuronas. También puede inducir una excesiva perdida de proteínas por la orina o edemas. Los compuestos inorgánicos divalentes de mercurio pueden producir la muerte por fallas renales y shock sistémico.

....



Antonio Aragón Piña Facultad de Química, UNAM Dada la actividad industrial en la ciudad de San Luis Potosí, los niveles de contaminación del aire medidos en esta ciudad, y su posible impacto toxicológico en la población, se ha considerado necesario evaluar de una manera más cuantitativa la composición de las partículas contaminantes suspendidas en el aire de esta ciudad y de esta manera, definir el verdadero impacto ambiental de distintas fuentes contaminantes.

De esta manera, una aportación necesaria, sería la obtención de información de carácter fisicoquímico que pueda tomarse como punto de referencia para correlacionar el tipo y composición de partículas contaminantes que pueden entrar al organismo humano y su posible relación con efectos toxicológicos en la población humana. Esta información va mas allá de la cuantificación de los niveles de contaminación de gases tóxicos o de partículas sólidas suspendidas, como se ha realizado hasta ahora. El conocimiento específico del tipo de partículas antropogénicas también debe aportar información acerca del tipo de la fuente emisora y por tanto, esto es una contribución importante para la selección adecuada de equipo anticontaminante a nivel industrial. Sin duda, es un aporte multidisciplinario de la ciencia química y de los materiales a las ciencias de la salud y medio ambiente.

Resulta de gran interés la caracterización de los polvos atmosféricos suspendidos en el aire como parte de la caracterización global de la contaminación atmosférica de la ciudad de San Luis Potosí, y también su asociación con determinado tipo de fuente. Para ello, deben utilizarse técnicas analíticas que proporcionen información no sólo global del polvo atmosférico, sino también de las partículas en lo individual, sobre todo, aquellas que contienen metales pesados. La mayoría de los trabajos precedentes, se han orientado a la caracterización global del polvo atmosférico, sin aportar suficiente información sobre la caracterización particular del polvo. Esto ha sido consecuencia del empleo de técnicas no suficientemente sensibles para la caracterización individual de partículas.

El empleo de técnicas de caracterización de polvos atmosféricos por microscopía electrónica barrido (Bernard *y col.*, 1986, Rojas *y col.*, 1990)<sup>25,26</sup>, sí permite analizar las partículas con metales pesados en forma individual. Hasta ahora, con el empleo de otras técnicas distintas a la microscopía electrónica, en otros estudios, se ha caracterizado principalmente de manera global al polvo y gases atmosféricos, enfocado el análisis a su composición química global. En cambio a través de la microscopía electrónica, es posible determinar y comparar las partículas minerales y terrestres de origen natural con aquellas de origen antropogénico, basándose en su composición y estructura individual, lo cual no es posible o es dificilmente realizable por otros métodos analíticos.

#### I.3. Objetivo principal del estudio y descripción metodológica general

El principal objetivo de esta tesis es de caracterizar individualmente las partículas que se encuentran suspendidas en el aire de la ciudad de San Luis Potosí, para obtener una clasificación de las partículas con base a su morfología, granulometría, composición química individual y origen. Para ello se propone una metodología que combina técnicas de microscopía electrónica y procedimientos experimentales que validan estadísticamente la información analítica obtenida.

En este trabajo se hace especial énfasis en aquellas partículas que podrían tener una influencia toxicológica nociva para la salud de la población humana, tal como las partículas menores de 10 micrómetros, las cuales llegan al organismo humano a través de las vías respiratorias, para después alojarse en órganos y torrente sanguíneo en función de su tamaño. Obviamente la presencia de metales pesados en estas particulas, podría representar un mayor riesgo para la salud, en especial: plomo (Pb), arsénico (As), cobre (Cu), cadmio (Cd), zinc (Zn), antimonio (Sb), cobalto (Co), cromo (Cr), níquel (Ni), hierro (Fe), manganeso (Mn), estaño (Sn) y mercurio (Hg) (Bouhuys, 1983)<sup>27</sup>.

El conocimiento de la morfología y composición de las partículas proporciona información respecto al origen de las partículas (Navarre y col., 1981)<sup>28</sup> y con base en esto, otro objetivo es de sugerir recomendaciones en cuanto al control de la emisión de partículas originadas por fuentes antropogénicas.

Entonces, en este trabajo se propone el empleo combinado de varias técnicas, que incluyen la microscopía electrónica de barrido (MEB), espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersa acoplada a la MEB (MEB-EDS), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET) y análisis estadístico por componentes principales (ACP) efectuado a partir de datos de composición química obtenidos por absorción atómica (AA).

Las etapas que involucran las técnicas mencionadas y que componen el estudio general del polvo atmosférico, se describen brevemente a continuación:

1. ESTUDIO DE CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS CON ELEMENTOS PESADOS POR MEB-EDS.

Como primera etapa y soporte principal del trabajo, se emplearon técnicas de MEB-EDS para obtener la composición química individual de las partículas que se encuentran suspendidas en el aire. Mediante estas técnicas se logró asociar a la mayoría de las partículas que contienen algún metal pesado, a un determinado compuesto químico o fase mineral, con base a su composición química. Para esto, se asoció también la morfología especial que presentan las especies minerales comunes como son su textura, clivajes y cristalización.

2. ESTUDIO DE CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS CON ELEMENTOS PESADOS POR MET. Se utilizó MET como técnica de confirmación para la identificación de las fases principales que contienen metales pesados, que fueron previamente identificadas en el estudio de MEB-EDS, como resultado de la asociación de la composición química y morfología. Mediante MET, se obtuvieron patrones de difracción de electrones de las fases con metales pesados de mayor interés y se determinó la estructura cristalina de estas partículas, mediante el análisis de los patrones de difracción de electrones, y por tanto su composición.

#### 3. ESTUDIO DE CARACTERIZACIÓN GLOBAL DEL POLVO POR DRX.

Para determinar las fases mayoritarias que componen al polvo atmosférico, se empleó DRX. Cabe mencionar que en este estudio no se obtuvo información acerca de fases antropogénicas y/o con metales pesados de interés, debido a su baja concentración.

4. ESTUDIO GRANULOMÉTRICO Y DE COMPOSICIÓN DE PARTICULAS POR MEB-EDX.

Se realizó un estudio granulométrico y de composición general del polvo mediante un estudio por MEB-EDS. Para esto se analizaron individualmente todo tipo de partículas para obtener una distribución de tamaños y asociarlo al tipo de partícula con su composición.

También se hace un análisis de distribución de tamaños de partículas con metales pesados a partir del estudio inicial de caracterización de partículas con presencia de metales pesados.

5. ANÁLISIS ESTADISTICO POR COMPONENTES PRINCIPALES.

Se realizó un análisis estadístico efectuado a partir de datos de composición química obtenidos por absorción atómica. El objetivo de este análisis de datos es confirmar las asociaciones de elementos pesados que se observaron en los estudios de MEB-EDS y MET y también, establecer desde un punto de vista estadístico, asociaciones de elementos pesados minoritarios que no se pudieron observar directamente en los estudios de microscopía electrónica, debido a su escaso contenido en el polvo atmosférico.

#### 6. ANÁLISIS DE PARTÍCULAS DEL SUBSTRATO ROCOSO POR MEB-EDS.

Se realizó un estudio por MEB-EDS y DRX de partículas de suelo y substrato rocoso sobre muestras tomadas en la periferia y en la zona urbana de la ciudad de San Luis Potosí. Los puntos de muestreo fueron seleccionados de tal manera que no hubiera señales de actividad directa del hombre. El propósito de este estudio fue determinar si el suelo de la región tiene alguna influencia directa sobre la presencia de fases con metales pesados suspendidos en el aire de San Luis Potosí.

7. ANÁLISIS POR MEB-EDS DE PARTICULAS PROCEDENTES DE FUENTES INDUSTRIALES EMISORAS.

Aunque el objetivo del estudio está enfocado a la caracterización de partículas

suspendidas en el aire y no al análisis de partículas tomadas directamente en fuentes emisoras, se analizaron algunas muestras de origen antropogénico para diferenciar entre los principales tipos de fuentes emisoras. 1) Se tomó una muestra de escoria producida por la refinería de cobre, dentro de la zona de confinamiento de IMMSA. La escoria está expuesta al medio ambiente y las partículas más finas al ser transportadas por los vientos, pueden permanecer en suspensión en el aire. 2) Se analizó también una muestra de la calcina de plomo procedente de la refinería de cobre de IMMSA .3) Una tercera muestra se obtuvo en una chimenea en donde se emitían gases como resultado de la quema de combustoleo empleado para producir vapor en calderas. 4) También se tomó otra muestra a través de un colector de polvos de un horno de fundición de una importante industria acerera (Aceros San Luis S. A. de C. V.)

8. RECOMENDACIONES PARA REDUCIR LA EMISIÓN DE PARTÍCULAS CONTAMINANTES CON METALES PESADOS

Con base a la identificación de los tipos de partículas con metales pesados, que se encontraron suspendidas en el aire de San Luis Potosí, se sugieren algunos dispositivos recomendados de acuerdo a los tipos de partículas que se están emitiendo al aire, y cuyo nivel de contaminación rebasa los límites máximos permisibles.

A continuación se describen brevemente los fundamentos y empleo específico de las principales técnicas analíticas que fueron utilizadas en el desarrollo de esta tesis:

1) Microscopía electrónica de barrido y espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersa (MEB-EDS).

Cuando un haz de electrones sigue una trayectoria a través de un vacío, impulsado por medio de un voltaje de aceleración, y que al incidir sobre un material sólido, ocurre la generación de varias señales a partir del material estudiado.

Todas estas señales pueden ser detectadas y amplificadas por medio de dispositivos adecuados en cada caso, y cada uno de estos fenómenos provee distinta información acerca del material estudiado. Las señales generadas que son más importantes son las siguientes:

a) Electrones secundarios. Son originados en el sólido estudiado y emitidos como el resultado de excitación atómica por el haz primario y se caracterizan por tener un espectro de energías comparativamente bajo con relación al haz inicial. La emisión de los electrones secundarios depende tanto de la topografía como de la densidad del sólido, y el tipo de imágenes que se obtienen resalta el relieve topográfico del sólido.

b) Electrones retrodispersados. Son aquellos que se desvían del haz hacia atrás debido a la dispersión elástica por los átomos del material; por tanto, su energía está

muy cercana a la del haz incidente. Además de proveer una información topográfica superficial de la muestra, también permite detectar zonas de diferente composición. Estas diferencias de composición son detectadas debido a que la intensidad del haz retrodispersado aumenta cuando se incrementa el número atómico de los elementos.

c) *Rayos X característicos*. Es de esperarse que se emitan rayos X característicos debido a las transiciones de los electrones excitados por el haz primario. Estas señales pueden ser detectadas por un espectrómetro de fluorescencia de rayos X como los que reciben la energía dispersa (EDS), de tal manera que a partir de estas señales, se puede construir un perfil de intensidades y conocer tanto los elementos que componen la muestra, así como su concentración.

<u>Aplicación en este trabajo</u>: Determinar la composición química cuantitativa y morfología de las partículas de polvo atmosférico, de suelo y substrato rocoso y de origen industrial (en especial las partículas que contienen metales pesados).

#### 2) Microscopía electrónica de transmisión (MET)

El principio del funcionamiento es similar al del microscopio electrónico de barrido, es decir, la forma de obtener el haz de electrones es la misma. La diferencia estriba en el sistema de formación de la imagen.

Los electrones transmitidos y difractados son los electrones de haz inicial que logran atravesar la muestra estudiada y llevan información sobre la estructura interna de la misma. Suponiendo que se trata de un sólido cristalino, de manera que los electrones al atravesarlo se difracten, el microscopio puede ser operado de modo que produzca un patrón de difracción o una imagen del área iluminada por los electrones. Tanto el haz transmitido como los haces difractados se reúnen en distintos puntos sobre el plano focal, formándose un patrón de difracción. Más adelante se reunirán todos los haces que provienen de un punto creándose una imagen real.

<u>Aplicación en este trabajo</u>: Determinar las estructuras cristalinas de las fases que constituyen a algunas partículas de polvo atmosférico con metales pesados.

#### 3) Difracción de rayos X (DRX)

El principio de esta técnica analítica está basado en la condición o ley de Bragg:

#### 2d sen $\Theta$ = n $\lambda$

Esta ley establece que para una longitud de onda de rayos X dada ( $\lambda$ ), el rayo reflejado emergerá sólo en aquellos ángulos para los cuales se satisface esta condición. En el difractómetro de rayos X, la radiación producida por el tubo generador incide sobre un cristal, montado de manera que pueda girar; el ángulo de

Antonio Aragón Piña Facultad de Química, UNAM rotación se registra en la escala del instrumento. Mediante la rotación del cristal es posible llevar el haz coherente dispersado por cada conjunto de planos a una cámara detectora. La respuesta del detector para varios ángulos  $\Theta$  se registra para dar el correspondiente difractograma. Conociendo los valores de  $\Theta$  se obtienen las distancias interplanares a partir de la ley de Bragg.

<u>Aplicación en este trabajo</u>: Determinar los compuestos cristalinos principales que componen el polvo atmosférico, así como de suelo y substrato rocoso y muestras de origen industrial.

#### 4) Análisis por componentes principales (ACP)

Tiene por objetivo principal definir a partir de dimensiones de origen de un sistema, otras dimensiones, en numero más pequeño, pero que aseguran una descripción fiel del objeto estadístico. Para esto, se parte de una matriz de *N* observaciones de *M* variables, se calcula la matriz dicha de inercia de los coeficientes de correlación lineales entre variables.

La búsqueda de los ejes factoriales, los cuales van a permitir la nueva descripción del sistema, es en realidad la búsqueda de vectores propios de la matriz de los coeficientes de correlación: el primer eje factorial debe tomar en cuenta la mayor parte posible de la varianza total, el segundo eje factorial debe tomar en cuenta la mayor parte posible de la varianza residual y así sucesivamente hasta el eje *M*. Cada variable es enseguida expresada bajo la forma de una serie de coeficientes de correlación con el conjunto de vectores. Se trata de describir lo mejor posible la proximidad que existe entre las muestras para M variables: se llega a una representación gráfica que es una proyección sobre el plano factorial definido por dos ejes factoriales.

La proyección de las muestras dentro de los planos factoriales permite analizar las semejanzas entre las muestras y los grupos de muestras.

<u>Aplicación en este trabajo</u>: Determinar posibles asociaciones entre elementos a través del análisis estadístico de datos de composición química cuantitativa de elementos (obtenidos por absorción atómica).

En esta tesis se describirá a continuación los resultados obtenidos y una discusión técnico-científica acerca de estos resultados, clasificados por cada una de las etapas realizadas en el estudio. En cada etapa se describirá de manera independiente, la metodología utilizada en el estudio respectivo. Al final se agrupa la información obtenida y se presenta un análisis de la información para presentar las conclusiones y recomendaciones que se derivan del estudio.

. . . .

#### II. MUESTREO DE POLVO ATMOSFÉRICO, DE PARTÍCULAS DE SUELO Y ORIGEN INDUSTRIAL

#### II.1. Muestreo de partículas de polvo atmosférico

Para determinar las características de las partículas antropogénicas y naturales, se cuenta con muestras recolectadas del aire de la ciudad de San Luis Potosí durante el año de 1994 (Monsivais y Flores, 1995)<sup>29</sup>. Se estudiaron 240 muestras de polvo atmosférico en el presente trabajo.

Los polvos se recolectaron en filtros fabricados con fibra de vidrio mediante muestreadores tipo Alto-Volumen (Benarie, 1977)<sup>30</sup>. Estos filtros cuentan con un pH ligeramente mayor a 7.5 y una eficiencia de colección de 99% de partículas de >0.3 micrómetros de diámetro, de acuerdo a la prueba DOP (ASTM-D298671). El tiempo de recolección para cada muestra fue de 24 horas continuas y con una capacidad de 1.4 m<sup>3</sup>/min de aire.

Para realizar el muestreo del aire se consideraron las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud<sup>31</sup>.

Los puntos de muestreo del aire se localizaron en la parte occidental de la ciudad de San Luis Potosí, tomando como principal referencia las posibles fuentes de emisión contaminante de las refinerías de cobre y zinc (Figura 2). El aire se muestreó en 5 estaciones localizadas e identificadas según se indica en la Tabla 1.

No. de Muestra	Localización de la muestra	Identificación
1	Cordillera Occidental 344, Col. Lomas 2ª sección.	к
2	Calle Montes Aconcagua No. 446, Col. Lomas 3ª sección.	A
3	Calle La Patria No. 130, Col. Morales.	Р
4	Paseo del Lago No. 153, Col. Campestre.	С
5	Basalto No. 704, Col. Valle de Jacarandas.	В

Tabla 1. Localizació	n e identificación c	de los puntos de muestreo.
----------------------	----------------------	----------------------------

Es de esperarse que durante el muestreo se haya recolectado toda clase de partículas, de manera independiente al punto de recolección, pero también es de esperarse una variación en la concentración de partículas de determinada composición según el punto de muestreo. Esto es debido a que, existe una enorme transferencia de masa en el aire ocasionada por la velocidad y dirección del viento (Demuynck y col., 1975, Davenport y col., 1978, Ganor y col.)<sup>32,33,34</sup>, la temperatura, la humedad relativa, la lluvia y las actividades del hombre a horas determinadas como el transito vehicular (Biggins *y col.*, 1979, Harrison *y col*. 1983 y Post *y col*. 1985)<sup>35,36,37</sup>, procesos industriales (Miggon y col., 1990)<sup>38</sup>, etc.

ì



Figura 2. Localización de los puntos de muestreo de partículas atmosféricas y rosa de los vientos promedio durante 1994 (Monsivais y Flores, 1994)<sup>29</sup>.

#### II.2. Muestreo y preparación de partículas de suelo local

Se recolectaron muestras en 11 zonas diferentes dentro y en la periferia de la ciudad, de tal manera que en estos puntos no existiera contaminación o influencia directa del hombre tales como actividades de construcción, siembra, desechos industriales o basura. En cada punto de muestreo se recogieron una muestra en la superficie y otra a una profundidad de 10-30 cm, de tal manera que se tienen 22 muestras de suelo en total. La cantidad de cada muestra recolectada fue de aproximadamente 500g.

Las muestras de suelo fueron desaglomeradas y secadas para eliminar humedad a una temperatura de 30°C durante un día. Cada muestra fue homogeneizada para después tomar una cantidad suficiente para su análisis.

#### II.3. Muestreo y preparación de partículas de origen industrial

#### II.3.1. Muestra de escoria de zona minero-metalúrgica

Se tomó una cantidad aproximada de 5 Kg de muestra de escoria producida por la refinería de cobre, dentro de la zona de depósito o confinamiento de IMMSA. La escoria está expuesta al medio ambiente y las partículas más finas al ser transportadas por los vientos, pueden permanecer en suspensión en el aire.

La escoria presenta una granuometría muy variable, por lo cual, se tomó una muestra del polvo más fino. Este polvo se tamizó a través de una malla 325 la cual deja pasar las partículas que tienen un tamaño inferior a 44 micrómetros. Después de obtener la fracción fina se realizó una separación de las partículas pesadas utilizando para esto una solución de politungstato de sodio (3Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·9WO<sub>3</sub>·H2O) cuya densidad es de 3.0 g/ml. El polvo obtenido fue lavado con agua desmineralizada para posteriormente secarlo en una estufa a una temperatura de 30°C durante un día. La muestra fue homogeneizada para después tomar una cantidad suficiente para su estudio.

#### II.3.2. Muestra de calcina de plomo de industria minero metalúrgica

Se obtuvo aproximadamente 2 Kg de muestra de la calcina de plomo procedente de la refinería de cobre de IMMSA. De esta muestra se realizó una separación de las partículas más finas tamizando el polvo a través de una malla 400 la cual permite pasar las partículas con tamaños inferiores a 35 micrómetros. Del polvo homogeneizado obtenido se tomó una cantidad suficiente para su estudio.

#### II.3.3. Muestra de polvo generada por horno de fundición.

La muestra se obtuvo de un polvo que es generado en el entorno de un arco eléctrico de un horno de fundición, como una nube de polvos. El polvo producido se succiona y es recogido por un colector de polvos que va a dar a una casa de sacos. El polvo se tomó directamente del colector de polvos. Para su estudio, se tomó una pequeña cantidad directamente de la muestra recogida.

# II.3.4. Muestra de polvo emitido por chimenea en donde se utiliza combustoleo

Esta muestra fue recolectada de los gases y polvo emitidos por una chimenea, en donde los productos generados son el resultado del empleo de combustoleo para producir vapor de calderas. La muestra fue recolectada por filtros. Como la cantidad de muestra recolectada es sumamente pequeña, la muestra fue analizada directamente sobre el papel filtro en que fue retenida.

#### III. RESULTADOS

#### III.1. Estudio de caracterización por MEB-EDS de partículas con elementos pesados

#### III.1.1. Metodología y parte experimental

Se analizaron 240 muestras de polvo atmosférico por MEB-EDS, en donde se obtuvieron los análisis químicos individuales de 1639 partículas con metales pesados (Anexo I). Este número de partículas con metales pesados representa menos del 2% del total de partículas que realmente fueron observadas durante su búsqueda (más de 200 000 partículas). Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Leica modelo S420 y un espectrómetro de fluorescencia de rayos-X por energía dispersa marca Link Oxford modelo Pentafet. Las condiciones de operación del microscopio electrónico fueron 20 KV de voltaje de aceleración y una corriente de 3 a 5 nA empleados para los análisis de partículas individuales. Los elementos analizados en el conjunto de partículas con metales pesados fueron: Na, Mg, AI, Si, P, S, CI, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Sr, Y, Zr, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, La, Ce, W, Au, Hg, Pb, Bi, Th.

Es importante hacer mención que el elemento oxígeno no es detectado por el equipo utilizado, y para comprobar su presencia o ausencia en las fases caracterizadas, se utilizó como equipo de apoyo un espectrómetro de fluorescencia de rayos-X por energía dispersa marca Edax modelo DX4 integrado a un microscopio electrónico de barrido marca Phillips modelo XL3. La información que se obtuvo en cuanto a la morfología y composición mediante este último equipo, permitió seguir utilizando con confianza el equipo inicialmente disponible para el estudio.

Se analizaron partículas individuales clasificadas en siete fracciones de tamaño de partícula: <0.5 micrómetros, 0.5 a 1 micrómetros, 1 a 2 micrómetros, 2 a 5 micrómetros, 5 a 10 micrómetros, 10 a 15 micrómetros y >15 micrómetros.

De esta manera se obtuvo una clasificación de partículas con metales pesados con base a su composición y a su tamaño de partícula.

Para observar y analizar el polvo por microscopía electrónica de barrido, se montó cada muestra de polvo directamente sobre cinta adhesiva de carbón conductor montada sobre un portamuestra metálico, para no alterar la forma original de las partículas. Se recubrió la muestra así preparada con carbón en un equipo SPI-Carbon Coater (SPI Supplies Division of Structure Probe, Inc.). Enseguida, se procedió a "barrer" cada muestra así preparada, en la búsqueda de partículas con metales pesados, tratando de que no hubiera otras partículas lo suficientemente cercanas para interferir en el microanálisis (EDS).

Antonio Aragón Piña Facultad de Química - UNAM

....

Utilizando el detector de electrones retrodispersados, se localizaron las partículas pesadas por contraste de fases. Una vez localizada cada partícula, se procedió a realizar el análisis por EDS. Se llevó a cabo el análisis sobre áreas superficiales lo menos irregular posible, para minimizar alteraciones en la intensidad de las señales de rayos-X. Con el empleo del detector de electrones secundarios, que revela con detalle la topografía, se obtuvieron fotomicrografías de la morfología de partículas de interés, además de su correspondiente análisis químico puntual mediante la detección de los rayos X emitidos por fluorescencia.

#### III.1.2. Resultados y discusión

#### Ill.1.2.1. Clasificación general de partículas con metales pesados

La observación de las partículas de polvo atmosférico al microscopio electrónico de barrido y su microanálisis por rayos-X, permitió clasificar a las partículas con metales pesados en diecinueve grupos con base al elemento o elementos químicos pesados más abundantes. Cada uno de estos grupos, presenta fases que son más predominantes y que además presentan un tipo de morfología y composición química que tienden a ser característicos **(Tabla 2)** (Hurlbut, 1995)<sup>39</sup>.

Los diecinueve tipos de partícula, en orden de abundancia, son los siguientes:

- 1. Partículas ricas en plomo
- 2. Partículas ricas en cobre
- 3. Partículas ricas en hierro
- 4. Partículas ricas en arsénico
- 5. Partículas ricas en zinc
- 6. Partículas ricas en estaño.
- 7. Partículas ricas en bario-estroncio
- 8. Partículas ricas en titanio
- 9. Partículas ricas en vanadio-azufre-níquel
- 10. Partículas ricas en plata

- 11. Partículas ricas en tierras raras
- 12. Partículas ricas en bismuto
- 13, Partículas ricas en antimonio
- 14. Partículas ricas en zirconio
- 15. Partículas ricas en oro
- 16. Partículas ricas en manganeso
- 17. Partículas ricas en níquel
- 18. Partículas ricas en cromo
- 19. Partículas ricas en molibdeno

En el conjunto de los diecinueve grupos, están comprendidos los siguientes elementos: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, La, Ce, W, Au, Hg, Pb, Bi, Th.

Dentro de varios de estos grupos, existen fases que son minoritarias y por tanto de mucho menor importancia por la escasa abundancia que estas representan con respecto a las fases dominantes **(Tabla 3)** 

En todos los puntos de muestreo de aire se encontraron el mismo tipo de partículas, con ligeras tendencias de concentración las cuales están asociadas a la cercanía de cada punto de muestreo con las refinerías de cobre, zinc y planta de arsénico (Figura 3).

Tabla 2	. Clasificación	general de	partículas	de polvo	atmosférico	con co	ontenido d	le metales	pesados,
basada	en la composi	ción químic:	a y morfolo	gía. Análi	sis individua	l de 163	39 partícui	las (240 m	uestras)

TIPO DE PARTICULA	FASES DOMINANTES ATRIBUIDAS								
Partículas ricas en plomo	Aglomerados de pequeñas partículas de 100-200 nm. Minerales comunes	S, Zn, Cu, Fe, As, Sb, y Cd.	Totai 554	A* 101	B* 104	C* 131	K⁺ 90	P* 128	GALENA , ANGLESITA SULFATOS, ARSENATOS,
Partículas ricas en cobre	Formas esféricas Formas comunes de minerales de cobre	S, Fe	Total 315	A 43	В •66	C 84	К 82	P 40	COBRE, BORNITA, CALCOPIRITA, CALCOSINA, COVELITA
Partículas ricas en hierro	Formas irregulares Formas comunes	Zn, Cu, S	Total 310	A 66	B 67	C 69	К 44	P 64	OXIDOS DE HIERRO PIRITA, PIRROTITA
Partículas ricas en arsénico	Formas octaédricas	Sb	Total 148	A 35	В 16	C 42	K 26	P 29	(As, Sb) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Partículas ricas en zinc	Forma mineral común Formas irregulares	S, Fe	Total 112	A 15	В 22	C 31	К 25	Р 19	ÓXIDOS Y CARBONATOS DE ZINC, ESFALERITA, SILICATOS
Partículas ricas en estaño	Forma mineral común		Total 49	A 13	B 12	C 4	К 15	Р 5	CASITERITA
Partículas ricas en bario	Forma mineral común	Sr, S	Total 47	A 6	В 10	C 10	К 11	P 10	BARITA
Partículas ricas en titanio	Forma mineral común		Total 22	A 3	В 8	C 5	К 4	P 2	ILMENITA, RUTILO
Partículas ricas en S, V, Ni	Partículas esféricas con gran porosidad		Total 20	A 9	В 3	C 5	К 1	Р 2	DE QUEMA DE COMBUSTOLEO
Partículas ricas en plata	Formas irregulares	S	Total 17	A 5	В 7	C 1	К 2	P 2	PLATA METÁLICA, SULFUROS DE PLATA
Partículas ricas en tierras raras	Formas minerales comunes	P, La, Th, Si	Total 10	A 1	В 2	C 2	К 3	P 2	MONAZITA
Partículas ricas en bismuto	Partículas redondeadas		Total 10	A 0	В 0	C 2	К 2	Р 6	BISMUTO METÁLICO
Particulas ricas en antimonio	Formas irregulares, redondeadas		Total 8	A 1	В 0	C 3	К 1	Р 3	FASES METÁLICAS
Partículas ricas en zirconio	Forma mineral común	Si, Hf	Total 6	A 1	B 1	C 2	К 1	P 1	ZIRCÓN
Partículas ricas en oro	Partículas redondeadas		Total 6	A . 1	В 1	C 1	К 3	P 0	ORO METÁLICO
Partículas ricas en manganeso	Forma cúbica		Total 2	A 0	В 2	C o	К 0	Р 0	ÓXIDOS DE MANGANESO
Partículas ricas en níquel	Forma irregular		Total 1	A 0	B 1	C 0	К 0	P 0	FASE METÁLICA
Partículas ricas en cromo	Forma irregular		Total 1	A 1	В 0	C 0	к 0	P 0	FASE METÁLICA
Partículas ricas en molibdeno	Forma mineral común	S	Total 1	A 0	B 0	C 0	К 1	P 0	MOLIBDENITA

\*Puntos de muestreo: A-Aconcagua B-Basalto C-Campestre K-Kinder P-Patria

Antonio Aragón Piña Facultad de Química - UNAM

.....

