



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EMISIONES INDUSTRIALES A LA ATMOSFERA DE METALES
PESADOS TOXICOS Y SU DETERMINACION EN PARTICULAS
SUSPENDIDAS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
JOSE ALBERTO REYES RODRIGUEZ



MEXICO, D.F.



2005

m. 344742



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Jurado asignado:

Presidente **VÍCTOR MANUEL LUNA PABELLO**

Vocal **JUANA JUDITH CHÁVEZ ESPÍN**

Secretario **ROCIÓ GARCÍA MARTÍNEZ**

1 er. Suplente **LETICIA FLORES SANTOS**

2o. Suplente **ALFONSO DURAN MORENO**

Centro de Ciencias de la Atmósfera

Laboratorio de Química Atmosférica

ROCIÓ GARCÍA MARTÍNEZ



JOSÉ ALBERTO REYES RODRÍGUEZ

Dedicatorias

- **A mi madre**

Porque siempre me motivó a cumplir mis objetivos, no importando las circunstancias.

- **A mi padre**

Por haber apoyado todas mis decisiones.

- **Rocío García Martínez**

Por su paciencia, ayuda y confianza que me brindo durante más de un año.

- **Familiares**

A todos aquellos que me apoyaron durante los momentos difíciles.

Agradecimientos

- **Universidad Nacional Autónoma de México**

Por la formación profesional adquirida en la Facultad de Química.

- **Centro de Ciencias de la Atmósfera**

Especialmente al laboratorio de Química Atmosférica, por la oportunidad de incursionar en un área en la que no tenía experiencia.

- **CONACYT**

Por permitirme participar como becario en el proyecto: Especiación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y determinación de metales pesados en partículas menores a 10 micrómetros (proyecto: CONACyT-SEMARNAT-2002-CO1-0252).

- **Doctor Armando Báez Pedrajo**

Por incluirme en los proyectos, cursos y eventos del CCA durante la realización del servicio social y tesis.

- **María del Carmen Torres Barrera**

Por el soporte técnico y la ayuda en el análisis de resultados.

- **Al jurado titular**

Por la paciencia y la dedicación en la calidad de este trabajo.

- **Cálixto Cuevas Sobrino**

Por su ayuda en las actividades del laboratorio y en el muestreo de los aerosoles.

- **A mis compañeros del laboratorio de Química Atmosférica**

Por su compañía y amistad.

Moisés, German, Margarita, Edith, Antonio, Iván, Jorge.

ÍNDICE	Pág.
Resumen	1
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN	2
1.1 Definición del problema	3
1.1.1 Objetivo general	3
1.1.2 Objetivos específicos	4
Capítulo 2 MARCO TEÓRICO	5
2.1 Calidad del aire	6
2.2 Normas de calidad del aire	7
2.3 Partículas Suspendidas Totales (PST)	10
2.3.1 Clasificación	11
2.3.2 Formación	12
2.3.3 Procesos que afectan el tamaño de las partículas	13
2.3.4 Características de los aerosoles	15
2.3.5 Propiedades: químicas, morfológicas, ópticas y de movimiento	16
2.3.6 Fuentes de emisión	19
2.3.7 Metales pesados en aerosoles	20
2.3.8 Propiedades de metales específicos	22
Capítulo 3 ANTECEDENTES	27
Capítulo 4 METODOLOGÍA	30
4.1 Muestreo de Partículas Suspendidas Totales (PST)	32
4.2 Descripción del sitio de muestreo	32
4.3 Limpieza de cristalería y material de almacenaje	34
4.4 Tratamiento de los filtros para su análisis	34
4.4.1 Equipo de digestión	36
4.4.2 Técnica de digestión de muestras	38

4.5	Análisis	39
4.5.1	Equipo de Absorción Atómica	40
4.5.2	Método de análisis	42
4.5.3	Control de calidad	43
Capítulo 5	RESULTADOS	45
5.1	Datos	47
5.2	Estadística descriptiva	49
5.2.1	Histogramas	49
5.2.2	Valores estadísticos	52
5.2.3	Promedios de concentración	52
5.2.4	Gráficos de cajas	54
5.3	Pruebas de normalidad	57
5.4	Diferencias entre grupos	59
5.4	Correlación entre variables	62
Capítulo 6	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	64
Capítulo 7	CONCLUSIONES	67
Apéndice A	FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA Y SISTEMA DE MICROONDAS	69
Apéndice B	EJEMPLOS DE CÁLCULO	83
Apéndice C	TABLAS ESTADÍSTICAS	92
BIBLIOGRAFÍA		97

Resumen

Se realizaron mediciones de metales pesados en Partículas Suspendidas Totales (PST) durante el periodo de lluvias del año 2003 (junio a octubre), en la zona sur de la Ciudad de México (Ciudad Universitaria). Cinco metales fueron cuantificados: vanadio (V), aluminio (Al), plomo (Pb), cadmio (Cd) y hierro (Fe). Con el objetivo de determinar si existen variaciones en las concentraciones de metales pesados con los eventos de lluvia, el muestreo se dividió en dos periodos: las muestras del primer periodo fueron colectadas cuando se presentaba el evento de lluvia ("húmedas"); las muestras del segundo periodo se colectaron cuando no se presentaba el evento de lluvia ("secas"). Las muestras fueron colectadas en filtros de policarbonato de 90 mm de diámetro. El sistema de muestreo trabajó con un flujo de 60 L/min y un tiempo de muestreo de 18 horas. La digestión de los filtros se hizo en un equipo de microondas utilizando ácido nítrico 3M. Las soluciones resultantes se analizaron con espectrofotómetros de absorción atómica con atomización electrotérmica.

Los resultados indican que la principal fuente de cadmio y plomo son las emisiones industriales. La principal fuente de vanadio son las emisiones combustibles, pero por la relación que presenta con el plomo y cadmio, se determinó que las emisiones industriales también contribuyen a su presencia en la atmósfera. El hierro y aluminio provienen principalmente del polvo de la corteza terrestre, pero también presentan contribuciones de origen antropogénico. Por otra parte se determinó que la concentración de vanadio y hierro disminuye cuando se presenta el evento de lluvia debido a que son rápidamente disueltos en el agua de lluvia. También se determinó que la concentración de aluminio, plomo y cadmio no disminuye significativamente con los eventos de lluvia, lo cual se atribuyó a que dichos metales se encuentran en la fracción fina de los aerosoles (aerosoles menores a 2,5 μm), siendo difícil su depositación.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

La presencia de partículas suspendidas representa, después del ozono troposférico, el problema más importante de contaminación atmosférica (DDF, 1996). La preocupación por los niveles de partículas suspendidas en el aire se debe, principalmente, a las propiedades tóxicas de las partículas; produciendo efectos graves en la salud de las personas (Fang *et al.*, 2003). Las partículas suspendidas son importantes portadoras de metales pesados (sección 2.3.7), algunos de los cuales poseen propiedades tóxicas (Stembeck *et al.*, 2002). El presente estudio está enfocado en la cuantificación de metales pesados (vanadio, aluminio, plomo, cadmio y hierro) en Partículas Suspendidas Totales (PST) en dos periodos de muestreo, el primero caracterizado por haber sido realizado cuando se presentaba el evento de lluvia (“húmedas”), el segundo caracterizado por haber sido realizado cuando no se presentaba el evento de lluvia (“secas”).

En el presente capítulo se presentan los objetivos (general y específicos) planteados. En el capítulo dos se menciona, en forma general, la calidad del aire de la Ciudad de México, así como las normas vigentes. También se describen conceptos de las PST y de los metales pesados. En el capítulo tres se mencionan los estudios previos relacionados con los metales pesados. El capítulo cuatro describe el método experimental utilizado: muestreo de las PST, digestión de los filtros y análisis de las muestras. En el capítulo cinco se presentan los datos experimentales y los resultados del análisis estadístico de los datos, en el capítulo seis se discuten los resultados y en el capítulo siete se presentan las conclusiones.

1.1 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

En México existen pocos trabajos enfocados al estudio de metales pesados en partículas colectadas en temporadas de lluvias, en su concentración, comportamiento, características químicas, físicas y biológicas. Por lo anterior en este trabajo desarrollado se establecieron los siguientes objetivos:

1.1.1 Objetivo General

Comprender la naturaleza y los factores que controlan la dispersión de los metales pesados (V, Al, Pb, Cd, Fe) contenidos en las Partículas Suspendidas Totales (PST).

1.1.2 Objetivos específicos

- 1) Determinar y cuantificar la concentración de metales pesados (V, Al, Pb, Cd, Fe) en Partículas Suspendidas Totales en la temporada de lluvia del 2003.
- 2) Caracterizar las posibles fuentes de emisión de los metales pesados en la Ciudad de México.
- 3) Determinar la variación de metales pesados en la concentración de las Partículas Suspendidas Totales en eventos de húmedas y secas.

Capítulo 2

MARCO TEÓRICO

La Ciudad de México es actualmente una de las ciudades más pobladas del mundo, con 8 605 239 habitantes (INEGI, 2000), expandiéndose sobre el Valle de México y las montañas que lo rodean. La contaminación del aire es una de las consecuencias de las múltiples alteraciones ecológicas que ha sufrido el valle en un acelerado proceso de urbanización y poblamiento.

La quema de combustibles fósiles y otras actividades industriales han cambiado la composición del aire, debido a la introducción de contaminantes, incluidos el bióxido de azufre (SO₂), monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (benceno, cloruro de vinilo, clorofluorocarbonos, etc.), óxidos de nitrógeno (N_xO_x) y partículas sólidas y líquidas conocidas como aerosoles. Aunque todos estos contaminantes pueden ser generados por fuentes naturales, las actividades humanas han aumentado significativamente su presencia en el aire.

2.1 CALIDAD DEL AIRE

De acuerdo con el inventario de emisiones de 1998 (SMA, 2000), se emiten 2 840 748 toneladas de contaminantes (Tabla 1).

Sector	N _x O _x (Ton/año)	CO (Ton/año)	SO _x (Ton/año)	PM ₁₀ (Ton/año)	HC (Ton/año)	PM _{2.5} (Ton/año)	Total (Ton/año)
Industria	22 094	8 951	12 600	3 173	17 595		64 413
Servicios	8 498	23 708	4 578	1 058	270 190	54	308 077
Transporte	142 603	2 023 075	5 510	8 545	198 253		2 377 996
Vegetación y suelos	11 802			5 800	72 670		90 272
Total	184 988	2 055 734	22 688	18 576	558 708	54	2 840 748

Tabla 1: Inventario de emisiones para el Valle de México 1998.

*Los factores de emisión de PM_{2.5} sólo se han determinado para el sector servicio.

PM₁₀ Partículas con diámetro menor a 10 µm.

PM_{2.5} Partículas con diámetro menor a 2,5 µm.

HC Hidrocarburos.

El transporte sigue siendo la principal fuente de contaminantes a la atmósfera. Los vehículos privados representan más del 97% del total de vehículos que circulan en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) y es predominantemente un transporte de baja capacidad, que se estima cubre menos del 20% de los viajes que se realizan en la Ciudad. Los microbuses y los taxis representan cerca del 6 % del total de vehículos que circulan en la ZMVM, pero son los que prestan un servicio

intensivo y constante con una captación del 60% de los viajes. El principal problema de estos vehículos es que sólo el 30% de ellos están en buenas condiciones, mientras que el resto de esta flota es obsoleta (GDF, 2002).

La contaminación ambiental de la Ciudad de México originada por el sector industrial y de servicios reviste gran importancia, ya que por décadas la Ciudad de México fue el centro de desarrollo del país. El 75% (GDF, 2002) de la industria manufacturera se concentra en seis delegaciones políticas: Iztapalapa, Azcapotzalco, Gustavo A. Madero, Iztacalco, Miguel Hidalgo y Cuauhtémoc, en estas delegaciones también se concentra la mayor parte de la industria, en la que se puede destacar por su importancia las siguientes categorías: química (24,5%), alimentos y bebidas (19,7%), metal mecánica (11,25%), maquinaria y aparatos eléctricos (9,27%), hule y plásticos (5,2%).

La contaminación relacionada con la erosión de los suelos provoca un aumento de las partículas suspendidas totales de origen natural, y esto está íntimamente relacionado con procesos como la desecación del Lago de Texcoco y la deforestación de los bosques y del suelo de conservación (GDF, 2002).

2.2 NORMAS DE CALIDAD DEL AIRE

Las normas de calidad del aire, fijan los valores máximos permisibles de concentración de contaminantes, publicadas en el Diario Oficial de la Federación en diciembre de 1994. El riesgo de adquirir una enfermedad por exposición a contaminantes depende del tiempo que una persona pase en diferentes microambientes como: la casa, oficina, escuela, automóvil, ó camine por una calle congestionada; el grado de contaminación presente en el sitio donde se encuentre y la tasa de exposición por el tipo de actividad que realice. En la Tabla 2 se muestran los contaminantes que están normados en México (INE, 2000).

CONTAMINANTE	VALORES LÍMITE			NORMAS OFICIALES MEXICANAS
	Exposición aguda		Exposición crónica	
	Concentración y tiempo promedio	Frecuencia máxima aceptable	(Para protección de la salud de la población susceptible)	
Ozono (O ₃)	0,11 ppm (1 hora) (216 µg/m ³)	1 vez cada 3 años	-	NOM-020-SSA1-1993
Monóxido de carbono (CO)	11 ppm (8 horas) (12 595 µg/m ³)	1 vez al año	-	NOM-021-SSA1-1993
Bióxido de azufre (SO ₂)	0,13 ppm (24 horas) (341 µg/m ³)	1 vez al año	0,03 ppm (media aritmética anual)	NOM-022-SSA1-1993
Bióxido de nitrógeno (NO ₂)	0,21 ppm (1 hora) (395 µg/m ³)	1 vez al año	-	NOM-023-SSA1-1993
Partículas suspendidas totales (PST)	260 µg/m ³ (24 Horas)	1 vez al año	75 µg/m ³ (media aritmética anual)	NOM-024-SSA1-1993
Partículas con diámetro menor a 10 µm (PM ₁₀)	150 µg/m ³ (24 Horas)	1 vez al año	50 µg/m ³ (media aritmética anual)	NOM-025-SSA1-1993
Plomo (Pb)	-	-	1,5 µg/m ³ (promedio aritmético en 3 meses)	NOM-026-SSA1-1993

Tabla 2: Valores normados para los contaminantes del aire en México.

A continuación se presenta el comportamiento y tendencias de los contaminantes entre 1900 y 2003 en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), así como el estado de la calidad del aire en función de las normas de protección a la salud y la influencia de las condiciones climáticas.

- **Ozono.** Se ha presentado una disminución de las concentraciones altas de ozono, lo cual se observa en la disminución del número de veces en que se instrumenta el Programa de

Contingencias Ambientales Atmosféricas (PCAA). Sin embargo, aún se presentan concentraciones máximas que superan el límite de la norma de protección a la salud: en 1995 se excedía en nueve de cada diez días y en el 2003 se excedía en siete de cada diez días.

Este contaminante representa un riesgo para la salud de la población de la ZMVM, principalmente para quienes habitan y realizan actividades al aire libre en la región suroeste, donde se concentran poblaciones superiores a 150 000 habitantes. Temporalmente, el riesgo es mayor en la época seca-caliente (marzo-mayo), dado que en ésta se rebasa con mayor frecuencia el límite de la norma.

- **Bióxido de nitrógeno.** Las concentraciones altas de bióxido de nitrógeno, como precursor de ozono, han disminuido gradualmente desde 1990, destaca 2002 por no haber registrado concentraciones por arriba del valor límite establecido en la norma; en el caso del 2003 se registraron seis días con valores por arriba del límite establecido.
- **Partículas Suspendidas Totales (aerosoles).** Las Partículas Suspendidas Totales (PST) presentan una disminución considerable después de 1992, entre 1997 y 1999 un ligero aumento y en los años 2001 a 2003 registran las concentraciones mínimas desde 1990. Aún cuando no se presenta una tendencia, el comportamiento de todas las estaciones es similar (son homogéneas en su comportamiento). En seis de cada diez muestreos realizados en 2003, aún se rebasa el límite permisible de la norma de salud. El riesgo por niveles altos de este contaminante es mayor en la época seca-caliente (marzo-mayo), ya que al menos en ocho de cada diez muestreos se supera el valor límite permisible.
- **Partículas menores a 10 micrómetros (PM₁₀).** Las partículas menores a 10 micrómetros muestra un patrón irregular el cual no se presenta en todas las estaciones, es decir no hay un comportamiento homogéneo. Los años con menos muestreos por arriba del valor límite (150 µg/m³) son los años 2001, 2002, 2003. El valor límite de la norma se rebasa en uno de cada diez muestreos, principalmente en la época de seca-caliente (marzo-mayo) y seca-fría (noviembre-febrero), las cuales representan un mayor riesgo a la población. La región que comprende la delegación Iztapalapa y los municipios de Nezahualcóyotl, Tlalnepantla y Ecatepec (de poblaciones mayores a 580 000 habitantes) continúan con niveles altos.
- **Plomo contenido en PST y partículas menores a 10 micrómetros (PM₁₀).** En la ZMVM, el comportamiento del plomo contenido en PST y PM₁₀ presenta una tendencia decreciente

desde 1990, con decrementos superiores al 90% en concentraciones altas. Asimismo, dado que no se excede el límite permisible de la NOM para plomo en PST desde 1993, la calidad del aire evaluada para este contaminante no representa mayor riesgo en la salud de los habitantes.

- **Monóxido de carbono y bióxido de azufre.** El comportamiento de las concentraciones de monóxido de carbono, presenta una disminución consistente desde 1990. Entre 1990 y 2003 la magnitud de este tipo de concentraciones disminuyó 62%. Asimismo, del año 2000 al 2003 no se ha rebasado el valor límite permisible establecido en la norma.

La presencia de eventos extraordinarios de bióxido de azufre en los años 2002 y 2003 fue menor en frecuencia y magnitud que los años previos, lo cual influyó para que no se sobrepasara la norma de protección a la salud de 24 horas ni la norma anual como criterio de exposición crónica.

2.3 PARTÍCULAS SUSPENDIDAS TOTALES (AEROSOLES)

Se denomina aerosol a la dispersión de partículas sólidas ó líquidas en un medio gaseoso (Holgate, 1997).

Los aerosoles pueden ser subdivididos de acuerdo a la forma física de las partículas y su método de generación, dando lugar a las siguientes definiciones:

Bioaerosoles. Un aerosol de origen biológico. Los bioaerosoles incluyen virus, microorganismos, tales como hongos, bacterias y productos de organismos, como es el caso de las esporas de los hongos y polen.

Polvos. Son partículas sólidas pequeñas (de 1 a 1 000 μm), que se forman por el rompimiento de partículas mayores en procesos como molienda, cribado ó explosiones. Generalmente, se forman en las industrias donde se manejan carbón, cemento ó granos. Su desplazamiento no se realiza por difusión sino por medio de corrientes de aire mientras se encuentra en suspensión.

Humo. Son partículas muy finas que resultan de la combustión incompleta de sólidos orgánicos como carbón, madera y tabaco. Tiene diámetros que se sitúan en el intervalo de 0,5 a 1 μm .

Fumos. Son partículas sólidas finas, generalmente de óxidos metálicos de zinc y plomo, que se forman por la condensación de los vapores en procesos como sublimación, destilación, calcinación y fundición. Miden entre 0,03 y 0,3 μm .

Cenizas volantes. Son las partículas no combustibles muy finas que se tienen en los efluentes gaseosos de la combustión del carbón. Estas cenizas tienen características similares con los tres tipos anteriores. Es decir, como el polvo, tiene un tamaño entre 1 y 1 000 μm , al igual que el humo son producto de la combustión y, como los fumos, son sustancias inorgánicas de metales. Las cenizas se componen, principalmente de óxidos de silicio, aluminio, fierro y calcio.

Niebla. Son pequeñas gotas que se forman por condensación de un vapor, dispersión de un líquido ó como producto de una reacción química. La niebla tiene un tamaño de 5 a 10 μm .

Spray. Son pequeñas gotas que se forman por atomización de líquidos, como es el caso de los herbicidas y pesticidas. Estos aerosoles tienen un tamaño entre 10 y 1 000 μm .

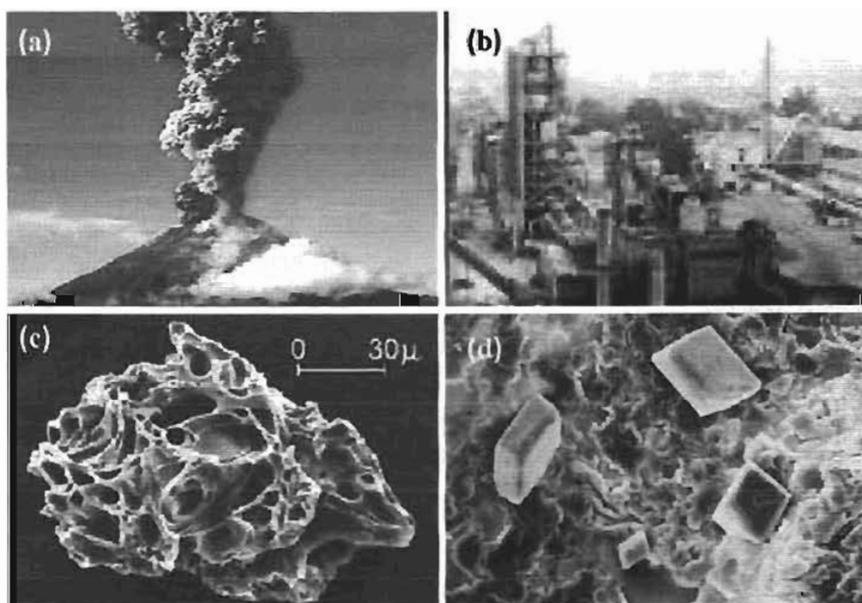


Figura 1. Ejemplos de aerosoles: Ceniza volcánica (c) y su fuente de emisión (a). Partícula de polvo (d) proveniente de una cementera (b).

2.3.1 Clasificación de los aerosoles

Basado en el origen y método de formación, los aerosoles se pueden clasificar como primarios y secundarios. Los aerosoles primarios son producidos por procesos físicos ó químicos y son emitidos

directamente a la atmósfera por fuentes antropogénicas ó biogénicas, una vez emitidas su forma no cambia significativamente. Los aerosoles secundarios se forman en la atmósfera como resultado de reacciones químicas que involucran gases.

2.3.2 Formación de aerosoles

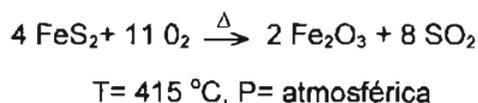
Los aerosoles se forman por tres procesos: emisión (sección 2.3.6), nucleación y reacción química.

La **nucleación** es el proceso por el cual las moléculas de gas se agrupan para formar racimos. Si el diámetro del racimo alcanza un tamaño crítico (alrededor de 10 μm), el racimo se vuelve estable y puede llegar a crecer. La nucleación puede ser homogénea ó heterogénea. La nucleación homogénea ocurre cuando los gases se acumulan sin necesidad de una superficie. La nucleación heterogénea únicamente ocurre si hay una superficie en la cual los gases se acumulen. Únicamente la nucleación homogénea da origen a nuevas partículas, debido a que en la nucleación heterogénea se requiere de una partícula ya formada.

La nucleación está involucrada en la formación de las gotas de lluvia. En una atmósfera supersaturada con un vapor como el agua, es difícil que las moléculas formen gotas ó partículas por si solas. Sin embargo, si una partícula está ya presente, es relativamente fácil que las moléculas de vapor se condensen en la partícula existente, formando gotas.

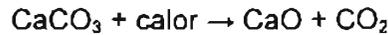
Las **reacciones químicas** constituyen un importante proceso para la formación de aerosoles, especialmente las partículas pequeñas. Algunos ejemplos de este proceso de formación de partículas se presentan a continuación.

Los óxidos metálicos constituyen una clase importante de partículas inorgánicas en la atmósfera. Son formadas siempre que los combustibles contengan metales para ser quemados. Por ejemplo, las partículas de óxido de hierro (III) son formadas durante la combustión de la pirita contenida en el carbón:

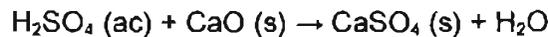
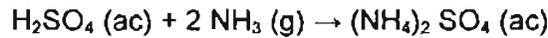


El vanadio orgánico presente en los residuos del aceite combustible es convertido a partículas de óxidos de vanadio. Parte del carbonato de calcio contenido en las cenizas del carbón es convertido

en óxido de calcio, el cual es emitido a la atmósfera a través de los depósitos de carbón:



En la presencia de contaminantes atmosféricos, como el amoníaco (NH_3) ó el óxido de calcio (CaO), el ácido sulfúrico (H_2SO_4) reacciona para formar sales:



Bajo condiciones de baja humedad el agua se evapora de las gotas que contienen el sulfato de calcio formando aerosoles sólidos.

2.3.3 Procesos que afectan el tamaño de las partículas

Una vez en el aire, las partículas incrementan su tamaño por coagulación y crecimiento.

