



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"Caracterización de metales pesados  
(V, Fe, Al, Mn) en Aerosoles en la  
ciudad de México

**T E S I S**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**INGENIERO QUÍMICO**

**P R E S E N T A :**

**MENESES CAMARGO JORGE ALBERTO**



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

2005

m 347802



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

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

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

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

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Jorge Alberto

Meneses Camargo

FECHA: 14-Sep-2005

FIRMA: 

Jurado Asignado:

- Presidente** I.Q. Rodolfo Torres Barrera.
- Vocal** Prof. Juana Judith Chavez Espin.
- Secretario** M.I. Armando Báez Pedrajo.
- 1er suplente** Prof. Angel Gabriel Mendoza Martínez.
- 2<sup>do</sup> suplente** Dr. Alfonso Duran Moreno.

Lugar donde se desarrollo el tema:  
**Centro de Ciencias de la Atmósfera**  
**Laboratorio de Química atmosférica**

**Asesor:** Armando Báez Pedrajo

**Supervisor Técnico:** Roció García Martínez

**Sustentante:** Jorge Alberto Meneses Camargo



## *Agradecimientos*

### *➤ A dios*

*Por darme la oportunidad de existir en este preciso momento y en este espacio y por darme el impulso inicial para lograr mis metas y objetivos.*

### *➤ A mi familia*

*Que fue parte fundamental para lograr la culminación de mi carrera, ya que sin ellos esta meta no estaría del todo completa.*

### *➤ A el único amor que he tenido en mi vida*

*Por ser mi amiga, compañera y le felicidad hecha persona, pues siempre me acompañaste en los momentos mas difíciles de mi vida, gracias por sembrar tus esperanzas en mí..*

### *➤ A Rocío Gracia Martínez*

*Por su apoyo asesoramiento en el muestreo y análisis indispensables para la realización de esta tesis.*

*Gracias por la paciencia brindada, apoyo incondicional así como por las herramientas proporcionadas para la realización de este trabajo, mil gracias.*

### *➤ A Dr. Armando Báez*

*Por su paciencia, apoyo y asesoría en la realización de este trabajo de tesis.*

### *➤ A L. Manuel García Espinosa de los Reyes, Jorge Antonio Escalante González y Wilfredo Gutierrez López.*

*Por el apoyo del soporte técnico en el mantenimiento y calibración en el equipo de muestreo.*

### *➤ A la UNAM*

*Por haberme permitido ser parte de ella, cobijándome en su inmensidad brindándome de esta forma la oportunidad de ser universitario.*

### *➤ A la Facultad de Química*

*Por brindarme las herramientas necesarias para afrontar los embates del mundo real.*

### *➤ A D.G.A.P.A*

*Por aceptarme como becario en el proyecto No. 1N-109102-2 y por el apoyo financiero de este trabajo de tesis*

## Dedicatoria

*A ti padre, Por tu ayuda incondicional en todas las decisiones que tome, te agradezco por que sin tu ayuda simplemente no lo hubiera podido lograr.*

*A ti madre, por darme la vida, por brindarme la confianza necesaria para poder compartir los momentos felices y tristes que he pasado y por darme las fuerzas de seguir adelante.*

*A Marlene Medina López*

*Esta tesis esta dedicada especialmente para ti amor, ya que fuiste la única persona que me acompañó en los momentos más difíciles de mi vida y de la misma forma la única responsable de los momentos mas dulces de la misma pues los aderezando con tu presencia y compañía, porque siempre creíste en mí, sin dudarlo, por brindarme tu apoyo en todo momento sin pensarlo, porque fuiste amiga y soportaste ser mi pareja, haciéndome ver todos mis errores para que los mismos fueran enmendados, gracias amor...*

*A Rocío Gracia Martínez*

*Por ser una persona muy brillante en todo lo que hace y por compartirme sus conocimientos.*

*Por la enseñanza del manejo de equipos de muestreo y análisis.*

*Por brindarme la enseñanza de trabajar en equipo en el laboratorio del CCA*

*Por su confianza y haberme hecho pasar una estancia agradable en el laboratorio del CCA*

*A mi Hermano Josafat Meneses Camargo, por ayudarme desde los inicios de mi estancia en la UNAM, por guiarme hacia las áreas de la química y por tu apoyo en esta tesis.*

*A Pepete, Hugo y Gisela, por apoyarme y siempre creer en mí, los quiero mucho y los admira.*

*A Bere Vite por acompañarme en todo momento y soportarme durante un largo tiempo en la carrera, Cristian Martínez por ser una persona a la cual admiro muchísimo y por ser mi amigo, Miguel Tinoco por brindarme su confianza, Jose Reyes por asesorarme y ayudarme en la realización de este trabajo, Lorena, Tonatihu, Diricio y a mis compañeros de laboratorio del CCA.*

*A mis amigos de toda la vida por esos momentos tan felices que hemos pasado.*

*A mis sinodales por su asesoría y sus oportunas correcciones.*

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1	Población total 1970-2000.	5
2	Inventario de emisiones para el Valle de México 1998. Distribución de contaminantes por sector (Ton/año).	6
3	Inventario porcentual de emisiones anuales de la ZMVM, 2000.	11
4	NOM-020-SSA1-1993.	12
5	NOM-021-SSA1-1993.	13
6	NOM-023-SSA1-1993.	14
7	NOM-024-SSA1-1993.	14
8	NOM-025-SSA1-1993.	15
9	NOM-025-SSA1-1993.	16
10	Concentración de metales en las muestras (Parte I).	41
11	Máximo (Max), Mínimo (Min), Desviación estándar (D.S), Media Geométrica, (Med. Geo.) y promedio del V, Al, Mn y Fe.	42
12	Orden de correlación de Person entre metales pesados presentes en las muestras de PST del 2004.	49
13	Pasos para calcular el coeficiente $r$ de Pearson (ejemplo V y Mn).	66
14	Límites de detección.	87

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1	Evolución histórica de la Zona Metropolitana del Valle de México (1500-2000).	5
2	A) Número de establecimientos dados de alta, B) Establecimientos inspeccionados al menos una vez y C) Distribución de las mediciones de contaminación.	8
3	Calderas industriales de generación de calor.	10
4	Polvo	19
5	La procedencia del vanadio proviene de procesos antropogénicos.	29
6	Manganeso.	30
7	Aluminio obtenido a partir de la bauxita.	31
8	Fundidora de hierro.	31
9	Sistema de muestreo.	33
10	Localización del sitio de muestreo.	34
11	Microondas modelo MARS 5.	35
12	Espectrofotómetro de Absorción Atómica GBC, modelo Avanta Σ.	39
13	Variación de la concentración de Vanadio ( $\mu\text{g/L}$ ), encontrada en el tiempo de muestreo (Julio – Noviembre).	43
14	Variación de la concentración de Aluminio ( $\mu\text{g} / \text{L}$ ), encontrada en el tiempo de muestreo (Julio-Noviembre).	43
15	Variación de la concentración del Manganeso ( $\mu\text{g/L}$ ), encontrada en el tiempo de muestreo (Julio-Noviembre).	44
16	Variación de la concentración del Hierro ( $\mu\text{g} / \text{L}$ ), encontrada en el tiempo de muestreo (Julio-Noviembre).	45
17	Concentración promedio de V y Mn encontrados en las muestras de PST.	46
18	Concentración promedio del Al y Fe encontrados en las muestras de PST.	46
19	Porcentaje encontrado de V, Al, Mn y Fe encontrado en todo el periodo de muestreo.	47

20	Comparación grafica de V y Mn en las muestras de Aerosoles durante las 24 semanas.	48
21	Comparación grafica de Al y Fe en las muestras de Aerosoles durante las 24 semanas.	48
22	Curva de calibración del Vanadio.	58
23	Curva de calibración del Manganeso.	60
24	Curva de calibración del Aluminio.	62
25	Curva de calibración del Fierro.	64
26	Estructura general del proceso de fundición.	68
27	Diagrama de flujo de la fundición.	69
28	Esquema general de los procesos que tienen lugar en un alto horno.	70
29	Proceso de conversión de Bessemer.	71
30	Diagrama de flujo de la planta de tratamiento de Nodulización de manganeso (horno rotatorio).	74
31	Corte transversal del horno rotatorio.	75
32	Horno Rotatorio.	75
33	Diagrama de flujo del proceso.	77
34	Diagrama de las diferentes regiones del espectro electromagnético Absorción Atómica.	80
35	Proceso de excitación de un átomo.	81
36	Proceso de Absorción Atómica.	82
37	Curva de calibración que muestra la validación de la ley Beer.	83
38	Diagrama que muestra los componentes básicos de un espectrofotómetro de Absorción Atómica.	83
39	Vista superior de atomización por Horno de Grafito.	85

<b>Resumen</b> .....	1
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	2
1.1.-Justificación.....	4
1.2.-Objetivo general.....	4
1.2.1.-Objetivos específicos.....	4
1.3.- Hipótesis.....	4
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>ANTECEDENTES</b>	
Crecimiento y concentración de población.....	5
2.1.-Emisiones Contaminantes.....	6
2.1.1.-Emisiones Industriales.....	7
2.1.2.-Contaminantes emitidos por la Industria.....	7
2.1.3.- Calefacciones Domésticas.....	9
2.1.4.-Calderas Industriales.....	10
2.2.-Calidad de Aire.....	11
2.3.-Normas de Calidad de Aire .....	12
2.3.1.-Ozono (O <sub>3</sub> ).....	12
2.3.2.-Monóxido de carbono (CO) y Dióxido de Azufre (SO <sub>2</sub> ).....	13
2.3.3.-Dióxido de Nitrógeno (NO <sub>2</sub> ).....	13
2.3.4.-Partículas Suspendidas Totales (PST).....	14
2.3.5.-Partículas menores a 10 micras (PM <sub>10</sub> ).....	15
2.3.6.-Partícula menores a 2.5 micras (PM <sub>2.5</sub> ).....	15
2.4.-Aerosoles.....	16
2.4.1.-Tipos de Aerosoles.....	16
2.4.2.-Caracterización de Aerosoles.....	20

2.5.-Propiedades de los aerosoles.....	20
2.5.1.-Tamaño.....	20
2.5.2.-Forma.....	22
2.5.3.-Densidad.....	23
2.5.4.-Propiedades de movimiento.....	23
2.5.5.-Propiedades ópticas.....	23
2.5.6.-Composición química.....	24
2.5.7.-Fuentes de emisión de aerosoles.....	25
2.5.8.-Metales pesados en aerosoles.....	26
2.6.- Metales específicos.....	27
2.6.1.-Vanadio.....	27
2.6.2.-Manganeso.....	29
2.6.3 – Aluminio.....	30
2.6.4 – Hierro.....	31

**CAPÍTULO III**

METODOLOGÍA.....	32
3.1.-Colección de Muestras.....	33
3.1.1.- Localización del área de muestreo.....	33
3.2. – Horno de Microondas.....	34
3.2.1. - Equipo de digestión.....	35
3.3. – Digestión de muestras.....	36
3.3.1. –Preparación de muestras.....	38
3.4.-Método de análisis por espectrofotómetro de absorción atómica.....	39

**CAPÍTULO IV**

RESULTADOS.....	40
4.1.-Análisis de Resultados.....	42
4.2.- Análisis de las correlaciones de la concentración vs periodo de muestreo.....	42
4.3.-Promedio de concentraciones de los metales.....	45
4.4.-Correlación de Person.....	49

## **CAPÍTULO V.**

<b>DISCUSIÒN DE RESULTADOS</b> .....	<b>50</b>
5.1.-Vanadio.....	51
5.2.-Manganeso.....	51
5.3.-Fierro.....	52
5.4.-Aluminio.....	52
5.5.-Análisis de los gráficos 20 y 21.....	53
5.5.- Correlaciones.....	54

## **CAPÍTULO VI.**

<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>55</b>
---------------------------	-----------

## **CAPÍTULO VII.**

<b>ANEXO I. Curvas de calibración</b> .....	<b>56</b>
<b>ANEXO II. Ejemplo de calculo (Pearson)</b> .....	<b>65</b>
<b>ANEXO III. Fuentes Industriales generadoras de emisiones de Vanadio, Aluminio Manganeso y Fierro</b> .....	<b>67</b>
<b>ANEXO IV. Espectrofotometría de absorción atómica</b> .....	<b>80</b>
<b>ANEXO V. Control de calidad</b> .....	<b>86</b>

## **CAPÍTULO IX.**

<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>88</b>
---------------------------	-----------

## Resumen

Los efectos de la contaminación atmosférica son diversos en los ecosistemas acuáticos y terrestres, principalmente en las zonas urbanas donde se encuentran los asentamientos humanos más aglomerados por la alta industrialización y flujo vehicular. Las áreas rurales se han contaminado por el uso indiscriminado de plaguicidas y herbicidas. Los bosques se ven dañados por las emisiones provenientes de las áreas altamente contaminadas y centros industrializados, a través del viento y la lluvia.

En el laboratorio de Química Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera, se determinan algunos de los principales metales pesados (Al, Cd, Cr, Mn, Fe, Pb, V y Zn) presentes en partículas suspendidas totales (PST) y agua de lluvia, mediante espectrofotometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito (GFAASS); además de metales alcalinos (Na y K) y alcalinotérreos (Mg y Ca) por el método de flama, en tres zonas. Una corresponde a la zona urbana (Ciudad Universitaria, Distrito Federal) que es el sitio de nuestro interés, semiurbana (Xalapa, Veracruz) y rural (Rancho Viejo, Edo. México).

Esta tesis se enfocó en la zona sur de la Ciudad de México (Ciudad Universitaria) en la cual estudiaremos el comportamiento de cuatro metales pesados (Al, Fe, V y Mn) presentes en aerosoles, la cuantificación de dichos metales se determinará con el equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Los aerosoles en la capa límite contaminada de la Ciudad de México contribuyen directamente e indirectamente a los problemas de salud pública en esa metrópoli. Estas partículas se ingieren y se inhalan causando una variedad de problemas pulmonares. Estas afectan indirectamente a la población, reducen la visibilidad y contribuye al desarrollo de reacciones heterogéneas que producen especies químicas secundarias, las cuales contribuyen a las enfermedades. Durante un periodo de 14 días en el mes de noviembre de 1997, se dirigió un proyecto piloto en una ladera al extremo sur del área urbana de la Ciudad de México. El objetivo principal del proyecto era determinar las características microfísicas, químicas y propiedades ópticas de las partículas del aerosol presentes en la capa límite, y la conexión con los gases precursores. (G.B. Raga *et al.*, 1998).

Los metales traza se encuentran en casi todos los aerosoles, sus concentraciones y la distribución de tamaño son controladas por la naturaleza de emisiones a la atmósfera que son reportadas por muchos investigadores (Otten, Injuk, & Van Grieken, 1994; Ottley & Harrison, 1993; Xhoffer, Bernard, Van Grieken, & Van der Auwera, 1991; Gysels & Van Grieken, 1999; Horvath, Kasahara, & Pesava, 1996; Migon, Journal, & Nicolas, 1997). La distribución de tamaño de partícula puede tener un gran efecto por la toxicidad de los metales cuando son inhalados, ya que, el grado de penetración respirada y la retención depende del tamaño de la partícula (Trijonis, 1983; Espinosa, Rodríguez, Rosa, & Sánchez, 2001).

La acumulación de metales en partículas que tienen un diámetro alrededor de 0,1–1,0  $\mu\text{m}$  se sedimentan despacio y por consiguiente pueden transportarse por largas distancias, este efecto se refleja en las regiones remotas donde se encuentra la fuente de emisión.

El comportamiento de un Aerosol depende de su distribución, tamaño y composición química, propiedades que son esenciales para entender su efecto en la salud a través de la inhalación (Xilong *et al.*, 2004).

En el Centro de Ciencias de la atmósfera de la UNAM, en el departamento de Química Atmosférica se han realizado diversos estudios de investigación sobre metales pesados contenidos en aerosoles. Se han realizado estudios de metales pesados en muestras de

lluvia colectadas en el periodo que comprende 1995 a 1998 en la Ciudad de México (*Báez et al., 2001*), al igual, se han hecho estudios sobre la determinación de la fracción inorgánica en partículas suspendidas totales (PST) colectados en la Ciudad de México del 2000 al 2001 (*Moya et al., 2003*).

Los efectos de salud ocasionados por las partículas, pueden ser determinados por el tamaño y la composición química de la partícula (*Mugica, 2001*). Muchos estudios sobre metales se han enfocado en las partículas más pequeñas menores a 2.5 micras (*Fang et al., 2003*), que pueden penetrar profundamente en los pulmones. Sin embargo, incluso las partículas mayores pueden ser ingeridas y ser una importante fuente de actividad bioquímica de metales en los intestinos (*Sternbeck et al., 2002*). Los metales contenidos en partículas mayores de 2.5 -10 micras que también son de preocupación ecotóxica debido a que se depositan más rápido en la superficie del agua y en suelos.

En la Ciudad de México se ha estudiado la variación de metales en partículas suspendidas totales y partículas menores a 10 micras (PM<sub>10</sub>) de 1996 a 1998 (*Mugica et al., 2001*), en el Valle de México se ha determinado Pb en aerosoles (*Lartigue et al., 2001*). En Tabasco se determinó metales como el Cd, Cr y Pb en partículas suspendidas totales y en la fracción respirable de 1991-2000 (*Pérez et al., 2000*), en San Luis Potosí se determinaron metales pesados (Pb, Cd, As, Cu, Ni, Fe y Cr) en partículas que fueron colectadas en 1994 (*Aragón et al., 2000*). También se determinó la contribución de plomo a causa de las actividades antropogénicas (*Aragón et al., 2002*). En el Estado de México y en la Ciudad de México se determinaron metales pesados en lluvia en el periodo del 2000 al 2001 (*Ceron et al., 2002*).

En diversos estudios se ha logrado encontrar que los aerosoles atmosféricos son rápidamente disueltos en el agua de lluvia, debido a el pH bajo (entre 4 - 5.6) que le caracteriza (*Migon et al., 1993*); la importancia de la atmósfera como una fuente de metales a los océanos es ahora reconocida (*Duce et al., 1991*) pudiendo ser la fuente externa dominante de algunas especies al agua de mar. Por esta misma razón es importante mencionar los estudios que se han llevado a cabo en la determinación de metales en lluvia (*Cerón et al., 2002*), ríos (*Sekaly et al., 1999*), lagos (*Zaw et al., 1999*), océanos (*Duce et al., 1991*), suelos (*Hernández et al., 2003*) y nieve (*Planchon et al., 2002*).

## **1.1 Justificación**

El estudio de metales pesados en partículas suspendidas totales (PST) en el aire de la Ciudad México es de gran importancia, debido a los efectos en la salud de los habitantes de las grandes urbes. Así como los efectos en ecosistemas terrestres y acuáticos, por lo, que es de interés conocer la concentración de estos, como una forma de contaminación atmosférica.

## **1.2 Objetivo general**

- Cuantificar y caracterizar la variación en la concentración de metales pesados (V, Al, Mn y Fe) contenidos en aerosoles en la Ciudad de México.

### **1.2.1 Objetivos específicos**

- Determinar las posibles fuentes de emisiones de metales pesados (V, Al, Mn y Fe) en partículas suspendidas totales, en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera que se encuentra ubicada en la zona sur de la Ciudad de México.
- Conocer la variación en la concentración de metales pesados en el periodo que comprende los meses de Junio a Noviembre del 2004.

## **1.3 Hipótesis**

No existe diferencia en la concentración de los cuatro metales por analizar.

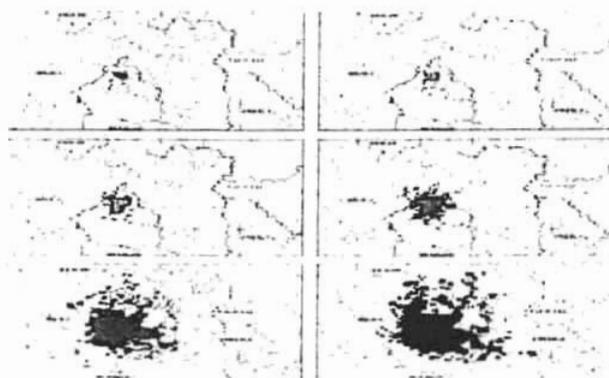
### Crecimiento y concentración de población

En 1975, los estudios demográficos sobre Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) establecieron una proyección para el año 2000 que, en su pronóstico más alto, preveía la existencia de 42 millones de habitantes dentro de la ZMVM y, en su pronóstico más baja, aproximadamente 19 millones de habitantes. Esta última es la más cercana a la realidad, ya que en el año 2000 radicaban 8.6 millones de habitantes dentro del Distrito Federal y 9.2 millones más en los municipios del Estado de México (INEGI, 2002), es decir, 17.8 millones (Tabla 1 y Fig.1).

**Tabla 1. Población total 1970-2000**

Año	Estado de México	Distrito Federal (A)	Municipios conurbanos del estado de México (B)	ZMVM (C=A+B)
1970	3 833 185	6 889 504	2 140 098	9 029 602
1990	9 815 795	8 235 744	6 811 941	15 047 685
1995	11 704 934	8 483 623	8 372 753	16 856 376
2000	13 096 686	8 605 239	9 201 288	17 806 527

Fuente: INEGI, IX y XI Censo General de Población y Vivienda, 1970 y 1990 y Censo de Población y Vivienda 1995.



Fuente: INEGI, IX y XI Censo General de Población y Vivienda, 1970 y 1990 y Censo de Población y Vivienda 1995.

**Figura 1. Evolución histórica de la Zona Metropolitana del Valle de México (1500-2000).**

## 2.1 Emisiones contaminantes

La contaminación ambiental en la Ciudad de México ha tomado matices significativos y niveles preocupantes, en respuesta a esta situación el Gobierno del Distrito Federal ha emprendido una serie de acciones encaminadas para abatir el problema de la contaminación del aire, agua y suelo originado por fuentes fijas, para proteger al ambiente y la salud de los habitantes de esta ciudad (actualmente nuestra ciudad se conoce como la "Ciudad más grande del mundo y una de las más contaminadas"), se puede asegurar que la contaminación se ha incrementado en forma directa con el incremento industrial y poblacional que requiere mayores satisfactores, asimismo el Distrito Federal, al encontrarse a una altura promedio de 2 240 metros sobre el nivel del mar, su forma de cuenca y falta de un planteamiento integrado del uso de suelo y sus recursos, ha traído como consecuencia un deterioro del medio ambiente y el crecimiento de zonas críticas desde el punto de vista ambiental (*Secretaría del Medio Ambiente*).

La atmósfera actual esta compuesta principalmente por O<sub>2</sub> (20.99%) y N<sub>2</sub> (78.3%), además de otros componentes en proporciones diversas. La temperatura disminuye con la altura y también se relaciona con los procesos de intercambio de energía que determina el movimiento de convección de las masas de aire, así como la velocidad de difusión de especies químicas que lo componen, entre ellos los contaminantes. Estos factores influyen en la distribución de ellos y, en consecuencia, en la capacidad de modificación de los ecosistemas (*Moreno et al., 1999*). De acuerdo con el inventario de emisiones de la Red Automática de Monitoreos Ambientales (RAMA, 1999), se emiten 2 840 748 toneladas de contaminantes (Tabla 2).

