



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

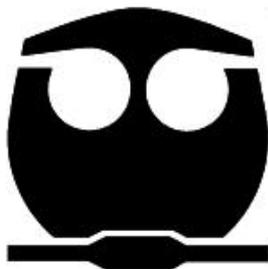
FACULTAD DE QUÍMICA

**CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS TÓXICOS
EN LA PRECIPITACIÓN PLUVIAL EN LA ZONA SUR DE
LA CIUDAD DE MÉXICO**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

**P R E S E N T A
JOSÉ MARTÍN MIRANDA QUINTERO**



MÉXICO D.F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: José Luz González Chávez.

VOCAL: Rodolfo Torres Barrera.

SECRETARIO: Rocío García Martínez.

1er. SUPLENTE: José Agustín García Reynoso.

2° SUPLENTE: Juan Manuel Martínez Núñez.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Centro de Ciencias de la Atmósfera, Laboratorio de Química Atmosférica, UNAM, Av.
Universidad # 3000 Coyoacán 04510, México D.F.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Rocío García Martínez _____

SUSTENTANTE:

José Martín Miranda Quintero. _____

AGRADECIMIENTOS

A Dios

Por ser mi Padre y por acompañarme en todos los momentos de mi vida, por ser el centro de mi existencia, por darme la oportunidad de esforzarme para librar los obstáculos de la vida.

A la UNAM

Por la educación de excelencia brindada por los profesores de la Facultad de Química, por las becas y apoyos otorgados durante mis estudios.

A la Dra. Rocío García Martínez.

Por su asesoría y facilidades prestadas en la redacción de esta tesis y uso del equipo de absorción atómica, por sus enseñanzas, amistad y confianza brindada, por preocuparse por la superación académica de sus estudiantes.

Al Centro de Ciencias de la Atmósfera

Y al Laboratorio de Química Atmosférica por permitirme utilizar las instalaciones para la realización de este trabajo.

A los miembros del H. Jurado.

Al Ing. Rodolfo Torres y al Dr. José Luz Gonzáles, por su dedicación al revisar este trabajo, por sus comentarios y correcciones realizadas.

A mi familia

Por todo el amor, apoyo y esfuerzo incondicional brindado por mis hermanos y mis padres Virginia Quintero y Jesús Miranda por motivarme en las decisiones más importantes de mi vida, por su ejemplo y dedicación, a ustedes les debo todo.

A mis amigos

En especial a Salvador y Arturo Salgado, Miguel Lozada, Ángeles Templos y Ricardo Hernández, por el trabajo en equipo realizado durante mis estudios de licenciatura.

A la OFMconv

Por su apoyo moral y espiritual, en especial a Fr. Oscar, Fr. Luis, Fr. Salvador y Fr. Alfredo por su orientación, amistad y grandes enseñanzas que me han dado.

ÍNDICE

INTRODUCCION	1
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	3
1.1 Objetivo General.	6
1.2 Objetivos Específicos.	6
CAPÍTULO 2. ASPECTOS GENERALES DE LOS METALES PESADOS.	7
2.1 Metales Pesados.	7
2.1.1 Propiedades Físicas.	10
2.1.2 Propiedades Químicas.	12
2.1.3 Toxicidad.	13
CAPÍTULO 3. FUENTES DE EMISIÓN DE METALES PESADOS FIJAS Y MÓVILES.	19
3.1 Fuentes Fijas.	20
3.1.1 Naturales.	20
3.1.2 Antropogénicas.	21
3.2 Fuentes Móviles.	23
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA.	24
4.1 Diseño de Muestreo.	24
4.2 Sitio de Muestreo (Características).	25
4.3 Técnica de Muestreo.	27
4.4 Análisis de la Muestra.	30
4.4.1 Preparación de las Muestras.	30
4.5 Método Analítico.	33
4.5.1 Generalidades.	33
4.5.2 Principales Métodos Analíticos Espectrométricos Empleados para Determinar Metales Pesados.	36

4.5.3 Elección del Método Analítico Instrumental.	39
4.5.3.1 Generalidades de la Técnica de Espectrofotometría (E.A.A) Horno de Grafito.	40
4.5.3.2 Análisis Químico.	44
4.6 Análisis Estadístico.	48
4.6.1 Prueba de Bondad y Ajuste Ji-Cuadrada.	49
4.6.2 Prueba de Mann-Whitney.	51
4.6.3 Prueba de Coeficientes de Correlación de Spearman.	52
CAPÍTULO 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	54
5.1 Resultados.	54
5.2 Estadística Descriptiva.	54
5.3 Prueba de Bondad y Ajuste Ji-Cuadrada.	62
5.4 Estadística no Paramétrica.	65
5.4.1 Diferencias entre Grupos, Prueba Mann-Whitney.	65
5.4.2 Prueba de Correlación de Spearman.	67
5.5 Discusión de Resultados.	71
5.5.1 Diferencias Significativas. Mann-Whitney.	74
5.5.2 Coeficientes de Correlación de Spearman.	74
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.	76
REFERENCIAS	77
ANEXO I. TABLAS DE RESULTADOS	83
ANEXO II. REMOCIÓN DE METALES PESADOS POR EFECTO DE LA EROSIÓN EÓLICA.	87
All.1 Factores que Afectan la Erosión Eólica.	87
All.2 El Problema de la Erosión Eólica en la Ciudad de México.	88
All.3 Fenómenos que Facilitan la Erosión Eólica.	90
All.4 Incorporación de Metales Pesados por Erosión Eólica a la Precipitación Pluvial.	90

All.4.1 Proceso para la incorporación a la Precipitación Pluvial de Partículas y Metales Pesados.	91
All.4.2 Incorporación y Remoción de Partículas y Metales Pesados mediante Precipitación Pluvial.	92
ANEXO III. USOS ALTERNOS DEL AGUA DE LLUVIA.	94
ANEXO IV. NORMAS OFICIALES MEXICANAS (NOM) SOBRE EMISIÓN DE METALES PESADOS A LA ATMÓSFERA.	97
AIV.1 NOM sobre Emisión de Partículas a la Atmósfera que no especifican Metales Pesados.	98

ÍNDICE DE TABLAS

INTRODUCCION

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.

CAPÍTULO 2. ASPECTOS GENERALES DE LOS METALES PESADOS.

Tabla 2.1 Extracción de Metales Pesados y sus Principales usos Comerciales.	9
Tabla 2.2 Propiedades Químicas.	12
Tabla 2.3 Límites Máximos Permisibles de Metales Pesados en Agua Potable (NOM-127-SSA1-1994).	18
Tabla 2.4 Límites Máximos Permisibles de Metales Pesados en Agua Tratada (NOM-003-ECOL-1997).	18

CAPÍTULO 3. FUENTES DE EMISIÓN DE METALES PESADOS FIJAS Y MÓVILES.

Tabla 3.1 Fuentes de Emisión de Metales Pesados Naturales y por Actividad Industrial.	20
Tabla 3.2 Principales Contaminantes Emitidos por el uso de distintos Combustibles.	22

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA.

Tabla 4.1 Términos y Símbolos Importantes en Medidas de Absorción.	35
Tabla 4.2 Comparación de Métodos Espectrométricos más Importantes para Cuantificar Metales Pesados.	37
Tabla 4.3 Límites de Detección para Elementos Traza en Espectrometría Atómica.	39
Tabla 4.4 Construcción de la Tabla para realizar la Prueba Ji-Cuadrada.	50

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Tabla 5.1 Estadística Descriptiva.	55
Tabla 5.2 Prueba de Bondad y Ajuste Ji-Cuadrada para el Aluminio.	62
Tabla 5.3 Resultados de la Prueba de Bondad y Ajuste Ji-Cuadrada Para los Metales Pesados y mm de Lluvia.	63
Tabla 5.4 Resultados de la Prueba de Normalidad de Shapiro-Will.	64
Tabla 5.5 Prueba de Mann-Whitney. No se Presentaron Diferencias Significativas entre el Ni y V durante todo el Periodo de Muestreo.	65
Tabla 5.6 Prueba de Mann-Whitney. Se Presentaron Diferencias Significativas entre la Concentración de Cd en los meses de Junio y Septiembre.	66
Tabla 5.7 Prueba de Mann-Whitney. Se Presentaron Diferencias Significativas entre la Concentración de Cd en los meses de Julio y Agosto.	66
Tabla 5.8 Prueba de Mann-Whitney. Se Presentaron Diferencias Significativas entre la Concentración de Cd en los meses de Julio y Septiembre.	67
Tabla 5.9 Prueba de Mann-Whitney. Se Presentaron Diferencias Significativas entre la Concentración de Ni en los meses de Junio y Septiembre.	67
Tabla 5.10 Factores de Correlación de Spearman.	67
Tabla 5.11 Comparación de la Composición Química de la Precipitación Pluvial con Estudios Anteriores.	73
Tabla 5.12 Comparación de Resultados con la NOM-127-SSA1-1994.	73

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.

REFERENCIAS.

ANEXO I. TABLAS DE RESULTADOS.

Tabla AI.1 Concentración de Metales Pesados ($\mu\text{g/L}$) Obtenidos en Muestras de Lluvia Colectadas en CU-ZMVM en el 2007.	84
---	-----------

Tabla AI.2 Tabla de Resultados de Deposición Húmeda de Metales Pesados ($\mu\text{g}/\text{m}^2$).	86
---	-----------

ANEXO II. REMOCIÓN DE METALES PESADOS POR EFECTO DE LA EROSIÓN EÓLICA.

Tabla AII.1 Uso de Suelo de la ZMVM.	88
Tabla AII.2 Partículas Generadas por Erosión Eólica en la ZMVM.	90

ANEXO III. USOS ALTERNOS DEL AGUA DE LLUVIA.

ANEXO IV. NORMAS OFICIALES MEXICANAS (NOM) SOBRE EMISIÓN DE METALES PESADOS A LA ATMÓSFERA.

Tabla AIV.1 Límites de Emisión de Metales Pesados a la Atmósfera por Fabricación de Cemento.	97
Tabla AIV.2 Límites Máximos Permisibles de Emisión de Metales Pesados para Instalaciones de Incineración de Residuos.	98
Tabla AIV.3 Niveles Máximos Permisibles de Emisión de Partículas a la Atmósfera.	99

INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica se define como la presencia en el aire de toda materia o energía en cualesquiera de sus estado físico, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, altere o modifique su composición y condición natural. (INE, SEMARNAT, 2000).

La atmósfera es un importante medio de transporte de metales pesados (MP) a escala local y regional, la remoción de un contaminante atmosférico puede ocurrir por deposición húmeda (precipitación) o por deposición seca; la deposición húmeda tiene lugar en forma intermitente, mientras que la deposición seca es continua. (García, 2007).

La determinación de MP en diferentes ambientes urbanos y rurales es necesaria para entender su transporte, distribución espacial y temporal en la composición química de la precipitación pluvial. El transporte atmosférico y la deposición húmeda, son procesos importantes en el ciclo global de los metales traza y las características químicas de éstos permiten relacionarlos con sus fuentes de emisión. En general, los metales pesados están disueltos en la precipitación pluvial y por consiguiente, puede investigarse el efecto de la deposición en la vegetación y el suelo. (García, 2007).

Los metales son constituyentes típicos de la corteza terrestre, forman parte de los minerales que conforman las rocas, arenas y arcillas, a su vez integrantes del suelo del fondo de los océanos. Se encuentran también en los cuerpos de agua natural como los océanos, ríos, lagunas y arroyos.

La remoción de metales pesados por deposición húmeda es dos veces más efectiva que la deposición seca. Entre los MP más comúnmente encontrados en precipitación pluvial están el Al, Cd, Fe, Mn, Ni, que en concentraciones considerables provocan efectos en la salud (toxicidad) debido a que el agua de

lluvia facilita el acceso de estos elementos a los seres vivos y el medio ambiente causando alteraciones (calidad del aire).

Los procesos metalúrgicos, emiten importantes cantidades de Cd, Cu, Ni y Zn; las gasolinas pueden emitir Cu, Zn, Ni y Cd, hornos fundidores de acero emiten Fe, la fundición de aleaciones de aluminio emite Al, y la quema de aceites produce V, Ni, Zn, Pb, Cu, As, Co, Cr, Mn y Sb. El uso de combustibles fósiles como el carbón, gas natural, combustóleo, emiten Cd, Cr, Co, Hg y Ni.

En el Laboratorio de Química Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, se han realizado estudios de MP en muestras de lluvia colectadas en el periodo que comprende 1995 a 1998 en la Ciudad de México (Báez *et al*, 2001); en el Estado de México y D.F. se determinaron metales pesados en lluvia en el periodo del 2000 al 2001 (Ceron *et al*, 2002) y 2003-2004 (García, 2007), así mismo, se han hecho estudios sobre la determinación de la fracción inorgánica en partículas suspendidas totales (PST) colectadas en la Ciudad de México del 2000 al 2001 (Moya *et al*, 2003).

Durante los meses de junio a octubre, las precipitaciones contribuyen a casi la totalidad de la lluvia anual en la Zona Metropolitana Valle de México (ZMVM), en la parte noroeste es en promedio 400 mm/año, y casi 1 000 mm/año en la parte oeste y suroeste. (García, 2007).

CAPÍTULO I ANTECEDENTES.

La Ciudad de México es una de las ciudades más grandes del mundo donde se encuentra aproximadamente la quinta parte de la población nacional, su modelo de urbanización, sus características orográficas y climáticas impiden la adecuada remoción de contaminantes atmosféricos provocando alteraciones en el medio ambiente. La mayor parte del año recibe una radiación solar intensa debido a que la altitud promedio de la Ciudad de México se encuentra a 2240 metros sobre el nivel del mar (msnm), favoreciendo la formación de contaminantes secundarios como el ozono. Históricamente, la zona más afectada por la contaminación atmosférica es el suroeste, debido al patrón de circulación de los vientos dominantes. (Raga *et al*, 2001).

En la década de los sesenta, se empezaron a identificar los primeros indicios del deterioro ambiental, se realizaron algunos esfuerzos aislados para medir los niveles de contaminación y se crearon las primeras instituciones y leyes ambientales del país. (García, 2007).

A partir de 1986, se inició el registro sistemático de los niveles de contaminación, con la instalación de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico. Como resultado de la aplicación de las medidas incluidas en el Programa para el mejoramiento de la Calidad del Aire de la ZMVM (PROAIRE), a lo largo de la década de los noventa, se registró un avance en la reducción y contención de los niveles de plomo, monóxido de carbono y bióxido de azufre, a la par del continuo crecimiento de la población, del número de vehículos y del ritmo de actividad de esta zona. (García, 2007).

El sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT), tiene la misión de vigilar y evaluar el estado de la calidad del aire, e informar

oportunamente a los habitantes sobre los niveles de contaminación del aire y para fortalecer la toma de decisiones en programas de prevención y mejoramiento de la calidad. Al concluir el año 2006 el SIMAT tenía en operación 47 estaciones de monitoreo, 36 ubicadas en el Distrito Federal y 11 en el Estado de México, con un total de 175 equipos automáticos y 39 equipos manuales, 23 de los cuales son para partículas suspendidas y 16 para el depósito atmosférico. (CAZMVM-SMA, 2007).

Las severas alteraciones hidrológicas y ecológicas del área metropolitana, han traído cambios en las condiciones climáticas a nivel regional y micro regional. Prácticamente tres cuartas partes de sus bosques de coníferas y encinos han desaparecido y se han secado casi la totalidad de sus lagos, mientras que dos tercios de sus tierras no urbanizadas presentan avanzado proceso de erosión. (Jáuregui *et al*, 2000).

En décadas recientes, la contribución de MP de origen antropogénico hacia los océanos, ha llegado a ser importante debido al aumento de velocidades de emisión y a la ocurrencia de procesos a altas temperaturas, como fundiciones ferrosas y a la combustión de carbón fósil. (Galloway *et al*, 1996). Los metales son emitidos a la atmósfera, siendo transportados a los ecosistemas terrestres por medio de la lluvia, la nieve, la deposición seca y el flujo atmosférico. (García, 2007).

En la Zona Metropolitana Valle de México (ZMVM), se han realizado diversos estudios sobre la composición química atmosférica de la deposición seca, (aerosoles, polvo atmosférico, etc), pero poco se ha investigado sobre la composición química en la deposición húmeda (agua de lluvia). Duce y Hoffman, (1976) concluyeron que la remoción de partículas por lluvia es aproximadamente dos veces más grande que la deposición seca.

Alrededor del 89 % de los metales pesados, se disuelven en agua de lluvia y, por lo tanto, llegan a la vegetación y a los suelos por procesos que favorecen la ruta de entrada de estos metales a los organismos (Valenta *et al*, 1986).

Estudios previos realizados por (Báez *et al*, 2001; Báez *et al*, 2003), sobre la composición química de la precipitación pluvial en la Ciudad de México y en algunas áreas del país, han demostrado que existe gran variación en la concentración de especies iónicas. Esta variación se ha observado entre eventos diferentes de lluvia en el mismo día, como resultado de la distribución heterogénea de la contaminación atmosférica de la Ciudad de México.

(García, 2007) realizó un estudio por primera vez sobre la composición química de la fracción soluble e insoluble del agua de lluvia en una zona urbana (CU-ZMCM) y una zona rural (Rancho Viejo, Edo. de México) además de la contribución de la deposición seca después de un evento de lluvia en un túnel de viento abierto durante el periodo de lluvias 2003 – 2004 cuantificando los metales pesados (Al, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y V). De acuerdo a los resultados obtenidos de su trabajo concluyó que: *la contribución de ácidos fuertes a la acidez del agua de lluvia, así como las concentraciones de metales pesados determinados en la fracción soluble e insoluble, varían significativamente de un sitio a otro, debido a la contribución de fuentes antropogénicas, así como el cálculo de los factores de enriquecimiento de iones y metales, permite estimar el grado de enriquecimiento de un suelo, debido a la influencia de fuentes antropogénicas.*

En otras ciudades del mundo también se han realizado análisis de cuantificación de metales pesados (zonas urbanas) en precipitación pluvial, tal es el caso de Higashi-Hiroshima, (Kazuhicko, *et al*, 2000); Northem Jordan, (Al-Momani, 2003); Guaiba Brasil, (D. Migliavacca, *et al*, 2005).

1.1 OBJETIVO GENERAL:

Cuantificar los metales pesados tóxicos (Al, Cd, Fe, Mn, Ni, V) en la precipitación pluvial (fracción soluble e insoluble) en la zona sur de la Ciudad de México.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

1.- Evaluar si existen diferencias significativas entre las concentraciones de los metales pesados en la precipitación pluvial durante el periodo de muestreo (junio-octubre 2007).

2.- Conocer la variación en la concentración de los metales pesados a lo largo del muestreo y determinar su probable correlación entre ellos.

<p style="text-align: center;">CAPÍTULO 2</p> <p style="text-align: center;">ASPECTOS GENERALES DE LOS METALES PESADOS</p>
--

2.1 METALES PESADOS

Un metal es un material distinguido por su habilidad para conducir calor y electricidad. Están agrupados en la tabla periódica de los elementos que tienen de 1 a 3 electrones de valencia, siendo sus átomos poco electronegativos y teniendo una baja energía de ionización. Los metales tienen ciertas propiedades físicas características: pueden ser brillantes, tener alta densidad, ser dúctiles y maleables, tener un punto de fusión alto, ser duros. Estas propiedades se deben al hecho de que los electrones exteriores están ligados sólo ligeramente a los átomos, formando una especie de mar que los baña a todos (semiconductor), que se conoce como enlace metálico.

Por su densidad, los MP se pueden dividir como se muestra a continuación: (García, 2007).

- a) Ultraligeros: Densidad inferior a 2 g/cm^3 , los más comunes de este tipo son el magnesio y el berilio.
- b) Ligeros: Densidad entre 2 a $4,5 \text{ g/cm}^3$, los más comunes de este tipo son el aluminio y el titanio.
- c) Pesados: Densidad superior a $4,5 \text{ g/cm}^3$, son la mayoría de los metales.

Los metales pesados están constituidos por elementos de transición, postransición y algunos metaloides como el arsénico y selenio, se excluyen los metales alcalinos y alcalinotérreos.

Los metales considerados tóxicos por la Asociación Oficial en el Control de Alimentos Americanos Publicación Oficial (por sus siglas en inglés AAFCO, 1996) son: aluminio (Al), arsénico (As), cadmio (Cd), cromo (Cr) hexavalente, hierro (Fe), manganeso (Mn), mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb), selenio (Se), talio (Tl), vanadio (V) y zinc (Zn). (García, 2007).

La solubilidad de los iones metálicos aumenta en presencia de agentes quelantes en el agua.

El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre, alrededor del 25 % que se extrae se usa en la construcción, el 18 % en transportes, 17 % en embalaje y recipientes, 14 % en líneas de energía eléctrica, el resto en otros usos; el hierro es el segundo metal más abundante en la corteza terrestre, sus fuentes principales son la hematita Fe_2O_3 y la magnetita Fe_3O_4 ; el vanadio se encuentra muy disperso pero se conocen lugares donde se concentra, el Mn y Ni se emplean en catalizadores y aleaciones con otros metales.

En la Tabla 2.1 se muestra, a grandes rasgos, el proceso de extracción de los MP de interés en este estudio a partir del mineral que lo contiene y sus principales usos.

ELEMENTO	EDO. NATURAL	EXTRACCION	USOS
Aluminio (Al)	Bauxita (Al ₂ O ₃ -H ₂ O y criolita (Na ₃ AlF ₆).	Reducción electrolítica en una disolución de bauxita en criolita fundida a 800-900 °C: 2Al ₂ O ₃ → 4Al + 3O ₂ .	En utensilios domésticos y aparatos industriales, polvo en pinturas y pirotecnia; Aleaciones ligeras como magnalio (10-30 % Mg), duraluminio (95 % Al con Cu, Mg, Mn y Si), hidronalio (12 % Mg) resistente al agua de mar.
Cadmio (Cd)	Greenoquita CdS, polvos residuales de las retortas de zinc.	Se calienta el CdS con carbón mineral, se destila y condensa el Cd. Se purifica electrolíticamente ya que se deposita con preferencia.	Aleaciones con bajo punto de fusión, cojinetes, baterías recargables Ni-Cd.
Hierro (Fe)	Hematita Fe ₂ O ₃ Limonita Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Magnetita Fe ₃ O ₄ Siderita FeCO ₃ Pirita FeS ₂	Reducción con coque y caliza en horno de fundición, de manera general se tiene: 2C + O ₂ → 2CO 3CO+Fe ₂ O ₃ ↔ 2Fe+3CO ₂ FeO + C → Fe + CO Fe ₂ O ₃ + CO → 2FeO + CO ₂	a) Acero inoxidable (73 % Fe, 18 % Cr, 8 % Ni) resistente a la corrosión (utensilios de cocina instalaciones químicas) b) Acero al tungsteno (94 % Fe, 5 % W), se utiliza en herramientas de corte a alta velocidad. c) Acero al Manganeseo (86 % Fe, 13 % Mn) para piezas expuestas a esfuerzos cortantes (ejes, brocas, etc) d) Permalloy. 78 % Ni, 21 % Fe). Electroimanes. Acero elástico (1 % Si) para resortes.
Manganeso (Mn)	Pirrolusita MnO ₂ Braunita Mn ₂ O ₃ Hausmannita Mn ₃ O ₄	Reducción por el método "termita" 3MnO ₂ + 4Al → 3Mn + 2Al ₂ O ₃ . Se purifica por destilación al vacío.	Se utiliza en aleaciones con Al, Cu y Fe; con Cu y Ni para resistencias eléctricas. Aleaciones con hierro.
Níquel (Ni)	Sulfuros Óxidos Garnierita (H ₂ Ni).(Mg).(SiO ₄) _n H ₂ O	Tostado del silicato y sulfuro → NiS, se tuesta en aire → NiO, finalmente: NiO + C → Ni + CO, se purifica por Ni+4CO → Ni(CO) ₄ y se calienta a 200 °C para tener: Ni puro + CO	Recubrimiento metálico, aleaciones acuñables (Plata, 25 % Ni), hidrogenación catalítica, aleaciones de alta resistencia eléctrica por ejemplo cromo-níquel.
Vanadio (v)	Patronita V ₂ S ₃ Carnolita 2UO ₃ .V ₂ O ₃ .8H ₂ O Vanadita	Se tuesta con NaCl y se extrae con solución de Na ₂ CO ₃ , se calienta a 800 °C para obtener Na ₂ V ₆ O ₁₅ se reduce con "Termita": Na ₂ CO ₃ + Al → V + ...	Principalmente como aleaciones de acero (ferrovanadio) para herramientas de rápida acción y hojas de corte. También se utiliza como catalizador.

Tabla 2.1. Extracción de MP y sus principales usos comerciales. Con información de (Steele, 1971).

2.1.1 PROPIEDADES FÍSICAS.

Aluminio.

Es el metal y el tercer elemento más abundante al constituir el 8 % de la corteza terrestre, se encuentra en suelos, rocas, arcillas, es un sólido cristalino color blanco, resistente a la tracción, su peso atómico es de 26,98 g/mol con una densidad de 2,708 g/mL, un punto de fusión de 660 °C y punto de ebullición de 2450 °C. (Rayner, 2000; Hawley, 1993).

Cadmio

Metal blando maleable de color blanco azulado o en forma de polvo de color blanco grisáceo, con un peso atómico de 112,4 g/mol y una densidad de 8,64 g/ml, su punto de fusión es de 320,9 °C y un punto de ebullición de 767 °C. Se encuentra en mayor proporción en Canadá, Estados Unidos, Perú, Australia y México. (Rayner, 2000; Hawley, 1993).

Hierro

Es el segundo metal y cuarto elemento más abundante de la corteza terrestre, maleable de color blanco plateado resistente a la tensión, con un peso atómico de 55,85 g/mol y una densidad de 7,87 g/ml, su punto de fusión es de 1536 °C y un punto de ebullición de 3000 °C. Existen minas principalmente en Estados Unidos, Europa y América del Sur. (Rayner, 2000; Hawley, 1993).

Manganeso

El manganeso puro es de color plateado, es un elemento poco abundante, quebradizo, tiene un peso atómico de 64,94 g/mol y una densidad de 7,44 g/ml, su punto de fusión es de 1245 °C y un punto de ebullición de 2097 °C. Las principales minas están en Brasil, India y África del Sur. (Rayner, 2000; Hawley, 1993).

Níquel

Maleable de color plateado resistente a la corrosión, con un peso atómico de 58,7 g/mol y una densidad de 8,91 g/ml, su punto de fusión es de 1455 °C y su punto de ebullición es de 2900 °C. Se concentra en Cuba, Noruega y Republica Dominicana (Rayner, 2000; Hawley, 1993).

Vanadio

Es un metal que se puede encontrar en el ambiente en forma elemental y en algunos minerales, su color es blanco, con un peso atómico de 5,94 g/mol y una densidad de 6,11 g/ml, su punto de fusión es de 1900 °C y un punto de ebullición de 3000 °C, se encuentra en países como México, Perú y Estados Unidos. (Rayner, 2000; Hawley, 1993).