Coagulación

La coagulación ocurre cuando dos partículas chocan y se unen. La coagulación puede ocurrir entre dos partículas pequeñas, entre una pequeña y una grande ó entre dos partículas grandes. Cinco importantes mecanismos que provocan que las partículas se unan son: movimiento Browniano, el aumento del movimiento Browniano debido a la convección, depositación por gravedad, movimiento inercial turbulento y la elevación turbulenta.

La coagulación debida al **movimiento Browniano** es el proceso por el cual las partículas se difunden, colisionan y se unen debido al movimiento al azar. Cuando dos partículas colisionan debido al movimiento Browniano pueden ó no unirse, dependiendo de la forma de la partícula, composición, y características de su superficie. La probabilidad de que una partícula más grande sea "rebotada" cuando una más pequeña la colisione es baja, debido a que la energía cinética de la partícula pequeña es relativamente menor a la de la mayor a una determinada temperatura.

Cuando las partículas caen a través del aire, la formación de remolinos aumenta la difusión de otras partículas a su superficie. El mecanismo de coagulación debido a este proceso se conoce como aumento del **movimiento Browniano debido a la difusión**.

El tercer mecanismo que causa la coagulación es la **deposición gravitacional**. Cuando dos partículas de diferente tamaño caen pueden chocar, la más grande puede unirse con la más pequeña. Debido a que la energía cinética de la partícula más grande es mayor, la probabilidad de que ambas partículas se unan es mayor. La deposición gravitacional es un importante mecanismo por el cual se forman las gotas de lluvia.

Dos importantes mecanismos que llevan a las partículas a colisionar son el **movimiento inercial turbulento** y la **elevación turbulenta**. La coagulación debida al movimiento inercial turbulento ocurre cuando la turbulencia aumenta la velocidad por la cual las partículas de diferente tamaño se unen en el aire. La coagulación debida al ascenso turbulento ocurre cuando el viento permite elevar a las partículas a diferentes alturas moviéndose a diferentes velocidades, causando que las partículas se unan más rápidamente con partículas más pequeñas.

El movimiento Browniano domina los cinco procesos de coagulación cuando por lo menos una de las dos partículas que colisionan es pequeña. Cuando ambas partículas son grandes (pero no exactamente del mismo tamaño), la deposición gravitacional es el proceso de coagulación dominante.

Crecimiento

El crecimiento puede ocurrir por condensación, deposición de vapor ó disolución.

La **condensación** ocurre únicamente después de la nucleación homogénea ó heterogénea. En una superficie líquida producida por la nucleación, las moléculas de gas constantemente se condensan y las moléculas de líquido constantemente se evaporan. En el equilibrio, las velocidades de transferencia en ambas direcciones son iguales y la presión parcial del gas que está inmediatamente sobre la superficie de la partícula es la presión de saturación del gas. Si la presión parcial del gas lejos de la superficie aumenta sobre la presión de saturación de la superficie, las moléculas excedentes se difunden hacia la superficie y condensan. Es decir, si la presión parcial del ambiente de un gas excede la presión de saturación del gas, la condensación ocurre.

La **deposición** de vapor de agua es el proceso por el cual el vapor de agua se difunde en la superficie del aerosol y se deposita (cambio de estado de gas a sólido) en la superficie como hielo. Esto ocurre solamente en las nubes a temperaturas muy bajas (debajo de 0 °C) y cuando la presión parcial del agua excede la presión de saturación del agua sobre el hielo. El proceso contrario de la

deposición de vapor de agua es la sublimación, la conversión de hielo a vapor de agua.

La **disolución** es el proceso por el cual un gas, suspendido sobre la superficie de una partícula, se difunde y disuelven en el líquido de la superficie. El líquido en el cual se disuelve es un solvente. En los aerosoles el solvente a menudo es el agua. La habilidad de un gas para disolverse en agua depende de la solubilidad del gas, la cual es la máxima cantidad de gas que se puede disolver en una determinada cantidad de solvente a una determinada temperatura.

2.3.4 Características de los aerosoles

El tamaño de la partícula es el más importante parámetro para caracterizar el comportamiento de los aerosoles. Todas las propiedades de los aerosoles dependen del tamaño de la partícula. El intervalo de tamaño de las partículas va de aproximadamente 0,005 a 500 μm . Las más pequeñas son grupos de moléculas; las más grandes son visibles a simple vista. En la figura 2 se presenta el tamaño de algunos tipos de partículas.

Para partículas esféricas, el tamaño puede ser caracterizado por el diámetro geométrico. Para partículas de forma irregular se emplea el diámetro aerodinámico (equivalente), el cual se define como el diámetro que tendría una partícula esférica que cae a la misma velocidad que la partícula de forma irregular, la definición anterior generalmente se emplea para partículas que se mueven por procesos inerciales; para partículas que se desplazan por movimiento Browniano, el diámetro equivalente se define como el diámetro de una partícula, con densidad unitaria, que tendría la misma velocidad de difusión que la partícula en cuestión.

Especial atención ha recibido la fracción PM_{10} (partículas menores a 10 μm), debido a los posibles efectos en la salud (Pope III, 1989). La fracción $\text{PM}_{2,5}$ (partículas menores a 2,5 μm), también conocida como fracción fina, ha tenido especial consideración porque contribuyente sustancialmente a los efectos adversos a la salud al poder penetrar a las regiones más profundas de los pulmones.

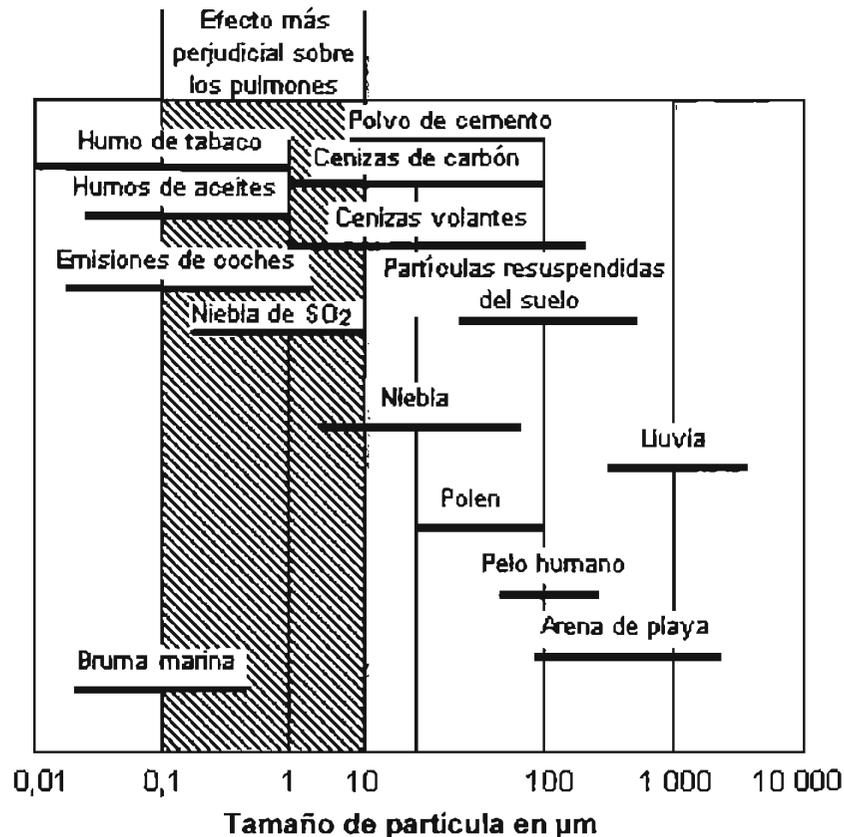


Figura 2. Tamaño de algunos tipos de partículas. La zona rayada representa los márgenes de tamaño que afectan más negativamente a los pulmones.

2.3.5 Propiedades de los aerosoles

- Propiedades químicas:** Las partículas atmosféricas muestran considerable variabilidad en su composición química. La composición de algunas partículas depende de su fuente de origen y de su subsecuente historia atmosférica. Porque debido al gran número de fuentes de partículas primarias, la formación atmosférica de partículas secundarias y la habilidad adsorptiva de partículas finas, los aerosoles puede contener cientos de diferentes especies químicas. La fracción fina de los aerosoles contiene una considerable cantidad de ion sulfato, ion amonio, ion nitrato, carbón elemental y compuestos orgánicos condensables. Los compuestos carcinogénicos y metales pesados como el arsénico, selenio, cadmio y zinc están contenidos principalmente en la fracción fina.

El carbón en aerosoles puede existir en la forma elemental: como grafito, como hollín ó como un componente orgánico de baja volatilidad. Los componentes orgánicos de los aerosoles atmosféricos constan de hidrocarburos primarios emitidos por combustión y por productos

orgánicos secundarios producidos por reacciones fotoquímicas. Componentes orgánicos de partículas secundarias pueden incluir nitratos orgánicos alifáticos, ácidos dicarboxílicos, ácidos fenilacéticos y benzoicos, y productos de terpenos. Una variedad de compuestos orgánicos pueden ser adsorbidos en la superficie de partículas primarias, como por ejemplo hollín.

La fracción gruesa está constituida por una gran cantidad de componentes, incluyendo partículas de suelos, material de caminos, cenizas de madera, hollín y polen. La mayor parte de la información disponible ha sido obtenida mediante análisis en microscopio electrónico de alta resolución. La fracción gruesa es a menudo dominada por partículas de origen mineral. Los elementos comunes incluyen silicio, aluminio, potasio, fierro, calcio, y otros elementos alcalinos y de transición. Sin embargo compuestos orgánicos y carbonatos pueden algunas veces ser encontrados en cantidades substanciales. En general, la fracción gruesa tiene un carácter básico y la fracción fina un carácter ácido (Godish, 1991).

- **Morfológicas:** La forma de las partículas suspendidas puede variar mucho, de partículas esféricas a cubos cristalinos (por ejemplo las partículas de cloruro de sodio). La forma de las partículas depende de la composición química y la manera en la cual las partículas se forman. Algunas partículas son totalmente planas, algunas son globulares, mientras que otras son fibras. La superficie de las partículas también puede tener diferente textura. Algunas son lisas mientras que otras son irregulares y porosas. Las partículas de muestras colectadas cerca de carreteras con mucho tráfico son principalmente agregados en vez de partículas individuales. Esos agregados tienen forma irregular, algunas de ellas pueden ser caracterizadas como pequeños grupos mientras que otras forman cadenas.

Las partículas emitidas de diesel son esféricas y se agrupan formando agregados parecidos a "racimos de uvas" ó "cadenas de gotas". Cada una de ellas puede contener hasta 4 000 gotas. Las gotas esféricas varían en diámetro de 10 a 80 nm, aunque la mayoría se encuentra en el rango de 15 a 30 nm.

Las partículas de diesel son principalmente hollín carbonífero. Esas partículas son muy porosas y tienen una gran área superficial, en donde pueden absorber gases contaminantes y otras pequeñas partículas, por lo tanto, la química de esas partículas puede ser muy variada, conteniendo diferentes cantidades de gases orgánicos e inorgánicos, y otras diminutas partículas, con diferentes características químicas.

En el desarrollo de la teoría de las propiedades de las partículas, es usualmente necesario asumir que las partículas son esféricas. Factores de corrección (diámetro aerodinámico) son usados para la aplicación de la teoría en partículas que no son esféricas.

- **Propiedades ópticas:** La reducción en la visibilidad, una de las manifestaciones más obvias de la contaminación del aire, es debida principalmente a los efectos de absorción y dispersión de la luz que presentan los aerosoles.

El carbón negro es el aerosol que mejor absorbe la radiación visible y ultravioleta. Pero también algunos componentes de las partículas presentan el fenómeno de absorción, por ejemplo: SiO_2 (s), Al_2O_3 (s), FeO_3 (s), CaCO_3 (s), MgCO_3 (s), presentes principalmente en las partículas de polvo, así como también algunos componentes orgánicos. Sin embargo la mayoría de los componentes de las partículas absorben muy poco la radiación visible y ultravioleta, por ejemplo: el dióxido de silicio [SiO_2], cloruro de sodio [NaCl (s)], sulfato de amonio [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (s)] y el ácido sulfúrico [H_2SO_4 (ac)].

La dispersión de la luz a causa de las partículas se presenta por la combinación de los efectos de reflexión, refracción y difracción. Cuando una onda de radiación se aproxima a una partícula esférica, por ejemplo a una nube de gotas, esta puede reflejarla, difractarla alrededor de los bordes de la partícula ó refractarla dentro de la partícula. Una vez en la partícula, la onda de radiación puede ser absorbida, transmitida a través y refractada fuera ó reflejada internamente una ó más veces y entonces refractada fuera.

La dispersión de la luz por partículas muy pequeñas, aquellas menores a $0,05 \mu\text{m}$ en diámetro, se describe por la teoría de Rayleigh, la teoría de dispersión molecular. La dispersión por partículas grandes, mayores a $100 \mu\text{m}$, puede ser analizada rápidamente por ópticas geométricas, rastreando los rayos refractados de luz a través de la partícula, en el rango del tamaño donde el tamaño de la partícula y la longitud de onda de luz tienen el mismo orden de magnitud.

- **Propiedades de movimiento:** El tiempo de residencia en el aire depende de la velocidad de sedimentación, tamaño, densidad de las partículas y de la turbulencia del aire.

En el aire las partículas pequeñas (menor a $1 \mu\text{m}$ de diámetro) se comportan como gases, es decir, están sujetos al movimiento Browniano (movimiento al azar de moléculas en un fluido), siguiendo una corriente lineal alrededor de los obstáculos. Las partículas más grandes son

principalmente materia sólida, las cuales son fuertemente afectadas por la gravedad y otros procesos inerciales en la cercanía de las fuentes emisoras.

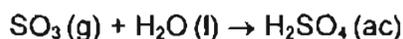
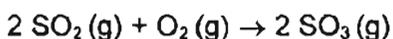
2.3.6 Fuentes de emisión de los aerosoles

Fuentes biogénicas

La fuente biogénica (natural) más abundante, en términos de masa, son las gotas formadas por la atomización del agua de mar. Las gotas son emitidas en la fracción gruesa (partículas con diámetro mayor a 2,5 µm). El viento también extrae gotas de la cresta de las olas para formar gotas grandes, llamadas gotas de espuma, pero esas gotas se depositan rápidamente en el océano.

Otra importante fuente biogénica de partículas es el polvo terrestre, el polvo está formado de minerales y de material orgánico (tejidos de plantas y animales desintegrados por bacterias), y es levantado al aire por el viento. La magnitud del levantamiento depende de la velocidad del viento y de la masa de la partícula. La mayoría de las partículas de polvo son levantadas al aire cuando tienen un diámetro mayor a 1 µm; por lo que la mayoría de las partículas de polvo son de la fracción gruesa. Aquellas que tienen un diámetro mayor a 10 µm se depositan rápidamente, pero aquellas con diámetro entre 1 y 10 µm pueden permanecer en el aire por días, semanas ó por mucho más tiempo, dependiendo de la altura a las que son originalmente levantadas.

Los volcanes emiten partículas que contienen los elementos del manto de la Tierra. Los componentes más abundantes de las partículas volcánicas son los minerales de silicio. Las partículas volcánicas más pequeñas tienen un diámetro de 0,1 µm, mientras que las más grandes tienen 100 µm de diámetro. Los gases volcánicos, como el bióxido de azufre [SO₂(g)], son fuentes de nuevas partículas. El bióxido de azufre reacciona con el oxígeno atmosférico formando trióxido de azufre, que al reaccionar con agua produce ácido sulfúrico [H₂SO₄(ac)], el cual mediante procesos de nucleación forma partículas con el agua:



La quema de biomasa es responsable de una gran parte de la emisión de partículas. Sin embargo los incendios también pueden ser producidos por el hombre. La quema de biomasa produce partículas, como cenizas, polvos, fibras de las plantas y hollín.

El polen, las esporas y desechos de plantas son partículas biológicas alzadas por el viento, las cuales pueden servir como sitios en los que se acumulan gotas y cristales de hielo.

Fuentes antropogénicas

Las principales fuentes de partículas primarias son las fuentes industriales y la quema de combustibles fósiles.

Las características de los aerosoles producidos en la industria son determinadas por el tipo de industria, la naturaleza del producto y las operaciones industriales. Las industrias que producen partículas incluyen refinerías de petróleo, industrias de minerales no metálicos, operaciones metalúrgicas, industrias químicas de productos inorgánicos, industrias productoras de pulpa y papel e industrias de alimentos.

Muchos procesos industriales involucran la quema de combustibles fósiles junto con metales, por lo que los procesos industriales emiten hollín, sulfatos, cenizas y metales. Las cenizas de procesos industriales son emitidas en la fracción gruesa. Los metales son emitidos durante los procesos industriales de altas temperaturas, como en los procesos de incineración, fundición, en cementeras y estaciones de energía. En tales casos, los metales pesados se vaporizan a altas temperaturas, después son recondensados dentro del hollín y las cenizas que son emitidas simultáneamente.

Otra importante fuente de partículas son los vehículos automotores. Las partículas relacionadas con esta actividad incluyen aerosoles predominantemente formados por compuestos de plomo (entre otros metales), sulfatos, y material carbonoso con una variedad de compuestos orgánicos adsorbentes. Sin embargo el plomo, que se empleaba como antidetonante, ha sido prácticamente eliminado de los combustibles en muchos países, incluyendo México (Mugica *et al.*, 2001).

Adicionalmente las partículas son emitidas por el tráfico en carreteras asfaltadas y no asfaltadas, actividades derivadas de la construcción, de la agricultura, de la minería a cielo abierto, manejo de materiales, operaciones de carga y descarga, etc.

2.3.7 Metales pesados en aerosoles

El término metales pesados es usado para referirse a los nombres de un grupo de metales

con densidad relativa mayor a 4, incluyendo el aluminio) y semimetales (metaloides) que han sido asociados con la contaminación y por su potencial toxicidad y ecotoxicidad (Duffus, 2001).

Los metales pesados en la contaminación de aire por partículas de origen natural varían con la fuente de la partícula. Los metales en más altas concentraciones en el polvo son: fierro, aluminio, manganeso, zinc. Mientras que el océano actúa generalmente como depurador de metales tóxicos, los aerosoles oceánicos contienen concentraciones muy bajas de metales, los más altos son: fierro, manganeso, plomo, vanadio y zinc. La ceniza volcánica puede tener grandes cantidades de fierro, manganeso, vanadio, zinc, cobalto, arsénico y antimonio. Finalmente, emanaciones biológicas contienen bajas concentraciones de zinc, mercurio, vanadio, cromo, manganeso, fierro, cobalto, níquel, cobre, arsénico, plomo, cadmio y antimonio.

Los metales son más frecuentemente asociados con la contaminación del aire por partículas de fuentes de origen antropogénico. Los cuales tiene generalmente un diámetro aerodinámico menor a 2,5 μm (fracción fina). Producto de la combustión incompleta de hidrocarburos, fundidoras, incineradores, hornos de cemento y de vehículos automotores.

El uso de combustibles fósiles es la principal fuente antropogénica de berilio, cobalto, mercurio, molibdeno, níquel, antimonio, selenio, estaño y vanadio, así como también de contribuir considerablemente en las emisiones de arsénico, cromo, cobre, manganeso y zinc. Emisiones de combustibles para vehículos, como la gasolina y diesel, contienen cantidades variables de plomo, fierro, cobre, zinc, níquel y cadmio, y la abrasión del caucho de las llantas es una fuente de zinc (Pacyna, 1998).

El fierro es el metal presente en más altas concentraciones en la mayoría de las fuentes de emisión de partículas. Una excepción es la ceniza de aceites que contienen cantidades significativas de compuestos de vanadio y níquel. Estas cenizas son emitidas en plantas de energía y otras industrias que queman aceite, también pueden producir grandes cantidades de otros metales incluyendo zinc, plomo, cobre, arsénico, cobalto, cromo, manganeso y antimonio.

Las cenizas del quemado de carbón de plantas de energía tiene altas concentraciones de fierro, zinc, plomo, vanadio, manganeso, cromo, cobre, níquel, arsénico, cobalto, cadmio, antimonio y mercurio. La incineración municipal de basura es una importante fuente atmosférica de metales, incluyendo zinc, fierro, mercurio, plomo, estaño, arsénico, cadmio, cobalto, cobre, manganeso, níquel y antimonio. Hornos en fundidores de acero son una fuente de fierro, zinc, cromo, cobre, manganeso, níquel y plomo.

2.3.8 Propiedades de metales específicos

Vanadio

El vanadio constituye el 0,08% de la corteza terrestre, siendo un elemento traza relativamente poco común en la naturaleza. Se encuentra en forma de patronita (V_2S_5), carnotita ($KUO_2VO_4 \cdot 1,5H_2O$) y vanadinita ($Pb_5(VO_4)_3Cl$).

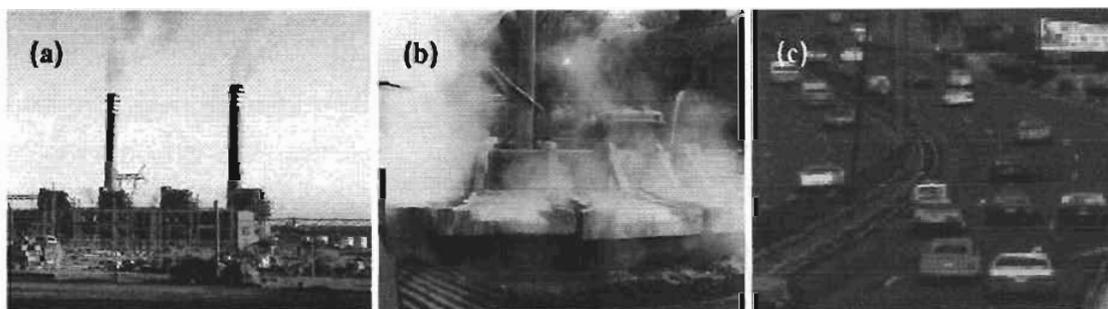


Figura 3. La presencia de vanadio, cadmio y plomo en el aire se debe principalmente a procesos antropogénicos, por ejemplo: (a) emisiones industriales, (b) procesos metalúrgicos, (c) emisiones vehiculares.

El vanadio se encuentra en niveles altos en residuos de aceites combustibles y subsecuentes emisiones, como pequeñas partículas de la combustión de esos aceites, también se concentra en las fracciones de más alta ebullición de los procesos de refinación. El principal uso del vanadio es la catálisis, particularmente en aquellas industrias donde el bióxido de azufre es oxidado en la producción de ácido sulfúrico. El vanadio también es utilizado para el endurecimiento del acero y como materia prima en insecticidas, tintes, tintas y pinturas.

El compuesto más estudiado es el óxido de vanadio (V), VO_5 , al ser la forma a la que más personas están expuestas. La exposición principalmente es por inhalación de polvos que lo contienen, sin embargo, el polvo también puede entrar por el tracto gastrointestinal. Los trabajadores que usan óxido de vanadio (V) están en riesgo cuando inhalan partículas muy finas que pueden penetrar profundamente en los pulmones. La exposición en las industrias ocurre con la liberación de polvos durante el minado y procesamiento de minerales, la limpieza y mantenimiento de hornos, el uso de químicos industriales y durante la manufactura de acero y aleaciones.

La exposición por inhalación a este compuesto provoca daños al tracto respiratorio. Los efectos patológicos más comunes son la bronquitis, neumonía, irritación de piel y ojos. La exposición severa puede causar efectos adversos al tracto gastrointestinal, riñones y sistema nervioso. La mayoría de la

ceniza relacionada con la combustión de aceite corresponden a la fracción respirable (partículas con diámetro aerodinámico menor a 10 μm) las cuales pueden depositarse y acumularse en los pulmones.

El valor límite umbral para el óxido de vanadio (V) en polvos y humos es de 0,05 mg/m^3 de aire. Este valor, al igual que los valores presentados en esta sección (excepto el plomo), fueron establecidos por la American Conference of Government Industrial Hygienists (ACGIH), los cuales son aplicables para la exposición en zonas de trabajo, por lo que los valores únicamente servirán como una referencia.

Cadmio

El cadmio es un metal muy raro en la naturaleza, constituye el 5×10^{-5} % de la corteza terrestre. El cadmio se presenta en minerales de zinc, plomo y cobre, en la greenoquita (CdS) y en rocas sedimentarias como el esquisto blanco y fosforitas, también se encuentra de forma natural en el carbón y en el tabaco.

La presencia del cadmio en la atmósfera es principalmente como consecuencia de las emisiones de plantas industriales, especialmente en fundidoras de zinc y fierro, en trabajos con acero, también en las plantas incineradoras de basura y en estaciones de energía que generan calor mediante el quemado de carbón. El cadmio es usado para la producción de baterías, como un anticorrosivo del fierro y otros metales, también se ocupa en pigmentos y jabones de cadmio así como en estabilizadores para PVC.

La exposición ocupacional al cadmio ocurre principalmente por inhalación en los lugares de trabajo. La exposición más grave ocurre en la manufactura de baterías y soldado de metales. De acuerdo a estudios hechos en trabajadores de la manufactura de baterías, el cadmio es considerado como carcinógeno, causando tumores en pulmones y cáncer de próstata.

Los síntomas pulmonares agudos por exposición al cadmio son usualmente por la inhalación de óxido de cadmio, polvos y humos, resultando en neumonitis del cadmio. La exposición crónica algunas veces produce enfisema pulmonar, daños al sistema óseo, hipertensión y efectos cardiovasculares adversos. Los riñones son órganos muy sensibles al envenenamiento por cadmio, pudiendo alterar sus funciones.