**Tabla 2.** Inventario de emisiones para el Valle de México 1998. Distribución de contaminantes por sector (Ton/año).

Sector	N <sub>x</sub> O <sub>x</sub>	CO	SO <sub>x</sub>	PM <sub>10</sub>	HC	PM <sub>2.5</sub>	Total
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
<b>Total</b>	<b>184 988</b>	<b>2 055 734</b>	<b>22 688</b>	<b>18 576</b>	<b>558 708</b>	<b>54</b>	<b>2 840 748</b>

Fuente: Secretaría del Medio Ambiente, 1999.

El transporte sigue siendo la principal fuente de contaminantes a la atmósfera y 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.

### **2.1.1 Emisiones industriales**

Las emisiones atmosféricas de la actividad industrial contribuyen con una parte significativa al problema de la contaminación del aire en la ZMVM y, en términos generales, su nivel de emisiones aumenta en forma proporcional al crecimiento de la actividad económica de la región.

Las principales fuentes de contaminación atmosférica de origen antropogénico son las chimeneas de las instalaciones de combustión para generación de calor y energía eléctrica, los tubos de escape de los vehículos automóviles y los procesos industriales.

### **2.1.2 Contaminantes emitidos por la industria**

La contaminación de origen industrial se caracteriza por la gran cantidad de contaminantes producidos en las distintas fases de los procesos industriales y por la variedad de los mismos. Por otra parte, en las fuentes de emisión industriales se suelen combinar las emisiones puntuales, fácilmente controlables, con emisiones fugitivas de difícil control.

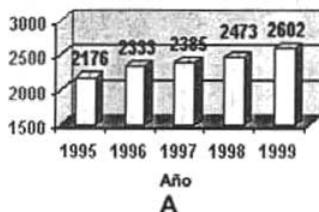
Los tipos de contaminantes producidos por las fuentes industriales dependen fundamentalmente del tipo de proceso de producción empleado, de la tecnología utilizada y de las materias primas usadas. Las actividades industriales que producen contaminantes atmosféricos son muy variadas, pero las principales fuentes están en los procesos productivos utilizados en las industrias básicas.

Entre los sectores que dan lugar a la mayor emisión de contaminantes atmosféricos podemos destacar:

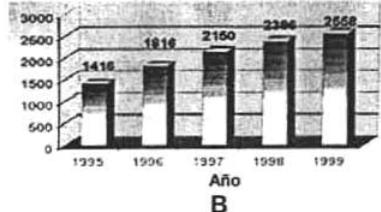
- La siderurgia integral. Produce todo tipo de contaminantes y en cantidades importantes, siendo los principales: partículas,  $SO_2$ , CO,  $N_xO_x$ , fluoruros y humos rojos (óxidos de hierro).
- Refinerías de petróleo. Producen principalmente: bióxido de azufre ( $SO_2$ ), hidrocarburos (HC), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno ( $N_xO_x$ ), amoniaco, humos y partículas.
- Industria química. Produce, dependiendo del tipo de proceso empleado:  $SO_2$ , nieblas de ácidos sulfúrico, nítrico y fosfórico; dando lugar a la producción de olores desagradables.
- Industrias básicas del aluminio y derivados del flúor. Producen emisiones de contaminantes derivados del flúor.

El Departamento de Medio Ambiente dispone del censo de actividades industriales potencialmente contaminantes de la atmósfera que permite, entre otras cosas, hacer el seguimiento de que se están efectuando los controles reglamentarios. El número de empresas potencialmente contaminadoras de la atmósfera se han incrementado progresivamente (Fig. 2), tanto con las inspecciones realizadas a través de las Entidades de Inspección y de Control colaboradoras de la Administración (EIC's).

Número de establecimientos dados de alta



Establecimientos inspeccionados alguna vez



C

Figura 2.- A) Número de establecimientos dados de alta, B) Establecimientos inspeccionados al menos una vez y C) Distribución de las mediciones de contaminación.

Fuente: Departamento de Medio Ambiente

La contaminación ambiental de la Ciudad de México es originada principalmente por el sector industrial, ya que, por décadas fue el centro de desarrollo del país. En la Ciudad de México el 75% de la industria manufacturera se concentra en seis delegaciones políticas: Iztapalapa, Azcapotzalco, Gustavo A. Madero, Iztacalco, Miguel Hidalgo y Cuauhtémoc.

También en estas delegaciones se concentra la mayor parte de la gran industria, en la que se puede destacar por su importancia los giros: química (24,5%), alimentos y bebidas (19,7%), metal mecánica (11,25%), maquinaria y aparatos eléctricos (9,27%) y hule y plásticos (5,2%).

El efecto combinado de las emisiones contaminantes, provenientes de la industria, el transporte y otros servicios, afectan la calidad del aire de la ZMVM. La contaminación del aire afecta la salud de las personas y de los animales, daña la vegetación, ensucia y deteriora los materiales, afecta al clima, reduce la visibilidad y la radiación solar, perjudica la producción y en general, la calidad de vida (*Seinfeld, 1975*).

### **2.1.3 Calefacciones domésticas**

Las instalaciones de calefacción domésticas son una de las principales fuentes de contaminación atmosférica de las grandes ciudades. Este tipo de fuentes puede contribuir con un 20 a 30% de las emisiones totales a la atmósfera en áreas urbanas. Los principales contaminantes producidos dependen del tipo de combustible empleado.

En el caso del carbón los principales contaminantes producidos son: anhídrido sulfuroso, cenizas volátiles, hollines, metales pesados, óxidos de nitrógeno y dióxido de carbono. Cuando el combustible empleado es líquido (combustóleo), los principales contaminantes emitidos son:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{N}_x\text{O}_x$ , hidrocarburos volátiles no quemados y partículas carbonosas.

El gas natural es el combustible más limpio de los actualmente disponibles para calefacción, siendo su producción de contaminantes despreciable respecto a los otros combustibles. A la introducción masiva del gas para calefacciones domésticas, sustituyendo al carbón y el gasoil se debe en gran parte el éxito del Plan de Descontaminación Atmosférica de la Ciudad de Londres (Gran Bretaña).

#### 2.1.4 Calderas industriales

Entre las distintas fuentes de contaminación atmosférica de origen industrial, la combustión de combustibles fósiles para la generación de calor y electricidad ocupa un lugar preponderante, tanto por la cantidad como por los tipos de contaminantes emitidos. Especial atención merecen las centrales térmicas de producción de electricidad (Fig. 3).

Los combustibles utilizados por este tipo de instalaciones son el carbón y el combustóleo. La producción de contaminantes depende en gran medida de la calidad del combustible, en especial de las proporciones de azufre y cenizas contenidas en el mismo y del tipo de proceso de combustión empleado.



Figura 3. Calderas industriales de generación de calor.

## 2.2 Calidad del aire

El sistema de monitoreo atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT) tiene por objetivo vigilar y evaluar el estado de calidad del aire en la Ciudad de México, para informar oportunamente a sus habitantes como medida de salud pública, y fortalecer la toma de decisiones en programas de prevención de la contaminación.

El consumo energético mayor del sector transporte (fuentes móviles), se refleja en las emisiones de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno ( $N_xO_x$ ), partículas menores a 2.5 micrómetros ( $PM_{2,5}$ ) y partículas menores a 10 micrómetros ( $PM_{10}$ ), que se cuantifica en el inventario de emisiones (Tabla 3).

Dentro de este sector los vehículos particulares destacan como los principales emisores de CO (40%),  $N_xO_x$  (27%) y compuestos orgánicos volátiles (COV) (18%), seguido de los vehículos menores a tres toneladas y taxis. Los tractocamiones destacan por emitir el 20 % de las  $PM_{10}$  y el 31% de las  $PM_{2,5}$ , mientras que las autobuses contribuyen con 9 y 14 % respectivamente (DIME 2003). Las industrias químicas, de producción derivados del petróleo y del carbón, del hule y del plástico, así como la industria textil destacan por su mayor emisión de  $SO_2$ . Las fuentes de área destacan por la cantidad de COV emitidos, dentro de este sector, las fugas de gas LP representan un 5% (DIME 2003).

**Tabla 3.** Inventario porcentual de emisiones anuales de la ZMVM, 2000.

Sector	Emisiones %								
	$PM_{10}$	$PM_{2,5}$	$SO_2$	CO	$N_xO_x$	COT	$CH_4$	COV	$NH_3$
Fuentes puntuales	27,2	9,5	70,1	0,5	12,8	3,4	0,1	5,1	1,4
Fuentes de área	4,9	8,2	0,3	0,3	5,5	62,7	93,5	46,0	84,0
Fuentes móviles	51,1	76	29,6	99,2	81,3	31,6	6,4	45,3	14,6
Vegetación y suelos	16,8	6,3	NA	NA	0,4	2,3	NA	3,6	NA

Fuente: Dirección de Inventarios y modelación de Emisiones SMA-GDF

NA: No Aplica

El efecto de la contaminación en la salud de las personas se asocia con el tiempo de exposición que presentan: una exposición aguda que se refiere a exponerse a concentraciones elevadas de contaminantes durante corto tiempo y una exposición crónica que se refiere a exponerse a concentraciones relativamente bajas durante largo plazo.

## 2.3 Normas de calidad de aire

El objetivo de las normas de calidad del aire es proteger la salud de la población de los efectos causados por la contaminación atmosférica en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), al implantar estrategias que permitan su reducción hasta alcanzar situaciones favorables y al evitar la exposición a concentraciones de riesgo.

### 2.3.1 Ozono (O<sub>3</sub>)

Las concentraciones altas de O<sub>3</sub> que son registradas en la ZMVM, continúan con la tendencia a disminuir durante el periodo de 1990-2003 presenta un decremento promedio de 34 %. Esto indica que las acciones orientadas a la disminución de concentraciones altas de O<sub>3</sub> han tenido el impacto esperado, lo cual se observa en la disminución del número de veces en que se instrumenta el Programa de Contingencia Ambiental Atmosférico (PCAA). Sin embargo, aún se presentan concentraciones máximas que superan el límite de la norma (NOM-020-SSA1-1993, Tabla 4) de protección a la salud; en 1995 se excedía en nueve de cada diez días y en 2003, en siete de cada diez días.

El O<sub>3</sub> 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 (delegación Cuajimalpa, Álvaro Obregón, Magdalena Contreras, Tlalpan, Coyoacán y parte de Miguel Hidalgo, Benito Juárez y el municipio de Huixquilucan), donde se concentran poblaciones superiores a 150 000 habitantes.

Tabla 4. NOM-020-SSA1-1993

CONTAMINANTE	VALORES LÍMITE		
	Exposición aguda		Exposición crónica
	Concentración y tiempo promedio	Frecuencia máxima aceptable	(Para protección de la salud de la población susceptible)
Ozono (O <sub>3</sub> ) <sup>1a</sup> NOM-020-SSA1-1993	0,11 ppm (1 hora) (216 µg/m <sup>3</sup> )	1 vez cada 3 años	-

<sup>1a</sup>- Publicado en el Diario Oficial de la Federación el 30 de Octubre de 2002.

### 2.3.2 Monóxido de carbono (CO) y dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>)

El comportamiento de las concentraciones altas de monóxido de carbono (CO), presenta una disminución desde 1990. Entre 1990 y 2003 la magnitud de este tipo de concentraciones disminuyó 62 %. Así mismo en los últimos tres años no se ha rebasado el valor límite permisible establecido por la NOM (NOM-021-SSA1-1993, Tabla 5). El dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) en los años 2000 y 2001, se ve disminuido por el comportamiento de las concentraciones en 2002 y 2003, de esta manera se presenta una tendencia homogénea decreciente en las concentraciones típicas, pero no así en las concentraciones altas.

Tabla 5. NOM-021-SSA1-1993

CONTAMINANTE	VALORES LÍMITE		
	Exposición aguda		Exposición crónica
	Concentración y tiempo promedio	Frecuencia máxima aceptable	(Para protección de la salud de la población susceptible)
Monóxido de carbono (CO) NOM-021-SSA1-1993	11 ppm (8 horas) (12 595 µg/m <sup>3</sup> )	1 vez al año	-
Dióxido de azufre (SO <sub>2</sub> ) NOM-022-SSA1-1993	0,13 ppm (24 horas) (341 µg/m <sup>3</sup> )	1 vez al año	0,03 ppm (media aritmética anual)

### 2.3.3 Dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>)

Las concentraciones altas de bióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) como precursor de O<sub>3</sub> también ha disminuido gradualmente desde 1990, destaca 2002 por no haber registrado concentraciones por arriba del valor límite establecido en la norma (NOM-023-SSA1-1993, Tabla 6) en el caso de 2003 se registraron seis días con valores por arriba del límite establecido. Los resultados señalan un decremento promedio de 26 % entre 1990 y 2003.

**Tabla 6. NOM-023-SSA1-1993**

CONTAMINANTE	VALORES LIMITE		
	Exposición aguda		Exposición crónica
	Concentración y tiempo promedio	Frecuencia máxima aceptable	(Para protección de la salud de la población susceptible)
Dióxido de nitrógeno (NO <sub>2</sub> ) NOM-023-SSA1-1993	0,21 ppm (1 hora) (395 µg/m <sup>3</sup> )	1 vez al año	-

### 2.3.4 Partículas suspendidas totales (PST)

Las PST presentan una disminución considerable después de 1992 entre 1997 y 1999 un ligero aumento y en los años 2001 y 2003 registran las concentraciones mínimas desde 1990. Aún cuando no 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 época seca – caliente, ya que al menos en ocho de cada diez muestreos se supera el valor límite permisible.

Para identificar el impacto que tiene el estado de la calidad del aire en la salud de la población, se reduce a la evaluación de indicadores relacionados con los límites máximos permisibles establecidos en las Normas Oficiales Mexicanas de Salud Ambiental (NOM-024-SSA1-1993, Tabla 7), así como el promedio de las concentraciones que superan el límite permisible de la NOM.

**Tabla 7. NOM-024-SSA1-1993.**

CONTAMINANTE	VALORES LIMITE		
	Exposición aguda		Exposición crónica
	Concentración y tiempo promedio	Frecuencia máxima aceptable	(Para protección de la salud de la población susceptible)
Partículas suspendidas totales (PST).NOM-024-SSA1-1993	260 µg/m <sup>3</sup> (24 Horas)	1 vez al año	75 µg/m <sup>3</sup> (media aritmética anual)

### 2.3.5 Partículas menores a 10 micras (PM<sub>10</sub>)

La evolución de las partículas menores a 10 micrómetros (PM<sub>10</sub>) muestra un patrón irregular el cual no se presenta en todas las estaciones. En los últimos tres años se presentan las concentraciones de menor magnitud desde 1990. El valor límite de la norma (NOM-025-SSA1-1993, Tabla 8) se rebasa en uno de cada diez muestreos, principalmente en la época seca caliente y seca fría, las cuales representan un mayor riesgo a la población. La región que comprende la delegación Iztapalapa y los municipios de Nezahualcóyotl, Tlanepantla y Ecatepec (poblaciones mayores a 580,000 habitantes) continúan con niveles altos arriba de concentraciones de 150 µg / m<sup>3</sup>.

Tabla 8. NOM-025-SSA1-1993

CONTAMINANTE	VALORES LÍMITE		
	Exposición aguda		Exposición crónica
	Concentración y tiempo promedio	Frecuencia máxima aceptable	(Para protección de la salud de la población susceptible)
Partículas con diámetro menor a 10 µm (PM <sub>10</sub> ) NOM-025-SSA1-1993	150 µg/m <sup>3</sup> (24 Horas)	1 vez al año	50 µg/m <sup>3</sup> (media aritmética anual)

### 2.3.6 Partícula menores a 2,5 micras (PM<sub>2,5</sub>)

La información obtenida con equipos manuales durante el cuarto trimestre de 2003, permite evaluar el comportamiento espacial de las PM<sub>2,5</sub> en la ZMVM. El análisis no permite identificar con claridad áreas de mayor contaminación. El área donde se encuentran la estación Xalapa (XAL) se destaca como un sitio con posible influencia de emisiones locales, por presentar los valores de mayor magnitud. El análisis del comportamiento típico diario de las PM<sub>2,5</sub> con información de equipos automáticos obtenida entre agosto y diciembre de 2003, indica la presencia de concentraciones altas entre las 8: 00 y 16: 00 horas, con valores máximos según la NOM (Tabla 9) alrededor de las 13:00 horas.

Tabla 9. NOM-025-SSA1-1993

CONTAMINANTE	VALORES LÍMITE		
	Exposición aguda		Exposición crónica
	Concentración y tiempo promedio	Frecuencia máxima aceptable	(Para protección de la salud de la población susceptible)
Partículas menores a 2.5 micrómetros (PM <sub>2.5</sub> ) <sup>1c</sup> NOM-025-SSA1-1993	65 µg/m <sup>3</sup> (24 horas)	1 vez al año	15 µg/m <sup>3</sup> (media aritmética anual)

<sup>1c</sup>-Proyecto de Modificación a la NOM-025-SSA1-1993 Publicado en el Diario Oficial de la Federación en julio de 2002.

## 2.4 Aerosoles

El término aerosoles se refiere al conjunto de partículas en suspensión en fase gaseosa en la atmósfera en estado sólido o líquido (Hologate, 1997). El término original de la fase gaseosa equivalente al término "hidrosol" que se refiere a las partículas en suspensión líquidas (del griego agua-partícula) cuya influencia resulta fundamental en el clima del planeta. Por su origen, los aerosoles atmosféricos se clasifican en *naturales* que provienen de compuestos principalmente por cenizas volcánicas, esporas, polen, sal, marina, polvo natural, etc, y antropogénicos, derivados de la actividad humana, tales como humo de chimeneas, partículas minerales surgidas de procesos industriales. (Vergaz, 2001). Las que se encuentran más comúnmente contaminando la atmósfera tienen diámetros que van de 0,002 µm hasta 10 µm.

### 2.4.1 Tipos de aerosoles

➤ **Aerosoles marinos.** En las superficies de los mares y océanos se desprenden burbujas por acción del viento (olas) o la lluvia, burbujas que en determinadas condiciones de humedad (superior a un 98%) pueden quedar en suspensión en la atmósfera. Si se produce una evaporación en estas burbujas (bajando el grado de humedad a entre un 10 y un 74%) puede obtenerse sal saturada y, produciéndose un cambio de fase, terminar en forma de partícula aerosol compuesta de NaCl o de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Un rango típico de tamaños para estas partículas se da entre 0,001  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ , siendo el carácter de la distribución de tamaños hasta trimodal (estando presentes los tres modos; de condensación o núcleos de Aitken, rango de acumulación y partículas gruesas, que se describen mas adelante). Estando la superficie del globo terráqueo cubierta en dos tercios de su totalidad por mares, éste es el tipo de aerosol más frecuente y extendido en el planeta, además los mecanismos de producción son muy eficientes, lo cual refuerza este hecho.

➤ **Aerosoles de origen mineral.** De toda la tierra firme existente en la superficie del planeta, un tercio es un desierto o está prácticamente árida. En esas condiciones, el viento es el causante principal en generar un aerosol de tipo mineral que el suelo es incapaz de retener. Así, mediante mecanismos de convección y circulación atmosférica un aerosol generado en un desierto es capaz de llegar a capas altas de la troposfera e incluso la estratosfera, e iniciar un largo viaje que le lleve incluso a otras latitudes.

El rango de tamaños que podemos encontramos en este tipo de aerosol es de 0,02  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ . Las partículas cercanas al segundo valor, las más grandes, son las que tienen masas más grandes y tiempos más cortos de residencia en la atmósfera, no sobreviviendo apenas a las tormentas de arena que las originan. Las partículas más pequeñas desaparecen por otros mecanismos (especialmente agregándose a partículas mayores), y las comprendidas entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$  son las que permanecen por un tiempo mayor en la atmósfera, siendo capaces de realizar los viajes de hasta 5,000 km que caracterizan a un episodio de aerosol desértico.

➤ **Nitrógeno y derivados.** Los compuestos nitrogenados más frecuentes son los derivados del  $\text{N}_2\text{O}$  que se genera en fertilizantes y suelos o del  $\text{NO}_2$  que se genera en las combustiones de zonas industrializadas, tormentas y oxidaciones de otros gases atmosféricos. Estos compuestos no se consideran por separado en ninguna clasificación climática, debido a su pequeño tamaño y a su alta afinidad por unirse a partículas más grandes y más complejas.

➤ **Aerosoles orgánicos.** Tienen diferentes orígenes:

- ✓ Antropogénicos. Generados en ataques de  $O_3$  o radicales  $\bullet OH$  en olefinas ( $C_nH_{2n}$ ).
- ✓ Generados en bosques (isopreno o terpeno, que mediante la conversión de gas a partícula forma aerosoles de pequeño tamaño).
- ✓ Producidos por desintegración, como los generados por algas, polen, etc., en campos de cultivo, sabanas, bosques tropicales, etc. Generan partículas grandes, que pese a su baja concentración crean núcleos de condensación importantes.

➤ **Aerosoles carbonáceos.** Generados en agregaciones posteriores a combustiones, dando hollín compuesto de grafito (con mucha absorción de radiación) y derivados orgánicos (con poca absorción de radiación). También pueden generarse en reacciones químicas a partir de gases supersaturados de compuestos orgánicos. Existe mucha discrepancia en la determinación exacta de sus propiedades radiativas, y además es muy difícil determinar su contribución por la gran variedad de sus posibles orígenes.

➤ **Aerosoles volcánicos.** Los aerosoles generados en las erupciones volcánicas llegan a la alta troposfera y a la estratosfera, están formados por cenizas, polvo no soluble y gases ( $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $HCl$ ). A efecto de considerar el balance radiativo puede tomarse como el aerosol más importante, aunque su aparición es aleatoria, supeditada a eventos de erupciones volcánicas. La distribución de tamaños que caracteriza a este aerosol es bimodal, estando compuesta por gotas de  $H_2SO_4$ , predominantemente, entre 0.001 y 1  $\mu m$ , y cenizas por encima de ese tamaño. Las circulaciones generales estratosféricas provocan su dispersión, tras las erupciones, por todo el globo, y la poca mezcla entre capas tan altas de la atmósfera hace que su permanencia llegue a ser de varios años.

➤ **Polvos.** Son partículas sólidas (de 1 a 100  $\mu m$ ), que se forman por el rompimiento de partículas mayores en procesos como molienda, cribado o explosiones. Generalmente, se forman en las industrias donde se manejan carbón, cemento o granos. Su desplazamiento no se realiza por difusión sino por medio de corrientes de aire mientras se encuentran en suspensión.



Figura 4. Polvo

- **Niebla.** Son pequeñas gotas que se forman por condensación de un vapor, dispersión de un líquido o como producto de una reacción química. La niebla tiene un tamaño, por lo general, inferior a  $10\ \mu\text{m}$ .
- **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  $1\ \mu\text{m}$ .
- **Humos metálicos.** Son partículas sólidas finas, generalmente de óxidos metálicos de zinc y plomo, que se forman por la condensación de los vapores, es decir, por procesos como sublimación, destilación, calcinación y fundición. Miden entre  $0,03\ \mu\text{m}$  y  $0,3\ \mu\text{m}$ .
- **Bruma.** Es un aerosol formado por pequeñas gotas de un líquido producidas en forma mecánica: por atomización, nebulización, burbujeo, dispersión o condensación. El tamaño de la gotita del líquido puede cubrir una gran escala, que va desde aproximadamente  $2\ \mu\text{m}$  hasta de  $50\ \mu\text{m}$ .
- **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 (polvos, Humo y Humos metálicos). Es decir, como el polvo, tiene un tamaño entre  $1$  y  $1\ 000\ \mu\text{m}$ , al igual que el humo son producto de la combustión y, como los Humos metálicos, son sustancias inorgánicas de metales. Las cenizas se componen, principalmente de óxidos de silicio, aluminio, fierro y calcio.
- **Spray.** Son pequeñas gotas que se forman por atomización de líquidos, como es el caso de los herbicidas y pesticidas. Los aerosoles tienen un tamaño entre  $10$  y  $100\ \mu\text{m}$ .