2.1.2 PROPIEDADES QUÍMICAS.

METAL	No. Ox	λ (nm)	PROPIEDADES QUÍMICAS
Al	3+	396,2	Monovalente en compuestos a alta temperatura, se oxida rápidamente en agua a 180 °C, inflamable en forma de polvo (10 mg/m ³ en aire), es atacado por soluciones diluidas y concentradas de ácidos fuertes, las soluciones de sales de aluminio son ácidas, El aluminio es anfótero y puede reaccionar con ácidos minerales para formar sales solubles con desprendimiento de hidrógeno. Su capa de óxido que lo protege se disuelve en soluciones alcalinas y la corrosión es rápida.
Cd	2+	228,8	Pobre resistencia a la corrosión, gran absorbente de neutrones, soluble en ácidos especialmente nítrico, en forma de ion es incoloro.
Fe	2+, 3+	248,3	Fuerte agente reductor, se oxida fácilmente en aire húmedo, reacciona con vapor de agua liberando hidrógeno y óxidos de hierro, en la mayor parte de los compuestos de hierro está presente el ion ferroso, hierro(II), o el ion férrico, hierro(III), se disuelve en ácidos no oxidantes (sulfúrico y clorhídrico) y en ácido nítrico diluido frío, es flamable en forma de polvo y hay riesgo de explosión en el airea concentraciones por arriba de (5 mg/m ³).
Mn	2+, 3+, 4+, 6+, 7+	279,5	Se oxida en el agua, se disuelve fácilmente en ácidos, sus estados de oxidación más comunes son 2+, 4+ y 7+.
Ni	0, 1+ 2+, 4+	232	Ligeramente atacado por los ácidos clorhídrico y sulfúrico, algo más por ácido nítrico, arde en presencia de aire en forma de alambres muy finos, en forma metálica es un agente reductor fuerte, forma generalmente compuestos con Ni(II), el ion níquel presente en soluciones acuosas de compuestos simples es a su vez un complejo, el $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.
V	2+, 3+, 4+, 5+	318,5	Resistente a la corrosión, soluble en ácido nítrico, clorhídrico y sulfúrico, actúa como metal y no metal, forma complejos, no se oxida fácilmente en presencia de aire, forma radicales como VO^{2+} y VO^{3+} .

Tabla 2.2 Propiedades Químicas de MP con Información de (Rayner, 2000; Hawley, 1993; Cotton, 1978)

2.1.3 TOXICIDAD.

Aluminio.

Las rutas de acceso son a través de la comida, respirarlo y por contacto con la piel. La ingestión de concentraciones significativas puede causar efectos serios en la salud como:

- Daños al sistema nervioso central.
- Demencia.
- Pérdida de la memoria.
- Temblores severos.

Daños ambientales:

Un efecto negativo en el ambiente es que sus iones pueden reaccionar con fosfatos, causando que el fosfato no esté disponible para los organismos acuáticos.

La concentración de Al en el aire oscila entre 0,005 y 0,180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire, en concentraciones superiores a 10 mg/m^3 genera mezclas explosivas. (Hawley, 1993).

Puede acumularse en las plantas y causar problemas de salud en animales que las consumen. Existe la posibilidad de encontrar altas concentraciones de este metal en lagos ácidos, en el aire, en aguas subterráneas y suelos ácidos. El Al puede dañar las raíces de los árboles cuando están localizadas en aguas subterráneas. (LENNTECH, 2008).

Cadmio

Regularmente se encuentra en la corteza terrestre en combinación con el zinc. Una exposición a niveles significativamente altos ocurre cuando la gente fuma,

dañando severamente los pulmones causando incluso la muerte. El Cd es conducido hacia el hígado por medio de la sangre. Allí reacciona con proteínas para formar complejos que son transportados hacia los riñones, donde se acumula causando severos daños. (LENNTECH, 2008).

Otros efectos sobre la salud son:

- Diarreas, dolor de estómago y vómitos severos.
- Fractura de huesos.
- Problemas en la reproducción y posibilidad incluso de infertilidad.
- Daño al sistema nervioso central.
- Daño al sistema inmune.
- Desórdenes psicológicos.
- Posible daño en el ADN o desarrollo de cáncer.

Por vía digestiva, ingesta de hasta 100 mg producen síntomas gastrointestinales, mientras que a partir de los 350 mg se considera que es potencialmente mortal. (ESTRUCPLAN, 2008).

Por vía inhalatoria, concentraciones superiores a los 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de aire son perjudiciales para la salud, a partir de 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aparece una neumonitis química y más allá de los 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ se considera que es mortal. (ESTRUCPLAN, 2008).

Daños ambientales:

Es fuertemente absorbido por la materia orgánica del suelo. Las lombrices y otros animales esenciales para la tierra son muy vulnerables al envenenamiento por este metal. Pueden morir a muy bajas concentraciones alterando la estructura y composición del suelo. Animales que comen o beben Cd se ven afectados con presión sanguínea alta, daños del hígado, en el sistema nervioso y el cerebro (LENNTECH, 2008).

Hierro.

Es parte esencial de la hemoglobina, le da el color rojo a la sangre que transporta el oxígeno a través de nuestros cuerpos. Un exceso de este metal puede provocar conjuntivitis si contacta con los tejidos y permanece en ellos. La inhalación crónica de concentraciones excesivas de vapores o polvos de óxidos de hierro puede resultar en el desarrollo de una neumoconiosis, llamada siderosis (LENNTECH, 2008).

La DL_{50} para el Fe en animales de experimentación es de 150-200 mg/kg de peso corporal. La dosis letal más baja descrita en la infancia es de 600 mg. (ESTRUCPLAN, 2008).

La dosis tóxica se encuentra entre 20 y 60 mg/kg de peso corporal, de 20 - 30 mg/kg se presentan vómitos, dolor abdominal y diarrea, dosis por encima de los 40 mg/kg ocurre un estado de coma. La dosis potencialmente letal es mayor a 60 mg/kg de peso corporal. (ESTRUCPLAN, 2008).

Daños ambientales:

El hierro (III) pentahidratado puede ser peligroso para el medio ambiente; se debe prestar especial atención a las plantas, el aire y el agua que facilita la ingesta de este metal en seres humanos (LENNTECH, 2008).

Manganeso.

Es un elemento traza tóxico esencial al igual que el hierro. Los efectos en el exceso del Mn ocurren principalmente en el tracto respiratorio y el cerebro. Los síntomas por envenenamiento con este metal son alucinaciones, olvidos y daños en el sistema nervioso, e incluso causar mal de Parkinson, embolia en los pulmones y bronquitis. Otros síntomas y daños causados por envenenamiento con manganeso

son: esquizofrenia, depresión, debilidad de músculos, dolor de cabeza e insomnio. (LENNTECH, 2008).

Es tóxico a concentraciones superiores a 1 mg/m^3 en el aire en forma de humo y de 5 mg/m^3 de aire como metal y la mayoría de sus compuestos (Hawley, 1993).

Daños ambientales:

Concentraciones excesivas de Mn en suelo pueden causar daños en la pared celular de los microorganismos vivos y plantas, tales como puntos marrones en las hojas que al ser consumidas por algunos animales les provoca deficiencias en los pulmones, hígado, disminución de la presión sanguínea, problemas en el desarrollo de fetos y daños cerebrales (LENNTECH, 2008).

Níquel

Los humanos pueden ser expuestos al Ni por respirarlo del aire, beber agua, comer productos contaminados o fumar cigarrillos. El contacto de la piel con suelos contaminados o agua son fuentes de exposición importantes de níquel. El envenenamiento con níquel tiene las siguientes consecuencias: (LENNTECH, 2008)

- Elevadas probabilidades de desarrollar cáncer de pulmón, nariz, laringe y próstata.
- Mareos después de la exposición al gas de níquel.
- Embolia en pulmones.
- Defectos en fetos.
- Asma y bronquitis crónica.
- Reacciones alérgicas como son erupciones cutáneas, ocasionadas por joyas.
- Alteraciones cardíacas.

Es un agente cancerígeno peligroso en concentraciones superiores a 1 mg/m^3 en el aire como metal y $0,1 \text{ mg/m}^3$ de aire como compuestos solubles. (Hawley, 1993).

Daños ambientales:

Comúnmente se lleva un largo periodo de tiempo para que sea eliminado del aire. Puede contaminar los cuerpos de agua cuando es parte de las aguas residuales. La mayor parte de todos los compuestos del níquel que son liberados al ambiente se absorben por los sedimentos o partículas del suelo y llegan a inmovilizarse. En suelos ácidos, a menudo alcanza el agua subterránea. Se sabe que altas concentraciones de Ni en suelos arenosos puede dañar a las plantas y en aguas superficiales puede disminuir el rango de crecimiento de las algas (LENNTECH, 2008).

Vanadio

Cuando el V es respirado, puede causar bronquitis y neumonía. Los efectos graves que causa en la salud son irritación de pulmones, garganta, ojos y cavidades nasales. Otros efectos en el ser humano por intoxicación con este metal son: (LENNTECH, 2008)

- Daño cardiaco y vascular.
- Inflamación del estómago e intestinos.
- Daño en el sistema nervioso.
- Sangrado del hígado y riñones.
- Irritación de la piel.
- Temblores severos y parálisis.
- Sangrado de la nariz y dolor de cabeza.
- Mareos.

Daños ambientales:

El V causa la inhibición de ciertas enzimas de animales, teniendo efectos neurológicos. También puede causar desordenes respiratorios, parálisis y efectos negativos en el hígado y los riñones (LENNTECH, 2008).

Pruebas de laboratorio con animales han mostrado, que el V altera el sistema reproductivo de los machos, y puede causar alteraciones del ADN en algunos casos.

En la tabla 2.3, se expresan en mg/l, los límites máximos permisibles de algunos MP en el agua apta para el consumo humano (NOM-127-SSA1-1994), lo que quiere decir que, concentraciones superiores a éstas de MP, son perjudiciales para los seres vivos y medio ambiente, las cantidades de níquel y vanadio no se especifican en esta norma.

CARACTERÍSTICAS	LÍMITE PERMISIBLE (mg/L)
Aluminio	0,200
Cadmio	0,005
Hierro	0,300
Manganeso	0,150
Níquel	No especificado
Vanadio.	No especificado

Tabla 2.3. Límites máximos permisibles de MP en agua potable (NOM-127-SSA1-1994). Los valores de "límite permisible" incluyen tanto la parte soluble como insoluble.

En la Tabla 2.4 se expresan en mg/L los límites máximos permisibles de MP en aguas residuales tratadas para reuso en servicios al público (NOM-003-ECOL-1997 sección 4.3, NOM-001-ECOL-1996 tabla 3).

CARACTERÍSTICAS	LÍMITE PERMISIBLE (mg/L)
Aluminio	No especificado
Cadmio	0,2
Hierro	No especificado
Manganeso	No especificado
Níquel	2
Vanadio.	No especificado

Tabla 2.4. Límites máximos permisibles de MP en agua tratada (NOM-003-ECOL-1997 sección 4.3, NOM-001-ECOL-1996 tabla 3).

CAPÍTULO 3.

FUENTES DE EMISIÓN DE MP FIJAS Y MÓVILES.

La emisión de metales pesados a la atmósfera y otras partículas provienen de fuentes naturales y fuentes antropogénicas.

Las emisiones que se atribuyen a las fuentes antropogénicas se deben principalmente a la combustión de combustibles en procesos industriales, autotransporte, emisiones en partículas fugitivas de procesos industriales y fuentes fugitivas no industriales (polvos provenientes de calles pavimentadas y sin pavimentar, erosión eólica de áreas agrícolas, etc.). (García, 2007).

Las emisiones de metales pesados a la atmósfera que provienen de fuentes naturales se deben a la descomposición de plantas y organismos en los suelos, emisiones de ceniza y humos volcánicos, el rompimiento de las olas en los mares, la evaporación de cuerpos de agua que puede arrastrar partículas a nivel traza, etc.

La contaminación por metales a la atmósfera será determinada por la concentración de metales presentes en la naturaleza y por los procesos de remoción atmosférica que incluyen, fenómenos de disolución, deposición, precipitación y erosión de los suelos. Estos procesos de incorporación a la atmósfera causan acumulación excesiva de metales traza en otros medios donde se depositan (vegetación, suelos, lagos, etc.), incluso lejos del punto de emisión del contaminante como consecuencia del arrastre atmosférico producido por el viento. En las áreas donde se tienen altas concentraciones de metales, pueden producirse episodios de fuerte contaminación local como consecuencia de la persistencia de situaciones meteorológicas adversas para la difusión de los contaminantes. (García, 2007).

En la tabla 3.1 se presentan algunas de las principales fuentes de emisión naturales y antropogénicas de los MP de interés.

Elemento	Fuente de Emisión
Aluminio	Erosión de suelos, descomposición de plantas, industria metalúrgica, uso de explosivos.
Cadmio	Fundición y refinación del zinc, volcanes, incendios forestales, desecho de baterías recargables.
Hierro	Extracción y procesos metalúrgicos de hierro, depósitos de chatarra (óxidos de hierro), suelos.
Manganeso	Suelos, fuentes fugitivas en la industria del vidrio, pilas secas.
Níquel	Procesos metalúrgicos.
Vanadio	Fuentes fugitivas en la fabricación de catalizadores, colorantes para cerámicas, incendios forestales, suelos.

Tabla 3.1. Fuentes de emisión de MP naturales y por actividad industrial.

3.1 FUENTES FIJAS.

3.1.1 FUENTES NATURALES.

Las emisiones de metales pesados de fuentes fijas naturales, provienen fundamentalmente de los volcanes, las tormentas de arena en los desiertos, las tolvaneras en lugares propensos a la erosión, la descomposición de la materia orgánica del suelo por acción de bacterias, la evaporación de aguas superficiales naturales y los incendios forestales de bosques que son fuentes potenciales de contaminantes atmosféricos (García, 2007). El Popocatepelt, es el volcán más cercano a la Ciudad de México que presenta mayor actividad emitiendo cenizas y exhalaciones a la atmósfera durante todo el año.

3.1.2 FUENTES ANTROPOGÉNICAS.

En los países en vías de desarrollo, el aceite de desecho de motores se utiliza con frecuencia como combustible en fundiciones artesanales, hornos de ladrillo y cal, y también en panaderías tradicionales emitiendo a la atmósfera MP como el manganeso, níquel y vanadio. En estos casos, el aceite de desecho se mezcla a menudo con otros combustibles como aceite de alquitrán (en hornos de panaderías), carbón de leña o polvo de carbón mineral (en hornos de cal) y pedazos de hule de llantas usadas. (Secretaría de Ecología del Edo. de México, 2003).

En zonas rurales cercanas a la Ciudad de México y en gran parte de la República Mexicana, se incinera en los hogares la basura emitiendo cadmio, hierro, manganeso y níquel.

El sector industrial utiliza como fuente de energía combustibles provenientes del petróleo entre los que destacan el gas natural, combustóleo y diesel, que al quemarlos emiten principalmente cadmio y níquel. La generación de estas emisiones depende, además del tipo de combustible, de la caldera y quemador de que se use y de las condiciones y especificaciones de operación de la misma. La carga es otro factor que afecta a la emisión de partículas en este tipo de procesos. Al utilizar una caldera por encima del 50 % de su capacidad nominal, las emisiones de partículas pueden reducirse entre 30 y 40 %. Sin embargo, al reducir la carga hasta aproximadamente el 30 % de su capacidad nominal, se dificulta el control de la combustión y las emisiones de partículas pueden incrementarse significativamente. En la tabla 3.2 se presentan los contaminantes emitidos por el uso de algunos combustibles fósiles (EDPECT-INE, 2007).

Combustible	Contaminantes emitidos	
Carbón	Monóxido de carbono Plomo Óxidos de nitrógeno Partículas suspendidas primarias Óxidos de azufre Antimonio y sus compuestos Berilio y sus compuestos	Metales pesados (cadmio , cromo, cobalto, mercurio, níquel) y sus compuestos Dioxinas y furanos Etilbenceno Formaldehído Ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico Aromáticos (benceno, tolueno y xileno)
Gas natural	Monóxido de carbono Plomo Óxidos de nitrógeno Partículas suspendidas Óxidos de azufre	Metales pesados (cadmio , cromo, cobalto, mercurio, níquel) y sus compuestos Formaldehído Aromáticos (tolueno y benceno)
Combustibles pesados (combustóleo)	Monóxido de carbono Plomo Óxidos de nitrógeno Partículas suspendidas primarias Óxidos de azufre Benceno Berilio y sus compuestos	Metales pesados (cadmio , cromo, cobalto, mercurio) y sus compuestos Dioxinas y furanos Etilbenceno Formaldehído Manganeso y sus compuestos
Aceites	Vanadio, níquel , zinc, plomo, cobre, arsénico, cobalto	Cromo, manganeso , antimonio.
Basura	Zinc, hierro , mercurio, plomo, estaño, arsénico, cadmio ,	Cobalto, cobre, manganeso, níquel , antimonio

Tabla 3.2 Principales contaminantes emitidos por el uso de distintos combustibles. Fuente: EDPECT-INE, 2007

Los procesos de fundición y/o extracción de hierro son una importante fuente de emisión de partículas fugitivas de este metal a la atmósfera, al igual que el aluminio en sus procesos.

La minería también es una fuente importante de metales pesados a la atmósfera teniendo mayor impacto en los procesos de molienda, tamizado y transporte al aire libre del mineral.

3.2 FUENTES MÓVILES.

Están constituidas por los vehículos automotores que incluyen camiones y autobuses diseñados para circular en la vía pública. En septiembre del 2007, la Secretaría de Transportes y Vialidad (Setravi), entregó el Padrón Vehicular al Gobierno Federal con más de tres millones de registros (La Crónica, 2007). En la mayoría de las áreas urbanas, los vehículos automotores son los principales generadores de las emisiones de CO, NOx, SOx, contaminantes tóxicos del aire que además reducen la visibilidad. Las emisiones de vehículos automotores están integradas por diversos contaminantes que son generados por diferentes procesos. Los más comúnmente considerados son las emisiones del escape, que provienen del uso del combustible y además de una variedad de procesos evaporativos, los cuales resultan en emisiones de compuestos volátiles totales que incluyen:

- *Emisiones húmedas calientes.* Se presentan debido a la volatilización del combustible en el sistema de dosificación de éste, una vez que se apaga el motor, por medio del calor residual del motor.
- *Emisiones evaporativas en circulación.* Emisiones de fugas de combustible en fase líquida o de vapor que se presentan cuando el motor está en operación.
- *Emisiones diurnas.* Emisiones del tanque de combustible del vehículo ocasionadas por el aumento en la presión de vapor del líquido resultado del incremento de las temperaturas ambientales, la aportación de calor del sistema de escape del vehículo, el calor reflejado por el asfalto o superficie de circulación (SEMARNAT, 2005).

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA.

4.1 DISEÑO DE MUESTREO.

La evolución urbana implica un remplazo de la cubierta natural por otros materiales que alteran significativamente las propiedades aerodinámicas, radiactivas, térmicas y de humedad en un sitio (García, 2007).

La estructura de los campos de viento dentro de la ZMVM obedece en gran medida a una abertura orográfica casi libre de obstáculos en la región nororiental, donde el terreno es casi plano. El comportamiento medio del flujo de aire a las 15 hr, es un indicador del arrastre de contaminantes primarios desde el norte y oriente, hacia el sur y suroeste de la ZMVM donde, si existen otros factores meteorológicos a partir del medio día, reaccionan para producir altas concentraciones de ozono, el cual también es arrastrado. La velocidad del viento promedio oscila entre 0,5 y 1,5 m/s, con máximos de hasta 2,5 m/s. (ICAVM, 2004). De esta forma, los contaminantes emitidos a la atmósfera generados por auto transporte y por parques industriales que se encuentran ubicados en mayor proporción en la zona norte y noroeste de la Ciudad de México, modifican la composición química de la atmósfera, afectando considerablemente a la zona sur, ya que al ser arrastrados se acumulan debido al cerco montañoso que rodea a la ZMVM dificultando que sean removidos fuera de la ciudad, es por ello que se eligió este sitio de muestreo.

En la figura 4.1 se muestran las trayectorias de viento promedio en la ZMVM.

Se realizó una campaña de muestreo en el periodo de lluvias que comprende los meses de junio a octubre del 2007 en Ciudad Universitaria que se localiza en la delegación Coyoacán, México D.F., colectando el agua de lluvia diariamente sin incluir los fines de semana.

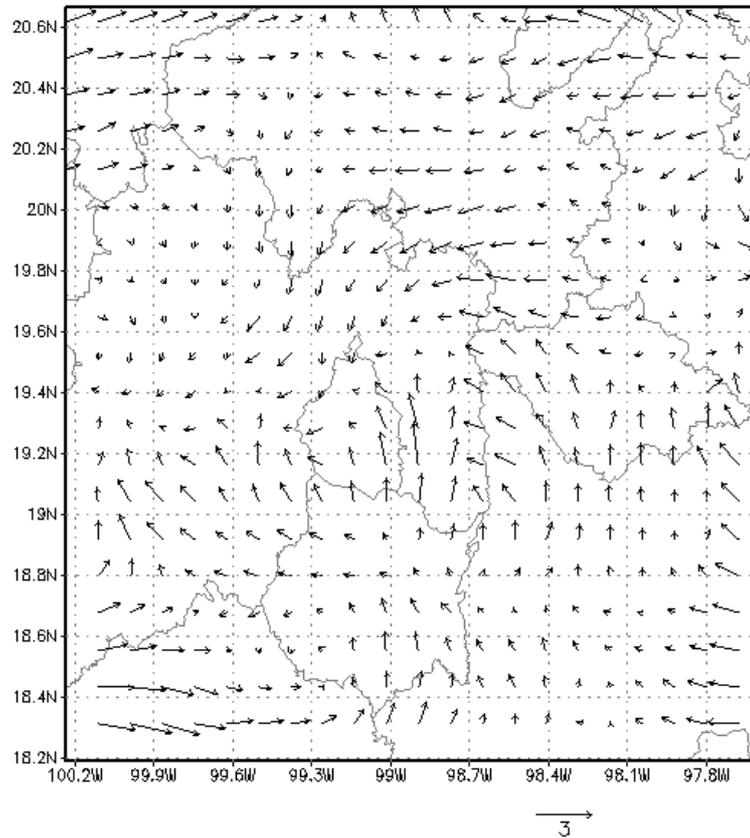


Figura 4.1 Trayectorias del viento promedio.

4.2 SITIO DE MUESTREO. (CARACTERÍSTICAS).

La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), se localiza a una altitud promedio de 2 240 msnm, a 19°26'13'' latitud norte y 99°11' longitud oeste. Su extensión es de más de 2 000 km², colinda al Norte por la Sierra de Guadalupe y el Cerro del Chiquihuite; al centro por el Cerro de la Estrella; al Este por el Cerro de San Nicolás y la Sierra volcánica de Santa Catarina; al Sur y Suroeste el terreno se eleva a más de 3600 msnm en la región conocida como la sierra del Ajusco, que separa a la ZMVM del Valle de Cuernavaca; y al Oeste, la Sierra de las Cruces (ICAVM, 2004).

La Ciudad de México tiene una población que rebasa los 19 231 829 habitantes (CPV-INEGI, 2005) con un padrón vehicular de poco más de 3 millones de registros. En el Distrito Federal se encuentran 54 zonas industriales abarcando una superficie de 2578,7 hectáreas ubicadas en Tlahuac-Xochimilco, Tacubaya-Mixcoac, Iztapalapa, Vallejo-Azcapotzalco, por mencionar algunas. Al norte de la ZMVM se encuentran en el Estado de México, zonas industriales como Tepetzotlán, Cuautitlán Izcalli, Tultitlán, Ecatepec, Xalostoc, etc. (SEDECO, 2008).

El muestreo y análisis se llevó a cabo en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, ubicado en el campus de Ciudad Universitaria (figura 4.2) con una precipitación media anual de 80 mm. Se encuentra rodeada por zonas residenciales y comerciales que actualmente superan los 51,5 km². Cuenta también con un alto porcentaje de espacios abiertos, entre los que se encuentran el Bosque de Tlalpan y Parque de los Dinamos (García, 2007).

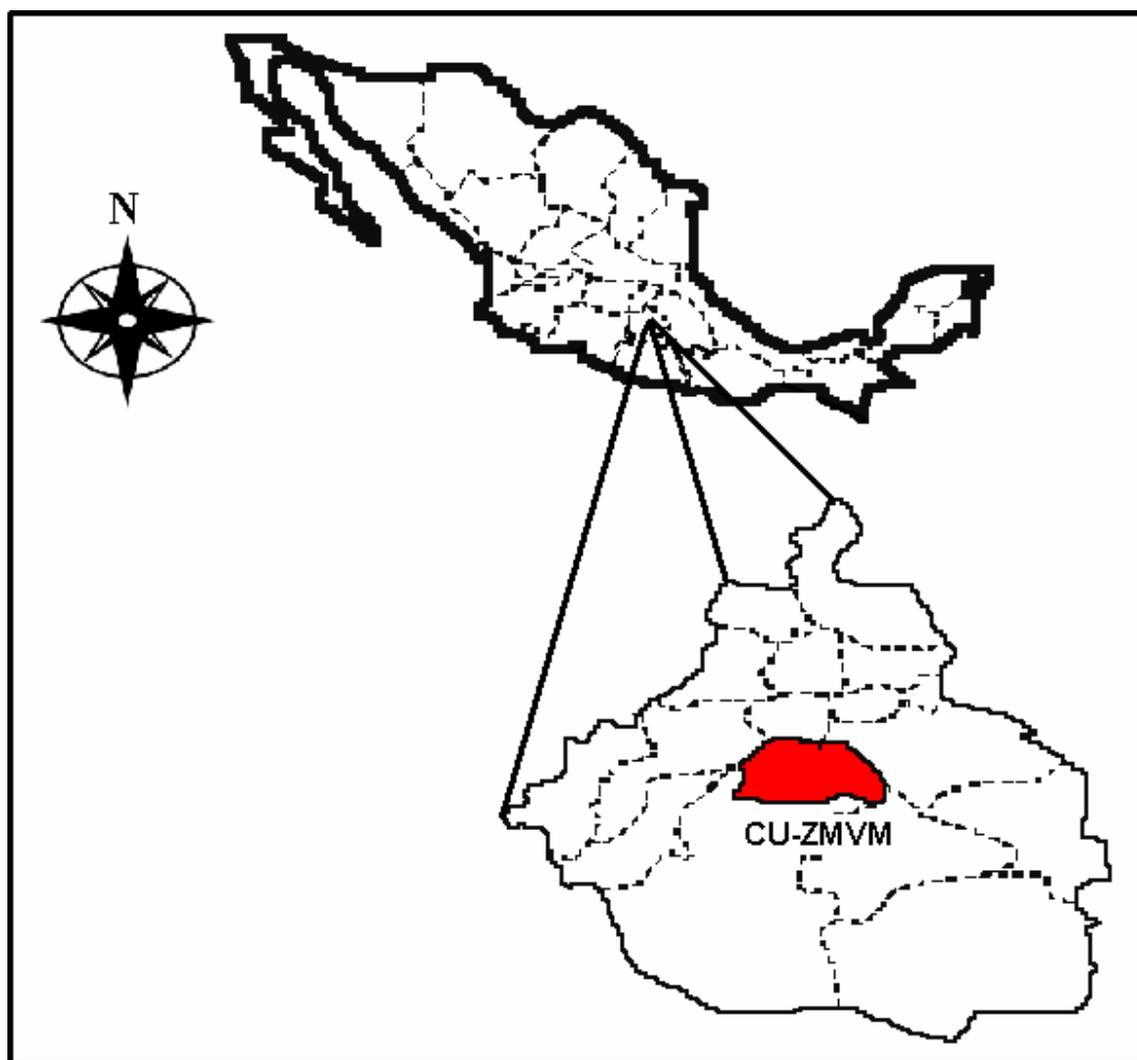


Figura 4.2. CU-ZMVM Delegación Coyoacán.