El cadmio se acumula fácilmente en el organismo humano, con un tiempo de vida media estimado de entre 20 a 30 años. Cerca de la mitad del cadmio que puede tener una persona se acumula en el hígado y los riñones. El humo del cigarro constituye una fuente de cadmio y la cantidad de cadmio que puede tener una persona fumadora es de 1,5 a 2 veces mayor de la que tendría un no fumador de la misma edad.

El valor límite umbral para polvos, vapores y compuestos solubles de cadmio es de 0,05 mg/m³ de aire.

Plomo

El plomo constituye el 0,0018% de la corteza terrestre, por lo que es un metal raro si lo comparamos con el aluminio, hierro ó vanadio; se presenta como galena (PbS) y ceurita (Pb CO₃).

Uno de los principales usos del plomo es en la producción de acumuladores y como producto químico, por ejemplo, el tetraetil-plomo (agente antidetonante) y otros compuestos organometálicos. También se emplea en cables, protectores de agua y ruido, vidrios de alta calidad, aleaciones y pigmentos.

El plomo es emitido al ambiente durante la fundición de minerales de plomo, en la fundición de minerales en las que el plomo es un residuo y como agente antidetonante para la gasolina. Sin embargo este elemento ha sido prácticamente eliminado de los combustibles en muchos países, incluyendo México (Mugica *et al.*, 2002).

El plomo causa efectos a la salud, por ejemplo, la inhibición de la síntesis de la hemoglobina, afectando el tiempo de vida de los eritrocitos, provocando anemia. Afecta a los riñones y al sistema nervioso central, causando degeneración neuronal, edema cerebral y muerte de las células de la corteza cerebral. La parálisis es observada comúnmente como un síntoma del envenenamiento por plomo en los mineros y en trabajadores de la industria de plomo. Los efectos más sutiles se presentan en los niños que están expuestos a bajas concentraciones de plomo, incluye hiperactividad, pobre lapso de atención y bajo coeficiente intelectual.

La NOM-026-SSA1-1993 (Tabla 2) establece como límite permisible para exposición crónica de plomo, la concentración promedio de 1,5 µg/m³.

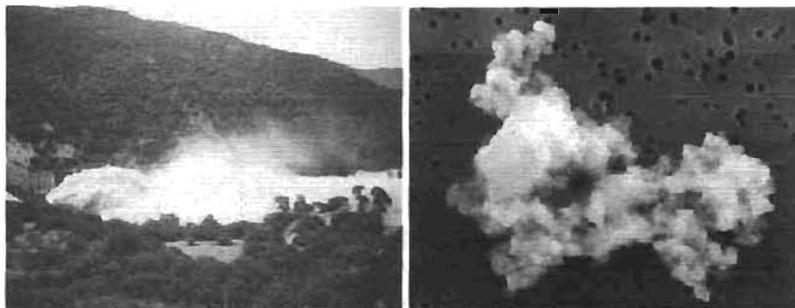


Figura 4. Los aerosoles, como el polvo terrestre, está constituido principalmente por los elementos más abundantes de la corteza terrestre (aluminio, fierro).

Aluminio

El aluminio es el tercer elemento más abundante, al constituir el 8% de la corteza terrestre, se encuentra en rocas, suelos, arcillas y otros minerales, principalmente en la forma de aluminosilicatos. El aluminio no se haya libre en la naturaleza por lo que es extraído en grandes cantidades como bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Las aleaciones de aluminio se usan en la fabricación de materiales resistentes y ligeros, por ejemplo, en ingeniería, aviación, utensilios de cocina y cables aéreos. La película de aluminio se usa como revestimiento de espejos y como material de envoltura. Las sales de aluminio son importantes en la purificación del agua, como catalizadores y los óxidos de este metal se ocupan en refractarios, abrasivos, cemento, cerámica, etc.

La exposición ocupacional se presenta principalmente en procesos de manufactura que usan aluminio y en refinerías. La exposición excesiva a polvos y humos que contienen aluminio causan deterioro cognoscitivo en los trabajadores, provocando deficiencias de memoria y aprendizaje. Evidencias ponen al aluminio como uno de los causantes de enfermedades neurodegenerativas, particularmente muertes por Alzheimer y por arterosclerosis.

El aluminio se acumula principalmente en los huesos y en el tejido del cerebro, pero también se puede acumular en el hígado y en el bazo. La exposición es asociada a varias enfermedades de los huesos, por ejemplo la osteomalacia. El aluminio representa un problema importante en pacientes con complicaciones renales crónicas.

El valor límite umbral del aluminio es de 10 mg/m^3 de aire; (sales solubles) 2 mg/m^3 de aire; (alquilos) 2 mg/m^3 de aire ;(humos de soldadura) 5 mg/m^3 de aire.

Fierro

El cuarto elemento más abundante es el fierro, al constituir el 5% de la corteza terrestre, el fierro se encuentra en la mayoría de las rocas y suelos. Los principales minerales son hematita (Fe_2O_3), limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), magnetita (Fe_3O_4), siderita (FeCO_3), piritas de fierro (FeS_2) y calcopirita (CuFeS_2).

El fierro es el componente principal del acero y muchas aleaciones. Los productos que contienen fierro son extremadamente numerosos e incluyen automóviles, naves, construcciones, maquinaria y contenedores. Las actividades humanas que emiten fierro incluyen fundidoras y refinerías de metales, producción de acero y platinado de metales, depósitos de basura, particularmente en los basureros se puede dispersar el fierro.

El fierro se encuentra en la mayoría de las rocas y suelos. Los minerales más importantes del fierro son óxidos y carbonatos. El fierro puede existir en forma divalente [Fe (II) , ferroso] y trivalente [Fe (III) , férrico]. Desde el punto de vista de química ambiental, el aspecto más importante de las formas químicas del fierro son las respectivas propiedades dependiendo de sus estados de oxidación. El fierro divalente es la forma más soluble y tóxica, pero, en condiciones aeróbicas, es convertido a fierro trivalente, el cual es mucho menos soluble y menos tóxico.

Fisiológicamente el fierro es un elemento traza esencial para organismos animales y vegetales. Un humano adulto con un peso de 70 kg contiene 4,2 g de fierro, del cual la mayor parte se encuentra en la hemoglobina. También es un importante micronutriente para plantas, con influencia en la fotosíntesis y en la formación de clorofila y carbohidratos. De hecho la toxicidad del fierro es muy rara excepto en casos inusuales y muy bien definidos. La toxicidad aguda del fierro es conocida por la ingestión de preparaciones de fierro terapéutico, considerando que la toxicidad crónica del fierro es invariablemente relacionada a la ingestión excesiva de productos y alimentos que lo contienen, típicamente de consumir grandes cantidades de carnes rojas y complementos alimenticios.

El valor límite umbral al estar expuesto al fierro en forma de vapor de óxido es de 5 mg/m^3 .

Capítulo 3

ANTECEDENTES

En la Ciudad de México se han llevado a cabo diversos estudios sobre metales pesados. En el laboratorio de Química Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) se han realizado muestreos de metales pesados (V, Al, Pb, Cd, Fe, Mn, Cr, Na, K, Ni) en precipitación pluvial del año 1995 a la fecha en distintos sitios del país, por ejemplo, el estudio de metales pesados realizado de 1995 a 1998, para muestras colectadas en la Ciudad de México (Báez *et al.*, 2001). También se han realizado estudios en aerosoles, por ejemplo, el estudio de la fracción inorgánica de aerosoles colectados en la Ciudad de México del 2000 al 2001 (Moya *et al.*, 2003). Otros estudios incluyen: la variación de metales en partículas suspendidas totales y PM₁₀ de 1996 a 1998 (Mugica *et al.*, 2002) y la determinación de plomo en aerosoles en el Valle de México (Lartigue *et al.*, 2001).

Se han realizado estudios de metales pesados contenidos en aerosoles en otras ciudades del país: en Tabasco se realizó la determinación de metales (Cd, Cr y Pb) en partículas suspendidas totales y en la fracción respirable (partículas menores a 10 µm) de 1991-2000 (Pérez *et al.*, 2000), en Colima se investigó la contribución de Cu y Zn, entre otros elementos, debido a las emisiones volcánicas, en muestras colectadas en 1999 (Miranda *et al.*, 2004), en San Luis Potosí se determinaron metales pesados (Pb, Cd, As, Cu, Ni, Fe y Cr) en partículas colectadas en 1994 (Aragón *et al.*, 2000); en esa misma ciudad se determinó la contribución de plomo a causa de las actividades antropogénicas (Aragón *et al.*, 2002).

La presencia de algunos metales en la atmósfera está relacionada principalmente con fuentes antropogénicas, lo que ha llevado a numerosos estudios en ese aspecto.

El tráfico vehicular es reconocido como una importante fuente de partículas y ciertos metales (Sternbeck *et al.*, 2002; Wehner *et al.*, 2004). El tráfico vehicular involucra numerosas fuentes potenciales de metales, por ejemplo, productos de combustión de aceites y combustibles, desgaste de llantas, líquido para frenos, materiales de construcción de caminos y automóviles, resuspensión del suelo y polvo de camino.

Otras fuentes antropogénicas de metales, como es el caso de los sistemas de incineración (Hu *et al.*, 2003), actividades metalúrgicas (Aragón *et al.*, 2002), se han estudiado para diferenciar la contribución de cada fuente en la contaminación del aire por metales.

Las fuentes naturales también han sido investigadas, por ejemplo, el estudio realizado en la atmósfera del Mediterráneo Oriental (Koçak *et al.*, 2004), en donde la concentración de metales traza en aerosoles marinos se veía altamente influenciado por la actividad del desierto del Sahara. Otro estudio de fuentes naturales es el realizado en España (Rodríguez *et al.*, 2004), en donde se

concluyó que la concentración de algunos metales es principalmente debida a procesos naturales.

El estudio de metales no sólo se ha enfocado en los aerosoles. Se han estudiado metales en lluvia (Conko *et al.*, 2004), ríos (Turner *et al.*, 2005), lagos (Nguyen *et al.*, 2005), océanos (Shevchenko *et al.*, 2003), suelos (Hernández *et al.*, 2003), nieve (Planchon *et al.*, 2002). Sin embargo debido a los procesos de depositación y emisión de los aerosoles, los diversos estudios se relacionan, por ejemplo: los metales contenidos en los aerosoles atmosféricos son rápidamente disueltos en el agua de lluvia contaminada, debido a el pH bajo (entre 4 y 5,6) que le caracteriza (Roy *et al.*, 2001); la importancia de la atmósfera como una fuente de metales a los océanos es ahora reconocida (Spokes *et al.*, 2001) pudiendo ser la fuente externa dominante de algunas especies al agua de mar.

Capítulo 4

METODOLOGÍA

El método utilizado para la determinación de metales pesados en aerosoles (Figura 5) está basado en el método IO-3,1 de la EPA (EPA, 1999).



Figura 5. Método para la determinación de metales pesados en aerosoles.

4.1 MUESTREO DE LAS PARTÍCULAS SUSPENDIDAS TOTALES (PST)

El muestro se realizó en el periodo de junio a octubre del 2003, se dividió en dos periodos: el primero se realizó del 3 de junio al 31 de julio, durante ese periodo se colectaron 29 muestras; el segundo fue del 19 de agosto al 31 de octubre, durante ese periodo se colectaron 29 muestras. Ambos muestreos fueron realizados durante la temporada de lluvias (junio a octubre). En el primer muestreo se colectaron muestras en eventos de lluvia, con el propósito de determinar si hay alguna variación en la concentración de metales entre los 2 periodos de muestreo.

Los aerosoles se colectaron utilizando el sistema de muestreo que se muestra en la figura 6, se usaron filtros de policarbonato con un diámetro de 90 mm y un tamaño del poro de 0,4 μm a un flujo de 60 L/min, el tiempo de muestreo fue de 18 horas.

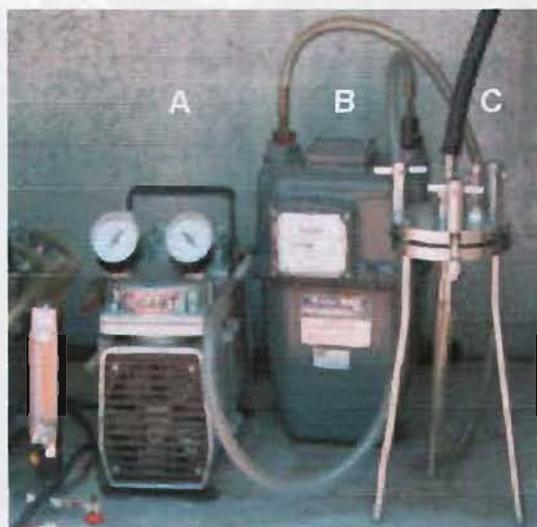


Figura 6. Sistema de muestreo:

- A) Bomba de diafragma.
- B) Medidor de flujo.
- C) Muestreador.

Después de ser colectada la muestra el filtro es colocado en una caja petri previamente etiquetada de acuerdo al muestreo al que corresponde (primer muestreo ó segundo muestreo), para ser almacenada hasta que se lleve a cabo su digestión.

4.2 DESCRIPCIÓN DEL SITIO DE MUESTREO

La zona Metropolitana del Valle de México (Figura 7) está localizada a una altitud promedio de 2 240 m sobre el nivel del mar. Su extensión es de más de 2 000 km^2 y se encuentra rodeada de complejos

montañosos de origen volcánico; al oriente por la Sierra Nevada, sus cimas más elevadas sobrepasan los 5 000 m; al sur por las serranías del Ajusco y Chichinautzin, que llegan a los 4 000 m; al poniente la Sierra de las Cruces, que supera los 3 000 m. La parte media de la cuenca está bloqueada por la Sierra Guadalupe, donde los cerros alcanzan los 2 600 m.

Los sistemas meteorológicos predominantes definen claramente dos épocas climáticas con particularidades bien definidas: la época de "lluvias" de junio a octubre, caracterizada por un alto contenido de humedad y la época de "secas" que se identifica con humedad relativa baja. La época de secas puede ser subdividida en dos: seca-caliente (marzo-mayo), en la cual predomina aire con características tropicales pero seco, y la época seca-fría (noviembre-febrero) cuyos rasgos meteorológicos la definen como aire de tipo polar con bajo contenido de humedad.

El muestreo se realizó en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA), edificio localizado en Ciudad Universitaria (CU), dentro del campus universitario ($19^{\circ}19'50''$ Norte, $99^{\circ}11'03''$ Oeste) al suroeste de la Ciudad de México. Caracterizado por construcciones académicas dispersas entre zonas con alta vegetación, rodeado de un circuito escolar con intensa y continua carga vehicular.

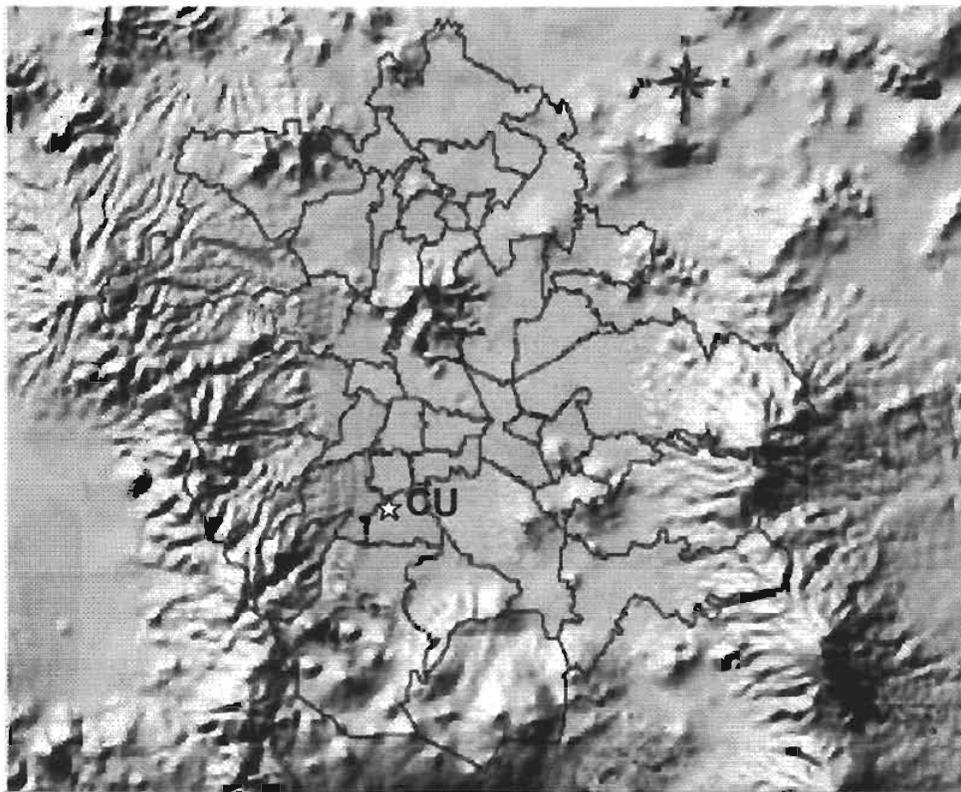


Figura 7. Sitio de muestreo: localizado al suroeste de la Ciudad de México, en el campus de ciudad universitaria (CU).

4.3 LIMPIEZA DE CRISTALERÍA Y MATERIAL DE ALMACENAJE

Para la limpieza de la cristalería y de las botellas de almacenaje se utiliza agua desionizada y el procedimiento es el siguiente:

- La cristalería se lava con detergente y se enjuaga con agua de la llave, en seguida se enjuaga varias veces con agua desionizada. Los envases de almacenaje sólo se enjuagan con agua desionizada.
- Llenar la cristalería y los envases con ácido nítrico al 20% V/V, taparlos y dejarlos remojando por 48 horas.
- Descartar el lixiviado y enjuagar meticulosamente con agua desionizada.
- Llenar con agua desionizada, tapar y lixiviar por 24 horas.
- Descartar el lixiviado y enjuagar meticulosamente con agua desionizada.
- Llenar con agua desionizada, tapar y almacenar.
- Enjuagar meticulosamente con agua desionizada antes del uso.
- Secar al aire ó en horno (temperatura baja para polietileno, aproximadamente 60 °C). No se recomienda secar el material volumétrico en el horno, es mejor secar al aire.

4.4 TRATAMIENTO DE LOS FILTROS PARA SU ANÁLISIS

La mayoría de las técnicas analíticas de análisis de elementos traza (incluyendo absorción atómica) está basada en la medición del analito en solución. Por lo tanto se requiere un procedimiento estándar para convertir muestras sólidas a muestras en solución. Los términos descomposición, destrucción, digestión, disolución y mineralización todos se refieren al mismo proceso. La preparación de muestras debe efectuarse como sigue:

- Las muestras sólidas ó líquidas deben permanecer en solución acuosa.
- Retener todos los analitos de interés en la solución a concentraciones detectables.
- No adicionar iones que interfieran.
- Ajustar la cantidad de sólidos y viscosidad de la muestra para un óptimo análisis.
- Destruir toda la materia orgánica. La materia orgánica puede formar compuestos con el analito, disminuyendo la cantidad disponible para el análisis.

SISTEMAS ABIERTOS	SISTEMAS CERRADOS
Placa de calentamiento	Bombas a presión
Baño de ultrasonido	Autoclave
Mufla	Microondas

Tabla 3: Técnicas usadas para la digestión de muestras.

Los sistemas de microondas usan energía de microondas para calentar las muestras. Compuestos como el agua y otros líquidos polares absorben la energía de microondas rápidamente. Las muestras se colocan dentro vasos transparentes para microondas con un líquido polar ó una solución iónica (usualmente un ácido), el sistema de microondas es sujeto a un rápido calentamiento y a una elevada presión, logrando que la muestra se digiera ó disuelva en un corto tiempo.

Ventajas y desventajas de los sistemas de microondas:

Ventajas

- Sencillo.
- Los elementos volátiles son retenidos.
- No hay contaminación externa.
- Altamente reproducible.
- Usado con todos los ácidos.
- Rápido (15-35 minutos).
- Se alcanzan temperaturas mayores a 200 °C y presiones mayores a 1 500 psi.
- Los ácidos no se evaporan.
- Muchas reacciones difíciles de suceder a presión atmosférica son aceleradas al someterse a microondas.
- No hay pérdidas de muestras.
- No requiere monitoreo durante el proceso de digestión, después de haber especificado el método de digestión (sección 4.4.2).
- Requiere bajos volúmenes de ácido (15 mL por vaso).
- El material de los vasos de digestión (cuarzo ó teflón) no aportan elementos traza a las muestras.
- No hay generación de vapores al ambiente.
- Altamente seguro.
- Se controla tanto la presión como la temperatura.

- Capacidad de correr de 1 a 14 muestras.
- Los vasos de digestión tienen una capacidad de 50 mL.

Desventajas

- Tamaño de muestra limitado a 1,5 g.

4.4.1 Equipo de digestión

El sistema de microondas de reacción acelerada, modelo MARS 5, está diseñado para trabajos en laboratorio usado en digestiones, disoluciones, hidrólisis ó secado de un amplio rango de materiales. Su propósito primario es la preparación de muestras para ser analizadas en absorción atómica, espectroscopia de plasma acoplado inductivamente y en cromatografía de líquidos y gases.



Figura 8. Sistema de microondas modelo MARS 5.

El sistema de microondas cuenta con las siguientes características:

- El poder de calentamiento de un microondas está dado por la fuente que las origina que es el magnetrón, este dispositivo, es la parte fundamental del equipo, si éste no funciona adecuadamente el equipo no calentará de forma uniforme. Es por esto que el equipo de microondas para laboratorio tiene la capacidad de medir esta eficiencia de calentamiento bajo patrones de control de calidad y desempeño del equipo y de esta forma asegurar que la recuperación de los analitos será siempre de un 100%.

- Posee un rotor ó tomamesa con 14 vasos de digestión HP-500, este tipo de vasos soportan una presión máxima de 350 psi y una temperatura máxima de 210^oC. Además cuentan con membranas de seguridad calibradas para romperse en caso de sobrepasar las condiciones máximas de presión y temperatura dentro del vaso.

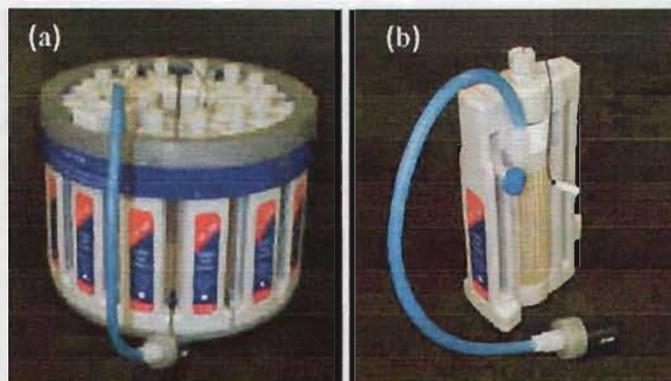


Figura 9. (a) La tomamesa tiene capacidad para 14 vasos de digestión. (b) El vaso control contiene los sensores de presión y temperatura.

- Cuenta con un sensor electrónico de presión (ESP-1 500 Plus) y con un sensor de temperatura de resonancia (RTP-300 Plus) los cuales monitorean y controlan las condiciones de presión y temperatura del vaso en el que se encuentren. El sensor de presión tiene una cobertura de medición de 0 hasta 1 500 psi, el sensor de temperatura tiene una cobertura de medición desde la temperatura ambiente hasta 300^oC.

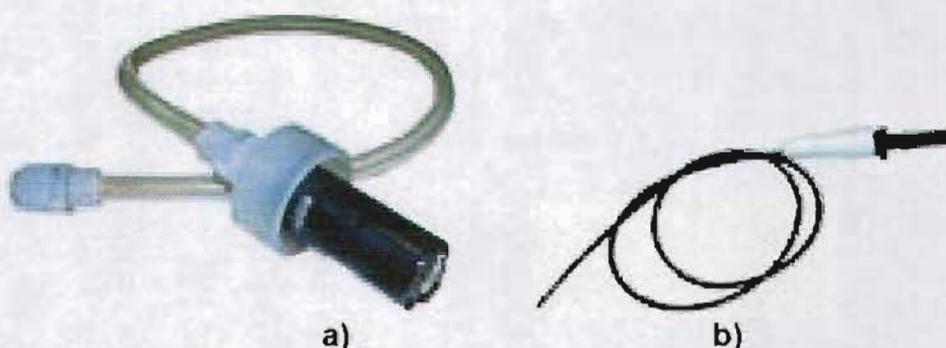


Figura 10. Los sensores de presión a) y de temperatura b) tienen la capacidad de ser calibrados bajo patrones de referencia certificados y de esta forma tener la seguridad que la reacción del proceso de digestión esta totalmente controlado.

- Posee un sistema extractor de gases de alto flujo, para que cuando se requieran hacer las lixivaciones, secados, concentraciones ó en su defecto, por seguridad del equipo en el caso

de una eventualidad de la ruptura de la membrana de seguridad con la que cuenta cada uno de los recipientes de reacción.

- Esta validado por organismos internacionales como la USEPA, ISO 9000, etc.