➤ **Núcleo de Aitken o de condensación.** Partículas atmosféricas muy pequeñas (generalmente menores de  $0,1 \mu\text{m}$ ), formadas por procesos de combustión de sus precursores gaseosos.

#### 2.4.2 Caracterización de aerosoles por:

- La fuente de su producción, la cual determina su composición química.
- El mecanismo por el cual se produce, que da lugar a la forma y a la distribución de tamaños (es decir, a la densidad o al número de partículas que hay con cada tamaño en un determinado volumen de aire).
- La capacidad de producción, lo cual nos dará cuenta de su importancia relativa.
- El mecanismo de deposición, que indica las causas de su desaparición de la atmósfera.
- Y el tiempo de residencia en la atmósfera, que normalmente viene a indicar cuál es el rango de tamaños que debe considerarse, teniendo en cuenta que a mayor tiempo de residencia, más actúan los mecanismos de deposición o sedimentación.

### 2.5 Propiedades de los aerosoles

Las propiedades de los aerosoles que más afectan a los procesos de contaminación atmosférica son el tamaño de sus partículas, la forma, densidad, propiedades de movimiento, propiedades ópticas, propiedades de movimiento y la composición química.

#### 2.5.1 Tamaño

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 rango de tamaño de las partículas va de aproximadamente  $0,005$  a  $100 \mu\text{m}$ . Las más pequeñas son grupos de moléculas; las más grandes son visibles a simple vista.

Se pueden distinguir, por su tamaño, tres modos en la distribución de tamaños atendiendo a la densidad de partículas (su número en un volumen determinado).

Las partículas finas pueden encontrarse en dos modos; *modo de condensación* o *núcleos de Aitken* y modo o rango de acumulación:

- Las partículas en el modo llamado *núcleo de Aitken*, cuyas dimensiones oscilan desde unos nanómetros hasta  $0,1 \mu\text{m}$ . Su contribución a la masa total es despreciable debido a su pequeño tamaño, siendo su eliminación de la atmósfera muy eficiente.
- El *modo o rango de acumulación*, que ocupa entre  $0,1$  y  $1 - 2,5 \mu\text{m}$ , partículas que forman una parte sustancial de la masa, y son eliminadas de la atmósfera menos eficazmente. Son las que más influyen en la interacción de la radiación. Estas partículas no crecen hasta llegar al modo de partícula gruesa.

Las partículas gruesas se distinguen por las siguientes características:

- Las partículas gruesas (o *coarse*), que van desde  $2,5$  a  $100 \mu\text{m}$ , formadas por procesos mecánicos y cuyo origen es tanto natural (polvo arrastrado por el viento, emisiones volcánicas) como antropogénico.
- Estas son las partículas que más contribuyen a la masa total de aerosoles.

Todo ello se reduce a dos modos, finas y gruesas (*fine* y *coarse*), si se contabilizan los dos primeros conjuntamente, o bien si se hace una clasificación atendiendo a la masa de las partículas.

Las características microfísicas (como el tamaño) de las partículas de aerosoles varían con la humedad relativa del aire que las rodea. Así, partículas hidrófilas típicas como las salinas, oceánicas y solubles en agua, y sulfatos incrementan rápidamente su tamaño con la humedad relativa creciente, mientras el hollín apenas lo varía, y partículas minerales y polvo desértico apenas sufren influencia.

Referente a su eliminación de la atmósfera, los núcleos de Aitken se condensan en partículas de mayor tamaño para posteriormente sufrir una coalescencia en cadenas de agregados,

siendo finalmente eliminados por precipitación en el agua de lluvia. De hecho, funcionan como núcleos de condensación, constituyendo un mecanismo muy importante en la formación de nubosidades. Las partículas del modo de acumulación forman gotas que se eliminan de modo parecido aunque menos eficazmente. Las partículas gruesas se eliminan debido a su masa, al actuar la gravedad, esto es, por sedimentación (Vergaz, 2001).

### 2.5.2 Forma

Esta afecta el movimiento aerodinámico de la partícula, así como a su área superficial y sus probabilidades de deposición. La forma, de las partículas de aerosoles líquidos son aproximadamente esféricas, pero las sólidas son muy irregulares y altamente variables, de modo que los modelos actuales de aerosoles asumen que las partículas estudiadas son esféricas, fundamentándose en que una gran cantidad de partículas de forma irregular que se comportan en promedio como lo harían aproximadamente unas esféricas.

El tamaño de una partícula se caracteriza por consiguiente por su radio,  $r$ , y la distribución de tamaños por una función,  $n(r)$ , definida como:

$$n(r) = \frac{dN}{dr}$$

que representa el número de partículas por unidad volumen cuyos radios están comprendidos entre  $r$  y  $r+dr$ . También puede definirse en forma logarítmica como:

$$n(r) = \frac{dN}{d \ln r}$$

Respetando el número de partículas cuyos radios estén  $r$  y  $r+d \ln r$  de la definición anterior podemos observar:

$$\int_0^{\infty} n(r) dr = N$$

Donde  $N$  es el número total de partículas. La cantidad de aerosoles (o carga) puede ser expresada también por medio del volumen de aerosoles por unidad de volumen de aire o por la masa de aerosoles (multiplicando por la densidad):

$$V = N \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} r^3 n(r) dr$$

### 2.5.3 Densidad

La velocidad de la partícula debido a las fuerzas de gravitacionales o inerciales se incrementa en razón directa de la raíz cuadrada de su densidad. La densidad de las partículas usualmente se expresa en  $\text{g/cm}^3$ . Partículas líquidas y aglomerados o partículas de polvo sólido tienen una densidad igual a la de su material de origen. Determinadas partículas como los humos pueden tener densidades significativamente menor a las predichas de su composición química. Éste es el resultado de la gran cantidad de espacios vacíos en su estructura altamente aglomerada, que puede parecerse a un racimo de uvas.

### 2.5.4 Propiedades de movimiento

Las partículas menores de  $0,1 \mu\text{m}$  sufren movimiento aleatorio (Browniano) originado por colisiones entre moléculas individuales. Partículas mayores de  $1 \mu\text{m}$  tienen velocidades de sedimentación importantes, y sus movimientos pueden variar significativamente con respecto al patrón del movimiento del aire que las acarrea. Para partículas entre  $0,1 \mu\text{m}$  y  $1 \mu\text{m}$ , la velocidad de asentamiento en el aire es muy pequeño comparado con los movimientos naturales del aire. Las partículas de  $5 \mu\text{m}$  y  $10 \mu\text{m}$  son removidas en un alto porcentaje por gravedad y otros procesos inerciales en la cercanía de las fuentes emisoras.

### 2.5.5 Propiedades ópticas

Las partículas con diámetro menor a  $0,1 \mu\text{m}$  son lo suficientemente pequeñas para seguir las leyes de dispersión de la luz en la forma en que las moléculas lo hacen. Este efecto de dispersión es conocido como dispersión de Rayleigh. La reducción en la visibilidad es el resultado de la absorción y dispersión de la luz incidente. Existen suficientes estudios que indican que la reducción de la visibilidad es proporcional a la concentración de partículas suspendidas.

### 2.5.6 Composición química

La composición química es muy variable, siendo muchas partículas complejas y con gran probabilidad de no ser homogéneas. Esta composición debe ser estudiada para comprender mejor los procesos de formación y eliminación de los aerosoles en la atmósfera. En los dos modos, de acumulación y gruesas se pone claramente de manifiesto la tendencia general de que la mayor parte de las partículas finas se componen de nitratos, sulfatos, amonio, plomo, carbono formando parte de moléculas orgánicas e inorgánicas. Las partículas gruesas consisten principalmente de hierro, calcio y silicio, cuyas fuentes fundamentales son los productos de erosión del viento (polvo), partículas de origen marino y las provenientes de erupciones volcánicas, así como carbonato de sodio, partículas que se emiten en la quema de llantas y vegetales como el polen y esporas.

La composición de algunas partículas depende de su fuente de origen y de su historia atmosférica. Debido al gran número de fuentes de partículas primarias, la formación atmosférica de partículas secundarias y la habilidad adsorptiva de partículas finas, el material particular puede contener cientos de diferentes especies químicas.

Los compuestos carbonaceos de las partículas finas contienen carbón elemental (grafito y hollín) y compuestos orgánicos (hidrocarburos emitidos de las fuentes de combustión y compuestos orgánicos secundarios formado por reacciones fotoquímicas). En muchas áreas urbanas y no urbanas, estas especies pueden constituir las partículas más abundantes después de las formadas por sulfatos. Las partículas orgánicas secundarias se forman por la oxidación de las orgánicas primarias, en un ciclo que involucra también al ozono y a los óxidos de nitrógeno. Las reacciones atmosféricas de los óxidos de nitrógeno producen ácido nítrico gaseoso ( $\text{HNO}_3$ ) que puede acumularse como partículas de nitrato en los modos finos y grueso. La fracción gruesa puede consistir en docenas de tipos, 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. La fracción gruesa es a menudo dominada por partículas de origen mineral.

Los elementos comunes incluyen silicio, aluminio, potasio, hierro, calcio, y otros elementos alcalinos y de transición. Sin embargo compuestos orgánicos y carbonatos pueden algunas veces ser encontrados en cantidades grandes substanciales. En general, la fracción gruesa es básica y la fracción fina ácida (*Godish, 1991*).

### 2.5.7 Fuentes de emisión de aerosoles

Las actividades humanas contribuyen considerablemente a la contaminación por partículas, ejemplos son la formación de polvos en la construcción, cenizas volátiles en fundiciones y operaciones mineras, humos derivados de procesos de combustión incompletos. Su razón de mezcla en el suelo es variable, desde unos  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de aire limpio a los 1 000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  que pueden alcanzarse en una atmósfera muy contaminada. Su presencia se debe a causas diversas: combustión de procesos industriales, calefacciones, etc, productos generados en la misma atmósfera por reacciones químicas entre sustancias como sulfatos, nitratos, productos gaseosos, movimientos de masas de aire que arrastran consigo partículas marinas o polvo desértico, etc.

Las partículas así generadas son eliminadas de la atmósfera mediante acción gravitatoria, coagulación, condensación y su posterior precipitación, etc. Todo ello implica un tiempo de vida de estas partículas en la atmósfera que puede variar de minutos a semanas en la troposfera, y llegar a los años si tales partículas alcanzan la estratosfera (común tras las erupciones volcánicas), ya que hay procesos de eliminación tales como condensación o precipitación que no se producen.

Las fuentes que generan aerosoles atmosféricos se clasifican en dos tipos:

- Primarias. Fuentes naturales tales como océanos, regiones áridas, volcanes o todo aerosol de origen biológico.
- Secundarias. Derivadas de reacciones químicas de gases o compuestos presentes en la atmósfera, que acaban generando partículas por medio de una conversión gas-partícula. El radio de tales partículas es menor de 0,1 mm. (*Vergaz, 2001*)

### 2.5.8 Metales pesados en aerosoles.

Los metales en mayor concentración en el suelo son: Fe, Mn, Zn, Pb, V, Al, Cr, Ni, Cu, Co, Hg y Cd. Mientras que el océano actúa generalmente como depurador de metales tóxicos, los aerosoles oceánicos contienen concentraciones muy bajas de metales, los más altos son el Fe, Mn, Pb, V y Zn. La ceniza volcánica puede tener grandes cantidades de Fe, Mn, V, Zn, Co, As y Sb. Finalmente, emanaciones biológicas contienen bajas concentraciones de Zn, Hg, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Pb, Cd y Sb.

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  $\mu\text{m}$  (fracción fina). Pudiéndose originar de la combustión incompleta de materiales que contienen carbón en estaciones de energía, fundidoras, incineradores, hornos de cemento, hogares y de vehículos de motor.

Específicamente, la combustión de combustibles fósiles y emisiones industriales constituye 1ª. fuente antropogénica por Be, Co, Cd, As, Cr, Mn, Zn, Hg, Mo, Cu, Sb, Se, Ni, Sn y V. Donde el porcentaje más grande es por Cd, Cu, Ni y Zn que se emiten desde procesos industriales metalúrgicos. La descarga de emisiones de la gasolina pueden contener cantidades variables de Pb, Cu, Zn, Ni y Cd. La emisión de Zn son asociado con la abrasión de caucho de neumáticos (Pacyna, 1998).

Las cenizas de la combustión de carbón en las plantas de energía tiene altas concentraciones de Fe, Zn, Pb, V, Mn, Cr, Cu, Ni, As, Co, Cd, Sb y Hg. La incineración municipal de basura es una importante fuente atmosférica de metales, incluyendo Zn, Fe, Hg, Pb, Sn, As, Al, Cd, Co, Cu, Mn, Ni y Sb. Hornos fundidores de acero son una fuente de Fe, Zn, Cr, Cu, Al, Mn, Ni y Pb.

El aluminio, es uno de los metales más usados en la industria. Las aleaciones de aluminio son especialmente importantes debido a su baja densidad, particularmente en la industria automovilística y aeroespacial.

El Hierro, 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, pero contienen cantidades significantes de compuestos de V y Ni. Estas cenizas son emitidas en plantas de energía y otras industrias que queman aceite, también pueden producir grandes cantidades de otros metales incluyendo Zn, Pb, Cu, As, Co, Cr, Mn y Sb.

## 2.6 Metales específicos

- Vanadio (V).
- Manganeso (Mn).
- Aluminio (Al).
- Hierro (Fe).

A continuación se presenta las características del metal y sus efectos

### 2.6.1 Vanadio

El vanadio es un elemento que se encuentra naturalmente en el ambiente en forma elemental; metal blanco grisáceo, y que se encuentra generalmente en forma de cristales (Fig.5), puro no tiene olor, generalmente se combina con otros elementos tales como oxígeno, sodio, azufre o con cloro. El vanadio y los compuestos de vanadio pueden encontrarse en la corteza terrestre y en las rocas, en ciertos minerales de hierro y en depósitos de petróleo crudo.

Se encuentra frecuentemente combinado con otros metales formando aleaciones, en forma de óxido de vanadio (V)  $V_2O_5$  es un componente de un tipo especial de acero usado en partes de automóviles, resortes y rodamientos. El óxido de vanadio (V) puede tomar la forma de un polvo amarillo anaranjado, escamas gris oscuras o cristales amarillos. Al mezclarse con Hierro se utiliza para manufacturar partes de motores de aviones, dicho compuesto se puede manifestar de la siguiente manera:

- Permanece largo tiempo en el aire, el agua o el suelo.
- Soluble en soluciones de  $H_2SO_4$  y  $HNO_3$  e insoluble en agua.

- Se combina con otros elementos y partículas.
- Se adhiere a sedimentos del suelo.
- Se ha encontrado en bajos niveles en plantas, pero es improbable que se acumule en halos tejidos de animales.

El compuesto más estudiado es el óxido de vanadio (V) por 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 la extracción y procesamiento de minerales, la limpieza y mantenimiento de hornos, el uso de químicos industriales y durante la manufactura de acero y aleaciones.

El valor límite para el óxido de vanadio (V) en polvos y humos es de  $0,05 \text{ mg/m}^3$  en aire estos valores 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.

Pequeñas cantidades de vanadio se utilizan para manufacturar caucho, plásticos, cerámicas y otros productos químicos.

La exposición a altos niveles de vanadio puede causar efectos perjudiciales para la salud. Los efectos principales al respirar altos niveles de vanadio ocurren en los pulmones, la garganta y los ojos. Algunos trabajadores que respiraron vanadio por poco o largo tiempo ocasionalmente sufrieron irritación de los pulmones, tos, respiración con resuello, dolor del pecho, secreción nasal y dolor de garganta. Estos efectos cesaron poco tiempo después de cesar la exposición al aire contaminado, efectos similares se han observado en estudios en animales. No se han observado otros efectos de importancia en seres humanos expuestos al vanadio, ni se conocen los efectos de ingerir vanadio en seres humanos. Animales que ingirieron grandes cantidades de vanadio fallecieron. Niveles más bajos, aunque todavía relativamente altos, administrados en el agua a hembras preñadas causaron leves defectos

de nacimiento. En algunos animales que respiraron o ingirieron vanadio por largo tiempo se observaron lesiones leves del hígado y los riñones.



Figura 5. Procedencia del vanadio proviene de procesos antropogénicos

### 2.6.2 Manganese

El manganeso es un metal que se encuentra en diferentes tipos de rocas (Fig.7). El manganeso puro es de color plateado, pero no se encuentra en la naturaleza. Se combina con otros elementos tales como oxígeno, azufre o cloro. El manganeso se combina con carbono para producir compuestos orgánicos de manganeso. Es un elemento poco abundante y es necesario para mantener buena salud.

Presencia del Manganese en el ambiente.

- El manganeso puede entrar al aire desde plantas de fierro, acero, centrales eléctricas, hornos de coque y de polvo generado por operaciones de minería.
- Puede entrar al agua y al suelo desde depósitos naturales, a través de la disposición de residuos o por deposición desde el aire.
- El manganeso existe en la naturaleza en ríos, lagos y en agua subterránea.
- Las plantas acuáticas pueden incorporar un poco de manganeso del agua y así concentrarlo.

Ciertos individuos expuestos a niveles de manganeso muy altos por largo tiempo en el trabajo sufrieron perturbaciones mentales y emocionales y exhibieron movimientos lentos y faltos de coordinación. Esta combinación de síntomas constituye una enfermedad llamada "manganismo". Los trabajadores generalmente no exhiben síntomas de manganismo a menos que hayan estado expuestos a manganeso por meses o años. El manganismo ocurre

debido a que demasiado manganeso daña una parte del cerebro que ayuda a controlar los movimientos.

La exposición a altos niveles de éste metal en el aire, como puede ocurrir en una fundición de manganeso o una planta de baterías, puede afectar la habilidad motora tal como mantener una mano inmóvil, la ejecución de movimientos rápidos manuales y mantener el equilibrio. La exposición a altos niveles del metal también puede causar problemas respiratorios y alteración en la función sexual.



**Figura 6. Manganeso**

### **2.6.3 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 silicatos. El aluminio no se encuentra libre en la naturaleza por lo que es extraído en grandes cantidades de la bauxita ( $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ ).

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 el óxido ( $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ ) de este metal se ocupan en refractarios, abrasivos, cemento, cerámica, etc. La exposición ocupacional se presenta principalmente en procesos de refineras y procesos de manufactura que usan aluminio. La exposición excesiva a polvos y humos que contienen aluminio probablemente causa deterioro cognoscitivo en los trabajadores, causando deficiencias de memoria y aprendizaje.

Las evidencias ponen al aluminio como uno de los causantes de enfermedades neurodegenerativas, particularmente muertes por Alzheimer y por arterosclerosis.

Actualmente toda la producción de aluminio se obtiene a partir de la electrólisis de la alúmina. Mediante el proceso Bayer se lleva a cabo la purificación de la bauxita (Fig.8), de la cual se obtiene la alúmina. Se disuelve la alúmina en criolita fundida y se somete con una corriente eléctrica a altas temperaturas (900°C).



Figura 7. Aluminio obtenido a partir de la Bauxita.

#### 2.6.4 Hierro

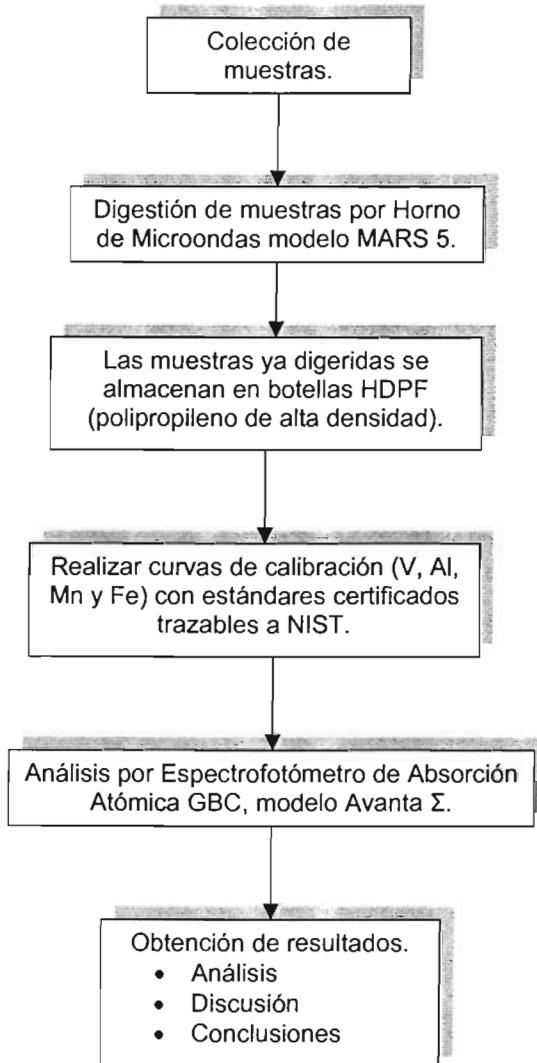
Es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre. Su principal uso consiste en el hierro estructural y el acero, mediante procesos de fundición (Fig. 8), pero también se usa para fabricar tintes y abrasivos. Es un micro nutriente esencial en cantidades traza para la mayoría de los organismos, pero la ingestión de cantidades excesivas puede generar la inhibición de la actividad de muchas enzimas. La inhalación de polvos de Hierro puede causar una pneumoconiosis benigna y puede resaltarlos efectos dañinos del dióxido de azufre y varios carcinógenos.

Al exponerse la humedad y el oxígeno atmosférico, el ion ferroso se oxida al estado férrico, reacción que viene acelerada por las bacterias del grupo *Thiobacillus-ferrobacillus*. El ion férrico puede reaccionar con sulfuro en presencia de agua produciendo  $H_2SO_4$ , o reaccionar directamente con el agua produciendo una masa amarilla y floculenta de hidróxido férrico.



Figura 8.- Fundidora de hierro

### Metodología



### 3.1 Colección de muestras

El muestreo se realizó en un periodo que comprende los meses de Junio - Noviembre del 2004, el tiempo de muestreo fue de 24 horas a un flujo promedio de 28 m<sup>3</sup>/h. Los filtros de partículas suspendidas totales (PST) se colectaron utilizando un sistema acoplado para este fin, dicho sistema se compone por tres partes principales que se muestra en la figura. 9.

El sistema esta compuesto por filtros de policarbonato con un diámetro de 90 mm y un tamaño del poro de 0,4 µm, utilizando un rotámetro para medir el flujo de entrada del aire (60 L / min).