4.3 TÉCNICA DE MUESTREO.

El muestreo se realizó en un colector automático de lluvia wet/dry marca Andersen modelo 78-100 (figura 4.3), que se encuentra ubicado en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM en CU. Para el muestreo se utilizaron cubetas de polietileno de alta densidad (HDPE), cubiertas de teflón con capacidad de 20 L. Estos colectores tienen cuatro componentes principales que se muestran en la figura 4.4.



Figura 4.3: Colector automático de lluvia marca Andersen.

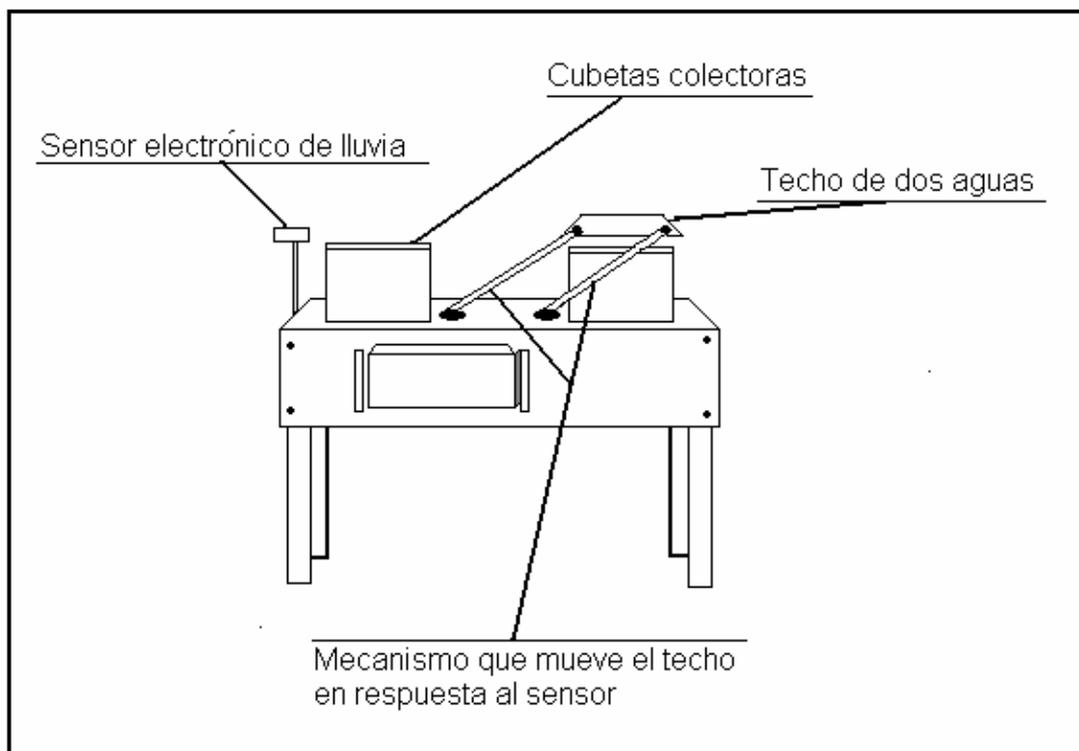


Figura 4.4: Componentes principales del colector automático de lluvia.

El principio de operación es el siguiente:

- Cuando no hay precipitación pluvial, la cubeta encargada de captar el agua de lluvia se encuentra cubierta y sellada por el techo de dos aguas, mientras la cubeta encargada de captar la deposición seca se encuentra abierta.
- Al comenzar a llover, el sensor detecta el agua de lluvia y activa el mecanismo para que el techo se deslice y deje al descubierto la cubeta encargada de coleccionar el agua de lluvia, al tiempo que cubre y sella la otra cubeta.
- Al dejar de llover, el sensor vuelve a activar el mecanismo del techo regresándolo a su posición original, protegiendo el agua de lluvia coleccionada impidiendo que se contamine la muestra.

Las cubetas utilizadas para la colección de agua de lluvia se lavaron con agua desionizada ASTM grado Tipo II (agua destilada con una conductividad eléctrica menor a 1 $\mu\text{mho/cm}$ a 25 °C), y se trataron previamente con HNO_3 3,2 M para remover los metales pesados incrustados en las paredes previniendo la contaminación de las muestras.

4.4 ANÁLISIS DE LA MUESTRA

4.4.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS:

La preparación de las muestras, es el principal paso en el análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica (E.A.A.), ya que por experiencia, se ha encontrado que el 90 % del éxito del análisis, depende del tratamiento y preparación de la muestra, previo a su análisis. (García, 2007).

El tratamiento de las muestras de agua de lluvia se llevó a cabo de la siguiente forma:

Filtrado:

Las muestras de agua de lluvia se filtraron a través de una membrana de policarbonato de 0,4 μm de poro, utilizando un sistema de filtración magnético marca Gelman de 47 mm (figura 4.5) previamente enjuagado con 300 mL de agua desionizada.



Figura 4.5. Filtrado de las muestras.

Fracción Soluble:

Se tomaron 60 mL de las muestras en botellas nuevas y lixiviadas de polietileno de alta densidad (HDPE), a fin de evitar contaminación con los iones que puede liberar el vidrio (Keller et al, 1988), realizando previamente un ligero enjuague con la muestra, por último se acidificó el filtrado a un pH = 1,8 con HNO₃ 0,016 N. Las muestras se mantienen en refrigeración (4 °C) hasta su análisis.

Fracción Insoluble:

Los filtros obtenidos del proceso de filtración de las muestras de precipitación pluvial, se prepararon mediante técnicas de la US-EPA Digestión Procedure for Microwave Extraction for Ambient Filter Samples (1999), Method IO-3.1, con control de presión y temperatura. Los filtros se sometieron a digestión ácida en caliente, utilizando HNO₃ concentrado ultra puro, empleando un horno de microondas marca CEM (figura 4.6), con una capacidad para 14 vasos (HP-500) de politetrafluoruro de etileno (PTFE), cuenta con un sensor de presión (ESP-1500 Plus) que resiste hasta 1 500 psi y un sistema para control de temperatura (EST-300 Plus) que resiste hasta 300 °C, a la cual son sometidos los filtros en el proceso de digestión (García, 2007).

Los filtros se colocaron en los vasos (PTFE), adicionando 15 mL de HNO₃ 3 M, el tiempo de digestión fue de 45 minutos a una presión de 160 psi y 150 °C aproximadamente. Una vez digeridas las muestras se filtraron y se aforaron a 25 ml con agua desionizada, obteniendo una acidez final de pH= 1,8.

Las muestras se trasvasaron a botellas de polietileno de alta densidad nuevas lixiviadas y lavadas con agua desionizada (HDPE) haciendo un previo enjuague con una pequeña cantidad de la muestra. Se mantienen en refrigeración hasta su análisis.

La finalidad de digerir los filtros en el microondas es obtener una muestra líquida y descomponer en su totalidad la matriz de las muestras, es decir destruir la materia orgánica reteniendo los analitos de interés en solución a concentraciones detectables.



Figura 4.6. Horno de Microondas.

En la figura 4.7 se presenta el Método experimental que se siguió para la cuantificación de MP en la precipitación pluvial.

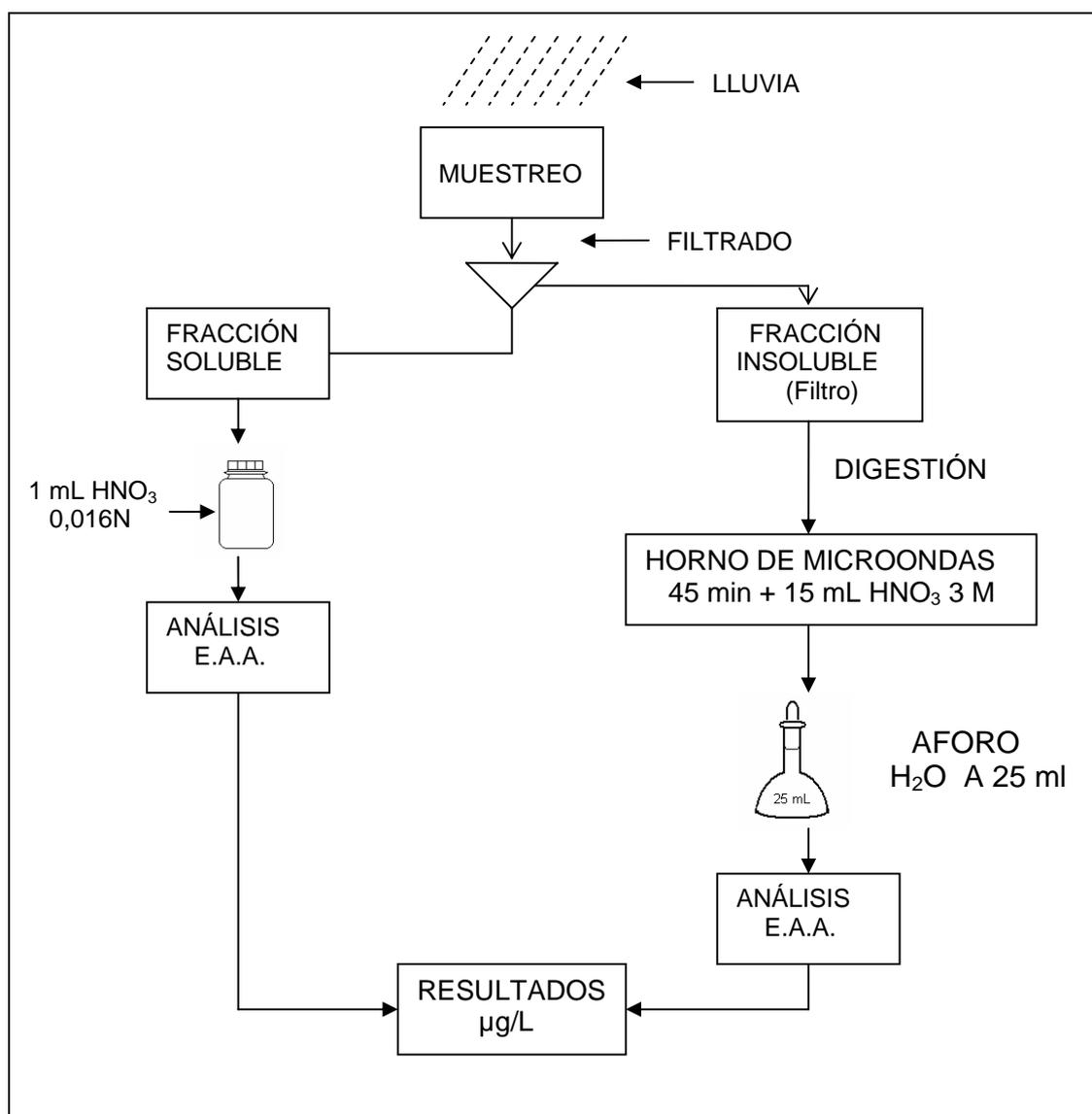


Figura 4.7. Método Experimental para cuantificar MP.

4.5 MÉTODO ANALÍTICO.

4.5.1 GENERALIDADES.

Para entender el método analítico es necesario tener presente las siguientes definiciones:

Absorción: Es un proceso mediante el cual la materia absorbe energía electromagnética pasando de su estado basal (de menor energía) a un estado excitado (de mayor energía); son excitados, en absorción atómica, los electrones externos de los átomos.

Emisión. Es el proceso mediante el cual la materia libera energía electromagnética pasando de un estado excitado a su estado basal.

Absorbancia (A). Es el logaritmo de la transmitancia (T) que es la medida de cantidad de luz o energía electromagnética no absorbida, se recomienda trabajar en el intervalo 0,2-1,4 de absorbancia.

En la tabla 4.1 se muestran términos y símbolos importantes empleados en medidas de absorción.

TÉRMINOS Y SÍMBOLOS IMPORTANTES EMPLEADOS EN MEDIDAS DE ABSORCIÓN		
Término y símbolo	Definición	Nombre-símbolo alternativo
Poder radiante, P, P_0	Energía de radiación (en ergs) que incide en un área de 1 cm ² de un detector por segundo.	Intensidad de radiación I, I_0
Absorbancia, A	$\log P/P_0$	Densidad óptica D; Extinción E.
Transmitancia, T	P/P_0	Transmisión T.
Longitud de camino óptico, b	-----	l, d.
Absortividad, A	A/bc	Coefficiente de extinción k.
Absortividad molar, ϵ	A/bc	Coefficiente de extinción molar.
C se expresa en mol/L; b en cm, la A y T son adimensionales.		

Tabla 4.1. Términos y símbolos importantes en medidas de absorción (Skoog, 2005).

Ley de Beer: Se define como la relación funcional entre la cantidad medida de un método absorciométrico y la concentración del analito **c** (ec 4.2).

$$A = \epsilon bc \dots (\text{ec. 4.2})$$

Donde ϵ es la absortividad molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), **b** es la longitud del camino que recorre la radiación a través del medio absorbente (cm).

Limitaciones de la ley de Beer:

Reales: No aplica para concentraciones altas generalmente superiores a 0,01 M debido a que cada partícula afecta a la distribución de cargas de sus vecinos, tampoco se cumple en electrolitos. A concentraciones muy bajas, la probabilidad de absorción disminuye. (Skoog, 2005).

Químicas: Se presentan desviaciones químicas cuando las especies absorbentes participan en equilibrios que dependen de su concentración, como ocurre en reacciones de asociación o disociación. (Skoog, 2005).

Instrumentales: Hay equipos que tienen demasiado ruido en el sistema de detección de longitud de onda. (Skoog, 2005).

4.5.2 PRINCIPALES MÉTODOS ANALÍTICOS ESPECTROMÉTRICOS EMPLEADOS PARA DETERMINAR MP.

La absorción y la emisión de energía radiante por los átomos son medios analíticos poderosos para el análisis cualitativo y cuantitativo. La espectroscopía de emisión de flama (FES, flame emission spectroscopy; o bien EEF) se ha utilizado desde comienzos del siglo XX. En la década de los 60's la espectroscopía de absorción atómica (AAS, atomic absorption spectroscopy; o bien EAA) fue desarrollada como método analítico. Recientemente, las nuevas fuentes para la

espectroscopía de emisión de plasma ofrecen potencialidades que complementan a la EEF y a la EAA para muchos análisis (Willard, 1988).

A continuación se presentan a grandes rasgos, una variedad de métodos analíticos empleados en la determinación de MP. En la tabla 4.2 se muestra una comparación de los métodos espectroscópicos más importantes:

VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS ATÓMICAS								
Método								
Ventajas	FAES	FAAS	EAAS	DCPS	ICPS	AFS	Arco	Chispa
Instrumento no costoso.	X	X	X				X	X
Mantenimiento no costoso.	X	X	X				X	X
Amplio intervalo dinámico.	X			X	X	X		
Bajas interferencias de matriz.				X	X	X		
Bajas interferencias espectrales.	X	X	X			X		
Análisis multielemental				X	X	X	X	X
Capacidad para muestras pequeñas			X					
Desventajas								
Instrumento costoso				+/-	X	+/-		+/-
Mantenimiento costoso.				+/-	X	X		
Intervalo dinámico limitado.		X	X					
Altas interferencias de matriz	X	X	X					
Altas interferencias espectrales				+/-	X		+/-	X
Análisis de un solo elemento.	X	X	X					
Baja precisión			X				X	

Tabla 4.2 Comparación de métodos espectrométricos más importantes para cuantificar metales pesados, tomada del (Willard, 1988), FAES: Espectroscopía de emisión atómica de flama; FAAS: Espectroscopía Atómica de Absorción de llama o Flama; EAAS: Espectroscopía de Absorción Atómica Electrotérmica; DCPS: Espectroscopía de Plasma de Corriente Directa; ICPS: Espectrometría de Plasma Acoplado Inductivamente, AFS: Espectrometría de Fluorescencia Atómica. X cumple la característica. +/- más o menos cumple la característica.

Los métodos de espectroscopía de emisión atómica que se emplean para análisis cuantitativos de mezclas de MP tienen la ventaja de realizar análisis simultáneos de los elementos con alta sensibilidad, además requieren tamaños de muestra pequeños (0,25 a 2 g).

Los métodos de espectroscopía de absorción atómica que se emplean en cuantificar MP son rápidos y confiables para un elemento dado, en algunos casos se

obtiene alta sensibilidad, se requieren tamaños de muestra de 100 mg, el elemento a analizar debe encontrarse en disolución.

Los métodos de fluorescencia en general, son de uno a tres órdenes de magnitud más sensibles que los métodos basados en absorción, porque la sensibilidad de los primeros puede aumentarse de dos formas: aumentando la potencia del haz de excitación o amplificando la señal del detector. Ninguna de estas opciones mejora la sensibilidad de los métodos basados en la absorción atómica debido a que aumentando P_0 aumenta proporcionalmente P y por lo tanto no tiene efecto en la sensibilidad. Los métodos fluorimétricos inorgánicos directos están basados en la reacción del analito con un agente quelante para formar un complejo que presenta fluorescencia. A valores muy altos de coeficientes de emisión (k) da como resultado que a bajas concentraciones (c) pueden detectarse elementos traza. La fluorescencia se mide como “potencia fluorescente relativa (I) o intensidad fluorescente”: $I \text{ o } \%I = kc$. (ec. 4.3) (Skoog, 1997).

Otro método empleado en la cuantificación de MP es PIXE (Emisión de rayos X inducida por partículas). El bombardeo de materiales con iones como los protones, puede producir la emisión de rayos X fluorescentes. Los protones acelerados con varios millones de electronvolts procedentes de aceleradores de partículas (iones), poseen una densidad de flujo cerca de dos órdenes de magnitud superior a la de los tubos de rayos X convencionales. Los protones no penetran a profundidad sobre la materia por lo que resulta útil para muestras muy pequeñas. El método resulta atractivo para aquellos casos donde no se dispone de un método confiable para la determinación de un elemento por vía húmeda. El límite de detección alcanza 10^{-12} g (Willard, 1988).

El método PIXE, aplica para los elementos con número atómico mayor de 5, en algunos casos se tiene alta sensibilidad y sencillez en el método, requiere una preparación de muestra mínima (500 mg) que pueden ser sólidas o líquidas no volátiles, es una técnica no destructiva.

En la tabla 4.3 se presentan los límites de detección en nanogramos por mililitro (ng/mL o µg/L o ppb) para los MP de interés para este estudio en diferentes métodos de espectroscopía atómica.

**COMPARACIÓN DE LOS LÍMITES DE DETECCIÓN DE ELEMENTOS
TRAZA ENTRE LOS MÉTODOS DE ESPECTROSCOPIA ATÓMICA**

Elemento	Símbolo	Método				
		FAAS	EAAS	ICPES	FAES	ICPMS
Aluminio	Al	30	0,200	0,200	5	0,060
Cadmio	Cd	1	0,020	0,070	2000	0,003
Hierro	Fe	6	0,500	0,090	50	0,450
Manganeso	Mn	2	0,020	0,010	15	0,600
Níquel	Ni	3	1	0,200	600	0,005
Vanadio	V	25	2	8	200	0,005

Tabla 4.3. Límites de detección (ppb) para elementos traza en espectroscopía atómica. FAAS: Espectroscopía de Absorción Atómica de Flama; EAAS: Espectroscopía de Absorción Atómica Electrotérmica; ICPES: Plasma Acoplado Inductivamente-Espectroscopía de Emisión; FAES: Espectroscopía de Emisión Atómica de Flama; ICPMS: Plasma Acoplado Inductivamente Espectroscopía de Masas. (Skoog, 2005).

4.5.3 ELECCIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO INSTRUMENTAL. (EAA).

En el Laboratorio de Química Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera se cuenta con un equipo de Espectroscopía de Absorción Atómica de Horno de Grafito marca Avanta GBC, que se ajusta perfectamente a los requerimientos de este análisis de acuerdo a las comparaciones descritas anteriormente entre diversos métodos espectroscópicos analíticos que permiten cuantificar elementos traza (MP).

Las características más importantes de los métodos cuantitativos de absorción son: (Skoog, 1997)

1. *Amplia aplicabilidad.* Un gran número de especies inorgánicas, orgánicas y bioquímicas absorben radiación ultravioleta o visible.
2. *Bajos límites de detección.* Los límites típicos de detección de la espectroscopía de absorción varían desde 10^{-4} a 10^{-5} M.

3. *Selectividad de moderada a alta*: A menudo se puede encontrar una longitud de onda a la cual absorba solo el analito, en caso de solapamientos de bandas de absorción se pueden variar las longitudes de onda.
4. *Buena exactitud*: Superior al 95 %.

La técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica (E.A.A) (horno de grafito) trabaja en el intervalo de partes por billón (ppb), por lo que es ideal para aplicaciones en análisis traza como este. Además sólo requiere de unos pocos microlitros de muestra (20 μ L), por lo que es factible aplicar esta técnica (García, 2007).

4.5.3.1 GENERALIDADES DE LA TÉCNICA DE ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (E.A.A) HORNO DE GRAFITO.

INSTRUMENTACIÓN:

A continuación se muestra un diagrama de bloques de los componentes principales del equipo de EAA (figura 4.9).

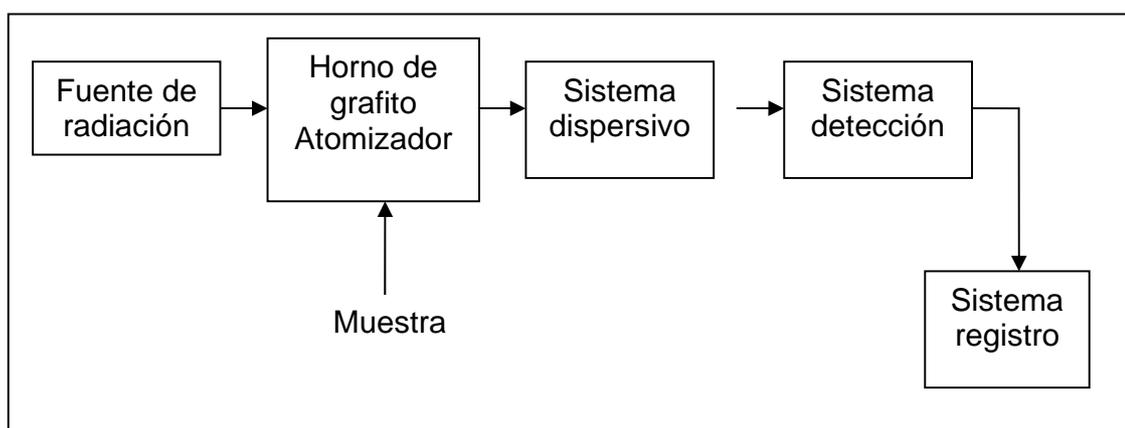


Figura 4.9. Instrumentación principal de EAA.



Figura 4.10 Espectrofotómetro de Absorción Atómica con Horno de Grafito AVANTA-GBC.

Fuente de Radiación: Se utiliza una Lámpara de Deuterio y lámparas de cátodo hueco que al aplicar un potencial superior a 300 V, provoca la ionización del argón generando una corriente de 5 a 10 mA por migración de los cationes de argón hacia el cátodo y de los electrones hacia el ánodo. Los átomos del metal con que está hecho el cátodo hueco que es el mismo material del analito, se excitan y al regresar a su estado fundamental emiten longitudes de onda características. (figura 4.11)

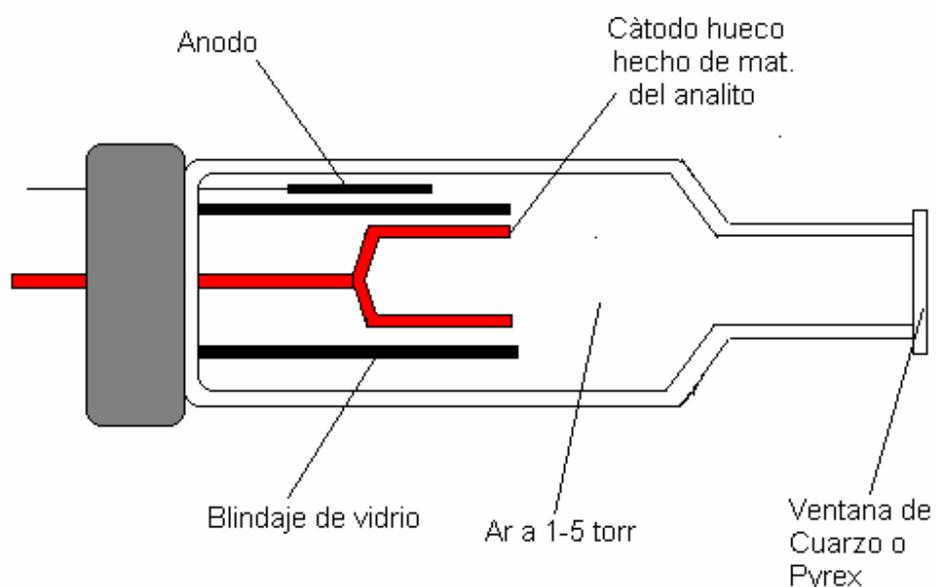


Figura 4.11. Lámpara de Cátodo Hueco.