4.4.2 Técnica de digestión de muestras

Los filtros de aerosoles presentan el siguiente procedimiento para realizar su digestión:

- 1 En los vasos para digestión se colocan los filtros de aerosoles, se les adicionan 15 mL de HNO_3 3M, y se llevan a digestión.
- 2 En el método de digestión se deben especificar las siguientes condiciones:
 - a) Cuando son 14 vasos se utiliza la máxima potencia (1 200 Watts).
 - b) 30 minutos de rampa para que alcance 150°C .
 - c) 30 minutos de mantenimiento a 150°C .
 - d) 15 minutos de enfriamiento. Paso que el equipo realiza automáticamente.
- 3 Posteriormente las muestras son retiradas del carrusel y se colocan en la campana para su enfriamiento y la condensación de los vapores de HNO_3 .
- 4 Después del periodo de enfriamiento los vasos son despresurizados y se les retira el tapón que contiene la membrana.
- 5 La solución se transfiere a un matraz aforado de 25 mL, realizando varios enjuagues con agua desionizada.
- 6 La solución resultante se transfiere a botellas HDPF (polipropileno de alta densidad), para ser almacenadas.

Se tomaron varias medidas para minimizar la pérdida de metales traza durante el almacenamiento. Por ejemplo, la acidificación (pH menor a 2) de las muestras y blancos ha sido usada para evitar pérdidas de metales traza por adsorción en las paredes del recipiente y para mantener disueltos a los metales de interés (Sekaly *et al.*, 1999).

4.5 ANÁLISIS

La absorción atómica con atomización electrotrémica es usada particularmente cuando la cantidad de muestra es pequeña, cuando límites bajos de detección son requeridos y cuando la matriz es líquida y puede ser volatilizada, razones por las cuales la atomización electrotrémica ha sido empleada con éxito en el análisis de elementos traza en aerosoles.

Ventajas y desventajas de la atomización electrotrémica:

Ventajas

- Sensibilidad elevada. Se debe fundamentalmente a la alta eficacia del proceso de atomización (se atomiza la totalidad de la muestra).

Debido a la gran sensibilidad que se obtiene para muchos elementos, hay que tomar toda una serie de precauciones en cuanto a la pureza de los reactivos a emplear, incluida el agua.

- Volúmenes de muestra pequeños. Se pueden utilizar volúmenes comprendidos entre 20 y 1 000 μL . Esto es ventajoso cuando se dispone de muestras en pequeñas cantidades.
- Tratamiento de la muestra in situ. La destrucción de la materia orgánica, junto con la posibilidad de analizar directamente líquidos viscosos son ventajas importantes de este sistema de atomización.

Desventajas

- Baja reproducibilidad. La precisión de este método se encuentra normalmente en el intervalo del 5 al 10 %.
- El tiempo empleado para el análisis es mayor que por otros métodos.
- Interferencias. Son, posiblemente, uno de los mayores problemas que presenta la atomización electrotrémica.

4.5.1 Equipo de Absorción Atómica

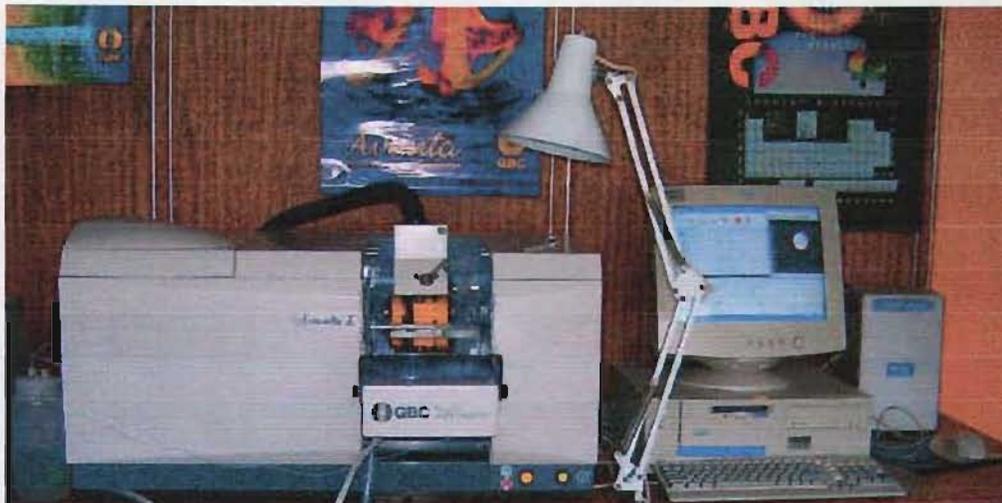


Figura 11. Espectrofotómetro de Absorción Atómica GBC, modelo Avanta Σ .

El Espectrofotómetro de Absorción Atómica, marca GBC, serie Avanta, modelo Σ , cuenta con las siguientes características:

- Torreta automática de 8 lámparas con selección y alineación automática de la lámpara y precalentamiento de la siguiente lámpara. Compatible con lámparas de cátodo hueco y superlámparas, incluye fuente de poder integrada al equipo para trabajar con superlámparas.



Figura 12. El espectrofotómetro cuenta con una torreta para 8 lámparas.

- Rejilla de difracción con rayado de 1 800 líneas/mm.
- Selección automática de longitud de onda óptima en el rango de 185 a 900 nm, slit (ancho espectral) continuamente ajustable desde 0,1 hasta 2,0 nm, con incrementos de 0,1 nm y colocación automática, altura reducida para todos los slits con horno de grafito.

- Corrector de fondo ultrapulsos para corregir señales rápidas de fondo hasta 2,5 unidades de absorción.
- Software de operación basado en Windows 98/NT.
- Calibración hasta con 10 estándares, utilizando corrección de curva por ajuste exacto, mínimos cuadrados, mínimos cuadrados lineal, adición de estándares ó intervalo entre estándares.
- Protocolos completos de control de calidad que incluya muestras check, sensibilidad y precisión mayor que 0,7 abs para 5 mg/L de cobre con una desviación estándar relativa menor a 0,5%.

Características del horno de grafito System 3000 utilizado para el análisis de los filtros:

- Fuente de poder (horno GF3000) con cabezal y automuestreador PAL 3000.



Figura 13. (a) Fuente de poder GF 3000. (b) Automuestreador PAL 3000.

- Cuenta con automuestreador con capacidad para 40 muestras, 10 estándares premezclados ó una solución stock para la preparación automática de hasta 10 estándares, contenedor para el blanco y 1 ó 2 modificadores químicos, volumen de inyección ajustable de 1 μL a 100 μL en incrementos de 1 μL .
- Alcanza temperaturas de hasta 3 000 $^{\circ}\text{C}$, programa de temperatura ilimitado de pasos para que en cada uno se seleccione la rampa tiempo sostenido, selección de gas, gráficas y lecturas.

- Opera con gas inerte (nitrógeno ó argón), sistema por agua para su enfriamiento. Trabaja alternativamente con ambos gases, calentamiento rápido de 2 000 °C/segundo.

4.5.2 Método de análisis

El método de análisis, usando el espectrofotómetro de absorción atómica de GBC, modelo Avanta Σ, es el siguiente:

- Antes de encender el equipo se conecta la lámpara para el metal que se va a analizar.
- Una vez encendido el equipo se alinea el cabezal del horno a la máxima absorbancia. Deben pasar por lo menos 20 minutos antes de iniciar el análisis para que el equipo se estabilice (calentamiento de las lámparas).
- Dependiendo del metal a analizar, en el programa del equipo, se especifica: la longitud de onda, el ancho de banda espectral (slit), la corriente de la lámpara, el volumen de muestra a analizar (20 µL), concentración y número de estándares de la curva de calibración, la temperatura y tiempo de cada etapa de la atomización.
- Alinear las lámparas (deuterio, lámpara de cátodo hueco ó superlámpara) hasta obtener la máxima energía.
- Alinear el brazo del automuestreador, indispensable para que la muestra sea inyectada correctamente dentro del tubo de grafito.
- Se aplica un background al equipo, para encontrar la energía óptima de la lámpara.
- La identificación de la muestra (etiqueta) debe estar dada de alta en el equipo. Al analizar la muestra el equipo le asignara su valor de concentración dependiendo de la etiqueta de la muestra.
- Las muestras se vierten en viales de 2 mL y se coloca en el automuestreador, al igual que el blanco (disolvente del analito) y la solución estándar para la curva de calibración.

- Una vez iniciado el análisis se realizan dos lecturas independientes para cada muestra y blanco.

4.5.3 CONTROL DE CALIDAD

Al iniciar el análisis por Absorción Atómica, de cualquier elemento, lo primero que se realizó fue su respectiva curva de calibración, la cual consta de un blanco de análisis (formado por los constituyentes básicos de la matriz de las muestras) y de los estándares de concentración conocida. Como una medida en el control de calidad, después de 10 muestras analizadas, el equipo realizó automáticamente una recalibración, que consiste en volver a determinar el blanco y uno de los estándares (generalmente el de concentración más baja), los valores obtenidos debían ser prácticamente iguales a los obtenidos en la curva, al inicio del análisis, en caso contrario se realizó una nueva curva de calibración.

Los blancos de análisis también permiten identificar la contaminación de las soluciones empleadas (HNO_3 , agua desionizada), debido a que son las mismas soluciones que se emplean en el tratamiento y acidificación de las muestras.

Como otro parámetro de calidad se determinaron 3 blancos de laboratorio por cada 10 muestras, los cuales consisten en filtros tomados directamente de su empaque y que presentan el mismo procedimiento que las muestras, es decir: se digieren, acidifican y analizan del mismo modo que las muestras. Los blancos de laboratorio permiten identificar interferencias propias de los filtros y posibles interferencias provenientes del ambiente ó a causa de la manipulación.

Para obtener la curva de calibración se empleó el método de estándar externo, usando estándares monoelementales certificados por el NIST (National Institute of Standards and Technology).

El laboratorio mantiene los siguientes registros:

- Los nombres de los analistas que ejecutaron los análisis y el encargado de control de calidad que verificó los análisis, y
- Las bitácoras manuscritas del equipo en los que se contengan los siguientes datos:

- a) Identificación de la muestra;
- b) Fecha del análisis;
- c) Procedimiento cronológico utilizado;
- d) Cantidad de muestra utilizada;
- e) Número de muestras de control de calidad analizadas;
- g) Evidencia de la aceptación ó rechazo de los resultados, y
- h) Además el laboratorio mantiene la información original reportada por los equipos en disquetes ó en otros respaldos de información.

Capítulo 5 RESULTADOS

Con el fin de lograr una mejor interpretación de los datos, la presentación de los datos es la siguiente:

- 1) Datos.
- 2) Estadística descriptiva.
- 3) Prueba de normalidad.
- 4) Diferencia entre grupos y relación entre variables.

En la primera sección de este capítulo se presentan los datos obtenidos en los dos periodos de muestreo. El primer periodo de muestreo se realizó de junio a julio del 2003, el segundo periodo de muestreo fue de agosto a octubre del 2003. A las muestras colectadas en el primer muestreo se les denominó húmedas, porque fueron colectadas durante el evento de lluvia; el segundo muestreo fue realizado cuando no ocurría el evento de lluvia, por lo que a las muestras se les denominó secas.

Posteriormente, la estadística descriptiva permitió sintetizar y resumir la información contenida en los datos, para poder apreciar la distribución, agrupamiento, dispersión ó la presencia de valores extremos.

Teniendo una idea general del comportamiento de los datos mediante la estadística descriptiva, se determinó la distribución de los datos. Cuestión importante porque al conocer distribución (normal ó no normal) de los datos se determina el tipo de prueba empleada (paramétrica ó no paramétrica).

Conociendo el tipo de distribución se puede determinar la relación entre las variables, en este análisis se determinó primero la relación que existe entre los dos muestreos para cada metal pesado. Con el fin de determinar si existe alguna variación en la concentración de metales entre los dos periodos de muestreo. Por último se determinó la relación entre metales pesados, lo que permite evaluar el posible origen de los metales en los aerosoles.

5.1 DATOS

Muestra	Fe (ng/m ³)	V (ng/m ³)	Al (ng/m ³)	Pb (ng/m ³)	Cd (ng/m ³)
PMAE-1	668,084	24,866	505,318	61,976	1,622
PMAE-2	103,616	14,443	1 275,172	10,137	1,558
PMAE-3	756,585	17,542	946,043	19,600	3,746
PMAE-4	215,556	3,966	1 399,091	5,212	0,080
PMAE-5	205,470	112,253	583,921	21,783	1,841
PMAE-6	66,275	19,889	1 441,644	10,863	0,336
PMAE-7	135,071	43,622	2 777,579	25,181	1,566
PMAE-8	218,981	3,538	178,827	7,315	0,511
PMAE-9	180,357	14,365	375,805	122,278	5,010
PMAE-10	647,659	14,101	409,194	26,417	2,008
PMAE11	59,460	3,096	73,181	2,380	0,815
PMAE-12	173,316	8,449	381,293	19,002	2,412
PMAE-13	226,547	13,173	2 386,937	175,823	1,702
PMAE-14	85,358	32,883	974,813	135,007	3,586
PMAE15	318,790	10,153	638,425	210,006	5,674
PMAE-16	237,294	12,786	3 115,289	23,199	0,834
PMAE-17	230,047	5,729	269,285	8,835	0,267
PMAE-18	177,656	14,305	2 429,124	54,255	4,917
PMAE-19	144,676	7,757	283,720	19,454	1,671
PMAE-20	74,556	5,430	109,080	9,829	0,327
PMAE-21	210,216	12,648	1 045,209	123,284	1,095
PMAE-22	114,412	9,825	446,608	50,908	2,895
PMAE-23	100,317	4,321	282,763	8,981	0,284
PMAE-24	83,211	10,134	846,196	17,838	4,233
PMAE-25	479,846	12,882	1 158,493	39,467	1,506
PMAE-26	197,528	2,309	569,913	5,450	0,145
PMAE-27	416,272	10,190	936,043	103,567	1,410
PMAE-28	507,068	14,006	568,082	48,300	1,253
PMAE-29	322,904	48,148	1 239,341	10,503	0,346

Tabla 4a: Concentración de metales del primer muestreo de aerosoles.

PMAE Primer Muestreo de Aerosoles.

Periodo: Junio a julio del 2003.

Muestra	Fe (ng/m ³)	V (ng/m ³)	Al (ng/m ³)	Pb (ng/m ³)	Cd (ng/m ³)
SMAE-1	1 626,695	2,643	2 410,485	25,365	0,373
SMAE-2	1 006,342	11,458	612,300	81,974	2,148
SMAE-3	2 434,026	7,627	1 007,208	96,859	3,875
SMAE-4	760,456	35,613	2 900,734	155,525	12,452
SMAE-5	19,678	11,827	71,617	88,871	5,465
SMAE-6	11 081,320	138,459	13 219,053	236,102	3,378
SMAE-7	744,158	1,217	1 179,275	13,481	0,472
SMAE-8	4 279,161	8,275	1 943,229	35,159	8,408
SMAE-9	446,018	4,508	993,725	25,952	1,583
SMAE-10	347,688	4,419	670,588	12,951	0,479
SMAE-11	164,696	16,756	702,926	105,370	5,003
SMAE-12	2 602,977	14,910	2 354,094	190,249	4,734
SMAE-13	1 326,921	21,894	1 296,530	76,008	5,509
SMAE-14	1 873,178	8,898	1 373,926	330,499	8,474
SMAE-15	2 565,138	32,302	2 126,340	188,579	10,939
SMAE-16	246,189	4,747	476,523	19,293	0,257
SMAE-17	355,105	5,566	811,180	12,699	0,787
SMAE-18	534,209	13,136	978,865	45,370	0,804
SMAE-19	211,173	4,244	874,672	104,252	3,752
SMAE-20	756,093	3,670	1 794,947	37,368	1,434
SMAE-21	1 647,377	11,151	1 251,620	84,977	2,991
SMAE-22	487,122	2,184	856,686	50,367	0,872
SMAE-23	308,673	3,835	666,547	6,612	0,614
SMAE-24	209,245	3,345	900,644	85,995	3,869
SMAE-25	297,505	1,890	497,173	8,199	0,325
SMAE-26	337,220	1,789	805,484	5,577	0,219
SMAE-27	476,742	9,198	634,507	19,376	0,462
SMAE-28	319,519	3,666	460,623	10,576	0,130
SMAE-29	1 212,014	2,290	714,552	30,385	1,041

Tabla 4b: Concentración de metales del segundo muestreo de aerosoles.

SMAE Segundo Muestreo de Aerosoles.

Periodo: Agosto a octubre del 2003.

5.2 ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA

5.2.1 Histogramas

Una representación muy útil de los datos es el histograma. En el histograma los datos son agrupados en intervalos de la misma longitud, cada uno de los cuales se representa mediante un rectángulo, con una altura proporcional a la frecuencia de los datos. Cada intervalo puede ser representado por su valor medio, conocido como centro de clase.

En la figura 14a y 14b se presentan los histogramas de frecuencia de los cinco metales analizados, en ambos muestreos, junto con su correspondiente media y desviación estándar. En todos los histogramas puede apreciarse que los datos se agrupan a la izquierda de la media, presentando una asimetría positiva. Considerando que una variable sigue una distribución normal, cuando ésta es simétrica, podemos suponer que los datos no siguen una distribución normal.

En los histogramas también se observa una gran dispersión de datos, principalmente en la cola derecha (valores de concentración superiores a la media). En los cinco metales analizados (vanadio, aluminio, plomo, cadmio y fierro) la dispersión es tal que se encuentran intervalos sin valores representados, provocando que la desviación estándar tenga valores relativamente altos.

Histogramas

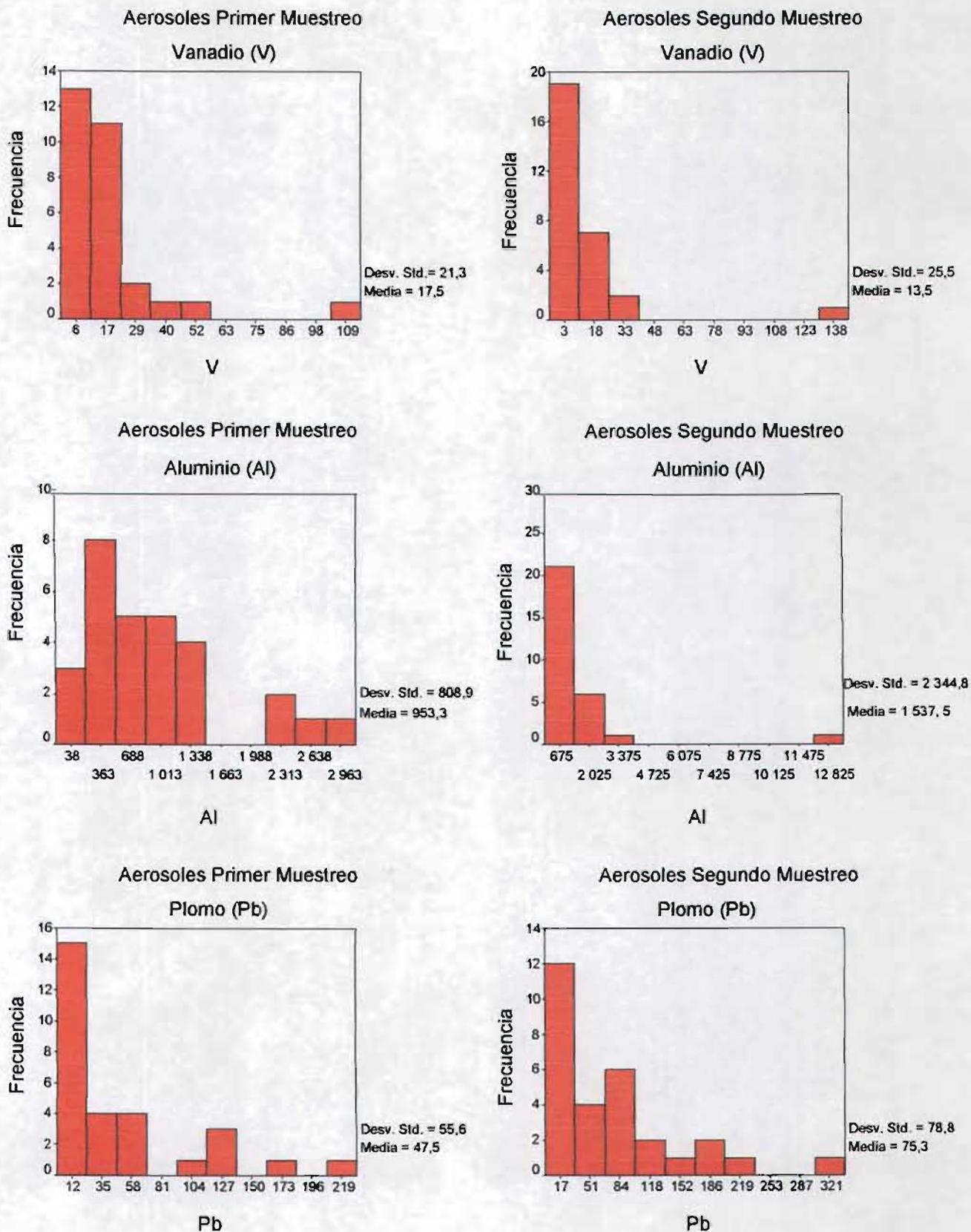


Figura 14a. Histogramas de frecuencia de vanadio, aluminio y plomo.

Histogramas

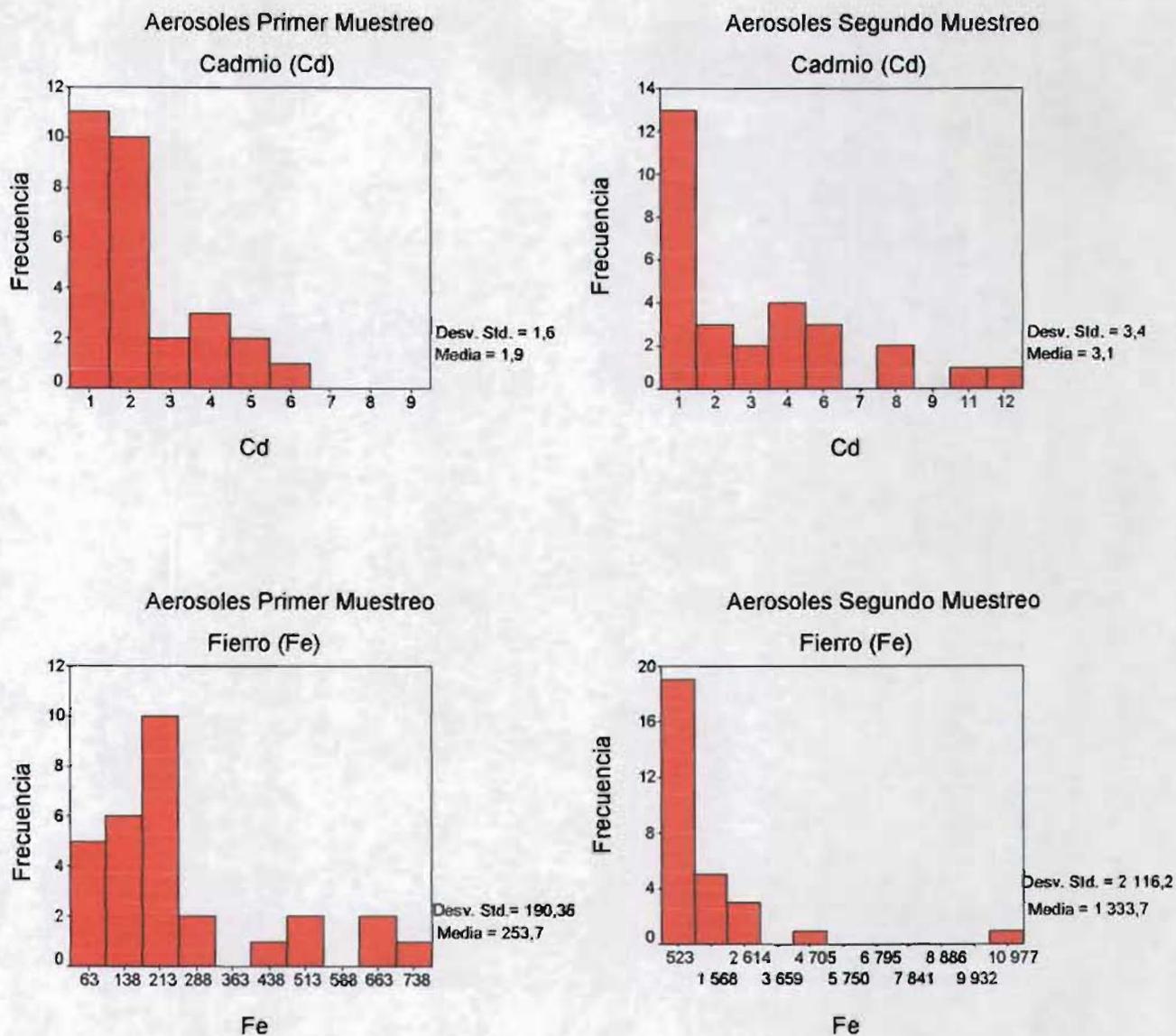


Figura 14b. Histogramas de frecuencia de cadmio y fierro.