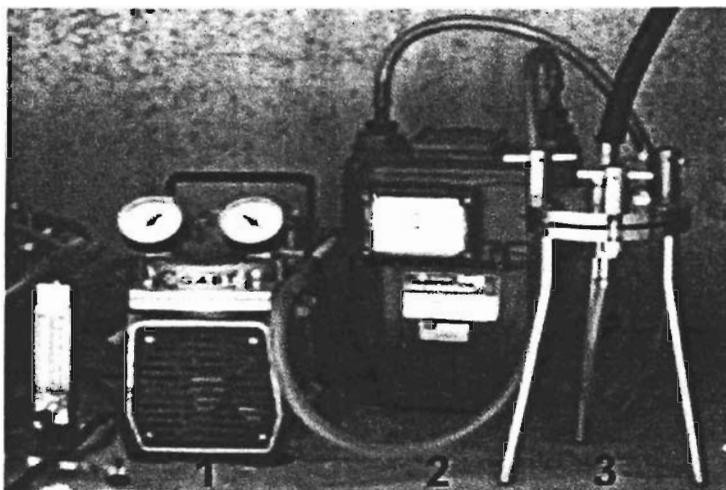


Figura 9. Sistema de muestreo: Bomba de diafragma (1), rotámetro (2) y muestrador (3).

#### 3.1.1 Localización del área de muestreo

El muestreo se llevó a cabo en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA), en Ciudad Universitaria (CU, 9°19'50"Norte, 99°11'03"Oeste) al suroeste de la Ciudad de México (Fig. 10). Caracterizado por construcciones académicas dispersas entre zonas con alta vegetación, rodeado de un circuito escolar con alta densidad vehicular.

La Zona Metropolitana del Valle de México, está localizada a un altitud promedio de 2 240 m sobre el nivel mar, a  $19^{\circ} 26' 13''$  latitud norte y  $99^{\circ}$  longitud oeste. Su extensión es más de 2 000 km<sup>2</sup> y se encuentra rodeado 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 3000 m. La parte media de la cuenca bloqueada por la Sierra de Guadalupe, donde los cerros alcanzan los 2 600 m.

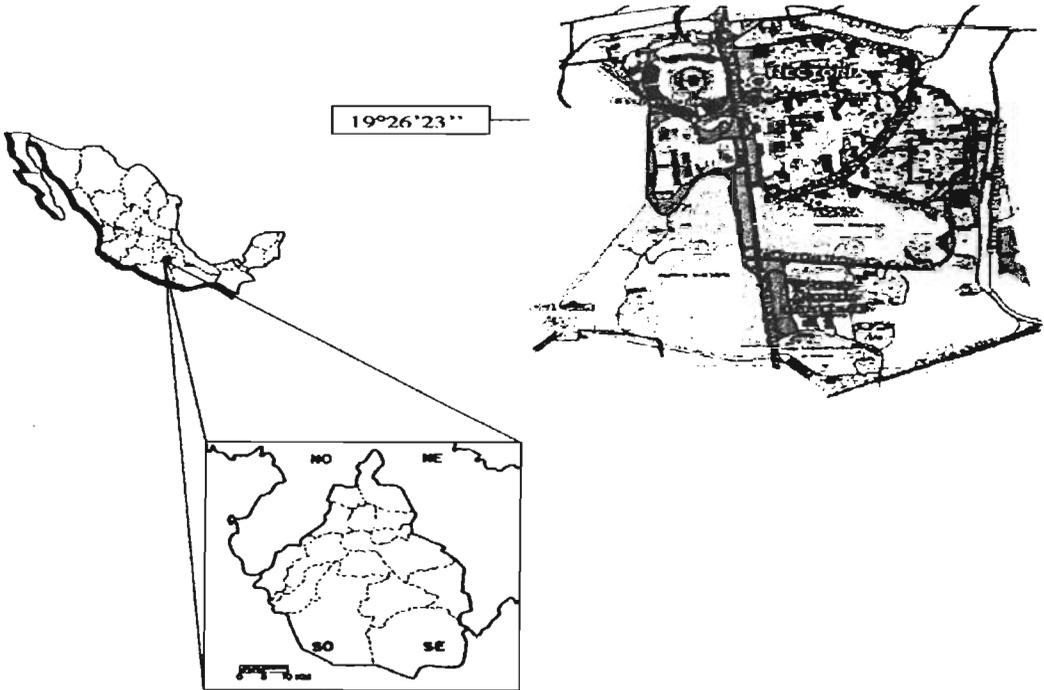


Figura 10. Localización del sitio de muestreo.

### 3.2 Horno de microondas

Los sistemas de microondas (Fig. 11) 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 o 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 o disuelva en un corto tiempo.

### 3.2.1 Equipo de digestión



**Figura 11.** Microondas modelo MARS 5

El Sistema de Microondas de Reacción Acelerada, modelo MARS 5, está diseñado para trabajos en laboratorio, usado en digestiones, disoluciones, hidrólisis o 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.

El Sistema de Microondas cuenta con las siguientes características:

- El microondas se caracteriza por ser resistente a los químicos, remover los vapores dentro de la cavidad, brinda potencia disponible en pequeños incrementos, otorga potencia constante a niveles seleccionados, control de las condiciones de reacción, genera un patrón de energía constante y brinda alternativas de seguridad múltiples.
- 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 este 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 con 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 o tornamesa con 14 vasos de digestión HP-500 incluido un vaso control que contiene sensores de temperatura y presión, este tipo de vasos soportan una presión máxima de 350 psia y una temperatura máxima de 210 °C. Además cuentan con membranas de seguridad calibradas para romperse en caso de sobrepasar las condiciones máximas de presión y temperatura dentro del vaso.

➤ Cuenta con un sensor electrónico de presión (ESP-1500 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 psia, el sensor de temperatura tiene una cobertura de medición desde la temperatura ambiente hasta 300 °C.

Ambos sensores tienen la capacidad de ser calibrados con 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 o 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.

### **3.3 Digestión de muestras**

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:

Deben de permanecer las muestras sólidas o líquidas 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.

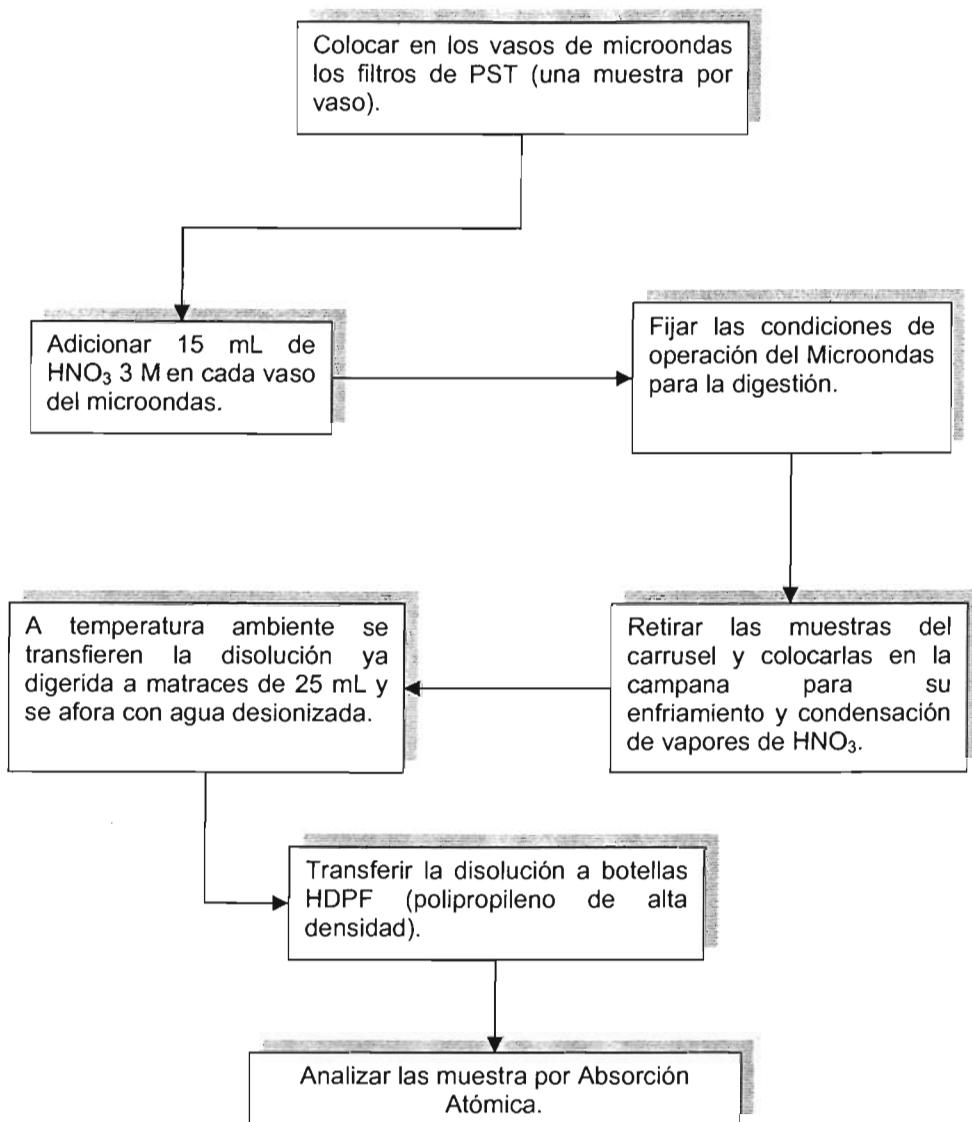
Destruir toda la materia orgánica, la cual puede formar compuestos con el analito, disminuyendo la cantidad disponible para el análisis.

La preparación de muestras, tiene por objeto:

1. Convertir las muestras sólidas o líquidas en disoluciones acuosas.
2. Destruir la totalidad de la materia orgánica.
3. Retener los analitos de interés en la disolución a concentraciones detectables.
4. Ajustar la cantidad de sólidos y viscosidad de la muestra para óptimo análisis.

### 3.3.1 Preparación de muestras

Procedimiento de digestión para los filtros de PST es el siguiente:



### 3.4 Metodología de análisis por espectrofotómetro de absorción atómica.

Este método permite llevar a cabo el análisis cuantitativo de entre 70 a 80 elementos. Se emplea en análisis de aguas, suelos, bioquímica, toxicología, medicina, farmacéutica, industria alimenticia, petroquímica, etc. El método de análisis, usando el Espectrofotómetro de Absorción Atómica (ver anexo IV) de GBC, modelo Avanta  $\Sigma$  (Fig. 12), es el siguiente:

- I. Conectar la lámpara para el metal que se va a analizar. Antes de encender el equipo.
- II. Encender el equipo y alinear el cabezal del horno a la máxima absorbancia. Dejar calentar las lámparas durante 25-30 min.
- III. Programar el equipo con las condiciones ya establecidas en el manual de operación especificando la longitud de onda, el ancho de banda espectral (slit), la corriente de la lámpara, el volumen de muestra a analizar (20  $\mu\text{L}$ ), concentración y número de estándares de la curva de calibración, la temperatura y tiempo de cada etapa de la atomización.
- IV. Alinear el brazo del automuestreador, verificando que la muestra sea inyectada correctamente dentro del tubo de grafito.
- V. Alinear la lámpara hasta obtener la máxima energía.
- VI. Aplicar un background al equipo, para encontrar la energía óptima de la lámpara.
- VII. Aplicar una curva de calibración del metal a analizar (ver anexo I).
- VIII. Verificar que las etiquetas de las muestras del carrusel coincidan con las etiquetas del programa.
- IX. Posteriormente se obtiene la curva de calibración estableciendo los parámetros de análisis característicos para la determinación de cada analito, realizando las lecturas independientes a cada muestra.

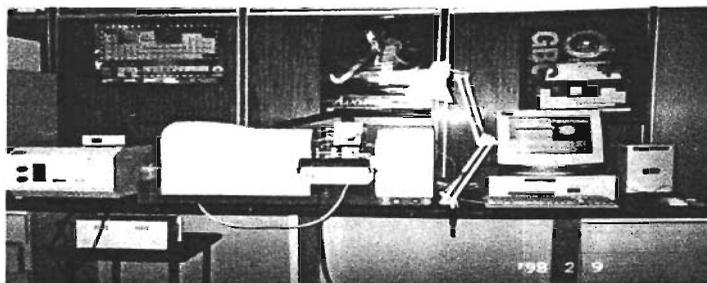


Figura 12. Espectrofotómetro de Absorción Atómica GBC, modelo Avanta  $\Sigma$

En la Tabla 10 se muestran la concentración del V, Mn, Al y Fe correspondiente a las cuarenta muestras que fueron colectadas en el periodo que comprende los meses de Julio-Noviembre del 2004. El tiempo de muestreo fue de 24 horas cada tercer día.

Se analizaron metales pesados en PST durante un periodo de 24 semanas obteniendo un total de 40 muestras a las cuales se les determino la concentración de V, Al, Mn y Fe, los datos fueron tratados con estadística no paramétrica y con ayuda de paquetes estadísticos de análisis de datos tales como el Origin versión 5.0 y SPSS versión 11, dichos resultados se trataron con una estadística descriptiva y presentaron una amplia variación en la concentración.

El estudio estuvo constituido por 40 muestras que corresponden al número de muestreos sin incluir los blancos de campo y de laboratorio, para cada muestra se analizaron los cuatro metales V, Mn, Al y Fe.

Tabla 10. Concentración de metales en las muestras.

Muestra	Vanadio (µg /L)	Aluminio(µg /L)	Manganeso (µg /L)	Hierro (µg /L)	Flujo (m <sup>3</sup> / h)	T (°C)
77	1,642	291,143	4,89	1669,987	28,10	18
AE-2	0,311	602,403	3,53	438,387	27,90	25
AE-3	6,428	2066,443	13,171	1050,887	28,21	22
AE-4	20,094	1686,723	12,593	1347,487	26,70	24
AE-5	1,342	934,243	9,119	3121,087	29,81	27
AE-6	7,295	1086,603	8,711	1324,987	27,61	25
AE-7	44,445	2615,303	31,945	2836,287	27,94	21
AE-8	12,899	1455,043	11,023	2732,487	28,95	25
AE-9	4,572	1048,503	8,909	732,087	28,80	25
AE-10	4,572	2014,603	11,363	900,887	28,20	25
AE-11	2,983	1470,103	16,513	2947,487	27,92	25
AE-12	12,006	949,903	11,009	1043,487	27,90	19
AE-13	7,636	1533,503	17,609	1186,987	29,88	21
AE-14	10,692	1721,603	25,617	1506,287	28,59	26
AE-15	0,778	916,243	13,007	643,887	28,16	23
AE-16	19,942	1256,043	14,005	1030,687	27,38	27
AE-17	12,371	1011,283	16,307	863,887	28,68	19
AE-18	9,568	1218,523	22,917	1021,887	28,75	20
AE-19	3,691	801,643	23,213	741,987	27,19	20
AE-20	9,904	987,003	13,607	651,687	28,26	25
AE-21	13,731	1560,483	28,741	1007,987	28,88	24
AE-22	8,795	5787,403	18,709	877,387	27,22	24
AE-23	11,539	2550,203	25,569	963,787	28,96	17
AE-24	3,33	822,603	25,585	876,687	29,45	26
AE-25	0,534	561,403	20,241	840,087	28,17	18
AE-26	29,223	867,043	29,729	1028,887	28,64	16
AE-27	16,207	2472,803	28,061	1634,987	27,66	18
AE-28	5,388	1094,123	34,321	1108,287	28,41	26
AE-29	21,328	1236,903	23,165	1419,987	28,63	24
AE-30	25,452	1465,503	38,349	1564,187	27,52	21
AE-31	40,341	1789,403	49,499	1568,187	27,98	22
AE-32	76,293	3017,203	52,709	3184,087	28,35	19
AE-33	214,976	3029,503	74,979	3253,287	28,41	19
AE-34	82,313	2953,803	66,659	2172,787	28,61	22
AE-35	82,964	2468,003	69,789	2630,687	28,09	21
AE-36	68,247	6469,003	57,669	3075,687	27,34	22
AE-37	38,708	7672,803	72,809	2072,687	29,59	22
AE-38	14,181	5805,403	57,609	3459,287	28,52	24
AE-39	17,904	4286,403	33,529	4079,687	28,60	24
AE-40	31,596	3227,03	53,169	2819,487	28,82	24

#### 4.1 Análisis de resultados

En la Tabla 11 se presentan la media geométrica, desviación estándar, mínimo, máximo y promedios. La variación de la concentración promedio en los cuatro metales, presentan una diferencia significativa a lo largo del periodo de muestreo.

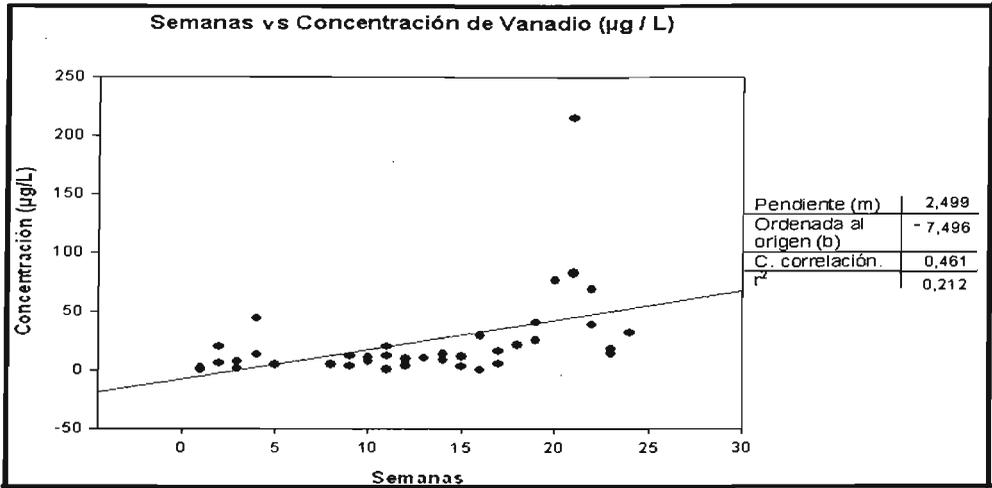
**Tabla 11.** Máximo (Max), Mínimo (Min), Desviación estándar (D.S), Media Geométrica, (Med. Geo.) y promedio del V, Al, Mn y Fe.

Parámetro	Vanadio	Aluminio	Manganeso	Fierro
Max.	214,9	7672,8	74,9	4079,7
Min.	0,3	291,1	3,5	438,4
D.S.	38,1	1706,2	20,1	974,4
Med. Geo.	11,3	1645,0	22,4	1438,8
Promedio	24,9	2120,1	28,7	1685,8

#### 4.2 Análisis de las correlaciones de la concentración vs periodo de muestreo.

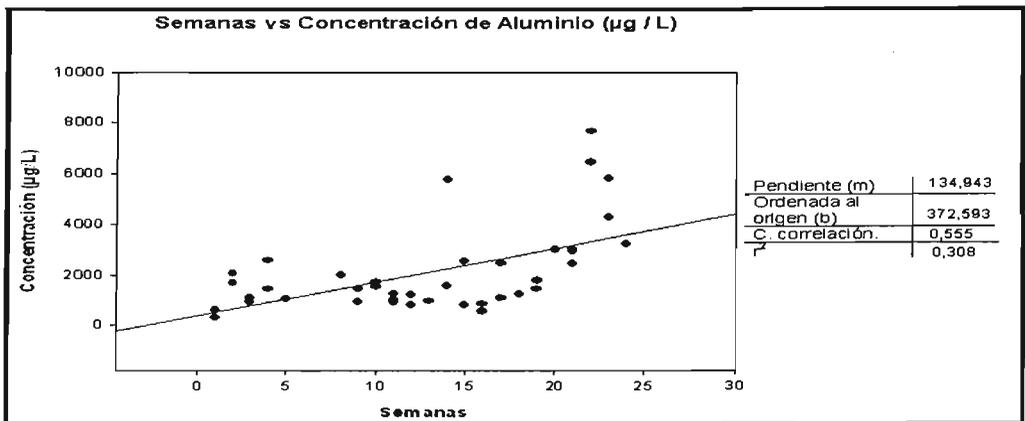
En los gráficos 13, 14, 15 y 6 se muestra el comportamiento de la concentración con sus respectivos parámetros más importantes durante las 24 semanas de muestreo. En dichos gráficos se muestra la pendiente (m), ordenada al origen (b), coeficiente de correlación y la  $r^2$ , en todos lo gráficos se observan correlaciones positivas, el coeficiente de correlación es estadísticamente significativo ( $r^2 < 1$ ).

En el caso del Vanadio se puede apreciar que el comportamiento no es lineal (Fig. 13) ya que, los datos tienen una  $r^2$  (0.212) y un coeficiente de correlación muy bajos (0.461); también se puede observar que durante el periodo de muestreo las concentraciones no incrementan su valor de concentración con forme transcurre el tiempo de muestreo, debido a que cada punto se puede considerar como evento independiente, esto se puede deber porque el medio ambiente se comportar distinto cada día, debido a factores antropogénicos y naturales.



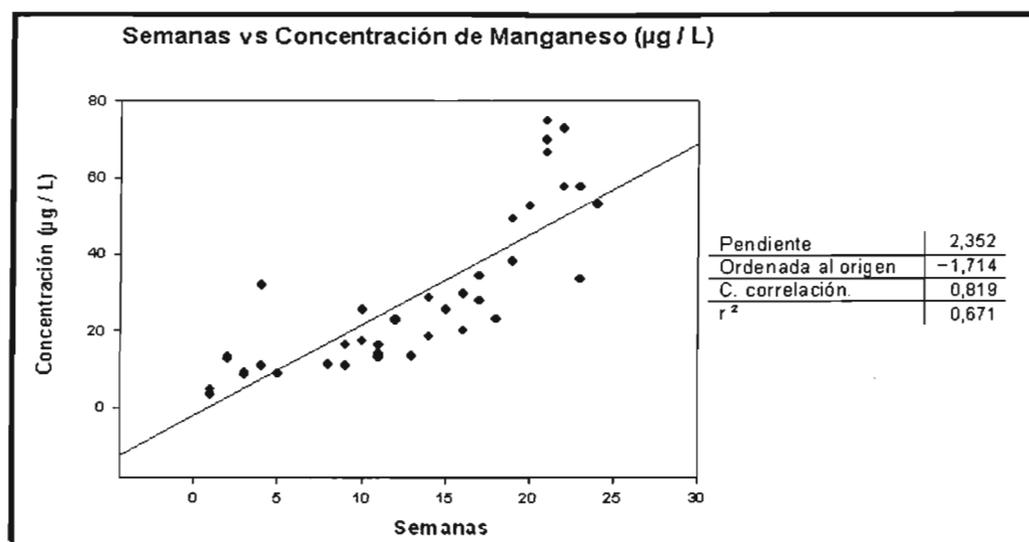
**Figura 13.** Variación de la concentración de Vanadio ( $\mu\text{g/L}$ ), encontrada en el tiempo de muestreo ( Julio – Noviembre).

El caso del Aluminio presenta su dispersión de datos con concentraciones altas, el comportamiento de la concentración no presenta una tendencia lineal, debido a que cuenta con una  $r^2 = 0,30$  y un coeficiente de correlación de 0,55.