Horno de grafito: Se encuentra acoplado a una fuente de poder y un automuestreador automático modelo PALM 3000, ambos controlados por una computadora. (figura 4.12)

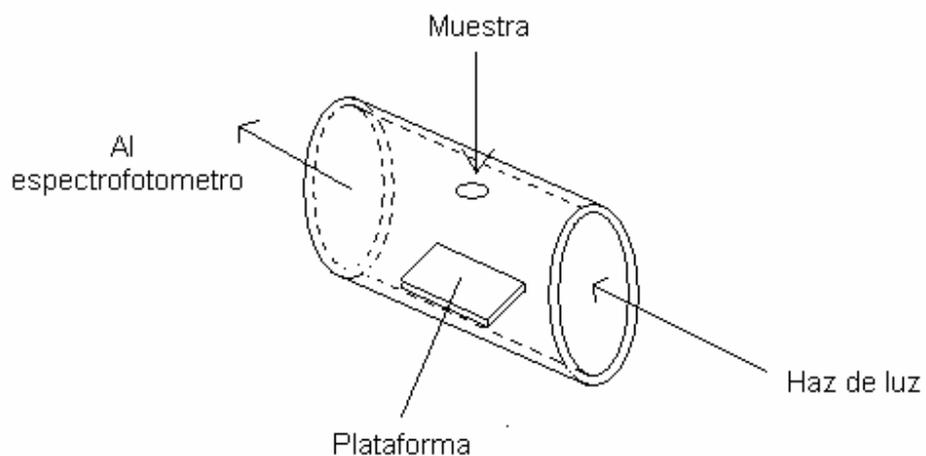
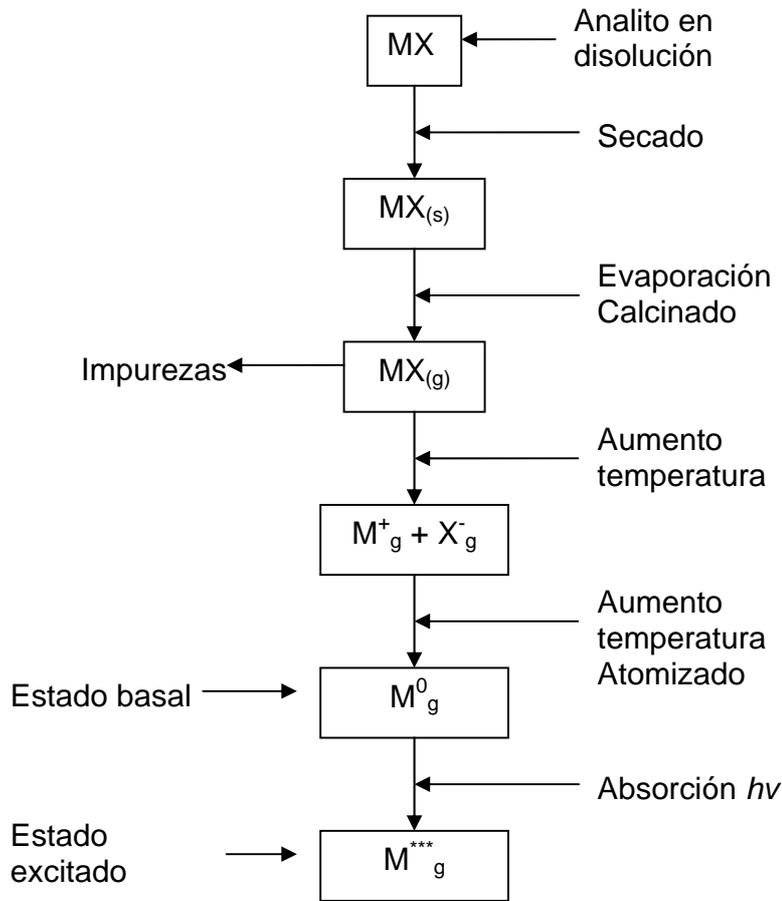
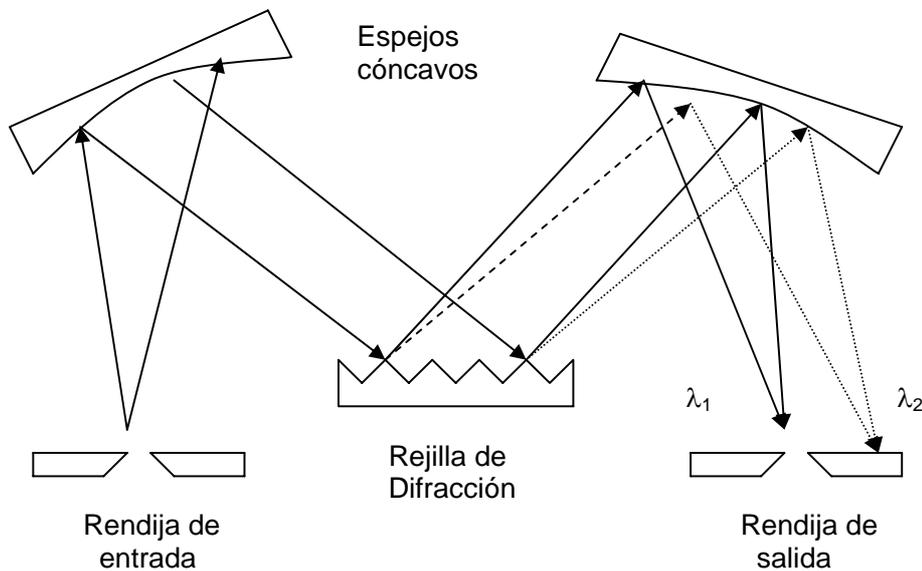


Figura 4.1.2. Horno de Grafito.

Su función se puede resumir en tres pasos: secado, calcinado y atomizado como se muestra a continuación:



Sistema Dispersivo: Su función es tomar el fenómeno y amplificarlo, contiene el sistema monocromador compuesto de rendijas, espejos, filtros, rejillas de difracción o reflexión, es un dispositivo que reduce la radiación que absorbe o emite el analito a una estrecha banda que es la que realmente se mide.



Sistema de detección: Utiliza fototubos multiplicadores de electrones, o tubos fotomultiplicadores, son una combinación de un cátodo fotoemisor y una cadena interna de dinodos multiplicadores de electrones, su función es convertir la energía electromagnética a potencial eléctrico. (figura 4.13).

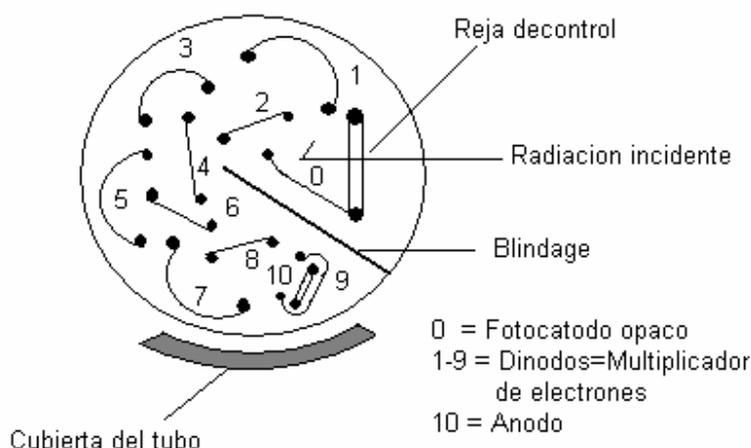


Figura 4.13. Fototubo

Sistema de Registro. Es una computadora que muestra la absorbancia y la concentración del analito interpolando automáticamente en las curvas de calibración elaboradas antes de iniciar el análisis. Otra de las funciones de la PC es controlar el equipo de Espectrofotometría de Absorción atómica (Horno de Grafito) Avanta GBC.

4.5.3.2 ANÁLISIS QUÍMICO.

El análisis se realizó por duplicado, recalibrando el equipo cada 15 determinaciones para asegurar la confiabilidad y sensibilidad del método, el recalibrado se hace midiendo de nuevo el blanco y la concentración más baja de la curva de calibración a partir de una disolución stock, si se presenta un coeficiente de variación (% CV) superior al 10 % entre los valores de la curva de calibración y el recalibrado se procede a elaborar una nueva curva de calibración o revisar las

condiciones de operación del equipo. El tamaño de muestra en cada inyección fue de 20 μL .

Curvas de Calibración. El primer paso fue construir las curvas de calibración (Absorbancia vs Concentración) de cada metal, para garantizar la **linealidad del método** se espera una r^2 mayor o igual a 0,999 y como cada concentración o punto de la gráfica se analiza por duplicado se espera que el coeficiente de variación sea menor o igual al 1,5 % entre ambas mediciones de absorbancia, de esta forma se obtiene un alto nivel de confiabilidad debido a que este valor representa el porcentaje de la desviación estándar respecto a la media, esto quiere decir, que para una misma concentración las dos mediciones de absorbancia deben ser prácticamente idénticas. El método de calibración utilizado, es el de adición de estándar externo. Con esta técnica se preparan disoluciones estándar alrededor de las concentraciones de las muestras. Se emplearon 5 disoluciones entre 5 y 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) que se hicieron a partir de disoluciones stock de 1000 ppm marca High-Purity Standard, pureza del 99 %.

El **límite de detección** (ec 4.4) es la mínima concentración o la mínima masa del analito que se puede detectar con un nivel de confianza aceptable. Este límite depende de la relación entre la señal analítica y el valor de las fluctuaciones estadísticas de la señal del blanco. Experimentalmente se determinó corriendo como mínimo diez veces el blanco (60 mL H_2O desionizada + 3 mL de HNO_3 3 M) midiendo el nivel de ruido y sumándole tres veces su desviación estándar para tener un nivel de confianza superior al 95 %, por lo tanto el límite de detección (LOD) es:

$$LOD = Y_B + 3s_B \dots(ec 4.4)$$

donde Y_B es la señal del blanco o ruido de fondo, s_B es la desviación estándar del blanco. Los límites de detección para metales en ppb para este equipo son: Al=6,03; Cd=0,07; Fe=2,04; Mn=0,46; Ni=0,78; V=3,12. en $\mu\text{g L}^{-1}$ (García, 2007), (Skoog, 2001).

El **límite máximo permisible** es la concentración máxima detectada, que puede ser cuantificada dentro de las condiciones de operación establecidas en el método.

Precisión $\geq 95 \%$

Exactitud $\geq 85 \%$

La **exactitud** puede definirse como la concordancia de una medición con el valor verdadero conocido para la cantidad que se está midiendo, esto quiere decir, que se determina la concentración del estándar con la técnica analítica empleada comparándola con el valor certificado del estándar.

La **precisión** se define como el grado de concordancia entre ensayos independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas y se expresa como la desviación estándar relativa o coeficiente de variación. Estas condiciones estipuladas pueden ser el analista, la calibración del equipo, los reactivos, etc. Las dos variantes de precisión más comunes son la reproducibilidad y la repetibilidad.

La **repetibilidad** es la precisión de un método analítico expresado como la concordancia entre determinaciones independientes, realizados bajo las mismas circunstancias. Se determinó por sextuplicado una disolución estándar de concentración conocida para cada uno de los analitos de interés. Se obtuvieron coeficientes de variación cercanos al 1,5 %. (García, 2007).

La **reproducibilidad** es la precisión de un método analítico expresado como la concordancia entre determinaciones independientes realizado bajo condiciones diferentes. Se determinó mediante el análisis por triplicado de los analitos de interés, a la concentración característica de cada metal, utilizando curvas de calibración distintas, en días distintos. (García, 2007).

El equipo de EAA muestra en pantalla la curva de calibración para el análisis y una tabla de resultados donde se presenta el promedio de la concentración del

analito en $\mu\text{g L}^{-1}$, el **%RSD** (porcentaje de la Desviación Estándar Relativa), la s^2 (varianza), y el promedio de las absorbancias.

Para que los resultados sean confiables se espera que desviación estándar relativa o coeficiente de variación (%RSD o %CV) sea menor al 10 %.

La **varianza** (s^2) (ec. 4.5) es una forma natural de medir la dispersión en torno al muestreo, se define como la media de los cuadrados de las desviaciones de los valores (X_i) respecto a la media (\bar{X}):

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \dots (\text{ec. 4.5})$$

La (ec. 4.5) aplica para variables estadísticas continuas; en caso de variables aleatorias, estaremos calculando una **varianza estimada** (ec. 4.6), ya que no estamos tomando muestras de un conjunto de datos inmenso y por lo tanto la media y varianza son estimas. La expresión que la define cambia, en vez de dividir el resultado de la suma entre (n -1), se divide entre n:(García, 2007):

$$s^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \dots (\text{ec. 4.6})$$

La **desviación típica o estándar** (ec. 4.7), es la raíz cuadrada de la varianza:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} = \dots (\text{ec. 4.7})$$

El **coeficiente de variación (CV)** (ec. 4.8) es el cociente entre la desviación estándar y la media. Eliminamos con esta medida la influencia de la escala escogida en las mediciones efectuadas (García, 2007):

$$\text{RSD} = \text{CV} = \frac{s}{\bar{X}} \dots (\text{ec. 4.8})$$

4.6 ANÁLISIS ESTADÍSTICO.

Se realizó la prueba de bondad y ajuste Ji Cuadrada para saber si las concentraciones de MP se distribuyen o no de manera Normal. Como se comprobó que las concentraciones no se distribuyen de manera Normal, fue necesario hacer el análisis estadístico empleando técnicas no paramétricas. Se realizó la prueba Mann-Whitney para ver si hay diferencias significativas entre la concentración de los MP a lo largo del muestreo y entre los meses de muestreo para cada metal. Se realizaron pruebas de correlación (Spearman) entre las principales variables presentes en la precipitación pluvial (concentración total fracción soluble mas insoluble, y cantidad de lluvia) para determinar las posibles fuentes de emisión y/o causas por las cuales están presentes los MP en la composición química en el agua de lluvia.

Se representaron las concentraciones de cada uno de los MP durante el periodo de lluvia mediante histogramas (figura 4.14) empleando graficas de barras. Los intervalos de concentración del elemento a consideración (MP) se disponen en el eje horizontal y la frecuencia con que ocurre en el eje vertical. Los intervalos de concentración deben ser iguales.

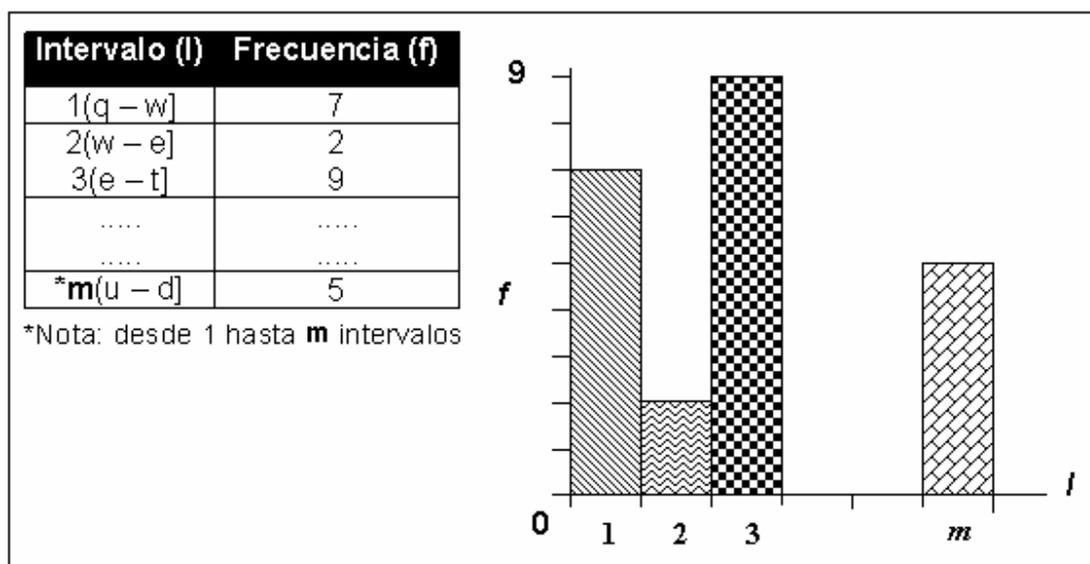


Figura 4.14. Representación tabulada y gráfica de un histograma.

4.6.1 PRUEBA DE BONDAD Y AJUSTE Ji CUADRADA.

Para realizar la prueba de bondad y ajuste Ji-Cuadrada es necesario plantear la hipótesis nula de la siguiente manera:

H_0 : Los resultados de este trabajo se ajustan al modelo de Distribución Normal:

$$H_0 : P_K = P_K^*$$

que se opone a:

$$H_a : P_i \neq P_i^* \text{ Al menos una.}$$

Bajo la estadística:

$$X_0^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(n_i - np_i^*)^2}{np_i^*} = \sum_{i=1}^k \frac{(O_i - E_i)^2}{E_i} \dots \text{(ec. 4.9)}$$

El primer paso, es estimar la media (\bar{X}) (ec. 4.10) y la varianza (s^2) (ec. 4.11) empleando las siguientes ecuaciones para datos agrupados:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^m f_i v_i}{\sum_{i=1}^m f_i} \dots \text{(ec. 4.10)} \quad s^2 = \frac{1}{n} \left[\sum_{i=1}^m f_i v_i^2 - n\bar{X}^2 \right] \dots \text{(ec. 4.11)} \quad s = \sqrt{s^2} \dots \text{(ec. 4.12)}$$

donde v_i (valor medio del intervalo) y f_i (frecuencia del intervalo) se obtienen de los intervalos con que se hacen los histogramas; (n) es la población total.

La distribución normal puede tomar cualquier intervalo $(-\infty, \infty)$, por lo que es necesario definir dos intervalos adicionales: $(-\infty, q]$, (d, ∞) , con esto la tabla de frecuencias se modifica como se muestra a continuación (tabla 4.4):

Intervalo (I)	(O _i)	P _K *	E _i	$\frac{(O_i - E_i)^2}{E_i}$
1(-∞ - q]				
2(q - w]	7			
3(w - e]	2			
4(e - t]	9			
.....			
.....			
M(u - d]	5			
*K (d - ∞)				
Σ=				

Tabla 4.4. Construcción de la tabla para realizar la prueba de Ji-Cuadrada.
 *Nota: desde 1 hasta K intervalo.

Se calcula la probabilidad hipotética para cada intervalo utilizando las tablas de distribución Normal (**Z**) de la siguiente manera:

$$P_K^* = P(x \leq q) = P(Z \leq \frac{q - \bar{X}}{s}) \dots \text{(ec. 4.13)}$$

$$P_K^* = P(q < x \leq w) = P(\frac{q - \bar{X}}{s} < Z \leq \frac{w - \bar{X}}{s}) \dots \text{(ec. 4.14)}$$

.....

$$P_K^* = P(x > d) = P(Z > \frac{d - \bar{X}}{s}) \dots \text{(ec. 4.15)}$$

O_i es el valor observado para cada intervalo de la tabla anterior y es igual a la frecuencia; **E_i** (ec. 4.16), es el valor esperado de cada intervalo bajo la hipótesis nula y se obtiene de multiplicar la probabilidad hipotética (**P_K***) por la población total (**n**):

$$E_i = P_K^* n \dots \text{(ec. 4.16)}$$

Como se estiman dos parámetros, los grados de libertad para $X_{0,975}^2(gl)$ son:

$$gl = k - 1 - (\text{parametros}) \dots \text{(ec. 4.17)}$$

donde **k** es el número de intervalos.

La regla de decisión es:

Si X_0^2 es mayor o igual a $X_{0,975}^2(gI)$, entonces la hipótesis nula H_0 se rechaza, por lo tanto la población de resultados no sigue el modelo de distribución Normal. (Infante, 1984).

4.6.2 PRUEBA DE MANN-WHITNEY

La prueba de la U de Mann-Whitney, es una prueba que nos permite comparar las medias de dos grupos independientes. Los pasos para realizar la prueba Mann-Whitney son los siguientes: (Wayne, 1981).

Primero se ordenan de menor a mayor los valores de las variables (concentración total a lo largo de los días de muestreo entre un metal y otro por ejemplo), como si se tratara de una sola población de resultados en vez de dos.

Posteriormente se le asigna a cada muestra el valor de su número de orden: el 1 para el valor más bajo, dos el siguiente, etc.

Se suman los números de orden de cada grupo por separado, obteniendo dos valores, llamados W_y de Wilcoxon (W_1, W_2).

A continuación se calculan los intervalos medios de las dos poblaciones (ec. 4.18). Los intervalos medios se obtienen dividiendo la suma de los números de orden de cada población (W_y) entre el número de datos de cada población (n), serán por lo tanto:

$$\text{Intervalo}_y = \frac{W_y}{n} \dots (\text{ec. 4.18})$$

Se procede a calcular la cantidad U (ec. 4.19). La cantidad U equivale a ir comparando cada valor de una población con otra y llevar la cuenta el número de

veces que una población presenta un valor superior a otro. La cantidad **U** se obtiene del siguiente modo:

$$U = \left[n_1 n_2 + \frac{n_1(n_2 + 1)}{2} \right] - W_y \dots (\text{ec. 4.19})$$

Se plantea la hipótesis nula:

Ho: No existen diferencias significativas entre ambos grupos

Para poder decir si se acepta o rechaza la hipótesis nula se efectúa una prueba **Z** (ec. 4.20). Para ello, con uno de los valores de **U** aplicamos la siguiente ecuación:

$$Z = \frac{U - \frac{n_1 n_2}{2}}{\sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 + 1)}{12}}} \dots (\text{ec. 4.20})$$

Se compara el valor de **Z** calculado con el valor teórico de distribución normal. Para ello se busca en la tabla de la distribución normal el valor de la probabilidad **z** que se requiere para que sea significativo en un 5 % a dos colas y se compara con el calculado.

La regla de decisión es:

Si el valor calculado **Z** (ec. 4.20) en valor absoluto es mayor al valor tabulado $Z_{0,05}=1,96$ se rechaza la hipótesis nula *Ho*, por lo tanto si existen diferencias significativas entre una población y otra. (Wayne, 1981).

4.6.3 PRUEBA DE COEFICIENTES DE CORRELACIÓN POR RANGOS DE SPEARMAN (r_s).

Podemos emplear el coeficiente de correlación por rangos de Spearman como un estadístico de prueba para verificar la independencia entre la concentración total (fracción soluble más insoluble) de un metal y otro metal en toda la campaña de muestreo.

La hipótesis nula es:

H_0 : Las concentraciones entre el metal **A** y **B** son mutuamente independientes, es decir no están correlacionados.

H_1 : Cuando está presente a alta concentración **A**, también lo está **B**, cuando disminuye **A** también disminuye **B**.

Para cada muestra se tienen n pares de medidas del metal **A** y **B**, se obtiene el intervalo de valores de **A** hasta n (asignando el intervalo 1 al valor más pequeño de **A**), y el intervalo de los valores de **B** desde 1 hasta n (asignando el intervalo 1 al valor más pequeño de **B**). (Wayne, 1981).

Para cada par de observaciones, se calcula la diferencia de intervalos (ec. 4.21):

$$d_i = (\text{intervalo } A_i) - (\text{intervalo } B_i) \dots (\text{ec. 4.21})$$

Se eleva al cuadrado cada d_i y se calcula $\sum d_i^2 \dots (\text{ec. 4.22})$

El coeficiente de correlación de Spearman (ec. 4.23) se calcula como:

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum d_i^2}{n(n^2 - 1)} \dots (\text{ec. 4.23})$$

Para significación de la prueba, se utiliza un valor crítico (r_s^*) apropiado para n par de observaciones y un nivel de significancia del 95 % ($\alpha=0,05$) que se obtiene de tablas. Se rechaza H_0 si r_s es mayor a r_s^* o menor a $-r_s^*$ lo que quiere decir que **A** y **B** si están correlacionados. (Wayne, 1981).

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 RESULTADOS.

En la tabla Al.1 (**ver Anexo I**) se muestran los resultados del análisis químico por Espectrofotometría de Absorción Atómica (Horno de grafito) para cada una de las 36 muestras presentando la fracción soluble (FSOL), fracción insoluble (FINSOL) y el (TOTAL) que es la suma de las dos fracciones para cada metal, además se incluye la fecha en que se llevó a cabo el evento de lluvia y la cantidad en mm. Las concentraciones del analito se expresan en µg/L (ppb).

En la tabla Al.2 (**ver Anexo I**) se presenta la deposición húmeda total (fracción soluble más insoluble) de MP en µg/m² para cada muestra que se calculó de la siguiente manera:

$$Dep\ MP\ \left(\frac{\mu g}{m^2}\right) = Conc.\ Tot.\ MP\ \frac{\mu g}{L} \times mm\ lluvia \times \frac{1000\ L}{1\ m^3} \times \frac{1\ m}{1000\ mm} \dots (ec.\ 5.1)$$

también se presenta el volumen (en ml) colectado durante el evento de lluvia en las cubetas del colector automático.

5.2 ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA

En la tabla 5.1, se presenta la media de la concentración total, la concentración mínima, máxima, mediana y la desviación estándar (en µg/L) para cada metal durante la campaña de muestreo (N =36); también se presenta la precipitación media, máxima mediana y desviación estándar para la cantidad de lluvia (mm).

En las figuras 5.1 a 5.7 se presentan los histogramas de frecuencias de los 6 metales cuantificados (Al, Cd, Fe, Mn, Ni, V) y la cantidad de lluvia que se registro durante la campaña de muestreo (mm).

	Al-Tot	Cd-Tot	Fe-Tot	Mn-Tot	Ni-Tot	V-Tot	mm
N	36,00	36,000	36,000	36,000	36,000	36,000	36,000
Media	79,391	0,729	150,339	70,544	12,122	18,180	12,889
Mínima	22,700	0,140	51,650	3,415	1,560	0,581	0,800
Máxima	160,762	3,400	714,521	313,862	78,261	133,804	54,200
Std.Dev.	28,091	0,705	115,578	70,874	14,640	24,933	13,032
Mediana	79,711	0,530	117,980	50,868	7,686	11,115	8,900

Tabla 5.1. Estadística descriptiva de toda la campaña de muestreo a partir de la concentración total de MP de cada muestra de lluvia colectada. ($\mu\text{g/L}$)

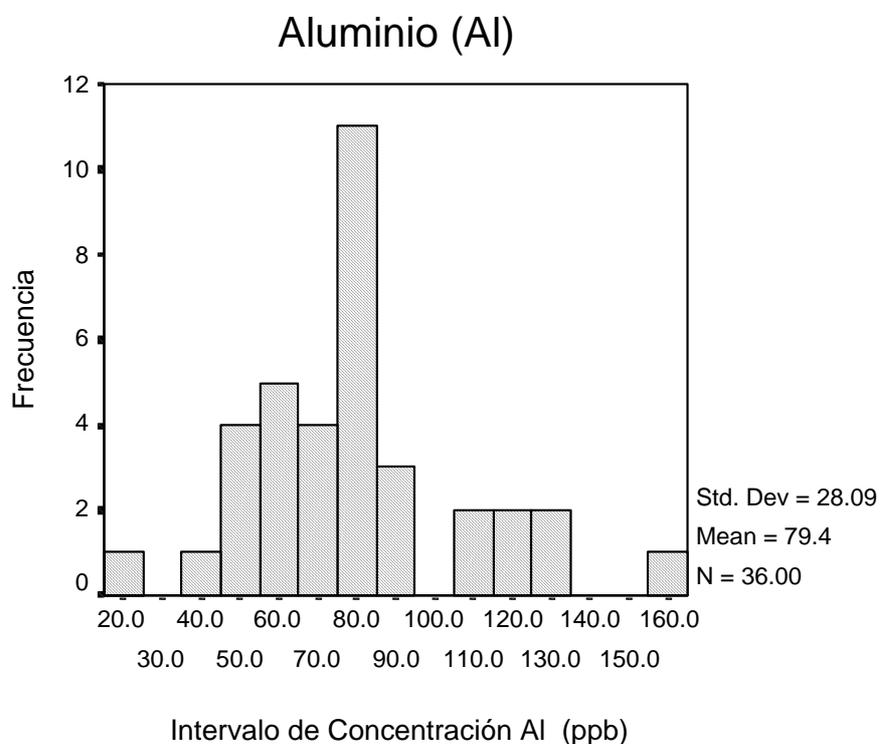


Figura 5.1. Histograma de Frecuencias de aluminio (Al).