## Tabla 3. Clasificación general de fases atribuidas a las partículas de polvo atmosférico con contenido de metales pesados.

					HOJA 1/2
ACONCAGUA		BASALTO		CAMPESTRE	
PLONO	101~	PLONO	Se 104	PLONO 24 August States States States	131.8
PbCu4(504)2(0H)6.3H20	81	PbCu4/S0412/0H16.3H20	61	PbCu4(SO4)2(0H)#_3H2O	74
Galena,PbS; Anglesita, PbSO4	26	Gaiena PbS: Anglesita, Pb304	27	Galena_PbS: Anglesita, PbSO4	38
Pb2(Sb, As)2S5	9	Ph2(Sb, As)2S5	5	Pb2(Sb, As)2S5	9
PbZnSiO4	1	PbZnSiO4	4	PbZnSiO4	3
Pb4Sn4FeSb2S13 incata	1	Pb-Cl-Br (gasolinas)	1	PbSO4Pb3(PO4)2	3
Plomo-Antimonio	2	Cioruros, sulfatos Pb-Cu	2	Pb4CIS0, ZnCl2, Pb5(AsO4)3Cl	4
Vanadinita (PbCI)Pb4(VO4)3	1	Plomo-Bismuto	1		
		Plomo-Antimonio	1		
		Plomo-Estaño	1		
COBRE	43	COBRE	1866 11	COBRE	<b>84</b>
Colonalette CuEe27	30	Cobre metalico	32	Cobre metalica	39
Bornita CuSE-SA		Calcopata, Cureaz		Calcopinia, Curesz	30
Covalita CuS		Coverce, CuS	3	Somea, Cuprest	1
Calosina Cu2S	Ś	Mithebaoita Cu3RiS2		Colorina, Cu26	5
Enarata Cu3AeS4	ĩ	Cobra Antimonio		Gelogeta, Cu20	
	•	Sulfitos de cobre-plomit-cadmio	-	Cobre_Antimonio	1
			•		,
HERRO	55	HIERRO	67	HOERRO AL TELEVISION AND AND AND AND AND AND AND AND AND AN	69
Oxidos de hierro, hierro metálico	60	Oxidos de hierro, hierro metálico	62	Oxidos de hierro, hierro metálico	48 .
Pirrotida, Fe1-x S	- 4	Pirrolita, Fe1-x S	1	Pirrotita, Fe1-x S	4
Silicatos con fierro	1	Pirita, FeS2	4	Pirita, FeS2	18
Pirta, FeS2	1			Silicatos con fierro	1
ADSENICO				Aperiumo	
ARDENIGU	<u> </u>	AKSENICU (A. BAISO)	<u></u>	ANDENICO	42
(vs. au)203	35	(AS, 00)2UJ Rh3As(SS, Baumbauset)	12	(As 50)203	26
		ruandhad chummauenta Feàrg àmenanistr	2	(As, SOJZUJ + POJAS4SY BAUMMAUANA, ASCIF5	14
		FeAsS Artenopula	1	FeAss Arsenoprita	2
		ABCIPS			
7/NC	9 - <b>15</b>	THAT IS A REAL AND A			14
Estaterita ZnS	<u> </u>	Estaberita ZnS	44	Kefalarita 7n5	48
Smithsoelfa ZoCO3 ZoO	Ă		6	EMARINA, LOG	10
Zinc fartitus	ş	7-00		Zine forman	
ZAR, PETICAR	3	C-87a5i4018CD	4	The Hellight	•
		Zinc ferrites	1		
ESTANO	- 13	ESTANO	12	ESTANO	4
Casiterita, SnO2	11	Caskerita, SnO2	8	Casiterita, SnO2	3
Sn-Zn	Z	Sulturo y/o sultato de estaño Se Ze	3	Sn-Zn	1
		51-21			
BARIO ESTRONCIO	1 . <b>6</b>	BARIO-ESTRONCIO	10 🔅	BARIO	10
Barita, BaSO4	5	Barita, BeSO4	5	Barita, BaSO4	7
Witherita, BaCO3	1	Celestita: SrSO4, (Sr, Ba, Ca)SO4	1	Celestita: SrSO4, (Sr. 8a, Ca)SO4	1
		Estroncianita, SrCO3	1	Feidespato con berio	1
		Witherita, BaCO3	3	Witherita, 8aCO3	1
TITANIO	5 <b>1</b> 44	TTTANIO	110	TITANO BORNESS OF AN ARCHITE	5
Ilmenita, FeTiO3	2	timenita, FaTiO3	7	Ilmenita, FeTiO3	5
Rutilo, TiQ2	1	Rutilo, TIO2	1	Rutiko, TiO2	0
		VALIA		L'ALIA DAD	,
De la quema de combustoiro (con V. 8. Nil)	9	De la guerra de combustoleo (con V. S. Nil)	3	On in guerra de combusteire (con V. R. Nil)	
	•		-		•
PLATA S OF SCH THERE ALL A MY LEASE STRATES AND A MERICAN	1044 8 1314	A PLATATION SECTION AND A PLATATION	5 mm <b>7</b> artis	PLATA IN THE SERVICE PLATE OF THE PLATE	1
Pista metálica, Ag	3	Pista metálica, Ag	2	Plata metálica. Ao	1
Tenantita-Tetrahedita	1	Estromeventa, (Ao, Cu)2S	3		
Agulianita, Ag2(S, Se)	1	Aguilarita, Ag2(S, Se)	2		
BISMUTO	<u></u>	Bismuto metálico. Bi	<u> </u>	Bignuto metélico, Bi	<u></u>
			•		-
TIERRAS RARAS Co. La, Th 2: 44 280 mile - sugar		TERRAS RARAS Co. La, Th	7. TRI 253.75	TERRAS RARAS Ce. La. The second	<u> </u>
Monazita, (Ce, La, Th)PO4	4	Monazita, (Ce, La, Th)PO4	2	Monazita, (Ce, La, Th)PO4	2
ANTIMONIO	494 - 494 <b>-</b> 494 - 494	ANTINONIO	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	ANTIMONIO	-3
Antimonio metálico: Sb, Sb-Cu	1	Antimonio metálico: Sb, Sb-Cu	0	Antimonio metálico: Sb, Sb-Cu ,	3
DIDCOMO AL REAL AND		TROMO		TROUMO IN THE REAL PROPERTY AND A REAL PROPERTY A REAL PROPERTY AND A REAL PROPERTY AND A REAL PROPERTY A REAL PROPERTY AND A REAL PROPERTY A REAL PROPERTY AND A	
Zircón, ZrSiO4	1	Zircón, ŹrSiO4	1	Zircón, ZrSiO4	2
	A	000		ABO	
Oro metálico. Au	yer. 1 - 382	Oro metalico, Au	n gwei lidderg 1	Oro metalico. Au	<u></u>
					•
MANGANE80	ማ <u>ታ 🕅 (ብ</u> ር	MANGANESO	<u> ५४ २</u> सिंह	MANGANESO	. 0
MaQ	0	MnO .	2	MnO	0
NIQUELY NOT THE SHARE WANTED THE PARTY	1990 <b>-</b> 1990	NIQUEL 19 CONTRACTOR CONTRACTOR STREET		NOUEL Strates of the second sec	0
Ni	0	N	1	N	0
CROMO		CROND	P	CROMO Nº 1002 COMMENTER NO.	8 <b>0</b> 7 <b>.</b> .
Cr	1	Cr	0	Cr	0
MOLIBDENO STATE AND AND AND AND AND	يعاميه والمانده	MOLIBDENO		NOLIBDENO	e 0 75_1
Mollbdenita, MoS2	0	Molibdenita, MoS2	0	Molibdenita, MoS2	0
TOTAL PARTICUI AS	301	TOTAL PARTICULAS	322	TOTAL PARTICULAS	392
Las fases mayoritarias se encuentran resultadas en riegri	las				

Antonio Aragón Piña Facultad de Química - UNAM 20

..
### Tabla 3. Clasificación general de fases atribuidas a las partículas de polvo atmosférico con contenido de metales pesados (continuación...).

			HOJA 2/2	
KINDER		PATRIA		TOTALES
PLONO	-	7 OLD	- 44	
PbCu4/SQ412(0H)6.3H20	44		128	554
Galene PbS: Anglesita, PbSO4	12	Pocostacioni 2001/2001/2001	40	
Pb2(Sb, As)2S5	5	Ph7/Sh As1285	10	
PbZnO4	2	PbZnO4	7	
Pb5(PO4)3Ci promorfita, otros lostatos y sulfatos	2	Pb2CuCl2(OH)4	1	
PbSb2O4, óxidos y/o metálicos de plomo-entimonio	1	2PbBrCI.NH4CI, PbSO4(NH4)2SO4, 2NH4Br,PbBr2, PbSO4, PbSO4, PbS	ż	
PhCi2, NH4Pb2Cl5	1	PbCI2, NH4Pb2CI5	3	
Plomo-Antimonio	1	PbSO4, CaSO4, Pb8Ca(Si2O7)3, Ca3(PO4)2	4	
Plome-Estroncio	2	Plumbojarosta	1	
645-4		Plomo-Antimonio	2	
COBRE	82 ~	COBRE	40	315)
Copre metalico	52	Cobre metálico	12	
Sanda CuSEaS4	13	Calcopirita, CuFe32	11	
Conseller CuS	- 1	Bomila, CuSFeS4	4	
Calorina, Cu2S	2	Colorina, Cuito	2	
Enamüa, Cu3AsS4	5	Currente, Guzs Currentes		
CuAsS lautta	2	Coble Marriero Azudra Cultors		
CuCt2	ī	Tetredrita-Tenentita Cu12Sb4S13-Cu12As4S13	2	
			-	
HIERRO	- 44	HIERRO	64	310
Oxidos de hierro, hierro metálico	32	Oxidos de hierro, hierro metálico	59	
Pirrotita, Fe1-x S	3	Perotita, Fe1-x S	4	
Pirita, FeS2	6	Pita, FeS2	1	
Silicatos con fierro	3			
ADECAUCO				
(A. \$51203	- 26	ANDENNGO	219	148.
(As Sh\203 + Ph3AsdSQ Reconcision	14	(AL, 00)203	29	
And Antion a	1			
	•			
ZINC	- 28	TO ZINC GENERAL STATES	16	112
Esfalerita, ZnS	10	Estaierita ZnS	<u>, 77 , i i i i i i i i i i i i i i i i i</u>	·····
Smithsonita, ZnCO3, ZnO	12	Smithsonita, ZoCO3, ZoO	11	
ZnCIZ	ĩ			
Zn25iO4	1			
Zinc ferritas	1			
ESTANO	15	ËSTANO	5	49
Casiterita, SnO2	13	Casiterita, SnO2	5	
Sn-Cu	1			
Sn-Zn	1			
BARIO-ESTRONCIO	_11	BARIO-ESTRONCIO	10	47)
Banta, Baston		Barsta, 64504	8	
Celesca; SISCH, (Sr, Da, Ca)SCH	1	Colestia: SrSO4, (Sr, Ba, Ca)SO4	1	
reidespato con pano	-	Estroncianica, SICO3	1	
Vildenta, Baccos	•			
IITANKO	4	TITANO	,	72
limenita, FeTIOJ	4	Imentia, FeTiOJ	1	
Rutilo, TiO2	0	Rutilo, TiO2	1	
		·······		
VANADIO	1	VANADKO	2	20
De la quema de combustoleo (con V, 8, Ni)	1	De la quema de combustoiro (con V, S, Ni)	2	
PLATA TA SHARE SHE IN THE STOREST KING	2.94	MPLATA MURANDA BARK COMMUNICATION OF THE MURANDA STATEMENT OF THE STATEMENT	2	17
Plata metálica, Ag	0	Pista metálica, Ag	0	
Freibergita	1	Tenaniza-Teirzhedija	1	
olvansa Agitaz	1	ngruzgusó/	1	
PRMITO.		RINITO		
Diamuta metilina Ri	2	Distance of the second se		10
	•		v	
TERRAS RARAS Ce. La. Th	1.1.1	STERRAS RARAS CA LA Thus Managements and the second		14
Nonstite. (Ce. La. Th)PO4	2	Monarita (Ce. Le. ThiPO4 + Torita ThRiO4	2	
(Ca. Th)Q2	ī		-	
ANTIMONIO	1995 <b>-</b> 1997 -	ANTIMONIO	S	
Antimonio metálico: Sb, Sb-Cu	1	Antimonio metálico: Sb, Sb-Cu	3	i
			-	
ZIRCONIO	1: 2:	ZRCONOR TO THE RECEIPTION OF THE RECEIPTION	. <u>1</u>	<u> </u>
Zircón, ZrSiO4	1	Zircón, ZrSiO4	1	
ORO SECTION AND COMPANY OF A SECTION OF A	1.3.44	TORO MARKAN AND A CONTRACT OF A CONTRACT	0	6
Oro metálico. Au	3	Oro metilico, Au	0	
MANGANESO	<u>. 0 Xate</u>	* MANGANESO	- 0.	2
MnO 🕆	0	MnO	0	
NQUELA MARINE AND AN AND AND AND AND AND AND AND AND	out <b>o</b> tetar			1)
NB	0	ra	U	
CDONO	0	CR040	A	<del></del>
CHUND CONTRACTOR	0		<u>у</u> О	1
ur i		~	v	
MOL BDENO	1.5	MOLIBOENO	0	
Molindenita MoS2	1	Molibdenits MoS2	0	
TRANSPORT IN THE TRANSPORT	•		•	
	344	TOTAL DADTICULAS	242	4020
IVIAL PARTICULAS	<b>911</b>		v I v	1023

Capitulo III. Resultados

·



Figura 3. Número de partículas por punto de muestreo (A, B, C, K, P)

## III.1.2.2. Grupos de partículas con metales pesados de mayor abundancia

De los grupos mencionados, existen cinco que son de gran importancia debido a la abundancia de partículas con respecto al resto de los grupos, y además por la notable presencia de morfologías y composiciones químicas de tipo antropogénico. Estos grupos son los correspondientes a las partículas que son ricas en plomo, cobre, hierro, arsénico y zinc. Estos grupos se describen a continuación.

#### Partículas ricas en plomo

Abundancia con respecto al total de los grupos de partículas con metales pesados:	33.80% (número de partículas)
Fases dominantes:	Fase de Pb, Cu, Zn, Fe, S, As, O (posiblemente sulfatos y arseniatos), PbS (galena).
Morfología:	Aglomerados de pequeñas partículas en forma de gotas ( <i>droplets</i> ) para la fase con Pb, Cu, Zn, Fe, S, As, O.
	Formas minerales comunes para galena.

En este grupo, la fase más importante es la que corresponde a la fase de Pb, Cu, Zn, Fe, S, As, O. Su importancia radica en su abundancia (17.45% del total de las partículas con metales pesados), su composición compleja (también puede contener cadmio y antimonio en solución sólida) y su morfología que es evidentemente de origen antropogénico (droplets de 100-200 nm). En las Plantillas 1A, 1B y 1C se presentan varias fotomicrografías de este tipo de partículas. También es importante señalar que esta fase o compuesto debe ser la principal fuente de cadmio, pues como se mencionó, se sabe que el cadmio sobrepasa la máxima concentración admisible en el aire. La segunda fase o compuesto en importancia por su abundancia es el sulfuro de plomo (PbS) cuya morfología observada es característica de la especie mineralógica Galena (PbS) (Plantilla 1D). Aunque la galena es una especie natural, su relativa abundancia probablemente se deba a la intensa actividad metalúrgica que se realiza en la ciudad. Otras partículas de plomo, pero que son minoritarias, se presentan en las Plantillas 1E y 1F, éstas son de composición compleja (Pb, Cu, Zn, Fe, S, As, O) aunque dominan los elementos Pb, As, Sb, S, posiblemente también como sulfatos y arseniatos de plomo.

En la **Figura 4** se muestra una imagen de una partícula de la fase de Pb, Cu, Zn, Fe, S, As, O, y su espectro típico (EDS). La composición promedio de estas fases se expresa en la **Tabla 4**.



Figura 4. Imagen y espectro EDS típico de una partícula de sulfatos de plomo.

**Tabla 4**. Composición promedio de la fase de plomo más abundante. Los elementos principales están resaltados en negrillas (el elemento oxígeno no se incluye en la lista).

Elemento	Promedio	Desv-Est
AI	1.399	1.908
Si	5.443	4.793
P	0.034	0.360
S	9.509	5.209
Cl	0.619	2.405
K	0.780	1.500
Ca	2.373	2.981
Mn	0.078	1.264
Fe	5.770	11.998
Cu	4.268	5.855
Zn	6.583	5.529
As	10.644	9.061
Se	0.001	0.022
Ag	0.010	0.172
Čd	. 1.692	2.039
Sb	3.304	7.098
Pb	47.460	14.592
Bi	0.031	0.538
Tot	al 100.001	

Antonio Aragón Piña Facultad de Química - UNAM

. . . .

### Partículas ricas en cobre

Abundancia con respecto al resto de los grupos:	10.08 % como fases metálicas y 9.14 % como sulfuros (número de partículas)
Fases dominantes:	Cobre metálico (Cu), Bornita (Cu₄FeS₅), Calcopirita (CuFeS₂), Calcosina (Cu₂S), Covelita (CuS)
Morfología:	Cobre metálico: formas esféricas
	Sulfuros de cobre: formas minerales comunes, algunas partículas presentan alteraciones (formas redondeadas) como la bornita y calcopirita.

La fase más importante de este grupo es el cobre metálico que se presenta como pequeñas esferas casi perfectas (Plantilla 2A). Esta fase metálica también es abundante ya que representa el 10.08% del total de las partículas con metales pesados (como número de partículas). Obviamente su composición química (cobre y escasas impurezas (Tabla 5) y morfología, sitúan a este tipo de partículas dentro de las que se originan por fuentes antropogénicas (Figura 5). Otras partículas minoritarias de cobre metálico se ilustran en la Plantilla 2B.

Elemento	Promedio	Desv-Est
Mg	0.019	0.241
AI	1.376	1.977
Si	5.009	6.362
S	0.802	1.436
CI	0.654	1.563
К	0.360	0.713
Ca	1.658	2.842
Mn	0.002	0.030
Fe	0.682	3.102
Ni	0.034	0.438
Cu	85.043	15.078
Zn	4.156	10.458
As	0.203	2.050
Total	99.998	

Tabla 5. Composición promedio de las partículas de cobre metálico.

Antonio Aragón Piña Facultad de Química - UNAM

. . . .



**Figura 5**. Imagen y espectro EDS típico de una partícula de cobre (Ca y Si son impurezas (<3%)).

La mayor parte del resto de las partículas con cobre, presenta formas y composiciones químicas características de compuestos minerales tales como calcopirita, bornita, calcosina y covelita (Plantilla 2C). Sin embargo existen también formas alteradas (morfología redondeada) de bornita y calcopirita, y además se detectan pequeñas cantidades de plomo y zinc (Plantilla 2D). Es probable que este último tipo de partículas sea originado como resultado de la actividad metalúrgica. Otras partículas ocasionales ricas en cobre se presentan en la Plantilla 2E.

En la **Figura 6** se muestra una partícula de calcopirita de origen mineral, y su espectro típico (EDS).





#### Partículas ricas en hierro

Abundancia con respecto al resto de los grupos:	15.92% como ferritas y óxidos, 2.99% como sulfuros (como número de partículas)
Fases dominantes:	Oxidos de hierro (ferritas), pirrotita (Fe <sub>1-x</sub> S), pirita (FeS <sub>2</sub> )
Morfología:	Óxidos de hierro, hierro: formas irregulares y esféricas.
	Sulfuros de hierro: formas minerales comunes.

Las fases que son fuertemente predominantes son las ferritas u óxidos de hierro y también formas metálicas (**Plantillas 3A, 3B** y **3C**). Estas representan el 15.92% del total de las partículas con elementos pesados. La gran mayoría de éstas son de origen antropogénico, ya que presentan morfologías no características en especies minerales. Las formas dominantes son del tipo irregular y son resultado de la corrosión de partículas metálicas. También abundan las partículas de morfología esférica (**Figura 7**).



Figura 7. Imagen y espectro EDS típico de una partícula de una ferrita (Si < 1% como impureza).

La composición promedio de las partículas constituidas por ferritas se encuentra expresada en la Tabla 6.

Elemento	Promedio	Desv-Est
Na	0.013	0.148
Mg	0.230	0.797
AI	2.563	2.719
Si	7.657	6.400
P	0.064	0.456
S	1.378	3.528
CI	0.182	0.588
K	0.744	1.939
Ca	2.794	3.030
Ti	0.980	3.124
V	0.011	0.101
Cr	0.136	1.133
Mn	1.206	3.659
Fe	76.094	16.673
Ni	0.080	0.761
Cu	1.163	2.905
Zn	3.122	6.613
As	0.428	2.496
Cd	0.004	0.043
Sb	0.241	1.357
Ba	0.111	1.431
Pb	0.799	2.807
Total	100.002	

 Tabla 6. Composición promedio de las partículas constituidas por ferritas. El elemento principal está resaltado en negrillas (el elemento oxígeno no se incluye en la lista).

Los sulfuros o especies naturales son relativamente escasos y su morfología y composición estequiométrica es característica de piritas y pirrotitas (Figura 8 y Plantilla 3D).



Figura 8. Imagen y espectro EDS típico de una partícula de pirrotita.

## Partículas ricas en arsénico

Abundancia con respecto al resto de los grupos:	9.03 % (número de partículas)	
Fase dominante:	Arsenolita (As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y (As,Sb) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	
Morfología:	Cristales octahédricos	

En este grupo, prácticamente es una especie la que domina y su morfología característica es una evidencia de su origen antropogénico (Plantillas 4A, 4B y 4C) La cristalización octahédrica tan regular hace suponer que es el resultado de la condensación de gases emitidos que pueden asociarse a la actividad de las refinerías de cobre y/o zinc. En el examen al microscopio electrónico se observa como esta fase se sublima al calor del haz de electrones, y el proceso inverso podría llevarse a cabo dando lugar a cristales regulares (cristalización del trióxido de arsénico).

Aunque en esta fase, el análisis individual de las partículas revela en la mayoría de los casos, sólo la presencia de arsénico como elemento pesado, también existen partículas que incluyen antimonio en su composición química (**Tabla 7**).

En la **Figura 9** se muestra una imagen representativa de este grupo de partículas, y su correspondiente espectro típico (EDS).



**Figura 9**. Imagen y espectro EDS típico de una partícula de trióxido de arsénico (con antimonio incluido en su estructura).

**Tabla 7.** Composición promedio de las partículas constituidas por trióxido de arsénico. Los elementos principales están resaltados en negrillas (el elemento oxígeno no se incluye en la lista).

Elemento	Promedio	Desv-Est
Al	0.824	1.940
Si	7.765	6.268
Р	0.008	0.090
S	1.081	2.083
CI	0.009	0.074
K	0.180	0.569
Ca	0.659	2.311
Fe	0.543	1.034
Cu	1.622	1.401
Zn	0.159	0.665
As	61.617	24.972
Sb	24.769	21.631
Pb	0.764	2.517
Total	100.000	

#### Partículas ricas en zinc

Abundancia con respecto al resto de los grupos:	6.83 % (número de partículas)
Fases dominantes:	Esfalerita (ZnS), Smithsonita (ZnCO <sub>3</sub> ) y Willemita (Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )
Morfología:	Formas minerales comunes

Dentro de este grupo de partículas ricas en zinc, resulta pertinente señalar que en algunas partículas de esfalerita, se encontró la presencia de hierro y cadmio en solución sólida sustituyendo al zinc (**Tabla 8**). Sin embargo, la mayor parte del cadmio que se encuentra en el aire, está asociado a las fases de plomo. Después de hacer un balance, el 80.22% del cadmio se encuentra asociado a las fases de plomo y el resto (19.78%) se encuentra asociado a la esfalerita.

En las **Figuras 10** y **11** se muestran imágenes representativas de este grupo de partículas, y sus espectros típicos (EDS). Otras imágenes de este tipo de partículas se muestran en las **Plantillas 5A** y **5B**.

Elemento	Promedio	Desv-Est
Mg	0.033	0.234
AI	1.580	3.215
Si	4.676	4.179
S	27.470	8.643
CI <sup>°</sup>	0.231	1.071
K	0.309	0.970
Ca	1.668	1.819
Mn	0.067	0.223
Fe	7.507	4.843
Cu	2.539	4.433
Zn	46.779	12.073
As	0.765	1.644
Cd	3.116	5.226
Sn	0.395	1.713
Sb	0.344	1.357
Hg	0.187	0.945
Pb	2.330	6.427

 Tabla 8. Composición promedio de las partículas de esfalerita. Los elementos principales están resaltados en negrillas.



Figura 10. Imagen y espectro EDS típico de una particula de esfalerita ((Zn, Fe)S).



**Figura 11**. Imagen y espectro EDS típico de una partícula de willemita ( $Zn_2SiO_4$ ). El hierro forma parte de la estructura de la willemita, el Ca y S son impurezas.

....

## III.1.2.3. Grupos de partículas con metales pesados menos dominantes

En este grupo entran las partículas que son ricas en estaño, bario o titanio. Prácticamente todas las partículas que componen este grupo, están constituidas por especies minerales comunes, en donde la morfología es característica para cada especie por las texturas, clivajes, tipos de fracturas y cristalización. Además la composición estequiométrica, coincide con las especies minerales comunes correspondientes.

## Partículas ricas en estaño

Abundancia con respecto al 2.99 % (número de partículas) resto de los grupos:

Fases dominantes:Casiterita (SnO2)

Morfología: Forma mineral común

La casiterita es un mineral accesorio (<1% en peso) característico de rocas volcánicas similares a las que se encuentran en la región de San Luis Potosí.

En la **Figura 12** se muestra una imagen representativa de este grupo de partículas y un espectro típico por EDS. Otras imágenes se muestran en la **Plantilla 6**.





#### Partículas ricas en bario y estroncio

Abundancia con respecto al resto de los grupos:	2.87 % (número de partículas)
Fases dominantes:	Barita y Celestita (BaSO <sub>4</sub> , (Ba,Sr)SO <sub>4</sub> , SrSO <sub>4</sub> )
Morfología:	Forma mineral común

La barita es un mineral común en la naturaleza. Dentro de esta fase, ocasionalmente se detectó la presencia de estroncio en solución sólida reemplazando al bario, desde pequeñas cantidades, hasta formar la celestita (SrSO<sub>4</sub>). En la naturaleza el estroncio substituye al bario existiendo una serie completa de soluciones sólidas entre barita y celestita.