5.2.2 Valores estadísticos

Para precisar la información proporcionada por los histogramas se calcularon una serie de estadísticos que permitan analizar tanto la tendencia central como la dispersión de los valores de la concentración de metales pesados, los valores se presentan en la tabla 5.

Como se observó en los histogramas, los datos se encuentran muy dispersos, como también lo indica la desviación estándar y el rango. La diferencia relativamente grande que hay entre la media y la mediana confirma que los datos no se concentran alrededor de la media en cantidades iguales, lo que se refleja en asimetría. En casi todos los metales (aluminio, plomo, cadmio y hierro) los valores de la media (promedio) y la mediana son mayores en el segundo muestreo (secas) que en el primero (húmedas), haciendo suponer concentraciones más altas en el segundo muestreo (secas). Para observar mejor las diferencias entre los promedios de ambos muestreos se graficaron los promedios de concentración de los metales pesados analizados.

Aerosoles		Media (ng/m ³)	Mediana (ng/m ³)	Desv. Std. (ng/m ³)	Mínimo (ng/m ³)	Máximo (ng/m ³)	Rango (ng/m ³)
Vanadio	PMAE	17,476	12,786	21,303	2,309	112,253	109,944
	SMAE	13,501	5,566	25,514	1,217	138,459	137,241
Aluminio	PMAE	953,324	638,425	808,860	73,181	3 115,289	3 042,108
	SMAE	1 537,450	900,644	2 344,835	71,617	13 219, 053	13, 147,436
Plomo	PMAE	47,478	21,783	55,583	2,380	210,006	207, 626
	SMAE	75,310	45,370	78,782	5,577	330,499	324,922
Cadmio	PMAE	1,850	1,558	1,539	0,080	5,674	5,594
	SMAE	3,133	1,583	3,372	0,130	12,452	12,323
Hierro	PMAE	253,694	205,470	190,262	59,460	756,585	697,125
	SMAE	1 333,677	534,209	2 116,192	19,678	11 081, 320	11 061,642

Tabla 5: Datos cuantitativos. Medidas de tendencia central y de dispersión.

PMAE Primer Muestreo de Aerosoles.

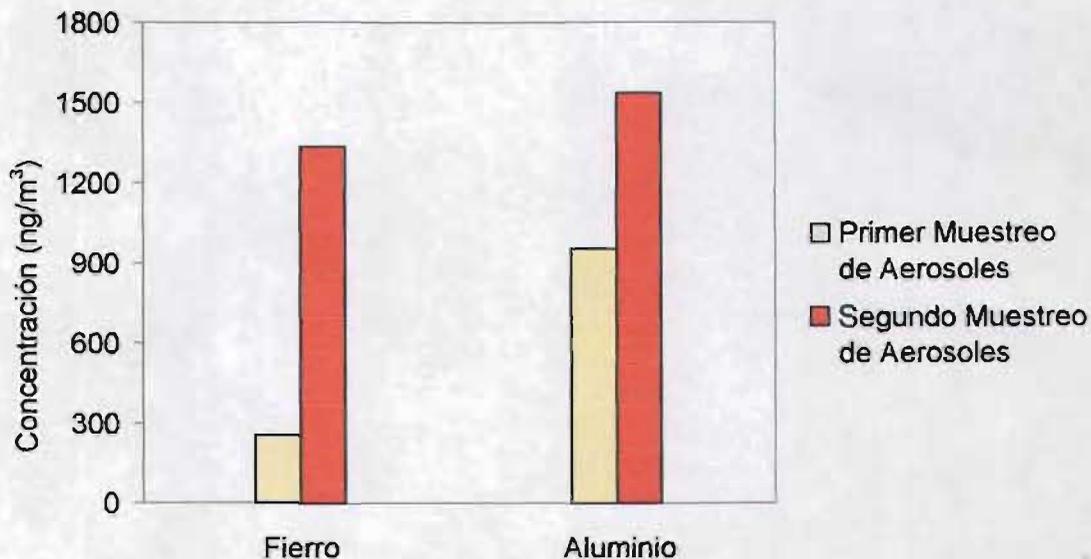
SMAE Segundo Muestreo de Aerosoles.

5.2.3 Promedios de concentración

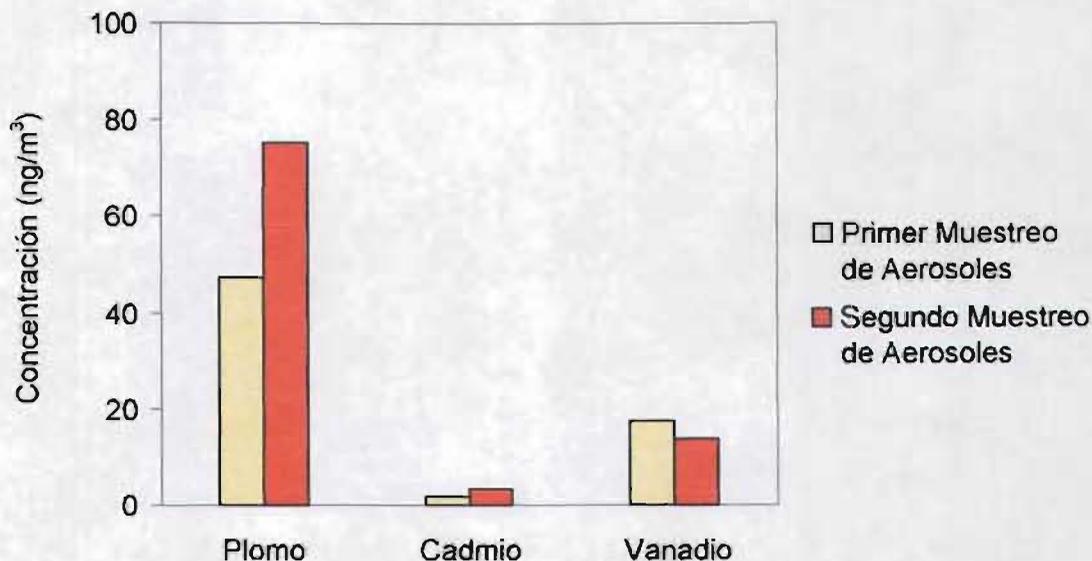
En la figura 15a y 15b se muestran los promedios de concentraciones de ambos muestreos. Se presentan dos gráficas porque las concentraciones de hierro y aluminio presentan valores muy altos comparados con los demás metales, lo que impide observar el comportamiento de cada metal.

Para casi todos los metales, excepto vanadio (gráfica 15b), la concentración promedio más alta se presenta en segundo muestreo (secas). Sin embargo, debido a la dispersión de datos, es necesario saber si el valor de la media representa de forma significativa a los datos.

Concentraciones promedio



(15a)



(15b)

Figura 15. Concentraciones promedio de metales del primer y segundo muestreo. En la gráfica 15a se muestra los metales con más altas concentraciones y en la gráfica 15b los metales de menor concentración.

5.2.4 Grafico de cajas

El gráfico de cajas consiste en un rectángulo, que es la "caja" y unas prolongaciones verticales, que son los "bigotes". El ancho de la caja no tiene significado alguno, pero la altura nos proporciona el recorrido intercuartil (del tercer al primer cuartil). El primer cuartil es aquel valor que deja por debajo al 25% de las muestras. El tercer cuartil es el que deja por debajo al 75% de las muestras. Por tanto, entre ambos cuartiles está situado el 50% de las muestras. Se concluye que la altura de la caja nos dice en que rango (rango intercuartílico) se encuentra el 50% de los individuos. El bigote superior es una prolongación de la caja que termina en el valor absoluto que sea igual ó inferior al tercer cuartil más 1,5 veces el rango intercuartílico, el bigote inferior termina en el valor absoluto que sea igual ó superior al primer cuartil menos 1,5 veces el rango intercuartílico. A partir del extremo de la caja, se marca con una o a los sujetos entre 1,5 y 3 rangos intercuartílicos y con un * a los sujetos que están a más de 3 rangos intercuartílicos, en general, a los valores que quedan más allá de los extremos de los bigotes se consideran como observaciones raras. Por último la línea horizontal que está dentro de la caja es la mediana.

Los diagramas de cajas para cada metal se presentan en la figura 16. Este gráfico es muy útil para comparar la diferencia entre grupos, por lo que se representaron en la misma gráfica ambos grupos (primer y segundo muestreo) para cada metal.

En todos los diagramas de cajas, excepto en el primer muestreo de vanadio, la mediana se encuentra cerca del primer cuartil, confirmando que la dispersión de datos es mayor en los valores de concentración más alta, presentándose valores extraños en la mayoría de los metales. En el primer muestreo de cadmio y primer muestreo de fierro, la mediana se encuentra prácticamente a la mitad de la caja, lo que indica una distribución simétrica, también se puede observar en su correspondientes histograma, sin embargo la presencia de valores extraños de más de 1,5 rangos intercuartílicos, marcados con un o, provocan una ligera asimetría positiva.

Para determinar diferencias entre grupos, se puede analizar la mediana, como medida de tendencia central, la cual indica diferencias entre muestreos, para el vanadio, aluminio, plomo y fierro. Únicamente el cadmio presenta una mediana similar en ambos muestreos, lo que hace suponer que no hay diferencia entre muestreos.

Las medianas de los diagramas de cajas también indican que el vanadio presenta valores más altos en el primer muestreo; el aluminio, plomo y fierro presentan una mediana más alta en el segundo muestreo, indicando que el primer muestreo presenta valores de concentración más alto, mientras

que el cadmio tiene una mediana muy similar en ambos muestreos.

Los valores extremos pueden alterar las medidas numéricas para resumir ó analizar los datos, por lo que se hizo el análisis con ellos y sin ellos. Al no presentar diferencia se decidió incluir todos los datos.

Gráficos de cajas

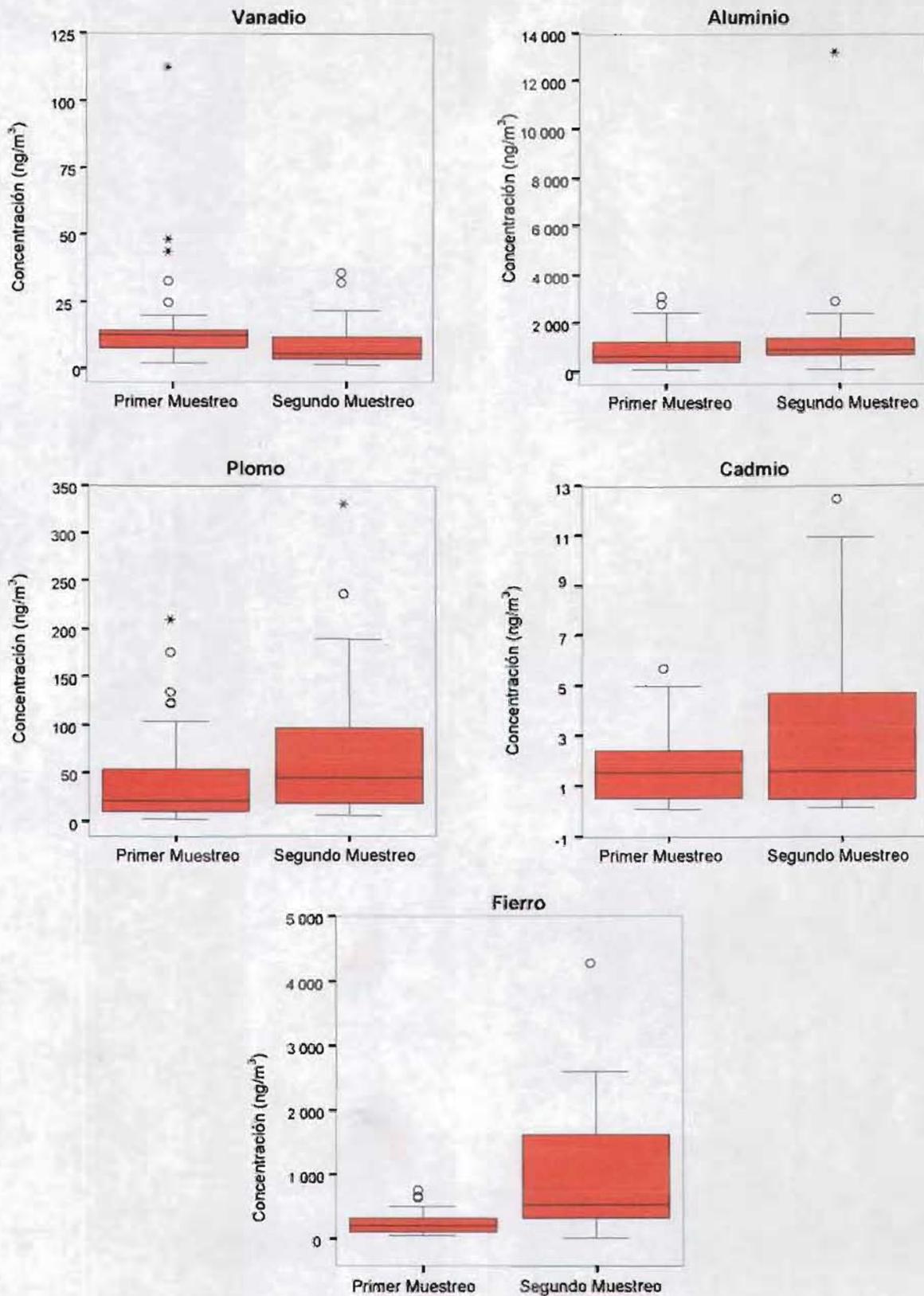


Figura 16. Gráficos de caja de la concentración de metales en el primer y segundo muestreo.

5.3 PRUEBAS DE NORMALIDAD

Existen diversas pruebas para comprobar si los valores de una variable siguen ó no la distribución normal. Pero estas pruebas se deben interpretar con cautela, siempre tomando en cuenta el número de individuos para los que tenemos datos sobre esa variable. Si el número de individuos de nuestra base de datos es muy grande (mayor a 30), bastará una pequeña desviación de la normalidad para que la prueba arroje un resultado significativo y se rechace la normalidad. Por el contrario, cuando hay pocos datos (menos de 30), casi nunca se dispondrá de evidencia para rechazar la normalidad y las pruebas no serán significativas, a pesar de que existan desviaciones muy grandes de la normalidad. Es decir, son pruebas que se dejan influir mucho por el tamaño de muestra. Por este motivo, para analizar los datos se realizó la prueba de Shapiro-Wilk (Serret, 1995) y además se interpretaron los histogramas.

La prueba de Shapiro-Wilk es una prueba de hipótesis y da como resultado un valor llamado parámetro w (ver apéndice B). Para esta prueba la hipótesis nula (hipótesis que se supondrán ciertas de antemano y se querrá comprobar si los datos la rechazan) es la normalidad. Por tanto, se rechaza el carácter de población normal cuando el parámetro w tiene un valor menor en relación con una población tipo normal que se encuentra tabulada (W_c), es decir, si el parámetro w es menor al valor tabulado, W_c , se rechaza la hipótesis nula y se puede asumir que tanto la muestra como la población no se distribuyen de forma normal. En caso contrario (w mayor a W_c), se puede asumir que la muestra procede de una población que se distribuye según una normal.

En la tabla 6 se proporcionan los resultados de la prueba de Shapiro-Wilk. En ella se indica el parámetro w . Como ya se mencionó, si el valor de w obtenido es menor que el valor tabulado (W_c) se rechaza la normalidad de la muestra y de la población. De la tabla B del apéndice C se obtiene un valor W_c de 0,926 para un nivel de confianza de 0,05 y un tamaño de muestra (N) igual a 29. Para los cinco metales y para ambos muestreos el parámetro w es menor a W_c (0,926), por lo tanto se rechaza la normalidad de la muestra y de la población. No obstante, el teorema del Límite central (Martínez *et al.*, 2001) indica que cuando el tamaño de muestra es grande, entre 30 y 60 individuos, la distribución, calculada a partir de muestras tomadas de una población, estará distribuida aproximadamente en forma normal. Debido a que el tamaño de las muestras es muy cercano a 30, se interpretarán los procedimientos gráficos para saber si la variable se comporta aproximadamente en forma normal.

En las figuras 14a y 14b se presentan los histogramas. Los histogramas de la variable concentración, en todos los metales y en ambos muestreos, indican cierto apartamiento de la normalidad. Lo cual es corroborado, si analizamos, por ejemplo, el histograma de vanadio para el primer muestreo. En el

leemos una media (\bar{X}) de 17,5 y su desviación estándar (σ) de 21,3, considerando estos valores, la cola de distribución que queda a la derecha de la media es mucho más larga, desde 17,5 hasta 60,1 ($\bar{X} \pm 2\sigma$), que la de la izquierda (desde 0 a 17,5). El histograma resulta asimétrico y por lo tanto no podrá asumirse la distribución normal. El mismo comportamiento se observa en los histogramas de los demás metales en ambos muestreos.

En resumen, los histogramas y la prueba de normalidad nos dicen que la variable no tiene un comportamiento normal, además no se cuenta con el número suficiente de muestras (≥ 30) para considerar siquiera que la distribución es aproximadamente normal.

Aerosoles		Parámetro w (Adimensional)
Vanadio	PMAE	0,574
	SMAE	0,428
Aluminio	PMAE	0,813
	SMAE	0,414
Plomo	PMAE	0,727
	SMAE	0,779
Cadmio	PMAE	0,842
	SMAE	0,789
Fierro	PMAE	0,799
	SMAE	0,533

Tabla 6: Prueba de Shapiro-Wilk.
 PMAE Primer Muestreo de Aerosoles.
 SMAE Segundo Muestreo de Aerosoles.

5.4 DIFERENCIAS ENTRE GRUPOS

Al no poder asumir una distribución normal de la variable analizada y por tener menos de treinta observaciones en ambos muestreos, se usarán pruebas no paramétricas. La ventaja es que al no utilizar parámetros se puede emplear sin ninguna condición de aplicación.

Suele ser un criterio básico de diferencia entre grupos el dilucidar si dos ó más grupos tienen una media significativamente distinta. El procedimiento de la U de Mann-Whitney es una prueba no paramétrica que nos permite comparar las medias de dos grupos independientes. En esta prueba se calculan dos cantidades (W y U) que deben llevar al mismo resultado. Se presentan ambas cantidades para evitar un error en la interpretación de los datos.

La prueba de Mann-Whitney consiste en ordenar de menos a más los valores de la variable (concentración de metales en aerosoles) como si fuese un solo grupo en vez de dos (ver apéndice B). Posteriormente se asignan rangos, es decir, hay que darle a cada sujeto el valor de su número de orden: un 1 al que tenga el valor más bajo, un 2 al siguiente, etc. Después se suman los números de orden de cada grupo (primer y segundo muestreo), obteniendo dos valores llamados W de Wilcoxon, al dividir los valores W entre el número de individuos de cada grupo se obtienen los rangos medios. Los valores de la W de Wilcoxon y los rangos medios se presentan en la tabla 7.

Aerosoles		Rango medio (Adimensional)	W de Wicolxon (Adimensional)
Vanadio	PMAE	34,59	1 003,00
	SMAE	24,41	708,00
Aluminio	PMAE	25,90	751,00
	SMAE	33,10	960,00
Plomo	PMAE	25,83	749,00
	SMAE	33,17	962,00
Cadmio	PMAE	27,55	799,00
	SMAE	31,45	912,00
Fierro	PMAE	19,93	578,00
	SMAE	39,07	1 133,00

Tabla 7: Tabla de rangos para calcular la U de Mann-Whitney.

PMAE Primer Muestreo de Aerosoles.

SMAE Segundo Muestreo de Aerosoles.

Los rangos medios dan una idea de la magnitud de la diferencia entre la concentración de metales pesados del primer y segundo muestreo. Se interpreta como el puesto ó número de orden que ocupa por término medio cada muestreo en cuanto a la concentración de cada metal. Por ejemplo, el primer y segundo muestreo de vanadio tienen 29 muestras cada uno, al ser ordenados de menos a más como si fuera un sólo muestreo en vez de dos y al asignarles sus correspondientes números de orden, el número de orden tiene que comprender del 1 al 58 (29 x 2), por lo tanto al interpretar el rango medio del primer muestreo se entiende que las concentraciones de vanadio en aerosoles del primer muestreo están por término medio (ver tabla 7) en el puesto 34 de entre 1 y 58. La concentración de vanadio en el segundo muestreo está por término medio en el puesto 24 de entre 1 y el 58. Para que no hubieran diferencias entre el primer y segundo muestreo los rangos medios tendrían que valer 29, es decir el puesto que está a la mitad de entre 1 y 58. El cadmio es el metal que presenta valores de rangos medios muy cercanos a 29, sin embargo la interpretación de los rangos medios es muy relativa; para evitar cometer algún error en la interpretación de los datos se determinó la cantidad U (Tabla 9), se puede obtener este valor para cada grupo ó muestreo pero como se verá esto no es necesario.

La cantidad U equivale al resultado de ir comparando cada individuo de un grupo con cada individuo del otro y llevar la cuenta del número de veces que un grupo presenta un valor superior al otro. Como hay 29 concentraciones de metales en el primer muestreo y 29 en el segundo, para cada metal habrá 841 comparaciones posibles (29x29=841). Por lo que al interpretar los resultados de la tabla 9 (U de Mann-Whitney) podemos decir: en el caso del vanadio, de las 841 comparaciones posibles, las concentraciones en el primer muestreo superaron en 273 ocasiones a las concentraciones del segundo muestreo, de lo que se deduce que las concentraciones del segundo muestreo superan en 568 ocasiones (841-273=568) a las del primero, lo cual complementa las 841 comparaciones posibles. Al ser las cantidades U parte de un total de observaciones, podemos presentar a los resultados en porcentajes: al comparar los dos muestreos, las concentraciones de vanadio del primer muestreo (húmedas) presentaron una concentración más alta a la del segundo (secas) en un 32%; el aluminio, plomo, cadmio, fierro en un 38, 37, 43 y 17 % respectivamente. En forma más concreta los resultados se presentan en la tabla siguiente:

	Vanadio (%)	Aluminio (%)	Plomo (%)	Cadmio (%)	Fierro (%)
Primer Muestreo (húmedas)	32	38	37	43	17
Segundo Muestreo (secas)	68	62	63	57	83

Tabla 8: Comparación entre variables (Primer y segundo muestreo). Porcentaje en el que un muestreo supera al otro al comparar los valores de concentración.

Si recordamos que nuestro objetivo es comparar las medias de dos grupos independientes, es decir saber si las medias son iguales ó muy parecidas. La hipótesis nula sería que no existen diferencias entre ambos muestreos. Para aceptar ó rechazar dicha hipótesis se calculó el valor de z, el cual se presenta en la tabla 9, el valor de z calculado se compara con la tabla de la distribución normal. En la tabla de distribución normal (Tabla C del apéndice C) para ser significativo a un 5% a dos colas (área más allá de z igual a 0,025) se requiere un valor de z de 1,96. Por lo tanto, cuando el valor calculado en valor absoluto es mayor a 1,96, existen evidencias en los datos que permiten rechazar la hipótesis nula y se dirá que existen diferencias significativas entre el primer y segundo muestreo.

	Vanadio	Aluminio	Plomo	Cadmio	Fierro
U de Mann-Whitney	273,00	316,00	314,00	364,00	143,00
z	-2,294	-1,625	-1,656	-0,879	-4,315

Tabla 9: U de Mann-Whitney.
z Estadístico de contraste.
Tanto el valor de U como z son adimensionales.

En el caso del vanadio y fierro, los valores de z que se han calculado, en valor absoluto (2,294 para vanadio y 4,315 para fierro), son mayores al valor tabulado (1,96), por lo tanto, existen evidencias en estos datos que permiten rechazar la hipótesis nula y se dirá que existen diferencias significativas ente los dos muestreos de vanadio y fierro, siendo el segundo muestreo (secas) el que presenta valores de concentración más altos, en un porcentaje mayor (Tabla 7), a los del primero.

En resumen, la prueba de Mann Whitney proporciona la siguiente información: existen diferencias significativas entre el primer y segundo muestreo de vanadio y fierro (siendo el segundo muestreo el que presenta concentraciones más altas). En el caso del aluminio, plomo y cadmio no existen diferencias entre los dos muestreos.

5.5 CORRELACIÓN ENTRE VARIABLES

La correlación es el procedimiento estadístico para estudiar la existencia de una asociación entre dos variables (concentración de metales pesados) cuantitativas. Para medir ó cuantificar el grado de asociación entre las variables se debe calcular el coeficiente de correlación correspondiente.

El coeficiente de correlación de Spearman es un estimador no paramétrico que se utiliza en aquellos casos donde las variables examinadas no cumplen necesariamente criterios de normalidad. Como sucede con el método de Mann-Whitney, se basa en la sustitución de los valores originales de las dos variables por sus números de orden.

Esté método no estima específicamente una asociación lineal entre las variables, sino una asociación en general. Otra ventaja es que no distingue la variable dependiente de la independiente.

El coeficiente de correlación de Spearman mide el grado de asociación (no sólo lineal) entre las variables medidas (metales pesados) en escala de intervalo ó de razón, tomando valores entre -1 y 1 . Cuando el coeficiente este próximo a 1 (en valor absoluto) indica que las variables (concentración entre metales) están intensamente relacionadas, es decir, varían casi al unísono. Pero cuando está próximo a 0 indica que no existe asociación entre las variables. El coeficiente en términos de magnitud (en valor absoluto) es interpretado de la forma siguiente: el grado de asociación es débil si adquiere valores menores a $0,3$, es moderada con valores entre $0,3$ y $0,7$ e intensa con valores mayores a $0,7$.