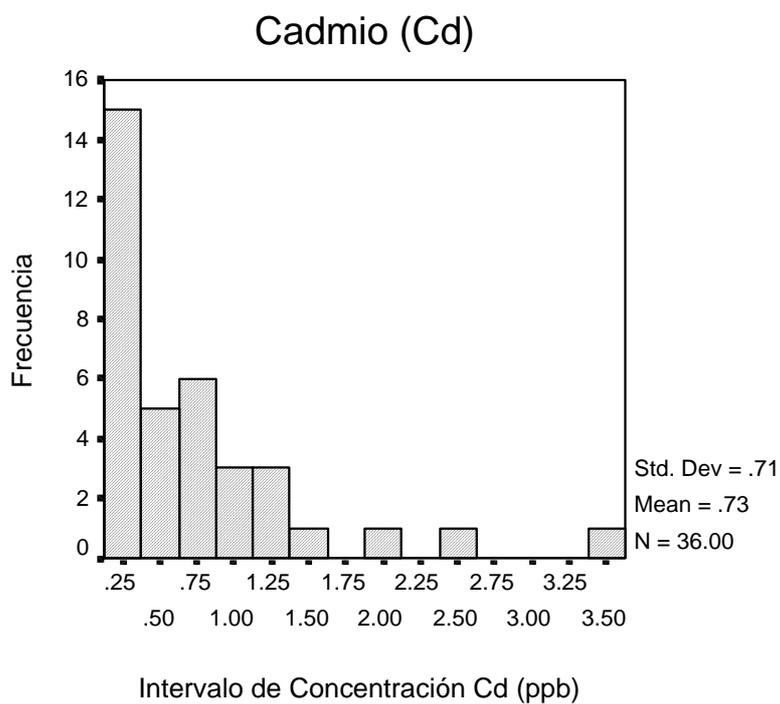


Figura 5.2. Histograma de Frecuencias de cadmio (Cd).

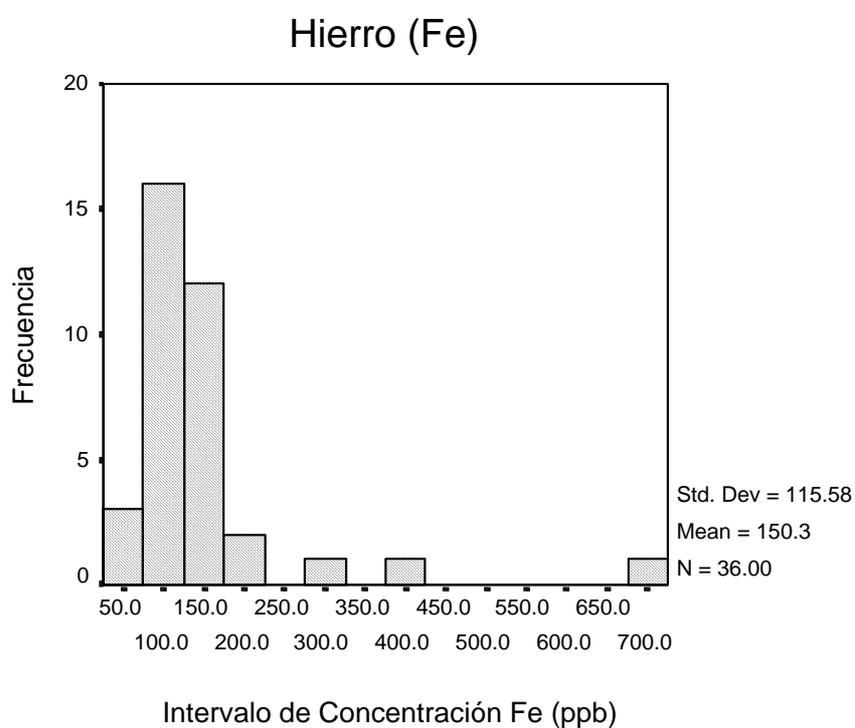


Figura 5.3. Histograma de Frecuencias de hierro (Fe).

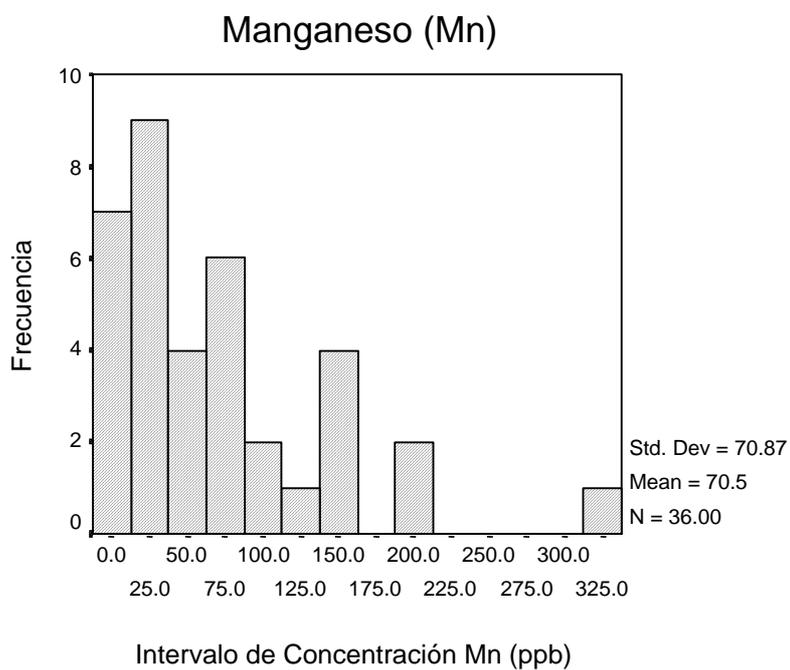


Figura 5.4. Histograma de Frecuencias de manganeso (Mn).

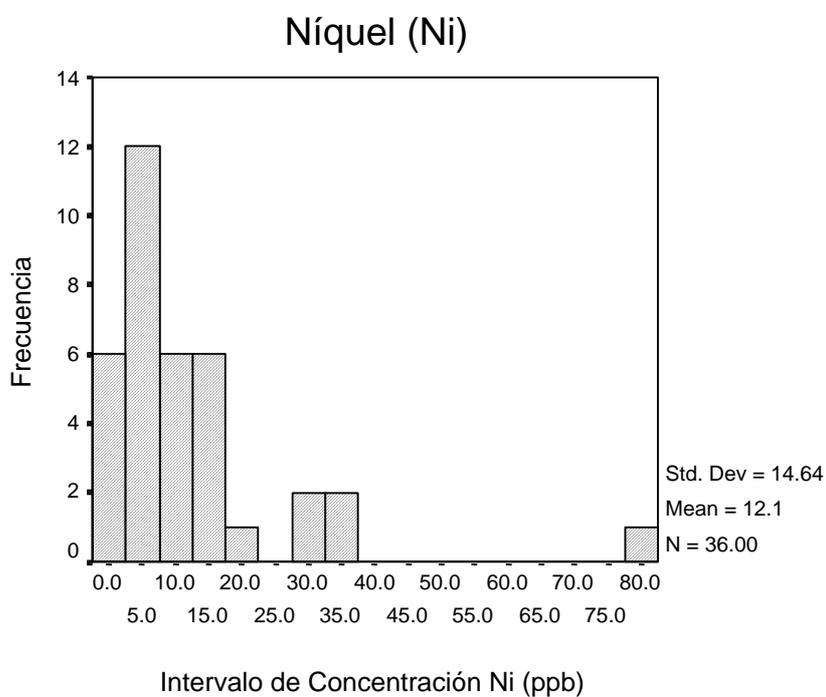


Figura 5.5. Histograma de Frecuencias de níquel (Ni).

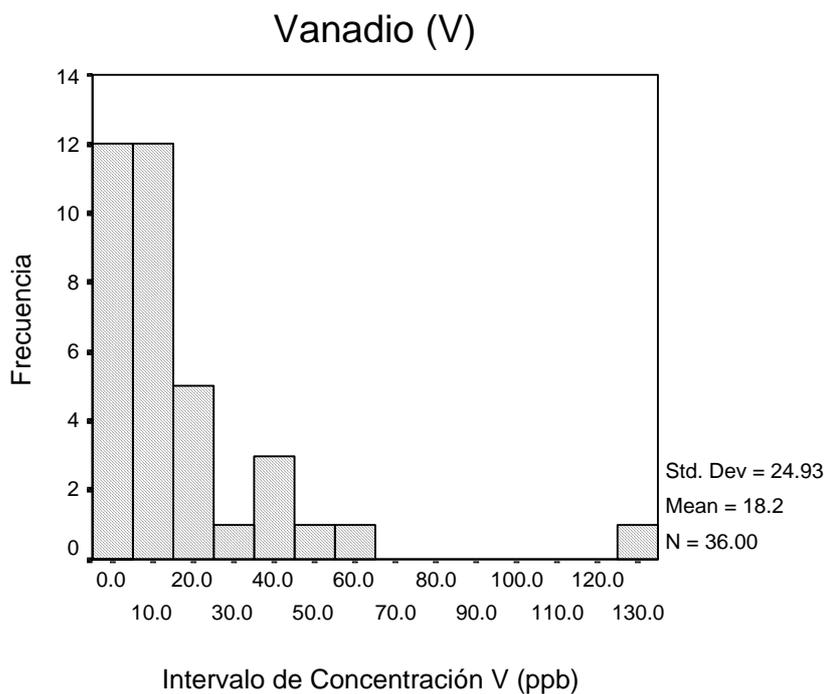


Figura 5.6. Histograma de Frecuencias de vanadio (V).

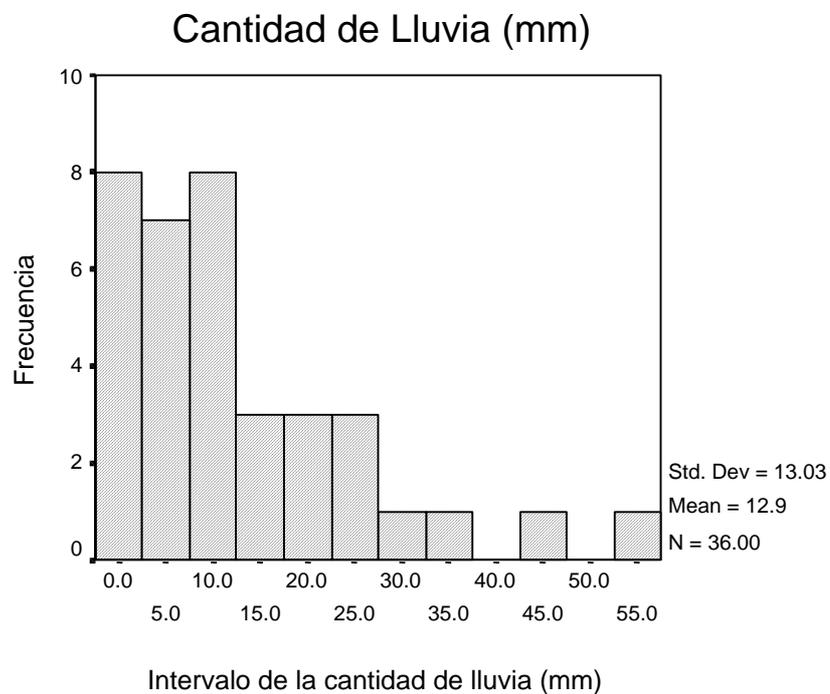


Figura 5.7. Histograma de Frecuencias de la Cantidad de Lluvia (mm).

Como se puede observar en los Histogramas, hay una gran dispersión entre la población de concentraciones, la diferencia relativamente grande que hay entre la media y la mediana, confirma que los datos no se encuentran concentrados alrededor de la media, lo que se refleja en asimetría, por la forma en que están dispersos los resultados podemos suponer que los datos no siguen una distribución normal, a excepción del aluminio (figura 5.1) que presenta tendencia a la normalidad, es por ello que se empleó la prueba de bondad y Ajuste Ji Cuadrada para poder corroborar que la población en general requiere de estadística no paramétrica para la interpretación de los resultados como se muestra mas adelante.

Las figuras 5.8 a 5.10 son gráficas de cajas, herramienta útil para comparar diferencias entre grupos, el tamaño de la caja representa la región donde se encuentra el 50 % de las muestras (intervalo percentílico del tercer al primer percentil), las líneas que salen de la caja representan una extensión de la región del intervalo percentílico, los puntos que se encuentran fuera de esta región se consideran observaciones extremas, por ejemplo, se registró que la concentración máxima de Fe en un evento de lluvia durante toda la campaña de muestreo fue de 714,5 ppb (figura 5.8), la cual se encuentra muy alejada del intervalo percentílico. La línea horizontal dentro de la caja representa la mediana.

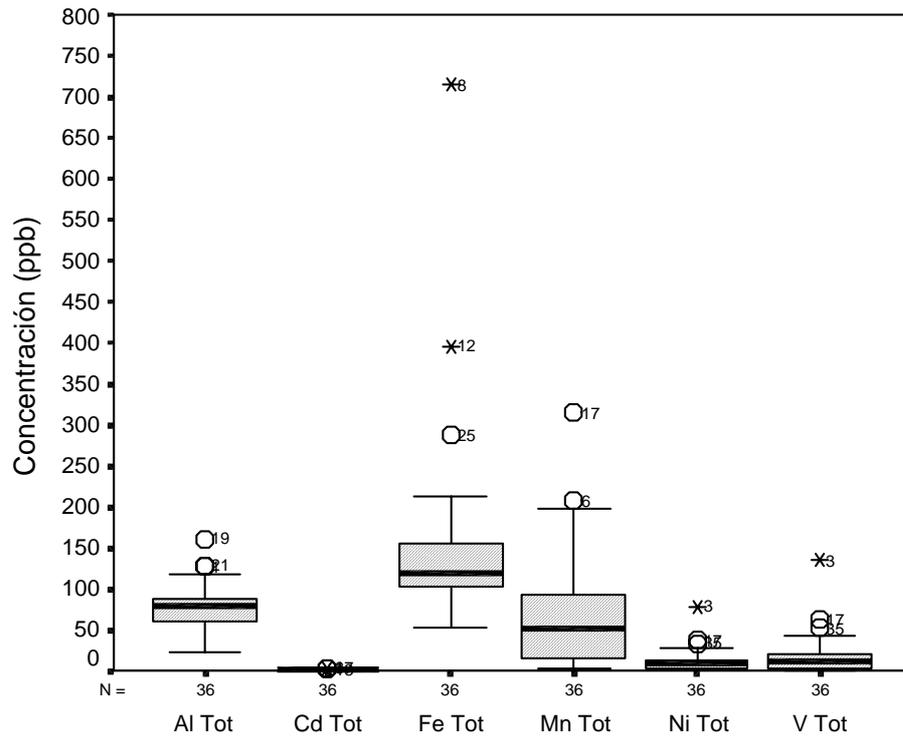


Figura 5.8. Gráfica de Cajas para Al, Cd, Fe, Mn, Ni y V.

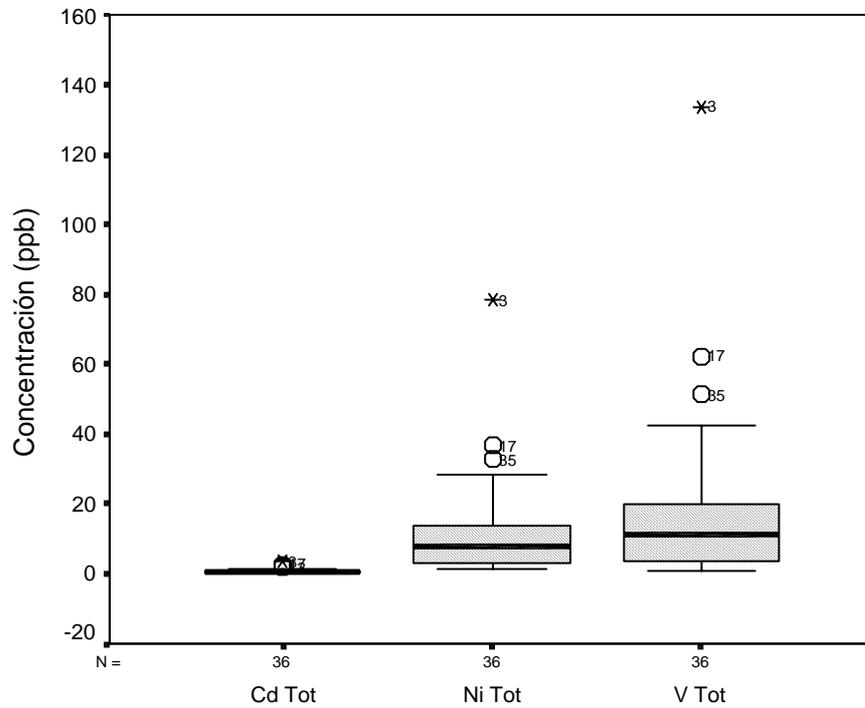


Figura 5.9. Gráfica de Cajas para Cd, Ni y V.

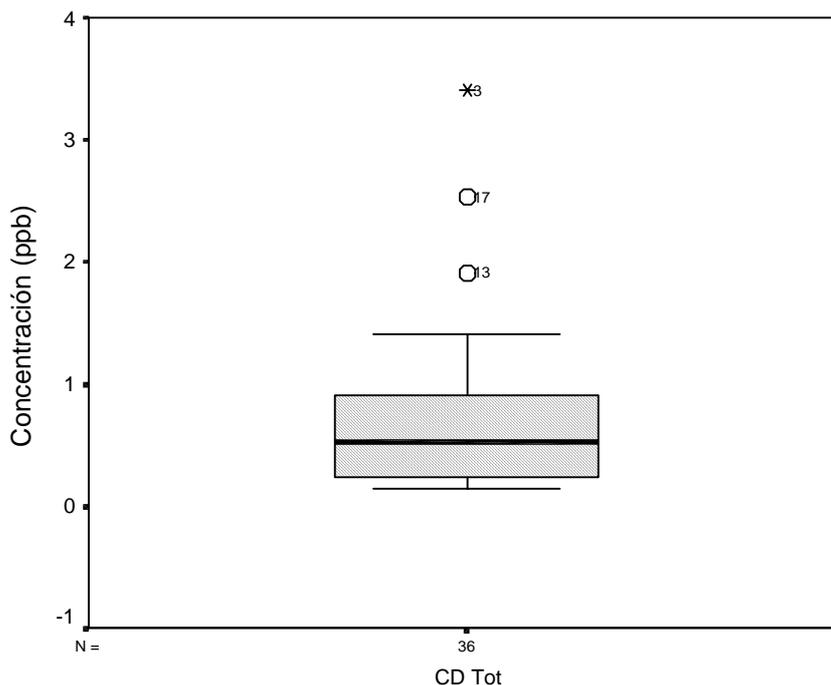


Figura 5.10. Gráfica de Cajas para Cd.

En la figura 5.11 se presenta la composición química promedio de MP (Al, Cd, Fe, Mn, Ni y V) en la precipitación pluvial en CU-ZMVM. Se esperaba que estuviera en mayor proporción el Al ya que es el metal más abundante en la corteza terrestre.

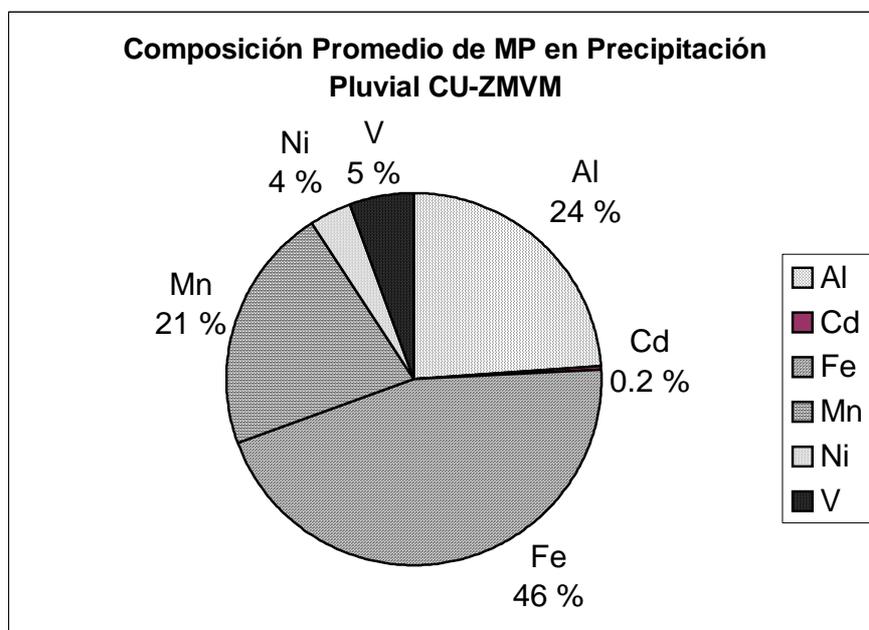


Figura 5.11. Composición promedio de MP en precipitación pluvial CU-ZMVM.

5.3 PRUEBA DE BONDAD Y AJUSTE Ji CUADRADA.

En la tabla 5.2 se presenta la forma en que se determinó el valor de X_0^2 de la prueba Ji-Cuadrada, los datos de probabilidad Z se obtuvieron de la tabla de Normalidad para Z entre 0 y 3 tomada del apéndice del libro de (Wayne, 1981) donde también se obtuvo el valor crítico $X_{0,95}^2 (gl)$. Como se puede observar, el aluminio sigue una distribución normal ya que el valor calculado (X_0^2) es menor al valor crítico, por lo tanto, se acepta la hipótesis nula y la conclusión es la siguiente: “La concentración total de Al en agua de lluvia a lo largo del periodo de muestreo sigue una distribución Normal con media 79,7 µg/L y desviación estándar igual a 27,8 µg/L”.

Intervalo	f_i	v	v^2	$f_i v^2$	$f_i v$	Intervalo Z	p_k	O_i	E_i	$\frac{(O_i - E_i)^2}{E_i}$
15 25	1	20	400	400	20	$Z \leq -1,966$	0,0250	1	0,9000	0,0111
25 35	0	30	900	0	0	$-1,966 < Z \leq -1,607$	0,0298	0	1,0728	1,0728
35 45	1	40	1600	1600	40	$-1,607 < Z \leq -1,247$	0,0527	1	1,8972	0,4243
45 55	4	50	2500	10000	200	$-1,247 < Z \leq -0,888$	0,0765	4	2,7540	0,5637
55 65	5	60	3600	18000	300	$-0,888 < Z \leq -0,529$	0,1141	5	4,1076	0,1939
65 75	4	70	4900	19600	280	$-0,529 < Z \leq -0,170$	0,1344	4	4,8384	0,1453
75 85	11	80	6400	70400	880	$-0,170 < Z \leq 0,190$	0,1428	11	5,1408	6,6780
85 95	3	90	8100	24300	270	$0,190 < Z \leq 0,549$	0,1335	3	4,8060	0,6787
95 105	0	100	10000	0	0	$0,549 < Z \leq 0,908$	0,1098	0	3,9528	3,9528
105 115	2	110	12100	24200	220	$0,908 < Z \leq 1,267$	0,0794	2	2,8584	0,2578
115 125	2	120	14400	28800	240	$1,267 < Z \leq 1,627$	0,0504	2	1,8144	0,0190
125 135	2	130	16900	33800	260	$1,627 < Z \leq 1,986$	0,0283	2	1,0188	0,9450
135 145	0	140	19600	0	0	$1,986 < Z \leq 2,345$	0,0137	0	0,4932	0,4932
145 155	0	150	22500	0	0	$2,345 < Z \leq 2,704$	0,0061	0	0,2196	0,2196
155 165	1	160	25600	25600	160	$Z > 2,704$	0,0059	1	0,2124	2,9205
$\Sigma f_i =$	36			$\Sigma =$ 256700	2870					
									Ji Cal. Xo	18,5760
									gl libertad	12
									Chi crit	21,0260

X=	79,722
S^2=	774,923
S=	27,837

Tabla 5.2. Prueba de Ji-Cuadrada para Al.

En la tabla 5.3 se presenta la conclusión y los resultados de la prueba de bondad y ajuste Ji-Cuadrada para cada metal y la cantidad de lluvia.

	$\sum f_i$	No. Intervalos	media	S^2	S	X^2_o	gl	X_{crit}	Conclusión
Al	36	15	79,722	774,923	27,837	18,576	12	21,026	$X_o < X_{crit}$ por lo tanto la población de resultados del aluminio sigue el modelo de Distribución Normal
Cd	36	14	0,750	0,493	0,702	32,155	11	19,675	$X_o > X_{crit}$ por lo tanto se rechaza que la población de resultados de Cd siga el modelo de Distribución Normal
Fe	36	14	148,611	12845,293	113,337	60,682	11	19,675	$X_o > X_{crit}$ por lo tanto se rechaza que la población de resultados de Fe siga el modelo de Distribución Normal
Mn	36	14	71,354	4933,539	70,239	289,655	11	19,675	$X_o > X_{crit}$ por lo tanto se rechaza que la población de resultados de Mn siga el modelo de Distribución Normal
Ni	36	17	12,431	215,186	14,669	299,153	14	23,685	$X_o > X_{crit}$ por lo tanto se rechaza que la población de resultados de Ni siga el modelo de Distribución Normal
V	36	14	17,778	572,145	23,920	288,390	11	19,675	$X_o > X_{crit}$ por lo tanto se rechaza que la población de resultados de V siga el modelo de Distribución Normal
mm	36	12	13,056	160,455	12,667	19,392	9	16,919	$X_o > X_{crit}$ por lo tanto se rechaza que el periodo de lluvia siga el modelo de Distribución Normal

Tabla 5.3. Resultados de la prueba de Bondad y Ajuste Ji-Cuadrada.

La razón por la cual se tienen valores muy altos de la X^2_o calculada (tabla 5.3) es debido a que los valores esperados (E_i) para algunos intervalos son menores a cinco, lo que resta confiabilidad a la prueba (Infante, 1984). Para corroborar que son correctos los resultados de la prueba Ji- Cuadrada que nos demuestran que las concentraciones de MP no siguen una distribución Normal, se utilizó la prueba de bondad y ajuste “Shapiro-Wilk”

La prueba de Shapiro-Will es una prueba de hipótesis que da como resultado un parámetro w . Para la hipótesis nula “Los resultados de este análisis siguen la distribución Normal”, se rechaza si el parámetro w es menor al valor crítico tabulado W_c especificado por el tamaño de la población. La herramienta “SPSS ver. 11.0” es un Software estadístico que emplea como prueba de “Bondad y Ajuste” el método Shapiro-Will, nos devuelve el parámetro w con la siguiente regla de decisión: Se rechaza la hipótesis nula si se obtiene un grado de significancia (α) menor a 0,05 ($p \leq 0,05$), por lo tanto se concluye que “La población de concentraciones de los metales y cantidad de precipitación pluvial no sigue el modelo de distribución Normal” (ver tabla 5.4).

Shapiro-Wilk			
	w	(α)	Conclusión
Al	0,956	0,160	Se corrobora que la población de resultados del Al sigue el modelo de Distribución Normal debido a que $p \geq 0,05$ (84 %)
Cd	0,765	0,001	Se corrobora que la población de resultados de Cd no sigue el modelo de Distribución Normal debido a que $p \leq 0,05$
Fe	0,576	0,001	Se corrobora que la población de resultados de Fe no sigue el modelo de Distribución Normal debido a que $p \leq 0,05$
Mn	0,835	0,001	Se corrobora que la población de resultados de Mn no sigue el modelo de Distribución Normal debido a que $p \leq 0,05$
Ni	0,674	0,001	Se corrobora que la población de resultados de Ni no sigue el modelo de Distribución Normal debido a que $p \leq 0,05$
V	0,640	0,001	Se corrobora que la población de resultados de V no sigue el modelo de Distribución Normal debido a que $p \leq 0,05$
mm	0,831	0,001	Se corrobora que la cantidad de lluvia registrada a lo largo del muestreo no se comporta como una Distribución Normal debido a que $p \leq 0,05$

Tabla 5.4. Prueba de Normalidad de Shapiro-Will.