En la **Figura 13** se muestra una imagen representativa de este grupo de partículas y un espectro típico por EDS. Otras imágenes se muestran en la **Plantilla 7**.





#### Partículas ricas en titanio

Abundancia con respecto al resto de los grupos:	1.34 % (número de partículas)
Fases dominantes:	Ilmenita (FeTiO <sub>3</sub> ) y Rutilo TiO <sub>2</sub>
Morfologia:	Formas minerales comunes

Las especies minerales ilmenita y rutilo se encuentran asociadas desde el punto de vista geológico y es común encontrarlas en el substrato rocoso de la zona en que se ubica la ciudad de San Luis Potosí. A estas especies también se encuentran generalmente asociados otros minerales como la magnetita, zircón y monazita, que también se encontraron en cantidades menores en el polvo atmosférico.

En la **Figura 14** se muestra una imagen representativa de este grupo de partículas y un espectro típico por EDS.



**Figura 14**. Imagen y espectro EDS típico de una partícula de ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>). El manganeso forma parte de la estructura de la ilmenita, y el silicio pertenece a impurezas de cuarzo.

## Partículas con vanadio y níquel

Abundancia con respecto al resto de los grupos:	1.22 % (número de partículas)
Fases dominantes:	Fase amorfa que incluye S, C, V, Ni en su composición química
Morfología:	Partículas esféricas con abundante porosidad

Aunque esta fase no es tan abundante y el contenido de metales pesados es escaso, la presencia de este tipo de partículas en el aire, es una evidencia clara del impacto de las actividades antropogénicas en la atmósfera de la Ciudad de San Luis Potosí.

La morfología esférica y porosa sugieren que son residuos que resultan de una combustión. En la **Figura 15** se muestra una imagen representativa de este grupo de partículas, y su espectro típico por EDS. Otras imágenes se muestran en las **Plantillas 8A y 8B**.





÷

## *III.1.2.4. Grupos de partículas con metales pesados de menor abundancia y ocasionales*

Dentro de esta clasificación están los grupos de partículas que tienen una alta concentración de plata, tierras raras, bismuto, antimonio, zirconio, oro, manganeso, níquel, cromo o molibdeno. En estos grupos existen tanto partículas de origen natural como de origen antropogénico y su abundancia relativa en el polvo atmosférico es escasa, con respecto al total de las fases con metales pesados (Tabla 9).

Elemento dominante	Fase asociada	Abundancia( %)*	Morfología	Origen
Ce	Monazita, Cerianita	≤ 0.61	Forma mineral común	Natural
Zr	Zircón	≤ 0.37	Forma mineral común	Natural
Мо	Molibdenita	≤ 0.06	Forma mineral común	Natural
Ag	Acantita, Sulfosales y plata nativa	≤ 1.04	Forma mineral común	Natural y/o antropogénico
Bi	Bismuto nativo	≤ 0.61	Partículas redondeadas	Natural y/o antropogénico
Au	Oro nativo	≤ 0.37	Partículas redondeadas	Natural y/o antropogénico
Mn	Oxido de manganeso	≤ 0.12	Cristales cúbicos	Antropogénico
Sb	Antimonio metálico	≤ 0.49	Forma irregular	Antropogénico
Cr	Cromo metálico	≤ 0.06	Forma irregular	Antropogénico
Ni	Níquel metálico	≤ 0.06	Forma irregular	Antropogénico

Tabla 9. Grupos de partículas con metales pesados de n	menor abundancia.
--	-------------------

\*Abundancia con respecto al número total de partículas con metales pesados que se encuentran suspendidas en el aire.

## Monazita ((Ce,La, Th)PO4), Cerianita (Ce,Th)O2 y Zircón (ZrSiO4)

Las tres especies se encuentran en el substrato rocoso en el que está asentada la ciudad de San Luis Potosí. Generalmente estas especies se encuentran asociadas entre sí y también con magnetita, rutilo e ilmenita. Todas estas especies son minerales accesorios comunes en rocas volcánicas. En la **Figura 16** se muestra la imagen de una partícula típica de monazita y su correspondiente espectro de fluorescencia EDS. Otras imágenes se muestran en la **Plantilla 9**.



**Figura 16**. Imagen y espectro EDS típico de una partícula de Monazita ((Ce,La,Th)PO<sub>4</sub>). El silicio pertenece a impurezas de cuarzo.

### Molibdenita (MoS2)

Es un mineral accesorio que aparece corrientemente asociado a la casiterita (SnO<sub>2</sub>). La casiterita esta presente en el substrato rocoso de la zona en que se ubica la ciudad. En la **Figura 17** se muestra la imagen de una partícula típica de molibdenita y su correspondiente espectro de fluorescencia EDS.



Figura 17. Imagen y espectro EDS típico de una partícula de molibdenita.

#### <u>Acantita (Ag<sub>2</sub>S), Plata nativa (Ag), Oro nativo (Au) y Bismuto</u> <u>nativo (Bi)</u>

Todas estas especies se encuentran en la naturaleza, sin embargo su presencia en el polvo atmosférico pude estar asociada a la actividad metalúrgica que se lleva a cabo en la ciudad. En las **Figuras 18 y 19** se muestran imágenes de partículas de estos grupos y sus correspondientes espectros obtenidos por EDS. Otras imágenes representativas de este grupo se muestran en las **Plantillas 10A y 10B**.



Figura 18. Imagen y espectro EDS típico de una partícula de Plata nativa (Ag).





....

## <u>Óxido de manganeso (MnO), Antimonio (Sb), Cromo (Cr) y Níquel</u>

A excepción del óxido de manganeso, el antimonio, cromo y níquel se presentan en formas metálicas irregulares. Estas formas no se presentan comúnmente en la naturaleza, lo cual hace suponer que provienen de actividades desarrolladas en empresas del ramo metal- mecánico. Los cristales cúbicos tan regulares en que cristaliza el óxido de manganeso, son diferentes a la pirolusita (MnO<sub>2</sub>), que es el mineral natural de manganeso. En la **Figura 20** se muestra una imagen y un espectro EDS de esta fase.



**Figura 20**. Imagen y espectro EDS de una partícula de óxido de manganeso (los elementos Si, Ca, y K pertenecen a impurezas de silicatos ( <3%).

#### III.1.3. Conclusiones

Mediante el estudio de caracterización por MEB-EDS de partículas con elementos pesados, se logró realizar una extensa clasificación de partículas con metales pesados.

Para la mayoría de las partículas que contienen algún metal pesado, se logró asociar a un determinado compuesto químico o fase mineral, con base a su composición química. Para esto se asoció también con la morfología especial que presentan las especies minerales comunes como son su textura, clivajes y cristalización, así como también la especial morfología que presentan algunas partículas que son diferentes o fuera de lo común, con respecto a las especies minerales naturales.

Los grupos de partículas más abundantes son las fases ricas en plomo, cobre, hierro, arsénico o zinc, y dentro de estos grupos se distinguen tanto composiciones químicas y morfológias que pueden corresponder a minerales naturales o fases de origen antropogénico. De esta manera, como fases minerales más abundantes se distinguen: galena (PbS), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), óxidos de hierro, y esfalerita (ZnS). Como fases que poseen morfologías distintas a las que presentan las especies naturales, existen fases de plomo de composición compleja (*droplets*), trióxido de arsénico (formas octahédicas), cobre (esferas metálicas), ferritas (formas esféricas), sulfuros de cobre (formas redondeadas) y de azufre-níquel-vanadio (formas esféricas y porosas).

Aunque estos grupos de partículas más abundantes se encontraron en todos los puntos de muestreo, se observan ligeras tendencias de concentración las cuales están asociadas a la cercanía de cada punto de muestreo con las refinerías de cobre, zinc y planta de arsénico.

Otras especies menos abundantes y ocasionales, que prácticamente corresponden en morfología y composición a especies minerales naturales, son: casiterita (SnO<sub>2</sub>), barita (BaSO<sub>4</sub>), ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>), monazita ((Ce,La,Th)PO<sub>4</sub>)), zircón (ZrSiO<sub>4</sub>) y molibdenita (MoS<sub>2</sub>). También se observan otras especies ocasionales cuya presencia en el aire puede estar relacionada con actividades de tipo metalúrgico y metalmecánico que se realizan en la ciudad, estas especies son: acantita (Ag<sub>2</sub>S), plata nativa (Ag), oro (Au), bismuto (Bi), óxido de manganeso (MnO), antimonio (Sb), cromo (Cr) y níquel (Ni).

Debido a la abundancia de las especies de plomo, y en especial las de morfología y composición complejas, en la siguiente parte del trabajo se expone un estudio de microscopía electrónica de transmisión (MET) en donde se logró determinar la estructura de estas fases de plomo y por tanto el tipo de compuestos al que pertenecen, así como también la determinación de otras estructuras de fases con metales pesados que también son abundantes en el polvo atmosférico, a manera de confirmación de los resultados obtenidos en este estudio realizado por MEB-EDS.

....

# III.2. Estudio de caracterización de partículas con elementos pesados por microscopía electrónica de transmisión (MET)

En el estudio anterior, se logró asociar mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido y el uso conjunto de la microsonda de energía dispersa, determinadas fases a cada grupo de partículas con metales pesados, basándose en la composición química del compuesto y su morfología. Sin embargo, la técnica de MEB no permite conocer los parámetros estructurales de la red cristalina de una fase, los cuales identifican plenamente a un compuesto.

Conociendo que la microscopía electrónica de transmisión permite determinar la estructura cristalina de una fase, a partir de su patrón de difracción de electrones (Andrews y Dyson, 1980)<sup>40</sup>, se propuso utilizar esta técnica como método de confirmación de los resultados obtenidos por MEB-EDS. La MET fue utilizada para determinar las estructuras cristalinas de las fases antropogénicas y naturales con metales pesados, que son de mayor interés por su abundancia y origen.

## III.2.1. Metodología y parte experimental

Se seleccionó inicialmente a las muestras donde se había observado por MEB-EDS una mayor abundancia relativa de las fases de interés.

La etapa inicial del procedimiento, fue montar dichas muestras de polvo en rejillas (Maxtaform Grids H15, 135 mesh) y dar una ubicación específica de las partículas de mayor interés por medio de sus posiciones en el arreglo de letras y números que conforman la rejilla. Una vez ubicada cada partícula, se procedió a obtener su análisis individual de su composición química, mediante el empleo de MEB-EDS.

Una vez conocida la composición química de cada partícula considerada de interés para ser estudiada por MET, así como su ubicación en el portamuestra, se procedió a estudiarse en el MET para obtener su correspondiente patrón de difracción de electrones. Se empleó un microscopio marca JEOL modelo 1200 EX.

El procedimiento empleado para identificar la fase cristalina que corresponde a un determinado patrón de difracción de electrones es el siguiente:

a) El patrón de difracción de electrones es obtenido a condiciones determinadas de voltaje de aceleración (V) del microscopio y por tanto, a una longitud de onda (λ) correspondiente a ese voltaje de aceleración. Otra constante que se toma en cuenta es la longitud de cámara del microscopio (L). El producto λ L es la constante de cámara del microscopio y está relacionada con las distancias (R<sub>x</sub>) medidas en el patrón de la red recíproca a través de la ecuación:

 $\lambda L = R_X d_X$ 

en donde  $d_X$  corresponde a las distancias interplanares, las cuales se pueden obtener de esta ecuación.

.....

- b) En el patrón de difracción de electrones se miden distancias R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> correspondientes a la red recíproca, y también el ángulo (δ) entre R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> que se midió con una carta polar cuya división menor equivale a un grado.
- c) Para identificar los planos correspondientes a la red recíproca, en el programa CaRIne Crystallography 3.0, se introducen los parámetros de red y sistema cristalino para una posible fase (de tarjetas de difracción JCPD), la cual se selecciona de acuerdo a la composición química obtenida en el análisis de MEB-EDS. También se introducen los parámetros: V, L, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, y δ.
- d) Del programa CaRine Crystallography 3.0 se obtiene una lista de pares de planos identificados para la red cristalina cuyas distancias interplanares deben concordar con las calculadas a partir de la ecuación  $\lambda$  L = R<sub>x</sub> d<sub>x</sub>, así como también el ángulo que hacen el par de planos debe corresponder con el medido directamente del patrón. Si los valores obtenidos no concuerdan con el patrón de difracción de electrones, se prueba con los parámetros de la red cristalina de otra posible fase.
- e) Para confirmar que la fase corresponde efectivamente con el patrón de difracción de electrones, a través de la suma vectorial de un par de planos para un determinado eje zonal, se debe obtener un tercer plano, que para ese mismo eje zonal, los ángulos  $\delta_1$  y  $\delta_2$  calculados por el programa, deben de coincidir para los planos del patrón de difracción correspondientes a R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, y R<sub>3</sub>.

De esta manera, se logró identificar la estructura cristalina correspondiente a las principales fases de plomo, cobre, arsénico, hierro, zinc y estaño, lo cual permitió para estos casos, confirmar la composición y estructura de las fases que se habían asignado previamente en el estudio efectuado por MEB-EDS.

## III.2.2. Resultados y discusión

## III.2.2.1. Identificación de la red cristalina de la principal fase de plomo

Dentro de las fases identificadas con un alto contenido de plomo, se propuso la presencia de dos grupos principales con base a su composición. Uno de los grupos corresponde a la fase de sulfuro de plomo atribuible al mineral galena (PbS), el cual se identifica fácilmente por su clivaje (perfecto), sistema de cristalización (cúbico) y relación estequiométrica.

El segundo grupo corresponde a las partículas que al parecer son de origen antropogénico, y que poseen un tipo especial de morfología, así como una composición química compleja. También es importante volver a mencionar que este segundo tipo de partículas de plomo, es la más abundante de las fases con metales pesados que se encuentra suspendida en el aire de la ciudad de San Luis Potosí. Por esta razón, es de indudable interés el poder identificar a que fase o compuesto corresponde este segundo grupo de partículas con plomo.

A través de los numerosos microanálisis realizados por MEB-EDS, se encontró que dentro de estas partículas existen asociados en una sola fase a los elementos Pb, S, Cu, Zn, Fe, As, Cd y Sb en cantidades variables. Los elementos están presentes en mayor abundancia en esta fase de plomo son: plomo, azufre, cobre, zinc y arsénico. Los otros elementos son secundarios, y pueden estar presentes en pequeñas cantidades o incluso pueden estar ausentes. Sin embargo, aunque existen variaciones en su composición química, la morfología de las partículas fue siempre similar: aglomerados de partículas menores de 200 nm y de tendencia esférica, lo cual hace suponer que posiblemente presenten la misma estructura cristalina.

El patrón de difracción de electrones obtenido para la fase constituida mayoritariamente por Pb, S, Cu, Zn, O, se presenta en la **Figura 21**.

A partir de este patrón de difracción se obtuvieron los siguientes valores para la red recíproca, los cuales se introducen en el programa CaRIne Crystallography 3.0:

 $R_1 = 1.03$  cm

R<sub>2</sub> = 1.457 cm

ángulo entre R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>,  $\delta = 45^{\circ}$ .

Como constantes del microscopio se tiene:

L = 120 cm

 $\lambda = 0.027$  Å (correspondiente a un voltaje de aceleración de 200 KV)

A partir de  $\lambda L = R_X d_X$  se obtiene:

## $d_1 = 3.15 \text{ A} \text{ y} d_2 = 2.22 \text{ A}.$

Para la introducción de los parámetros y sistema de la red cristalina se analizaron varias posibilidades como sulfatos y óxidos de plomo, y se encontró mediante

el programa CaRIne Crystallography 3.0, que la fase que corresponde a la estructura de la red recíproca del patrón de difracción de electrones es el compuesto:

PbCu<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>) (OH)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O (Tarjeta JCPD 47-1810),

Con sistema monoclínico en donde:

a = 21.642 Å

Antonio Aragón Piña Facultad de Química, UNAM



Figura 21. Patrón de difracción de electrones correspondiente a una fase de Pb, S, Cu, Zn, O.

b = 6.040 Å c= 22.544 Å γ = 108.2°

De la **Tabla 10** se puede asociar los índices (h k l) al patrón de difracción de electrones, de tal manera que para el mismo eje zonal (7 33 9) los planos se pueden representar como se muestra en la **Figura 22**. Aquí el ángulo entre los planos (6 –1 – 1) y (9 0 -7) es de 44.21° y entre los planos (9 0 –7) y (3 1 -6) es 45.47°, ambos calculados mediante el programa y que son muy cercanos a los ángulos medidos directamente del patrón de difracción obtenido (45°). En la **Tabla 10** también se puede ver que el error es significativamente pequeño.

De los planos y ángulos obtenidos para el mismo eje zonal, se puede afirmar con certitud que la red cristalina de la fase de plomo corresponde a una estructura del compuesto:

#### PbCu<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>) (OH)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O

Se mencionó anteriormente que también existen otros elementos asociados a la fase de plomo como son As, Zn, Fe, Cd y Sb en cantidades variables, y al no haber alteración de la red cristalina del PbCu<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>) (OH)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O se infiere que estos deben estar en solución sólida reemplazando átomos de plomo, cobre y/o azufre en la red del cristal. También el hecho de que se observa sólo una tonalidad de gris al observar esta fase bajo electrones retrodispersos en el microscopio electrónico de barrido, confirma que se trata de una sola fase. En la **Tabla 10** se incluyen otros planos no indicados en la tarjeta, que podrían corresponder a átomos acomodados en un arreglo espacial de tal manera que genera planos adicionales.



**Figura 22-** Representación de planos y ángulos para la red recíproca de la fase  $PbCu_4(SO_4)$  (OH)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O para el eje zonal (7 33 9)

(hki)#1	(hkl)#2	dhki1	dhkl2	Angulo(°)	E(%)*	Eje zonal
3,1,-6	9,0,-7	3.14	2.19	45.47	3.0	7,33,9
3,-1,-6	9,0,-7	3.14	2.19	45.47	3.0	-7,33,-9
3,1,4	9,0,1	3.15	2.2	45.94	3.1	1,33,-9
3,-1,4	9,0,1	3.15	2.2	45.94	3.1	-1,33,9
6,-1,-2	8,0,-8	3.10	2.24	44.50	3.5	1,4,1
6,1,-2	8,0,-8	3.10	2.24	44.50	3.5	-1,4,-1
1,0,-7	7,-1,-8	3.17	2.22	46.27	3.7	7,41,1
1,0,-7	7,1,-8	3.17	2.22	46.27	3.7	-7,41,-1
2,1,5	8,0,3	3.08	2.21	45.47	3.9	3,34,-8
2,-1,5	8,0,3	3.08	2.21	45.47	3.9	-3,34,8
6,1,-3	7,0,-9	3.06	2.22	44.48	4.0	-9,33,-7
6,-1,-3	7,0,-9	3.06	2.22	44.48	4.0	9,33,7
6,1,-2	8,0,3	3.10	2.21	45.83	4.1	-3,34,8
6,-1,-2	8,0,3	3.10	2.21	45.83	4.1	3,34,-8
3,0,-7	9,0,-6	3.19	2.27	44.74	4.2	0,1,0
3,1,4	7,2,-2	3.15	2.16	45.65	4.3	-10,34,-1
3,-1,4	7,-2,-2	3.15	2.16	45.65	4.3	10,34,1
6,0,-5	3,0,-10	3.21	2.25	44.62	4.3	0,1,0
6,-1,-1	9,0,-7	3.07	2.19	44.21	5.9	7,33,9
6,1,-1	7,1,-8	3.07	2.22	44.31	4.3	-7,41,-1
6,-1,-2	6,-1,-9	3.10	2.17	45.15	4.3	1,6,0
6,1,-2	6,1,-9	3.10	2.17	45.15	4.3	-1,6,0
5,1,1	2,1,8	3.23	2.24	44.63	4.3	-7,38,-3
5,-1,1	2,-1,8	3.23	2.24	44.63	4.3	7,38,3
0,1,-6	7,1,-8	3.07	2.22	45.83	4.4	2,42,7
6,1,-2	6,1,5	3.10	2.18	45.55	4.5	-1,6,0
6,-1,-2	6,-1,5	3.10	2.18	45.55	4.5	1,6,0
2,1,-6	8,0,-8	3.19	2.24	46.20	4.6	1,4,1
2,-1,-6	8,0,-8	<sup>′</sup> 3.19	2.24	46.20	4.6	-1,4,-1
6,-1,-1	3,-2,5	3.07	2.2	44.53	4.6	7,33,9
6,1,-1	3,2,5	3.07	2.2	44.53	4.6	-7,33,-9

Tabla 10. Identificación de los posibles ejes zonales correspondientes para la red recíprocade la fase  $PbCu_4(SO_4)$  (OH)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O.

\* % de error correspondiente a la diferencia entre las distancias interplanares y ángulos medidos contra los calculados por el programa CaRine Crystallography 3.0.

Antonio Aragón Piña Facultad de Química, UNAM

.....

#### Ill.2.2.2. Identificación de la red cristalina de fases de cobre

Las fases más abundantes de cobre son las formas metálicas que se presentan en forma de esferas, y los sulfuros.

La naturaleza antropogénica de la forma metálica resulta muy evidente por la composición química y morfología de esta especie de cobre (esferas constituidas por cobre con escasas impurezas).

Se obtuvieron los patrones de difracción de electrones para otras fases de cobre constituidas por cobre, azufre y/o hierro, según los resultados obtenidos por MEB-EDS.

#### a) Fase constituida por Cu, Fe, S

Del patrón de difracción de electrones (**Figura 23**), de la red recíproca se obtuvieron los siguientes valores, que fueron considerados en el programa CaRIne Crystallography 3.0:

 $R_1 = 0.90 \text{ cm},$ 

 $R_2 = 1.08$  cm

ángulo entre R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>,  $\delta$  = 32.3°.

Las constantes del microscopio empleadas son:

L = 80 cm,

 $\lambda$  = 0.035 Å (correspondiente a un voltaje de aceleración de 120 KV)

A partir de  $\lambda$  L = R<sub>X</sub> d<sub>X</sub> se obtienen las distancias interplanares:

## $d_1 = 3.11 \text{ A} \text{ y} d_2 = 2.59 \text{ A}.$

Para la introducción de datos en el programa, como los parámetros y sistema cristalino de la red, se analizaron los correspondientes a sulfuros de cobre



Figura 23. Patrón de difracción de electrones correspondiente a una fase de Cu, Fe, S.

como calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), bornita (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>2</sub>), calcosita (Cu<sub>2</sub>S) y covelita (CuS), y se encontró mediante el programa CaRIne Crystallography 3.0, que la fase que

corresponde a la estructura del patrón de difracción de electrones, es el compuesto:

#### Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>, bornita (Tarjeta JCPDS 42-1405)

que presenta un sistema cristalino tetragonal, en donde:

c= 21.88 Å

Como comprobación, de la **Tabla 11** se puede asociar los índices (h k l) al patrón de difracción de electrones, de tal manera que para el mismo eje zonal (5 6 -7) los planos se pueden representar como se muestra en la **Figura 24**. Aquí el ángulo entre los planos (3 1 3) y (4 -1 2) es de 32.67° y entre los planos (4 -1 2) y (1 -2 -1) es 55.64°, ambos calculados mediante el programa y que son muy cercanos a los ángulos medidos directamente del patrón de difracción obtenido. En la **Tabla 11** también se puede ver que el error es significativamente pequeño.

De acuerdo con los planos y ángulos obtenidos para el mismo eje zonal, se concluye que la red cristalina de esta fase corresponde a la fase mineral bornita:

Cu₅FeS₄



**Figura 24**- Representación de planos y ángulos para la red recíproca de la fase Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub> para el eje zonal (5 6 -7)

(hki)#1	(hkł)#2	dhki1	dhki2	Angulo(°)	E(%)*	Eje zonal
3,1,3	4,-1,2	3.13	2.58	32.67	1.2	5,6,-7
3,-1,3	4,1,2	3.13	2.58	32.67	1.2	-5,6,7
3,-1,-3	4,1,-2	3.13	2.58	32.67	1.2	5,-6,7
3,1,-3	4,-1,-2	3.13	2.58	32.67	1.2	5,6,7
3,1,3	4,1,-1	3.13	2.63	32.57	2.3	-4,15,-1
1,-3,3	1,-2,7	3.13	2.63	32.57	2.3	15,4,-1
3,-1,-3	2,-1,-7	3.13	2.63	32.57	2.3	4,15,-1
3,1,3	2,1,7	3.13	2.63	32.57	2.3	-4,15,-1
1,-3,-3	- 1,-2,-7	3.13	2.63	32.57	2.3	15,4,1
0,0,7	1,2,7	3.13	2.63	32.57	2.3	2,-1,0
3,-1,-3	4,-1,1	3.13	2.63	32.57	2.3	4,15,-1
3,1,-3	4,1,1	3.13	2.63	32.57	2.3	-4,15,1
3,-1,3	2,-1,7	3.13	2.63	32.57	2.3	4,15,1
0,0,7	1,-2,7	3.13	2.63	32.57	2.3	2,1,0
0,0,7	2,1,7	3.13	2.63	32.57	2.3	-1,2,0
0,0,7	2,-1,7	3.13	2.63	32.57	2.3	1,2,0
1,3,-3	1,4,1	3.13	2.63	32.57	2.3	15,-4,1
1,-3,-3	1,-4,1	3.13	2.63	32.57	2.3	15,4,1
1,3,-3	1,2,-7	3.13	2.63	32.57	2.3	15,-4,1
1,-3,3	1,-4,-1	3.13	2.63	32.57	2.3	15,4,-1
3,1,-3	2,1,-7	3.13	2.63	32.57	2.3	-4,15,1
1,3,3	1,4,-1	3.13	2.63	32.57	2.3	15,-4,-1
1,3,3	1,2,7	3.13	2.63	32.57	2.3	15,-4,-1
3,-1,3	4,-1,-1	3.13	2.63	32.57	2.3	4,15,1
0,1,-7	1,-1,-8	3.01	2.58	32.67	4	15,7,1
0,1,7	1,-1,8	3.01	2.58	32.67	4	15,7,-1
1,3,-3	3,3,-1	3.13	2.56	31.49	5	-3,4,3
3,-1,-3	3,-3,-1	3.13	2.56	31.49	5	4,3,3
1,-3,-3	3,-3,-1	3.13	2.56	31.49	5	3,4,-3
1,-3,3	3,-3,1	3.13	2.56	31.49	5	3,4,3
3,-1,3	3,-3,1	3.13	2.56	31.49	5	4,3,-3
1,3,3	3,3,1	3.13	2.56	31.49	5	3,-4,3
3.1.3	3,3,1	3.13	2.56	31.49	5	-4,3,3

\* % de error correspondiente a la diferencia entre las distancias interplanares y ángulos medidos contra los calculados por el programa CaRIne Crystallography 3.0.

## b) Fase constituida por Cu y S

Del patrón de difracción de electrones (Figura 25), de la red recíproca se obtuvieron los siguientes valores, que fueron considerados en el programa CaRIne Crystallography 3.0:

 $R_1 = 0.68 \text{ cm}$ 

R<sub>2</sub> = 1.16 cm

ángulo entre  $R_1$  y  $R_2$ ,  $\delta$  = de 26°.