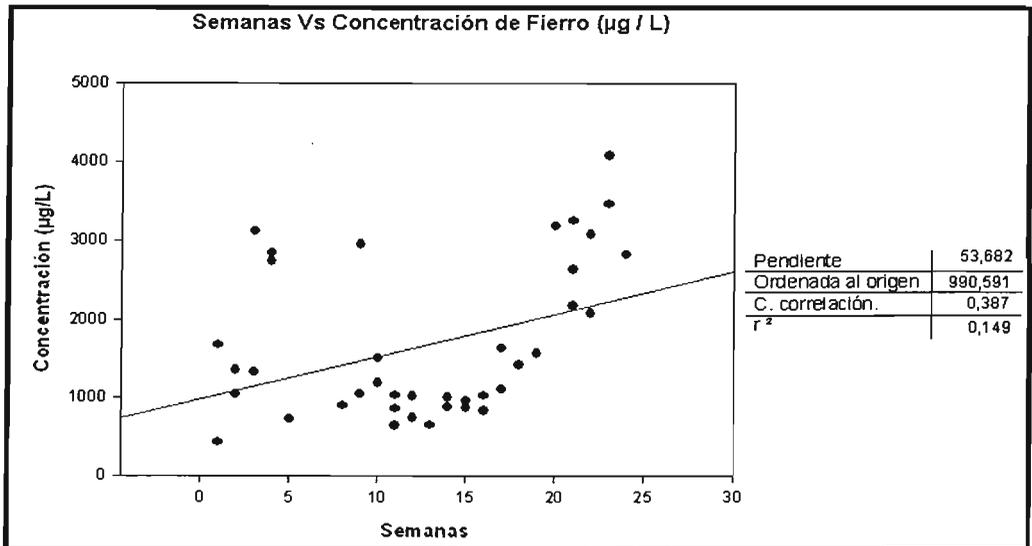
**Figura 14.** Variación de la concentración de Aluminio ( $\mu\text{g/L}$ ) encontrada en el tiempo de muestreo ( Julio – Noviembre).

Para el Mn presenta una mejor correlación en su dispersión de datos con una  $r^2 = 0,67$  y un coeficiente de correlación de 0,81, sin embargo los datos no presentan una tendencia lineal, pero es importante observar que conforme pasan las semanas del muestreo también va aumentando la concentración del Manganeseo.



**Figura 15.** Variación de la concentración de Manganeseo ( $\mu\text{g}/\text{L}$ ), encontrada en el tiempo de muestreo (Julio – Noviembre).

Por último, el caso del Hierro presenta también concentraciones altas con valores aproximados a 3 000  $\mu\text{g} / \text{L}$ , el comportamiento de la dispersión de datos no presenta una tendencia lineal con  $r^2 = 0,15$  y un coeficiente de correlación = 0,39, la dispersión de datos de concentración de Fe son muy variados, debido a que existen concentraciones altas al principio, bajas a la mitad y altas al final del muestreo, pero es importante señalar que las concentraciones más altas se dieron a finales del muestreo (Noviembre).



**Figura 16.** Variación de la concentración de Hierro ( $\mu\text{g}/\text{L}$ ), encontrada en el tiempo de muestreo (Julio – Noviembre).

### 4.3 Promedio de concentraciones de los metales

En la figura 17 se muestra la concentración promedio del V y Mn y en la figura 18 se muestran la del Al y Fe presentes en las 24 semanas de muestreo del 2004. Como se puede apreciar en el gráfico, la concentración más alta corresponde al Aluminio y Hierro con valores de 2120,1  $\mu\text{g} / \text{L}$  y 1685,7  $\mu\text{g} / \text{L}$  respectivamente, las menos abundante corresponde a la de Manganeseo y Vanadio con valores de concentración promedio de 28,7  $\mu\text{g} / \text{L}$  y 24,9  $\mu\text{g} / \text{L}$  respectivamente.

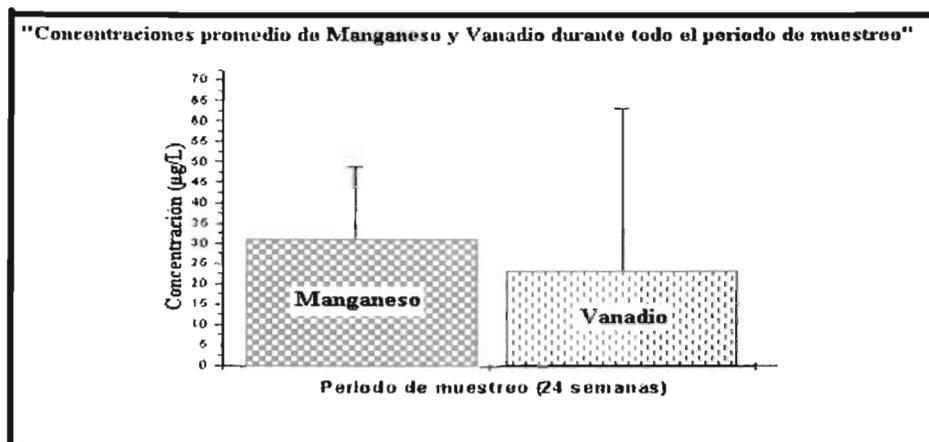


Figura 17. Concentración promedio de V y Mn encontrados en las muestras de PST.

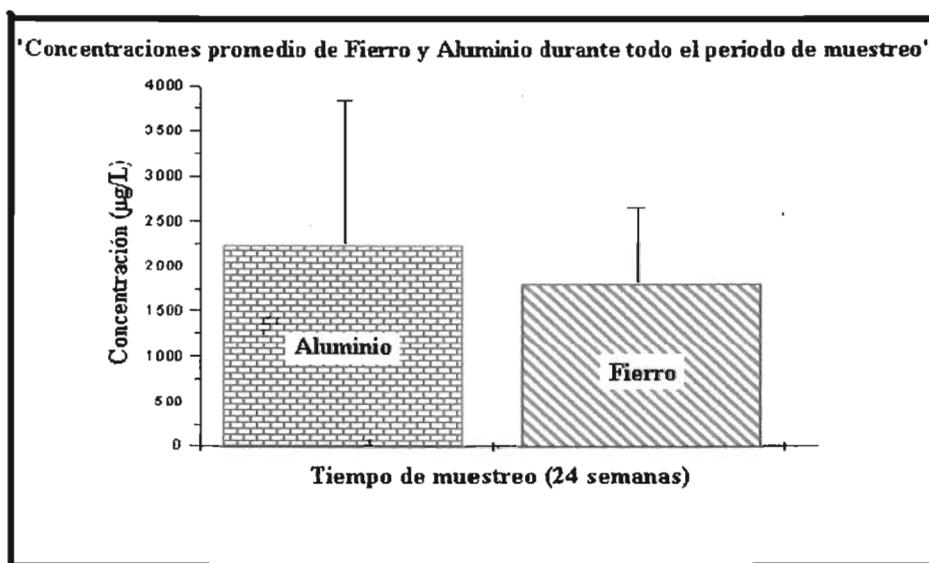
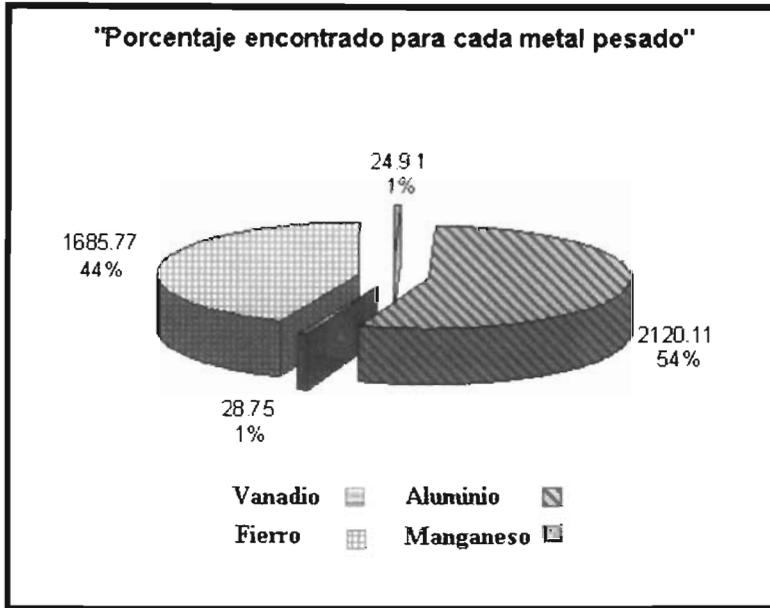


Figura 18. Concentración promedio del Al y Fe encontrados en las muestras de PST.

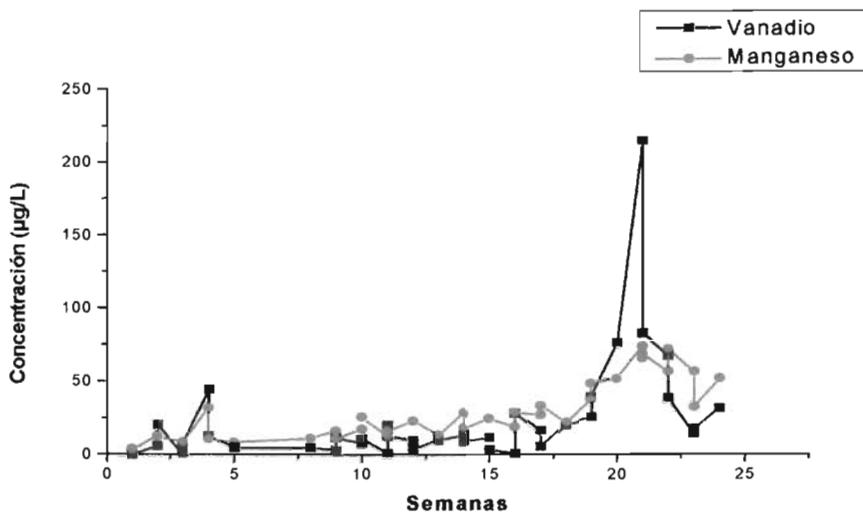
En la figura 19 se presenta el porcentaje de cada metal presente en todo el periodo de muestreo, en el caso del Hierro y Vanadio, presentan un porcentaje global en las 40 muestras del 44 % y 1 % respectivamente, por otro lado el Aluminio y el Manganeso presentan un porcentaje del 1 % y 56 % respectivamente.



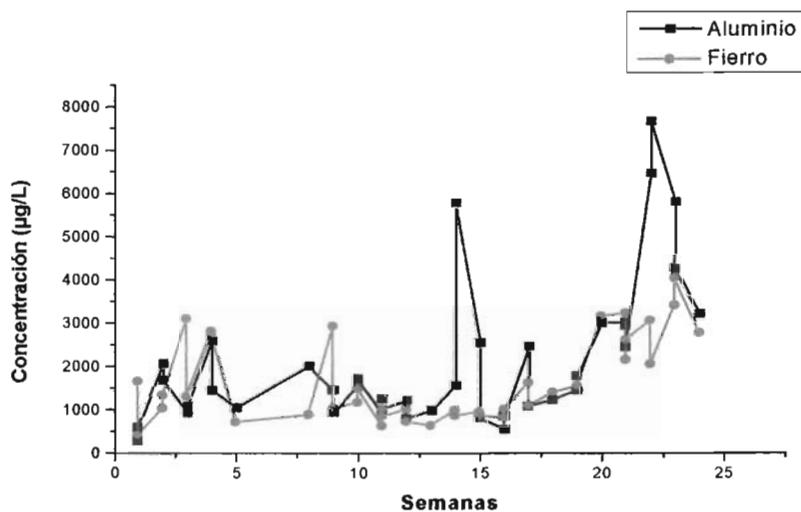
**Figura 19.** Porcentaje encontrado de V, Al, Mn y Fe encontrado en todo el periodo de muestreo.

La figura 20 nos permite visualizar y comparar el comportamiento individual de los metales V y Mn, de la misma forma se presenta en la figura 21 pero para el caso del Al y Fe en el periodo de muestreo.

En estos gráficos se puede distinguir que durante todo el muestreo, la concentración del Vanadio y el Manganeso presentan un comportamiento de concentraciones muy parecido, con valores muy bajos, para el caso del Aluminio y el Hierro no se observa el mismo comportamiento debido a las concentraciones altas; en comparación con las de Manganeso y Vanadio, como en todos los casos el Al es el metal que presenta mayor concentración.



**Figura 20.** Comparación grafica de V y Mn en las muestras de Aerosoles durante las 24 semanas.



**Figura 21.** Comparación grafica de Al y Fe en las muestras de Aerosoles durante las 24 semanas.

#### 4.4 Correlación de Person

En las Tabla 12 se presentan el coeficiente de correlación de Person (ver ejemplo Anexo II) con un nivel de significativo del 99% ( $p < 0.01$ ).

**Tabla 12.** Orden de correlación de Person entre metales pesados presentes en las muestras de PST del 2004.

<b>Metal</b>	<b>Al</b>	<b>V</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>
<b>Al</b>	-----			
<b>V</b>	0.333*	-----		
<b>Mn</b>	0.648*	0.739*	-----	
<b>Fe</b>	0.520*	0.490*	0.567*	-----

\*Correlación a nivel significativo del 99%.

El muestreo se realizó en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera en Ciudad Universitaria acerca de los metales pesados contenidos en PST, de acuerdo a los resultados obtenidos, se observa las diferencias los cuatro metales en estudio (V, Al, Mn y Fe),.

La variación de las concentraciones que se presentan en los resultados se debe probablemente a las fuentes de emisión de origen antropogénico, biogénico y factores meteorológicos tales como el viento que favorece la dispersión de contaminantes, ya que desplaza las masas de aire en función de la presión y temperatura. El efecto que puede causar el viento depende de la configuración estructural de los edificios que se encuentran ubicados en Ciudad Universitaria.

Es importante señalar que el viento y la humedad del ambiente juegan un papel negativo en la dispersión de contaminantes, ya que, favorecen la acumulación de humos y polvos en donde están presentes los metales pesados.

Como se mencionó anteriormente las emisiones de origen antropogénico favorecen la generación de metales pesados por ejemplo los tubos de escape de automóviles, el desgaste de piezas automotrices, descarga de residuos industriales, agrícolas (Xochimilco, Milpa Alta) y domésticos.

Por otro lado, la precipitación pluvial tiene un efecto de limpieza del aire, pero evidentemente los metales que tienen alta solubilidad pasan al suelo o el agua, provocando contaminación.

En el periodo de muestreo que comprende los meses de Junio - Noviembre, se puede observar que el metal que presenta mayor concentración promedio es el Aluminio con 2120,11  $\mu\text{g} / \text{L}$  y el Hierro con 1685,77  $\mu\text{g} / \text{L}$  con un porcentaje total con respecto a los demás metales del 54 % y 44% respectivamente. Los metales que presentaron menores concentraciones con respecto a los metales de estudio, fue el Vanadio con 24,90  $\mu\text{g} / \text{L}$  y el Manganeso con 28,74  $\mu\text{g} / \text{L}$ , ambos presentan el 1% en el periodo de muestreo.

## 5.1 Vanadio

En el caso del Vanadio su comportamiento fue uniforme con concentraciones bajas, se tiene que tomar en cuenta que el muestreo se llevo acabo en época que presentó lluvia (Junio- Noviembre), dichas concentraciones registradas de vanadio indica que su principal fuente emisión proviene de procesos de combustión incompleta de los hidrocarburos. Otra fuente de emisión del Vanadio podría ser de la producción de placas de Fierro, catalizadores y agentes colorantes para la industria de la cerámica, incineradores de basura y combustión de aceite industrial (*Sakata and Marumoto, 2002; Hasselriis and Licata, 1996; Ko and Jervis, 1992*).

## 5.2 Manganeso

Para el caso del Manganeso es de forma creciente ya que comienza con valores de aproximadamente 4-7 µg/L al inicio del muestreo y termina con concentraciones de 53-66 µg/L, se tiene que considerar que este metal en presencia de eventos de lluvia modificó su concentración, debido a que el Manganeso es poco soluble en medio acuoso (Chang, 1994), justificando el comportamiento que se presentó en el periodo de muestreo. La posible procedencia de las emisiones captadas de Manganeso se adjudican a las emisiones vehiculares, procesos industriales y polvo terrestre (*Pirrone et al., 1995; Beceiro-Gonzalez et al., 1997*), es importante señalar que la industria y transporte emiten 64,413 y 2,377 996 Ton / año (SMA).

La dispersión en las concentraciones de manganeso obtenidas presentan una correlación del 0,819, esto es debido probablemente a las trayectorias de viento, ya que las partículas de manganeso no logran ascender es su totalidad, el aire en esta zona de la atmósfera esta en contacto con la superficie terrestre, ello da lugar a que se produzca turbulencias y en consecuencia que tenga lugar una mezcla constante de contaminantes atmosféricos. Además es importante considerar que probablemente la correlación obtenida se atribuye a la capa de mezcla, ya que, las presencia del manganeso pueden permanecer en una determinada zona muy local durante un largo periodo de tiempo (*Beceiro-Gonzalez et al., 1997*).

### 5.3 Fierro

Basándonos en el comportamiento del Fierro y en los resultados, se puede notar que fue el segundo metal en concentración alta, ya que, tiene un porcentaje del 44%, dicha concentración se debe a diversos factores: el primero, tal vez el más importante, es que el metal se presenta como el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre, el segundo entre los metales y es un elemento de origen crustal. Es importante mencionar que este metal tiene facilidad en permanecer en el ambiente, ya que en contacto con el aire húmedo se oxida favoreciendo la acumulación de polvos (Chang, 1994).

La industria de fundición de Fierro produce vapores, puesto que el Fierro a altas temperaturas (1 200-2 000<sup>0</sup>C), se descompone en vapores formando óxidos de fierro (II) y (III).

El Fierro favorece la contaminación de metales traza mediante cenizas de la combustión de carbón en las plantas de energía y en la incineración municipal de basura.

### 5.4 Aluminio

El Aluminio es el metal que tuvo mayor concentración en todo el muestreo (2120.114 µg / L), esto es debido a que es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre, este metal es ampliamente utilizado en la industria ya que las aleaciones del Aluminio son de baja densidad. En general dicho metal se encuentra en partículas de polvo contenidas en el sitio de muestreo siendo su principal fuente de contribución (Singh et al., 2002) y en la incineración de basura sólida (Hasselriis and Licata, 1996).

## 5.5 Análisis de los gráficos 20 y 21

En las primeras semanas del muestreo (1-17 semana que comprende del 22/Jun/04 al 14/Oct/04) se presentaron las concentraciones mas bajas, ya que fue en este periodo de muestreo donde se reporto factores metereológicos como lo es el viento, nubes (días nublados) y presencia de lluvia (encontrándose 7 805 mL de lluvia en todo este periodo, con un promedio de 278.75 mL de lluvia recolectadas diariamente).

Por otro lado, en las ultimas semanas de muestreo (de la semana 18 a la 25) que comprende el periodo del 18/Oct/04 al 29/Nov/04, no se registro lluvia, presentándose días asoleados con poco viento y las concentraciones reportadas fueron las más altas.

La presencia del viento y la lluvia significa un decremento, no solamente de las partículas suspendidas, si no, inclusive de la concentración de los iones presentes en el agua de lluvia. Este es un fenómeno que se ha observado en varios lugares en donde se hace un estudio de metales contenidos en aerosoles en la época de lluvia y se debe a un mecanismo ampliamente conocido como es el caso del lavado atmosférico, es decir; que debajo de la nube la mayor parte de los contaminantes tanto sólidos o gases son arrastrados, inclusive disueltos en la gotas de lluvia y posteriormente depositados en la superficie, este mecanismo implica que en la época de lluvia se observa una atmósfera más clara y menos contaminada, sobre todo, después del episodio de la lluvia intensa, esta es la razón fundamental de encontrar la menor concentración de metales contenida en los aerosoles.

Por otro lado es común observar que tan pronto termina la temporada de lluvia se vuelve a incrementar la concentración de los contaminantes en la atmósfera debido a que no existe un proceso de remoción de las partículas suspendidas y por consiguiente siguen existiendo la permanencia de los contaminantes emitidos.

## 5.6 Correlaciones

La correlación lineal de Person, es una correlación bivariada que permite medir el grado de dependencia existente entre dos o más variables. Gracias a este método se puede obtener la relación existente entre el comportamiento de la concentración de los metales en estudio.

Basándonos en los resultados de la tabla 12 se puede predecir que existe una correlación del 0,739 (ver ejemplo de cálculo en el anexo IV) entre las concentraciones del Vanadio y Manganeseo, esto quiere decir que posiblemente se generan de la misma fuente de emisión, principalmente de los procesos antropogénicos los cuales provienen de emisiones de vehículos, procesos industriales (Hu et al., 2003).

El aluminio con el manganeso presentan una correlación del 0,648. El manganeso presente en el aire proviene de los procesos industriales y el aluminio es uno de los metales más utilizados en la industria, de aquí la procedencia de la misma fuente de emisión.

Entre el manganeso y el fierro existe la correlación del 0.567, para suponer la existencia de la misma fuente de emisión lo cual, se puede justificar debido a que el aluminio, su principal fuente de emisión proviene del polvo terrestre, al igual que el manganeso pero en menor proporción y incineración de basura (Pirrone et al., 1995; Beceiro-Gonzalez et al., 1997).

El aluminio se sabe que es el tercer elemento de la corteza terrestre y el fierro es el cuarto elemento más abundante y de origen crustal, obviamente su principal fuente de emisión se da de manera natural por medio del aerosol de tipo polvo, dando lugar a una correlación de 0,52.

- ❖ La hipótesis planteada es nula, ya que gracias a la realización de este trabajo podemos concluir que las concentraciones del V, Al, Mn y Fe no son iguales, debido a la procedencia de las fuentes de emisión, al igual que los factores meteorológicos y antropogénicos.
- ❖ Las concentraciones más baja reportadas fueron las del Vanadio y Manganeso, Su principal fuente de emisión son catalizadores, emisiones combustibles y combustión incompleta de hidrocarburos para el Vanadio, en el caso del Manganeso proviene de las emisiones vehiculares y procesos industriales.
- ❖ El metal con mayor concentración en el sitio de muestreo es para el Aluminio, ya que, es el tercer elemento más abundante de la corteza terrestre y es el más utilizado en la industria. En el caso del Fierro se encontró con concentraciones más altas que el V y Mn, pero menores que las del Al, esto se puede deber a que el Fierro también forma parte de la corteza terrestre, es un elemento de origen crustal y es el cuarto elemento más abundante. Su principal fuente de emisión provienen de los polvos terrestres.
- ❖ De manera general podemos afirmar que bajo las condiciones meteorológicas a las que estuvimos expuestos son de gran importancia debido a que repercuten directamente en la concentración de los metales (V Al Mn y Fe) contenidos en los aerosoles, en el caso particular de la lluvia y el viento favorecen la dispersión de contaminantes debido al mecanismo llamado lavado atmosférico observándose una atmósfera más clara y menos contaminada.

Este trabajo se cumplió con los objetivos, ya que se evaluaron las concentraciones de las metales (V, Al, Mn Y Fe) contenidas en Aerosoles (PST). Es importante mencionar que hasta la fecha no existen normas, ni control de emisiones de metales pesados y se tiene que tomar en cuenta debido a que afecta la calidad del aire.