Con estas pruebas se ha demostrado que la población de resultados no se ajustan al modelo de distribución Normal a excepción del Al, por lo que se decidió aplicar Estadística no Paramétrica para un análisis de resultados apropiado.

5.4 ESTADÍSTICA NO PARAMÉTRICA

5.4.1 DIFERENCIAS ENTRE GRUPOS: PRUEBA DE MANN-WHITNEY.

Esta prueba nos indica si existen diferencias significativas en cuanto a concentración se refiere entre los MP en todo el periodo de lluvias analizado como se explico anteriormente, ya que este análisis se emplea para comparar medias de dos grupos independientes.

Se rechaza la hipótesis nula “No Existen Diferencias Significativas en las concentraciones de un metal con otro”, si $Z_{\text{Cal}} \geq 1,96$ con un grado de significancia de 0,05 ($p \leq 0,05$).

Si se acepta la hipótesis nula, es posible que los grupos a los que se les aplicó la prueba tengan una relación entre sí, ya que la media de su concentración presente en la composición química del agua de lluvia es muy similar. En la tabla 5.5 se muestra que el Níquel y el Vanadio no presentan diferencias significativas, para los demás casos se encontraron diferencias significativas.

Prueba por Intervalos de Mann-Whitney para la concentración total de níquel-vanadio durante los días de muestreo. Variable: Concentración. Diferencias Significativas para $ Z > 1,96$, $p \leq 0,05$						
Suma de intervalos Para níquel	Suma de intervalos para vanadio	U	Z	N válida	N válida	2x1sided
1220	1408	554	-1,059	36	36	0,290

Tabla 5.5. Prueba de Mann-Whitney. No se presentaron diferencias significativas entre el Ni y V durante todo el periodo de muestreo.

Para grupos de muestras pequeñas (menores a 20), no se puede asumir que la población se aproxima a la distribución normal (**Z**) para tomar la decisión de

aceptar o rechazar la hipótesis nula, en estos casos se utiliza el parámetro de Wilcoxon como valor de referencia, es igual a la suma menor de los grupos, se acepta la hipótesis nula cuando $p \leq 0.05$ (Wayne, 1981), este criterio se aplicó para comparar la concentración de los MP entre los meses de muestreo porque se registraron entre cinco y diez eventos de lluvia por mes.

El Cd presentó diferencias significativas entre el mes de junio y septiembre (tabla 5.6), julio y agosto (tabla 5.7), julio y septiembre (tabla 5.8). El Níquel también presentó diferencias significativas entre el mes de junio y septiembre (tabla 5.9), estas diferencias se pueden explicar por fuentes de emisión principalmente antropogénicas (ver capítulo 3), las cuales pueden variar por diferentes causas, como son las condiciones climáticas o la dificultad en la remoción de contaminantes atmosféricos por corrientes de aire; para los demás casos no se presentaron diferencias significativas.

Prueba por Intervalos de Mann-Whitney para la concentración total de cadmio durante los meses de muestreo. Variable: Concentración. Diferencias Significativas para $Z > 1,96$, $p \leq 0,05$					
Suma de intervalos para junio	Suma de intervalos para septiembre	W	N válida	N válida	2x1sided
76	44	44	7	8	,021

Tabla 5.6. Prueba de Mann-Whitney. Se presentaron diferencias significativas entre la concentración de Cd en los meses de junio y septiembre.

Prueba por Intervalos de Mann-Whitney para la concentración total de cadmio durante los meses de muestreo. Variable: Concentración. Diferencias Significativas para $Z > 1,96$, $p \leq 0,05$					
Suma de intervalos para julio	Suma de intervalos para agosto	W	N válida	N válida	2x1sided
85	68	68	7	10	,032

Tabla 5.7. Prueba de Mann-Whitney. Se presentaron diferencias significativas entre la concentración de Cd en los meses de julio y agosto.

Prueba por Intervalos de Mann-Whitney para la concentración total de cadmio- durante los meses de muestreo. Variable: Concentración. Diferencias Significativas para $|Z| > 1,96$, $p \leq 0,05$

Suma de intervalos para julio	Suma de intervalos Para septiembre	W	N válida	N válida	2x1sided
76	44	44	7	8	,021

Tabla 5.8. Prueba de Mann-Whitney. Se presentaron diferencias significativas entre la concertación de Cd en los meses de julio y septiembre.

Prueba por Intervalos de Mann-Whitney para la concentración total de níquel durante los meses de muestreo. Variable: Concentración. Diferencias Significativas para $|Z| > 1,96$, $p \leq 0,05$ Metal: Ni

Suma de intervalos para junio	Suma de intervalos Para septiembre	W	N válida	N válida	2x1sided
74	46	46	7	8	,037

Tabla 5.9. Prueba de Mann-Whitney. Se presentaron diferencias significativas entre la concertación de Ni en los meses de junio y septiembre.

5.4.2 PRUEBA DE CORRELACIÓN DE SPEARMAN.

En la tabla 5.10 se presentan los factores de correlación de Spearman entre las concentraciones totales de cada MP a lo largo de la campaña de muestreo, los factores que están resaltados indican que existe cierta correlación entre algunos metales ($r_s \geq 0,5$), el Mn es el único metal que presenta correlación con la cantidad de lluvia (mm), el V y Mn presentan la mayor correlación.

Correlación de Spearman para concentraciones totales de MP con una significancia del 95 %							
	Al	Cd	Fe	Mn	Ni	V	mm
Al	1,000						
Cd	-0,094	1,000					
Fe	-0,178	0,180	1,000				
Mn	-0,029	0,486	0,064	1,000			
Ni	0,010	0,686	0,214	0,635	1,000		
V	0,041	0,518	0,152	0,879	0,744	1,000	
mm	-0,473	0,208	-0,071	0,525	0,411	0,389	1,000

Tabla 5.10. Factores de correlación de Spearman.

Por naturaleza de las muestras, las concentraciones de MP se encuentran dispersas y no siguen un modelo de distribución de probabilidad Normal como se corroboró anteriormente (sección 5.3), por lo tanto, no es posible obtener resultados satisfactorios aplicando métodos de regresión lineal para encontrar cierta correlación entre los metales o de metales con la cantidad de lluvia debido a que ambas variables son aleatorias y para aplicar el método de regresión lineal, es necesario que una de las variables sea fija. (Wayne, 1981). Es por ello, que con la información que nos proporcionan los coeficientes de correlación de Spearman (tabla 5.10), se construyeron gráficas para los metales que presentaron correlación (figura 5.13 Ni vs Cd, figura 5.14 V vs Cd, figura 5.15 Ni vs Mn, figura 5.16 V vs Mn, figura 5.17 mm vs Mn, figura 5.18 V vs Ni). La línea recta representa la tendencia que existe entre la concentración de los metales o concentración-cantidad de lluvia, pero no podemos afirmar que están fuertemente correlacionados con un comportamiento lineal ($r^2 \geq 0,998$).

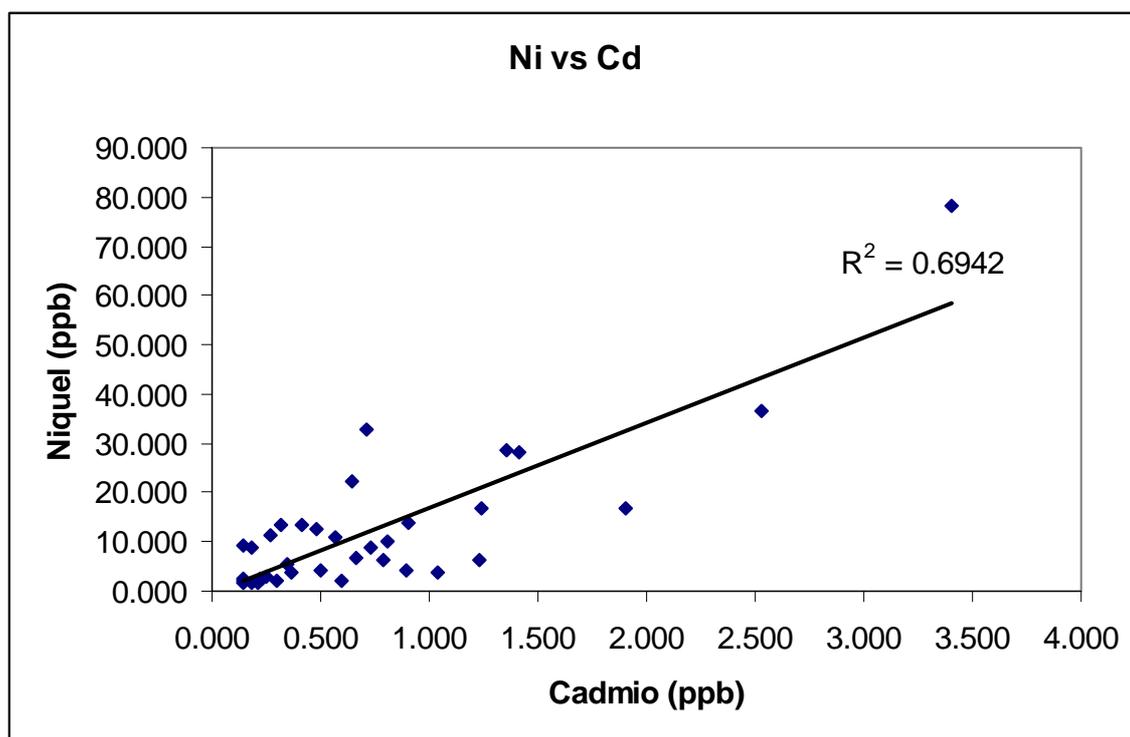


Figura 5.13. Ni vs Cd, existe cierta correlación entre ambos.

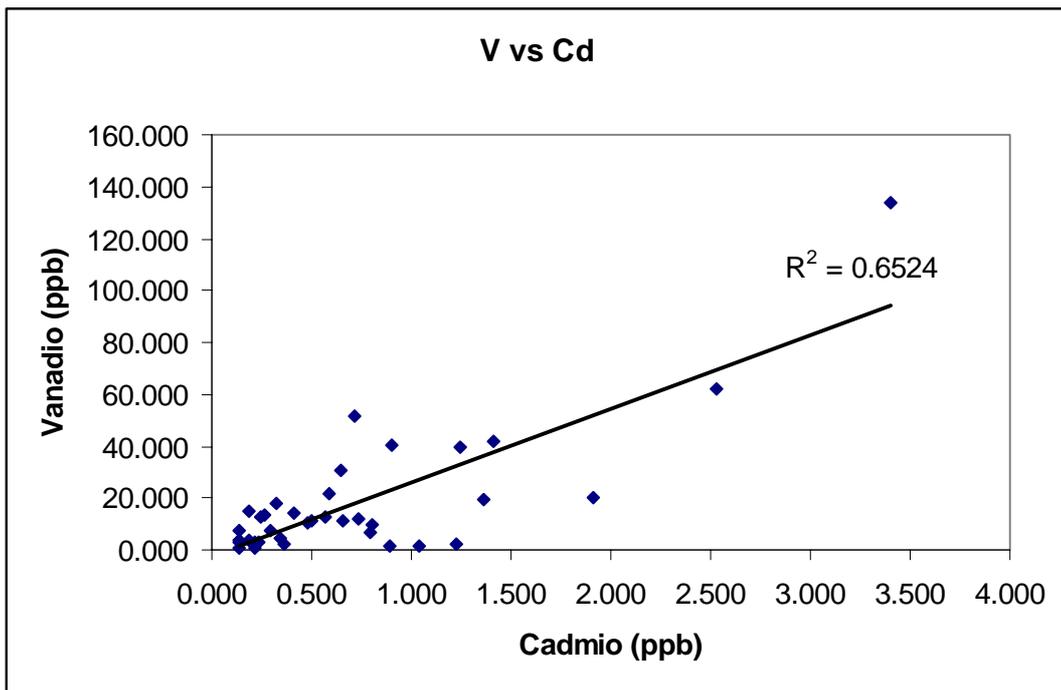


Figura 5.14. V vs Cd, existe cierta correlación entre ambos.

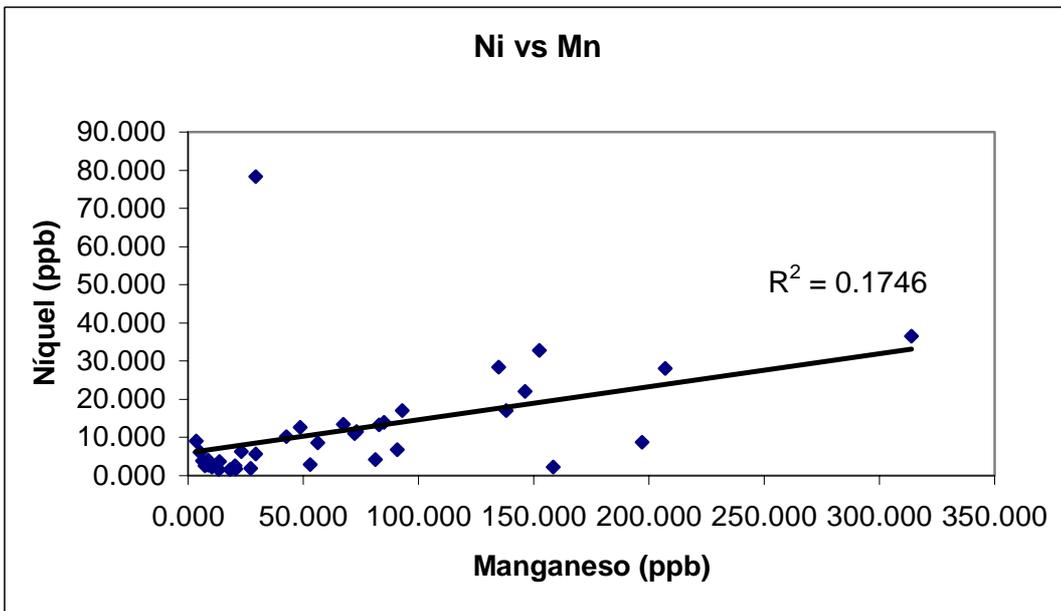


Figura 5.15. Ni vs Mn, existe cierta correlación entre ambos.

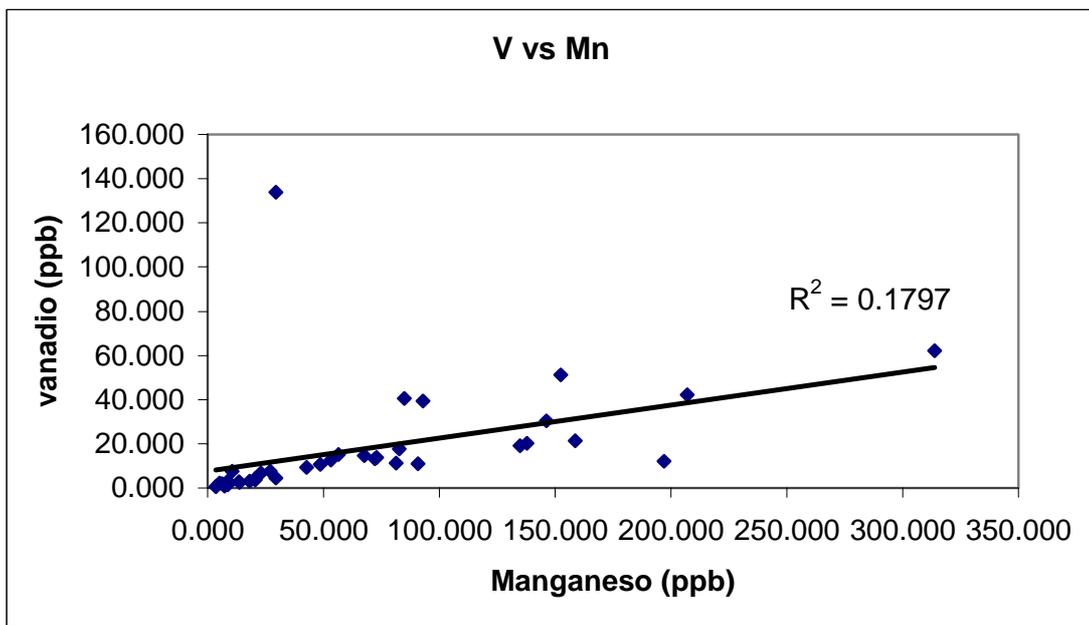


Figura 5.16. V vs Mn, existe cierta correlación entre ambos.

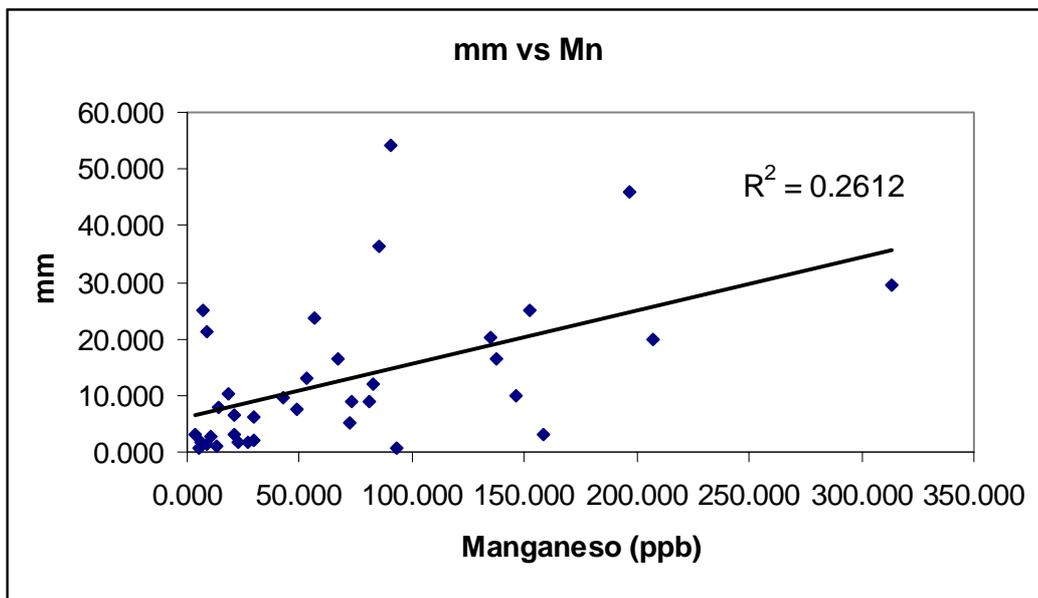


Figura 5.17. mm vs Mn, existe una pobre correlación entre ambos.

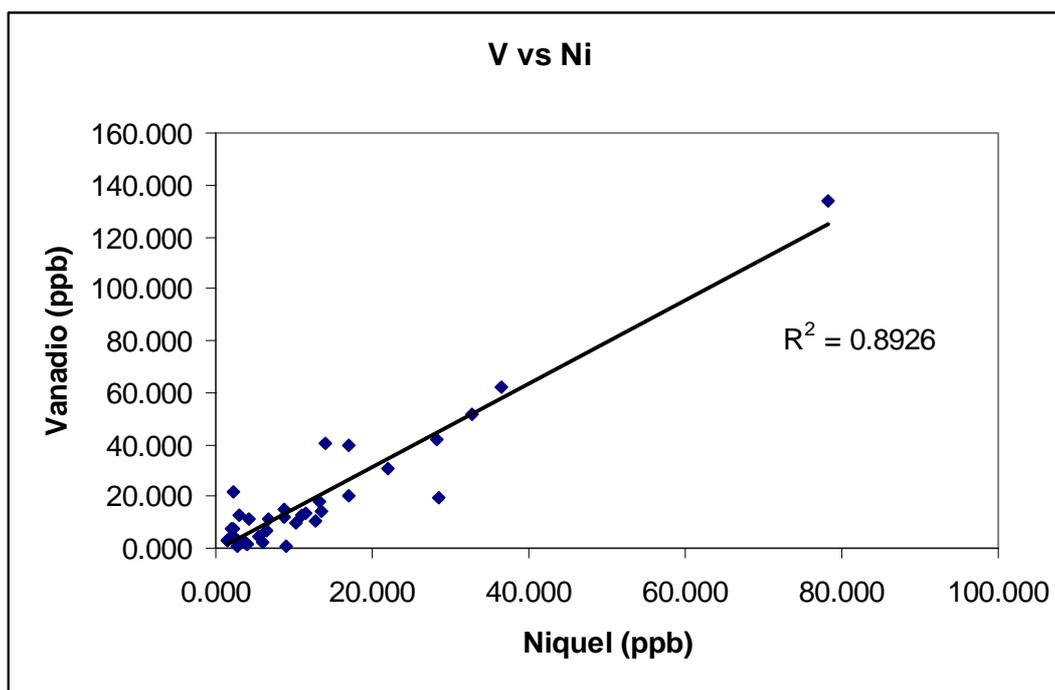


Figura 5.18. V vs Ni, existe cierta correlación entre ambos.

5.5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

La precipitación pluvial total durante el periodo de muestreo fue de 464 mm equivalente a que, por cada metro cuadrado de superficie, cayeron 464 L de agua con la siguiente composición química de metales pesados analizados: 46 % de Fe, 24 % de Al, 21 % de Mn, 5 % de V, 4 % de Ni, y alrededor del 0,2 % de Cd. Era de esperarse que Al y Fe se encontraran en mayor proporción, ya que el Al es el metal más abundante en la corteza terrestre y el Fe el segundo, por lo tanto, se puede concluir que la incorporación de éstos a la atmósfera se debe principalmente a fuentes naturales por fenómenos de erosión eólica en el suelo de la Ciudad de México, (**ver Anexo II**). Estudios previos en aerosoles que se encuentran en la atmósfera, indican que están conformados de polvo de la corteza terrestre en un 50 % (Pérez *et al*, 2000). El Fe y el Al se les puede asociar a zonas deforestadas y a suelos en conservación.

Se esperaba que el Al estuviera en mayor proporción que el Fe por ser el metal más abundante en la corteza terrestre. En este estudio, el Fe representa prácticamente el doble de la composición química que ocupa el Al en el agua de lluvia, probablemente se deba a que el suelo de CU-ZMVM es una fuente importante de Fe y Mn por su origen netamente volcánico, que en su mayoría, está compuesto de calcita, óxidos e hidróxidos de Fe y Mn (Castellanos *et al.*, 1991), de esta manera también se puede explicar que el Mn sea el tercer elemento más abundante en la composición química encontrada en la precipitación pluvial. La emisión de hierro a la atmósfera también tiene origen antropogénico. (Ver Capítulo 3).

En la tabla 5.11 se presenta una comparación de los resultados obtenidos en este estudio con estudios realizados en otras ciudades del mundo y con estudios hechos anteriormente en CU-CMVM y una zona rural Rancho Viejo, Edo. de México.

Del 2004 a la fecha la concentración de Al en CU-ZMVM no ha presentado diferencias significativas, el Cd a disminuido un 17 %, en cambio el Mn aumentó 492 % y el Ni 378 % aproximadamente. El aumento de Mn y Ni probablemente se deba a incrementos de emisiones de fuentes antropogénicas por el crecimiento del padrón vehicular de la ZMVM y las condiciones de tráfico, la venta y uso de motores diesel en algunos modelos nuevos de automóviles, incineración de basura, quema de aceites, etc.

En este estudio, se registraron las concentraciones más altas de Mn y Ni en comparación con el resto del mundo, el Al representa la concentración más baja, la cantidad de Cd sólo fue superada por Rancho Viejo y CU-ZMVM (2003-2004).

Metal Traza	CU-ZMVM en este estudio	CU-ZMVM 2003-2004 ⁽¹⁾	Zona Rural Edo. de México ⁽¹⁾	Higashi-Hiroshima ⁽²⁾	Northern Jordan ⁽³⁾	Guaiba, Brasil ⁽⁴⁾
Al	79,390	83,950	107,220	6,060	382,000	178,600
Cd	0,730	0,880	1,470	0,063	0,420	-----
Mn	70,544	14,330	7,580	1,640	2,110	3,210
Ni	12,122	3,200	3,000	0,260	2,620	5,160

Tabla 5.11. Comparación de la composición química de la precipitación pluvial.

Las concentraciones se expresan en µg/L.

(1) García, 2007; (2) Kazuhiko, *et al*, 2000; (3) Al-Momani (2003); (4) Migliavaca, *et al*, (2005)

En la Tabla 5.12 se muestran los resultados de este trabajo y los límites máximos permisibles de MP de acuerdo a la (NOM-127-SSA1-1994), nótese que la composición química de la precipitación pluvial en cuanto a estos metales se refiere, cumple con las características para consumo humano, claro está que hay otros factores que se toman en cuenta para decidir si el agua es potable, ejemplos claros son el pH, la concentración de otros iones, compuestos orgánicos, coliformes totales, etc.

De acuerdo a la (NOM-003-ECOL-1997) que especifica concentraciones máximas permisibles sólo para Cd (200 µg/L) y para Ni (2000 µg/L) se puede usar el agua de lluvia para riego o uso urbano en cuanto a metales se refiere, por lo tanto es conveniente coleccionar el agua de lluvia. (**Ver Anexo III**).

CARACTERÍSTICAS	RESULTADOS PARA ESTE ESTUDIO (µg/L)	LÍMITE PERMISIBLE NOM-127-SSA1-1994(µg/L)
Aluminio	79,390	200
Cadmio	0,730	5
Hierro	150,400	300
Manganeso	70,544	150
Níquel	12,122	No especificado
Vanadio.	18,180	No especificado

Tabla 5.12. Comparación de resultados con la (NOM-127-SSA1-1994).

5.5.1 DIFERENCIAS SIGNIFICATIVAS. MANN-WHITNEY.

La prueba de Mann Whitney mostró los siguientes resultados:

1. No existen diferencias significativas entre la concentración total (fracción soluble más insoluble) entre el Ni y V.
2. Existen diferencias significativas entre la concentración total del Cd entre los meses de junio-septiembre, julio-agosto y julio-septiembre.
3. Existen diferencias significativas entre la concentración total del Ni en los meses de junio-septiembre.

En la figura 5.11, se puede observar que el Ni y V se encuentran casi en la misma proporción en la composición química del agua de lluvia, es posible que ambos metales se encuentren distribuidos en proporciones iguales tanto en fuentes antropogénicas como fuentes naturales, es por ello que no presentan diferencias significativas.

Existen diferencias significativas entre los meses de muestreo del Cd, probablemente se deban a fuentes antropogénicas, estudios previos demuestran que este metal forma parte de emisiones industriales, y también se encuentra presente en emisiones de gasolina y diesel, la variación puede presentarse de acuerdo a las condiciones climáticas y viales de la CU-ZMVM. (Sun *et al*, 2004), (Wang *et al*, 2005).

5.5.2 COEFICIENTES DE CORRELACION DE SPEARMAN.

Una de las razones por la cuales exista correlación entre dos metales es que ambos provengan de la misma fuente de emisión. Los metales que presentan correlación se encuentran en la tabla 5.10. Todos ellos provienen principalmente de fuentes antropogénicas. Emisiones en la combustión de gasolina y diesel empleados en vehículos, contienen cantidades variables de plomo, hierro, cobre, zinc, níquel y cadmio. El Mn y el V pueden estar relacionados por provenir principalmente de

ceniza volcánica, fuente natural de Fe, Mn, Pb, V y Zn, emitida por los volcanes cercanos a la zona o por el tipo de suelo de CU-ZMVM. (García, 2007), (Pacyna, 1998).