Las constantes del microscopio son:

L = 80 cm

 $\lambda$  = 0.035 Å (correspondiente a un voltaje de aceleración de 120 KV)

A partir de  $\lambda$  L = R<sub>X</sub> d<sub>X</sub> se obtienen las distancias interplanares:

## $d_1 = 4.12 \text{ Å} \text{ y} d_2 = 2.41 \text{ Å}$

Para identificar de planos correspondientes esta red cristalina, se consideraron los parámetros y sistemas de red cristalina de sulfuros de cobre como: covelita (CuS) y calcosita (Cu<sub>2</sub>S),



Figura 25. Patrón de difracción de electrones correspondiente a una fase de Cu, y S.

y se encontró mediante el programa CaRine Crystallography 3.0, que la fase que corresponde a la estructura del patrón de difracción de electrones, es el compuesto:

Cu<sub>2</sub>S, calcosita (Tarjeta JCPDS 31-0482)

que presenta un sistema cristalino ortorrómbico, en donde

a = 11.92 Å

b = 27.33 Å

c= 13.44 Å

De la **Tabla 12** se puede asociar los índices (h k l) al patrón de difracción de electrones, de tal manera que para el mismo eje zonal (2 1 1) los planos se pueden representar como se muestra en la **Figura 26**. Aquí el ángulo entre los planos (1 1 - 3) y (0 5 -5) es de 26.21° y entre los planos (0 5 -5) y (-1 4 -2) es 28.27°, ambos

calculados mediante el programa y que son muy cercanos a los ángulos medidos directamente del patrón de difracción obtenido. En la **Tabla 12** también se puede ver que el error es significativamente pequeño.

Por lo anterior, el patrón de difracción de electrones, pertenece a la fase mineral calcosita:

Cu<sub>2</sub>S





Figura 26 - Representación de planos y ángulos para la red recíproca de la fase  $Cu_2S$  para el eje zonal (2 1 1)

Antonio Aragón Piña Facultad de Química, UNAM

.....

(hkl)#1	(hkl)#2	dhki1	dhki2	Angulo(°)	E(%)*	Eje zonal
1,1,-3	0,5,-5	4.15	2.41	26.21	1.5	2,1,1
1,1,3	0,5,5	4.15	2.41	26.21	1.5	2,1,-1
1,5,2	2,10,1	4	2.44	26.01	4.4	5,-1,0
1,-5,2	2,-10,1	4	2.44	26.01	4.4	5,1,0
1,-5,-2	2,-10,-1	4	2.44	26.01	4.4	5,1,0
1,5,-2	2,10,-1	4	2.44	26.01	4.4	5,-1,0
1,-6,1	3,-7,3	4.06	2.37	25.66	4.7	-1,0,1
1,-6,-1	3,-7,-3	4.06	2.37	25.66	4.7	1,0,1
1,6,1	3,7,3	4.06	2.37	25.66	4.7	1,0,-1
1,6,-1	3,7,-3	4.06	2.37	25.66	4.7	1,0,1
2,3,-2	4,6,-1	4	2.45	26.07	4.8	3,-2,0
2,-3,-2	4,-6,-1	4	2.45	26.07	4.8	3,2,0
2,-3,2	4,-6,1	4	2.45	26.07	4.8	3,2,0
2,3,2	4,6,1	4	2.45	26.07	4.8	3,-2,0
1,-1,3	2,-6,4	4.15	2.46	25.35	5.3	7,1,-2
1,1,3	2,6,4	4.15	2.46	25.35	5.3	7,-1,-2
1,1,-3	2,6,-4	4.15	2.46	25.35	5.3	7,-1,2
1,-1,-3	2,-6,-4	4.15	2.46	25.35	5.3	7,1,2
0,2,3	0,8,4	4.26	2:4	26.37	5.4	1,0,0
0,2,-3	0,8,-4	4.26	2.4	26.37	5.4	1,0,0
0,3,3	2,6,4	4.02	2.46	26.34	5.9	1,-1,1
0,3,-3	2,6,-4	4.02	2.46	26.34	5.9	-1,1,1
1,0,-3	1,5,-5	4.19	2.36	26.74	6.5	15,2,5
1,0,-3	1,-5,-5	4.19	2.36	26.74	6.5	15,-2,5
1,0,3	1,-5,5	4.19	2.36	26.74	6.5	15,-2,-5
1,0,3	1,5,5	4.19	2.36	26.74	6.5	15,2,-5
0,3,-3	2,3,-5	4.02	2.37	25.24	7.2	1,1,1
0,3,3	2,3,5	4.02	2.37	25.24	7.2	1,1,-1
2,2,2	2,1,5	4.24	2.44	26.92	7.7	4,-3,-1
2,2,-2	2,1,-5	4.24	2.44	26.92	7.7	4,-3,1
2,-2,2	2,-1,5	4.24	2.44	26.92	7.7	4,3,-1
2,-2,-2	2,-1,-5	4.24	2.44	26.92	7.7	4,3,1
1.2.3	1.8.4	4.01	2.35	26.69	7.9	16,1,-6

 Tabla 12. Identificación de los posibles ejes zonales correspondientes para la red recíproca de la fase Cu<sub>2</sub>S (calcosita).

\* % de error correspondiente a la diferencia entre las distancias interplanares y ángulos medidos contra los calculados por el programa CaRIne Crystallography 3.0.

Antonio Aragón Piña Facultad de Química, UNAM

....

### Ill.2.2.3. Identoficación de la red cristalina de una fase de hierro

De las especies de hierro, las fases más abundantes son los óxidos. Al efectuar la difracción de electrones de una de estas partículas se obtuvieron los siguientes datos:

Del patrón de difracción de electrones (Figura 27), de la red recíproca se obtuvieron los valores:

 $R_1 = 0.83 \text{ cm}$ 

 $R_2 = 1.27 \text{ cm}$ 

ángulo entre R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>,  $\delta$  = 18.4°

Las constantes del microscopio son:

L = 60 cm

 $\lambda$  = 0.035 Å (correspondiente a un voltaje de aceleración de 120 KV)

A partir de  $\lambda$  L = R<sub>X</sub> d<sub>X</sub> se obtienen las distancias interplanares:

 $d_1 = 2.53 \text{ A} \text{ y} d_2 = 1.65 \text{ A}$ 

Para identificar de planos correspondientes esta red cristalina, se consideraron los parámetros y sistemas de red cristalina de óxidos de hierro como: hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), gohetita ( $\alpha$ FeO OH) y limonita



Figura 27. Patrón de difracción de electrones correspondiente a una fase de Fe, O.

(FeO OH nH<sub>2</sub>O), y se encontró mediante el programa CaRIne Crystallography 3.0, que la fase que corresponde a la estructura del patrón de difracción de electrones, es el compuesto:

Fe2O3'FeO, magnetita (Tarjeta JCPDS 19-0629)

La fase mineral magnetita presenta un sistema cristalino cúbico cuyo parámetro de red es: a = 8.396 Å

De la **Tabla 13** se puede asociar los índices (h k l) al patrón de difracción de electrones, de tal manera que para el mismo eje zonal (-2 -1 5) los planos se pueden representar como se muestra en la **Figura 28**. Aquí el ángulo entre los planos (3 -1 1) y (4 -3 1) es de 18.90° y entre los planos (4 -3 1) y (1 -2 0) es 28.71°, ambos

calculados mediante el programa y que son muy cercanos a los ángulos medidos directamente del patrón de difracción obtenido. En la **Tabla 13** también se puede ver que el error es significativamente pequeño.

De los planos y ángulos obtenidos para el mismo eje zonal se concluye que la red cristalina de esta fase corresponde a la fase mineral magnetita:

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>





**Figura 28-** Representación de planos y ángulos para la red recíproca de la fase  $Fe_3O_4$  para el eje zonal (-2 -1 5)

...

(						
(hkl)#1	(hkl)#2	dhkl1	dhkl2	Angulo(°)	E(%)*	Eje zonal
3,-1,1	4,-3,1	2.53	1.65	18.9	3	-2,-1,5
1,3,-1	3,4,-1	2.53	1.65	18.9	3	-1,2,5
1,3,-1	1,4,-3	2.53	1.65	18.9	3	5,-2,-1
3,1,-1	4,1,-3	2.53	1.65	18.9	3	-2,5,-1
1,-3,1	1,-4,3	2.53	1.65	18.9	3	5,2,1
3,1,1	4,1,3	2.53	1.65	18.9	3	-2,5,1
3,1,1	4,3,1	2.53	1.65	18.9	3	-2,1,5
3,1,-1	4,3,-1	2.53	1.65	18.9	3	2,-1,5
1,1,-3	1,3,-4	2.53	1.65	18.9	3	5,1,2
1,1,3	0,1,5	2.53	1.65	18.9	3	-2,5,-1
1,1,-3	1,0,-5	2.53	1.65	18.9	3	5,-2,1
3,-1,1	5,-1,0	2.53	1.65	18.9	3	1,5,2
1,-3,1	1,-5,0	2.53	1.65	18.9	3	5,1,-2
1,1,-3	0,1,-5	2.53	1.65	18.9	3	-2,5,1
3,1,1	5,1,0	2.53	1.65	18.9	3	-1,5,-2
3,-1,-1	4,-3,-1	2.53	1.65	18.9	3	2,1,5
1,1,-3	3,1,-4	2.53	1.65	18.9	3	1,5,2
1,1,3	1,0,5	2.53	1.65	18.9	3	5,-2,-1
1,3,1	3,4,1	2.53	1.65	18.9	3	1,-2,5
1,-1,3	3,-1,4	2.53	1.65	18.9	3	-1,5,2
1,3,1	1,5,0	2.53	1.65	18.9	3	5,-1,-2
1,-1,3	1,0,5	2.53	1.65	18.9	3	5,2,-1
3,-1,1	5,0,1	2.53	1.65	18.9	3	-1,2,5
1,-3,-1	1,-5,0	2.53	1.65	18.9	3	5,1,2
1,-3,1	3,-4,1	2.53	1.65	18.9	3	1,2,5
3,1,-1	5,0,-1	2.53	1.65	18.9	3	1,2,5
1,1,3	3,1,4	2.53	1.65	18.9	3	1,5,-2
1,3,1	0,5,1	2.53	1.65	18.9	3	-2,-1,5
1,1,3	1,3,4	2.53	1.65	18.9	3	5,1,-2
1,-1,3	1,-3,4	2.53	1.65	18.9	3	5,-1,-2
1,-3,-1	3,-4,-1	2.53	1.65	18.9	3	-1,-2,5
1,-1,-3	1,-3,-4	2.53	1.65	18.9	3	5,-1,2
3,1,-1	5,1,0	2.53	1.65	18.9	3	-1,5,2

Tabla 13. Identificación de los posibles ejes zonales correspondientes para la red recíproca<br/>de la fase  $Fe_3O_4$  (magnetita).

\* % de error correspondiente a la diferencia entre las distancias interplanares y ángulos medidos contra los calculados por el programa CaRine Crystallography 3.0.

•

## Ill.2.2.4. Identificación de la red cristalina de la fase principal de arsénico

La fase de arsénico que domina y que se encuentra suspendida en el aire de la ciudad de San Luis Potosí, posee una morfología muy particular de cristales octahédricos bien desarrollados. El estudio realizado por MEB-EDS reveló que en su composición química se encuentran los elementos arsénico y oxígeno y frecuentemente, antimonio en solución sólida.

La imagen fotográfica del patrón de difracción de electrones, fue obtenida con la mayor rapidez posible, después de realizar varios intentos con algunas partículas. Lo anterior, fue debido a que esta fase sublima con el calor producido por el haz de electrones.

Del patrón de difracción de electrones (Figura 29), de la red reciproca se obtuvieron los siguientes valores:

 $R_1 = 0.70 \text{ cm}$ 

R<sub>2</sub> = 1.05 cm

ángulo entre R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>,  $\delta$  = 60°

Como constantes del microscopio se tiene:

L = 80 cm

 $\lambda$  = 0.035 Å (correspondiente a un voltaje de aceleración de 120 KV)

Las distancias interplanares calculadas a partir de  $\lambda L = R_X d_X$  son:

 $d_1 = 4.00 \text{ A} \text{ y} d_2 = 2.67 \text{ A}$ 

Para identificar de planos correspondientes esta red cristalina, se consideraron los parámetros y sistemas de red cristalina de la fase más probable que es trióxido de arsénico



Figura 29. Patrón de difracción de electrones correspondiente a una fase de As,O.

correspondiente a la arsenolita ( $As_2O_3$ ), y se encontró mediante el programa CaRIne Crystallography 3.0, que esta es la fase que corresponde a la estructura del patrón de difracción de electrones, cuyos parámetros cristalinos e identificación JCPDS son los siguientes:
## As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, arsenolita (Tarjeta JCPDS 36-1490)

con un sistema cristalino cúbico cuyo parámetro de red es: a = 8.396 Å

Como comprobación, de la **Tabla 14** se puede asociar los índices (h k l) al patrón de difracción de electrones, de tal manera que para el eje zonal (1 1 1) los planos se pueden representar como se muestra en la **Figura 30**. Aquí el ángulo entre los planos (3 -3 0) y (2 0 -2) es de 60°, calculado mediante el programa y que corresponde con el ángulo medido directamente del patrón de difracción obtenido. Para el mismo eje zonal, el ángulo entre los planos (3 -3 0) y (1 -3 2) es de 40.89° En la **Tabla 14** también se puede ver que el error es significativamente pequeño.

De los planos y ángulos obtenidos para el eje zonal (1 1 1), se concluye que la red cristalina corresponde a la fase:

#### As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Figura 30**. Representación de planos y ángulos para la red recíproca de la fase  $As_2O_3$  para el eje zonal (1 1 1)

(hkl)#1	(hkl)#2	dhkl1	dhkl2	Angulo(°)	E(%)*	Eje zonal
2,0,-2	3,-3,0	3.92	2.61	60	4.3	1,1,1
2,0,-2	4,-1,1	3.92	2.61	60	4.3	1,5,1
0,2,-2	1,4,1	3.92	2.61	60	4.3	5,-1,-1
2,-2,0	3,0,-3	3.92	2.61	60	4.3	1,1,1
2,-2,0	4,1,-1	3.92	2.61	60	4.3	1,1,5
2,2,0	4,-1,1	3.92	2.61	60	4.3	-1,1,5
2,0,2	3,3,0	3.92	2.61	60	4.3	-1,1,1
2,0,2	0,3,3	3.92	2.61	60	4.3	1,1,-1
0,2,2	3,3,0	3.92	2.61	60	4.3	1,-1,1
2,0,2	4,1,-1	3.92	2.61	60	4.3	-1,5,1
0,2,2	3,0,3	3.92	2.61	60	4.3	1,1,-1
0,2,2	1,4,-1	3.92	2.61	60	4.3	5,-1,1
0,2,2	1,-1,4	3.92	2.61	60	4.3	5,1,-1
2,2,0	3,0,3	3.92	2.61	60	4.3	-1,1,1
2,-2,0	4,1,1	3.92	2.61	60	4.3	-1,-1,5
2,-2,0	3,0,3	3.92	2.61	60	4.3	1,1,-1
0,2,-2	1,-1,-4	3.92	2.61	60	4.3	5,1,1
0,2,-2	3,3,0	3.92	2.61	60	4.3	-1,1,1
2,0,-2	4,1,1	3.92	2.61	60	4.3	-1,5,-1
2,0,-2	3,3,0	3.92	2.61	60	4.3	1,-1,1
0,2,-2	3,0,-3	3.92	2.61	60	4.3	1,1,1
2,0,-2	0,3,-3	3.92	2.61	60	4.3	1,1,1
2,2,0	3,0,-3	3.92	2.61	60	4.3	1,-1,1
2,2,0	0,3,3	3.92	2.61	60	4.3	1,-1,1
2,2,0	0,3,-3	3.92	2.61	60	4.3	-1,1,1
2,0,2	4,-1,-1	3.92	2.61	60	4.3	1,5,-1
2,0,2	3,-3,0	3.92	2.61	60	4.3	1,1,-1
2,2,0	4,-1,-1	3.92	2.61	60	4.3	1,-1,5
2,-2,0	4,1,0	3.92	2.69	59.04	4.3	0,0,1
0,2,-2	0,4,1	3.92	2.69	59.04	4.3	1,0,0
2,0,-2	4,0,1	3.92	2.69	59.04	4.3	0,1,0
0,2,2	0,4,-1	3.92	2.69	59.04	4.3	1,0,0
2,0,2	4,0,-1	3.92	2.69	59.04	4.3	0,1,0

Tabla 14. Identificación de los posibles ejes zonales correspondientes para la red recíproca\_\_\_\_\_de la fase  $As_2O_3$  (arsenolita).

\* % de error correspondiente a la diferencia entre las distancias interplanares y ángulos medidos contra los calculados por el programa CaRIne Crystallography 3.0.

Antonio Aragón Piña Facultad de Química, UNAM

. --

### Ill.2.2.5. Identificación de la red cristalina de algunas fases con zinc

Una de las más importantes fases con zinc, por su abundancia en el polvo atmosférico, es el sulfuro de zinc, de la cual se obtuvo el correspondiente patrón de difracción de electrones de una de las partículas. También se obtuvo otro patrón correspondiente a una partícula de una fase oxidada de zinc y silicio.

#### a) Fase constituida por Zn y S

Del patrón de difracción de electrones (Figura 31), de la red recíproca se obtuvieron los valores:

 $R_1 = 0.90 \text{ cm}$ 

R<sub>2</sub> = 1.16 cm

ángulo entre R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>,  $\delta$  = 39.2°

Las constantes para el microscopio son:

L = 80 cm

 $\lambda$  = 0.035 Å (correspondiente a un voltaje de aceleración de 120 KV)

Las distancias interplanares calculadas a partir de  $\lambda$  L = R<sub>X</sub> d<sub>X</sub> son:

#### $d_1 = 3.11 \text{ Å} \text{ y} d_2 = 2.41 \text{ Å}$

Para identificar de planos correspondientes esta red cristalina, se consideraron los parámetros y sistemas de red cristalina de la fase más probable de sulfuro de zinc, la cual corresponde a la fase mineral conocida como esfalerita

Figura 31. Patrón de difracción de electrones correspondiente a una fase de Zn,S.

(ZnS), y se encontró mediante el programa CaRIne Crystallography 3.0, que esta es la fase que corresponde a la estructura del patrón de difracción de electrones, cuyos parámetros cristalinos e identificación JCPDS son los siguientes:

## ZnS, esfalerita (Tarjeta JCPDS 05-0566)

que presenta un sistema cristalino cúbico, cuyo parámetro de red es: a = 5.406 ÅDe la **Tabla 15** se puede asociar los índices (h k l) al patrón de difracción de electrones, de tal manera que para el mismo eje zonal (-1 -1 2) los planos se pueden representar como se muestra en la **Figura 32**. Aquí el ángulo entre los planos (1 1 1) y (0 2 1) es de 39.23° y entre los planos (0 2 1) y (-1 1 0) es 50.77°, ambos calculados mediante el programa y que son muy cercanos a los ángulos medidos directamente del patrón de difracción obtenido. En la **Tabla 15** también se puede ver que el error es significativamente pequeño.

De los planos y ángulos obtenidos para el mismo eje zonal se concluye que la red cristalina de esta fase corresponde a la fase mineral esfalerita:

#### Zn, S



Figura 32. Representación de planos y ángulos para la red recíproca de la fase ZnS para el eje zonal (-1 -1 2)

(hkl)#1	(hkl)#2	dhkl1	dhkl2	Angulo(°)	E(%)*	Eje zonal
1,1,1	2,1,0	3.12	2.42	39.23	0.8	-1,2,-1
1,1,1	0,2,1	3.12	2.42	39.23	0.8	-1,-1,2
1,1,-1	2,0,-1	3.12	2.42	39.23	0.8	1,1,2
1,1,1	1,2,0	3.12	2.42	39.23	0.8	-2,1,1
1,1,-1	2,1,0	3.12	2.42	39.23	0.8	-1,2,1
1,1,-1	0,2,-1	3.12	2.42	39.23	0.8	1,1,2
1,1,-1	1,2,0	3.12	2.42	39.23	0.8	2,-1,1
1,-1,1	2,-1,0	3.12	2.42	39.23	0.8	1,2,1
1,-1,-1	2,-1,0	3.12	2.42	39.23	0.8	1,2,-1
1,-1,-1	2,0,-1	3.12	2.42	39.23	0.8	1,-1,2
1,1,-1	1,0,-2	3.12	2.42	39.23	0.8	2,-1,1
1,1,-1	0,1,-2	3.12	2.42	39.23	0.8	-1,2,1
1,1,1	2,0,1	3.12	2.42	39.23	0.8	1,1,-2
1,1,1	1,0,2	3.12	2.42	39.23	0.8	2,-1,-1
1,1,1	0,1,2	3.12	2.42	39.23	0.8	1,-2,1
1,-1,1	2,0,1	3.12	2.42	39.23	0.8	-1,1,2
1,-1,-1	1,-2,0	3.12	2.42	39.23	0.8	2,1,1
1,-1,1	1,0,2	3.12	2.42	39.23	0.8	2,1,-1
1,-1,-1	1,0,-2	3.12	2.42	39.23	0.8	2,1,1
1,-1,1	1,-2,0	3.12	2.42	39.23	0.8	2,1,-1

 Tabla 15. Identificación de los posibles ejes zonales correspondientes para la red recíproca de la fase ZnS (esfalerita).

% de error correspondiente a la diferencia entre las distancias interplanares y ángulos medidos contra los calculados por el programa CaRIne Crystallography 3.0.

.....

## b) Fase constituida por Zn, Si y O

Del patrón de difracción de electrones (Figura 33), de la red recíproca se obtuvieron los valores:

 $R_1 = 0.90 \text{ cm}$ 

 $R_2 = 1.43 \text{ cm}$ 

ángulo entre R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>,  $\delta$  = 39.6°

Las constantes empleadas para el microscopio son:

L = 60 cm

 $\lambda$  = 0.035 Å (correspondiente a un voltaje de aceleración de 120 KV)

Las distancias interplanares calculadas a partir de  $\lambda$  L = R<sub>x</sub> d<sub>x</sub> son:

## $d_1 = 1.47 \text{ A} \text{ y} d_2 = 2.33 \text{ A}$

identificar Para de planos correspondientes esta red cristalina, se consideraron los parámetros y sistemas de red cristalina de un silicato de zinc, y mediante encontró el programa se CaRIne Crystallography 3.0, que el

compuesto que corresponde a la estructura del patrón de difracción de electrones es la fase mineral:

## Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, willemita (Tarjeta JCPDS 37-1485)

La willemita, presenta un sistema cristalino hexagonal cuyos parámetros de red son:

a = 13.96 Å

b = 9.34 Å

De la **Tabla 16** se puede asociar los índices (h k l) al patrón de difracción de electrones, de tal manera que para el mismo eje zonal (21 3 -10) los planos se pueden representar como se muestra en la **Figura 34**. Aquí el ángulo entre los planos (2 -4 3) y (3 -1 6) es de 39.05° y entre los planos (3 -1 6) y (1 3 3) es 38.22°,



ambos calculados mediante el programa y que son muy cercanos a los ángulos medidos directamente del patrón de difracción obtenido. En la **Tabla 16** también se puede ver que el error es significativamente pequeño.

De los planos y ángulos obtenidos para el mismo eje zonal se concluye que la red cristalina de esta fase corresponde a la fase mineral willemita:

Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>



**Figura 34**. Representación de planos y ángulos para la red reciproca de la fase  $Zn_2SiO_4$  para el eje zonal (21 3 -10)

(hki)#1	(hkl)#2	dhkl1	dhki2	Angulo(°)	E(%)*	Eje zonal
3,-1,-6	2,-4,-3	1.47	2.32	39.05	1.9	21,3,10
3,-1,6	2,-4,3	1.47	2.32	39.05	1.9	21,3,-10
3,-2,-6	2,2,-3	1.47	2.32	39.05	1.9	18,-3,10
3,-2,6	2,2,3	1.47	2.32	39.05	1.9	18,-3,-10
1,2,-6	4,-2,-3	1.47	2.32	39.05	1.9	18,21,10
1,2,6	4,-2,3	1.47	2.32	39.05	1.9	18,21,-10
1,-3,6	4,-2,3	1.47	2.32	39.05	1.9	3,21,10
1,-3,-6	4,-2,-3	1.47	2.32	39.05	1.9	3,21,-10
6,2,-3	4,-2,-3	1.48	2.32	39.09	2	6,-3,10
6,2,3	4,-2,3	1.48	2.32	39.09	2	-6,3,10
8,-6,3	2,-4,3	1.48	2.32	39.09	2	3,9,10
8,-6,-3	2,-4,-3	1.48	2.32	39.09	2	3,9,-10
6,-8,-3	4,-2,-3	1.48	2.32	39.09	2	9,3,10
6,-8,3	4,-2,3	1.48	2.32	39.09	2	9,3,-10
8,-2,-3	2,2,-3	1.48	2.32	39.09	2	6,9,10
8,-2,3	2,2,3	1.48	2.32	39.09	2	6,9,-10
9,-3,-2	5,-5,-1	1.45	2.34	39.34	2.6	7,1,30
9,-6,-2	5,0,-1	1.45	2.34	39.34	2.6	6,-1,30
9,-3,2	5,-5,1	1.45	2.34	39.34	2.6	-7,-1,30
3,-9,-2	5,-5,-1	1.45	2.34	39.34	2.6	-1,-7,30
9,-6,2	5,0,1	1.45	2.34	39.34	2.6	-6,1,30
3,6,2	5,0,1	1.45	2.34	39.34	2.6	-6,-7,30
3,6,-2	5,0,-1	1.45	2.34	39.34	2.6	6,7,30
3,-9,2	5,-5,1	1.45	2.34	39.34	2.6	1,7,30
6,3,2	0,5,1	1.45	2.34	39.34	2.6	-7,-6,30
6,3,-2	0,5,-1	1.45	2.34	39.34	2.6	7,6,30
6,-2,-5	5,0,-1	1.45	2.34	39.37	2.7	-2,19,-10
6,-2,5	5,0,1	1.45	2.34	39.37	2.7	-2,19,10
2,4,-5	0,5,-1	1.45	2.34	39.37	2.7	21,2,10
4,2,-5	5,0,-1	1.45	2.34	39.37	2.7	2,21,10
4,-6,-5	5,-5,-1	1.45	2.34	39.37	2.7	19,21,-10
4,2,5	5,0,1	1.45	2.34	39.37	2.7	2,21,-10
2,4.5	0.5.1	1.45	2.34	39.37	2.7	21,2,-10

**Tabla 16**. Identificación de los posibles ejes zonales correspondientes para la red recíproca de la fase Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (willemita).

% de error correspondiente a la diferencia entre las distancias interplanares y ángulos medidos contra los calculados por el programa CaRIne Crystallography 3.0.

## III.2.2.6. Identificación de la red cristalina de la fase principal de estaño

La fase más importante de estaño por su abundancia en el polvo atmosférico, es la correspondiente a una fase oxidada, de la cual se obtuvo el patrón de difracción de electrones de una de las partículas.

En este caso se midieron los radios de los anillos directamente del patrón obtenido (Figura 35).

A partir de los radios R se calcularon los ángulos 20 correspondientes a las distancias interplanares asociadas por la ecuación de Bragg:

 $n \lambda_{Cu} = 2d \operatorname{sen} \Theta$ 

en donde n = 1

 $\lambda_{Cu}$ =1.5406Å (longitud de onda correspondiente a la radiación de Cu K<sub>A</sub>)

substituyendo d en la ecuación  $\lambda L = R d$ 

se obtiene R = 2  $\lambda$  L sen  $\Theta$  / $\lambda_{Cu}$ 

en donde

L =120 cm

 $\lambda$  = 0.035 Å (correspondiente a un voltaje de aceleración de 120 KV)

Los valores de R medidos se compararon contra los valores de R que se obtendrían teóricamente. Para el cálculo teórico de valores de R, se emplearon los valores 20 correspondientes a las distancias



Figura 35. Patrón de difracción de electrones correspondiente a una fase de Sn,O.

interplanares a la fase mineral constituida por Sn y O, conocida como casiterita (SnO<sub>2</sub>), cuya tarjeta JCPDS es la identificada como 41-1445 y en donde se empleó una  $\lambda_{Cu}$ =1.5406 Å.

En la **Tabla 17** se muestran los valores de R y 2 $\Theta$  contra los que corresponden a la fase mineral casiterita, y también los planos a los que están asociados de acuerdo a las posiciones e intensidades.

De la **Tabla 17** se puede observar que los valores de R y  $2\Theta$  coinciden con los de la casiterita, por lo cual se concluye que el patrón de difracción de electrones pertenece a la fase mineral:

## SnO<sub>2</sub> (casiterita)

La casiterita tiene un sistema cristalino tetragonal con parámetros de la red cristalina: a = 4,7382 Å

c = 3.1871 Å.