### Curvas de calibración

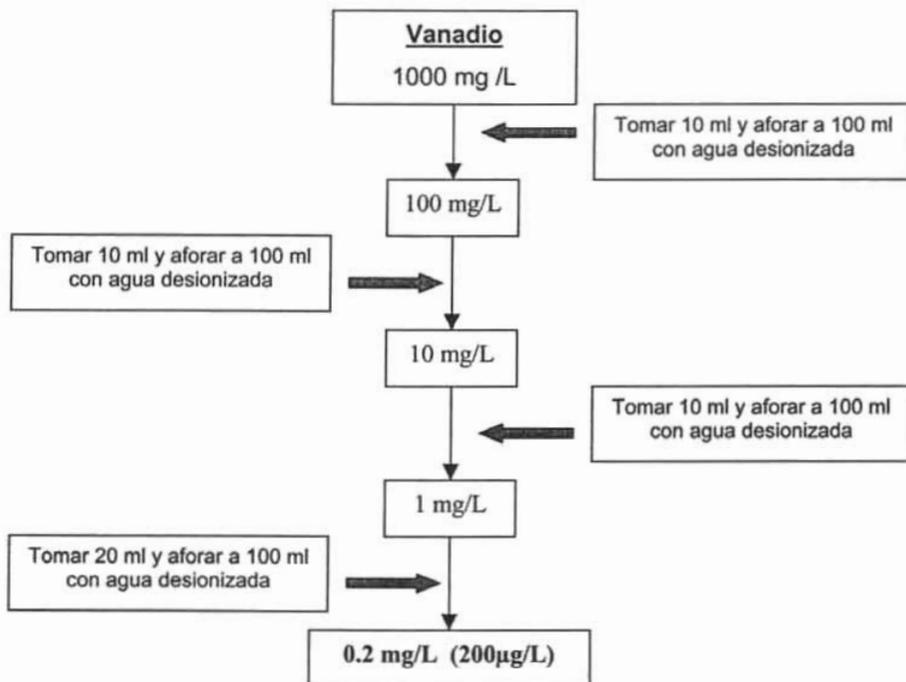
La calibración se refiere al conjunto de operaciones que se establece, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores indicados por un sistema de medición y los valores conocidos correspondientes de una magnitud determinada. El principal requerimiento de la calibración es la disponibilidad y uso de estándares apropiados y precisos.

El objetivo de la curva de calibración es que el gráfico resultante entre la señal de absorbancia obtenida y la concentración del analito, 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 realizaron estándares a diferentes concentraciones de analito de interés, estas concentraciones deben encontrarse 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. En el momento que se realiza la curva de calibración si el %RSD que corresponde a las dos replicas de absorbancia que obtiene el equipo, cuando el RSD (relative standard deviation) es mayor o igual a 10 la muestra tiene que ser repetida.

La realización de las curvas de calibración es de suma importancia, ya que, se trabaja con el equipo de Espectroscopia de Absorción Atómica que realiza correcciones automáticas y lecturas directas de concentración. La preparación de la curva de cualquier metal, parte de un estándar certificado de 1 000 mg / L y se van tomando alícuotas hasta obtener la concentración deseada, para el análisis del analito de interés, regularmente se emplean de 3 a 4 estándares a diferentes concentraciones para la obtención de la curva, con su respectiva absorbancia.

## Preparación de estándares

En el caso del Vanadio se parte de un estándar de 1 000 mg / L, el procedimiento es el siguiente:



Al estándar cuya concentración es de 200 µg / L, se le adiciona 1 mL de HNO<sub>3</sub> al 10 %, esto es para mantener un pH igual al de la matriz de las muestras. La curva de Vanadio se ha realizado con 5 estándares de concentración 20, 30, 40, 50 y 80 µg / L con sus respectivas absorbancias, esto lo realiza el equipo automáticamente solamente se tiene que programar. La curva de calibración para el Vanadio es la siguiente:

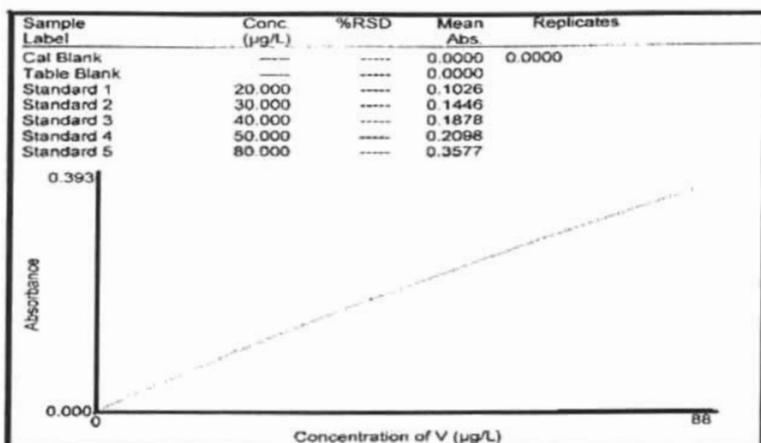
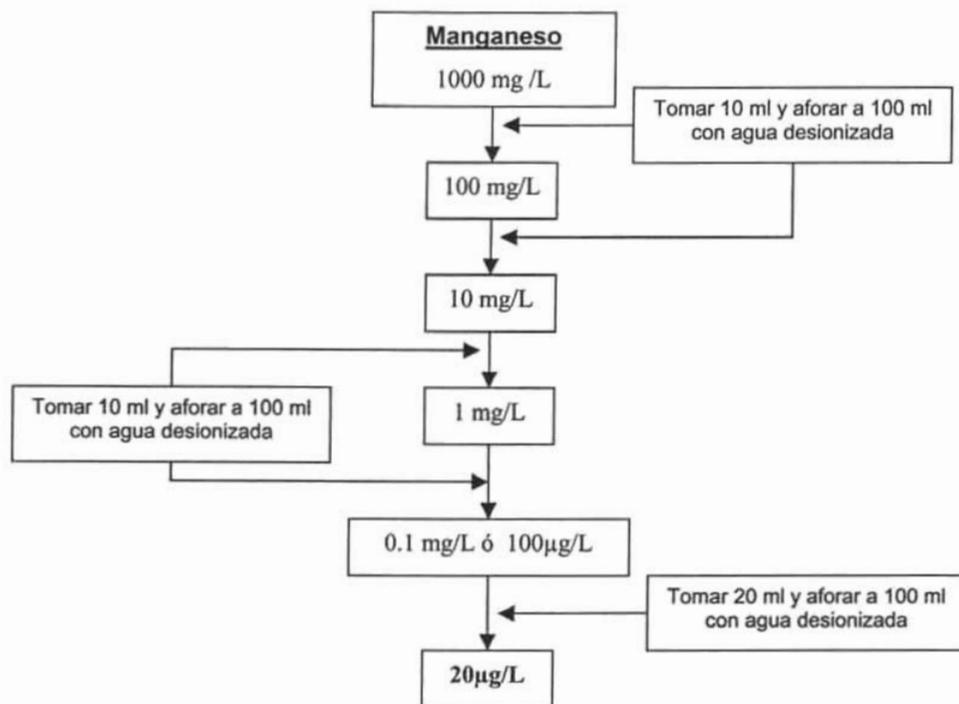


Figura 22. Curva de calibración del Vanadio

En el caso del Manganeso se parte de un estándar de 1 000 mg / L, el procedimiento es el siguiente:



El estándar de 20 µg / L se le adicionó 1 mL de HNO<sub>3</sub> al 10 %, esto es para mantener un pH igual al de la matriz de las muestras. La curva de Manganeso se ha realizado con 5 estándares cuyas concentraciones corresponden a 2, 4, 6, 8 y 10 µg / L con sus respectivas absorbancias, esto lo realiza el equipo automáticamente solamente se tiene que programar. La curva de calibración para el Manganeso es la siguiente:

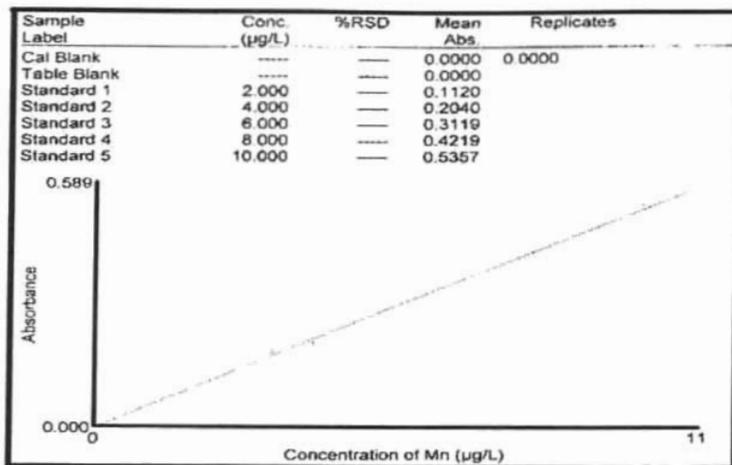
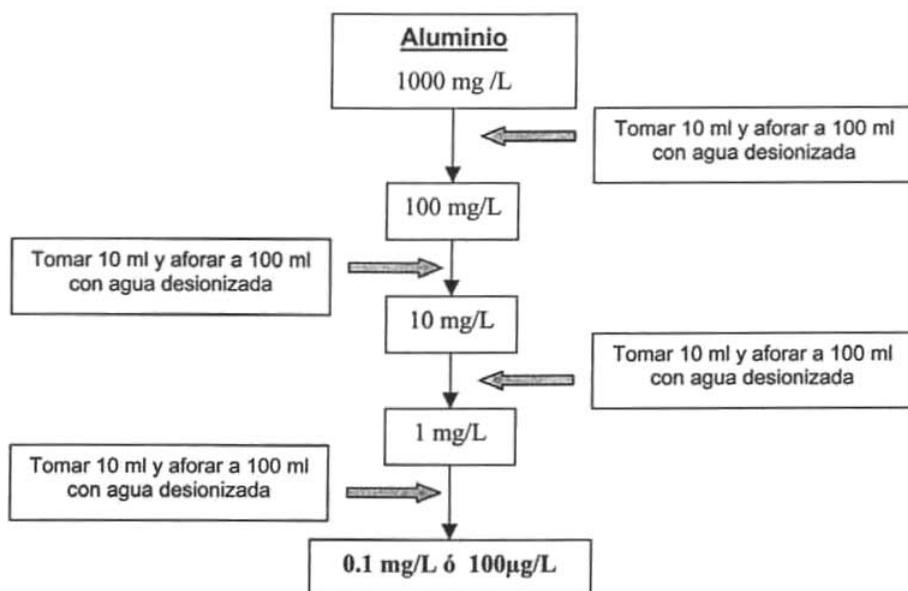


Figura 23. Curva de calibración del Manganeso.

Para el Aluminio se parte de un estándar de 1 000 mg / L, el procedimiento es el siguiente:



Al igual que los demás estándares, el estándar de 100 µg/L se le adiciona 1 mL de HNO<sub>3</sub> al 10 %, esto es para mantener un pH igual al de la matriz de las muestras. La curva de Aluminio se ha realizó con 6 estándares cuyas concentraciones corresponden a 10, 20, 30, 40, 50 y 60 µg / L con sus respectivas absorbancias, esto lo realiza el equipo automáticamente solamente se tiene que programar. La curva de calibración para el Aluminio es la siguiente:

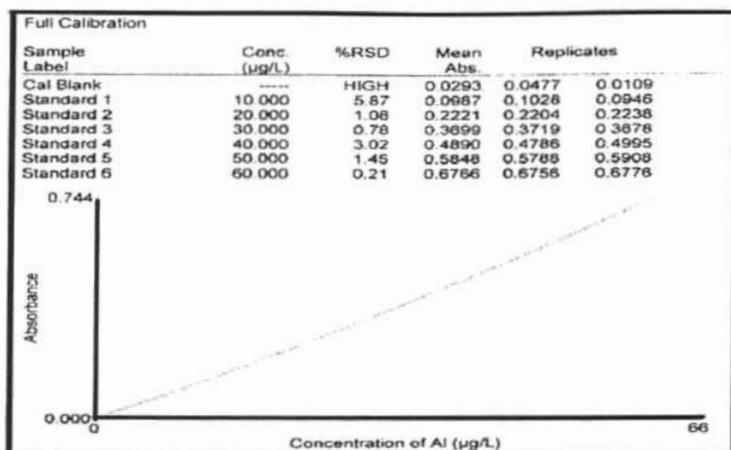
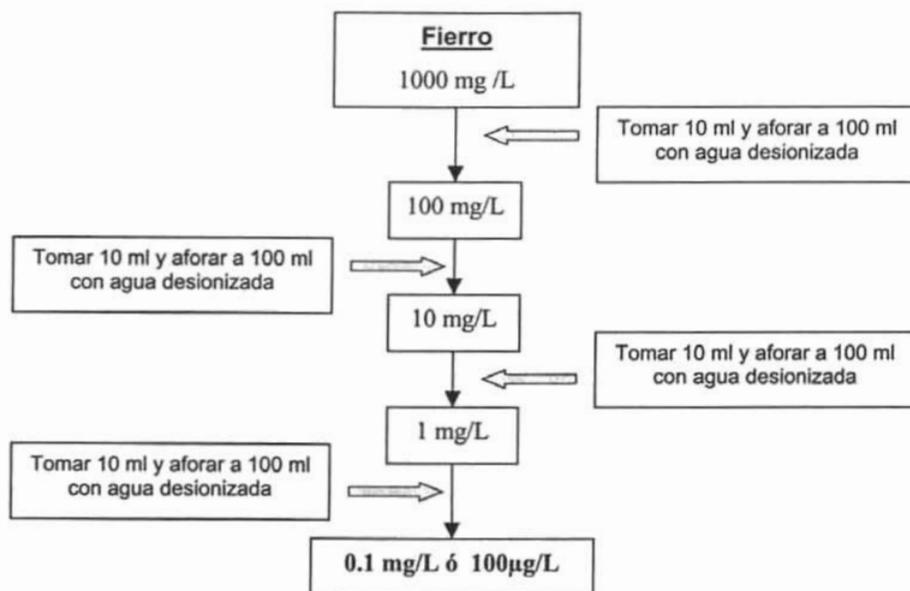


Figura 24. Curva de calibración del Aluminio.

Por último para el Hierro se parte de un estándar de 1 000 mg / L, el procedimiento es el siguiente:



Este último estándar se le adiciona 1 mL de  $\text{HNO}_3$  al 10 %, esto último es para mantener un pH igual al de la matriz de las muestras. La curva de Hierro se ha realizado con 4 estándares cuyas concentraciones corresponden a 7, 10, 15 y 20  $\mu\text{g} / \text{L}$  con sus respectivas absorbancias, esto lo realiza el equipo automáticamente solamente se tiene que programar. La curva de calibración para el Hierro es la siguiente:

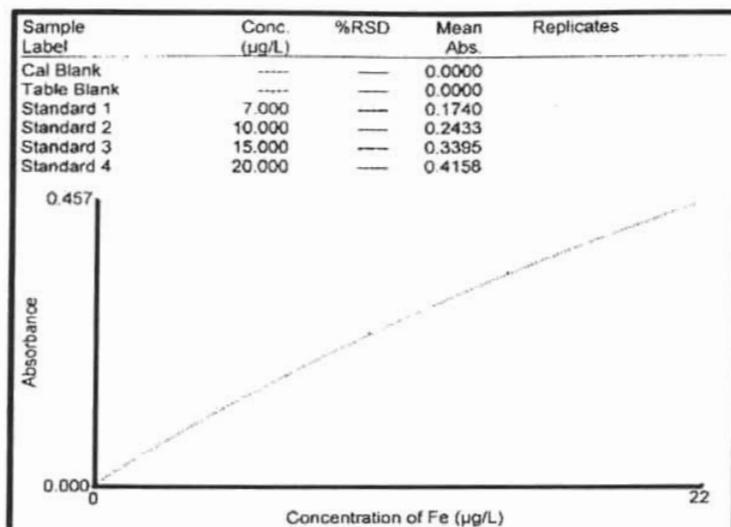


Figura 25. Curva de calibración del Hierro.

Ejemplo de cálculo (Pearson)

Para determinar el coeficiente de correlación de Pearson (r) los pasos son los siguientes:

- A. Elegir los datos de los metales (Vanadio y Manganeso) a analizar.
- B. Obtener la media y desviación estándar de cada metal (Vanadio y manganeso).
- C. Obtener de cada dato el número de desviación estándar que se aleja de la media ( $Z_x$  y  $Z_y$ ), estos es:

$$Z = \frac{\text{dato-media}}{\text{desviación estándar}}$$

- D. Multiplicar  $Z_x$  con  $Z_y$ .
- E. Obtener la sumatoria de la multiplicación de  $Z_x$  y  $Z_y$ .

$$\text{Suma} = (\sum Z_x * Z_y)$$

- F. Obtener el coeficiente de Pearson (r)

$$r = \frac{(\sum Z_x * Z_y)}{N-1}$$

N= numero de datos = 40

**Tabla 13.** Pasos para calcular el coeficiente r de Pearson (ejemplo V y Mn).

	V ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Mn ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Zx	Zy	Zx*Zy
	X	Y	$Zx = \frac{X - 24,905}{38,099}$	$Zy = \frac{Y - 28,748}{20,172}$	
	1,642	4,890	-0,610	-1,182	0,722
	0,311	3,530	-0,645	-1,250	0,807
	6,428	13,171	-0,484	-0,772	0,374
	20,094	12,593	-0,126	-0,800	0,101
	1,342	9,119	-0,618	-0,973	0,601
	7,295	8,711	-0,462	-0,993	0,459
	44,445	31,945	0,512	0,158	0,081
	12,899	11,023	-0,315	-0,878	0,276
	4,572	8,909	-0,533	-0,983	0,524
	4,572	11,363	-0,533	-0,861	0,459
	2,983	16,513	-0,575	-0,606	0,349
	12,006	11,009	-0,338	-0,879	0,297
	7,636	17,609	-0,453	-0,552	0,250
	10,662	25,617	-0,373	-0,155	0,057
	0,778	13,007	-0,633	-0,780	0,494
	19,942	14,005	-0,130	-0,730	0,095
	12,371	16,307	-0,328	-0,616	0,202
	9,568	22,917	-0,402	-0,289	0,116
	3,691	23,213	-0,556	-0,274	0,152
	9,904	13,607	-0,393	-0,750	0,295
	13,731	28,741	-0,293	-0,038	0,000
	8,795	18,709	-0,422	-0,497	0,210
	11,539	25,569	-0,350	-0,157	0,055
	3,33	25,585	-0,566	-0,156	0,088
	0,534	20,241	-0,639	-0,421	0,269
	29,223	29,729	0,1133	0,048	0,005
	16,207	28,061	-0,228	-0,034	0,007
	5,388	34,321	-0,512	0,276	-0,141
	21,328	23,165	-0,093	-0,27	0,025
	25,452	38,349	0,014	0,475	0,006
	40,341	49,499	0,405	1,028	0,416
	76,293	52,709	1,348	1,187	1,602
	214,976	74,979	4,988	2,291	11,432
	82,313	66,659	1,506	1,879	2,831
	82,964	69,789	1,523	2,034	3,100
	68,247	57,669	1,137	1,433	1,630
	38,708	72,809	0,362	2,184	0,791
	14,181	57,609	-0,281	1,430	-0,402
	17,904	33,529	-0,183	0,236	-0,0435
	31,596	53,169	0,175	1,210	0,212
<b>MEDIA</b>	<b>24,905</b>	<b>28,748</b>			
<b>DESV. ESTÁNDAR</b>	<b>38,099</b>	<b>20,172</b>	<b>N= 40</b>	<b>Suma = (<math>\sum Z_x * Z_y</math>)</b>	<b>28.821</b>

$$r = \frac{(\sum Z_x * Z_y)}{N-1} = \frac{28.8219437}{40-1} = 0.739$$

N-1

40-1

**Fuentes Industriales generadoras de emisiones de Vanadio, Aluminio, Manganeso y Fierro**

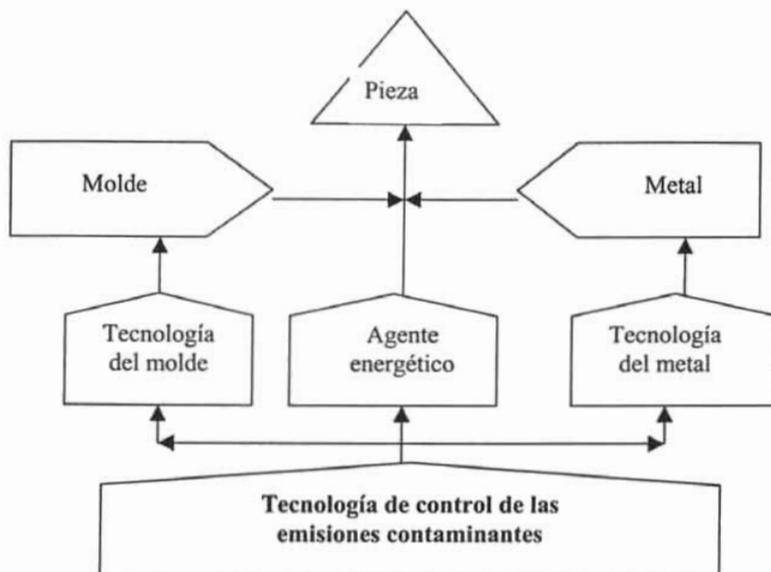
**Fundición de aluminio**

Las actividades industriales generan emisiones que contienen compuestos de aluminio, a continuación presentamos el proceso de fundición del aluminio:

En términos generales, la fundición se considera un proceso de producción de alto grados de complejidad, en la actualidad, es muy complejo el llevar a cabo el control de sus diversos elementos, no solamente los factores técnicos de producción que lo conforman, si no por el control de las emisiones contaminantes al medio ambiente que son generadas en este proceso, por esto los procesos de fundición deberán incluir el control de las emisiones contaminantes. Los elementos principales que conforman el procedimiento de fundición son los que se mencionan a continuación:

- ↳ Metal
  
- ↳ Molde
  
- ↳ Agente energético
  
- ↳ Tecnología del metal
  
- ↳ Tecnología del molde
  
- ↳ Tecnología del control de emisiones contaminantes

Existe una interrelación muy importante entre estos elementos, ya que en la actualidad, si falta o falla alguna de estos, sería casi imposible el lograr los objetivos establecidos para la producción de piezas, la interrelación se muestra en la figura 26.



**Figura 26.-Estructura general del proceso de fundición**

### **Proceso de fundición del aluminio**

Hasta antes del año de 1992, en la planta de fundición no se había establecido algún programa de control ambiental en la realización de sus actividades de producción, con esto indicamos que los contaminantes estaban siendo enviados directamente hacia la atmósfera. Las principales actividades generadoras de emisiones contaminantes pueden ser observados en la figura 27 y señalarse más detalladamente de la siguiente manera:

1.- Combustible. Se utiliza diesel como agente energético en todos sus hornos de fusión de aluminio, el cual está clasificado como un agente altamente contaminante.

2.-Proceso de fusión del aluminio. Los hornos de fusión no contaban con algún equipo de control de las emisiones contaminantes generadoras durante las actividades de fusión del metal; está comprobado que este proceso es una de las partes más críticas de la fundición en lo relacionado a la generación de elementos contaminantes al ambiente.

3.- Materia prima. Desmoldantes; estos materiales son aplicados en las paredes de los moldes, ya fundidos, se adhieren a las caras del mismo, dichos desmoldantes contienen como base en su materia prima compuestos orgánicos que también generaban altas cantidades de contaminantes.