El Mn se relaciona con la cantidad de lluvia, probablemente por el proceso de remoción de Mn en la atmósfera que se puede llevar a cabo de forma constante a diferencia de los demás metales, ya que por lo general, al inicio del evento de lluvia, las concentraciones de contaminantes en el aire son relativamente altas, conforme el evento avanza, los metales pesados se encuentran en un sistema activo de disolución-precipitación, mientras que la evaporación de las gotas y la cantidad de contaminantes disponibles para la remoción disminuyen. (Báez *et al*, 2006, García *et al*, 2006).

CAPÍTULO 6.

CONCLUSIONES.

Se cumplieron los objetivos planteados para este estudio sobre cuantificación de Metales Pesados en precipitación pluvial.

- Las concentraciones de Mn y Ni en la precipitación pluvial han aumentado considerablemente de acuerdo con estudios realizados en el 2004 en este mismo sitio de muestreo, estos metales probablemente provienen de fuentes antropogénicas por lo que es necesario prestar atención para disminuir las emisiones de éstos a la atmósfera, en el caso del Cd se reportó una ligera disminución.
- Es necesario evaluar la dirección y velocidad del viento para conocer la influencia de fuentes regionales y locales sobre la composición química de la precipitación pluvial, de tal manera que se pueda tener mayor control en la emisión de contaminantes. Para identificar estos factores se recomienda el uso de mapas de trayectorias de masas de aire.
- Las fuentes naturales y antropogénicas influenciadas por las condiciones climáticas y orográficas de la región, contribuyen a la contaminación por Metales Pesados, 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. Sin embargo, la presencia de algunos metales como Cd, Mn, Ni y V se debe principalmente a las actividades humanas haciendo que sea importante su cuantificación y legislación para controlar la emisión de éstos a la atmósfera.
- Es recomendable continuar a futuro con el estudio de metales pesados, además del transporte, deposición y dispersión de contaminantes en diferentes zonas de México para poder explicar la remoción de metales pesados y la composición química de las nubes y precipitación pluvial.

REFERENCIAS.

1. All-Momani I. F., (2003), "Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources", *Atmospheric Environment*. 37: 4507-4515.
2. Baez, A. P., Garcia, R. M., and Belmont, R. D., (2001), "Trace heavy metals content in rain water collected in Mexico City, Mexico", *Proceedings of the Second International Symposium on Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales*. Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey". 494-500.
3. Baez, A. P., Garcia, R. M., and Belmont, R. D., (2003), "Trace heavy metals measurement in rainwater collected in Mexico city and Rancho Viejo, State of Mexico", 8th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality, Tokio, Japan. March 11-13, Tokio Japan, 197.
4. Baez, A. P., Belmont, R. D., Garcia, R. M., Torres, M. C. R., Padilla, H. G. (2006), "Rainwater chemical composition at two sites in Central", *Atmospheric Research* 80: 67-85.
5. Castellanos, Salazar, Gómez, (1991), "Influencia de la composición del suelo en el aerosol atmosférico de cuatro zonas de México," *Atmósfera*. 4: 165-176.
6. CAZMVM-SMA, (2007), "La Calidad del Aire en la Zona Metropolitana del Valle de México, 1986-2006. Informe del Estado y Tendencias de la Contaminación Atmosférica", Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal, http://www.sma.df.gob.mx/simat/anales/informe_anual_2006.pdf
7. Ceron, R. M. B., Padilla, H. G., Belmont, R. D. , Torres, M. C. M., Garcia, R. M., Baez, A. P., (2002), "Rainwater chemical composition at the end of the mid-summer drought in the Caribbean shore of the Yucatan Peninsula", *Atmospheric Environment*. 36, 2367-2374.
8. Cotton, F. A., (1978), "Química Inorgánica Básica", Primera Edición 1978, Editorial Limusa.
9. CPV-INEGI, (2005), Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática: 2005, Censo Estadístico de Población y Vivienda 2005.
10. Duce, R. A., Hoffman, G. L., (1976), "Atmospheric vanadium transport to the ocean", *Atmospheric Environment*. 10 (11), 989-996.
11. DWC-WATER, (2008), "Uso del agua de lluvia: Minimice sus costos ahorrando agua potable", <http://www.dwc-water.com/es/tecnologias/uso-del-agua-de-lluvia/index.html>

12. EDPECT-INE, (2007), "Emisiones Derivadas de la Producción de Energía en Centrales Termoeléctricas", Capítulo 2, Instituto Nacional de Ecología, SEMARNAT, <http://www.ine.gob.mx/publicaciones/libros/496/cap2.html>
13. Galloway, J. N., Keene, W. C., Likens, G. E., (1996), "Processes controlling the composition of precipitation at a remote southern hemisphere location: Torres de Paine National Park, Chile", *Journal of Geophysical Research*, 101: 6383-6897.
14. García, Martínez Rocío, (2007), "Determinación de Metales Pesados en la Precipitación Pluvial de una zona Urbana (Ciudad de México) y una zona Rural (Rancho Viejo, Edo. de México)", Tesis Doctoral en Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM, 2007.
15. Garcia, R., Torres M. C., Padilla, H., Belmont, R., Azpra, E., Arcega-Cabrera, F., Baez, A., (2006), "Measurement of chemical elements in rain from Rancho Viejo, a rural wooded area in the State of México, México", *Atmospheric Environment*. 40(32): 6088-6100.
16. Garrido, Sofía, (2007), "Planta Potabilizadora de Agua de Lluvia Rodada", *Gaceta del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA)*, <http://www.imta.gob.mx/gaceta/anteriores/g03-07-2007/gaceta-imta-03.pdf>
17. Hawley, (1993), "Diccionario de Química y de Productos Químicos", Ediciones Omega S.A., Barcelona.
18. ICAVM-SMA, (2004), "Informe Climatológico Ambiental del Valle de México, 2004", Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal, Dirección General de Gestión Ambiental del Aire, http://www.sma.df.gob.mx/sma/links/download/archivos/informe_climatologico_ambiental_valle_mexico_2004.pdf
19. IENZMVM-SMA, (2006), Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal, "Inventario de Emisiones Naturales de la ZMVM", http://www.sma.df.gob.mx/sma/links/download/archivos/inventarioemisiones2006/11_naturales.pdf
20. INE, (2007), "Metales Pesados", Dirección General de Investigación sobre la Contaminación Urbana y Regional, Investigación sobre Sustancias Químicas y Riesgos Ecotoxicológicos, Instituto Nacional de Ecología, SEMARNAT, http://www.ine.gob.mx/dgicur/sqre/ti_cont_metales.html.
21. Infante, Said, (1984), "Métodos Estadísticos, un Enfoque Interdisciplinario", Editorial Trillas, Primera Edición.

-
22. Jaeschke, (1986) "Chemistry of multiphase atmospheric system", NATO ASI Series, Springer-Verlag.
23. Jauregui, Luyando, (1999), "Global radiation attenuation by air pollution and its effects on the thermal climate in Mexico City", *International Journal of Climatology*. 19(6): 683-694.
24. Jauregui, (2000), "El clima de la Ciudad de México. Temas selectos de Geografía de México", *Textos Monográficos*. Plaza y Valdés Editores.
25. Kazuhiko Takeda, Kouji Marumoto, Tomomi Minamikawa, Hirishi Sakugawa, Kitao Fujiwara, (2000), "Three-year determination of trace metals and the lead isotope ratio in rain and snow depositions collected in Higashi-Hiroshima, Japan" *Atmospheric Environment*. 34: 4525-4535.
26. Keller, Peden, M. E., Skowron, L. M., (1988), "Methods for collection and analysis of precipitation. Trace Metals". USEPA Contract number CR8107-01, pp XI.
27. La CRÓNICA, (2007), "Entrega SETRAVI padrón Vehicular del DF al Gobierno Federal", 14 de Septiembre del 2007, Periódico la Crónica.
28. LENNTECH, (2008), *Water purification & Air Treatment – Lenntech Complete Water treatment and Air filtration solutions*.
<http://www.lenntech.com/espanol/tabla-periodica.htm>
29. (MODIF-NOM-040-SEMARNAT-2002), "Modificación a la NOM-040-SEMARNAT-2002, Protección ambiental, fabricación de cemento hidráulico, niveles máximos permisibles de emisión a la atmosfera", Secretaria del Medio Ambiente y recursos Naturales, SEMARNAT,
http://www.semarnat.gob.mx/leyesy normas/Normas%20Oficiales%20Mexicanas%20vigentes/MODIF_NOM_040_SEMARNAT_2002.pdf
30. Moya, M., Castro, T., Zepeda, M., Baez, A., (2003), "Characterization of six-differentiated inorganic composition of aerosols in Mexico City", *Atmospheric Environment* 37, 3581-3591.
31. (NOM-127-SSA1-1994), "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano- límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización", Secretaria de Salud.
<http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html>
32. Migliavacca, D., Teixeira, E. C., Wiegand, F., Machado, A. C. M., Sanchez, J., (2005), "Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaiba hydrographic basin, Brazil", *Atmospheric Environment* 39: 1829-1844.

-
33. (NOM-001-ECOL-1996), "Que establece los limites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales", Secretaria del Medio Ambiente y recursos Naturales, SEMARNAT, <http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Pages/normasoficialesmexicanasvigentes.aspx>
 34. (NOM-003-ECOL-1997), "Que establece los limites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al publico", Secretaria del Medio Ambiente y recursos Naturales, SEMARNAT, <http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Normas%20Oficiales%20Mexicanas%20vigentes/NOM-ECOL-003.pdf>
 35. (NOM-043-SEMARNAT-1993), "Que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas provenientes de fuentes fijas", Secretaria del Medio Ambiente y recursos Naturales, SEMARNAT, <http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Normas%20Oficiales%20Mexicanas%20vigentes/NOM-ECOL-043.pdf>
 36. (NOM-085-SEMARNAT-1994), "Contaminación Atmosférica, fuentes fijas, para fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno y los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento directo por combustión", Secretaria del Medio Ambiente y recursos Naturales, SEMARNAT, http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Normas%20Oficiales%20Mexicanas%20vigentes/NOM_085_DOF.pdf
 37. (NOM-098-SEMARNAT-2002), "Protección ambiental-Incineración de residuos, especificaciones de operación y límites de emisión de contaminantes atmosféricos", Secretaria del Medio Ambiente y recursos Naturales, SEMARNAT, http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Normas%20Oficiales%20Mexicanas%20vigentes/NOM_098_SEMAR_02_1_OCT_04_COMP.pdf
 38. Pacyna, (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 system. 5, 385-423. Chichester, UK: Wiley.

-
39. Perez, H., Marin, V., Romero J., Torok, S., Baeyens, W., (2000), "Heavy metals (Cd, Cr and Pb) determinad total suspended particles (TSP) and respirable fraction (PM10) in Cunduacan, Tabasco, Mexico"
 40. Raga, G.B., Castro, T., Baumgardner, D., (2001), "The impact of mega-city pollution on local climate and implications for the regional environment Mexico City". *Atmospheric Environment*. 35: 1805-1811.
 41. Rayner, Canham, Geoff, (2000), "Química Inorgánica Descriptiva", Segunda Edición, Pearson Educación, México.
 42. SAGARPA, 2008, "Erosión Eólica", Apoyos al Desarrollo Rural, México D.F., http://www.sagarpa.gob.mx/desarrollorural/apoyos_dir/files/Archivos%20de%20Apooyo%20al%20Curso/ARCHIVOS%20PDF/09.pdf
 43. Secretaria de Ecología, Gobierno del Estado de México, (2003), "Información Técnica Sobre Reciclaje", Gestión Integral de los Residuos Sólidos en Latinoamérica (GIRESOL), http://www.giresol.org/index2.php?option=com_docman&task=doc_view&gid=15&Itemid=29
 44. SEDECO, 2008, "Indicadores de Actividad Industrial en el DF, Infraestructura", Secretaria de Desarrollo Económico del Distrito Federal (SEDECO), <http://www.sedeco.df.gob.mx/programas/prioritarios/parques/indicadores.html>
 45. SEMARNAT, 2005, "Tipo de Emisiones de Contaminantes Atmosféricos", Módulo de Consulta Temática, http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/ibi_apps/WFServlet?IBIF_ex=D3_R_AIRE01_02&IBIC_user=dgeia_mce&IBIC_pass=dgeia_mce
 46. Skoog, Douglas A., (1997), "Fundamentos de Química Analítica", Tomo II, Editorial Reverte, cuarta edición.
 47. Skoog, D. A., (2001), "Fundamentos de Química Analítica", Editorial Mc Graw Hill, quinta edición.
 48. Skoog, D. A., (2005), "Fundamentos de Química Analítica", Editorial Thomson, octava edición.
 49. Steele, David, (1971), "Química de los Elementos Metálicos", Editorial Alambra, Primera Edición, Madrid España.
 50. Sun, Y., Zhuang, G., Wang, Y., Han, L., Guo, J., Dan, M., Zhang, W., Wang, Z., Hao, Z., (2004), "The air-bore particulate pollution in Beijing concentration, composition distribution and sources". *Atmospheric Environment* 38, 5991-6004.

51. Teorema Ambiental, (2005), Revista Técnico-Ambiental, "Agua de lluvia para vivir y producir", 1 de Junio del 2005,
http://www.teorema.com.mx/articulos.php?id_sec=42&id_art=153
52. Valenta, P., Nguyen, V. D., Nomberg, H. W., (1986), "Acid and heavy metal pollution by wet deposition". *Science of the Total Environment*. 55, 311-320.
53. Wang, X., Sato, T., Xing, B., Tamamura, S., Tao, S. (2005), "Source identification, size distribution and indicator screening of airborne trace metals in Kanazawa, Japan", *Aerosols Science*, 36, 6081-6090.
54. Wayne, Daniel, (1981), "Estadística con Aplicaciones a las Ciencias Sociales y a la Educación", Primera Edición en Español, McGraw-Hill, México.
55. Willard, H., Hobarrt, (1988) "Métodos Instrumentales de Análisis", Compañía Editorial Continental, Sexta Impresión, México.

<p style="text-align: center;">ANEXO I</p> <p style="text-align: center;">TABLAS DE RESULTADOS</p>
--

En la tabla AI.1 se presenta la concentración de MP cuantificados mediante Espectrometría de Absorción Atómica (Horno de Grafito marca Avanta GBC) tanto en la fracción soluble (FSOL) como en la fracción Insoluble (FINSOL), también se muestra la concentración (TOTAL) que es igual a la suma de FSOL más FINSOL para cada una de las 36 muestras que fueron colectadas durante el periodo de muestreo de junio a octubre del 2007. Todas las concentraciones tienen unidades en $\mu\text{g/L}$. Además se incluye la fecha en que se llevó a cabo el evento de lluvia, así como la cantidad (en mm) de precipitación pluvial (pp).

En la tabla AI.2 se presenta la deposición total de MP ($\mu\text{g/m}^2$) por vía húmeda y el volumen colectado (V. C.) de acuerdo a los resultados de la tabla AI.1.

Muestra	FECHA	Cantidad mm	FINSOL Al (µg/L)	FSOL Al (µg/L)	TOTAL Al (µg/L)	FINSOL Cd (µg/L)	FSOL Cd (µg/L)	TOTAL Cd (µg/L)	FINSOL Fe (µg/L)	FSOL Fe (µg/L)	TOTAL Fe (µg/L)
1	22/05/2007	5,2	78,073	49,092	127,165	0,159	0,405	0,564	87,546	28,231	115,777
2	23/05/2007	10,0	94,627	20,929	115,556	0,200	0,449	0,649	99,054	63,249	162,303
3	06/06/2007	6,2	52,821	27,756	80,577	3,298	0,101	3,400	84,569	69,642	154,211
4	18/06/2007	12,0	70,711	39,383	110,094	0,248	0,071	0,319	87,594	2,040	89,634
5	19/06/2007	2,1	45,651	14,670	60,321	0,253	0,095	0,347	53,640	55,496	109,136
6	21/06/2007	19,8	34,412	11,960	46,372	1,272	0,142	1,413	74,365	58,043	132,408
7	25/06/2007	8,0	56,457	26,586	83,043	0,297	0,070	0,367	66,948	41,657	108,605
8	28/06/2007	0,8	70,981	45,781	116,762	0,949	0,296	1,245	654,085	60,436	714,521
9	30/06/2007	9,6	50,233	6,542	56,775	0,717	0,089	0,806	43,840	61,312	105,152
10	02/07/2007	0,8	58,262	21,490	79,752	0,800	0,429	1,229	94,387	57,119	151,506
11	03/07/2007	1,6	55,544	29,675	85,219	0,666	0,123	0,789	82,131	87,567	169,698
12	04/07/2007	36,4	24,654	16,032	40,686	0,785	0,121	0,906	348,018	46,994	395,012
13	16/07/2007	16,3	38,210	22,269	60,479	1,842	0,067	1,908	51,407	42,154	93,561
14	17/07/2007	21,2	46,245	11,720	57,965	0,823	0,070	0,893	24,601	70,064	94,665
15	18/07/2007	1,6	88,832	6,030	94,862	0,856	0,186	1,043	57,358	43,438	100,796
16	23/07/2007	1,4	97,914	13,780	111,694	0,070	0,161	0,231	87,653	29,176	116,829
17	01/08/2007	29,6	39,311	29,364	68,675	2,459	0,070	2,529	96,913	64,710	161,623
18	06/08/2007	8,8	54,154	18,557	72,711	0,419	0,078	0,497	70,317	55,400	125,717
19	07/08/2007	3,2	146,079	14,683	160,762	0,070	0,070	0,140	76,233	26,640	102,873
20	08/08/2007	13,0	54,748	32,605	87,353	0,070	0,178	0,248	63,021	23,430	86,451
21	15/08/2007	3,2	92,561	35,035	127,596	0,487	0,106	0,593	61,341	26,830	88,171
22	16/08/2007	16,6	32,414	12,841	45,255	0,030	0,382	0,412	79,745	60,720	140,465
23	21/08/2007	2,6	58,225	20,725	78,950	0,070	0,070	0,140	126,450	69,620	196,070
24	22/08/2007	25,2	41,940	14,217	56,157	0,070	0,148	0,218	116,115	40,760	156,875
25	28/08/2007	9,0	52,013	32,229	84,242	0,150	0,116	0,266	228,879	57,430	286,309
26	29/08/2007	7,6	50,687	21,675	72,362	0,111	0,368	0,480	86,406	55,278	141,684
27	03/09/2007	6,6	26,006	21,341	47,347	0,070	0,112	0,182	91,714	52,286	144,000
28	04/09/2007	23,8	54,229	29,745	83,974	0,070	0,114	0,184	43,052	13,167	56,219
29	05/09/2007	3,2	40,650	25,685	66,335	0,070	0,070	0,140	22,427	36,680	59,107
30	06/09/2007	1,2	62,585	17,085	79,670	0,070	0,145	0,215	157,733	54,486	212,219
31	10/09/2007	45,8	50,151	31,075	81,226	0,663	0,070	0,733	96,761	22,370	119,131
32	11/09/2007	10,2	38,529	15,275	53,805	0,070	0,070	0,140	81,852	33,874	115,726
33	12/09/2007	20,4	48,957	26,795	75,752	1,288	0,070	1,358	80,652	30,540	111,192
34	13/09/2007	1,6	72,632	11,341	83,973	0,070	0,227	0,297	35,684	15,966	51,650
35	18/10/2007	25,2	62,270	19,645	81,915	0,476	0,236	0,713	77,594	30,430	108,024
36	19/10/2007	54,2	15,380	7,320	22,700	0,589	0,070	0,659	83,640	51,257	134,897

Tabla AI.1. Resultados obtenidos de MP (µg/L) en muestras de lluvia colectada en CU-ZMVM en el 2007.

Muestra	FECHA	Cantidad mm	FINSOL Mn µg/L	FSOL Mn µg/L	TOTAL Mn µg/L	FINSOL Ni µg/L	FSOL Ni µg/L	TOTAL Ni µg/L	FINSOL V µg/L	FSOL V µg/L	TOTAL V µg/L
1	22/05/2007	5,2	52,011	20,267	72,278	9,350	1,724	11,074	9,956	3,127	13,083
2	23/05/2007	10,0	117,690	28,529	146,219	18,233	3,859	22,092	23,698	6,594	30,291
3	06/06/2007	6,2	0,460	28,971	29,431	76,795	1,467	78,261	123,807	9,997	133,804
4	18/06/2007	12,0	78,535	4,293	82,827	12,576	0,780	13,356	16,501	1,219	17,720
5	19/06/2007	2,1	21,895	7,458	29,353	4,331	1,276	5,607	3,139	1,419	4,558
6	21/06/2007	19,8	198,466	8,521	206,987	26,590	1,550	28,140	40,900	1,334	42,234
7	25/06/2007	8,0	11,550	2,151	13,701	2,950	0,780	3,730	2,175	0,307	2,482
8	28/06/2007	0,8	54,629	38,347	92,976	13,403	3,591	16,994	18,946	20,401	39,347
9	30/06/2007	9,6	37,784	4,869	42,653	9,404	0,780	10,184	8,242	1,146	9,388
10	02/07/2007	0,8	4,312	0,912	5,224	5,334	0,780	6,114	0,830	1,414	2,244
11	03/07/2007	1,6	21,529	1,534	23,062	5,599	0,780	6,379	4,135	2,598	6,734
12	04/07/2007	36,4	83,503	1,483	84,986	13,146	0,780	13,926	38,129	2,468	40,598
13	16/07/2007	16,3	136,694	1,259	137,953	16,234	0,780	17,014	19,581	0,802	20,384
14	17/07/2007	21,2	8,133	0,460	8,593	3,313	0,780	4,093	1,168	0,156	1,324
15	18/07/2007	1,6	5,602	0,655	6,258	3,131	0,780	3,911	1,126	0,724	1,850
16	23/07/2007	1,4	7,337	1,301	8,638	1,945	0,780	2,725	1,440	1,673	3,113
17	01/08/2007	29,6	312,330	1,532	313,862	35,820	0,780	36,600	59,520	2,608	62,128
18	06/08/2007	8,8	79,957	1,426	81,384	3,523	0,780	4,303	10,366	0,857	11,223
19	07/08/2007	3,2	2,845	0,570	3,415	8,306	0,780	9,086	0,382	0,200	0,581
20	08/08/2007	13,0	49,052	4,064	53,116	1,618	1,383	3,001	11,404	1,366	12,770
21	15/08/2007	3,2	147,356	11,164	158,520	0,780	1,488	2,268	18,541	2,814	21,355
22	16/08/2007	16,6	62,500	4,954	67,454	11,573	1,829	13,403	12,747	1,747	14,495
23	21/08/2007	2,6	7,675	2,777	10,452	0,780	1,438	2,218	4,882	2,783	7,665
24	22/08/2007	25,2	4,571	2,684	7,255	0,780	1,884	2,664	0,762	0,177	0,939
25	28/08/2007	9,0	70,957	2,127	73,084	10,772	0,780	11,552	12,415	1,321	13,737
26	29/08/2007	7,6	41,597	7,024	48,621	9,322	3,420	12,741	8,050	2,573	10,623
27	03/09/2007	6,6	17,932	2,622	20,555	0,780	1,068	1,848	2,627	0,982	3,609
28	04/09/2007	23,8	54,178	2,189	56,367	7,848	0,780	8,628	13,464	1,627	15,091
29	05/09/2007	3,2	17,839	2,643	20,483	1,755	0,780	2,535	2,960	1,147	4,107
30	06/09/2007	1,2	11,057	2,368	13,425	0,780	0,780	1,560	1,504	1,384	2,888
31	10/09/2007	45,8	196,046	0,877	196,923	8,025	0,780	8,805	11,767	0,308	12,075
32	11/09/2007	10,2	17,562	0,604	18,166	0,780	0,780	1,560	2,516	0,490	3,005
33	12/09/2007	20,4	133,414	1,457	134,871	27,709	0,780	28,489	18,545	0,646	19,191
34	13/09/2007	1,6	17,809	9,252	27,061	0,780	1,193	1,973	3,950	3,605	7,555
35	18/10/2007	25,2	146,662	5,889	152,551	30,998	1,815	32,814	42,044	9,245	51,290
36	19/10/2007	54,2	90,414	0,460	90,874	5,964	0,780	6,744	10,811	0,196	11,007

Muestra	FECHA	V.C. ml	pp mm	Al $\mu\text{g}/\text{m}^2$	Cd $\mu\text{g}/\text{m}^2$	Fe $\mu\text{g}/\text{m}^2$	Mn $\mu\text{g}/\text{m}^2$	Ni $\mu\text{g}/\text{m}^2$	V $\mu\text{g}/\text{m}^2$
1	22/05/2007	206,757	5,200	661,259	2,935	602,040	375,846	57,587	68,034
2	23/05/2007	397,610	10,000	1155,559	6,489	1623,030	1462,189	220,919	302,914
3	06/06/2007	246,518	6,200	499,576	21,077	956,108	182,473	485,221	829,584
4	18/06/2007	477,132	12,000	1321,128	3,826	1075,610	993,929	160,271	212,640
5	19/06/2007	83,498	2,100	126,674	0,729	229,185	61,641	11,775	9,572
6	21/06/2007	787,268	19,800	918,167	27,983	2621,676	4098,337	557,181	836,243
7	25/06/2007	318,088	8,000	664,344	2,933	868,842	109,609	29,840	19,857
8	28/06/2007	31,809	0,800	93,409	0,996	571,617	74,381	13,595	31,478
9	30/06/2007	381,706	9,600	545,036	7,740	1009,458	409,467	97,765	90,126
10	02/07/2007	31,809	0,800	63,802	0,983	121,205	4,179	4,891	1,795
11	03/07/2007	63,618	1,600	136,351	1,263	271,517	36,900	10,206	10,774
12	04/07/2007	1447,300	36,400	1480,978	32,988	14378,429	3093,498	506,898	1477,755
13	16/07/2007	648,104	16,300	985,804	31,105	1525,048	2248,628	277,322	332,251
14	17/07/2007	842,933	21,200	1228,854	18,932	2006,907	182,169	86,777	28,075
15	18/07/2007	63,618	1,600	151,780	1,668	161,274	10,012	6,258	2,960
16	23/07/2007	55,665	1,400	156,371	0,324	163,561	12,093	3,815	4,358
17	01/08/2007	1176,926	29,600	2032,766	74,846	4784,041	9290,328	1083,359	1838,989
18	06/08/2007	349,897	8,800	639,858	4,370	1106,310	716,176	37,866	98,762
19	07/08/2007	127,235	3,200	514,437	0,448	329,194	10,929	29,077	1,860
20	08/08/2007	516,893	13,000	1135,588	3,228	1123,863	690,504	39,018	166,016
21	15/08/2007	127,235	3,200	408,307	1,897	282,147	507,263	7,258	68,336
22	16/08/2007	660,033	16,600	751,239	6,832	2331,719	1119,731	222,482	240,610
23	21/08/2007	103,379	2,600	205,269	0,364	509,782	27,175	5,767	19,928
24	22/08/2007	1001,977	25,200	1415,151	5,482	3953,246	182,821	67,134	23,671
25	28/08/2007	357,849	9,000	758,177	2,390	2576,779	657,754	103,968	123,630
26	29/08/2007	302,184	7,600	549,950	3,648	1076,798	369,518	96,833	80,735
27	03/09/2007	262,423	6,600	312,489	1,202	950,400	135,661	12,199	23,821
28	04/09/2007	946,312	23,800	1998,589	4,383	1338,016	1341,530	205,341	359,160
29	05/09/2007	127,235	3,200	212,271	0,448	189,142	65,544	8,111	13,144
30	06/09/2007	47,713	1,200	95,603	0,258	254,663	16,110	1,872	3,465
31	10/09/2007	1821,054	45,800	3720,138	33,567	5456,195	9019,073	403,253	553,052
32	11/09/2007	405,562	10,200	548,807	1,428	1180,402	185,295	15,912	30,656
33	12/09/2007	811,124	20,400	1545,337	27,710	2268,321	2751,374	581,171	391,491
34	13/09/2007	63,618	1,600	134,357	0,475	82,640	43,298	3,157	12,088
35	18/10/2007	1001,977	25,200	2064,258	17,962	2722,210	3844,277	826,906	1292,501
36	19/10/2007	2155,046	54,200	1230,340	35,731	7311,406	4925,382	365,521	596,584

Tabla AI.2 Deposición húmeda de Metales Pesados ($\mu\text{g}/\text{m}^2$).