También se observa un valor de R adicional (anillo en el patrón). Mediante el mismo procedimiento, se comprobó que este valor de R corresponde con la fase magnetita (Tarjeta JCPDS 19-0629). También existe otro anillo de la magnetita que se translapa con la casiterita.

reciproca por comparación con parámetros de la fase mineral casiterita. R medida 2<sup>©</sup> calculado Plano R calculada 20 de tarjeta Intensidad (cm) (°) (°) (%) (cm) 25.42 1.20 26.110 (110)100 1.234 \* \* 1.42\* 30.19 \* \* 1.62\* 34.57 33.893 75 1.589 (101)2.00 43.04 42.635 (210)1 1.982 2.33 50.60 51.781 57 2.381 (2 1 1)2.91 64.51 64.719 (1 1 2)11 2.918 3.43 77.96 78.714 (321)9 3.458 3.70 85.47 83.714 6 (222)3.638 98.80 1 4.14 98.896 (322)4.143

Tabla 17. Identificación de planos a partir de radios medidos en patrón de anillos de una red

\* Las posiciones de los anillos coinciden con la fase Magnetita Fe<sub>3</sub>O₄ (JCPDS 19-0629)

....

### III.2.3. Conclusiones

Mediante la técnica de MET fueron estudiadas algunas de las fases principales correspondientes a partículas con metales pesados. Previo a este estudio, las mismas partículas estudiadas por MET, fueron analizadas por MEB-EDS para obtener su composición química.

Los patrones de difracción de electrones obtenidos por MET permitieron identificar las estructuras cristalinas para las fases de interés, y esta información fue relacionada con los datos de composición química obtenidos por MEB-EDS.

De los patrones de difracción de electrones, se obtuvo la estructura cristalina correspondiente a las siguientes fases:

- $\Rightarrow$  PbCu<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>) (OH)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O
- ⇒ Cu₅FeS₄ (bornita)
- $\Rightarrow$  Cu<sub>2</sub>S (calcosita)
- $\Rightarrow$  Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita)
- ⇒ As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (arsenolita)
- ⇒ ZnS (esfalerita)
- ⇒ Zn₂SiO₄ (willemita)
- $\Rightarrow$  SnO<sub>2</sub> (casiterita)

En la sección anterior del capítulo (estudio por MEB-EDS), se asignaron determinadas fases a las correspondientes partículas con metales pesados, basándose en los datos de composición química y morfología de las partículas.

A través de la combinación y comparación de los resultados obtenidos por MET y MEB-EDS, la técnica de MET permitió confirmar algunas de las fases principales asignadas en el estudio efectuado por MEB-EDS. Además, la aportación más valiosa del estudio de MET, fue el identificar el tipo de estructura correspondiente a las fases complejas de plomo, que constituyen las partículas con plomo más abundantes en el polvo atmosférico de la ciudad de San Luis Potosí.

# III.3. Caracterización global del polvo atmosférico por difracción de rayos X (DRX)

La aportación de los estudios anteriores realizados por microscopía electrónica, fue el caracterizar numerosas fases con metales pesados que existen en el polvo atmosférico. Estas fases con elementos pesados se encuentran en muy bajas cantidades en el polvo atmosférico (< 2%) y es obvio que en un estudio de DRX, estas fases no serían detectadas.

Se propuso realizar una caracterización global del polvo atmosférico, mediante un estudio por DRX, ya que un estudio de este tipo, proporciona información de una manera muy rápida y sencilla en la caracterización de las fases cristalinas que son mayoritarias (como las fases de silicatos entre otras fases, que están presentes en el polvo atmosférico (Castellanos y col., 1989)<sup>41</sup>. El estudio por DRX se empleó también como apoyo al estudio de granulometría del polvo atmosférico, que se expondrá en la siguiente sección de este capítulo, en la asignación de fases determinadas a las partículas que son mayoritarias.

Con el conjunto de los resultados obtenidos través de las técnicas de DRX, MEB-EDS y MET, se tiene una caracterización más amplia del polvo atmosférico de la ciudad de San Luis Potosí.

#### III.3.1. Metodología

Previamente al estudio por DRX, las muestras empleadas para el análisis, se colocaron en una estufa a una temperatura de 30°C durante 3 horas para eliminar humedad.

El estudio por DRX fue realizado en un difractómetro marca Rigaku, modelo D MAX-2200 y radiación K $\alpha$  del cobre.

Para poder realizar el estudio por DRX del polvo atmosférico, fue necesario juntar pequeñas cantidades de varias muestras, debido a la escasa cantidad de muestra de que se dispone para cada una (< 0.03 g). Para hacer representativo el análisis global del polvo, se emplearon pequeñas cantidades correspondientes a 50 muestras del polvo atmosférico para completar una cantidad aproximada de 0.6 g. El mezclado de las muestras se realizó en un mortero de ágata para moler e incorporar mejor las muestras, además de eliminar posibles orientaciones preferenciales durante la difracción del polvo.

#### III.3.2. Resultados

El difractograma obtenido del polvo atmosférico revela la presencia de las siguientes fases cristalinas (Figura 35):

> Cuarzo, SiO2

- ➢ Microclina , (K, Na)AlSi₃O<sub>8</sub>
- Calcita, CaCO<sub>3</sub>
- Hedenbergita, Ca(FeMg)(Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)
- Clinoferrosilita, FeSiO<sub>3</sub>
- ➢ Yeso, CaSO₄. H₂O

De estas fases cristalinas, las señales más intensas corresponden a las especies cuarzo, microclina y calcita.

En el difractograma, además de las fases cristalinas, también se observa ruido de fondo correspondiente a material amorfo como: esporas, semillas, partes de insectos y plantas (Plantillas 11A, 11B y 11C), y otros posibles amorfos no caracterizados.



Figura 36. Espectro de DRX global del polvo atmosférico de la ciudad de San Luis Potosí (1994). Componentes: cuarzo (Cz), calcita (Cc), yeso (Y), clinoferrosilita (Cf), microclina (M). Otros no indicados: hedenbergita y wollastonita.

#### []].3.3. Conclusiones

La información aportada por este estudio, fue el conocimiento de las fases cristalinas mayoritarias que constituyen el polvo atmosférico. Estas fases corresponden a

minerales que se encuentras normalmente en la corteza terrestre, y en este caso, estas fases corresponden a: *cuarzo, microclina, calcita hedenbergita, clinoferrosilita y yeso*.

La presencia de estas fases, otros posibles silicatos o arcillas (no detectados por su escasa abundancia (< 5%)), y el material amorfo, constituyen por lo menos el 96% del polvo atmosférico. Las fases cristalinas detectadas, por su constitución química, corresponden con las partículas que fueron detectadas en el estudio de MEB-EDS. También, el material amorfo, que corresponde al ruido de fondo del difractograma, fue detectado en los estudios realizados por microscopía electrónica, bajo la forma de esporas, semillas, resinas, partes de insectos y plantas.

La DRX es una técnica analítica que proporciona información de las fases cristalinas más abundantes, de una manera rápida, sencilla y segura, y cuya información, puede emplease como apoyo a los resultados obtenidos por MEB-EDS y MET, en la caracterización del polvo atmosférico.

# III.4. Estudio granulométrico y de composición por MEB-EDS de partículas con metales pesados.

En este estudio que agrupa las características granulométricas y de composición química de las partículas de polvo atmosférico, se caracterizaron de manera individual las partículas que componen este polvo (Navarre y col, 1985, Noll y col., 1987)<sup>42,43</sup>. Para ésto se analizaron 2038 partículas contenidas en 45 muestras representativas de las 240 muestras obtenidas en los 12 meses del 1994 (**Anexo II**). El análisis selectivo de 2038 partículas representa en realidad la observación y análisis de más de 200 000 partículas contenidas en estas 45 muestras. Además de conocer la composición individual de las partículas del polvo atmosférico, el objetivo del estudio fue obtener una relación entre el tamaño de las partículas con contenido de metales y su composición química.

#### III.4.1. Metodología

Para realizar este análisis se utilizó la técnica de microanálisis puntual por MEB-EDS lo cual permitió determinar el tamaño y composición de cada partícula seleccionada (Lannefors y col., 1983)<sup>44</sup>. Mediante esta técnica, se analizaron todas las partículas contenidas en un campo del MEB a una amplificación entre 1000 y 1500 X. De esta manera, se incluía por lo menos tres partículas para cada uno de los siguientes intervalos de tamaño:

<0.5 micrómetros,

0.5 a 1 micrómetros,

1 a 2 micrómetros

2 a 5 micrómetros,

5 a 10 micrómetros,

10 a 15 micrómetros,

>15 micrómetros

Por la distribución granulométrica del polvo, se analizó entre 30 y 60 partículas por cada muestra.

En el estudio realizado por DRX reportado anteriormente, se encontró que las principales fases no metálicas constituyentes del polvo atmosférico son: *Cuarzo*  $(SiO_2)$ , *Microclina (KAISi*<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), *Calcita (CaCO*<sub>3</sub>), *Yeso (CaSO*<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O), *Hedenbergita-Augita ((Ca, Na)(Mg, Fe, Al)(Si, Al)*<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)), *Clinoferrosilita (FeSiO*<sub>3</sub>) y *Wollastonita (CaSiO*<sub>3</sub>),. El conocimiento de estas fases, es lo que permitió relacionar con seguridad, con las partículas analizadas individualmente en este estudio granulométrico, con base en la composición química obtenida en el microanálisis.

También se tomó como base, la información que se obtuvo en los estudios realizados por MEB-EDS y MET, con respecto al conocimiento de las fases específicas con metales pesados presentes en el polvo atmosférico.

#### III.4.2. Resultados y discusión

En función de su composición química, las 2038 partículas analizadas, se clasificaron por compuestos y fases minerales, según se muestra en la **Tabla 18**.

En esta tabla se aprecia que los compuestos minerales sin contenido de metales pesados, representan un mayor contenido (por número de partículas) en las muestras (casi 94%). En cambio, las partículas que contienen metales pesados representaron tan solo 6% del número total de partículas **(Tabla 18)**.

De las partículas reportadas en la **Tabla 18**, se llevó a cabo una clasificación de partículas por tamaño o fracción de tamaño, considerando los siete rangos de tamaño mencionados anteriormente **(Tabla 19)**.

Cabe señalar que en otros trabajos se ha reportado la composición del polvo atmosférico basada únicamente en estudios por difracción de rayos X (Castellanos y col., 1989). Obviamente, esto no aporta información precisa referente a las fases minoritarias, tales como las que contienen metales pesados. Otros estudios relacionan las propiedades físicas del polvo atmosférico con la distribución de tamaño de partícula, pero no hacen distinción de fases para partículas individuales (Willeke y col., 1975; Whitby, 1978)<sup>45,46</sup>.

\_ \_

ESPECIES NATURALES Y FASES ANTROPOGENICAS	Número de partículas	Porcentaje de partículas	Identificado por: DRX, MEB-EDX, MET
Cuarzo SiO <sub>2</sub>	716	35.1	DRX, MEB-EDX
Wollastonita CaSiO <sub>3</sub> , anortita, piroxenoides	302	14.8	DRX, MEB-EDX
Calcita CaCO <sub>3</sub>	294	14.4	DRX, MEB-EDX
Microclina KalSiO <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	214	10.4	DRX, MEB-EDX
Yeso CaSO4.2H20	202	9.8	DRX, MEB-EDX
Hedenbergita-Augita Ca(FeMg)(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	74	3.5	DRX, MEB-EDX
Clinoferrosilita FeSiO <sub>3</sub>	54	2.6	DRX, MEB-EDX
PbCu4(SO4)2(OH)6 3H2O	42	2.0	MET-MEB-EDX
Feldespatos-Plagioclasas	34	1.6	DRX, MEB-EDX
Originadas de quema de combustoleo (S, Va, Ni)	18	0.9	MEB-EDX
Oxidos de hierro, magnetita Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	17	0.8	MET-MEB-EDX
Cobre metálico Cu	14	0.7	MEB-EDX
(As,Sb) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	0.4	MET-MEB-EDX
Feldespatos con bario	6	0.3	DRX, MEB-EDX
Apatita Ca <sub>s</sub> (PO4) <sub>3</sub> (OH)	5	0.2	MEB-EDX
Calcopirita CuFeS <sub>2</sub> y Bornita Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	5	0.3	MET-MEB-EDX
Silvina KCl	5	0.2	MEB-EDX
Sales de potasio, orgánicos	5	0.2	MEB-EDX
Tierras raras: Monazita (Ce, La)PO4	4	0.2	MEB-EDX
Rutilo TiOz	3	0.2	MEB-EDX
CaCl <sub>2</sub>	3	0.2	MEB-EDX
Esfalerita (Zn,Fe)S	2	0.1	MET-MEB-EDX
Covelita CuS y Calcosita Cu₂S	1	0.1	MET-MEB-EDX
Enargita Cu <sub>2</sub> AsS <sub>4</sub>	1	0.1	MEB-EDX
Cobre-hierro Cu-Fe	1	0.1	MEB-EDX
Cobre-arsénico-plomo	1	0.1	MEB-EDX
CuCl <sub>2</sub>	1	0.1	MEB-EDX
Ilmenita FeTiO <sub>3</sub>	1	0.1	MEB-EDX
Bismuto metálico Bi	1	0.1	MEB-EDX
Casiterita SnO₂	1	0.1	MET-MEB-EDX
Rodonita (piroxenoide) MnSiO <sub>3</sub>	1	, 0.1	MEB-EDX
Alúmina Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0.1	MEB-EDX
Alumbre KAI(SO <sub>4</sub> ) 12H <sub>2</sub> 0	1	0.1	MEB-EDX
TOTAL	2038	100.0	

 

 Tabla 18. Clasificación de las partículas analizadas de acuerdo a su composición (correspondiente a 2038 partículas analizadas en 45 muestras).

DRX - Difracción de rayos X. Identificación de las fases más abundantes

MEB-EDX- Microscopía electrónica de barrido equipado con microsonda de energía dispersa. Identificación de fases minoritarias. MET – Microscopía electrónica de transmisión. Identificación por difracción de electrones.

Tabla 19. Distribución granulométrica en % de número de partículas para cada especie o
grupo de especies

	% [	E DISTR	IBUCIÓI	NEN FUI	NCIÓN D	EL TAM	AÑO	TOTAL
FASES ANTROPOGENICAS	>15	10-15	5-10	2-5	1-2	0.5-1	<0.5	
	μm	μm	μ <b>m</b>	μ <b>m</b>	μm	μm	μm	
Cuarzo SiO <sub>2</sub>	11.3	19.2	24.4	18.1	12.3	8.9	5.7	100
Wollastonita CaSiO <sub>3</sub> , anortita, piroxenoides	10.9	12.3	21.2	19.5	16.5	10.6	8.9	100
Calcita CaCO <sub>3</sub>	8.2	11.6	23.1	23.5	15.3	10.9	7.5	100
Microclina KalSiO <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	14.0	13.1	19.6	20.1	16.4	8.9	7.9	100
Yeso CaSO <sub>4</sub> . 2H <sub>2</sub> 0	6.0	8.4	15.8	23.8	19.3	13.8	12.9	100
Hedenbergita-Augita Ca(FeMg)(Si₂O₀)	6.9	10.7	21.6	18.9	16.2	20.3	5.5	100
Clinoferrosilita FeSiO <sub>3</sub>	7.6	7.6	20.4	16.6	18.5	16.6	12.8	100
PbCu4(SO4)2(OH)8 3H2O	7.3	7.3	9.7	4.8	14.0	21.3	35.8	100
Feldespatos-Plagioclasas	6.0	3.0	23.5	20.5	23.5	20.5	3.0	100
Cobre metálico Cu	0.0	7.3	7.3	0.0	7.3	14.5	63.8	100
Calcopirita CuFeS <sub>2</sub>	20.0	0.0	0.0	20.0	40.0	20.0	0.0	100
Covelita CuS	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	100
Enargita Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	100
Cobre-hierro Cu-Fe	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	100
Cobre-arsénico-plomo	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100
CuCl₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	100
Originadas de quema de combustoleo (S, Va, Ni)	5.6	16.9	49.4	16.9	5.6	5.6	0.0	100
Oxidos de hierro	6.0	0.0	23.8	0.0	6.0	34.5	29.8	100
(As,Sb)2O3	0.0	0.0	0.0	0.0	37.5	50.0	12.5	100
Feldespatos con bario	16.7	0.0	16.7	50.0	0.0	16.7	0.0	100
Apatita Ca <sub>5</sub> (PO4) <sub>3</sub> (OH)	20.0	0.0	40.0	20.0	20.0	0.0	0.0	100
Silvina KCI	20.0	0.0	20.0	20.0	0.0	20.0	20.0	100
Sales de potasio, orgánicos	0.0	0.0	20.0	60.0	20.0	0.0	0.0	100
Tierras raras: Monazita (Ce, La)PO4	0.0	0.0	0.0	25.0	75.0	0.0	0.0	100
Rutilo TiO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	33.3	0.0	0.0	66.7	100
CaCl <sub>2</sub>	33.3	0.0	0.0	0.0	33.3	0.0	33.3	100
Esfalerita (Zn,Fe)S	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100
Ilmenita FeTiO₃	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100
Bismuto Bi	0.0	0.0	· 0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	100
Casiterita SnO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	100
Rodonita (piroxenoide) MnSiO₃	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100
Alúmina Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100
Alumbre KAI(SO4) 12H20	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100

De las fases identificadas, en función de la morfología y composición química, se propuso una distinción entre fases de tipo natural y fases de tipo antropogénico, considerando para esto, 12 especies minerales naturales con metales pesados (Tabla 20), y 9 fases de tipo antropogénico con metales pesados (Tabla 21):

Tabla 20. Clasificación de fases con metales pesados de acuerdo a su origen (fases
mayormente de origen natural)

FASE ATR	IBUIDA	COMPOSICIÓN PROMEDIO (% PESO)						
ESPECIE	FÓRMULA	ANÁLISIS	S INDIVIDUAL	DE PARTÍCU	LAS (EDS)			
Esfalerita	(Zn,Fe)S	Zn=47.038,	S=27.163,	Fe=7.371,	Cd= 3.056,			
		otros: Si, Al,	K, Pb, Cu, Sb	, As, Ca, Sn, S	b			
Ilmenita	FeTiO₃	Ti=29.937,	Fe= 44.021,	Mn≕ 0.817,	Si= 1.240,			
		otros: Si, Al,	Ca, K, Mg, S					
Rodonita	MnSiO <sub>3</sub>	Mn=17.495,	Si=37.640,	Al=11.827,	Ca=17.328,			
		otros: P, Fe,	K, S					
Enargita	Cu₃AsS₄	Cu=30.283,	S= 20.447,	As= 11.463,	Sb= 4.887,			
		otros: Pb, Si	, Fe, Ca, K, Zr	)				
Feldespatos con bario		Si=48.583,	Ca=15.333,	Ba=11.999,	Al=8.255,			
		K=6.204,	S≕4.487,	Zn=2.945,	Fe=1.236,			
		Na=0.788,	P=0.230	<u> </u>				
Clinoferrosilita	FeSiO <sub>3</sub>	Fe=17.817,	Si=47.711,	AI=20.038,	Ca= 5.231,			
		K= 3.826,	S= 1.656,	Ti= 1.323,				
		otros: CI, Cu	, Mg, Zn, Mn,	Na, As, P				
Hedenbergita	Ca(FeMg)(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	Si=34.585,	Fe=22.007,	Ca=23.206,	Al=9.791,			
		K=3.261,	Mg=0.201	Mn=0.331,	Ti=0.672,			
		otros: Zn, Cu	ı, Cl, As					
Rutilo	TiO <sub>2</sub>	Ti=83.279,	otros: Si, Al,	Fe, Ca, S, K				
Calcopirita	CuFeS₂	Cu= 31.826,	Fe=27.515,	S=26.936,				
		otros: Si, Al,	Ca, Pb, As					
Monazita	(Ce, La, Th)PO₄	Ce=39.753,	La=15.849,	Th=8.125,	P=15.832,			
, · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		otros: Si Al,k	K, Ca, Nd, Cu,	Zn, S				
Covelita	CuS	Cu=45.613,	S=21.573,	P=1.720				
		otros: Si, Pb	, Ca, As, Fe, A	l, K, Zn				
Casiterita	SnO <sub>2</sub>	Sn=83.206	÷					
	-	otros: Si, Al,	Ca, Fe, K					

. . .

\_\_\_\_

FASE ATR	BUIDA	COMPOSICIÓN PROMEDIO (% PESO)								
ESPECIE	FÓRMULA	ANÁLISIS INDIVIDUAL DE PARTÍCULAS (EDS)								
Cobre-arsénico-plomo	Sulfatos y fases	Cu=25.115, As=10.130, Pb=8.610, S=17.226								
	oxidadas	otros: Si, Fe, Zn, Ca, K,, Cl								
Cobre-hierro	Fases metálicas	Cu=44.590, Fe= 24.547								
	y oxidadas	otros: Si, Ca, Al, Ca, S								
Trióxido de arsénico	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As=61.617, Sb=24.769								
		otros: Si, Al, K, Ca, Cu								
Cloruro de cobre	CuCl₂	Cu=47.576, CI= 18.761								
		otros: Si, Ca, Al, S, K								
Bismuto metálico	Bi	Bi=88.982								
_		S, Si, Cu, Pb								
Oxidos de hierro	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe=76.094, Si=47.711, Al=20.038, Ca= 5.231								
_		otros: Si, Zn, Mn, Cu, Ti, K, Al, Mg								
Cobre metálico	Cu	Cu=84.638								
		otros: Si, Zn, Fe, Ca, K, S								
Azufre-vanadio-níquel	Residuos de	S=50.011, V=18.516, Ni=6.674, Si=8.586								
	combustión	otros: Ca, Fe, Al, As								

 Tabla 21. Clasificación de fases con metales pesados de acuerdo a su origen (fases mayormente de origen antropogénico).

Con base a lo anterior, se llevó a cabo una clasificación de las partículas en función de los intervalos de tamaño de partícula mencionados. Enseguida, esta clasificación fue agrupada en dos clases: las partículas cuya granulometría es mayor de 2 micrómetros y las partículas menores de 2 micrómetros. Esta agrupación se realizó porque las partículas de menor tamaño, tienen mayor posibilidad de metabolizarse en el organismo, causando posibles efectos toxicológicos.

En las **Tablas 22** y **23** se presenta la distribución en número de partículas en función del tamaño de partícula, para compuestos de tipo natural y de tipo antropogénico respectivamente.

A partir de la densidad teórica promedio del compuesto y del tamaño promedio, considerando a las partículas como esferas ideales, se calculó la distribución en porciento en peso, lo cual se reporta en las **Tablas 24** y **25**.

De la Tabla 4-7 se observa que el porcentaje en peso que representan las partículas menores de 2 micrómetros con respecto al total de partículas con metales pesados, es pequeño (≤0.2 %) para la mayoría de las fases. Sin embargo, también hay fases, y especialmente de aquellas de tipo antropogénico, en donde se observa una clara tendencia a presentar tamaños inferiores de 2 micrómetros. Este es el caso, sobre todo, de las partículas de trióxido de arsénico, cobre metálico, cobre-arsénico-plomo, óxidos de cobre-hierro, bismuto metálico y cloruros de cobre.

ESPECIES NATURALES	>15 μm	10-15 μm	5-10 μm	<b>2-5</b> μm	1-2 μm	0.5-1 μm	<0.5 μm	Σ>2 μm	Σ <b>&lt;2</b> μm
Esfalerita (Zn,Fe)S	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0
Ilmenita FeTiO <sub>3</sub>	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0
Rodonita (piroxenoide)	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0
Enargita Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0
Feldespatos con bario	16.7	0.0	16.7	50.0	0.0	16.7	0.0	83.3	16.7
Clinoferrosilita FeSiO <sub>3</sub>	7.4	7.4	20.4	16.7	18.5	16.7	13.0	51.9	48.2
Hedenbergita-Augita Ca(FeMg)(Si₂O₀)	6.8	10.8	21.6	18.9	16.2	20.3	5.4	58.1	41.9
Rutilo TiO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	33.3	0.0	0.0	66.7	33.3	66.7
Calcopirita CuFeS2	20.0	0.0	0.0	20.0	40.0	20.0	0.0	40.0	60.0
Monazita (Ce, La)PO4	0.0	0.0	0.0	25.0	75.0	0.0	0.0	25.0	75.0
Covelita CuS	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	100.0
Casiterita SnO2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	100.0

**Tabla 22**. % de distribución de partículas con metales pesados suspendidos en el aire en función del tamaño. Balance en función del número de partículas para las especies de origen natural.

**Tabla 23**. % de distribución de partículas con metales pesados suspendidos en el aire en función del tamaño. Balance en función del número de partículas para las fases de origen antropogénico.

ESPECIES ANTROPOGÉNICAS	>15 μm	10-15 μm	5-10 μm	<b>2-5</b> μm	<b>1-2</b> μm	0.5-1 μm	<0.5 μm	Σ>2 μm	Σ<2 μm
Cobre-arsénico-plomo	0.0	<b>0</b> .0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	100.0
Cobre-hierro Cu-Fe	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0
(As,Sb)₂O₃	0.0	0.0	0.0	0.0	37.5	50.0	12.5	0.0	100.0
CuCl <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	100.0
Bismuto Bi	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	100.0
PbCu <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> 3H <sub>2</sub> O	7.1	7.1	9.5	4.8	14.3	21.4	35.7	28.6	71.4
Oxidos de hierro	5.9	0.0	23.5	0.0	5.9	35.3	29.4	29.4	70.6
Cobre metálico Cu	0.0	7.1	7.1	0.0	7.1	14.3	64.3	14.3	85.7
Origen del combustoleo (S,V,Ni)	5.6	16.7	50.0	16.7	5.6	5.6	0.0	<sup>·</sup> 88.9	11.1

ESPECIES NATURALES	>15 µm	10-15 μm	5-10 μm	2-5 μm	1-2 μm	0.5-1 μm	<0.5 μm	Σ>2 μm	∑<2 μm
Esfalerita (Zn,Fe)S		100.0						100.0	
Ilmenita FeTiO <sub>3</sub>	·	100.0	~					100.0	
Rodonita (piroxenoide)			100.0					100.0	
Enargita Cu₃AsS₄				100.0				100.0	·
Feldespatos con bario	93.6		4.9	1.5				100.0	
Clinoferrosilita FeSiO3	71.5	17.4	10.2	0.8	0.1			99.9	0.1
Hedenbergita-Augita Ca(FeMg)(Si₂O₀)	64.0	24,3	10.7	0.9	0.1			99.9	0.1
Rutilo TiO <sub>2</sub>				99.9			0.1	99.9	0.1
Calcopirita CuFeSz	99.4			0.5	0.1		~	99.9	0.1
Monazita (Ce, La)PO₄	_			80.9	19.1			80.9	19.1
Covelita CuS					-		100.0		100.0
Casiterita SnO <sub>2</sub>							100.0		100.0

Tabla 24. Distribución en % en peso de las partículas de especies de origen natural conmetales pesados en función del tamaño.

## Tabla 25. Distribución en % en peso de las partículas de fases de origen antropogénico con<br/>metales pesados en función del tamaño

ESPECIES ANTROPOGÉNICAS	>15 μm	10-15 μm	5-10 μm	2-5 μm	1-2 μm	0.5-1 μm	<0.5 μm	Σ>2 μm	Σ< <b>2</b> μm
Cobre-arsénico-plomo					100.0				100.0
Cobre-hierro Cu-Fe						100.0			100.0
(As,Sb) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					85.5	14.2	0.3		100.0
CuCl <sub>2</sub>							100.0		100.0
Bismuto Bi						,	100.0		100.0
PbCu <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> 3H <sub>2</sub> O	75.8	18.5	5.3	0.3	0.1			99.9	0.1
Oxidos de hierro	82.5		17.4		0.1			99.9	0.1
Cobre metálico Cu		82.1	17.7		0.1	0.1		99.8	0.2
Origen del combustoleo (S,V,Ni)	45.2	33.1	21.0	0.7				100.0	

.....