B) Fundentes y Desgasificantes para Aluminio Fundido. Estos materiales forman parte del proceso primario de fusión, es considerada la actividad más crítica de fusión del metal, por su alta contribución en la generación de contaminantes. Tampoco esta parte del proceso estaba controlada.

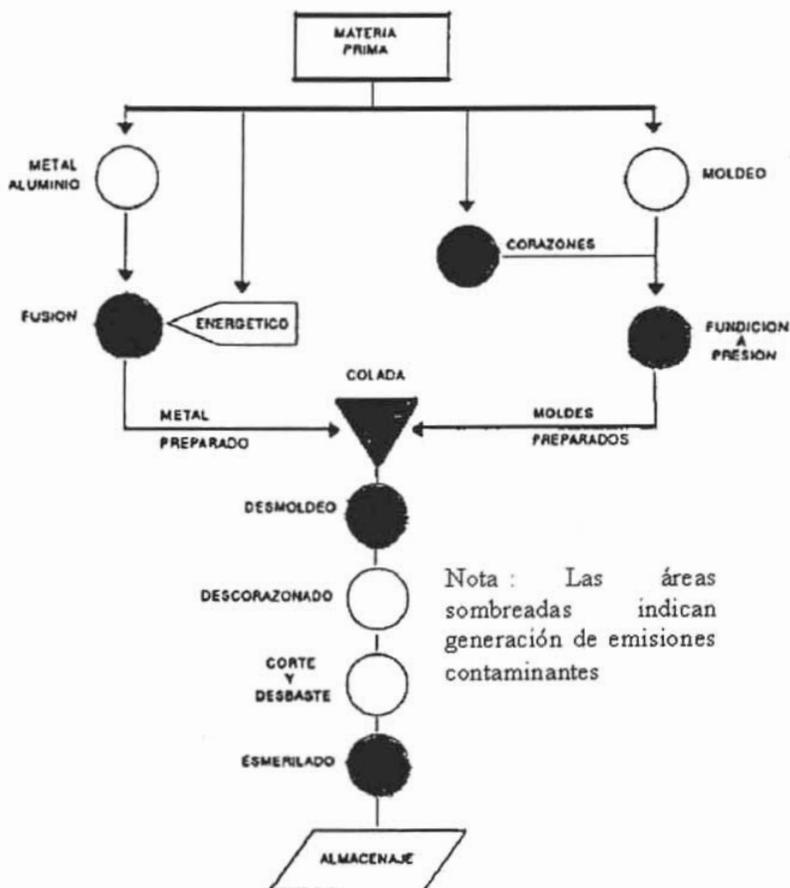


Figura 27. Diagrama de flujo de la fundición

## Industria generadora de emisiones de Hierro

Las actividades humanas que emiten hierro incluyen fundidoras y refinерías de metales, producción de acero y platinado de metales. El Hierro se obtiene industrialmente en los altos hornos (Fig. 28). En estos hornos se prepara la fundición partiendo del mineral hierro. El mineral se introduce por la parte superior del horno junto con carbón de coque, mientras que por la parte inferior se inyecta aire que oxida al carbón. El monóxido de carbono formado de esta manera reduce el óxido de hierro (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y libera este elemento. El hierro obtenido contiene impurezas de carbono, silicio, azufre y pequeñas de fósforo y manganeso para corregir estas impurezas se somete al hierro bruto a varios procesos de refinación.

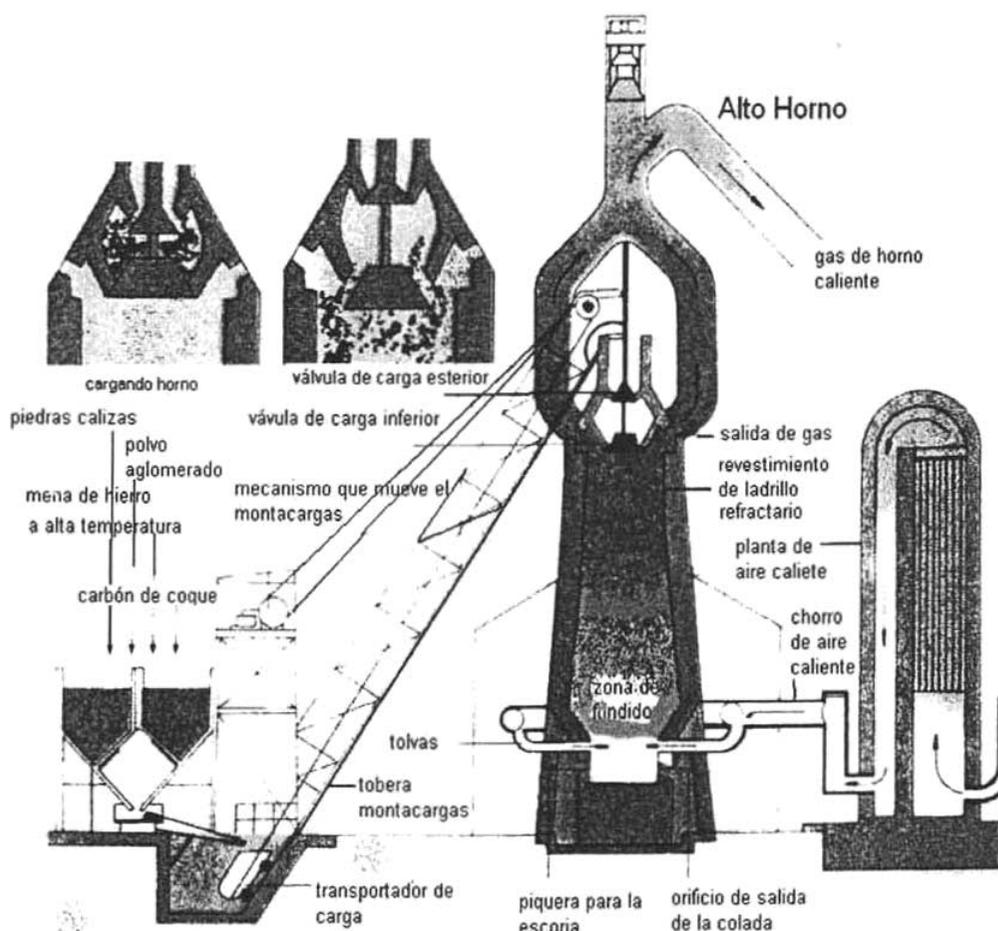


Figura 28. Esquema general de los procesos que tienen lugar en un alto horno.

## Aplicaciones

El hierro es uno de los metales más utilizados para la construcción de toda clase de objetos y herramientas. El hierro dulce, aleación del hierro con pequeñas cantidades de carbón, se utiliza en construcción, forja soldadura y debido a su magnetismo, en electroimanes, aparatos eléctricos, motores, etc. El metal es muy resistente y tiene un punto de fusión elevado.

La aleación más importante es el acero, es una aleación de hierro con carbono; éste se halla en proporciones inferiores al 2 %. En todos los procedimientos de obtención del acero se utilizan como materia prima el arrabio (hierro fundido). Existen varios procedimientos para preparar el acero, el método de Bessemer y Thomas, el de Martin Siemens y horno eléctrico.

En la figura 29 se muestra el procedimiento de Bessemer para la obtención de acero.



Figura 29. Proceso de conversión de Bessemer.

## **Industria generadora de emisiones de Manganeso**

Existen diversos procesos en los cuales están presentes las emisiones de manganeso a la atmósfera pero en este caso nos enfocaremos al llamado Nodulización. El yacimiento manganesífero de Molando, Hgo., fue descubierto en el año de 1958, considerado éste como el más grande de México y entre los seis más grandes del mundo, con reservas probadas de 29 millones de toneladas métricas de carbonatos de manganeso que aseguran una continuidad de operación por más de 30 años, en minas a cielo abierto y minas subterráneas. La composición química del yacimiento está compuesta principalmente por carbonatos de manganeso y calcio, óxidos de hierro, silicatos y aluminatos cuyas variedades mineralógicas son las siguientes: Rodocrosita, Pirocrosita, Magnetita, Hematita, Pirita, Antiguíta, Caolín, Calcita, Dolomita y Cuarzo.

La explotación del manganeso se lleva a cabo sin ningún tratamiento previo, por lo tanto se tuvo que realizar una investigación metalúrgica exhaustiva para determinar cómo procesar estos minerales, encontrándose que el proceso más conveniente era el de Nodulización.

### **Usos del nódulo de Manganeso**

El nódulo de manganeso es un óxido de manganeso (II) ( $MnO$ ) y en su forma física se presenta como una masa casi esférica de un color gris oscuro y se obtiene de la calcinación del carbonato de manganeso por el proceso de nodulización. En la industria es útil para fabricación de ferroleaciones como son el ferromanganeso y el silicomanganeso. La principal forma metalúrgica del manganeso que se utiliza en aleaciones ( $MnO_2$ ), producto que contiene 80% o más de manganeso y el resto es hierro.

El proceso de nodulización (Fig. 30) de los carbonatos de manganeso se lleva a cabo dentro del horno rotatorio, partiendo de partículas finas y elevando rápidamente la temperatura para una fase semifundida y, por medio de la rotación del horno, se solidifica endureciéndose para adquirir una consistencia física que resista el manejo brusco del transporte del cual es objeto. En este proceso se lleva a cabo la descomposición térmica de los carbonatos presentes en el mineral: por tanto, implica un cambio químico por el desprendimiento de  $CO_2$  al pasar los carbonatos a óxidos metálicos.

El horno es un cilindro metálico que está forrado en su interior por concreto refractario para minimizar las pérdidas y evitar sobrecalentamiento de la coraza del horno (Fig.31). Este horno mide 114,41 m de longitud y cuenta con 2 diámetros diferentes: 5 metros en la zona de nodulización y de precalentamiento y 6,25 metros en la zona de calcinación.

Debido a la longitud, lleva 4 apoyos en su exterior para poder girar; estos apoyos son llantas metálicas a su vez en rodillo y estos están provistos de chumaceras que tienen refrigeración a base de agua y aceite de lubricación en el interior.

Las transmisiones del horno consisten en un engrane helicoidal que va ceñido a la coraza del horno en forma de corona (Fig. 32). Esta corona engrana a dos piñones helicoidales, los cuales van acoplados a dos grandes reductores que son movidos por dos motores de corriente directa de 500 HP cada uno; estos son de velocidad variable, que va de 300 R.P.M a 1 122 R.P.M. el control de estos motores se lleva a cabo desde un centro de control donde se efectúan los cambios necesarios para variar la velocidad de acuerdo a las condiciones de operación.

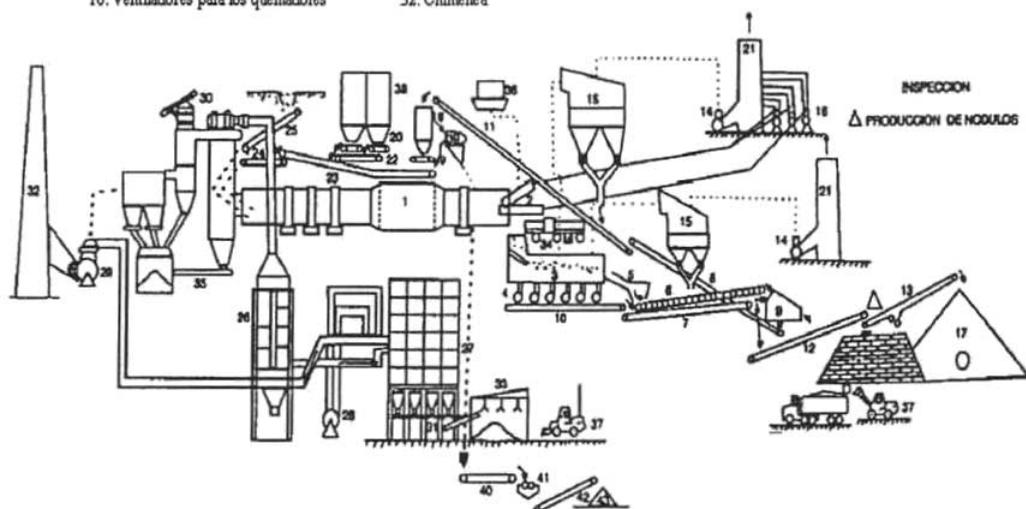
Cuando hay pérdidas de rotación debido a problemas como falta de corriente eléctrica, falla en sus llantas y rodillos, falla en los equipos de alimentación, etc. cuenta con un motor de Diesel auxiliado de 8 cilindros que hace girar al horno a 4 R.P.M. de lo contrario se generaría una flexión en el cilindro al mantenerlo sin girar por más de 10 min, esto evita que la flexión se proyecta hacia los rodillos, produciendo calentamiento, el horno cuenta en su extremo inferior (descarga) con dos quemadores (superior e inferior), de tipo concéntrico (Fig. 32), los cuales usan gas natural y, al llevarse a cabo la combustión el flujo de gases calientes que se generan toman la dirección opuesta al flujo de carga, esto se debe a la acción del ventilador de tiro inducido que se encuentra en el extremo de alimentación del horno, el cual se encarga de extraer todos los gases por medio de un ventilador de 1 000 HP, el cual expulsa los gases y polvos a la atmósfera, o sea, no pasa por el colector de polvos.

Los ventiladores de quemadores, se encargan de manejar el aire que se extrae del enfriador, los ventiladores de tiro inducido inyectan aire hacia los quemadores a una temperatura de 220°C. Estos ventiladores se encargan de extraer el aire precalentado de la sección superior del enfriador de parrilla recíproca y descarga parte a la atmósfera.

Para desbastar la costra que se forma en la zona de nodulación, el horno cuenta con una barra desbastadora que controla y evita su crecimiento; cuando la costra se forma donde no alcanza la barra, se tumba usando un cañón industrial. Si esta costra no se controla, ocasiona que el mineral no fluya correctamente produciendo graves problemas por exceso de carga, repercutiendo en la transmisión del horno.

El horno también cuenta con tres bombas centrífugas de agua y una torre de enfriamiento, que se usa para recircular y enfriamiento de agua en los quemadores, barra escarificadora, chumaceras y reductores de la transmisión del horno.

- |   |                                     |                                      |
|---|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 1. Horno rotatorio                      | 17. Almacén de nodulos              | 33. Cuarto De polvos                 |
| 2. Quemadores                           | 18. Tolva de Finos recirculados     | 34. Barra desbastadora               |
| 3. Enfriador de nodulos                 | 19. Clasificador de finos           | 35. Transportador de gusano          |
| 4. Ventiladores de enfriador            | 20. Dosificador DB 1 y 2            | 36. Torre de enfriamiento            |
| 5. Parrilla fija AB 4' (10.16 cm)       | 21. Chimenea de gas de combustión   | 37. Cargador frontal                 |
| 6. Transportador de mandil              | 22. Transportador de banda No. 8    | 38. Tolvas No.1 y 2 de alimentación  |
| 7. Transportador de banda TBF -1        | 23. Transportador de banda No. 9    | 39. Criba vibratoria                 |
| 8. Transportador de banda TBF -2        | 24. Transportador de banda No. 10   | 40. Transportador de banda de polvos |
| 9. Criba vibratoria No. 3               | 25. Transportador de banda No. 10-A | 41. Quebradora de rodillos           |
| 10. Transportadores de cadena No. 1 y 2 | 26. Enfriador                       | 42. Transportador de banda de finos  |
| 11. Transportador de banda TBF -3       | 27. Colector de polvos              | 43. Almacén de finos nodulos.        |
| 12. Transportador de banda No. 12       | 28. Ventilador tiro auxiliar        |                                      |
| 13. Transportador de banda No. 13       | 29. Ventilador principal de tiro    |                                      |
| 14. Extractores de aire del enfriador   | 30. Válvula                         |                                      |
| 15. Colector de polvo                   | 31. Transportadores helicoidales    |                                      |
| 16. Ventiladores para los quemadores    | 32. Chimenea                        |                                      |



**Figura 30.** Diagrama de flujo de la planta de tratamiento de Nodulización de manganeso (horno rotatorio).

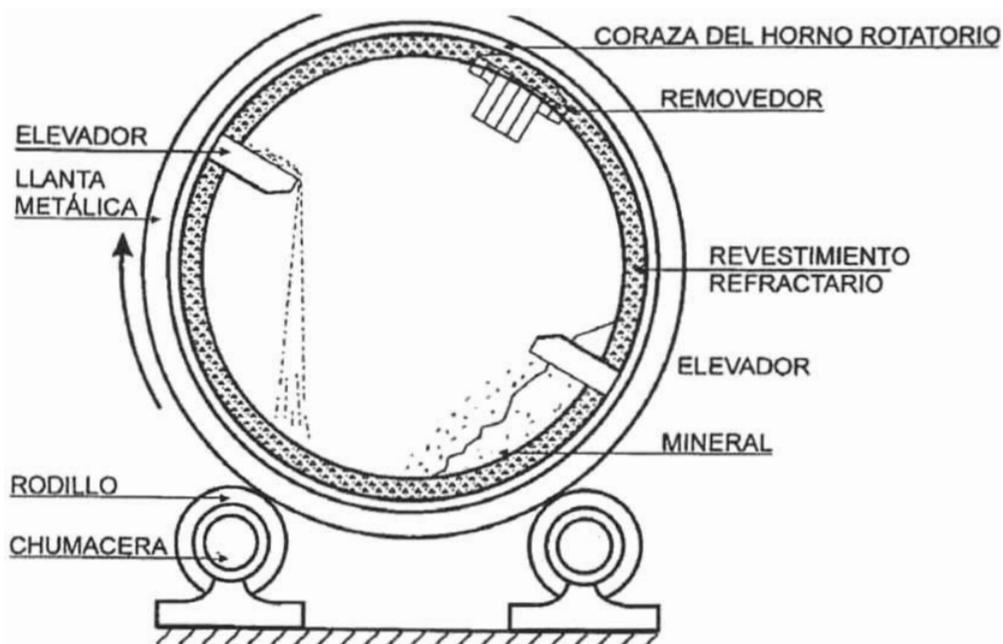


Figura 31. Corte transversal del horno rotatorio.

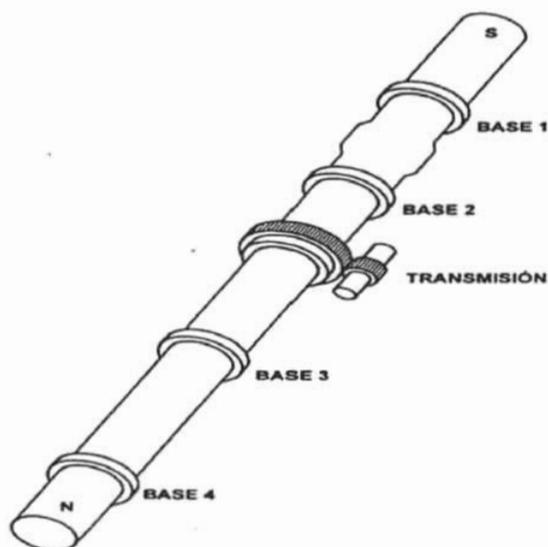


Figura 32. Horno Rotatorio

## Industria generadora de Vanadio

El vanadio es muy poco utilizado en la industria, sin embargo en la producción de ácido sulfúrico el óxido de vanadio (V) se involucra en el proceso de producción.

El ácido sulfúrico es uno de los químicos industriales más importantes en casi todas las industrias y es usado ampliamente en la manufactura de fertilizantes superfosfatos, sales sulfatadas, celofán, rayón, detergentes, ácido clorhídrico, ácido nítrico, tintes, pigmentos, explosivos, refinación de petróleo, en el almacenaje de baterías y en el tratamiento de agua industrial.

El ácido sulfúrico fue preparado por el quemado de salitre con azufre en el siglo XVIII y XIX, este fue esencialmente producido por una cámara procesadora en la cual el óxido de nitrógeno era usado como un catalizador homogéneo para la oxidación del óxido de azufre (IV). El producto hecho por este proceso era de baja concentración, no era lo suficientemente alto para los muchos usos comerciales.

Durante la primera mitad del siglo XIX, la cámara procesadora fue gradualmente reemplazada por el proceso de contacto, y ahora el método anterior es considerado obsoleto. En 1915, un efectivo catalizador de vanadio fue desarrollado para el proceso de contacto. Este tipo de catalizador fue empleado en los Estados Unidos. El catalizador de vanadio tiene la ventaja de una resistencia superior a la intoxicación y de ser relativamente abundante y barato comparado con el platino. Después de la segunda guerra mundial, el tamaño típico de las plantas que realizaban el proceso de contacto se incrementó drásticamente alrededor del mundo suministrando un rápido incremento de la demanda de la industria de fertilizantes de fosfatos.

En el año de 1963, se desarrolla el primer proceso de doble absorción en gran escala. En este proceso, el gas  $\text{SO}_2$  que ha sido parcialmente convertido en  $\text{SO}_3$  por medio del catalizador es refrigerado, pasa a través del ácido sulfúrico para remover  $\text{SO}_3$  recalentado y luego es pasado a través de una o dos cámaras catalizadoras. Por este método, la conversión total puede ser incrementada desde el 98% al 99.5-99.8%, por consiguiente reduciendo la emisión del  $\text{SO}_2$  a la atmósfera, sin embargo la utilización el óxido de vanadio (V) como catalizador existen emisiones hacia la atmósfera de este compuesto.

El proceso de contacto ha sido mejorado en todo detalle y es ahora una de las industrias de bajo costo, con un proceso automático continuo. Todas las nuevas plantas de ácido sulfúrico usan el proceso de contacto. Las pocas plantas de pequeña capacidad emplean la cámara de procesamiento que representa el 5% de las plantas de ácido sulfúrico.

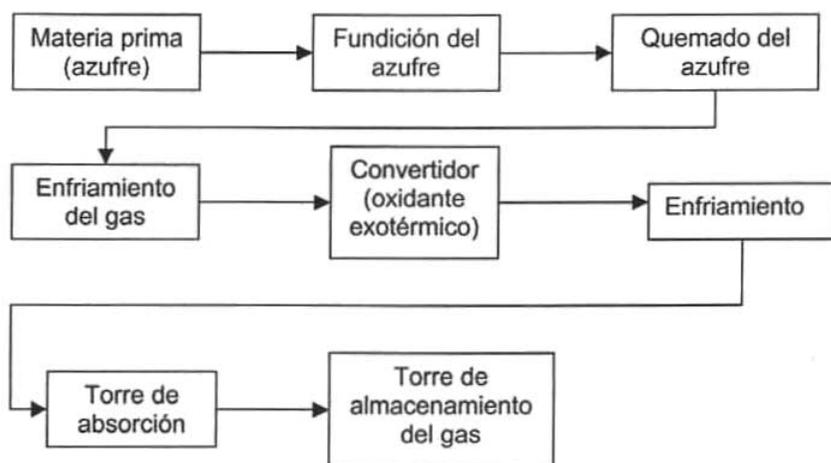


Figura 33. Diagrama de flujo del proceso.

### Descripción del proceso

La planta de ácido sulfúrico descrita está diseñada para producir 98% de ácido sulfúrico desde el azufre de 99.5% de pureza con una producción máxima de presión de vapor 17 kg/cm<sup>2</sup>.