ANEXO II.

REMOSIÓN DE METALES PESADOS POR EFECTO DE EROSIÓN EÓLICA

La Erosión Eólica es la remoción del suelo por acción del viento; es mayor a medida que disminuye la cubierta vegetal, lo que implica menor resistencia para que se inicie.

Medir la erosión eólica es difícil, pero puede realizarse usando un túnel del viento. Se ha estimado que tormentas de aire (polvo) que cubren una superficie de 13 000 kilómetros cuadrados con una altura de 3 050 metros pueden llevar en suspensión hasta 7 000 000 toneladas de suelo; lo que corresponde a una densidad de partículas sólidas en el aire de 0,17 g/m³. (SAGARPA, 2008).

AII.1 FACTORES QUE AFECTAN LA EROSIÓN EÓLICA.

Los factores que afectan a la erosión eólica son: clima, suelo y vegetación.

- **Clima.-** Los factores climáticos que tienen influencia en la erosión eólica son precipitación pluvial, temperatura y viento (humedad, viscosidad y densidad del aire). La distribución de la lluvia y su efecto en la humedad del suelo son de importancia básica en la remoción de partículas del suelo. La evaporación y la transpiración son influenciadas por el viento, humedad relativa y temperatura. Estos procesos disminuyen la humedad del suelo que al secarse resulta más propenso a la erosión eólica. Las características del viento que afectan a la erosión eólica son: velocidad, duración, dirección y turbulencia. (SAGARPA, 2008).
- **Suelo.-** Los factores del suelo que son afectados por erosión eólica son textura, estructura y densidad de partículas, densidad aparente, materia orgánica, contenido de humedad y coeficiente de rugosidad. La rugosidad cambia en los sistemas de labranza y la formación de costras

disminuye la rugosidad, lo que tiende a reducir la remoción del suelo debido al viento disminuyendo los efectos de erosión.

- **Vegetación.-** Los factores de la vegetación que influyen en el proceso erosivo son la altura y densidad de la cobertura, tipo de vegetación y distribución en el año. La presencia de raíces y residuos de cosecha son muy efectivos para reducir la erosión. Considerando que el viento es el agente que causa la erosión, es necesario definir cómo se mueve el viento para tratar de conocer su poder erosivo. (SAGARPA, 2008).

AII.2 EL PROBLEMA DE LA EROSIÓN EÓLICA EN LA CIUDAD DE MÉXICO.

De los 7734 km² de superficie que comprende la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), los principales usos de suelo se distribuyen de la siguiente manera: 55 % es de uso agrícola, 22 % es urbano y un 17 % son suelos de uso forestal (ver tabla AII.1 y mapa AII.1). (IENZMVM-SMA, 2006).

Uso de suelo	Distrito Federal		Estado de México*		ZMVM	
	Km ²	%	Km ²	%	Km ²	%
Agrícola	430	6	3754	49	4184	55
Forestal	642	8	687	9	1329	17
Urbano	390	5	1348	17	1738	22
Otros	21	N/S	460	6	481	6
Total	1483	19	6249	81	7732	100

Tabla AII.1. Uso de suelo en la ZMVM.

Fuente: (IENZMVM-SMA, 2006)

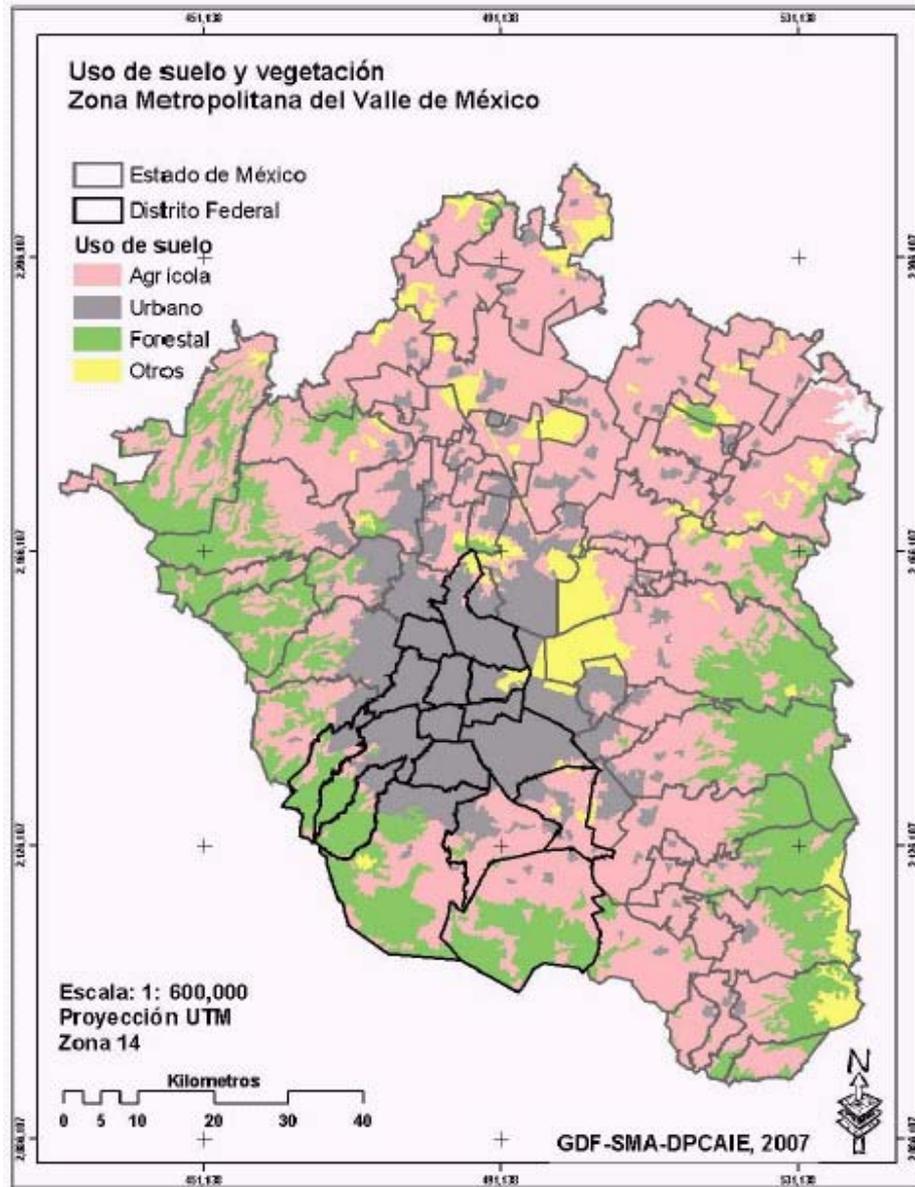
NOTA: El uso de suelo "Otros" incluye a los cuerpos de agua, matorral y áreas sin vegetación aparente.

La nueva ZMVM incluye 59 municipios del Edo. de México (GODF, 2006)

NS = No Significativo.

La erosión eólica del suelo se acelera en la ZMVM debido principalmente a la deforestación, la quema y prácticas agrícolas, lo que ha llevado a alterar del régimen hidrológico y ha ocasionado la remoción de los suelos, haciendo a la ZMVM cada vez más susceptible a un aumento de partículas suspendidas; aunado a esto, los vientos que existen en la cuenca y que se producen durante las horas más calientes del día, provocan remolinos

que se elevan a gran altura, llevando a suspensión grandes cantidades de polvo, principalmente en época de secas. (IENZMVM-SMA, 2006).



Mapa AII.1. Uso de suelo en la ZMVM. (IENZMVM-SMA, 2006).

La superficie considerada como susceptible a la erosión eólica en la ZMVM, es de 441 894 hectáreas (ha), 46 343 ha corresponden al Distrito Federal y 395 551 ha al Estado de México. En total, en la ZMVM se generan por erosión eólica 803 ton/año de partículas PM_{10} y 164 toneladas de partículas

PM_{2,5}, siendo los municipios de Texcoco, Temascalapa y Zumpango los que presentan mayor aporte (Tabla AII.2). (IENZMVM-SMA, 2006). Tanto las PM_{2,5} y PM₁₀ pueden incluir los Metales Pesados.

Entidad	Superficie (ha)	Emisiones (ton/año)	
		PM ₁₀	PM _{2,5}
Distrito Federal	46343	38	7
Estado de México	395551	765	157
ZMVM	441894	803	164

Tabla AII.2. Partículas generadas por erosión eólica, ZMVM

AII.3 FENÓMENOS QUE FACILITAN LA EROSIÓN EÓLICA.

- Incendios forestales.
- Deforestación.
- Excavaciones y limpieza de lotes por la industria de la construcción.
- Actividad minera.
- Paso de camiones por la Ciudad de México con tierra y/o cascajo.
- Industria cementera, ladrillera, y venta de materiales para la construcción.
- Caminos, calles y carreteras sin pavimentación.
- Construcción de autopistas, caminos y puentes (desgajamientos de cerros).

AII.4 INCORPORACIÓN DE MP POR EROSIÓN EÓLICA A LA PRECIPITACIÓN PLUVIAL.

La remoción de una partícula por erosión eólica se lleva a cabo en tres movimientos: saltación, suspensión y rodamiento.

Saltación.- La saltación son pequeños saltos de las partículas en suspensión sobre la superficie del suelo. La altura de los saltos depende de la densidad de

las partículas, del relieve y de la velocidad del viento. Se alcanzan alturas de 30 a 45 cm y con desplazamientos de 30 a 200 cm (SAGARPA, 2008).

Suspensión.- Se considera como las partículas que son removidas del suelo y permanecen sobre el aire debido a su tamaño y densidad ya que no son capaces de bajar puesto que la velocidad del viento contrarresta la fuerza de la gravedad y las partículas son transportadas a largas distancias como nubes de polvo. Las partículas que se mueven por suspensión tienen un diámetro inferior de 0,1 mm (SAGARPA, 2008).

Rodamiento.- Es el arrastre de las partículas sobre la superficie del suelo impulsadas por el viento u otras partículas en movimiento.

Estudios realizados sobre el movimiento del suelo por aire indican que el proceso de saltación transporta del 55 al 72 % del suelo, de 3 a 38 % es transportado por suspensión y de 6 al 25 % por rodamiento. Asimismo se encontró que la mayor parte del movimiento se lleva a cabo a menos de 1 metro de altura (SAGARPA, 2008).

AII.4.1 PROCESO PARA LA INCORPORACIÓN A LA PRECIPITACIÓN PLUVIAL DE PARTÍCULAS Y MP.

Los procesos que siguen las partículas por erosión eólica y su incorporación a la precipitación pluvial son fundamentalmente los siguientes:

a) iniciación del movimiento.- El movimiento es resultado de la turbulencia y velocidad del viento. Existe una velocidad lenta que se define como la velocidad mínima requerida para producir movimiento como producto de la succión del viento. Para iniciar el movimiento será necesario que la velocidad del viento sea mayor a la resistencia de la partícula que será removida (SAGARPA, 2008).

b) Transporte.- La cantidad del suelo removido se ve influenciada por el tamaño de las partículas, la velocidad del viento y la distancia por recorrer. La separación entre el tamaño de agregados es importante para el proceso de transporte (SAGARPA, 2008).

c) Incorporación a la precipitación pluvial. Se debe a procesos de condensación, coalición y coalescencia.

AII.4.2 INCORPORACIÓN Y REMOCIÓN DE PARTICULAS Y METALES PESADOS MEDIANTE PRECIPITACIÓN PLUVIAL.

La formación de gotas de nube ocurre principalmente por condensación y coalición-coalescencia. El crecimiento de gotas por condensación es efectivo para el caso de gotitas pequeñas menores a 20 μm . El fenómeno de coalición coalescencia se da cuando dos gotitas chocan (colisión) y quedan unidas (coalescencia) formando una gota de mayor tamaño. La precipitación pluvial puede ocurrir cuando alcanzan un tamaño de gota de 100 μm en la nube o cuando la humedad relativa del aire es cercana al 100 %.

En general, algunas de las partículas sólidas en suspensión que tienen una composición química muy diversa, sirven como núcleos de condensación de nubes y de esta forma influyen en la composición química de las gotas. Las partículas suspendidas con radios entre 0,1 μm y 1 μm se condensan en partículas de mayor tamaño para posteriormente sufrir coalescencia en cadenas de agregados siendo eliminados finalmente por la precipitación pluvial. (García, 2007).

Estudios recientes, demuestran que los principales procesos de remoción húmeda son:

- a) Remoción por nucleación: Remoción de partículas que se activan y crecen por condensación para formar gotas de nube. Este mecanismo es responsable de la remoción entre 75 % y el 90 % de la masa total de

los aerosoles de la atmósfera en los cuales se incluyen los metales pesados.

- b) Remoción por impacto: Remoción por gotas de precipitación que colectan partículas secas debajo de la base de la nube por impacto. Este mecanismo se conoce como wash-out. (García, 2007).
- c) Mecanismo Rain-out: Los gases son removidos por disolución o absorción en gotas de nube, donde son transformados por reacciones químicas en fase acuosa. Este mecanismo de remoción se conoce como remoción dentro de las nubes. El contaminante absorbido puede reaccionar dentro de la nube para formar productos secundarios que también pueden ser removidos por precipitación. (Jaeschke, 1986).

La velocidad y dirección de los vientos es un factor primordial en la remoción de contaminantes y MP en la atmósfera, ya que los puede transportar de un lugar a otro alterando el equilibrio ecológico de un ecosistema debido a que la nube pudo haberse formado en un lugar y ser trasladada por el viento a otro donde ocurre la precipitación pluvial.

ANEXO III.
USOS ALTERNOS DEL AGUA DE LLUVIA.

El promedio anual de lluvia sobre territorio nacional es de 1500 km³ de agua, lo que da una disponibilidad media por habitante de 4,547 m³ según indica el Centro Internacional de Demostración y Capacitación en Aprovechamiento del Agua de Lluvia (CIDECALLI), es por ello que la Cámara de Diputados emitió un exhorto, en diciembre del 2004, para que la sociedad colecte y aproveche el agua de lluvia. (Teorema Ambiental, 2005).

Actualmente en la ZMVM, el agua de lluvia se circula fuera de la ciudad a través del alcantarillado junto con las aguas residuales, para posteriormente descargarla en los ríos. La principal utilidad del agua de lluvia, es el riego de parques que ocurre de manera natural.

Con el apoyo financiero del CONACYT, el Gobierno del estado de Morelos y el Ayuntamiento de Totolapan, construyeron una planta potabilizadora de agua de lluvia con capacidad de 7500 m³ en la localidad de Villa Nicolás Zapata, población del municipio de Totolapan, región montañosa de la zona norte del estado de Morelos que tiene una precipitación anual de 1150 mm de lluvia. Esta planta beneficia a la mencionada comunidad de 293 habitantes, con una dotación de 50 L/hab/d. (Garrido, 2007). Ver figura AIII.1.

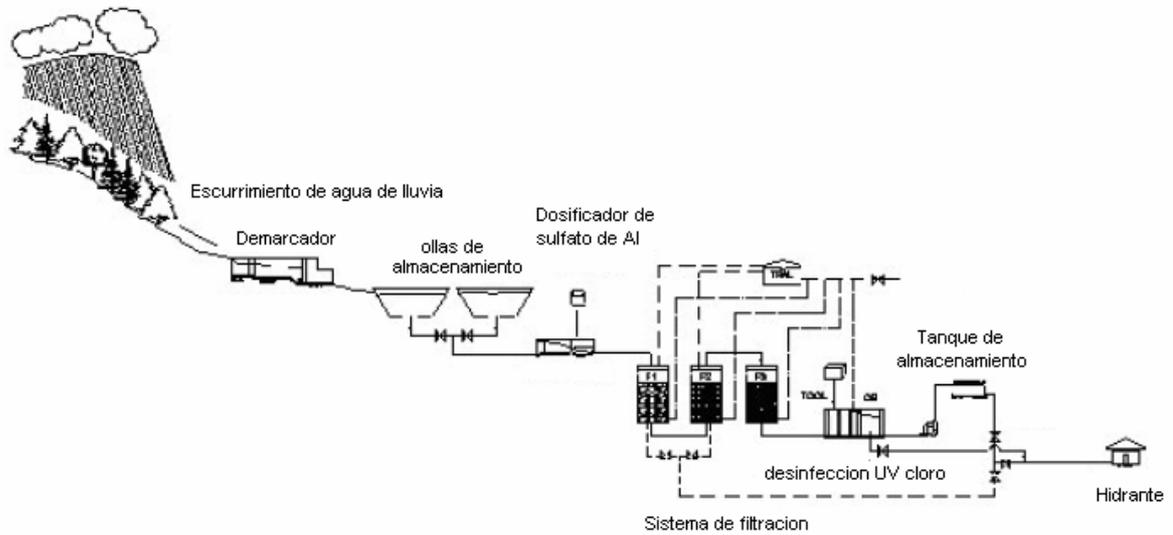


Figura AIII.1 Diagrama de flujo de planta potabilizadora de agua de lluvia. (Garrido, 2007).

Aproximadamente la mitad del agua potable que consume el hombre puede ser remplazada fácilmente aprovechando el agua de lluvia, la empresa (DWC-Water, 2007) en Europa y Estados Unidos, presta sus servicios a hogares e industrias para instalar sistemas de captación de agua de lluvia para su uso.



Figura AIII.2. Sistema de recolección de agua de lluvia sector industrial. (DWC-Water, 2007).

El uso del agua de lluvia es ideal sí se dispone de un techo o áreas tributarias grandes para su recolección, se almacena en una cisterna que su capacidad depende del área de captación y la precipitación pluvial promedio de la zona, ya que un milímetro de lluvia equivale a la precipitación un litro de agua por metro cuadrado de superficie. Se requiere de un sistema de filtración sencillo, para eliminar las partículas sólidas y/o basura que vienen mezcladas con el agua de lluvia. En la azotea se debe contar con dos tinacos de almacenamiento, uno para agua potable, y el otro para agua de lluvia, cuando no haya agua de lluvia disponible se realizará el cambio de servicio a agua potable con ayuda de una válvula como se muestra en la figura AIII.3.

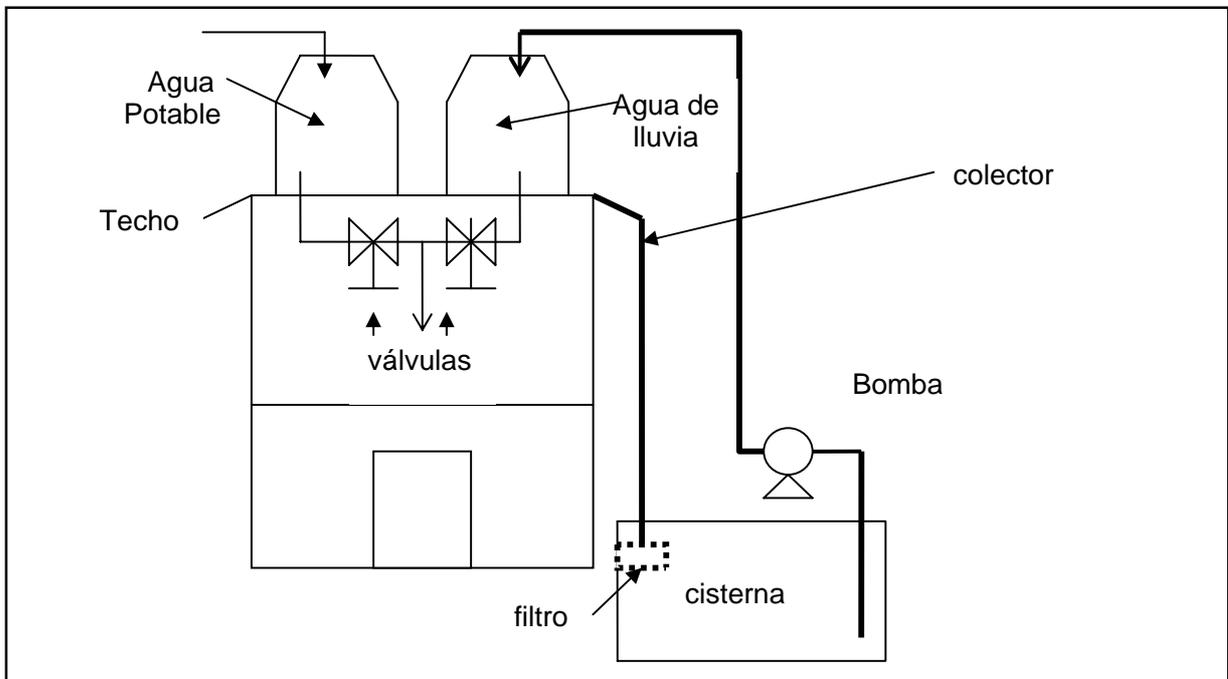


Figura AIII.3. Sistema típico de recolección y uso del agua de lluvia.

ANEXO IV.
NORMAS OFICIALES MEXICANAS (NOM) SOBRE EMISIÓN DE METALES PESADOS A LA ATMÓSFERA.

A continuación se presentan las NOM que señalan la emisión máxima permisible de metales pesados a la atmósfera por parte del sector industrial, las unidades se expresan en mg de contaminante por m³ de gases emitidos (mg/m³).

a) Modificación a la Norma Oficial Mexicana **NOM-040-SEMARNAT-2002**, Protección ambiental, fabricación de cemento hidráulico, niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera, publicada el 18 de diciembre del 2002, especifica los niveles que se muestran en la tabla AIV.1, nótese que el principio de medición que sugiere la NOM es Espectrometría de Absorción Atómica.

PARÁMETRO	Límite de Emisión mg/m ³	Frecuencia de Medición		Método o principio de medición
		Nivel 2	Nivel 3	
Sb, As, Se, Ni, Mn	0,70 ⁽³⁾	Anual	Semestral	Espectrometría de absorción atómica o equivalente
Cd	0,07	Anual	Semestral	
Hg	0,07	Anual	Semestral	
Pb, Cr, Zn.	0,70 ⁽³⁾	Anual	Semestral	

Tabla AIV.1. Límite de emisión de metales pesados a la atmósfera por fabricación de cemento.

Fragmento tomado de la tabla 4 de la modificación a la NOM-040-SEMARNAT-2002.

⁽³⁾ Suma total de metales pesados.

b) Norma Oficial Mexicana **NOM-098-SEMARNAT-2002**, Protección ambiental-Incineración de residuos, especificaciones de operación y límites de emisión de contaminantes atmosféricos, los cuales se presentan en la tabla AIV.2, el método de medición que especifica la norma es por Espectrometría de Absorción Atómica.

Contaminante	Límite de Emisión (mg/m ³)	Frecuencia de Medición	Método de medición
Arsénico Selenio Cobalto Níquel Manganeso Estaño	0,70*	Semestral	Espectrometría de absorción atómica
Cadmio	0,07	Semestral	Espectrometría de absorción atómica
Plomo Cromo Cobre Zinc	0,70*	Semestral	Espectrometría de absorción atómica
Mercurio	0,07	Semestral	Espectrometría de absorción atómica

Tabla AIV.2. Límites máximos permisibles de emisiones para instalaciones de incineración de residuos.

Fragmento tomado de la tabla 1 de la NOM-098-SEMARNAT-2002.

*Suma total de metales pesados.

AIV.1 NORMAS OFICIALES MEXICANAS SOBRE EMISIÓN DE PARTÍCULAS A LA ATMÓSFERA PERO NO ESPECIFICAN METALES PESADOS.

a) La Norma Oficial Mexicana **NOM-042-SEMARNAT-2003** que establece los límites de emisión de contaminantes a la atmósfera de vehículos automotores nuevos cuyo peso vehicular no exceda los 3 857 kg, establece para uso de combustible diesel una emisión máxima permisible de material particulado (carbón, cenizas, metales pesados, etc) entre 0,050 a 0,075 g/km en los primeros 80 000 km de uso, hasta 100 000 km se permiten 0,100 g/km.

b) La Norma Oficial Mexicana **NOM-043-SEMARNAT-1993** que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas provenientes de fuentes fijas, marca los niveles máximos permisibles de emisión de partículas sólidas según el flujo de gases emitidos donde se encuentran los MP pero no están especificados. (tabla AIV.3).

Flujo de Gases m ³ /min	Zonas Críticas mg/m ³	Resto del país mg/m ³
5	1536	2304
10	1148	1722
20	858	1287
30	724	1086
40	641	962
50	584	876
60	541	811
80	479	719
100	437	655
200	326	489
500	222	333
800	182	273
1000	166	249
3000	105	157
5000	84	127
8000	69	104
10000	63	95
20000	47	71
30000	40	60
50000	32	48

Tabla AIV.3. Niveles Máximos permisibles de emisión a la atmósfera de partículas sólidas. Zonas Críticas. Principales ciudades del país como la ZMVM, Guadalajara, etc. NOM-043-SEMARNAT-1993.

c) La NOM-085-SEMARNAT-1994 Contaminación Atmosférica, fuentes fijas, para fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno y los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento directo por combustión, sólo marca la emisión de partículas suspendidas totales entre 60 y 75 mg/m³ en la ZMVM que comprende diferentes usos de combustibles, pero no especifica la cantidad máxima permisible de emisión de metales pesados a la atmósfera. La emisión de partículas suspendidas totales se mide a través de un monitoreo continuo automático con un mínimo de 15 lecturas en un periodo no menor a 60 minutos y no mayor a 360 min.

d) NOM-105-SEMARNAT-1996 que establece los niveles máximos permisibles de emisiones a la atmósfera de partículas sólidas totales y compuestos de azufre en los procesos de recuperación de químicos de las plantas de fabricación de celulosa, establece entre 350 y 500 mg/m³ de emisión de partículas sólidas totales en hornos de recuperación, y entre 420 a 600 mg/m³ en hornos de cal para plantas ya existentes, para plantas nuevas entre 56 y 180 mg/m³ aproximadamente en ambos hornos.