Algunas especies de origen natural, como la covelita (CuS) y la casiterita (SnO<sub>2</sub>), también presentan la tendencia a tener tamaños inferiones a 2 micrómetros.

Para el caso de las tierras raras, existe una fracción significativa de partículas menores de dos micrómetros (19.1% en peso) y el principal interés radica en la presencia del elemento radiactivo torio dentro de la fase mineral de monazita, cuya presencia también se detectó en el estudio de partículas de tierra (Sección III-6). Prácticamente este es el único caso en donde el suelo natural de la región donde se encuentra la ciudad de San Luis Potosí, tiene influencia en cuanto a la presencia de partículas de especies con metales pesados suspendidas en el aire. Aunque se hace mención de la presencia de torio en la monazita, la abundancia de este tipo de partículas resulta despreciable comparando contra las especies que son de origen antropogénico.

En la **Figura 37** se muestra la fracción que representan las partículas menores de 2 micrómetros como número de partículas, y entre paréntesis, lo que representan en peso. La fracción peso, en la mayoría de los casos, resulta ser sumamente pequeña.

Para la mayoría de las especies, la fracción en peso que representan las partículas con metales pesados menores a 2 micrómetros, es pequeña. Sin embargo en el estudio efectuado por MEB-EDS, reveló que existe un considerable número de partículas con metales pesados con tamaños menores o iguales a 2 micrómetros (47%).

El tamaño y morfología de partícula son considerados universalmente como los factores más importantes en la respuesta patogénica. Para comprender como influye el tamaño de partícula desde el punto de vista toxicológico, habría que analizar conjuntamente el factor tamaño con otros factores. En el caso de partículas de tipo mineral y antropogénico, la naturaleza química, forma, rugosidad de la superficie, exposición de los planos cristalinos, y varias propiedades de superficie, influyen en sus propiedades toxicológicas

La trayectoria que sigue una partícula dentro del organismo humano después de la inhalación, va a depender principalmente del tamaño y la forma de la partícula (Lehnert, 1993)<sup>47</sup>. El alojamiento de una partícula está controlado por una combinación de limitaciones fisicoquímicas a través de los conductos respiratorios. Estos conductos se van reduciendo a aproximadamente 50 micrómetros a medida que alcanzan los conductos alveolares, y también, los factores aerodinámicos y gravitacionales, controlarán los procesos tales como el impacto, instalación, y difusión. Entonces, el sitio de alojamiento de una partícula a través de estos procesos, estará en función de su tamaño. Por ejemplo, las partículas mayores de 0.2 micrómetros, se depositarán preferentemente en la región nasofaríngea; mientras que las partículas más pequeñas se depositan en el tracto respiratorio. El desplazamiento de las partículas es afectado por la forma y tamaño, por ejemplo, se ha observado que las partículas fibrosas se alojan en los espacios pleurales. Debido

a esto, los mecanismos de eliminación, están fuertemente limitados por la forma y tamaño de las partículas.

El tamaño y la forma también determinan el área superficial de la partícula y guizás, de mayor importancia, el área superficial por unidad de masa de la partícula (Palekar, 1988)<sup>48</sup>. El volumen de la partícula (y por tanto de la masa) está en proporción con el cubo del tamaño de la partícula, mientras el área superficial de una partícula lisa está en relación con el cuadrado del tamaño de la partícula. En otras palabras, pequeñas partículas tienen áreas superficiales más grandes por unidad de masa que las partículas grandes, lo cual quiere decir que las partículas más pequeñas tienen mayor disponibilidad de reactividad de superficie en función de su masa. Consecuentemente, se ha argumentado a favor de comparar la toxicidad de los materiales por área superficial de la partícula, en lugar de su masa. Sin embargo, la elección depende del proceso biológico que se quiera investigar. Si pequeñas moléculas actúan como mediadores de reacciones bioguímicas, el área superficial es la más adecuada. Si se involucran eventos celulares, como la interiorización de partículas, entonces se considera el número de partículas en función del tamaño. Si se comparan los efectos que producen materiales con diferentes pesos específicos o diferente superficie por unidad de masa, la masa resulta ser el parámetro más inapropiado para usarse.

Por otro lado, un material llega a ser un catalizador efectivo, cuando sus tamaños de partícula llegan a ser extremadamente pequeños (mucho menores de un micrómetro). Un incremento en la actividad catalítica, puede estar en función del área superficial. Similarmente, la actividad biológica, al parecer es alterada por los tamaños de partícula extremadamente pequeños. Por ejemplo, se ha encontrado que granos muy finos de dióxido de titanio (menores de 0.01 micrómetros) son más activos que granos grandes (1 micrómetro) del mismo material (Driscoll, 1991)<sup>49</sup>.

La morfología de la partícula está relacionada con la naturaleza de los sitios reactivos sobre la superficie de la partícula. Esto es debido a que la morfología de la partícula determina la exposición de esos sitios reactivos. Por ejemplo, en la crocidolita (asbesto), los sitios activos están asociados con las terminaciones de las fibras, que difieren drásticamente de los sitios activos asociados al área longitudinal de las fibras (Plekar, 1988)<sup>49</sup>.

La estructura cristalina y composición de las partículas, tiene una influencia importante en las propiedades toxicológicas. Estas propiedades parecen verse favorecidas por la cristalinidad, por ejemplo, algunos tipos de sílica cristalina, poseen una alta reactividad biológica comparada con la sílica amorfa (Heaney, 1993)<sup>50</sup>.

Tanto la estructura como composición son necesarias para definir las propiedades de un mineral. Por ejemplo, el cuarzo y la stishovita presentan la misma composición (SiO<sub>2</sub>) pero sus estructuras son diferentes entre sí (hexagonal y tetragonal respectivamente). La diferencia estructural imprime diferentes solubilidades (que puede ser de importancia en la biodisponibilidad y posible toxicidad), diferentes grupos funcionales en la superficie (relacionado con diferentes fuerzas de enlace

.

para varios sitios de oxígeno en la superficie, o dicho de otra manera, diferentes grados de disociación de protones en la superficie), y diferentes tolerancias en cuanto el contenido de elementos traza como contaminantes.

La stishovita y el rutilo (TiO<sub>2</sub>) son estructuralmente idénticos y de composición diferente. La diferencia de composiciones afecta las solubilidades, grupos funcionales y características de oxidación-reducción. Tanto la stishovita como el rutilo no son fibrógenos o carcinógenos, lo que sugiere, que esta estructura no desencadenaría una respuesta patogénica. Aunque existen muchos otros minerales con esta estructura, como la casiterita (SnO<sub>2</sub>), pirita (FeS<sub>2</sub>) y pirolusita (MnO<sub>2</sub>), esta hipótesis no se ha comprobado.

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) cristaliza en al menos siete diferentes polimorfos incluyendo rutilo, anatasa y brookita. Cada uno de estos polimorfos presenta diferentes propiedades. También, se han observado diferencias en las actividades biológicas entre estos polimorfos.

Por lo anterior es claro que si no se conoce la estructura cristalina de un compuesto, el empleo únicamente del término químico no aporta información suficiente para usarse en un estudio toxicológico.

En otros casos, el simple empleo del término mineral para un compuesto, puede ser insuficiente, por ejemplo, dentro de los anfíboles asbestiformes, la riebeckita (o crocidolita) tiene una fórmula química ideal de Na<sub>2</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>3</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>, sin embargo, las especies minerales de riebekita, están definidas por un rango más amplio de composiciones debido a que el sodio puede reemplazarse parcialmente por potasio, el hierro por manganeso, y además, puede haber otras substituciones para el sodio, hierro, silicio e hidroxilo. Estas variaciones en la composición pueden afectar profundamente las propiedades del compuesto, incluyendo la toxicidad. Por ejemplo un significativo reemplazamiento de hierro por magnesio, podría dar como resultado la extrema reactividad biológica de la crocidolita (Hawthorne, 1983)<sup>51</sup>.

Otros minerales como el cuarzo, pueden contener elementos como Al y Fe en cantidades menores o traza. Estas impurezas pueden aumentar significativamente la reactividad biológica en el cuarzo.

Uno de los caminos mediante los cuales un mineral puede interactuar con un fluido, es a través del intercambio de elementos o moléculas (intercambio iónico). El intercambio iónico ocurre cuando especies adsorbidas en un mineral, se intercambian con especies similarmente cargadas en un fluido. La mayoría de los minerales tiene una limitada capacidad para intercambiar cationes, debido a que la adsorción ocurre sólo en la superficie (Helfferich, 1995)<sup>52</sup>. Para tales materiales, la capacidad de intercambio iónico está relacionada con el área superficial y la capacidad de formar un complejo de iones ó moléculas con la superficie. Algunos minerales como las zeolitas tienen gran capacidad para intercambiar cationes debido a que los iones se pueden difundir rápidamente desde la superficie del mineral a su

interior. La extrema actividad biológica de la erionita y otras zeolitas hace suponer que ciertos minerales podrían inducir a una respuesta patogénica a nivel celular.

Los mecanismos de oxidación-reducción o transferencia de electrones entre un mineral y un fluido, es otro factor importante relacionado con las propiedades toxicológicas (Addison, 1962)<sup>53</sup>. En general, los silicatos y muchos otros minerales están considerados como aislantes. A elevadas temperaturas (cientos de grados centígrados), algunos silicatos comienzan a conducir electrones lo suficientemente rápido para permitir que sus propiedades eléctricas puedan medirse. Las propiedades de óxido-reducción de los asbestos minerales, como crocidolita y amosita, se han estudiado ampliamente a elevadas temperaturas. También, la oxidación puede ocurrir aún a cero grados centígrados. A bajas temperaturas (temperaturas fisiológicas), la rapidez puede ser demasiado baja para medirse efectivamente en un laboratorio experimental, sin embargo éstas pueden ser lo suficientemente altas para producir una fuente de electrones para la reducción (u oxidación) de las especies del fluido (por ejemplo la formación de radicales libres).

Se ha demostrado que reacciones de transferencia de electrones, ocurren a la temperatura ambiente para minerales como los anfíboles y la magnetita. Por lo anterior, es claro que la transferencia de electrones entre minerales y fluidos es importante a temperaturas fisiológicas, en donde el proceso de oxidación-reducción, está estrechamente relacionado con la estructura cristalina.

La disolución puede ser un componente significativo en la eliminación o metabolización de partículas, ya que esta puede producir la liberación de iones de elementos pesados hacia el fluido pulmonar (Hume y col.,1992)<sup>54</sup>. La propiedad de disolución, es a menudo empleada como base para diferenciar minerales potencialmente peligrosos de los inertes, en donde los minerales no peligrosos tienen baja biodisponibilidad, y de aquí, estos no permanecen en los pulmones por largos períodos de tiempo.

El grado de hidrofobicidad de la superficie de una partícula, influye en el grado de adhesión a la superficie de una célula, desnaturalización de proteínas en la interfaz, y selectividad de adsorción de componentes a partir de la fase líquida. Una variación en la hidrofilicidad de la superficie de una partícula, puede involucrar diferentes rutas de desplazamiento hacia los distintos compartimentos biológicos (Van Oss, 1994)<sup>55</sup>.

La cristobalita completamente hidrofobizada por tratamiento térmico, es inerte. La superficie de la sílica hidrofobizada químicamente, también es menos patógena. Esto sugiere que el proceso patogénico está regulado por el grado de hidrofobicidad en la superficie de una partícula, aunque pudiera ser que otras propiedades de superficie fueran directamente responsables de la respuesta patogénica a las sílicas cristalinas.

#### III.4.3. Conclusiones

Se realizó una clasificación de partículas con elementos pesados en función de su composición química puntual y de su tamaño de partícula. También, con base a la composición y morfología, las partículas fueron clasificadas como minerales naturales y fases de tipo antropogénico.

Esta clasificación fue agrupada en dos clases: las partículas cuya granulometría es mayor de 2 micrómetros y las partículas menores de 2 micrómetros.

Se encontró que existen fases en donde las partículas tienden a presentar tamaños inferiores de 2 micrómetros. Este es el caso de partículas de composición química y morfología de tipo antropogénico constituidas por fases de trióxido de arsénico, cobre metálico, cobre-arsénico-plomo, óxidos de cobre-hierro, bismuto metálico o cloruros de cobre. Algunas especies de origen natural, como la covelita (CuS) y la casiterita (SnO<sub>2</sub>), también presentan la tendencia a tener tamaños inferiones a 2 micrómetros.

El porcentaje en peso que representan las partículas menores de 2 micrómetros con respecto al total de partículas con metales pesados, es pequeño (≤0.2 %) para la mayoría de las fases.

Aunque el propósito fundamental de este estudio granulométrico, fue la caracterización y clasificación de las partículas con metales pesados en función de su tamaño y composición química, se hizo también un análisis generalizado de los factores que podrían contribuir en la posible respuesta patogénica en la población de la Ciudad de San Luis Potosí.

Capítulo III. Resultados



2 μm, 2 μm, 2 μm y equivalencia en % en peso (0.075 %)

·,

## III.5. Análisis estadístico por componentes principales (ACP)

El análisis químico de muestras de polvo atmosférico realizados por espectrometría de absorción atómica, además de que permite conocer la concentración de contaminantes en el aire a un momento determinado, puede ser utilizado como información que proporcione una idea acerca de la asociación de los elementos que constituyen a las muestras de polvo atmosférico (Alpert y col., 1981; Thurston y col., 1985)<sup>58,59</sup>. Esto puede llevarse a cabo a través de un análisis estadístico de los datos obtenidos del análisis químico donde se analice la relación entre las variables. Un análisis estadístico recomendable para conocer la relación entre variables es el **Análisis de Factores**, el cual es un nombre genérico utilizado para una serie de técnicas analíticas basadas en la reducción de un conjunto de variables observadas (datos) a un número más pequeño de factores, los cuales toman en cuenta las correlaciones entre la mayoría de las variables observadas.

En este caso, las variables observadas (2030) son los resultados de los análisis químicos por plomo (Pb), arsénico (As), cadmio (Cd), cobre (Cu), hierro (Fe), níquel (Ni) y manganeso (Mn), obtenidos por absorción atómica de 290 muestras de polvo atmosférico de la Ciudad de San Luis Potosí (**Anexo IV**). Estas muestras de polvo fueron recuperadas en el mismo período de tiempo que las muestras utilizadas para el estudio microscópico. Cabe señalar que sólo se dispone de estos análisis dado que esta información fue generada en un trabajo previo (Monsivais y Flores, 1995)<sup>29</sup>.

Una de las técnicas de análisis de factores corresponde al denominado Análisis por Componentes Principales (ACP), el cual también tiene el propósito de reducir el número de variables originales en un número más pequeño de variables, denominadas factores o *componentes principales*, las cuales aseguran una descripción fiel del objeto estadístico. En el análisis de factores, un pequeño número de factores son extraídos con el fin de tomar en cuenta las relaciones entre las variables observadas – para identificar las dimensiones que explicarían porque las variables están asociadas una con otra. En el análisis por componentes principales, el objetivo es tomar en cuenta la porción máxima de la varianza presente en el conjunto original de variables con un número mínimo de variables denominadas componentes principales. Es muy importante en este análisis no incluir variables que no estén asociadas entre sí, dado que esto incrementaría el numero de factores considerados.

Para esto, se parte de una matriz de N observaciones (número de muestras) y M variables (elementos analizados). A partir de estas variables, se busca describir un sistema dado por una búsqueda de ejes factoriales y de vectores propios a la matriz de correlación.

Existen varios criterios para determinar el número de factores por considerar, pero estos criterios son guías empíricas más que soluciones cuantitativas exactas. En la práctica, las guías mas utilizadas son la regla de Kaiser-Guttman, el porcentaje de varianza, el screen test y el tamaño de los residuales (Marion, 1988)<sup>60</sup>. En este caso,

se utilizó como criterio de selección de número de factores al porcentaje de la varianza. En este criterio, se considera al porcentaje o proporción de varianza común que es explicada por factores sucesivos. Por ejemplo, se establece una línea de corte de 75% de la varianza común (proporción = 0.75 o % = 75), entonces los factores deben ser considerados hasta que la suma de los valores para los factores retenidos exceda de 75% de la varianza común, definida como la suma del estimado comunitario inicial.

Generalmente el primer eje factorial debe tomar en cuenta la mayor parte de la varianza total; el segundo eje factorial debe tomar en cuenta la mayor parte posible de la varianza residual y así sucesivamente. A través del cálculo estadístico se obtiene una representación gráfica que es una proyección sobre un plano factorial definido por dos ejes factoriales. Las variables están representadas dentro de los planos factoriales a través de puntos, requiriéndose por tanto reglas para su correcta interpretación:

- Una variable está *bien explicada* cuando ella está próxima del borde del disco, y menos explicada cuando está próxima al centro.
- Dos variables bien explicadas están en relación normal (variables asociadas) cuando sus representaciones gráficas dentro del disco están próximas una de otra.
- Dos variables bien explicadas, están en relación inversa (variables no asociadas) cuando sus representaciones gráficas dentro del disco presentan una simetría con respecto al centro del disco.
- Dos variables *bien explicadas*, son *independientes* cuando sus representaciones gráficas dentro del disco presentan una rotación de 90°.

Por otra parte, una vez que se decidió el número de factores que serán considerados, el siguiente paso será determinar el método de rotación. Esto se realiza considerando que la matriz de factores iniciales no es única, sino que se puede tener un número infinito de soluciones que producen la misma matriz de correlación, pero rotando los ejes de referencia de la solución de factores para simplificar la estructura de los factores y alcanzar un resultado más significativo y simple, así como una solución interpretable. La rotación más simple y más utilizada es la **rotación ortogonal**, en la cual el ángulo entre los ejes de referencia de los factores son mantenidos a 90 grados. Existen otras formas de rotación más complicadas, aunque no necesariamente son las más utilizadas. Dentro de los procedimientos de rotación ortogonal más comúnmente utilizado se encuentra el método Varimax, que fue el aquí utilizado.

#### III.5.1. Resultados

A partir de los resultados de los análisis químicos, se calculó la matriz de correlación lineal entre variables (**Tabla 25**). En esta tabla de correlación lineal se aprecia que

para existir una correlación significativa entre las variables As-Cd-Pb y Fe-Mn, mientras que la variable no presenta alguna correlación con las otras variables.

	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb
As	1						
Cd	0.736	1					
Cu	0.075	0.054	1				
Fe	0.512	0.542	0.043	1			
Mn	0.430	0.504	0.049	0.773	1		
Ni	0.037	0.028	-0.006	0.043	0.042	1	
Pb	0.747	0.074	0.07	0.690	0.577	0.041	1

 Tabla 26.
 Matriz de correlación correspondiente a los 2030 análisis por absorción atómica

 obtenidos en 290 muestras de polvo atmosférico de la ciudad de San Luis Potosí.

Enseguida, se llevó a cabo el análisis de factores, iniciando esto a través del cálculo de la magnitud y % de varianza de origen de los valores propios atribuidos a cada factor (**Tabla 26**). A partir de esta tabla, se consideró tomar tentativamente los tres primeros factores considerando un % de varianza del orden de 78.7%. Si se considerara el criterio de Kaiser-Guttman, sólo podrían tomarse en consideración los dos primeros factores, dado que su magnitud es superior de 1.0. De esta manera, se obtuvo enseguida la matriz conteniendo las coordenadas de las variables en estos tres primeros factores antes de cualquier rotación (**Tabla 27**). A partir de las coordenadas, se construyeron dos gráficas ortogonales o planos factoriales, correspondientes al análisis de factores sin rotación (**Figura 38**).

	A	% varianza		
	Magnitud	% Varianza	% Varianza Acumulada	después de rotación
Valor 1	3.517	50.2	50.2	63.7
Valor 2	1.007	14.4	64.6	18.2
Valor 3	. 0.985	14.1	78.7	18.2
Valor 4	0.786	11.3	90.0	0.0

Tabla 27. Distribución de valores propios y porcentaje de varianza explicada,calculados a partir de los 2030 análisis por absorción atómica obtenidos en 290muestras de polvo atmosférico de la ciudad de San Luis Potosí.

	Antes de rotación				Después de rotación				
	Factor 1	Factor 2	Factor 3		Factor 1	Factor 2	Factor 3		
As	0.821	-0.044	0.004		0.819	-0.002	0.074		
Cd	0.844	-0.025	-0.031		0.844	-0.011	0.036		
Cu	0.097	-0.666	0.736		0.046	-0.002	0.996		
Fe	0.837	0.052	-0.049		0.839	0.035	-0.029		
Mn	0.776	0.055	-0.041		0.778	0.040	-0.027		
Ni	0.063	0.746	0.662		0.029	0.999	-0.002		
Pb	0.903	-0.013	-0.018		0.902	0.009	0.041		

Tabla 28.Coordenadas de las variables sobre los tres primeros ejes factoriales (antes<br/>y después rotación), calculados a partir de los 2030 análisis por absorción atómica<br/>obtenidos en 290 muestras de polvo atmosférico de la ciudad de San Luis Potosí.

Para simplificar la interpretación y conforme a las recomendaciones establecidas para el análisis de factores, se realizó una rotación ortogonal Varimax, donde la contribución a la varianza para los dos primeros factores se incrementó al 81.8% y para los tres primeros factores al 100% (**Tabla 26**). Se obtuvo enseguida las coordenadas para las variables en estos tres factores (**Tabla 27**) y se construyeron las gráficas correspondientes a los planos factoriales después de la rotación ortogonal Varimax (**Figura 39**).

En los planos factoriales de las **Figuras 38** (análisis de factores antes de rotación) y **39** (después de rotación), se observa claramente que las variables As, Pb, Cd, Mn y Fe son variables estadísticamente bien explicadas y que se encuentran en relación normal entre sí, lo que significa que son variables estadísticamente asociadas. En cambio, las variables Cu y Ni, son variables independientes de las anteriores y entre sí.

ł



**Figura 38.** Proyección de los factores que representan a las variables en los planos factoriales 1-2 y 2-3 correspondiente al análisis de factores (antes de rotación) de 2030 datos de análisis químicos.



Figura 39. Proyección de los factores que representan a las variables en los planos factoriales 1-2 y 2-3 correspondiente al análisis de factores (después de rotación) de 2030 datos de análisis químicos.

#### III.5.2 Conclusiones

De acuerdo con los resultados de los estudios realizados por microscopía electrónica, las partículas antropogénicas ricas en plomo, a menudo presentan asociados elementos como Cd, As, Fe, Zn y Cu en forma de sulfatos. Los resultados por ACP revelan que el plomo aparece asociado a As, Cd, Fe, y Mn pero no a cobre. Esto se puede explicar por el hecho de que existen muchas partículas de cobre metálico suspendidas en el aire además de fases minerales de sulfuros de cobre.

En este estudio por ACP se encontró también, que el manganeso está asociado a Pb, Cd, As, Fe y Cu, sin embargo, el manganeso no se detectó en el estudio de MEB-EDS debido a que su contenido dentro de la fase de plomo, está por debajo del límite de detección de la microsonda (< 0.1% en peso).

De acuerdo con las **Figuras 38** y **39**, además del cobre, el elemento níquel también aparece independiente. Lo anterior está de acuerdo con los resultados del estudio efectuado por MEB-EDS, en donde se encontró que el níquel está asociado a vanadio y azufre en partículas que son originadas por la quema de combustoleo.

## III.6. Análisis de partículas del substrato rocoso por MEB-EDS y DRX

El propósito de este estudio es determinar si existe alguna relación entre el polvo atmosférico y el suelo natural de la ciudad de San Luis Potosí, a través del estudio de partículas de polvo procedente de muestras de suelo que no ha sido impactado por alguna actividad directa o indirecta del hombre (Castellanos y col.,1991; Bourrelier, 1998)<sup>56,57</sup>. Para realizar este estudio se recolectaron muestras en 11 zonas diferentes dentro y en la periferia de la ciudad (**Figura 40**), de tal manera que en estos puntos no existiera contaminación o influencia directa del hombre tales como actividades de explotación, construcción, agronómicos o ganaderos, o de producción o confinamiento de residuos industriales o domésticos (**Figura 41**). En cada punto de muestreo se obtuvo una muestra en la superficie (<1 cm) y otra a una profundidad de 10-30 cm, de tal manera que se tienen 22 muestras de suelo en total.

#### III.6.1. Metodología y parte experimental

Las muestras de suelo fueron inicialmente desaglomeradas y secadas en una estufa a 30°C para eliminar humedad. Para analizar las muestras en el microscopio electrónico de barrido, cada una de estas se montaron en cinta adhesiva de carbón conductor de doble cara sobre un portamuestra metálico, y posteriormente se recubrió con carbón. Las partículas de polvo se examinaron al microscopio electrónico de barrido y se obtuvieron análisis químicos puntuales de algunas partículas de las fases más representativas y características, por medio de la microsonda; pero orientando el microanálisis exclusivamente a partículas con metales pesados (**Anexo III**). Además, se realizó un análisis por difracción de rayos-X de cada muestra de suelo para conocer la composición mineralógica principal de las muestras.

#### III.6.2. Resultados y discusión

En el estudio por difracción de rayos-X, solamente se identificaron fases minerales comunes en suelos, tales como: *Microclina (KAISi*<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), *Cuarzo (SiO*<sub>2</sub>), *Calcita (CaCO*<sub>3</sub>) y *Hedenbergita-Augita ((Ca, Na)(Mg, Fe, Al)(Si, Al)*<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)) (**Tabla 29** y **Figuras 41-62**). Sobresale que ningún mineral con metales pesados fue identificado por DRX, ya que se encuentran seguramente en una proporción menor al 3% (límite de detección propuesto para esta técnica).

	MUESTRA	NIVEL	FASES MINERALES				
1.	Presa San	Superficie	Cuarzo, microclina y hedenbergita				
	Jose	Profundidad	Cuarzo, microclina y hedenbergita				
2.	Periférico	Superficie	Cuarzo, microclina y hedenbergita				
	poniente	Profundidad	Cuarzo y calcita				
3.	Terreno	Superficie	Cuarzo, microclina y hedenbergita				
	IMMSA	Profundidad	Cuarzo, microclina y calcita				
4.	Expropiación	Superficie	Cuarzo, microclina y hedenbergita				
	petrolera	Profundidad	Cuarzo, microclina, calcita y hedenbergita				
5.	Camino a la	Superficie	Cuarzo, microclina y hedenbergita				
	libertad	Profundidad	Cuarzo, microclina y hedenbergita				
6.	Zona	Superficie	Cuarzo, microclina y hedenbergita				
	Industrial	Profundidad	Cuarzo, microclina, calcita y hedenbergita				
7.	Zona Ind. Eje	Superficie	Cuarzo, microclina y hedenbergita				
	114	Profundidad	Cuarzo y microclina				
8.	Sierra Sur 1	Superficie	Cuarzo y microclina				
	(1º nivel)	Profundidad	Cuarzo, calcita y microclina				
9.	Sierra Sur 2 (2º nivel)	Superficie	Cuarzo y microclina				
		Profundidad	Cuarzo y microclina				
10.	Sierra Sur 3	Superficie	Cuarzo y microclina				
	(3º nivel)	Profundidad	Cuarzo y microclina				
11.	Sierra Sur	Superficie	Cuarzo y microclina				
	(cima)	Profundidad	Cuarzo y microclina				

Tabla 29	. Fases	identifica	idas por	DRX en	las mu	iestras d	de suelo y
5	substrate	rocoso	de la ciu	udad de S	San Lu	is Potos	<b>i</b> .

Además, mediante el análisis por MEB-EDS se encontró la presencia de los compuestos con metales pesados que se presentan en la **Tabla 30**.
MINERALES COMUNES
Ilmenita (FeTiO <sub>3</sub> )
Rutilo (TiO <sub>2</sub> )
Zircón (ZrSiO₄)
Monazita ((Ce,La,Nd,Th)PO₄)
MINERALES OCASIONALES
Torita (ThSiO₄)

 Tabla 30. Minerales accesorios con metales pesados encontrados en las muestras de suelo y substrato rocoso de la ciudad de San Luis Potosí.