Se planteó la hipótesis nula: no hay asociación entre los metales ($\rho=0$). El estadístico de contraste (significación bilateral) se construye a partir del coeficiente de correlación y el tamaño de la muestra, este valor se presenta en la tabla 10. Si el valor calculado es menor a un nivel de significación de $0,05$, se rechaza la hipótesis nula al nivel de significación de $0,05$ y se afirma que hay asociación entre los metales analizados.

La matriz de relación entre metales pesados se presenta en la tabla 10. En ella se encuentran el coeficiente de correlación (ρ) de Spearman y el estadístico de contraste (sig). La matriz de relaciones es una matriz simétrica respecto a la diagonal principal, la diagonal indica la relación de la variable consigo misma, por lo que basta analizar los elementos por encima o por debajo de esta. La asociación entre el plomo y el cadmio ($0,783$) es la máxima entre todas las asociación posibles (a un grado intenso), a un grado moderado de asociación se encuentran el vanadio con cadmio ($0,519$),

vanadio con plomo (0,492), aluminio con fierro (0,437), aluminio con plomo (0,384), fierro con plomo (0,364) y vanadio con aluminio (0,346).

Para determinar si dichas asociaciones son estadísticamente significativas, se contrastó la hipótesis nula antes mencionada. Como el valor asociado al estadístico de contraste es menor que 0,05 (en la tabla 10 estos valores se presentan con un asterisco) en las asociaciones mencionadas en el párrafo anterior, por lo tanto, al nivel de significación de 0,05, se puede rechazar la hipótesis nula. Concluyendo que son significativas las relaciones entre el plomo con cadmio, vanadio con cadmio, vanadio con plomo, aluminio con fierro, aluminio con plomo, fierro con plomo y vanadio con aluminio.

Matriz de correlaciones

		Vanadio	Aluminio	Plomo	Cadmio	Fierro
Vanadio	Coefficiente ρ	1,000	0,346*	0,492*	0,519*	0,037
	Sig. (bilateral)	-	0,008	0,000	0,000	0,783
Aluminio	Coefficiente ρ	0,346*	1,000	0,384*	0,274	0,437*
	Sig. (bilateral)	0,008	-	0,003	0,038	0,001
Plomo	Coefficiente ρ	0,492*	0,384*	1,000	0,783*	0,364*
	Sig. (bilateral)	0,000	0,003	-	0,000	0,005
Cadmio	Coefficiente ρ	0,519*	0,274	0,783*	1,000	0,204
	Sig. (bilateral)	0,000	0,038	0,000	-	0,125
Fierro	Coefficiente ρ	0,037	0,437*	0,364*	0,204	1,000
	Sig. (bilateral)	0,783	0,001	0,005	0,125	-

Tabla 10: Matriz de correlaciones: coeficiente ρ de Spearman y significación estadística.

* La correlación es significativa al nivel de 0,05.

Significación (Sig.) Estadístico de contraste.

Capítulo 6

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los diagramas de concentración promedio de metales pesados (Figura 15a y 15b) indican que la concentración promedio más alta se presenta en el segundo muestreo del fierro, aluminio, plomo y cadmio; sólo el vanadio presenta una concentración promedio más alta en el primer muestreo. Conclusiones a las que también se llegó al analizar las medianas de los diagramas de cajas. Sin embargo, las pruebas de normalidad indican que los datos no siguen una distribución normal, por lo que las medidas de tendencia central no pueden ser usadas para interpretar los datos; en consecuencia, la diferencias entre los dos grupos (húmedas y secas) fueron determinadas con la prueba de Mann-Whitney (prueba no paramétrica).

La prueba de Mann-Whitney dio los siguientes resultados:

- Las muestras de aluminio, plomo y cadmio no presentaron diferencias significativas entre el muestreo realizado con el evento de lluvia (primer muestreo) y el que se realizó cuando no llovía (segundo muestreo). Indicando que las concentraciones de aluminio, plomo y cadmio presentes en los aerosoles no se ven afectadas por los eventos de lluvia.
- El vanadio y fierro presentaron diferencias entre los dos muestreos, siendo el segundo muestreo el que presentó valores de concentración más altos.

En base a estudios previos y con los resultados del método de Mann-Whitney se pueden hacer las primeras suposiciones:

Las concentraciones de vanadio y fierro son menores cuando se muestrea en el evento de lluvia debido a que el vanadio y el fierro son rápidamente disueltos en el agua de lluvia (Roy *et al.*, 2001), depositándolos en la superficie del agua y de la Tierra, disminuyendo la cantidad de estos metal en la atmósfera.

Las concentraciones de aluminio, plomo y cadmio no variaron en los dos muestreos probablemente debido a que se encuentran presentes, principalmente, en la fracción fina (aerosoles con diámetro menor a 2,5 μm) de los aerosoles (Kim *et al.*, 2000), la cual por su tamaño no puede ser depositada fácilmente por la lluvia (Mugica *et al.*, 2002).

La correlación, mediante el método de Spearman, permitió estudiar la existencia de una asociación entre la concentración de metales, también permitiendo medir el grado de dicha asociación, concluyendo lo siguiente:

- Hay una relación intensa entre el plomo y el cadmio, a un grado moderado de asociación se encuentran el vanadio con cadmio, vanadio con plomo, aluminio con fierro, aluminio con

plomo, fierro con plomo y vanadio con aluminio.

Los resultados de la relación entre metales permiten hacer las siguientes suposiciones:

Debido a que la presencia de cadmio y plomo en el aire se debe principalmente a procesos antropogénicos y a que se encontró una relación entre ellos, se podría suponer que provienen de la misma fuente, la que según estudios previos son las emisiones industriales (Sun *et al.*, 2004). El cadmio y plomo también se encuentran presentes en emisiones de gasolina y diesel (Wang *et al.*, 2005), pero en cantidades relativamente bajas (comparadas con fuentes industriales).

Otro elemento que se debe principalmente a emisiones antropogénicas es el vanadio. Debido a que el vanadio está presente, principalmente en combustibles (Sun *et al.*, 2004) y a que los procesos de combustión son particularmente ineficientes en el Valle de México (INEGI, 2004), las emisiones combustibles son la principal fuente de emisión del vanadio. Sin embargo, por la relación que tiene el vanadio con el plomo y cadmio, las emisiones industriales también contribuyen a la presencia de vanadio en la atmósfera.

Los elementos como fierro y aluminio presentan valores relativamente altos, comparados con los demás metales. Teniendo en cuenta que estos metales son los más abundantes de la corteza terrestre y considerando la relación que existe entre ellos, se podría suponer que estos metales provienen de una fuente biogénica y específicamente de las partículas de polvo de la corteza terrestre, lo que es corroborado con estudios previos, que indican que los aerosoles se encuentran conformados de polvo de la corteza terrestre en un 50% (Pérez *et al.*, 2000), sin embargo, debido a su alta concentración y a la relación que tiene el aluminio con plomo, del fierro con plomo, fierro con cadmio se puede afirmar que el aluminio y fierro provienen de la combinación de fuentes antropogénicas y biogénicas, como se corrobora en estudios previos (Mugica *et al.*, 2002).

La mayor parte del sector industrial se concentra en la zona norte de la Ciudad de México (GDF, 2002), sin embargo, con el presente estudio se detectó la presencia de metales de origen industrial al sur de la Ciudad de México (Ciudad Universitaria), lo que confirma que los metales como el cadmio y plomo se presentan principalmente en la fracción fina (aerosoles con diámetro menor a 2,5 μm) de los aerosoles (Kim *et al.*, 2000), debido a que la fracción fina puede ser trasladada largas distancias de la fuente de emisión.

Debido a que el fierro y aluminio provienen principalmente del polvo de la corteza terrestre se les puede asociar a zonas deforestadas y a suelos de conservación (GDF, 2002).

Capítulo 7

CONCLUSIONES

Se realizaron mediciones de metales pesados en Partículas Suspendidas Totales durante el periodo de lluvias del año 2003, en la Ciudad de México. La concentración de vanadio, aluminio, plomo, cadmio y fierro se cuantificaron en dos muestreos (húmedas y secas), usando espectrofotómetros de absorción atómica.

Las conclusiones son las siguientes:

- 1) La cuantificación de la concentración de metales pesados (vanadio, aluminio, plomo, cadmio y fierro) en Partículas Suspendidas Totales indica que los metales con concentraciones más altas se presentan en las muestras de fierro y aluminio, a diferencia de los demás metales (vanadio, plomo y cadmio) con concentraciones relativamente menores.
- 2) La caracterización de las fuentes de emisión de los metales pesados indican lo siguiente:
 - La principal fuente de emisión del plomo y cadmio son las emisiones industriales.
 - El vanadio proviene principalmente de emisiones combustibles.
 - La principal fuente del fierro y aluminio es el polvo de la corteza terrestre.
- 3) En general, se determinó que no hay variación en la concentración de metales pesados contenidos en Partículas Suspendidas Totales en eventos de húmedas y secas.

Los objetivos del presente estudio, sobre metales pesados en Partículas Suspendidas Totales, se cumplieron. En resumen, las fuentes naturales y antropogénicas contribuyen a la contaminación por metales pesados, sin embargo la presencia de algunos metales se debe principalmente a las actividades humanas haciendo que sea importante su cuantificación.

Además, los eventos de lluvia no disminuyen en forma significativa la concentración de metales pesados, permaneciendo en la atmósfera y pudiendo ser trasladados largas distancias, teniendo consecuencias en regiones remotas de la fuente de emisión.

Es importante mencionar que a pesar de que existe una regulación en México de la concentración de metales pesados en los lugares de trabajo (exposición ocupacional), los trabajadores son expuestos a elevadas concentraciones de metales, como es el caso del aluminio, cuya relación con el Alzheimer surgió a partir de las investigaciones que se hicieron en trabajadores expuestos a elevadas concentraciones de éste metal. Por lo tanto es importante monitorear e informar sobre los límites a los que las personas pueden estar expuestas sin que presente un riesgo para su salud.

**Apéndice A FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE OPERACIÓN
DE ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA
Y HORNO DE MICROONDAS**

A.1 ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

Si las ondas electromagnéticas se organizan de acuerdo a sus longitudes de onda obtenemos el espectro electromagnético (Figura 17). Cada región del espectro tiene un nombre particular, al igual que su rango de longitudes de onda, frecuencias y energías.

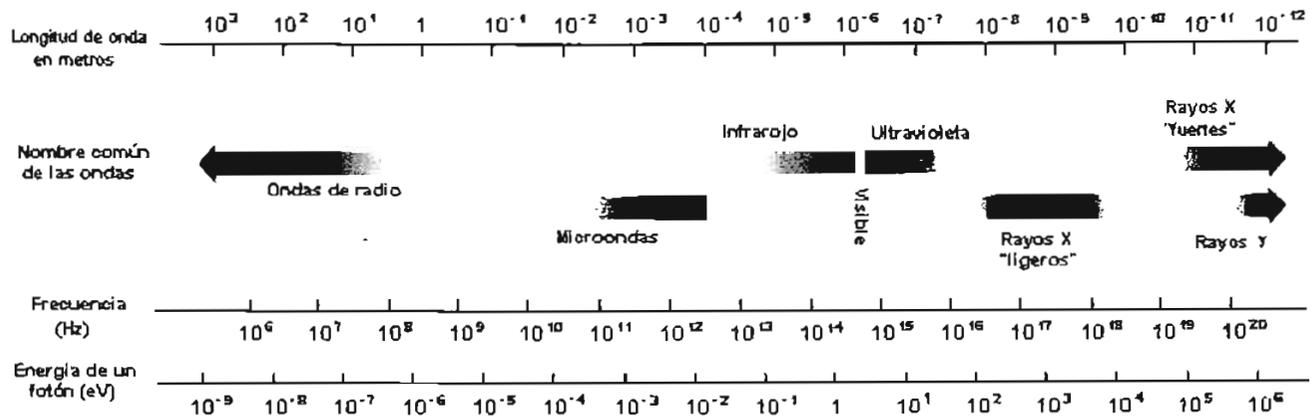


Figura 17. Espectro electromagnético. Los límites entre las regiones no son nítidos y precisos, sino que se definen de acuerdo con las aplicaciones de la radiación en esa región del espectro.

Propiedades de onda

La radiación electromagnética puede presentarse como oscilaciones sinusoidales perpendiculares de campos magnéticos y eléctricos.

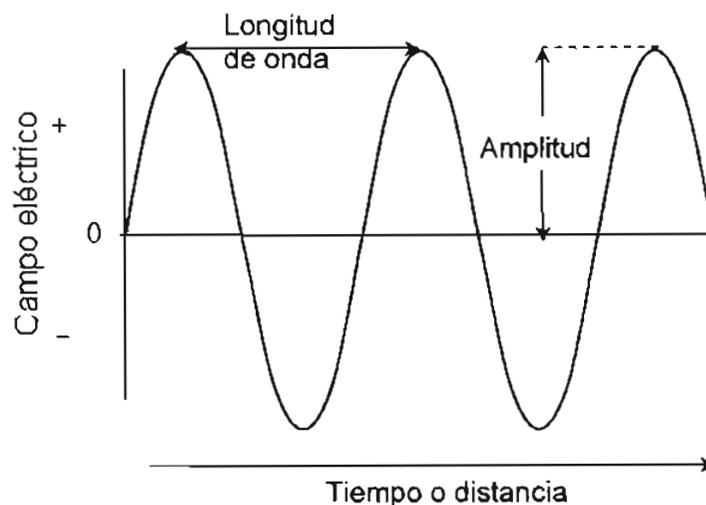


Figura 18. Propiedades de la onda.

La amplitud de la onda sinusoidal se define en la figura 18 como la longitud del vector del campo eléctrico en el punto máximo de la onda. El tiempo necesario para el paso de los sucesivos máximos ó mínimos por un punto fijo del espacio se denomina el periodo p de la onda. La frecuencia ν es el número de oscilaciones del vector del campo por unidad de tiempo y es igual a $1/p$, la unidad de frecuencia es el hertz (Hz). La longitud de onda λ es la distancia lineal entre dos puntos sucesivos máximos ó mínimos de la onda.

Propiedades de partícula de la luz

En muchos tipos de interacciones de la radiación electromagnética con la materia, es más adecuado considerar a la luz como paquetes de fotones ó cuantos. La energía de un fotón (E) puede relacionarse con su longitud de onda (λ) y frecuencia (ν), mediante la ecuación:

$$E=h\nu=hc/\lambda$$

Donde h es la constante de Planck y c la velocidad promedio de la luz.

A.2 TEORÍA BÁSICA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Cada especie molecular tiene la capacidad de absorber su propia frecuencia característica de la radiación electromagnética, tal como se muestra en la figura 19. Este proceso transfiere energía a la molécula y provoca una disminución en la intensidad de la radiación electromagnética incidente.

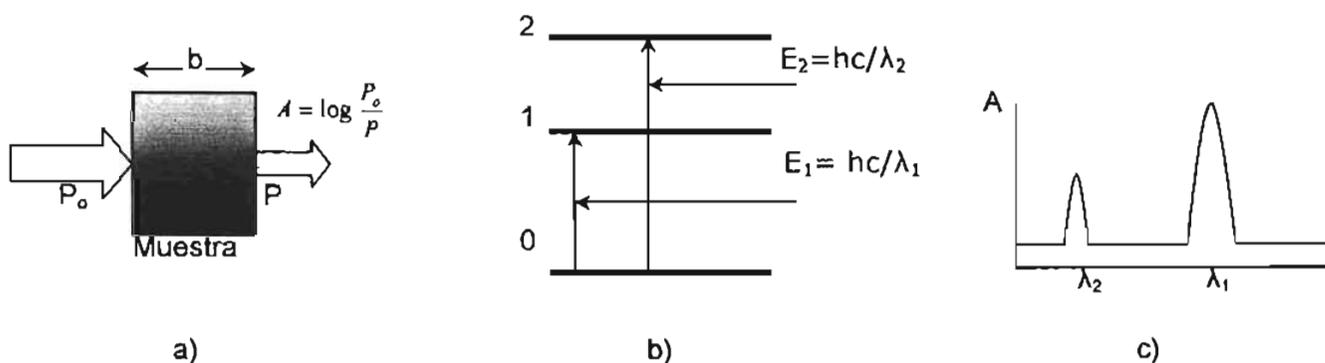


Figura 19. Método de absorción.

El analito puede absorber parte de la energía (E) radiante incidente P_0 y se transmite un haz de menor energía radiante P (Figura 19a). Para que pueda haber absorción, la energía del rayo incidente debe corresponder a uno de los niveles de energía del elemento analizado (Figura 19b), en la figura 19c se ilustra el espectro de absorción (A) del analito.

La ley de absorción, también conocida como ley de Lambert y Beer da información cuantitativa de cómo es que la atenuación de la radiación depende de la concentración de las moléculas que la absorben y de la distancia que recorre en el medio absorbente. Cuando la luz atraviesa una solución de analito, la intensidad de la radiación disminuye como consecuencia de la excitación del analito. Cuanto mayor sea la trayectoria del rayo en la solución del analito de una concentración dada, habrá más especies que absorban la radiación y la atenuación será mayor.

De acuerdo a la ley de Lambert y Beer, la absorbancia está relacionada linealmente con la concentración (c) de las especies absorbentes (Figura 19), la distancia que recorre la luz (b) en el medio absorbente y con la constante de proporcionalidad llamada absorptividad (a); y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = a \cdot b \cdot c$$

Normalmente la absorbancia como se definió en la ecuación anterior y la figura 19, no puede medirse como se muestra porque la solución que se va a analizar debe estar contenida en un recipiente. En las paredes de la celda puede haber pérdidas por reflexión y dispersión. Estas pérdidas pueden ser sustanciales. Asimismo, la luz que viene de la superficie de moléculas ó de partículas grandes, como el polvo presente en el disolvente, también se puede dispersar en todas direcciones y atenuar aún más el rayo cuando éste atraviesa la solución.

Para compensar estos efectos, la energía del haz transmitido por la solución del analito se compara con la energía de un haz que atraviesa una celda casi idéntica que contiene sólo el disolvente del analito ó el blanco. De esta manera, se obtiene una absorbancia experimental que se acerca mucho a la absorbancia de la solución, es decir:

$$A = \log \frac{P_0}{P} \approx \log \frac{P_{\text{disolvente}}}{P_{\text{solución}}}$$

Los términos P_0 y P se refieren a la potencia de un haz que ha pasado a través de las celdas que contienen el blanco y el analito, respectivamente.

A.3 INSTRUMENTACIÓN

La mayoría de los instrumentos espectroscópicos incluyen cinco componentes:

- Fuente estable de energía radiante.
- Selector de longitud de onda.
- Muestra.
- Detector de radiación.
- Registrador.

En el espectrofotómetro de absorción atómica de doble haz, la radiación sale de la fuente de energía radiante separándose en dos rayos; uno va a través de la muestra, y el otro se desvía para servir de referencia (Figura 20).

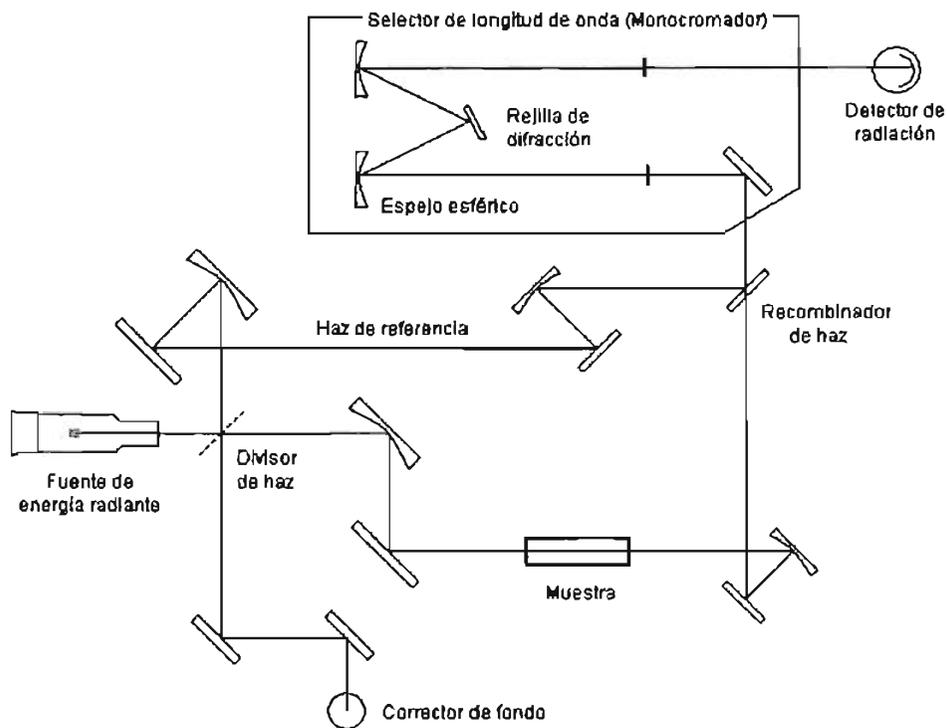


Figura 20. Espectrofotómetro de absorción atómica de doble haz.

A.3.1 Fuente de radiación

Para que se pueda utilizar en los estudios espectroscópicos, la fuente debe generar un haz de radiación que tenga potencia suficiente que facilite su detección y medición. Además, el voltaje de

salida deberá ser estable durante periodos razonables. Para lograr una buena estabilidad, se debe contar con una fuente regulada. Las fuentes espectroscópicas son de dos tipos:

- Fuentes continuas que emiten radiación cuya intensidad varía sólo de manera gradual en función de la longitud de onda, ejemplos de estas, son las lámparas de tungsteno, deuterio y las lámparas de arco de xenón.
- Fuentes de líneas, que emiten un número restringido de bandas de radiación, cada una de las cuales abarca un margen muy reducido de longitudes de onda, a este tipo corresponden las lámparas de cátodo hueco y las lámparas de descarga sin electrodo.

Lámpara de cátodo hueco

Las lámparas de cátodo hueco producen una estrecha línea espectral característica del material del cátodo y del gas que contiene la lámpara (neón ó argón). El cátodo hueco y el ánodo se encuentran en una cubierta de cristal llena de gas argón ó neón a una presión de 10 torr. Se llena de gas para disminuir las interferencias espectrales.

Un potencial de 150-400 volts es aplicado a los electrodos causando la ionización del gas de la lámpara. Los iones de gas son acelerados por el potencial aplicado y chocan con el cátodo, provocando que el cátodo suelte una nube de átomos. Esos átomos son excitados aún más por las colisiones con los iones del gas hasta un estado de alta energía.

Lámpara de cátodo hueco de alta intensidad (superlámparas)

Las lámparas ordinarias de cátodo hueco tienen apenas suficiente rendimiento para varios elementos. Las lámparas de alta intensidad se construyen con un segundo par de electrodos, por lo que la nube electrónica producida por la descarga primaria es bombardeada por una descarga de alta corriente producida por esos electrodos. Una ganancia significativa en el rendimiento espectral es entonces obtenida.

Lámpara de deuterio

Las típicas lámparas de deuterio son usadas para la corrección de fondo: la medición de la lámpara de cátodo hueco es tomada (absorbancia total), entonces la lectura de la lámpara de deuterio (únicamente la del fondo) es sustraída de la absorbancia total, dando un valor para el elemento que está siendo analizado.

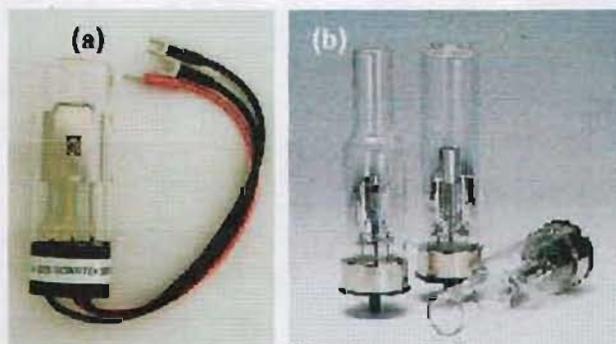


Figura 21. (a) Lámpara de deuterio. (b) Lámparas de cátodo hueco.

A.3.2 Selección de longitud de onda

Los instrumentos espectroscópicos de absorción atómica normalmente están equipados con uno ó más dispositivos que registren la radiación que se va a medir, a una banda estrecha, para que el analito la absorba. Estos dispositivos aumentan mucho la selectividad y sensibilidad del instrumento. Además, para las mediciones de absorción, las bandas estrechas de radiación disminuyen mucho las desviaciones de la ley de Lambert-Beer debidas a la radiación policromática.

Muchos instrumentos emplean un monocromador ó un filtro para aislar la banda de la longitud de onda deseada de manera que sólo se detecta y se mide la longitud de onda que se desea.

Por lo general, los monocromadores emplean una rejilla de difracción para dispersar la radiación en las longitudes de onda que la componen. Al girar la rejilla se pueden hacer pasar diferentes longitudes de onda por la abertura de salida. Por tanto, la longitud de onda que sale de un monocromador puede variar de manera continua en un gran intervalo del espectro. El intervalo de longitudes de onda que pasan por un monocromador, denominadas paso de banda espectral ó ancho de banda efectiva (slit), puede ser menor de 1 nm ó mayor que 29 nm.