1. El azufre es enviado dentro de una tolva medidora de azufre, luego será fundido por una bobina de vapor, el índice de fusión será acelerado por medio de un agitador.

2. El azufre fundido es derramado en los compartimentos de almacenaje de azufre. Dos equipos tipo bombas, son instalados en el compartimiento de almacenaje de azufre del medidor de azufre, uno será operado y el otro será parado.
3. La bomba entregará azufre derretido a través de una línea elevadora de vapor al azufre quemado. Una presión de vapor de  $5 \text{ kg/cm}^2$  será usada para calentar la línea elevadora.
4. El azufre rociado en la parte superior de la cámara de combustión de azufre. El aire para la combustión proporcionado por una tolva conducida por un motor eléctrico. El aire de la tolva pasa a través de una torre de secado para precalentar el aire y sobre el azufre quemado para proporcionar el oxígeno necesario para producir el gas  $\text{SO}_2$ .
5. El gas caliente deja al azufre quemado pasar directamente a la tolva de desechos calientes, donde este se enfriara por una temperatura intercambiada con agua de cocción de alta presión para producir vapor saturado. Una porción posterior de vapor será utilizada en la alimentación del calentador de agua. El resto del vapor enviado a la planta de ácido con una presión límite de  $17 \text{ kg/cm}^2$ . La temperatura del gas  $\text{SO}_2$  entregada a la caldera se controla por medio de una válvula de ajuste de gas. El gas refrigerado es pasado a través de un filtro de gas caliente para generar la oxidación exotérmica de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  en presencia del catalizador de vanadio.
6. El gas convertido, el cual pasa a través del intercambiador de calor se reingresa al convertidor a una temperatura adecuada para obtener una conversión adicional óptima en el segundo paso. El gas liberado en este segundo paso se enfria a una temperatura adecuada en el precalentador de aire antes de entrar a la torre de absorción. Después de la primera sección de absorción, el gas convertido,  $\text{SO}_3$  será absorbido, el gas  $\text{SO}_2$  pasará al intercambiador de calor, luego reingresará nuevamente al tercer paso.
7. El gas liberado en el tercer paso es enfriado y diluido con aire refrigerado desde la torre de secado, antes de entrar al paso final (cuarto paso).

8. El gas convertido desde el cuarto paso del convertidor pasa a través de un ahorrador el cual enfría el gas aproximadamente a  $180^{\circ}\text{C}$ , luego se introduce en la tubería principal de la torre de absorción, la temperatura final del gas entrando a la torre de absorción es aproximadamente de  $170^{\circ}\text{C}$ . El calor removido desde el gas por el ahorrador se usa para precalentar la tolva alimentadora de agua antes de que este entre a la tolva de desechos calientes.
  
9. El gas liberado del ahorrador entra a la torre de absorción, donde el  $\text{SO}_3$ , que es absorbido en un 98% del ácido circulado, en consecuencia, se incrementa la fuerza del ácido circulado.

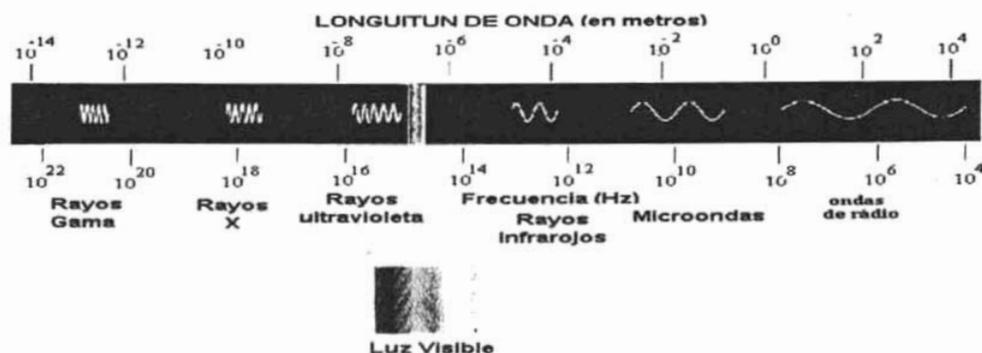
**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

### Espectrofotometría de absorción atómica.

La espectroscopia es una extensa rama de las ciencias Físicas o Químicas, que se ocupa del estudio de los espectros. Este estudio es muy amplio y comprende desde los diversos métodos para la obtención de espectros, su medida y aplicaciones químicas, principalmente de tipo analítico que constituye lo que a veces se le llama Espectroquímica, hasta su interpretación teórica más profunda en relación con la estructura átomo – molecular de la materia.

La palabra espectro se define como una representación gráfica de la distribución de la intensidad de la radiación electromagnética, emitida o absorbida por una muestra de sustancia, en función de la longitud de onda de dicha radiación. El espectro de emisión se obtiene excitando adecuadamente una muestra de sustancia, para que emita radiación electromagnética, cuya intensidad se registra en función de su longitud de onda o de su frecuencia mediante un espectrógrafo. El espectro de emisión de una misma sustancia varía con el modo de excitación. Para obtener un espectro de absorción se ilumina una muestra de sustancia (en forma de capa) con radiación continua.

El espectro electromagnético cubre un enorme intervalo de longitudes de onda (Fig.34). En el diagrama se representa cualitativamente las principales divisiones del espectro. En su representación se empleó una escala logarítmica.



**Figura 34.** Diagrama de las diferentes regiones del espectro electromagnético  
Absorción Atómica

El átomo está constituido por un núcleo rodeado por electrones. Cada elemento tiene un número específico de electrones que está directamente relacionado con el núcleo atómico, que conjuntamente da una estructura orbital, que es única para cada elemento. La configuración más estable y de más bajo contenido energético, es conocida como estado fundamental.

Si a un átomo se le aplica energía de una magnitud apropiada, ésta será absorbida por él e inducirá a que el electrón exterior sea promovido a un orbital de mayor energía o estado excitado. Como este estado es inestable, el átomo inmediatamente y espontáneamente retornará a su configuración fundamental. El electrón por lo tanto regresará a la orbital en que estaba y emitirá energía radiante equivalente a la cantidad de energía inicialmente absorbida en el proceso de excitación (Fig. 35). Note que el paso 1 del proceso, excitación, es producido al suministro de la energía y en el paso 2 el proceso inverso de emisión de energía. Por esta razón, la energía absorbida por los átomos, puede ser medida y usada para propósitos analíticos.



Figura 35. Proceso de excitación de un átomo.

La longitud de onda de la energía radiante emitida está directamente relacionada con la transición electromagnética que se ha producido, puesto que un elemento dado tiene una estructura electrónica única que lo caracteriza; la longitud de onda de energía emitida es una propiedad específica y característica de cada elemento.

Si la radiación de energía de una determinada longitud de onda incide sobre un átomo libre en estado basal, el átomo puede absorber energía y pasar a un estado excitado, en un proceso conocido como absorción atómica. Este proceso se ilustra en la figura 36. La

propiedad de un átomo de absorber la energía de longitud de onda específica, es utilizada en la espectrofotometría de absorción atómica.



Figura 36. Proceso de Absorción Atómica.

Distintos términos afines son empleados para definir la cantidad de radiación absorbida. La transición es definida como la razón de la intensidad final a la intensidad inicial.

$$T = \frac{I}{I_0}$$

La transmitancia es una indicación de la fracción de energía que pasa a través de la nube atómica para iniciar la detección. En términos de absorbancia, la relación anterior queda como:

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0}$$

Absorbancia es el término más conveniente para caracterizar la absorción de energía en la espectrofotometría de absorción, pues esta propiedad guarda una relación lineal con la concentración. Lambert y Beer definieron la relación:

$$A^\lambda = \epsilon^\lambda bC$$

En donde **A** es la absorbancia,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\epsilon$  es el coeficiente de absorptividad ( $\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{L}^{-1}$ ) constantes que es característica de las especies que absorben, **b** es la longitud del paso de luz ocupada por la celda de absorción (cm) y **C** es la concentración (mol/L) de la especie absorbentes. Esta ecuación simplemente establece que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración del analito. La ley de Beer presenta desviaciones de la linealidad hasta hacer la gráfica asintota, por efecto de la concentración

alta ( $8 \times 10^{-5}$  mol/L) del analito. En la figura 37 se muestra la gráfica donde se observan dichas desviaciones.

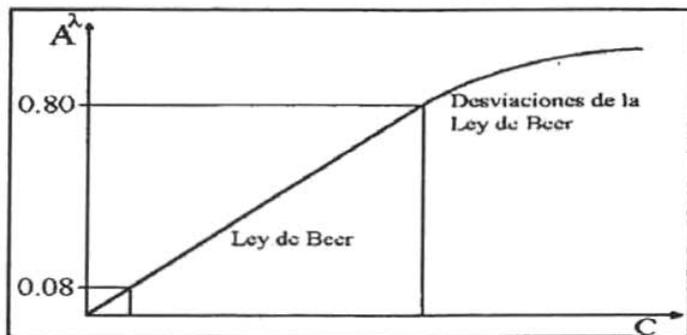


Figura 37. Curva de calibración que muestra la validación de la ley Beer.

La gráfica anterior se conoce como una curva de calibración, se prepara midiendo la absorbancia de estándares de diferentes concentraciones. La concentración de la muestra problema se determina por interpolación directa de la gráfica.

El instrumento utilizado para medir la absorbancia de átomos se le conoce como Espectrofotómetro de Absorción Atómica. Un EAA consta de las siguientes unidades fundamentales: fuente de radiación, atomizador, monocromador, detector y registrador (Fig.38).

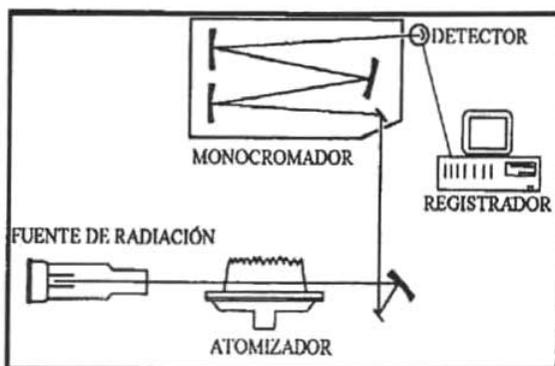


Figura 38. Diagrama que muestra los componentes básicos de un espectrofotómetro de Absorción Atómica.

El principio de operación de un Espectro de Absorción Atómica es de la siguiente manera: la fuente de radiación es dirigida a través de la muestra atomizada en donde se llevará a cabo la absorción selectiva. La porción transmitida entra entonces al monocromador el cual aísla la longitud de onda y la envía al detector.

Una señal eléctrica es la resultante, la cual es proporcional a la intensidad de la radiación. La señal es entonces procesada por el amplificador y finalmente traducida a una lectura digital por medio de un dispositivo electrónico.

Existen distintos sistemas de atomización por: Flama, Horno de Grafito y Generador de Vapor e Hidruros. En este trabajo se utilizó el Horno de Grafito.

El objetivo principal de los sistemas de atomización, es llevar los elementos en solución a átomos en estado basal en forma de vapor y hacerlos incidir a través del haz de radiación para que se lleve a cabo el proceso de absorción.

### **Tubo de grafito**

El tubo de grafito es un cilindro hecho de carbono de 2 cm de largo por 0,5 cm de diámetro interno y un orificio central a través del cual se deposita la muestra. Las características de éste son: cilíndrico, para proveer un equilibrio térmico entre la pared del tubo y la fase vapor; constituido de grafito pirolítico para proporcionar resistencia a la oxidación por el aire y ataque químico, impermeable a los líquidos y vapor atómico; además de soportar intervalos amplios de calentamiento. Los tubos sin cubierta pirolíticos proporcionan pobre sensibilidad y tiempos de vida cortos. Ciertas cubiertas de metales (tantalio, lantano o circonio) sobre el grafito, pueden incrementar la sensibilidad para algunos elementos.

## Sistema de atomización por horno de grafito

La función del sistema de atomización por Horno de grafito (Fig. 39), al igual que la flama, es generar una población de átomos libres en estado basal de manera que la energía luminosa del haz pueda ser absorbida y medida.

El proceso de atomización consta de tres etapas principales:

- Secado: Remoción de los solventes de la muestra.
- Calcinado: eliminación de materia orgánica e inorgánica.
- Atomizado: liberación de átomos en estado basal.

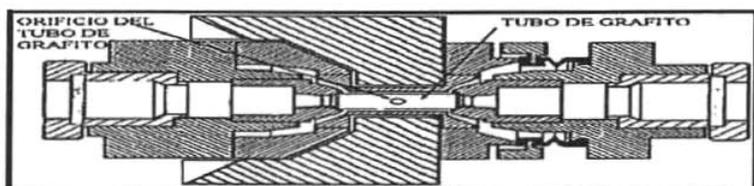


Figura 39. Vista superior de atomización por Horno de Grafito.

Características del sistema de atomización por Horno de Grafito:

- I. Un volumen fijo de muestra (2 a 100 $\mu$ L) es introducido a través de un pequeño orificio del tubo de grafito y depositación en el fondo del mismo.
- II. El tubo es calentado por la resistencia del mismo al paso de una corriente alta (bajos voltajes) y protegida de la rápida oxidación por acción del oxígeno contenido en el aire con un flujo continuo de un gas inerte (nitrógeno o argón) durante el proceso de atomización.
- III. Una población de átomos libres en estado basal es producida en la sección central del tubo de grafito.
- IV. El sistema es posteriormente enfriado utilizando una corriente de agua fría que pasa por sus paredes internas.

### **Control de calidad**

La aplicación de la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica (E.A.A.) presenta múltiples complicaciones, al tipo de matriz que tienen las muestras con que se trabajan. La aplicación debe adecuarse al tipo de muestra por analizar y las concentraciones de la especie presente, para lo cual se consideró el control de calidad que comprende lo siguiente:

➤ **Linealidad:** Es la habilidad para asegurar que los resultados analíticos, son proporcionales a la concentración de la sustancia dentro de un intervalo. De acuerdo a los siguientes criterios:

- **Curva de calibración:** Se realiza en el equipo de Absorción Atómica construyendo una gráfica concentración vs respuesta (absorbancia) de un blanco y seis diluciones como máximo para cada analito a analizar, preparadas a partir de una solución patrón de 1 000 ppm del elemento en estudio. El equipo realiza una recalibración automáticamente cada 15 muestras.
- **Recalibración:** Dicha recalibración se realiza programando el equipo, y esto consiste en volver a determinar el blanco y uno de los estándares generalmente el de concentración más baja, los valores obtenidos deben ser prácticamente iguales a los obtenidos en la curva, que se determinó al inicio del análisis, en caso contrario se tendrá que obtener de nuevo la curva de calibración. Los blancos utilizados en la curva de calibración son filtros tratados de la misma manera que una muestra; el objeto de los blancos es determinar si existe contaminación durante el tratamiento de las muestras en el análisis.

➤ **Limpieza.-** Otro de los puntos importantes del control de calidad es analizar la limpieza del material de vidrio y plástico utilizados como blancos. La evaluación del procedimiento de limpieza se hará vertiendo a las botellas un volumen medido de agua desionizada, que se aproxime al tamaño de muestra para determinar la concentración de los metales de interés.

- **Límite de detección:** Es la concentración que proporciona una señal en el instrumento significativamente diferente de la señal del blanco o ruido de fondo. El límite de detección es la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco,  $y_B$ , más tres veces la desviación estándar del blanco,  $s_B$ :

$$\text{LOD} = y_B + 3 s_B$$

En la tabla 13 se presentan los límites de detección calculados de los siguientes metales: Fe, Al, V y Mn.

**Tabla 14.** Límites de detección

<b>Elemento</b>	<b>Símbolo</b>	<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Límite de detección (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>
<b>Vanadio</b>	V	318.5	9,8
<b>Aluminio</b>	Al	309.3	6,0
<b>Manganeso</b>	Mn	279.5	0,5
<b>Fierro</b>	Fe	248.3	3,0

Air quality criteria for particulate matter. U.S. department of Health, education and Welfare. February, (1969).

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.

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.

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.

Beceiro-Gonzalez, E., Andrade-Garda, J.M., Serrano-Velasco, E., López-Mahia, P., 1997. Metals in airborne particulate matter in La Coruña (NW Spain). *Science of the Total Environment* 196, 131-139.

Chang Raymond.,1992. Química. 4ª.Ed. Editorial. *McGraw – Hill*. pp 924-928

CEM, Corporation. MARS 5, Manual de operación.

Cerón, R.M.B., Padilla, H. G., Belmont, R.D., Torres, M.C.B., García, R.M., Báez, A.P., 2000. Rainwater chemical composition at the end of the mid-summer drought in the Caribbean shore of the Yucatan Peninsula. *Atmospheric Environment* 36, 2367-2374.

Departamento del Distrito Federal (DDF),1996. Programa para mejorar la calidad del aire en el Valle de México 1995-2000.

Dirección de Inventario y Modelación de Emisiones (DIME) 2003. Inventario de emisiones a la atmósfera de la Zona Metropolitana del valle de México (2000). Secretaria del Medio Ambiente de GDF. Dirección General de Gestión Ambiental del Aire.

Duce, R.A., Liss, P.S., Merrill, J.T., Atlas, E.L., Buat-Menard, P., Hicks, B.B., Miller, J.M., Prospero, J.M., Arimoto, R., Church, T.M., Ellis, W., Galloway, J.N., Hansen, L., Jickells, T.D., Knap, A.H., Reinhardt, K.H., Schneider, B., Soudine, A., Tokos, J.J., Tsunogai, S., Wollast, R., Zhou, M., (1991). The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 5, 193–259.

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<sub>2.5</sub> and PM<sub>2.5-10</sub> aerosols at a farm sampling site in Taiwan, Taichung. *The Science of the Total Environment* 308, 157-166.

García, Rocío M., 2003. Curso de Absorción Atómica. Instituto de Geofísica, México, D.F.

G. B. Raga, D. Baumbarner and G. Kok., 1998. On the microphysical and chemical properties in aerosols in Mexico City. *Journal Aerosol*. Vol 29, 5589-5590.

GDF 2003. informe de Calidad Del Aire y Tendencias 2002 para la Zona Metropolitana del Valle de México. Secretaría del Medio Ambiente. Dirección General de Gestión Ambiental del Aire.

Gysels, K., & Van Grieken, R., 1999. Field evaluation of a wind tunnel-impactor system for sampling ambient aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 30, 639–650.

Gobierno del Distrito Federal (GDF). Informe del Estado de la Calidad del Aire y tendencias 2003 para la Zona Metropolitana del Valle de México. 1990-2003.

Hasselriis, F., Licata, A., 1996. Analysis of heavy metal emission data from municipal waste combustion. *Journal of Hazardous Materials* 47, 77–102.

Hernandez, 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.

Holgate, Stephen T., Samet, Jonathan M., Koyen, Hillel S., Maynard, Robert L., 1979. Air pollution and health, USA: Academic Press, 619.

Horyath, H., Kasahara, M., & Pesava, P., 1996. The size distribution and composition of the atmospheric aerosol at a rural and nearby urban location. *Journal of Aerosol Science*, 27, 417–435.

Hu Chiung-Wen, Mu-Rong Chao, Kuen-Yuh Wu, Gou-Ping Chang-Chien, Wen-Jhy Lee, Louis W. Chang, Wei-Shan Lee., 2003. Characterization of multiple airborne particulate metals the surroundings of a municipal waste incinerator in Taiwan. *Atmospheric Environment* 37, 2845–2852.

Ko, M.M., Jervis, R.E., 1992. Atmospheric toxic metal contributions from hospital incinerators. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles* 161, 159–170.

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.

Migon, C., Alleman, L., Leblond, N., Nicolas, E., 1993. Evolution of atmospheric lead over the northwestern Mediterranean between 1986 and 1992. *Atmospheric Environment* ,27A, 2161-2167.

Migon, C., Journal, B., & Nicolas, E., 1997. Measurement of trace metal wet, dry and total atmospheric fluxes over the Ligurian Sea. *Atmospheric Environment*, 31, 889–896.

Miller J., 2002. *Estadística y Quimiometría para Química Analítica: Limite de detección*. 4ª ed., Ed.Prentice Hall, pp.125 – 127.

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.

Mugica, V., Maubert, M., Torres, M., Muñoz, J., Rico, E., 2001. Temporal and spatial variations of metal content in TSP and PM<sub>10</sub> in Mexico City during 1996–1998.

Nonato F., 1998. Sistema de atomización utilizada en espectrofotometría de absorción atómica: Flama, Horno de grafito generador de hidruros y generador de vapor, para el sistema de muestras complejas. Tesis de licenciatura. Facultad de Estudios Superiores Cuatitlan.

Otten, P., Injuk, J., & Van Grieken, R., 1994. Elemental concentrations in atmospheric particulate matter sampled on the North Sea and the English Channel. *Science of the Total Environment*, 155, 131–149.

Ottley, C. J., & Harrison, R. M., 1993. Atmospheric dry deposition flux of metallic species to the North Sea. *Atmospheric Environment*, 27A, 685–695.

Pacyna, J.M., 1998. Source inventories for atmospheric trace metals. In R. M. Harrison, & R. E. van Grieken (Eds.), *Atmospheric particles, IUPAC series on analytical and physical chemistry of environmental systems* (vol. 5, pp. 385–423). Chichester, UK: Wiley.

Paul. A. Baron, Ph. D. y Willeke, Ph. D., 2001. *Aerosol Measurement. Principles, Techniques and Applications* 2<sup>da</sup> Edición, Wiley Interscience, USA, pp 45-59

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.

Pirrone, N., Keeler, G.J., Warner, P.O., 1995. Trends of ambient concentrations and deposition fluxes of particulate trace metals in Detroit from 1982 to 1992. *Science of the Total Environment* 162, 43–61.

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.

R. Vergaz., 2001. Atmospheric Aerosol Characterization. Caracterización del área del Golfo de Cádiz". Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid.

Trijonis, J., 1983. Development and application of methods for estimating inhalable and particle concentrations from routine hi-vol data. *Atmospheric Environment*, 17(5), 999–1008.

Sakata, M., Marumoto, K., 2002. Formation of atmospheric particulate mercury in the Tokyo metropolitan area. *Atmospheric Environment* 36, 239–246.

Sekaly, A.L.R., Chakrabarti, C.L., Back, M.H., Grégoire, D.C, Lu, J.y., Schroeder W.H., 1999. Stability of dissolved metals in environmental aqueous samples: Rideau River surface water, rain and snow. *Analytica Chimica Acta* 402, 223–231.

Singh, M., Jaques, P.A., Sioutas, C., 2002. Size distribution and diurnal characteristics of particle-bound metals in source and receptor sites of the Los Angeles Basin. *Atmospheric Environment* 36, 1675–1689.

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.

Xilong Wang, Tsutomu Sato, Baoshan Xing, Shuji Tamamura, Shu Tao., 2004. Source identification, size distribution and indicator screening of airborne trace metals in Kanazawa, Japan. *Journal of Aerosol Science* 36, 197-210.

Xhoffer, C., Bernard, P., Van Grieken, R., & Van der Auwera, L., 1991. Chemical characterization and source apportionment of individual aerosol particles over the North Sea and the English Channel using multivariate techniques. *Environmental Science and Technology*, 25, 1470–1478.

Zaw, M., Chiswell, B., 1999. Iron and manganese dynamics in lake water. *Wat. Res.* Vol. 33, No. 8, 1900-1910.