La ilmenita, rutilo, zircón y monazita fueron encontrados en todos los puntos de muestreo (**Figura 64**). Su abundancia se considera normal desde el punto de vista geológico ya que estos minerales son minerales accesorios comunes en los suelos derivados de rocas volcánicas similares a las que constituyen el substrato rocoso de la región de San Luis Potosí.

Aunque menos común, la presencia de torita también se explica por su asociación a este tipo de rocas volcánicas.

El tamaño de partícula de estos minerales accesorios es inferior a 7 micrómetros y al encontrarse tanto en la superficie como a profundidad en los puntos de muestreo, es de esperarse que formen parte del polvo atmosférico. Esto explica la presencia de partículas de monazita y zircón suspendidas en el aire de San Luis Potosí.

Sólo en un punto de muestreo (Sierra Sur 1º nivel) se identificaron fases con metales pesados como cobre, zinc, plomo, plata, antimonio y níquel, que parecen estar asociados a una actividad antropogénica. Aunque cabe señalar que estas fases se encontraron como trazas en esta muestra, correspondiendo a los siguientes compuestos: fase Fe-Cr; fase Sb-Cu-Pb; fase Cu-Zn, fase Cu-Zn-Pb; fase Pb-Cu y fase Ni (Figuras 66 y 67).

Cabe destacar que la composición y morfología de estas partículas con metales pesados, son distintas a las fases identificadas en el polvo atmosférico, pero su forma y composición de cualquier manera sugiere un origen antropogénico.

#### III.6.3. Conclusiones.

A partir de lo anterior, se considera que los componentes del suelo natural de la región de San Luis Potosí, no tienen una influencia o aporte significativo en la concentración de las especies con metales pesados que se han encontrado suspendidos en el aire.



Figura 40. Localización de los puntos de muestreo de suelo y substrato rocoso.



Figura 41. Zonas correspondientes a dos puntos de muestreo: (a) Presa San José y (b) Periférico poniente. Región de San Luis Potosí.



Figura 42. "Presa San José" (superficie). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y hedenbergita (H).



Figura 43. "Presa San José" (profundidad). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y hedenbergita (H).

. . . .

Antonio Aragón Piña Facultad de Química, UNAM

• •



**Figura 44**. "Periférico Pte" (superficie). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (m) y hedenbergita (H).



Figura 45. "Periférico Pte" (profundidad). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz) y calcita (Cc).



Figura 46. "Terreno IMMSA" (superficie). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y hedenbergita (H).



Figura 47. "Terreno IMMSA" (profundidad). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y calcita (Cc).



**Figura 48**. "Exprop. Petrolera" (superficie). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y hedenbergita (H).



Figura 49. "Exprop. Petrolera" (profundidad). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M), calcita (Cc) y hedenbergita (H).

. - -



Figura 50. "C. Libertad" (superficie). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y hedenbergita (H).



Figura 51. "C. Libertad" (profundidad). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y hedenbergita (H).



Figura 52. "Zona Industrial" (superficie). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y hedenbergita (H).





. - -

Antonio Aragón Piña Facultad de Química, UNAM .



Figura 54. "Z. Ind. Eje 114" (superficie). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), microclina (M) y hedenbergita (H).



Figura 55. "Z. Ind. Eje 114" (profundidad). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz) y microclina (M).



Figura 56. "Sierra Sur 1" (superficie). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz) y microclina (M).



**Figura 57**. "Sierra Sur 1" (profundidad). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz), calcita (Cz) y microclina (M).



Figura 58. "Sierra 2º nivel" (superficie). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz) y microclina (M).

.





Antonio Aragón Piña Facultad de Química, UNAM

. -



Figura 60. "Sierra 3º nivel" (superficie). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz) y microclina (M).



Figura 61. "Sierra 3º nivel" (profundidad). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz) y microclina (M).



Figura 62. "Sierra cima" (superficie). Espectro de DRX que muestra la presencia de los compuestos: cuarzo (Cz) y microclina (M).





.....



**Figura 64**. "Sierra 2° nivel" (superficie). Imagen y espectro EDS típico de una partícula de zircón (ZrSiO<sub>4</sub>).



**Figura 65**. "Periférico Pte." (superficie). Imagen y espectro EDS típico de una partícula de monazita (Ce,La,Th)PO<sub>4</sub>.



Figura 66. "Sierra 1º nivel" (superficie). Imagen y espectro EDS de una fase de Cu-Zn.



Figura 67. "Sierra 1° nivel" (superficie). Imagen y espectro EDS de una fase de Ni, el silicio y otros elementos pertenecen a silicatos del entorno.

## III.7. Análisis de partículas de algunas fuentes emisoras por MEB-EDS.

Algunos tipos de partículas que se encuentran suspendidas en el aire como producto de la contaminación atmosférica causada por actividades industriales, puede relacionarse en cierto grado, a determinados tipos de fuentes emisoras contaminantes a través de la caracterización de su composición química y de su morfología, ya que estas últimas propiedades son altamente dependientes de los procesos industriales involucrados y de sus condiciones de operación<sup>61,62,63</sup>. La caracterización de la composición química de las partículas, y de su morfología puede hacerse por técnicas de MEB-EDS a través del análisis individual de las partículas generadas por las fuentes contaminantes, de una manera similar al análisis puntual realizado sobre las partículas atmosféricas.

El tipo de partículas suspendidas que contaminan el aire de una ciudad, es altamente dependiente del tipo de actividades que desempeña el hombre. En el caso de la ciudad de San Luis Potosí, se tiene una gran tradición en el desarrollo de una intensa actividad metalúrgica, a la cual se ha sumado recientemente una intensa actividad industrial en el ramo metal mecánico y de transformación.

Debido a lo anterior, se examinaron algunas muestras procedentes de lo que se considera como algunas de las principales fuentes generadoras de partículas con metales pesados que pueden entrar en suspensión en el aire. Obviamente, se tomó en cuenta aquellas partículas cuya granulometría hace posible que entren en suspensión por corrientes eólicas; ésto considerando que cerca del 85% de las partículas del polvo atmosférico estudiado, que se encuentra suspendido en aire de la ciudad de San Luis Potosí, presenta tamaños de partícula inferiores de 20 micrómetros.

De esta manera, a continuación se presentan los resultados de la caracterización química y morfológica de partículas con metales pesados identificados de los siguientes sitios industriales:

- > Escorias de la planta de cobre de Industrial Minera México
- > Calcinas de plomo de la planta de cobre de Industrial Minera México
- > Polvo de la casa de sacos de Aceros San Luis
- > Polvo de chimenea de las calderas de club deportivo

Estas son sólo algunas de las posibles fuentes potenciales de contaminación industrial que ocurren en San Luis Potosí. Otras numerosas fuentes potenciales de partículas con metales pesados pueden ocurrir, sin embargo, no fue posible obtener muestras representativas de sus procesos. A pesar de esto, se presenta este capítulo de resultados tratando de aportar no sólo información sobre la caracterización de este tipo de partículas, sino también de la metodología empleada para su caracterización.

## III.7.1. Escoria de la Planta de Cobre de IMMSA.

La Planta de Cobre de IMMSA procesa por vía pirometalúrgica concentrados sulfurosos para la recuperación de valores de cobre, plomo y metales preciosos. Uno de sus productos finales; y quizá el más importante por su volumen, corresponde a la escoria del proceso pirometalúrgico (Figura 61). La escoria es depositada por gravedad en los mismos terrenos propiedad de la empresa al poniente de la ciudad de San Luis Potosí. Desde su disposición, la escoria permanece expuesta a las condiciones ambientales del medio, y sobre todo a las corrientes eólicas que pueden favorecer la suspensión de las partículas finas que la constituyen.

Se tomó una muestra de escoria directamente en la zona de confinamiento de IMMSA (**Figura 61**). La escoria está expuesta al medio ambiente, y las partículas más finas al ser transportadas por los vientos, quedan en suspensión en el aire.



Figura 68. Disposición de escorias de la Planta de Cobre de IMMSA en San Luis Potosi.

Considerando que la escoria de la Planta de Cobre de IMMSA es una de las posibles fuentes contaminantes de particulas suspendidas con metales pesados, se propuso realizar una caracterización por MEB y DRX de este tipo de material. Para realizar el estudio, se obtuvo una muestra de escoria directamente en el sitio de confinamiento (Figura 68).

La muestra de escoria recuperada, presenta una distribución granulométrica variable, por lo cual, se decidió tomar una muestra del polvo fino. Este polvo se clasificó granulométricamente a través de una malla Standard Tyler No. 325, la cual deja pasar las partículas que tienen un tamaño inferior de 44 micrómetros.

Después de obtener la fracción fina menor de 44 micrómetros, se realizó una separación de las partículas pesadas utilizando para esto una solución densa de

politungstato de sodio cuya densidad es de 3.0 g/cm<sup>3</sup>. La muestra fue lavada con agua desmineralizada y secada a 30°C durante 24 horas.

Enseguida, se realizó un análisis global del concentrado de pesados por DRX, y un análisis individual de partículas con metales pesados por MEB-EDS.

El análisis por DRX del polvo de <44 micrómetros, reveló como componentes principales a las fases hedenbergita-augita ( $CaFeSi_2O_6$ ), magnetita ( $FeO\cdot Fe_2O_3$ ), almandita ( $Fe_3AI_2(SiO_4)_3$ ) y monticelita ( $CaMgSiO_4$ ), aunque el ruido de fondo del difractograma indica un fuerte componente de material amorfo (**Figura 69**).



**Figura 69.** Muestra de escoria. Difractograma de Rayos-X de la fracción de pesados de la muestra <44 micrómetros de la escoria de Planta de Cobre de IMMSA en San Luis Potosí. Se identificó la presencia de hedenbergita (H) augita (A), magnetita (M), almandina (Al) y montocellita (Mnt).

Enseguida, se realizó el estudio de los compuestos con elementos pesados por medio de MEB-EDX empleando una metodología similar a la utilizada en la caracterización del polvo atmosférico. A través de este análisis se encontraron fases con plomo, cobre, zinc, hierro y cadmio de composición y morfología similar a la que presentan algunas partículas con metales pesados que se encontraron suspendidas en el aire (Figura 70 y Plantilla 12A).



**Figura 70**. Imagen del MEB y espectro por EDS de una partícula de la fase Pb-Zn-Cu-Fe-Cd-S identificada en la muestra de escoria de la Planta de Cobre de IMMSA.

Otras fases con metales pesados que se encontraron en esta muestra de escoria son: bornita, esfalerita (con cadmio en solución sólida), smithsonita, calcosita y magnetita (**Plantilla 12B**).

Se realizaron análisis químicos puntuales de algunas partículas de estas fases empleando un detector por EDS marca EDAX modelo DX4 acoplado a un microscopio electrónico de barrido marca Philips modelo XL3, con el cual es posible detectar elementos ligeros como oxígeno. En la **Tabla 31** se presentan estos análisis puntuales.

FASE ATR	IBUIDA	COMPOSICIÓN QUÍMICA (% PESO)					
ESPECIE	FORMULA			. DE PARTÍC	ULAS (EDS)		
Sulfatos de plomo	Sulfatos con Pb,	Pb=38.16,	Zn=20.91,	S=13.55,	Cu=4.55,		
	Zn,Cu,Fe	Fe=3.63,	Si=3.83,	Al=3.63,	O=14.71,		
Esfalerita	(Zn,Fe,Cd)S	Zn=46.01,	S=37.29,	Fe=4.71,	Cd= 11.88,		
Bornita	Cu₅FeS₄	Cu=50.12,	Fe=16.78,	S=30.18,	Si=2.05,		
		AI=0.86					
Smithsonita	ZnCO <sub>3</sub>	Zn=75.13,	O=24.87				
		otros: C (no	cuantificado p	or la microso	nda)		
Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe=70.58	O=29.52				

 Tabla 31. Análisis de partículas individuales encontradas en muestra de escoria de la Planta de Cobre de IMMSA.

En la mayor parte de los casos los tamaños de partícula son menores de 15 micrómetros a excepción de la smithsonita (50 micrómetros). Los sulfatos de plomo se presentan en aglomerados de pequeñas partículas (*droplets*), cuya morfología no es común entre los minerales naturales.

### III.7.2. Muestra de calcina de plomo de la Planta de Cobre de IMMSA.

En la refinería de cobre de IMMSA, se introducen concentrados sulfurosos, que aunque contienen concentraciones valiosas de cobre, también contienen concentraciones económicas de plomo, oro y plata. Dentro del proceso pirometalúrgico empleado por IMMSA, los valores de plomo (así como algo de oro y plata) se recuperan en un producto conocido como Calcina de Plomo, el cual venía siendo comúnmente enviado por IMMSA a la Refinería de Plomo de Met-Mex Peñoles en Torreón, Coah.

La muestra de calcina de plomo fue obtenida de la Planta de Cobre de IMMSA. De esta muestra se realizó inicialmente una separación de las partículas finas, tamizando el polvo a través de una malla 400 la cual permite pasar las partículas con tamaños inferiores de 35 micrómetros.

La muestra de polvo fino obtenido se analizó por difracción de rayos X, y por MEB-EDS de manera similar a como de realizó con las partículas de polvo atmosférico.

El análisis por difracción de rayos X, reveló la presencia de los siguientes compuestos: galena (*PbS*), esfalerita (*ZnS*), pirrotita (*Fe*<sub>1-x</sub>*S*), pirita (*FeS*<sub>2</sub>), magnetita (*Fe*<sub>3</sub>*O*<sub>4</sub>), anglesita (*PbSO*<sub>4</sub>), y como posible, elyita (*CuPb*<sub>4</sub>(*SO*<sub>4</sub>)(*OH*)<sub>8</sub>). En la **Figura 71** se presenta el correspondiente difractograma de rayos-X, donde además se observa una débil componente amorfa.

....



**Figura 71**. "Muestra de calcina de plomo" de la Planta de Cobre de IMMSA. Difractograma de rayos-X que exhibe la presencia de galena (G), magnetita (M), esfalerita (Es), pirita (Py), pirrotita (Pirr), anglesita (A) y elyita (Ey).

En el análisis realizado por MEB-EDS se encontraron partículas de fases como galena, esfalerita, pirrotita, pirita; sulfatos de plomo y magnetita.

De estas fases cabe destacar las partículas de sulfatos de plomo, que presentan una composición química compleja y una especial morfología en aglomerados de pequeñas partículas (*droplets*), similar a fases con plomo que se encontraron suspendidas en el aire (Figura 72 y Plantilla 13).



Figura 72. "Muestra de calcina de plomo" de la Planta de Cobre de IMMSA. Partícula de sulfato de plomo y su correspondiente espectro por EDS.

El análisis químico puntual de una de las partículas de sulfatos de plomo se presenta la Tabla 32.

Tabla 32. Análisis puntual de una partícula de sulfato se plomo de la muestra de calcina de<br/>plomo de la Planta de Cobre de IMMSA (% en peso).

Pb	S	As	Zn	Sb	Cd	Fe	0
61.02	12.45	9.36	3.21	2.16	0.79	0.62	10.40

También, otra fase que resulta de interés es la que corresponde a partículas de esfalerita. Estas partículas présentan una concentración importante de cadmio en solución sólida (hasta 20%). El tamaño de partícula es inferior de 20 micrómetros. Este tipo de partículas de esfalerita con cadmio también se encontraron en el polvo atmosférico.

Otro tipo de partículas similares en morfología y composición a las que se encontraron suspendidas en el aire, son las de óxidos de hierro o ferritas. Estas partículas presentan una morfología esférica y tamaños de partícula inferiores de 15 micrómetros y están básicamente constituidas por óxidos de hierro, y sólo presentan escasos contenidos de elementos como Si, Ca, K y/o Al (<5%) (**Figura 73**).



Figura 73. "Muestra de calcina de plomo" de la Planta de Cobre de IMMSA Partícula esférica de una ferrita y su correspondiente espectro por EDS.

### III.7.3. Muestra de polvo generado en horno de fundición.

Esta muestra se tomó del colector de polvos de una de las plantas de acerías más importantes en la ciudad de San Luis Potosí (Aceros San Luis, S. A de C. V.). Los polvos son producidos en el entorno de un arco eléctrico de un horno de fundición, como una nube de polvos. El polvo producido se succiona y es recogido por un colector de polvos que va a dar a una casa de sacos, de donde se recuperó la muestra. Dada la cantidad de muestra, las partículas se analizaron sólo por MEB-EDS.

El análisis directo por MEB-EDS del material obtenido del colector de polvos, reveló que el polvo se encuentra constituido mayormente por partículas esféricas de hierroóxido de hierro. Estas partículas poseen tamaños inferiores de 3 micrómetros y pueden contener escasas impurezas(<5%) de elementos como Si, Ca, Al y/o Mg (**Figura 74**).



**Figura 74**. "Muestra de horno de fundición" de la Empresa Aceros San Luis. Partículas esféricas de ferrita y espectro representativo EDS.

## III.7.4. Muestra de polvo emitido por chimenea de una caldera que utiliza combustoleo.

Esta muestra se tomó de una chimenea en donde se emiten gases y polvo como resultado del empleo de combustoleo para producir vapor de calderas. La muestra fue recolectada por filtros. Las partículas de la muestra se analizaron directamente sobre el papel filtro por la técnica de MEB-EDS, utilizando previamente recubrimiento de carbón.

El examen directo de las partículas del polvo, por la técnica MEB-EDS, reveló que el residuo sólido que deja esta combustión, son partículas con gran porosidad, ricas en azufre y con contenidos variables de níquel y vanadio (puede contener otros elementos como Si, Ca y K) (**Figura 75** y **Plantilla 14**). Estas partículas también contienen carbón, sin embargo, no es posible cuantificar este elemento mediante esta técnica. El tamaño de estas partículas es inferior de 20 micrómetros.



**Figura 75**. "Residuo de quema de combustoleo". Partícula con porosidad originada por salida de gases de combustión. A la derecha se observa el correspondiente espectro EDS (S=81.50%. Si=7.91. V=4.94%. Ca=4.87%. V=0.78).

También, se examinó otra muestra de residuos emitidos por una chimenea en donde es empleado diesel, sin embargo, esta combustión prácticamente no deja residuos sólidos que puedan relacionarse con las partículas de polvo atmosférico antes mencionadas.

## III.7.5 Discusión

El análisis de partículas por MEB-EDS, de muestras de algunas de las principales fuentes emisoras contaminantes, revelaron semejanzas considerables con algunas de las partículas más abundantes que constituyen el polvo atmosférico de la Ciudad de San Luis Potosí.

Quizá el caso más importante es el que está relacionado con las partículas de polvo atmosférico con contenidos de plomo y otros metales pesados. Se encontró que la muestra de escoria obtenida en la zona de disposición de escorias de la Planta de Cobre de IMMSA y la calcina de plomo de la misma planta de cobre, contienen partículas ricas en plomo que presentan una morfología y composición química similar a las partículas ricas en plomo que se encuentran suspendidas en el aire de la Ciudad de San Luis Potosí. Estas partículas contienen metales pesados como Pb, Cu, Zn, Fe, Cd y/o As. Todos estos elementos forman sulfatos según fue reportado en el estudio realizado por MET.

La caracterización por difracción de rayos X de la muestra de calcina de plomo, reveló además la presencia de galena, esfalerita, pirrotita, pirita, magnetita y anglesita. Todas estas fases también pueden encontrarse en la naturaleza como minerales naturales, sin embargo, es notable el caso de las partículas de esfalerita por su alto contenido de cadmio en solución sólida, según reveló el análisis individual de las partículas realizado por MEB-EDS: se encontraron partículas de esfalerita con contenidos de cadmio de hasta 20% en peso. Este hecho es de interés ya que en el aire existen partículas de esfalerita, como mineral natural, normalmente contiene pequeñas cantidades de cadmio (<1%). Por lo anterior, es de suponerse que el alto contenido de cadmio de algunas partículas de esfalerita suspendidas en el aire, podría estar asociado a un origen de tipo antropogénico.

Otro caso interesante es el de las ferritas de morfología esférica. Los concentrados y los productos de fusión de sulfuros de cobre experimentan severas condiciones durante el proceso de fundición (Jokilaakso y col., 1998)<sup>64</sup>. Estos cambian continuamente su apariencia externa antes alcanzar la escoria en la superficie del tanque de sedimentación. La formación de partículas esféricas es un indicador de la fusión de minerales sulfurosos bajo condiciones oxidantes. Muchos materiales tienden a adquirir formas esféricas bajo severas condiciones de oxidación. Materiales muy reactivos se funden a relativamente bajas temperaturas (<700°C) y conforme se encienden e inician reacciones exotérmicas, liberan más calor que el que pueden transmitir a los alrededores permitiendo un súbito incremento en la temperatura de la partícula. La forma de la superficie de las partículas que adquieren forma esférica, varía ampliamente dependiendo de las condiciones e impurezas contenidas en las partículas. Como ejemplos, en la **Figura 76** se muestran dos texturas diferentes en

partículas esféricas de óxidos de hierro. Similares tipos de partículas se encontraron en el polvo atmosférico (**Plantilla 3A**).



**Figura 76**. Partículas esféricas de óxido de hierro con diferente textura. Ambos tipos de partículas fueron originados del procesamiento de concentrados de cobre (Jokilaakso y col., 1998).

En las muestras de origen antropogénico analizadas, no se encontraron partículas esféricas de cobre (presentes en el polvo atmosférico). La procedencia de estas partículas puede estar relacionada con la condensación de vapores en la atmósfera emitidos por la planta de cobre. Similarmente, las partículas de trióxido de arsénico deben originarse por la condensación de gases, también emitidos por la planta de cobre.

También, una contribución importante en la generación de partículas esféricas de ferritas, puede ser la generada por empresas siderúrgicas o acerías de la Ciudad de San Luis Potosí. El tipo de morfología y textura de la superficie de las partículas analizadas de la muestra procedente del horno de fundición, es similar al de algunas partículas de ferritas presentes en el polvo atmosférico de San Luis Potosí (Plantilla **3A**).

El análisis individual de partículas de la muestra procedente de una chimenea en donde se utiliza combustoleo, reveló una morfología y composición de las partículas, muy semejante a las correspondientes partículas que se encontraron suspendidas en el aire de San Luis Potosí. Otros estudios (Matinsson y col., 1984)<sup>65</sup>, mencionan la relación del azufre con vanadio y níquel, en partículas de polvo generadas de la quema de combustibles, aunque no reportan composiciones químicas cuantitativas de estas fases.

## IV. RECOMENDACIONES ACERCA DEL CONTROL DE EMISIÓN DE PARTÍCULAS ANTROPOGÉNICAS MÁS ABUNDANTES

De acuerdo con los estudios realizados correspondientes a muestras recolectadas durante 1994, en el aire de la ciudad de San Luis Potosí, existe una cantidad de partículas suspendidas en el aire que rebasa la norma establecida por la OMS. Para el caso del plomo, cobre, arsénico y cadmio presentes en el aire, los contenidos de estos elementos sobrepasan también los límites máximos recomendados. En la ciudad de San Luis Potosí están ubicadas importantes refinerías de cobre y zinc (Industrial Minera México), además de numerosas empresas del ramo metal-mecánico y transformación.

Con base a lo anterior, se consultó a expertos en el área de ingeniería ambiental y la bibliografía citada correspondiente. Con la información obtenida, se elaboraron algunas de las recomendaciones que muy probablemente, serían las de mayor impacto en el control de la emisión de partículas contaminantes con metales pesados.

# IV.1. Control de emisión de partículas con plomo, cobre, hierro y otros metales.

Las partículas con metales y SO<sub>2</sub> producido en las fundiciones de cobre son las principales emisiones contaminantes del aire en ciudades o localidades con este tipo de industrias. Estas emisiones se generan directamente de los procesos involucrados, como la liberación de SO<sub>2</sub> a partir de los concentrados de cobre durante la calcinación.

Calcinadores, hornos de fundición, y convertidores son fuentes generadoras de partículas y óxidos de azufre. Oxidos de cobre y hierro son los constituyentes primarios de las partículas generadas, pero también otros óxidos como los de arsénico, antimonio, cadmio, plomo y zinc, pueden estar presentes, así como también los sulfatos de los metales y vapores de ácido sulfúrico.

En este trabajo de investigación se encontró que la mayoría del plomo presente en el aire se encuentra como sulfatos y éste siempre se encuentra asociado a otros metales como cobre, zinc, hierro, arsénico y cadmio en la misma fase del sulfato.

Las emisiones de plomo (acompañada de los metales mencionados) se pueden eliminar eficientemente en sistemas controladores de partículas que operan a bajas temperaturas (120°C). Estas emisiones son capturadas mediante la aplicación de técnicas de ventilación local o general. Una vez capturadas, las emisiones pueden ser conducidas directamente a dispositivos de recolección o bien combinarse con procesos de descarga de gases antes de su recolección. Como dispositivo de recolección de este tipo de partículas se emplean generalmente precipitadores electrostáticos sencillos de una sola etapa (Bounicore, 1992; Sans, 1989)<sup>66,67</sup>.

#### IV.2. Control de emisión de partículas de trióxido de arsénico.

Mediante el presente trabajo de investigación se logró determinar que el arsénico se encuentra bajo la forma de partículas de trióxido de arsénico suspendidas en el aire y que generalmente presentan tamaños menores de 2 micras.

En las refinerías de cobre se producen efluentes gaseosos a elevadas temperaturas, que al ser emitidos al aire, puede generar una condensación de vapores y quedar suspendidos en el aire bajo la forma de pequeñas partículas, tal es el caso del trióxido de arsénico. La presencia de este tipo de partículas en el aire revela que los sistemas controladores de emisión no son eficientes.

Los precipitadores electrostáticos son ampliamente usados en las refinerías de cobre para controlar la emisión de partículas de calcinadores, hornos de fundición y convertidores. Muchos de los precipitadores electrostáticos existentes operan a elevadas temperaturas, generalmente de 200 a 340°C. Si estos se diseñan y operan apropiadamente, alcanzan a eliminar el 99% o más de las partículas que se condensan, que están presentes en los efluentes gaseosos. Sin embargo a estas elevadas temperaturas, una significativa cantidad de emisiones volátiles, como el trióxido de arsénico, están presentes como vapor en el efluente gaseoso, por lo cual, estas no pueden recolectarse por los dispositivos controladores de emisión de partículas a temperaturas elevadas. A estas temperaturas, el trióxido de arsénico en estado de vapor, pasará a través del precipitador electrostático. Entonces, la corriente de gas a ser tratada, deberá enfriarse lo suficientemente para tener la seguridad de que la mayoría del trióxido de arsénico presente, se condense antes de entrar al precipitador electrostático. En algunas fundiciones, las corrientes de gas son enfriadas a una temperatura de alrededor de 120°C antes de entrar al precipitador electrostático.

Para el enfriamiento del gas puede usarse una cámara de rocío de aire infiltrado. Los gases efluentes de tostadores o calcinadores generalmente se envían a un precipitador electrostático o a un sistema cámara de rocío/precipitador electrostático o son combinados con los gases efluentes del horno de fundición antes de la recolección de partículas.

#### 1V.3. Control de la emisión de otros tipos de partículas.

Otro tipo de partículas antropogénicas presentes en el aire y de mucho menor abundancia con respecto a las anteriores, son las que contienen azufre, níquel y vanadio. El tipo de fuente emisora se logró determinar en el presente trabajo, su origen proviene de la quema de combustoleo. En la ciudad existen fuentes emisoras que emplean este combustible para producir vapor en calderas. Una recomendación, es el empleo de otros combustibles como el gas natural o el diesel, que no producen residuos sólidos al quemarse. Aunque esto contribuiría al mejoramiento de la calidad del aire, hasta ahora, existe el impedimento económico por el mayor costo de estos combustibles.