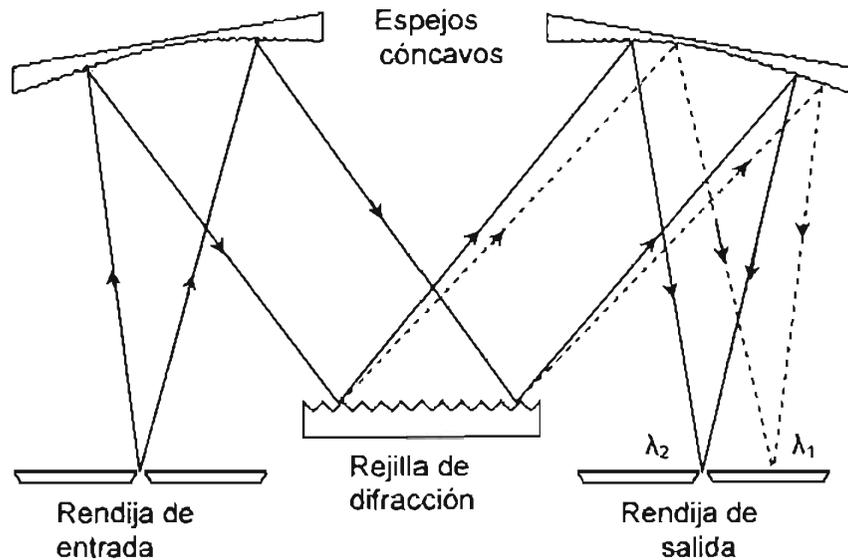


Figura 22. Monocromador de rejilla en el que $\lambda_1 > \lambda_2$.

Los filtros que se utilizan para las mediciones de absorción comúnmente son filtros de interferencia. Estos filtros transmiten radiación en un ancho de banda de 5 a 20 nm. La radiación que queda fuera de la banda se elimina por medio de interferencia destructiva. Los filtros tienen como ventaja que son sencillos, resistentes y de bajo costo. Sin embargo, un filtro sólo puede aislar una banda de longitudes de onda; para cada banda se debe utilizar un filtro diferente.

A.3.3 Detector y registrador

Para obtener información espectroscópica, la energía radiante debe detectarse de alguna forma y convertirse en una cantidad que pueda medirse. Un detector es un dispositivo que indica la existencia de algún fenómeno físico.

Invariablemente, en los instrumentos modernos, la información de interés se codifica y se procesa como una señal eléctrica. Se utiliza el término transductor para indicar una clase de detector que convierten cantidades en señales eléctricas que posteriormente pueden amplificarse, manipularse y, finalmente, convertirse en números proporcionales a la magnitud de la cantidad original.

A.3.4 Atomizadores

En la espectroscopia de absorción atómica es necesario llevar a la muestra a vapor atómico. Este proceso conocido como atomización, consiste en volatilizar la muestra y descomponerla en sus átomos y quizá en algunos iones gaseosos. Para la atomización de las muestras que se van a analizar se utilizan principalmente la atomización a la flama y la atomización en horno ó electrotérmico.

Atomización electrotérmica

El proceso de determinación por medio de horno de grafito se divide en tres pasos básicos:

- **Secado:** En este paso la muestra a analizar se desprende del solvente por medio de llevarlo a una temperatura ligeramente mayor a la temperatura de ebullición del solvente en cuestión. El tiempo usado para lograr la temperatura de evaporación (p. e.) del solvente esta relacionado directamente con el volumen de la muestra, es decir si se usa más volumen entonces deberá usarse más tiempo para lograr un secado más adecuado. Los solventes más utilizados son ácidos inorgánicos, por ejemplo: ácido nítrico (p. e. 78 °C), ácido sulfúrico (p.e. 315-338 °C), ácido fluorhídrico (p.e. 112 °C, solución al 38%).
- **Calcinado:** Por medio del calcinado y usando el gas de arrastre, se volatilizan los componentes del solvente ó matriz de la muestra a manera de evitar interferencias de este durante el atomizado.
- **Atomizado:** En este paso se logra la volatilización del elemento de interés de tal manera que la solución sea analizada. Si la temperatura de atomizado es baja, parte del elemento a analizar podría ser retenido lo cual ocasionaría problemas a las próximas muestras a analizar. Por esto se necesita que la temperatura de atomizado sea adecuada.

Efecto Zeeman

Cuando la fuente luminosa, utilizada para producir un espectro atómico, se somete a la influencia de un campo magnético, las líneas espectrales se desdoblan en varias componentes, tal efecto se conoce como efecto Zeeman.

Cuando el efecto Zeeman se observa en dirección normal al campo magnético, cada línea espectral debe desdoblarse en tres componentes: una central, en la misma posición de la línea original y otras dos situadas simétricamente a ambos lados. Esto es lo que se llama triplete normal ó triplete de Lorenz. Sin embargo muchas líneas espectrales se desdoblan, no sólo en tres, sino en cuatro, seis ó más componentes, lo que recibió el nombre de efecto Zeeman anómalo (Figura 23b).

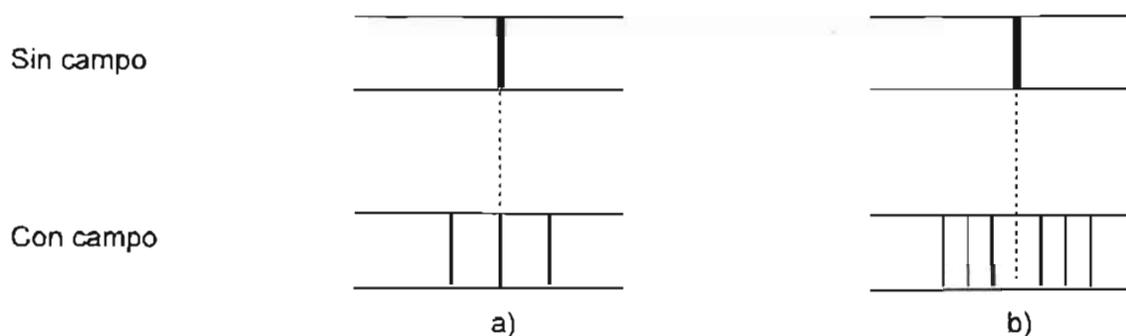


Figura 23. Espectros obtenidos sin campo y con campo magnético: a) Patrón Zeeman normal de la línea del espectro del cadmio. b) Patrón Zeeman anómalo de la línea del espectro del mercurio.

El desdoblamiento de las líneas de un espectro en varios componentes se debe al desdoblamiento de los niveles de energía por la influencia del campo magnético.

A.3.5 Interferencias

Interferencias físicas

Las interferencias físicas más importantes en el horno de grafito son las siguientes:

- Formación de compuestos volátiles, en el cual el analito puede perderse parcialmente ó totalmente en el tubo de grafito antes de que se alcance la temperatura de atomizado.
- Formación de compuestos estables, donde la atomización es lenta por la formación de compuestos que permanecen sin atomizar a la temperatura normal de atomizado.

Los analitos pueden perderse durante la etapa de pretratamiento por dos razones:

- a) Los analitos están presentes en la muestra en forma de un compuesto muy volátil a la temperatura de pretratamiento térmico utilizada.

- b) El analito puede ser convertido a un compuesto volátil por causa de un componente de la matriz ó solvente.

Interferencias químicas

Tensión superficial y la viscosidad: la toma de muestra en el tubo de grafito puede afectar el volumen de muestra inyectada. Este efecto puede disminuir utilizando la medición de área de pico. Otras interferencias son: soluciones orgánicas, alto grado de acidez, contenido de detergentes.

Como reducir los efectos:

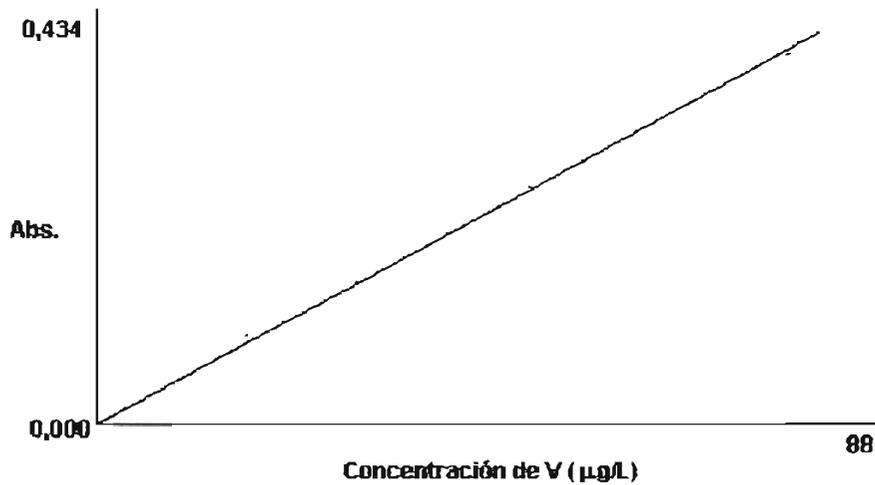
- Reducir el volumen de muestra.
- Dividir el secado en varios pasos.
- Volatilización instantánea de la muestra.

A.3.6 Curvas de calibración

El objetivo de la curva de calibración es que el gráfico resultante entre la señal de absorbancia obtenida y la concentración atómica, permite determinar por interpolación la concentración del analito en cada muestra. La gráfica de la curva de calibración es necesaria para aquellos instrumentos que proporcionan corrección automática y lectura directa de la concentración. Se emplean normalmente de 3 a 4 estándares, a diferentes concentraciones de analito de interés, estas concentraciones se deberán encontrar en el intervalo de 20 a 200 veces la concentración característica, en donde se obtiene de 0,1 a 1,0 unidades de absorbancia, que es el intervalo de mayor precisión.

Para la curva de calibración (Figura 24) se utilizaron cinco estándares de concentraciones 20, 30, 40, 50 y 80 $\mu\text{g/L}$ y sus correspondientes absorbancia. El %RSD corresponde a las dos replicas de absorbancia que obtiene el equipo, si el RSD (relative standard deviation) es mayor o igual a 9 la muestra tiene que ser repetida, si es menor a 9 se ocupa la absorbancia promedio para obtener, mediante interpolación, la concentración de la muestra (SMAE-28).

Etiqueta	Concentración (µg/L)	Absorbancia promedio
Estandar 1	20,000	0,0978
Estandar 2	30,000	0,1532
Estandar 3	40,000	0,2032
Estandar 4	50,000	0,2537
Estandar 5	80,000	0,3948



Etiqueta	Concentración (µg/L)	%RSD	Absorbancia promedio	Replicas
SMAE-28	48,09	4,09	0,242	0,249 0,235

Figura 24. Curva de calibración obtenida utilizando el método de estándar externo.

Método de estándar externo

Es el método tradicional en donde se emplean al menos tres estándares para construir la curva de calibración. Las soluciones estándares se preparan a concentraciones cercanas a la concentración esperada. Como es usual esta debe prepararse lo más parecida a las muestras en su composición química.

Para que una muestra muy concentrada entre en la escala de absorbancia de la curva de calibración existen tres opciones:

- Diluir la muestra, lo suficiente para llevarla hasta el rango de concentración adecuado.
- Si es posible seleccionar una línea de resonancia menos sensible.

A.3.7 Establecimiento de sensibilidades y límites de detección

La concentración característica también llamada **sensibilidad** se define como la concentración de analito en solución que al ser atomizado en el instrumento, da una absorbancia de 0,0044, esto es una absorbancia de 1%.

El **límite de detección** es la más baja concentración de un elemento que puede ser detectado con un 95% de confiabilidad.

Las sensibilidades, límites de detección y longitudes de onda fueron proporcionadas por el proveedor del equipo, los valores se presentan en la tabla siguiente:

ELEMENTO	SÍMBOLO	L.D. ($\mu\text{g/L}$)	S.S. ($\mu\text{g/L}$)	L.O. (nm)
Aluminio	Al	0,01	0,25	309,3
Cadmio	Cd	0,003	0,0013	228,8
Cromo	Cr	0,01	0,08	357,9
Fierro	Fe	0,2	0,08	248,3
Manganeso	Mn	0,01	0,035	279,5
Níquel	Ni	0,1	0,25	232,0
Plomo	Pb	0,05	0,13	248,3
Vanadio	V	0,2	0,5	318,5

Tabla 11: Límites de detección (L.D.), sensibilidades (S.S.) y longitudes de onda (L.O.) de metales pesados.

A.4 MICROONDAS

Las moléculas pueden absorber y emitir energía alterando el estado de movimiento de los átomos que lo constituyen, obligándolos a vibrar ó girar. La energía asociada a ambos movimientos se cuantifica otra vez y las moléculas poseen niveles de energía vibracional y rotacional además de los debidos a sus electrones.

Sólo las moléculas polares estarán sujetas a unas fuerzas por el campo eléctrico de una onda electromagnética incidente que las obligará a girar hasta alinearse. Sólo ellas podrán absorber un

fotón y realizar una transición rotacional hasta un estado excitado. Puesto que las moléculas pesadas no pueden girar alrededor fácilmente, podemos adelantar que su resonancia rotacional será de baja frecuencia. Por ejemplo, las moléculas del agua son polares (Figura 25) y si se expone a una onda electromagnética, se girarán, procurando permanecer alineadas con el campo eléctrico alternante. Esto se dará con particular fuerza a una de las resonancias rotacionales. Por consiguiente, las moléculas de agua absorben eficazmente y dispersan la radiación de microondas a esta frecuencia ó a una similar.

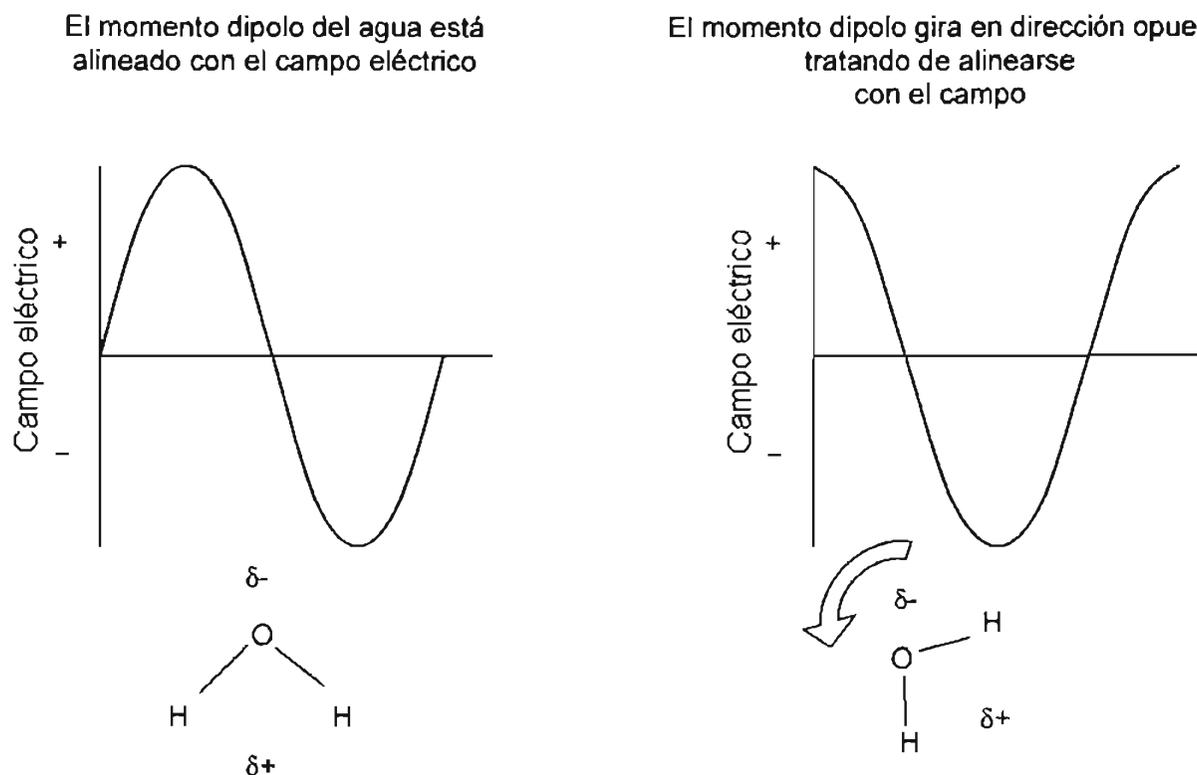


Figura 25. Interacción del campo eléctrico de microondas con una molécula de agua.

Nota: δ^+ Carga parcial positiva.

δ^- Carga parcial negativa.

Apéndice B EJEMPLOS DE CÁLCULO

Test de Normalidad: Contraste w de Shapiro-Wilk

La prueba de normalidad se ejemplifica con los valores del primer muestreo de vanadio.

- A. Ordenar de menos a más los valores de la concentración de vanadio (Tabla 12), una vez ordenados se obtienen las diferencias de los valores equidistantes (Dif.), es decir se resta sucesivamente el valor de concentración más alto con el valor más bajo ($112,253 - 2,309 = 109,944, \dots$). A cada diferencia se le asigna su correspondiente coeficiente de Shapiro-Wilk (a) de la tabla A del apéndice C ($n=29$). Se multiplica el valor de la diferencia por su correspondiente coeficiente de Shapiro-Wilk (Dif. * a).

Vanadio (ng/m ³)	Dif.	a	Dif. * a
2,309	109,944	0,4291	47,177
3,096	45,052	0,2968	13,372
3,538	40,084	0,2499	10,017
3,966	28,917	0,2150	6,217
4,321	20,545	0,1864	3,830
5,430	14,458	0,1626	2,336
5,729	11,813	0,1395	1,648
7,757	6,686	0,1192	0,797
8,449	5,916	0,1002	0,593
9,825	4,480	0,0822	0,368
10,134	3,967	0,0650	0,258
10,153	3,853	0,0483	0,186
10,190	2,984	0,0320	0,095
12,648	0,234	0,0159	0,004
12,786			
12,882			
13,173			
14,006			
14,101			
14,305			
14,365			
14,443			
17,542			
19,889			
24,866			
32,883			
43,622			
48,148			
112,253			
		Σ (Dif*a)	86,898

Tabla 12: Parámetros del test de Shapiro-Wilk.

B. Se determina el parámetro w con la siguiente expresión:

$$w = \frac{\Sigma (Dif * a)^2}{(n)(S^2)}$$

Donde: n = tamaño de la muestra.

s^2 = varianza de la muestra.

A = $\Sigma(Dif. * a)$.

$$w = \frac{(86,898)^2}{(29)(453,825)} = 0,574$$

C. Si el valor de w obtenido es menor que el valor tabulado (W_c) se rechaza la normalidad de la muestra y de la población. De la tabla B del apéndice C se obtiene un valor W_c de 0,926 para un nivel de confianza de 0,05 y n igual a 29. Al ser w (0,574) menor a W_c (0,926) se rechaza la normalidad de la muestra y de la población.

Test de Mann-Whitney

A continuación se presentan los pasos para calcular el test de Mann-Whitney. Para el ejemplo se consideraron los datos del vanadio del primer muestreo (PMAE) y segundo muestreo de aerosoles (SMAE).

- A. Ordenar de menos a más los valores de la variable (concentración de vanadio) como si fuera un solo muestreo en vez de dos. Esta nueva ordenación conduce a que aparezcan mezclados los valores de los dos muestreos (Tabla 13), y a que se pierda la secuencia de la identificación de cada muestra. Posteriormente se le asigna a cada muestra el valor de su número de orden: un 1 al que tenga el valor más bajo, un dos al siguiente, etc. Por último se suman los números de orden de cada grupo por separado, obteniendo dos valores, llamados W de Wilcoxon (W_1 y W_2).
- B. A continuación se calculan los rangos medios de los dos muestreos. Los rangos medios se obtienen dividiendo la suma de los números de orden de cada muestreo (W) entre el número de datos de cada muestreo (n), serán, por tanto:

$$\text{Rango medio del primer muestreo} = W_1 / n_1 = 1\ 003 / 29 = 34,59$$

$$\text{Rango medio del primer muestreo} = W_2 / n_2 = 708 / 29 = 24,41$$

n_1, n_2 Número de datos del primer y segundo muestreo, respectivamente.

W_1, W_2 W de Wilcoxon del primer y segundo muestreo, respectivamente.

Muestra	V (ng/m ³)	No. orden	No. orden Primer Muestreo	No. orden Segundo Muestreo
SMAE-7	1.217	1		1
SMAE-26	1.789	2		2
SMAE-25	1.890	3		3
SMAE-22	2.184	4		4
SMAE-29	2.290	5		5
PMAE-26	2.309	6	6	
SMAE-1	2.643	7		7
PMAE11	3.096	8	8	
SMAE-24	3.345	9		9
PMAE-8	3.538	10	10	
SMAE-28	3.666	11		11
SMAE-20	3.670	12		12
SMAE-23	3.835	13		13
PMAE-4	3.966	14	14	
SMAE-19	4.244	15		15
PMAE-23	4.321	16	16	
SMAE-10	4.419	17		17
SMAE-9	4.508	18		18
SMAE-16	4.747	19		19
PMAE-20	5.430	20	20	
SMAE-17	5.566	21		21
PMAE-17	5.729	22	22	
SMAE-3	7.627	23		23
PMAE-19	7.757	24	24	
SMAE-8	8.275	25		25
PMAE-12	8.449	26	26	
SMAE-14	8.898	27		27
SMAE-27	9.198	28		28
PMAE-22	9.825	29	29	
PMAE-24	10.134	30	30	
PMAE15	10.153	31	31	
PMAE-27	10.190	32	32	
SMAE-21	11.151	33		33
SMAE-2	11.458	34		34
SMAE-5	11.827	35		35
PMAE-21	12.648	36	36	
PMAE-16	12.786	37	37	

Tabla 13: Cálculo de las cantidades W.

Muestra	V (ng/m ³)	No. orden	No. orden Primer Muestreo	No. orden Segundo Muestreo
PMAE-25	12.882	38	38	
SMAE-18	13.136	39		39
PMAE-13	13.173	40	40	
PMAE-28	14.006	41	41	
PMAE-10	14.101	42	42	
PMAE-18	14.305	43	43	
PMAE-9	14.365	44	44	
PMAE-2	14.443	45	45	
SMAE-12	14.910	46		46
SMAE-11	16.756	47		47
PMAE-3	17.542	48	48	
PMAE-6	19.889	49	49	
SMAE-13	21.894	50		50
PMAE-1	24.866	51	51	
SMAE-15	32.302	52		52
PMAE-14	32.883	53	53	
SMAE-4	35.613	54		54
PMAE-7	43.622	55	55	
PMAE-29	48.148	56	56	
PMAE-5	112.253	57	57	
SMAE-6	138.459	58		58
		Suma	1 003 (W ₁)	708 (W ₂)

Tabla 13: Cálculo de las cantidades W (Continuación).

C. Se procede a calcular la cantidad U para uno de los muestreos. La cantidad U equivale al resultado de ir comparando cada valor de un muestreo con cada valor del otro muestreo y llevar la cuenta del número de veces que un muestreo presenta un valor superior al otro. La cantidad U se obtiene del siguiente modo:

$$U = \left[N_1 N_2 + \frac{N_1 (N_2 + 1)}{2} \right] - W$$

Utilizando el valor de W₁, el cálculo es el siguiente:

$$U = \left[(29)(29) + \frac{29(29+1)}{2} \right] - 1\ 003 = 273$$

D. Se plantea la hipótesis nula: no existen diferencias entre ambos grupos. Para poder decidir si se acepta ó se rechaza la hipótesis nula se efectúa una prueba z. Para ello, con uno de los valores de U (ambos valores dan el mismo resultado) aplicamos la siguiente ecuación:

$$z = \frac{U - \frac{N_1 N_2}{2}}{\sqrt{\frac{N_1 N_2 (N_1 + N_2 + 1)}{12}}}$$

Con los datos el valor z es el siguiente:

$$z = \frac{273 - \frac{(29)(29)}{2}}{\sqrt{\frac{(29)(29)(29 + 29 + 1)}{12}}} = -2,294$$

- E. Comparar el valor de z calculado con el valor de la tabla de la distribución normal. Para ello se busca en la tabla de la distribución normal el valor de z que se requiere para que sea significativo a un 5% a dos colas y se compara con el calculado. Para ser significativo a un 5% a dos colas (área más allá de z igual a 0,025) se requiere un valor de z de 1,96 (Tabla C del apéndice C). Como el valor calculado en valor absoluto (2,294) es mayor al valor tabulado (1,96), existen evidencias en los datos que permiten rechazar la hipótesis nula y se dirá que existen diferencias significativas entre el primer y segundo muestreo de vanadio.

Coefficiente de correlación de Spearman

Los pasos para el cálculo del coeficiente de correlación de Spearman se ejemplifican a continuación, con la determinación de la asociación entre el vanadio y aluminio.