## V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- 1. Los resultados obtenidos en los estudios realizados por técnicas de microscopía electrónica (MEB-EDS y MET) demuestran la importancia del empleo de esta metodología de investigación como herramienta de caracterización de partículas suspendidas en el aire. El conocimiento aportado por esta técnicas, como son la composición química, morfología y tamaño de partícula, permite diferenciar en cierto grado, entre las partículas de origen natural y las de procedencia de tipo antropogénico. Con lo anterior, se logró realizar una extensa clasificación de partículas con metales pesados. Como recomendación para futuros estudios de MEB-EDS y MET de partículas con metales pesados, sería deseable no solo contar con la suficiente cantidad de cada muestra para efectuar el análisis individual de partículas, es conveniente contar con una cantidad suficiente de cada muestra, de tal manera, que se puedan realizar concentraciones de especies pesadas, antes de iniciar los estudios de microscopía electrónica. Tomando en cuenta esta recomendación sería posible analizar una mayor cantidad de partículas con metales pesados en menos tiempo y además facilitaría mucho la preparación de muestras para microscopía electrónica de transmisión porque para este caso, es necesario realizar varias preparaciones para poder localizar las partículas con metales pesados que son las de mayor interés.
- 2. Los grupos de partículas más abundantes son las fases ricas en plomo, cobre, hierro, arsénico o zinc, y dentro de estos grupos se distinguen tanto composiciones químicas y morfologías que pueden corresponder a minerales naturales o a fases de origen antropogénico. De esta manera, como fases minerales más abundantes se distinguen: galena (PbS), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), óxidos de hierro, y esfalerita (ZnS). Como fases que poseen morfologías distintas a las que presentan las especies naturales, existen fases de sulfatos de plomo de composición compleja (*droplets*), trióxido de arsénico (formas octahédicas), cobre (esferas metálicas), ferritas (formas esféricas), sulfuros de cobre (formas redondeadas), sulfuros de zinc con cadmio en solución sólida, y de azufre-níquel-vanadio (formas esféricas porosas).

De acuerdo con estudios anteriores realizados en la ciudad de San Luis Potosí (1988-1996), se encontró que los niveles medios del total de partículas suspendidas y los niveles medios para plomo, cobre, zinc, arsénico, y cadmio, excedieron los límites recomendados por la Organización Mundial de la Salud.

3. En todos los puntos de muestreo de aire se encontraron el mismo tipo de partículas con ligeras tendencias de concentración que están asociadas a la cercanía de cada punto de muestreo con las refinerías de cobre, zinc y planta de arsénico. Todos estos puntos están localizados en la parte occidental de la Ciudad de San Luis Potosí y es de esperarse que exista mayor concentración de contaminantes procedentes de la Industrial Minera México con respecto a otras zonas de la ciudad. Por esta razón se recomienda para futuros estudios de

....

microscopía electrónica de partículas individuales, realizar muestreos en otras zonas de la ciudad. Esto permitiría determinar tendencias de concentración de manera más notoria de una zona con respecto a otra, que esté relacionado con otras fuentes contaminantes de acuerdo a la zona. Además, de contar con más puntos de muestreo en toda la ciudad, sería mucho más factible y representativo relacionar también con las condiciones climatológicas (vientos dominantes, humedad, temperatura, etc.).

- 4. En el estudio granulométrico realizado por microscopía electrónica de barrido, se determinó que la cantidad de partículas con metales pesados es relativamente escasa, a excepción de los grupos de partículas correspondientes a fases donde predominan hierro, cobre, zinc, arsénico y plomo. El porcentaje en peso que representan las partículas menores de 2 micrómetros con respecto al total de las partículas con metales pesados, es muy pequeño para la mayoría de las fases. Sin embargo, también hay fases, especialmente de origen antropogénico, en donde se observa una clara tendencia a presentar tamaños inferiores a 2 micrómetros, tal es el caso de: partículas de trióxido de arsénico, cobre metálico, cobre-arsénico-plomo, óxidos de cobre-hierro, bismuto metálico y cloruros de cobre. Aunque el fino tamaño de partícula puede ser un factor muy importante desde el punto de vista toxicológico, la metabolización de una partícula en el organismo humano depende de otros factores como son la naturaleza química, forma, rugosidad de la superficie, exposición de los planos cristalinos, solubilidad, y varias propiedades de superficie.
- 5. En el análisis estadístico por componentes principales fueron confirmadas las asociaciones entre elementos encontradas en los estudios realizados por microscopía electrónica, y además se determinó la asociación de elementos minoritarios como el manganeso. De esta manera se encontró que los elementos Pb, As, Cd, Fe y Mn aparecen asociados, el elemento níquel aparece independiente de los elementos anteriores (porque se encuentra asociado a vanadio y azufre), y la aparente independencia del cobre de los anteriores elementos, puede explicarse por su abundancia bajo la forma de especies metálicas y sulfuros. En este análisis estadístico se tomó en cuenta los análisis químicos disponibles correspondientes a sólo 7 elementos. A pesar de esto, se demostró que este tipo de análisis puede ser un apoyo importante a técnicas de análisis de partículas por microscopía electrónica, por lo cual, se recomienda ampliamente que para futuros estudios, se considere una cantidad suficientemente necesaria de elementos químicos para realizar el análisis estadístico.
- 6. El estudio microscópico de las partículas de suelo y substrato rocoso de áreas cercanas y dentro de la ciudad de San Luis Potosí, indica que estas partículas prácticamente no influyen en la presencia de especies con metales pesados que se encuentran suspendidas en el aire. Esto también sugiere que las partículas suspendidas en el aire de San Luis Potosí, tiene como procedencia fuentes de emisión de tipo antropogénico.

÷

7. El análisis de partículas con metales pesados por MEB-EDS, de muestras de algunas de las principales fuentes emisoras contaminantes, reveló semejanzas considerables con algunas de las partículas más abundantes con metales pesados, que constituyen el polvo atmosférico de la Ciudad de San Luis Potosí. El caso más importante es el de las partículas de sulfatos de plomo (con otros elementos pesados), que se encontraron presentes en muestras de escoria y calcina de plomo de IMMSA, cuya morfología y composición guímica coincide con las correspondientes partículas que se encuentran suspendidas en el aire. Algunas de las partículas de esfalerita presentes en el aire contienen cadmio, y este tipo de partículas se encontraron en una muestra de calcina de plomo de la planta de cobre de IMMSA. De acuerdo con este análisis, otras partículas como las ferritas, podrían estar asociadas tanto a la planta de cobre de IMMSA como a hornos de fundición de empresas siderúrgicas de San Luis Potosí. La procedencia antropogénica de las partículas con azufre, vanadio y niquel, fue confirmada al encontrar este tipo de partículas en residuos generados por la quema de combustoleo.

...

## VI. BIBLIOGRAFÍA

- Karue J; Kinyua A. M. y El-Busaidy A. H. S. Measured Components in Total Suspended Particulate Matter in a Kenian Urban Area. Atmospheric Environment 26B, 505-511, (1992).
- 2. Galloo J. C.; Guillermo R., Leonardis, T. y Mallet B. Determination of lead in atmospheric dust by X-ray fluorescence spectrometry. Analysis vol. **17** Iss 10, 576-580, (1989).
- 3. Schneider B. Determination of atmospheric trace metal concentrations by collection of aerosol particles on sample holders for total-reflection X-ray fluorescence. Spectroscopy v 44 n 5, 519-523, (1989).
- 4. Pastuszka J. y Hlawiczka S. Particulate pollution levels in Katowice, a highly industrialized polish city. Atmospheric Environmental **27B**, 59-65 (1993).
- 5. Noll K. E., Yuen P. y Fang Y. P. Atmospheric coarse particulate concentrations and dry deposition fluxes for ten metals in two urban environments. Atmospheric Enviroment **24A**, 903-908, (1990).
- Adams F., Craen M. V., Espan P. V. y Andreuzzi D. The elemental composition of atmospheric aerosol particles at Chacaltaya, Bolivia. Atmospheric Environment 14, 879-893, (1980).
- 7. Linton R. W., Farmer M. E., Hopke P. K. y Natusch D. F. S. Determination of the sources of toxic elements in environmental particles using microscopic and statistical analysis techniques. Environment International **4**, 453-461, (1980).
- 8. Ronneau C., Navarre J. L. y Cara J. A three-year Study of air Pollution Episodes in a Semi Rural Area. Atmospheric Environment, **12**, 877-881, (1978).
- 9. Chester R. y Johnson L. R. Atmospheric dust collected off the West African coast. Nature (Lond.) 229, 105-107, (1970).
- 10. Fisher G. L. y Natusch D. F. S. Size dependence of physical and chemical properties of coal fly ash. In Analytical Methods for Coal and Coal Products Vol. III (editado por Karr, C., Jr), 489-541. Academic Press, New York, (1979).
- 11. Gillette D. A. y Walker T. R. Characteristics of airborne particles produced by wind erosion of sandy soil. High Plains of West Texas, Soil Sci. **123**, 97-110, (1975).
- 12. Post J. E. y Buseck P. R. Characterization of individual particles in the Phoenix urban aerosol using electron-beam instruments. Envir. Sci. Technol . 18, 35-42, (1985b).

- Van Borm W. Adams F. y Van Espen P. Source apportionment of the zinccontaining component of air particulate matter using automated electron probe micro analysis of individual particles. Int J. Envir. Analyt Chem, 31, 165-182, (1987a).
- 14. Garland J. A. Dry and wet removal of sulfur from the atmosphere. Atmospheric Environment, **12**, . 349-362, (1978).
- 15. Webber J. S. Using microparticle characterization to identify sources of acid-rain precursors reaching. Whiteface Mountain, New York. In Electron Microscopy in Forensic, Occupational and Environmental Health Sciences (edited by Samarindra Bassu and J. R. Milette). Plenum Press, New York, (1986).
- 16. Van Borm W. y Adams F. Source apportionment of air particulate matter in Antwerp, Belgium. J. Aerosol Sci. 6, 593-596, (1987b).
- 17. Van Borm y Adams F. Characterization of individual particles in the Antwerp aerosol. Atmospheric Environment 23 No.5, 1139-1151, (1989).
- 18. Luszczewski A., Medellín P. y Hernández M. Medición de contaminantes de aire en San Luis Potosí, Investigación, **23-24**, 89-100, (1988).
- 19. Medellín P. y Hernández M. Evaluación de la calidad del aire en San Luis Potosí, Investigación, **23-24**, 82-88, (1988).
- 20. Aragón A., Leyva R., Luszczewski A., y Hernández M. Características físico químicas de las partículas del polvo suspendido en el aire de la ciudad de San Luis Potosí. Avances en Ingeniería Química, 6(2), 145-151, (1996).
- 21. Air Quality Guidelines, World Health Organization, (1986).
- 22. Batres L. E., Carrizales L., Grimaldo M., Mejía J. J., Ortiz D., Rodríguez M., Yañez L. y Diaz-Barriga F. Caracterización del riesgo en salud por exposición de metales pesados en la ciudad de San Luis Potosí. Environmental Research, 62, 242-250, (1993).
- 23. Corey G. y Galvao L. A. C. Plomo, Serie de Vigilancia 8. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, Organización Panamericana de la Salud, Organización Mundial de la Salud, (1989).
- <sup>2</sup>24.Life Systems, Inc. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), U. S. Public Healt Srtvice. Toxicological Profile for arsenic, copper and zinc. Technical Editing: Oak Ridge National Laboratory.
- 25. Bernard P.C. y Van Grieken R. E. (1986) Classification of Estuarine Particles Using Automated Electron Microprobe Analysis and Multivariate Techniques. Environ. Sci. Technol, **20**, 467-473.

- 26. Rojas C. M.; Artaxo P., y Van Grieken. R. Aerosols in Santiago de Chile: A study using Receptor modeling with X-ray fluorescence and single particle analysis. Atmospheric Environment **24B**, No.2, 227-241, (1990).
- 27. Bouhuys A. y Bernard L. G. Medicina Interna, pag. 1643 (1983).
- 28. Navarre J. L., Priest P. y Ronneau C.. Relations between Sulfur and Heavy Elements in Rural Atmospheres. Atmospheric Environment, **15**, 22I-227, (1981).
- 29. Monsivais J. M. y Flores H. C. Muestreo local del aire de San Luis Potosí (Zona de la Industria Minera), Tesis profesional UASLP, (1995)
- 30. Benarie M. B. Continuous sampling of urban suspended matter over large grain size spectrum- validity of Hi-Vol sampler and other results. . Atmospheric Environment **11**, 527-529, (1977).
- 31. World Health Organization. Analysing and interpreting air monitoring air monitoring data, Vol. **51**, Geneva. (1980).
- 32. Demuynck M. y Dams R. One Year Study of Total Suspended Particulate Matter at 14 Locations in Belgium. Atmospheric Environmet, **9** pp. 1033-1035, (1975).
- 33. Davenport H. M. y Peters L. K. Field studies of atmospheric particulate concentration changes during precipitation. Atmospheric Environment **12**, 997-1008, (1978).
- 34. Ganor E. y Mamane Y. Transport of Saharan Dust Across the Eastern Mediterranean. Atmospheric Environment, **16** No. 3, 581-587, (1982).
- 35. Biggins P. D. y Harrisson R. M. Atmospheric Chemistry of Automotive Lead American Chemical Society, **13** No. 5, 558-565, (1979).
- 36. Harrison R. M. y Sturges W. T. The Measurement and Interpretation of Br/Pb Rations in Airborne Particles. Atmospheric Environment **17** No. 2, 311-328, (1983).
- Post J. E. y Buseck P. R. Quantitative Energy-Dispersive Analysis of Lead Halide Particles from the Phoenix Urban Aerosol. Environ, Sci. Technol, 19, 682-685. (1985).
- 38. Miggon C. y Caccia J. L. Separation of Anthropogenic and Natural Emissions of Particulate Heavy Metals in the Western Mediterranean Atmosphere. Atmospheric Environment **24**, 399-405, (1990).
- 39. Hurlbut C. S. y Klein C. Manual de Mineralogía de Dana. Editorial Reverté, S. A. (1995).
- 40. Andrews K. W. y Dyson D. J.. Electron Diffraction Patterns. Hilgers-Watts LTD London (1980).

.....
- 41. Castellanos M. A. R., Salazar S. y Bravo J. L. Identificación de la Fracción Mineral del Aerosol Atmosférico, en una Zona Urbana de la Ciudad de México por medio de Difracción y Fluorescencia de Rayos X. Atmósfera, **2**, 103-110, (1989).
- 42. Navarre J. L., Priest P. y Ronneau C. I. Characterization of Large Particles at a Rural Site in the Eastern United States Mass Distribution and Individual Particle Analysis. Atmospheric Environment, **19**, 611-622, (1985).
- 43. Noll K. E., Draftz R. y Fang K. Y. The Composition of Atmospheric Coarse Particles at an Urban and Non-Urban Site. Atmospheric Environment **21** No. 12, 2717-2721, (1987).
- 44. Lannefors H. y Hansson H. C. Background Aerosol Composition in Southern Sweden- Fourteeen Micro and Macro Constituents Measured in seven Particle Size Intervals at one Site During one Year. Atmospheric Environment, **17** No. 1, 87-101, (1983).
- 45. Willeke K. y Whitby K. T. Atmospheric Aerosols: Size Distribution Interpretation. Journal of the Air Pollution Control Asociation, **25** No.5, 529-534, (1975).
- 46. Whitby K. T. The Physical Characteristics of Sulfur Aerosols. Atmospheric Environment, **12**, 135-159, (1978).
- 47.Lehnert B. E. Defense mechanisms against inhaled particles and associated particle-cell interactions. In: Health Effects of Mineral Dusts, Vol. 28 (editado por Guthrie G. D. Jr, Mossman B. T.). Washington Mineralogical Society of America, 1993,427-469.
- 48. Palekar L. D., Most B. M. y Coffin D. L. Significance of mass and number of fibers in the correlation of V79 cytotoxicity with tumorigenic potential of mineral fibers. Environ Res **46**, 141-152 (1988).
- 49. Driscoll K. E. y Maurer J. K. Cytokine and growth factor release alveolar macrophages: potential biomakers of pulmonary toxicity. Toxicol Pathol **19**, 398-405(1991).
- 50. Heaney P. J. y Banfield J. A. Structure and chemistry of silica, metal oxides, and phosphates. In: Health Effects of Mineral Dusts, Vol. 28 (editado por Guthrie G. D. Jr, Mossman B. T.). Washington: Mineralogical Society of America, 185-233, (1993).
- 51. Hawthorne F. C. The crystal chemistry of the amphiboles. Can Mineral **2I**, 173-480, (1983).
- 52. Helfferich F. Ion Exchange. Mineola, N. Y. Dover Publications, (1995).
- 53. Addison C. C., Addison W. E., Neal G. H. y Sharp J. H. Amphiboles Part I. The oxidation of crocidolite. J. Chem Soc, London:1468-147I, (I962).

- 54. Hume L. A. y Rimstidt J. D. The biodurability of chrysotile asbestos. Am. Mineral **77**, 1125-1128 (1992).
- 55. Van Oss C. J. Interfacial Forces in Aqueous Media, New York:Marcel Dekker, 308-332, (1994).
- 56. Castellanos M. A., Salazar S. y Gómez B. Influencia de la Composición del Suelo en el Aerosol Atmosférico de cuatro Zonas de México. Atmósfera, 4, 165-176, (1991).
- 57. Bourrelier P. H. y Berthelin J. Contamination des sols par les éléments en traces: les risques et leur gestion. Académie des Sciences Institut de France (1998).
- 58.Alpert D. J. y Hopke P. K. A Determination of Sources of Airbone Particles Collected During the Regional Air Pollution Study. Atmospheric Environment, 15 No.5, 675-687, (1981).
- 59. Thurston G. D. y Spengler J. D. A Quantitative Assessment of Source Contributions to Inhalable Particulate Matter Pollution in Metropolitan Boston. Atmospheric Environment, **19** No.1, 9-25, (1985).
- 60. Marion P. Caracterisation de Minerais Sulfurés Auriferes: Mise en Oeuvre de Methodes Classiques et Nouvelles. These Docteur d'Etat, Institut National Polytechique de Lorraine, (1988).
- 61. Pacyna J. M. Estimation of the Atmospheric Emissions of Trace Elements from Anthropogenic Sources in Europe. Atmospheric Environment, **18** No.1, 41-50, (1984).
- 62. Compilation of air pollulant emmision factors Vol. 1. Stationary point and area sources. Fourth edition. U. S. Department of commerce. National Technical Information Service, (1985).
- 63. Pakkanen T. A., Maenhaut W. y Pacyna J. M. Sources and Physico Chemical Characteristics of the Atmospheric Aerosol in Southern Norway. Atmospheric Environment **30**, No.9, 1391-1405, (1996).
- 64. Jokilaakso A., Stromberg S, Jyrkonen S, y Peuraniemi E. Microscopical Characterization of Oxidation Products from Suspension Smelting Studies. Waste Characterization and Treatment. Editado por Petruk W. 19-34, (1998).
- 65. Martinsson B. G., Hansson H. C., Lannefors H. O. Southern scandinavian aerosol composition and elemental size distribution characteristics dependance on airmass history. Atmospheric Environment **18**, No.10, 2167-2182, (1984).
- 66. Bounicore A. J. Air Pollution Engineering Manual. Air & Waste Management Assocition. Van Nostran Reinhold New York, (1992).
- 67. Sans F. R. y De Pablo R. J. Ingeniería ambiental: Contaminación y tratamientos Marcombo Boixareu Editores, (1989).

,. <del>-</del> - -

# CATÁLOGO DE PARTÍCULAS SUSPENDIDAS EN EL AIRE DE LA CIUDAD DE SAN LUIS POTOSÍ

# PLANTILLA 1A. FASES RICAS EN PLOMO (SULFATOS) Partículas suspendidas en el aire



Partículas de morfología y composición química de tipo antropogénico (1-6).

. . . . .

# PLANTILLA 1B. FASES RICAS EN PLOMO (SULFATOS) Partículas suspendidas en el aire



Partículas de morfología y composición química de tipo antropogénico (7-12).

# PLANTILLA 1C. FASES RICAS EN PLOMO (SULFATOS) Partículas suspendidas en el aire



Partículas de morfología y composición química de tipo antropogénico (13-16).

#### PLANTILLA 1D. FASES RICAS EN PLOMO (SULFUROS) Partículas suspendidas en el aire





Campestre

(21) Partículas de morfología y composición química de tipo mineral: galena (PbS) (17-21).

Antonio Aragón Piña Facultad de Química, UNAM

# PLANTILLA 1E. FASES RICAS EN PLOMO (SULFATOS- ARSENIATOS) Partículas suspendidas en el aire



Partículas de morfología y composición química de tipo antropogénico (22-25).

# PLANTILLA 1F. FASES RICAS EN PLOMO (SULFATOS) Partículas suspendidas en ele aire





Basalto

(26)



(27)

Patria





(28) SHERIES IS SHOTE ये प्रतन 1= 1 Kinder (30)



Partículas de morfología y composición de tipo antropogénico:sulfatos (26-30), halogenuros-sulfatos (31).

....

# PLANTILLA 2A. FASES DE COBRE (METÁLICOS) Partículas suspendidas en el aire



Partículas de morfología de tipo antropogénico: formas esféricas producidas por fusión (1-4).

# PLANTILLA 2B. FASES DE COBRE (METÁLICOS) Partículas suspendidas en el aire



Partículas de cobre- óxidos de cobre. Crecimiento dendrítico de posible origen mineral (5), formas de tipo antropogénico (6-8).

#### PLANTILLA 2C. FASES DE COBRE (SULFUROS) Partículas suspendidas en el aire



Partículas de origen mineral: sulfuros de cobre: bornita (9), calcopirita (10-12), enargita (13), wittichenita (14).

# PLANTILLA 2D. FASES RICAS EN COBRE (SULFUROS) Partículas suspendidas en el aire



भेगान् जातिहा आत्र हो,

Patria

5

(19)

calcopirita (15-19), bornita (21).

HITTIER UPARS.

7

(20)

3. 3. 3

k Hitt

Campestre

Partículas de morfología de tipo antropogénico. Sulfuros de cobre:

#### PLANTILLA 2E. PARTICULAS RICAS EN COBRE Partículas suspendidas en el aire



(21)





(23)

Partículas de morfología y composición química de tipo antropogénico: sulfuros de cobre-mercurio (21), asociación cobre-mercurio (22), especie metálica Cu-Pb-Sn (23).

į

#### PLANTILLA 3A. FASES DE HIERRO (FERRITAS) Partículas suspendidas en el aire



Partículas de morfología de tipo antropogénico: formas esféricas de ferritas producidas por fusión (1-5), óxido de hierro (6).

#### PLANTILLA 3B. FASES DE HIERRO (ÓXIDOS) Partículas suspendidas en el aire



Partículas suspendidas en el aire. Óxidos de hierro: formas de tipo antropogénico (7-9), formas de tipo mineral (10-12).

# PLANTILLA 3C. FASES DE HIERRO (ÓXIDOS) Partículas suspendidas en el aire



Partículas de óxidos de hierro: origen mineral y/o antropogénico (13-17), magnetita (18).

Antonio Aragón Piña Facultad de Química, UNAM

.....

# PLANTILLA 3D. FASES DE HIERRO (SULFUROS) Partículas suspendidas en el aire







(22)



J=Stiller FishStiller FishSti

#### PLANTILLA 4A. PARTICULAS DE (As,Sb)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Partículas suspendidas en el aire.









Campestre



Partículas de origen antropogénico, resultado de la condensación de vapores (1-6).

....

#### **PLANTILLA 4B**. PARTICULAS DE $(As,Sb)_2O_3$ Partículas suspendidas en el aire.



Partículas de origen antropogénico, resultado de la condensación de vapores (7-12).

Ż

#### **PLANTILLA 4C**. PARTICULAS DE $(As,Sb)_2O_3$ Partículas suspendidas en el aire.





Partículas de origen antropogénico, resultado de la condensación de vapores (13-18).

....

# PLANTILLA 5A. FASES DE ZINC (ESFALERITA: ZnS) Partículas suspendidas en el aire





Partículas suspendidas en el aire de origen natural y/o antropogénico: esfalerita (1-3), esfalerita con cadmio (4-5),

# PLANTILLA 5B. FASES OXIDADAS DE ZINC Partículas suspendidas en el aire



Fases oxidadas de zinc. Partículas de origen mineral: smithsonita (6-7), willemita (8). De origen antropogénico: óxidos de zinc-estaño-hierro (9).

#### PLANTILLA 6. FASES DE ESTAÑO (CASITERITA, SnO<sub>2</sub>) Partículas suspendidas en el aire



Partículas de morfología y composición química de tipo mineral: casiterita (1-4).

#### PLANTILLA 7. FASES DE BARIO (Barita: BaSO<sub>4</sub>) Partículas suspendidas en el aire



Partículas de morfología y composición química de tipo mineral: barita (1-5)

-1-1-10<sub>1</sub>,

 $\mathbb{R}^{2}$ 

Patria

:53=

(5)

# PLANTILLA 8A. FASES CON VANADIO-NÍQUEL-AZUFRE Partículas suspendidas en el aire



Partículas originadas por la quema de combustoleo (1-6)

.....

# PLANTILLA 8B. FASES CON VANADIO-NÍQUEL-AZUFRE Partículas suspendidas en el aire







Partículas originadas por la quema de combustoleo (7-9)

# PLANTILLA 9. FASES DE TIERRAS RARAS Y ZIRCÓN Partículas suspendidas en el aire



Partículas de morfología y composición química de tipo mineral: monazita (1-4), zircón (5-6).

#### PLANTILLA 10. PARTICULAS CON PLATA Y CON ORO Partículas suspendidas en el aire



Partículas de origen natural y/o antropogénico. Partículas ricas en plata (1-5), partícula de oro (6).

....

Kinder

(6)

Antonio Aragón Piña Facultad de Química, UNAM

(5)

Kinder

#### PLANTILLA 10 B. FASES DE BISMUTO (Bi) Partículas suspendidas en el aire



Partículas de origen antropogénico de bismuto metálico (1-4).

# PLANTILLA 11 A. MATERIAL ORGÁNICO Partículas suspendidas en el aire





Aconcagua





Aconcagua



Campestre



Basalto



Kinder

....

# PLANTILLA 11 B. MATERIAL ORGÁNICO Partículas suspendidas en el aire





connection and set of the set of

Kinder



Basalto



Basalto

Kinder

Antonio Aragón Piña Facultad de Química, UNAM

....

# PLANTILLA 11 C. MATERIAL ORGÁNICO Partículas suspendidas en el aire



Diss um 1921Kur BE MEtarten entremiser



Patria



Campestre



Kinder

# PARTÍCULAS PROCEDENTES DE ALGUNAS FUENTES EMISORAS CONTAMINANTES DE LA CIUDAD DE SAN LUIS POTOSÍ

.

#### PLANTILLA 12A. FASES DE PLOMO Muestra de escoria de zona de confinamiento de IMMSA



Sulfatos de plomo encontrados también en el polvo atmosférico de la ciudad de San Luis Potosí (1-4).

#### PLANTILLA 12B. ESPECIES DE COBRE Y ZINC Muestra de escoria de zona de confinamiento de IMMSA



S. (SILLAND - SAX SE ABELENTER MORTAGE)

(8)



46 353

டு யட

Amilia contenzance.



#### (10)

Especies encontradas también en el polvo atmosférico de la ciudad de San Luis Potosí. Bornita (6), calcosita (7) y esfalerita con cadmio (8) y smithsonita (9-10).
## PLANTILLA 13. FASES DE PLOMO, HIERRO Muestra de calcina de plomo de planta de zinc de IMMSA



Sulfatos de plomo encontrados también en el polvo atmosférico de la ciudad de San Luis Potosí (1-4). Ferritas u óxidos de hierro también presentes en el polvo atmosférico (5-6).

ŧ

## PLANTILLA 14. PARTÍCULAS CON AZUFRE, NÍQUEL Y VANADIO Muestra tomada en chimenea donde se emplea combustoleo.



Partículas que resultan de la quema de combustoleo y que se encuentran también en el aire se la ciudas de San Luis Potosí (1-6).