- A. Los datos de cada metal (vanadio y aluminio) se ordenan de menos a más y se les asignan números de orden (Como se hizo en el cálculo del test de Mann-Whitney). Esta nueva ordenación conduce a que aparezcan mezcladas las muestras, y a que se pierda la secuencia de la identificación de cada muestra. Por lo que se deben volver a ordenar de acuerdo al número de muestra (Tabla 14), con su respectivo número de orden (No. Orden) que se les asignó, para poder calcular la diferencia entre el número de orden del vanadio y aluminio, con la siguiente ecuación:

$$\text{Diferencia} = (\text{No. Orden de vanadio}) - (\text{No. Orden de aluminio})$$

Después, los valores obtenidos se elevan al cuadrado.

Muestra	Vanadio (ng/m ³)	Aluminio (ng/m ³)	No. Orden Vanadio	No. orden Aluminio	(Diferencia) ²
PMAE-1	24,866	505,318	51	15	1 296
PMAE-2	14,443	1 275,172	45	43	4
PMAE-3	17,542	946,043	48	33	225
PMAE-4	3,966	1 399,091	14	46	1 024
PMAE-5	112,253	583,921	57	18	1 521
PMAE-6	19,889	1 441,644	49	47	4
PMAE-7	43,622	2 777,579	55	55	0
PMAE-8	3,538	178,827	10	4	36
PMAE-9	14,365	375,805	44	8	1 296
PMAE-10	14,101	409,194	42	10	1 024
PMAE11	3,096	73,181	8	2	36
PMAE-12	8,449	381,293	26	9	289
PMAE-13	13,173	2 386,937	40	52	144
PMAE-14	32,883	974,813	53	34	361
PMAE15	10,153	638,425	31	21	100
PMAE-16	12,786	3 115,289	37	57	400
PMAE-17	5,729	269,285	22	5	289
PMAE-18	14,305	2 429,124	43	54	121
PMAE-19	7,757	283,720	24	7	289
PMAE-20	5,430	109,080	20	3	289
PMAE-21	12,648	1 045,209	36	38	4
PMAE-22	9,825	446,608	29	11	324
PMAE-23	4,321	282,763	16	6	100
PMAE-24	10,134	846,196	30	28	4
PMAE-25	12,882	1 158,493	38	39	1
PMAE-26	2,309	569,913	6	17	121
PMAE-27	10,190	936,043	32	32	0
PMAE-28	14,006	568,082	41	16	625
PMAE-29	48,148	1 239,341	56	41	225
SMAE-1	2,643	2 410,485	7	53	2 116
SMAE-2	11,458	612,300	34	19	225
SMAE-3	7,627	1007,208	23	37	196
SMAE-4	35,613	2 900,734	54	56	4
SMAE-5	11,827	71,617	35	1	1 156
SMAE-6	138,459	13 219,053	58	58	0
SMAE-7	1,217	1 179,275	1	40	1 521
SMAE-8	8,275	1 943,229	25	49	576
SMAE-9	4,508	993,725	18	36	324

Tabla 14: Parámetros necesarios para la determinación del coeficiente de Spearman.

Muestra	Vanadio (ng/m ³)	Aluminio (ng/m ³)	No. Orden Vanadio	No. orden Aluminio	(Diferencia) ²
SMAE-10	4,419	670,588	17	23	36
SMAE-11	16,756	702,926	47	24	529
SMAE-12	14,910	2 354,094	46	51	25
SMAE-13	21,894	1 296,530	50	44	36
SMAE-14	8,898	1 373,926	27	45	324
SMAE-15	32,302	2 126,340	52	50	4
SMAE-16	4,747	476,523	19	13	36
SMAE-17	5,566	811,180	21	27	36
SMAE-18	13,136	978,865	39	35	16
SMAE-19	4,244	874,672	15	30	225
SMAE-20	3,670	1 794,947	12	48	1 296
SMAE-21	11,151	1 251,620	33	42	81
SMAE-22	2,184	856,686	4	29	625
SMAE-23	3,835	666,547	13	22	81
SMAE-24	3,345	900,644	9	31	484
SMAE-25	1,890	497,173	3	14	121
SMAE-26	1,789	805,484	2	26	576
SMAE-27	9,198	634,507	28	20	64
SMAE-28	3,666	460,623	11	12	1
SMAE-29	2,290	714,552	5	25	400
				Suma	21 266

Tabla 14: Parámetros necesarios para la determinación del coeficiente de Spearman (Continuación).

B. Aplicar la expresión del coeficiente de correlación de Spearman (ρ):

$$\rho = 1 - \frac{6 \left[\sum (Diferencia)^2 \right]}{(n^3 - n)}$$

En donde: $\sum (Diferencia)^2$ = Suma de las diferencias elevadas al cuadrado

n = Número datos

En éste caso en particular:

$$\rho = 1 - \frac{6 [21\ 266]}{(58^3 - 58)} = 0,346$$

El coeficiente de correlación (en valor absoluto) se debe interpretar de la siguiente manera: la relación es débil si ρ es menor a 0,3, es moderada si ρ varía entre 0,3 y 0,7 y es intensa si es mayor a 0,7.

C. Se plantea la hipótesis nula: no hay asociación entre metales ($\rho = 0$). Cuando el test resulte significativo (significación estadística menor a 0,05) se rechaza la hipótesis nula.

D. Calcular el valor de t (t de student):

$$t = \rho \sqrt{\frac{n-2}{1-\rho^2}}$$

En éste caso:

$$t = (0,346) \sqrt{\frac{58-2}{1-(0,346^2)}} = 2,76$$

E. Con el valor de t (2,76) se busca en la tabla (Tabla D del apéndice C) el nivel de significación que le corresponde para una prueba a dos colas y $n - 2$ ($58 - 2 = 56$) grados de libertad. El valor alfa que aparece en la tabla es de 0,01 el cual es menor a 0,05, por lo tanto se rechaza la hipótesis nula y se afirmará que existe relación entre el vanadio y aluminio.

Apéndice C

TABLAS ESTADÍSTICAS

Tabla A Coeficiente a de Shapiro-Wilk

(i)	Tamaño muestral (n)								
	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0,6872	0,6646	0,6431	0,6223	0,6052	0,5888	0,5739	0,5601	0,5475
2	0,1677	0,2413	0,2806	0,3031	0,3164	0,3244	0,3291	0,3315	0,3325
3			0,0875	0,1401	0,1743	0,1976	0,2124	0,2260	0,2347
4					0,0561	0,0947	0,1224	0,1429	0,1586
5							0,0399	0,0695	0,0922
6									0,0303

(i)	Tamaño muestral (n)								
	13	14	15	16	17	18	19	20	21
1	0,0539	0,5251	0,5150	0,5056	0,4968	0,4886	0,4808	0,4734	0,4643
2	0,3325	0,3318	0,3306	0,3290	0,3273	0,3253	0,3232	0,3211	0,3185
3	0,2412	0,2495	0,2495	0,2521	0,2540	0,2553	0,2561	0,2565	0,2578
4	0,1707	0,1802	0,1878	0,1939	0,1988	0,2027	0,2059	0,2085	0,2119
5	0,1099	0,1240	0,1353	0,1447	0,1524	0,1587	0,1641	0,1686	0,1736
6	0,0539	0,0727	0,0880	0,1005	0,1109	0,1197	0,1271	0,1334	0,1399
7		0,0240	0,0433	0,0593	0,0725	0,0837	0,0932	0,1013	0,1092
8				0,0196	0,0359	0,0496	0,0612	0,0711	0,0804
9						0,0163	0,0303	0,0422	0,0530
10								0,0110	0,0263

(i)	Tamaño muestral (n)								
	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1	0,4590	0,4542	0,4493	0,4450	0,4407	0,4366	0,4828	0,4291	0,4254
2	0,3156	0,3126	0,3098	0,3069	0,3043	0,3018	0,2992	0,2968	0,2944
3	0,2571	0,2563	0,2554	0,2543	0,2533	0,2522	0,2510	0,2499	0,2487
4	0,2131	0,2139	0,2145	0,2148	0,2151	0,2152	0,2151	0,2150	0,2148
5	0,1764	0,1787	0,1807	0,1822	0,1836	0,1848	0,1857	0,1864	0,1870
6	0,1443	0,1480	0,1512	0,1539	0,1563	0,1584	0,1601	0,1616	0,1630
7	0,1150	0,1201	0,1245	0,1233	0,1316	0,1346	0,1372	0,1395	0,1415
8	0,0878	0,0941	0,0997	0,1046	0,1089	0,1128	0,1162	0,1192	0,1219
9	0,0618	0,0969	0,0964	0,0823	0,0876	0,0923	0,0965	0,1002	0,1036
10	0,0368	0,0459	0,0539	0,0610	0,0672	0,0728	0,7780	0,0822	0,0862
11	0,0122	0,0228	0,0321	0,0403	0,0476	0,0540	0,0598	0,0650	0,0697
12			0,0107	0,0200	0,0284	0,0358	0,0424	0,0483	0,0537
13					0,0094	0,0178	0,0253	0,0320	0,0381
14							0,0084	0,0159	0,0227
15									0,0076

Tabla B Parámetro W de Shapiro-Wilk

(n)	Nivel de significación						
	0,01	0,05	0,10	0,50	0,90	0,95	0,99
4	0,687	0,748	0,792	0,935	0,987	0,992	0,997
5	0,686	0,762	0,806	0,927	0,979	0,986	0,993
6	0,713	0,788	0,826	0,927	0,974	0,981	0,989
7	0,730	0,803	0,838	0,928	0,972	0,979	0,988
8	0,749	0,818	0,851	0,932	0,972	0,978	0,987
9	0,764	0,829	0,859	0,935	0,972	0,978	0,986
10	0,781	0,842	0,869	0,938	0,972	0,978	0,986
11	0,792	0,850	0,876	0,940	0,973	0,979	0,986
12	0,805	0,859	0,883	0,943	0,973	0,979	0,986
13	0,814	0,866	0,889	0,945	0,974	0,979	0,986
14	0,825	0,874	0,895	0,947	0,975	0,980	0,986
15	0,835	0,881	0,901	0,950	0,975	0,980	0,987
16	0,844	0,887	0,906	0,952	0,976	0,981	0,987
17	0,851	0,892	0,910	0,954	0,977	0,981	0,987
18	0,858	0,897	0,914	0,956	0,978	0,982	0,988
19	0,863	0,901	0,917	0,957	0,978	0,982	0,988
20	0,868	0,905	0,920	0,959	0,979	0,983	0,988
21	0,873	0,908	0,923	0,960	0,980	0,983	0,989
22	0,878	0,911	0,926	0,961	0,980	0,984	0,989
23	0,881	0,914	0,928	0,962	0,981	0,984	0,989
24	0,884	0,916	0,930	0,963	0,981	0,984	0,989
25	0,888	0,918	0,931	0,964	0,981	0,985	0,989
26	0,891	0,920	0,933	0,965	0,982	0,985	0,989
27	0,894	0,923	0,935	0,965	0,982	0,985	0,990
28	0,896	0,924	0,936	0,966	0,982	0,985	0,990
29	0,898	0,926	0,937	0,966	0,982	0,985	0,990
30	0,900	0,927	0,939	0,967	0,983	0,985	0,990

n Tamaño de la muestra.

Tabla C Áreas de la curva normas

z	Área entre la media y z	Área más allá de z	z	Área entre la media y z	Área más allá de z	z	Área entre la media y z	Área más allá de z
1,65	0,4505	0,0495	1,96	0,4750	0,0250	2,27	0,4884	0,0116
1,66	0,4515	0,0485	1,97	0,4756	0,0244	2,28	0,4887	0,0113
1,67	0,4525	0,0475	1,98	0,4761	0,0239	2,29	0,4890	0,0110
1,68	0,4535	0,0465	1,99	0,4767	0,0233	2,30	0,4893	0,0107
1,69	0,4545	0,0455	2,00	0,4772	0,0228	2,31	0,4896	0,0104
1,70	0,4554	0,0446	2,01	0,4778	0,0222	2,32	0,4898	0,0102
1,71	0,4564	0,0436	2,02	0,4783	0,0217	2,33	0,4901	0,0099
1,72	0,4573	0,0427	2,03	0,4788	0,0212	2,34	0,4904	0,0096
1,73	0,4582	0,0418	2,04	0,4793	0,0207	2,35	0,4906	0,0094
1,74	0,4591	0,0409	2,05	0,4798	0,0202	2,36	0,4909	0,0091
1,75	0,4599	0,0401	2,06	0,4803	0,0197	2,37	0,4911	0,0089
1,76	0,4608	0,0392	2,07	0,4808	0,0192	2,38	0,4913	0,0087
1,77	0,4616	0,0384	2,08	0,4812	0,0188	2,39	0,4916	0,0084
1,78	0,4625	0,0375	2,09	0,4817	0,0183	2,40	0,4918	0,0082
1,79	0,4633	0,0367	2,10	0,4821	0,0179	2,41	0,4920	0,0080
1,80	0,4641	0,0359	2,11	0,4826	0,0174	2,42	0,4922	0,0078
1,81	0,4649	0,0351	2,12	0,4830	0,0170	2,43	0,4925	0,0075
1,82	0,4656	0,0344	2,13	0,4834	0,0166	2,44	0,4927	0,0073
1,83	0,4664	0,0336	2,14	0,4838	0,0162	2,45	0,4929	0,0071
1,84	0,4671	0,0329	2,15	0,4842	0,0158	2,46	0,4931	0,0069
1,85	0,4678	0,0322	2,16	0,4846	0,0154	2,47	0,4932	0,0068
1,86	0,4686	0,0314	2,17	0,4850	0,0150	2,48	0,4934	0,0066
1,87	0,4693	0,0307	2,18	0,4854	0,0146	2,49	0,4936	0,0064
1,88	0,4699	0,0301	2,19	0,4857	0,0143	2,50	0,4938	0,0062
1,89	0,4706	0,0294	2,20	0,4861	0,0139	2,51	0,4940	0,0060
1,90	0,4713	0,0287	2,21	0,4864	0,0136	2,52	0,4941	0,0059
1,91	0,4719	0,0281	2,22	0,4868	0,0132	2,53	0,4943	0,0057
1,92	0,4726	0,0274	2,23	0,4871	0,0129	2,54	0,4945	0,0055
1,93	0,4732	0,0268	2,24	0,4875	0,0125	2,55	0,4946	0,0054
1,94	0,4738	0,0262	2,25	0,4878	0,0122	2,56	0,4948	0,0052
1,95	0,4744	0,0256	2,26	0,4881	0,0119	2,57	0,4949	0,0051

Tabla D Valores t

(n)	Nivel de significación						
	0,8	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01
1	0,325	1,000	3,077	6,314	12,706	31,821	63,657
2	0,289	0,816	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925
3	0,277	0,765	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841
4	0,271	0,741	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604
5	0,267	0,727	1,476	2,015	2,571	3,355	4,032
6	0,265	0,718	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707
7	0,263	0,711	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499
8	0,262	0,706	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355
9	0,261	0,703	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250
10	0,260	0,700	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169
11	0,260	0,697	1,363	1,796	2,201	2,718	3,108
12	0,259	0,695	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055
13	0,259	0,694	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012
14	0,258	0,692	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977
15	0,258	0,691	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947
16	0,258	0,690	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921
17	0,257	0,689	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898
18	0,257	0,688	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878
19	0,257	0,688	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861
20	0,257	0,687	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845
21	0,257	0,686	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831
22	0,256	0,686	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819
23	0,256	0,685	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807
24	0,256	0,685	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797
25	0,256	0,684	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787
26	0,256	0,684	1,315	1,706	2,055	2,479	2,779
27	0,256	0,684	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771
28	0,256	0,683	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763
29	0,256	0,683	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756
30	0,256	0,683	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750
56	0,255	0,679	1,297	1,673	2,003	2,395	2,667

n Grados de libertad.

BIBLIOGRAFÍA

1. Aragón, A. P., Torres, G. V., Monroy, M. F., Luszczewski, A. K., Leyva, R. R., 2000. Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosi, Mexico. *Atmospheric Environment* 34, 4103-4112.
2. Aragón, A. P., Torres, G. V., Santiago, P. J., Monroy, M. F., 2002. Scanning and transmission electron microscope of suspended lead-rich particles in the air of San Luis Potosi, Mexico. *Atmospheric Environment* 36, 5235-5243.
3. Atkins, P., Jones, L., Mans., C., 1998. *Química*, España. Ediciones Omega.
4. Báez, A.P., García, R. M., Belmont, R. D., 2001. Trace heavy metals content in rain water collected in Mexico City, Mexico. *Proceeding of Second International Symposium on Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scale*, 494-500.
5. Camacho, Juan R., 1996. *Manual de uso del programa estadístico SPSS/PC+*. Editorial EUB, 63-96.
6. CEM, corporation. *MARS 5, Manual de operación*.
7. Conko, K. M., Rice K. C., Kennedy M. M., 2004. Atmospheric wet deposition of trace elements to a suburban environment, Reston, Virginia, USA. *Atmospheric Environment* 38, 4025-4033.
8. Contreras, Alfonso L., 1995. *Introducción al estudio de la contaminación y su control*, España. Universidad Nacional de Educación a Distancia, 86.
9. Cowden, D. J., 1954. *Estadística general aplicada*, México. Fondo de Cultura Económica, 621.
10. Departamento del Distrito Federal (DDF), 1996. *Programa para mejorar la calidad del aire en el Valle de México, 1995–2000*.
11. Duffus, John H., 2001. "Heavy metals"- A meaningless term. *Chemistry International*, Vol. 23, No. 6, 163-167.
12. Ebdon, L., Evans, E. H., Fisher, A. S., Hill, S. J., 1998. *An introduction to Analytical Atomic Spectrometry*, England. John Wiley & Sons, 6.

13. Environmental Protection Agency (EPA), 1999. Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air, chapter IO-3, 1-26.
14. Fang, G. C., Chang, C. N., Chu, C.C., Wu, Y. S., Fu, P.P., Yang, I. L., Chen, M. H., 2003. Characterization of particulate, metallic elements of TSP, PM_{2.5} and PM_{2.5-10} aerosols at a farm sampling site in Taiwan, Taichung. *The Science of the Total Environment* 308, 157-166.
15. Figreruelo, Juan E., Dávila, Martín M., 2001. *Química física del medio ambiente*, México. Editorial Reverte, 54.
16. GBC, Instrumentación. Propuesta técnica, espectrofotómetro marca GBC serie Avanta, modelo Avanta Σ. GBC Instrumentation S.A. de C.V., México, D. F., 2000.
17. Gobierno del Distrito Federal (GDF), 2002. Programa de Protección al Ambiente del Distrito Federal, 2000-2006.
18. Gobierno del Distrito Federal (GDF), 2003. Informe del estado de la calidad del aire y tendencias 2003 para la Zona Metropolitana del Valle de México.
19. Godish, Tad, 1991. *Air quality, USA*. Lewis Published, 55, 58.
20. Grantz, D.A., Gamer, J. H. B, Johnson, D. W., 2003. Ecological effects of particulate matter. *Environment International* 29, 213–239.
21. Hernández, L., Probst, A., Probst, J. L., Ulrich, E., 2003. Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *The Science of the Total Environment* 312, 195-219.
22. Holgate, Stephen T., Samet, Jonathan M., Koyen, Hillel S., Maynard, Robert L., 1997. *Air pollution and health, USA*. Academic Press, 619.
23. Hu, C. W., Chao, M.R., Wu, K. Y., Chang-Chien, G. P., Lee, W. J., Chang, L. W., Lee, W. S., 2003. Characterization of multiple airborne particulate metals in the surroundings of a municipal waste incinerator in Taiwan. *Atmospheric Environment* 37, 2845-2852.
24. Instituto Nacional de Ecología, 2000. Almanaque de datos y tendencias de la calidad del aire en ciudades mexicanas. Internet: <http://www.ine.gob.mx>.

25. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), 2000. XII Censo General de Población y Vivienda 2000.
26. Jacobson, Mark Z., 2002. Atmospheric Pollution, United Kingdom. Cambridge University Press, 118-1140.
27. Kim, G., Scudlark, J. R., Church, T. M., 2000. Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake and Delaware Bays. *Atmospheric Environment* 34, 3437-3444.
28. Koçak, M., Nimmo, M., Kubilay, N., Herut, B., 2004. Spatio-temporal aerosol trace metal concentrations and sources in the Levantine Basin of the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 38, 2133-2144.
29. Lartigue, J., Padilla, R., Martínez, T., Orta, M., 2001. EDXRF determination of Pb in aerosol samples from Mexico Valley. *Radiation Physics and Chemistry* 61, 681-682.
30. Manahan, Stanley E., 2003. Toxicological chemistry and biochemistry, third edition, USA. Lewis Publishers, 214-220.
31. Martíniz, M. A. G., Irala, J., Faulin, F. J. F., 2001. Bioestadística amigable, España. Ediciones Díaz de Santos, 93-332.
32. Miranda, J., Zepeda, F., Galindo, I., 2004. Environmental Pollution: The possible influence of volcanic emissions on atmospheric aerosols in the city of Colima, Mexico. *Environmental Pollution*. Vol. 127, Issue 2, 271-279.
33. Moya, M., Castro, T., Zepeda, M., Baez, A., 2003. Characterization of size-differentiated inorganic composition of aerosols in Mexico City. *Atmospheric Environment* 37, 3581-3591.
34. Mugica, V., Maubert, M., Torres, M., Muñoz, J., Rico, E., 2002. Temporal and spatial variations of metal content in TSP and PM10 in Mexico City during 1996-1998. *Aerosol Science* 33, 91-102.
35. Nguyen, H. L., Leermakers, M., Osán, J., Torok, S., Baeyens, W., 2005. Heavy metals in Lake Balaton: water column, suspended matter, sediment and biota. *Science of the Total Environment* 340, 213-230.
36. Perez, Hermicenda V., Marin, Romero J., Raga, G. B., 2000. Heavy metals (Cd, Cr and Pb) determinad in total suspended particles (TSP) and respirable fraction (PM10) in Cunduacan,

Tabasco, México.

37. Planchon, Frédéric A., Boutron, Claude F., Barbante, C., Cozzi, G., Gaspari, V., Wolff, Eric W., Ferrari, Christophe P., 2002. Changes in heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the mid-19th to the late-20th century. *Earth and Planetary Science Letters* 200, 207-222.
38. Pope III, C. A., 1989. Respiratory disease associated with community air pollution and a steel mill, Utah Valley. *Am. J. Pub. Health*, Vol. 79, No. 5, 623-628.
39. Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Alarcón, M., Mantilla, E., Ruiz, C. R., 2004. Comparative PM₁₀ – PM_{2.5} source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain. *Science of the Total Environment* 328, 95-113.
40. Roy, S., Négrel, P., 2001. A Pb isotope and trace element study of rainwater from the Massif Central (France). *The Science of the Total Environment* 277, 225-239.
41. Runyon, Richard P., Coleman, Kay A., Pittenger, David J., 2000. *Fundamentals of behavioral statistics*, ninth edition, USA. Mc Graw- Hill.
42. Sax, N. I., Lewis, R. J., 1993. *Diccionario de química y de productos químicos*, España. Ediciones Omega.
43. Secretaría del Medio Ambiente (SMA), 2000. *Informe anual de la calidad del aire en el Valle de México, 1999*.
44. Serret, Jaime M., 1995. *Manual de estadística universitaria inductiva*, España. Editorial ESIC.
45. Sharp, D. W. A., 1989. *Diccionario de química*, España. Editorial Alambra.
46. Shevchenko, V., Lisitzin, A., Vinogradova, A., Stein, R., 2003. Heavy metals in aerosols over the seas of the Russian Arctic. *Science of the Total Environment* 306, 11-25.
47. Skoog, Douglas A., West, Donald M., Holler, F. J., Crouch, Stanley R., 2000. *Química analítica*, México. McGraw-Hill, 592-605.
48. Spokes, L., Jickells, T., Jarvis, K., 2001. Atmospheric inputs of trace metals to the northeast Atlantic Ocean: the importance of southeasterly flow. *Marine Chemistry* 76, 319-330.

49. Sternbeck, J., Sjödin, Å., Andréasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment* 36, 4735–4744.
50. Sun, Y., Zhuang, G., Wang, Y., Han, L., Guo, J., Dan, M., Zhang, W., Wang, Z., Hao, Z., 2004. The air-borne particulate pollution in Beijing concentration, composition, distribution and sources. *Atmospheric Environment* 38, 5991-6004.
51. Turner, A., Mawji, E., 2005. Octanol-solubility of dissolved and particulate trace metals in contaminated rivers: implications for metal reactivity and availability. *Environmental Pollution* 135, 235-244.
52. Van Loon, Jon C., 1980. *Analytical atomic absorption spectroscopy, selected methods*, USA. Academic Press, 39-43.
53. Vian, Angel Ortuño, 1994. *Introducción a la química industrial*, España. Editorial Reverte, 223.
54. Wang, X., Sato, T., Xing, B., Tamamura, S., Tao, S., 2005. Source identification, size distribution and indicator screening of airborne trace metals in Kanazawa, Japan. *Aerosols Science* 36, 197-210.
55. Wehner, B., Philippin, S., Wiedensohler, A., Scheer, V., Vogt, R., 2004. Variability of non-volatile fractions of atmospheric aerosol particles with traffic influence. *Atmospheric Environment* 38, 6081-6090.
56. Welz, B., Sperling, *Atomic absorption spectrometry*, third edition, Germany. WILEY-VCH, 1999, 479-516.
57. Willeke, K., Baron, Paul A., 1993. *Aerosol measurement*, USA. Van Nostrand Reinhold, 11-12.